

О.С. Тонкошкур, Є.Л. Повзло

АЛГОРИТМ ОБРОБКИ ДАНИХ КІНЕТИКИ ВІДГУКУ РЕЗИСТИВНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ РОЗТЯГНУТОЇ ЕКСПОНЕНЦІАЛЬНОЇ ФУНКЦІЇ

Анотація. Проведено оцінку придатності алгоритму на основі моделі розтягнутої експоненціальної функції для обробки даних кінетики відгуку резистивних газових сенсорів з метою розширення функціональних властивостей відповідних інформаційно-вимірювальних технологій та практичного застосування. Апробація алгоритму на зразках газових сенсорів на основі керамічного оксиду цинку показала його ефективність для моделювання кінетики спаду відгуку після впливу активного газу (метану). Визначені параметри: статичне значення відгуку; середній час релаксації та його розподіл.

Ключові слова: алгоритм, розтягнута експоненціальна функція, резистивний газовий сенсор, кінетика, відгук.

Вступ. Резистивні газові сенсори на основі напівпровідників широко застосовуються для детектування різноманітних газів [1]. В якості основних функціональних характеристик при їх застосуванні та дослідженні використовують, як правило, залежності статичної газочутливості (відгуку) від концентрації активного газу в повітряній атмосфері та температури [2]. Одним з напрямків отримання додаткової інформації про особливості фізико-хімічних процесів, відповідальних за газочутливі властивості такого класу сенсорів, є дослідження кінетики процесу детектування.

Слід зазначити, що до теперішнього часу кінетичні характеристики більшою мірою використовувалися для технічних потреб, зокрема, для експериментальної оцінки та демонстрації швидкодії сенсорних елементів [3-5]. Застосування сучасних інформаційно-вимірювальних засобів істотно підвищило ефективність експериментальних досліджень розглянутих ефектів на стадії отримання і зберігання великих масивів даних в цифровому вигляді [6]. Однак, на наступних етапах їх аналізу потрібні розробки відповідних

алгоритмів обробки даних, які, з одного боку, могли б забезпечити отримання відомостей про параметри, що характеризують кінетику газосенсорних властивостей аналізованих об'єктів, а, з іншого боку, створили б теоретичну базу для подальшої автоматизації самого вимірювального процесу.

Перспективним для вирішення таких завдань є використання загальних феноменологічних моделей на основі розтягнутої експоненційної функції Кольрауша-Вільямса-Воттса [7, 8] для опису кінетики релаксаційних залежностей відгуку, зокрема на стадії відновлення. Її особливістю є придатність для опису релаксаційних явищ в неупорядкованих системах, в яких динамічні процеси відбуваються одночасно в багатьох часових діапазонах [9].

Постановка завдання. Метою роботи було визначення рівня придатності алгоритму на основі моделі розтягнутої експоненціальної функції для обробки даних кінетики відгуку резистивних газових сенсорів.

Основна частина. Реакція (відгук) сенсора визначалася як $S = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0$, де σ і σ_0 – електропровідність зразка сенсора в присутності і відсутності детектованого газу в повітрі. При вимірюванні кінетики, була реалізована схема з виходами вимірювача електропровідності (цифрового електрометра) і вимірювача температури (термопари), які через узгоджувальний цифровий пристрій були сполучені з комп'ютером [6].

Відлік часу здійснюється за допомогою комп'ютера. Інтервал часу між фіксацією двох послідовних вимірювань величини S становить 0,5 секунди. Відліки електричної провідності і часу зберігаються в файл пам'яті комп'ютера в процесі експерименту.

Приклад типової кінетичної залежності відгуку резистивного газового сенсора на імпульсний вплив активного газу наведений на рис. 1.

Як вже зазначалося раніше, розтягнута експоненціальна функція Кольрауша-Вільямса-Воттса призначена для апроксимації кінетики релаксації систем до своїх рівноважних значень, тобто для процесів відновлення вихідного стану сенсора після припинення впливу активного газу $S(t^{(rec)})$ (рис. 1).

При подальшому описі моделі приймемо що розтягнута експоненціальна функція $f_{KWW}(t)$ [10] в даному випадку може бути записана наступним чином

$$S(t) = S(0) \cdot f_{KWW}(t) = S(0) \cdot \exp\left[-(t/\tau_{KWW})^\beta\right]. \quad (1)$$

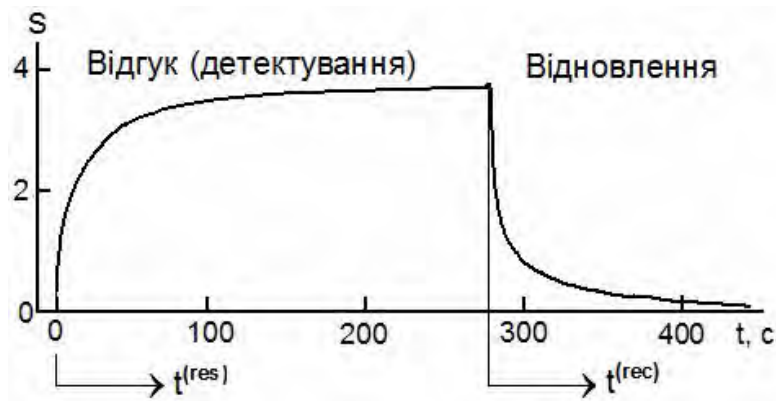


Рисунок 1 - Типова експериментальна кінетична залежність відгуку зразка резистивного газового сенсора ($t^{(res)}$ і $t^{(rec)}$ осі часу, відповідні процесам детектування і відновлення)

У виразі (1) $S(0)$ – стаціонарне (максимальне) значення відгуку при $t = 0$. Параметр τ_{KWW} є характеристичним часом, який пов'язаний із середнім часом релаксації наступним співвідношенням [10-11]:

$$t_{rel} = \int_0^{\infty} f_{KWW}(t) dt = \frac{\tau_{KWW}}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (2)$$

де $\Gamma(x)$ – гама функція.

Величина β – показник, який вказує ступінь розтягу функції $f_{KWW}(t)$, яка відповідно [10,12] може бути представлена у вигляді

$$f_{KWW}(t) = \exp\left[-(t/\tau_{KWW})^\beta\right] = \int_0^{\infty} z(\tau, \beta) \cdot \exp(-t/\tau) \cdot d\tau, \quad (3)$$

де $z(\tau, \beta)$ – щільність розподілу простих експоненціальних релаксаційних процесів, лінійна суперпозиція яких призводить до розглянутої розтягнутої експоненціальною функції.

Алгоритм обробки експериментальних даних на основі зазначеної моделі включає наступні операції:

1. Первинна (попередня) обробка даних: відліки електропровідності і часу, які були занесені у пам'ять комп'ютера в процесі експерименту, представляються у вигляді табличних функцій $\log(S_k)$ від $\log(t_k)$, де $k = 1, 2, \dots, K$. Кількість відліків складає величину порядку декількох сотень і більше точок. Це дозволяє проводи-

ти їх попередню статистичну обробку шляхом побудови емпіричної регресійної залежності. Тобто весь діапазон значень $\log(t_k)$ розбивають на елементарні відрізки. На кожному елементарному i -тому відрізку знаходять середнє арифметичне $\overline{\log(S)}_i$, якому ставиться у відповідність координата середини вказаного відрізка $\overline{\log(t)}_i$.

2. Знаходження величини невідомого коефіцієнта β із застосуванням координат $t \times [d \log S(t)/dt]$ і $\log S(t)$ для виразу (1), в яких вихідна залежність стає прямою [12, 13] (рис. 2а), а сам коефіцієнт є тангенсом кута її нахилу $\beta = \Delta \{ t \times [d \log S(t)/dt] \} / \Delta \log S(t)$. Для обчислення похідних вихідна таблична залежність попередньо представлялась у вигляді інтерполяційного полінома із застосуванням кубічних сплайнів.

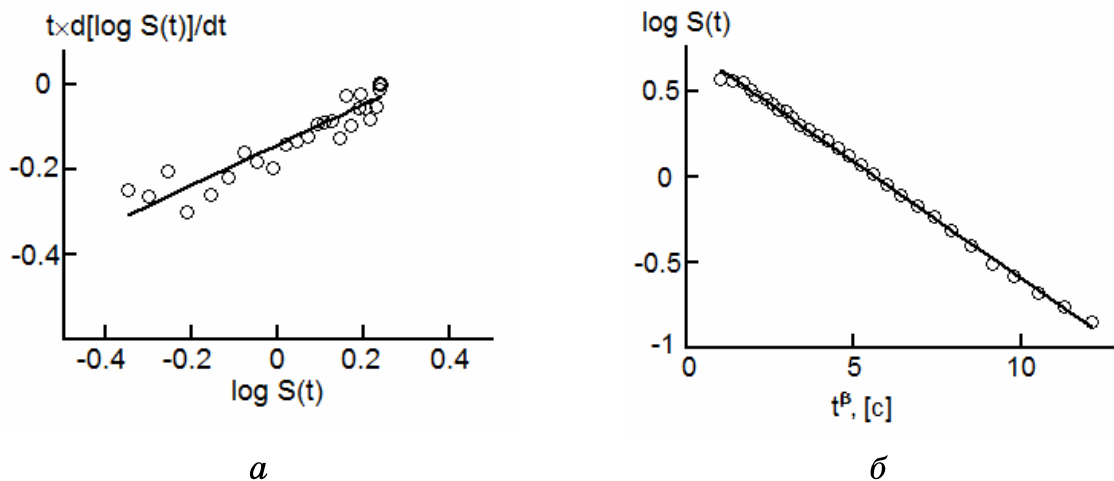


Рисунок 2 - Релаксація відгуку резистивного газового сенсора після припинення впливу активного газу в координатах, які використовуються для визначення параметрів β (а) і $\tau_{кww}$ (б).

Експеримент – крапки, апроксимація розтягнутою експоненціальною функцією – суцільна лінія

3. Визначення невідомих параметрів $\tau_{кww}$ і $S(0)$ шляхом застосування для експериментальних даних координат $\ln S(t)$ і $(t)^\beta$. Величина β – вже відома. Апроксимуюча залежність також зображується

прямою лінією (рис. 2б) і, таким чином, $\tau_{KWW} = [-\Delta \ln S(t) / \Delta(t^\beta)]^{-1/\beta}$ і $S(0) = \exp\{\ln S(t) + (t/\tau_{KWW})^\beta\}$.

4. Розрахунок середнього часу релаксації відповідно до (2).

Результати апробації даного алгоритму наведено на рис. 3, де розглянута залежність в координатах $S(t)$ і t . Як видно, експериментальні дані задовільно описуються прямими лініями в використаних координатах. Відносна похибка апроксимації (коефіцієнт варіації) експериментальних залежностей виразом (1) становить величину меншу 3%.

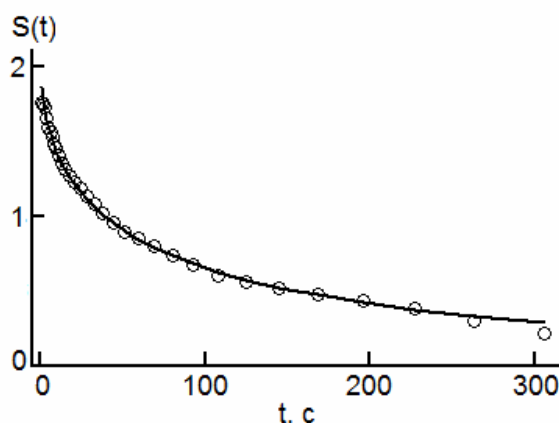


Рисунок 3 - Крива релаксації відгуку зразка газового сенсора при відновленні його вихідного стану.

Експеримент - крапки, апроксимація розтягнутою експоненціальною функцією – суцільна лінія

Отримані оцінки параметрів: статичного (максимального) значення відгуку $S(0)=2,5$; середнього часу релаксації $t_{rel}=150$ с і показника, який характеризує ширину розподілу елементарних експоненціальних релаксаційних процесів $\beta=0,47$, відповідають відомим уявленням про перехідні процеси розглянутого типу [3-5].

Висновки.

1. Обґрунтована можливість застосування розтягнутої експоненціальної функції для моделювання кінетики відгуку резистивних газових сенсорів на стадії відновлення їх вихідного стану.

2. Показана ефективність наведеного алгоритму обробки даних кінетики відгуку для розрахунку її параметрів, які можуть бути використані для побудови вимірювально-інформаційних технологій в експериментальних дослідженнях і застосуваннях розглянутих сенсорів.

ЛИТЕРАТУРА

1. Obvintseva L.A. Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2008. – 78'(12). – P.2545-2555.
2. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. – М.: Наука, 1991. – 327 с.
3. Korotcenkov G., Brinzari V., Golovanov V. & Blinov Y. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – 98'(1). – P.41-45.
4. Liewhiran C. & Phanichphant S. Influence of thickness on ethanol sensing characteristics of doctor-bladed thick film from flame-made ZnO nanoparticles // *Sensors*. – 2007. – 7'(2). – P.185-201.
5. Prajapati C. S. & Sahay, P. P. Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – 160'(1). – P.1043-1049.
6. Ляшков А.Ю. Молекулярно-электронные процессы в газочувствительных керамических структурах на основе оксида цинка с добавкой серебра : дис. .. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Днепропетровск: ДНУ им. О. Гончара, 2011. – 167 с.
7. Simdyankin S.I. & Mousseau N. Relationship between dynamical heterogeneities and stretched exponential relaxation // *Physical Review E*. – 2003. – 68'(4). – P.041110.
8. Trzmiel J., Weron K., Janczura J. & Placzek-Popko E. Properties of the relaxation time distribution underlying the Kohlrausch–Williams–Watts photoionization of the DX centers in Cd_{1-x}MnxTe mixed crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. 21'(34). – P.345801.
9. Milovanov A.V., Rasmussen J.J. & Rypdal K. Stretched-exponential decay functions from a self-consistent model of dielectric relaxation // *Phys. Lett. A*. – 2008. – 372'(13). – P. 2148-2154.
10. Johnston D.C. Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays // *Physical Review B*. – 2006. – 74'(18). – P.184430.
11. Hansen E.W., Gong X. and Chen Q. Compressed Exponential Response Function Arising From a Continuous Distribution of Gaussian Decays – Distribution Characteristics // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2013. – 214'(7). – P. 844–852.
12. Хандецкий В.С., Тонкошкур Ю.А. Моделирование процесса обработки данных изотермического деполаризационного анализа с использованием функции Колярауша-Уильямса-Ватта / *Системные технологии*. – 2012. – 1(78). – С. 111-120.
13. Tonkoshkur Yu.A., Lyashkov A.Yu., Tonkoshkur A.S. Isothermal depolarization current in metal-oxide varistor ceramics under various polarizing fields // *Journal of advanced dielectrics*. – 2013. – 3'(2), P.1350016.