

ФРАКТАЛЬНЫЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ГАЗОВ И МОДЕЛЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕ- МЕНТОВ

П.Ф. Буданов, д.т.н., проф. Ю.Г. Даник, к.ф.-м.н. С.Е. Кальной

Разработана модель полупроводникового нанодисперсного фрактального газочувствительного элемента (ЧЭ). Предложен механизм делокализации электронов ЧЭ при адсорбции молекулы газа, приводящий к образованию сквозных путей протекания зарядов. Получена зависимость проводимости ЧЭ от изменения фрактальной размерности ЧЭ при адсорбции молекул газа, что является основой метода фрактального обнаружения газов.

Постановка проблемы и анализ литературы. В настоящее время для создания чувствительных газовых сенсоров широко используются полупроводниковые структуры на основе оксидов металлов [1, 2]. Как известно [1, 3, 4], адсорбция молекул газа приводит к резкому изменению резистивных свойств полупроводниковых сенсоров. Наиболее отчетливо эти эффекты проявляются в структурах, где масштаб неоднородностей составляет порядка нескольких нанометров. Теоретические модели, положенные в основу таких структур, учитывают влияние адсорбированной молекулы на высоту потенциальных барьеров в гетероконтактах [3], а также влияние молекулы газа на экранировку отдельных кластеров полупроводниковой массы с последующим освобождением локализованных электронов [4].

Целью данной статьи является разработка модели полупроводникового нанодисперсного газочувствительного элемента, поверхность которого рассматривается как неупорядоченная система кластеров чувствительной массы, обладающая фрактальными свойствами [5].

Изложение основного материала. В пористой шероховатой структуре чувствительной массы имеется хаотичный электрический потенциал для электронов (рис. 1, а). Отдельным кластерам чувствительной массы соответствуют минимумы потенциала V_{\min} , в которых локализуются электроны проводимости. Таким образом, кластеры чувствительной массы малых размеров являются “ловушками” для электронов и поэтому проводимость имеет малые значения.

Если на такой кластер размерами порядка нанометров адсорбируется молекула газа, то меняется электрический потенциал как данного, так и соседних кластеров. В результате этого возникает “прогиб” усредненного потенциала $V_{\text{ср}}$ (рис. 1, б, кривая 1), охватывающий большую группу класте-

ров. В образовавшейся потенциальной яме для электронов образуется единый уровень энергии (рис. 1, б, прямая 2), находясь на котором электроны получают возможность двигаться в пределах этого широкого минимума усредненного потенциала [6]. Можно считать, что фактически электроны делокализируются и в пределах минимума могут свободно переходить с одного кластера на другой. Таким образом, возле каждой адсорбированной молекулы возникает макроскопическая проводящая область (m) (рис. 2).

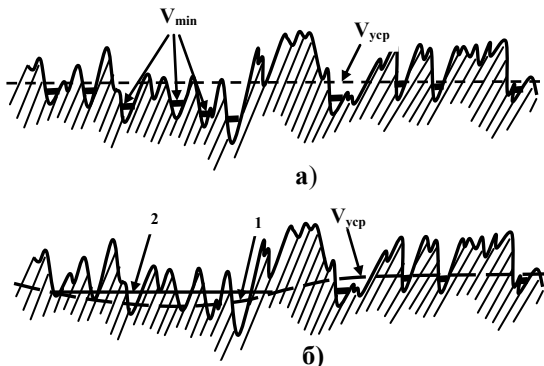


Рис. 1. Процесс изменения электрического потенциала для электронов в чувствительной массе ЧЭ до (а) и после взаимодействия с молекулами газа (б)

В начале процесса адсорбции образуется небольшое количество областей проводимости (рис. 2), недостаточное для их перекрытия. При этом все еще наблюдается низкая проводимость.

По мере увеличения концентрации адсорбированных молекул макроскопические

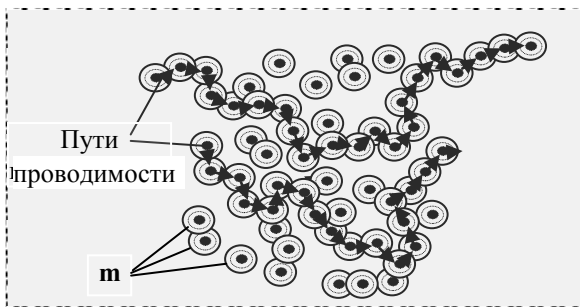


Рис. 2. Процесс формирования областей (m) и путей проводимости

области проводимости начинают объединяться и создают сплошные цепочки, в результате чего формируются дополнительные пути протекания, по которым могут двигаться электроны (рис. 2). Проводимость при этом резко возрастает. Согласно “теории протекания” [6] скачок проводимости начинается, когда концентрация областей проводимости достигает $\sim 17\%$.

По достижении количеством таких областей некоторого значения $n_{\text{опт}}$ проводимость чувствительной массы достигает максимума.

При дальнейшем увеличении количества областей проводимости наступает их сплошное слияние. Это приводит к выравниванию усредненного потенциала $V_{\text{ср}}$ на другом энергетическом уровне, т.е. система переходит к состоянию, близкому к исходному. В свою очередь, это снова приводит к локализации электронов на кластерах чувствительной

массы и ее проводимость падает.

С точки зрения фрактальных свойств чувствительной массы, происходящие в ней явления можно описать с использованием элементов теории фракталов. Налипание молекул газа на кластеры чувствительной массы приводит к тому, что меняется фрактальная размерность структуры, которую в свою очередь можно связать с изменением проводимости.

Для этого воспользуемся моделью “прыжковой” проводимости [6]. В этой модели предполагается, что электрон движется от кластера к кластеру “прыжками” путем туннелирования под потенциальными барьерами, которые разделяют кластеры чувствительной массы. При этом электрон выбирает для “прыжков” наиболее удобные направления, вдоль которых вероятность туннелирования наибольшая. Отсюда получена оценка для проводимости [6]:

$$\sigma^{\text{ЧЭ}} = \sigma_0 \cdot \exp \left(-4/3 \cdot \left(\frac{4\alpha\tau_{S_0}}{a} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{W_0}{kT} \right)^{1/4} \right), \quad (1)$$

где $\alpha \approx 0,70$ – константа; τ_{S_0} – длина туннельного “прыжка” электрона равная расстоянию между кластерами; a – ширина волновых функций электрона; W_0 – ширина распределения (разброс) уровней энергий электронов на различных кластерах чувствительной массы; k – постоянная Больцмана; T – температура; σ_0 – нормировочная константа, имеющая смысл проводимости монолитной (нефрактальной) полупроводниковой массы.

На поверхности фрактального чувствительного элемента имеется хаотичный рельеф электрического потенциала для электронов, который характеризуется набором фрактальных параметров, в частности, фрактальной длиной $l_L^{\text{ЧЭ}}$ и соответствующей фрактальной размерностью D_S . При адсорбции молекул газа характеристики этого рельефа будут динамически меняться. Он будет становиться более изрезанным (дробным), что приведет к увеличению фрактальной длины $l_L^{\text{ЧЭ}+\Gamma}$, т.е. произойдет “сжатие” рельефа. Отношение фрактальных длин будем характеризовать коэффициентом сжатия $K_{\text{сж}} = l_L^{\text{ЧЭ}+\Gamma} / l_L^{\text{ЧЭ}}$.

При “сжатии” потенциального рельефа меняется длина “прыжка” электрона. После взаимодействия с молекулами газа фрактальной длине $l_L^{\text{ЧЭ}+\Gamma}$ соответствует более короткая длина “прыжка” $\tau_S = \tau_{S_0} / l_L^{\text{ЧЭ}}$.

Аналогично должна уменьшиться ширина распределения энергий $W = W_0 / K_{\text{сж}}$.

Таким образом, влияние адсорбции молекул газа на прыжковую проводимость чувствительной массы может быть учтено с помощью коэффициента “сжатия” $K_{\text{сж}}$ фрактального рельефа чувствительного эле-

мента в параметрах r_s и W .

Фрактальная длина l_L может быть выражена через фрактальную размерность D_S [5]: $l_L^{ЧЭ} \sim 1/\delta^{D_S-2}$, где δ – фрактальный масштаб поверхности. После взаимодействия с газом возрастает фрактальная размерность $D_S \rightarrow D_S + \Delta D_S$, и тогда новая фрактальная длина равна

$$l_L^{ЧЭ+\Gamma} \sim 1/\delta^{D_S-2+\Delta D_S}.$$

В результате для коэффициента сжатия имеем простое выражение

$$K_{сж} = 1/\delta^{\Delta D_S}. \quad (2)$$

Из (1) и (2) для проводимости ЧЭ после взаимодействия с газом получаем

$$\sigma^{ЧЭ+\Gamma} = \sigma_0 \cdot \exp \left[-4/3 \cdot \left(\frac{4\alpha r_{s0}}{a} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{W_0}{kT} \right)^{1/4} \cdot \delta^{\Delta D_S} \right]. \quad (3)$$

Из (1) и (3), находим относительное увеличение проводимости чувствительной массы при адсорбции молекул газа

$$\sigma^{ЧЭ+\Gamma}/\sigma^{ЧЭ} = \left(\sigma^{ЧЭ}/\sigma_0 \right)^{\delta^{\Delta D_S} - 1}. \quad (4)$$

Поскольку $\sigma^{ЧЭ}/\sigma_0 < 1$ и $\delta \ll 1$, из (4) следует, что проводимость чувствительной массы резко (как двойная показательная функция) возрастает с увеличением фрактальной размерности чувствительного элемента.

Для численной оценки δ исходим из того, что при “прыжковом” движении электронов характерным размером является размер нанокластеров чувствительной массы

$\sim 10^{-9}$ м, который задает масштаб рельефа электрического потенциала $\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ м. Учитывая, что геометрические размеры чувствительной массы $\sim 10^{-3}$ м, получаем оценку для фрактального масштаба $\delta \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$.

На рис. 3 изображена зависимость (4) относительного увеличения проводимости чувствительной массы от изменения ее фрактальной размерности ΔD_S для $\delta = 10^{-6}$, $\delta = 10^{-7}$ и $\sigma^{ЧЭ}/\sigma_0 = 10^{-1}$. Вид-

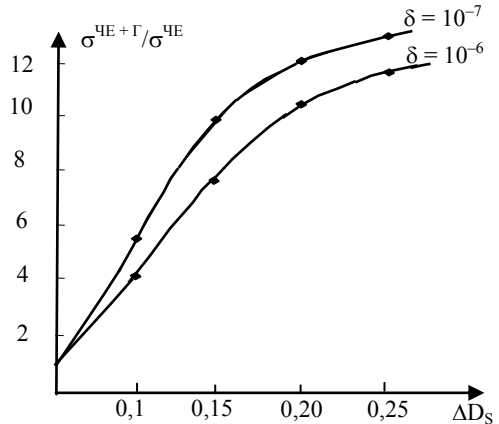


Рис. 3. Зависимость относительной проводимости от изменения фрактальной размерности ЧЭ

но, что при адсорбции молекул газа незначительное увеличение фрактальной размерности ΔD_s вызывает многократное (на порядок) возрастание проводимости чувствительного элемента. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами [1, 4].

Сравнение кривых на рис. 3 позволяет сделать вывод о том, что уменьшение фрактального масштаба (размеров кластеров) δ позволяет повысить чувствительность сенсора. В практическом отношении это означает, что ЧЭ, имеющий меньший размер кластеров пористой массы, будет иметь большую чувствительность по концентрации газа и по времени реакции.

Таким образом, из разработанной модели следует, что адсорбция молекул газа на поверхность неупорядоченных нанодисперсных структур приводит к изменению фрактальной размерности последних, что в свою очередь приводит к резкому изменению проводимости (3). Обнаруженная закономерность может быть положена в основу метода фрактального обнаружения газов полупроводниковыми газочувствительными элементами.

Выводы. Разработана модель полупроводникового фрактального ЧЭ. Получена формула, выражающая изменение проводимости ЧЭ через изменение его фрактальной размерности при адсорбции газа. Показано, что проводимость при этом резко возрастает. На основе найденных зависимостей сформулирована идея метода фрактального обнаружения газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Напівпровідникові сенсори: Теорія, конструкції, застосування* / Буданов П.Ф., Даник Ю.Г. та ін. – Х.: Вид-во Нац. ун-ту внутр. справ, 2001. – 252 с.
2. Мясников И.А., Сухарев В.А., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1991. – 320 с.
3. Васильев Р.Б., Гаськов А.М., Румянцев М.Н. и др. Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического $n\text{-SnO}_2$ на $p\text{-Si}$ в условиях газовой адсорбции // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34. – Вып. 8. – С. 993 – 997.
4. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю. Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок // *ЖФХ*. – 2000. – Т. 74. – № 3. – С. 459 – 465.
5. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1998. – 248 с.
6. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 592 с.

Поступила 19.05.2003

БУДАНОВ Павел Феофанович, преподаватель кафедры ХВУ. В 1981 году окончил Ростовское высшее военное командно-инженерное училище. Область научных интересов – применение автоматизированных систем управления.

ДАНИК Юрий Григорьевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник научного центра при ХВУ. В 1987 году окончил Житомирское высшее военное училище радиоэлектроники. Область научных интересов – обработка информации.

0,4

КАЛЬНОЙ Сергей Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, доцент, до-
ВУ. Область научных интересов – физика низких температур, теория дифракции.
