

**ВЛИЯНИЕ ДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА НА
БЫСТРОДЕЙСТВИЕ
И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ФРАКТАЛЬНЫХ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

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

Рассмотрена задача роста проводящего адсорбционного газового кластера на поверхности фрактального полупроводникового газочувствительного элемента (ЧЭ). Быстродействие ЧЭ оценено как время достижения кластером порога перколяции. Показано, что процессы десорбции ограничивают возможность достижения перколяционного порога и, тем самым, определяют чувствительность ЧЭ по концентрации газа. Найдено время роста кластера с учетом фрактальных размерностей, как исходного ЧЭ, так и самого кластера. Показано, что процессы десорбции дают вклад на более поздних стадиях роста.

Постановка проблемы и анализ литературы. Одной из важных задач науки и техники в последнее время является изучение свойств металлооксидных пористых полупроводниковых газочувствительных элементов [1, 2]. В структурах, где размер неоднородностей составляет несколько нанометров, адсорбция молекул газа приводит к резкому возрастанию проводимости со временем быстродействия $10^{-3} \div 1$ сек и чувствительностью по концентрации газа до 0,1 ppm [1, 3]. Пористая поверхность со столь малым масштабом неоднородностей обладает свойствами самоподобия, т.е. является фрактальной структурой [4, 5].

В [6] был предложен механизм адсорбционного отклика проводимости фрактального ЧЭ, основанный на делокализации электронов полупроводниковой массы вокруг адсорбционной молекулы. В результате вокруг молекулы образуется область проводимости, размеры которой r_s порядка нескольких нанометров. Слияние этих областей проводимости в процессе адсорбции газа приводит к росту на поверхности ЧЭ проводящего адсорбционного кластера, который в свою очередь является вторичной фрактальной структурой. Скачок проводимости ЧЭ возникает тогда, когда размеры проводящего кластера достигают размеров самого ЧЭ. В этом случае достигается порог перколяции, и возникают сплошные цепочки переноса заряда.

В [7] была рассмотрена задача о росте газового фрактального кластера

на поверхности ЧЭ с учетом только лишь процессов адсорбции молекул газа. Такой подход является оправданным на начальных стадиях роста кластера, когда количество молекул в нем невелико. Если на этой стадии кластер успевает достичь порога перколяции, то время его роста является хорошей оценкой быстродействия ЧЭ. Для более поздних стадий роста кластера необходимо учитывать также и процессы десорбции молекул газа [1].

Целью статьи является расчет времени роста адсорбционного газового кластера на поверхности фрактального ЧЭ с учетом процессов адсорбции и десорбции молекул газа, а также оценка чувствительности ЧЭ по концентрации газа в воздушной среде.

Изложение основного материала. Изменение числа молекул газа n в поверхностном кластере описывается кинетическим уравнением

$$\frac{dn}{dt} = v_+ - v_-, \quad (1)$$

где v_+ – частота адсорбции молекул газа; v_- – частота десорбции (отрыва) молекул с кластера на кластер. Частота адсорбции v_+ была рассчитана в [7] и может быть представлена в виде

$$v_+ = \frac{Cp}{6\eta} \cdot \left(\frac{r_s}{r_0} \right)^{D^{ЧЭ}-1} \cdot n \frac{D^{ЧЭ}-1}{D^\Gamma}, \quad (2)$$

где C – молярная концентрация газа в воздушной среде; p и η – давление и вязкость воздуха; $D^{ЧЭ}$ – фрактальная размерность пористой чувствительной массы ЧЭ, которая является первичным фракталом; D^Γ – фрактальная размерность газового поверхностного кластера (вторичный фрактал); r_0 – радиус молекулы; r_s – радиус области делокализации электронов на поверхности ЧЭ.

Отрыв молекулы от поверхности ЧЭ происходит под действием тепловых колебаний и, согласно распределению Больцмана, вероятность десорбции $\sim e^{-E/kT}$, где E – энергия связи молекулы газа с поверхностью ЧЭ, k – постоянная Больцмана, T – температура ЧЭ. Частота процессов десорбции, кроме того, определяется количеством молекул в кластере n и характерной частотой колебаний молекулы (частотой “попыток”), в качестве которой можно взять частоту Дебая ν_d . Таким образом, для частоты десорбции

$$v_- = \alpha \cdot \nu_d e^{-E/kT}, \quad (3)$$

где численный коэффициент $\alpha \approx 1$.

Сравнивая v_+ и v_- (с учетом того, что $(D^{ЧЭ}-1)/D^\Gamma \approx 1/2$) видно, что на начальных стадиях роста, когда n мало, процессы адсорбции доминируют

над процессами десорбции. По мере роста кластера частота десорбции увеличивается и при условии $v_+ = v_-$ достигается равновесное состояние, рост кластера при этом прекращается. Из (2) и (3) можем найти равновесное количество молекул газа в поверхностном кластере n_0 при данной фрактальной размерности D^Γ :

$$n_0 = \left(\left(C p \cdot \left(\frac{r_s}{r_0} \right)^{D^{ЧЭ}-1} \right) / \left(6\eta\alpha v_d \cdot e^{-E/kT} \right) \right)^{\frac{D^\Gamma}{D^\Gamma - D^{ЧЭ} + 1}}. \quad (4)$$

Проводимость ЧЭ резко возрастает, когда размеры поверхностного газового кластера сравниваются с размерами самого чувствительного элемента L , т.е. достигается порог перколяции. Количество молекул n_c в таком кластере

$$n_c = (L/r_s)^{D^\Gamma}. \quad (5)$$

Ясно, что порог перколяции достигается при условии, что

$$n_c < n_0. \quad (6)$$

Это дает ограничение на концентрацию молекул газа в воздушной среде, которая может регистрироваться ЧЭ. Из (4) и (5) находим минимальную молярную концентрацию газа

$$C_{\min} = \alpha v_d e^{-E/kT} \cdot \frac{6\eta}{p} \cdot \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^{D^{ЧЭ}-1} \cdot \left(\frac{L}{r_s} \right)^{D^\Gamma - D^{ЧЭ} + 1}. \quad (7)$$

В табл. 1 приведены численные оценки C_{\min} для молекул CO_2 в воздухе при нормальных условиях, считая $r_c = 10$ нм, $L = 1$ мм, $\alpha = 1$, $v_d = 10^{13}$ Гц, $E = 2$ эВ, $T = 700$ К (заметим, что типичный рабочий диапазон температур ЧЭ составляет $500 \div 700$ К [1]) для нескольких значений фрактальных размерностей $D^{ЧЭ}$ и D^Γ .

Таблица 1
Значения минимальной концентрации газа (C_{\min})

$D^\Gamma \backslash D^{ЧЭ}$	2	2,2
1,8	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
2,3	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$

Из табл. 1 видно, что ЧЭ с гладкой, нефрактальной поверхностью ($D^{ЧЭ} = 2$) имеет чувствительность на порядок хуже, чем ЧЭ с фрактальной поверхностью ($D^{ЧЭ} = 2,2$). Чувствительность ЧЭ зависит также от

размерности газового кластера D^Γ . Кластер с меньшей размерностью дает более низкую C_{\min} , поскольку легче достигает перколяционного порога. Кроме того, из (7) следует, что при более низкой температуре T чувствительность ЧЭ будет выше.

Решая кинетическое уравнение (1) с учетом (2) и (3) находим время t_c , за которое газовый поверхностный кластер достигает порога перколяции и которое является временем ЧЭ.

$$t_c = \frac{D^\Gamma}{D^\Gamma - D^{ЧЭ} + 1} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot v_d \cdot e^{-E/kT}} \cdot \ln \left(1 - \alpha v_d e^{-E/kT} \cdot \frac{6\eta}{C_p} \cdot \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^{D^{ЧЭ-1}} \cdot \left(\frac{L}{r_s} \right)^{D^\Gamma - D^{ЧЭ} + 1} \right)^{-1}. \quad (8)$$

В соответствии со сказанным выше, формула (8) имеет смысл при выполнении условия (6). В предельном случае $n_c \ll n_0$, т.е. когда порог перколяции достигается задолго до насыщения, из (8) для t_c получаем

$$t_c = \frac{D^\Gamma}{D^\Gamma - D^{ЧЭ} + 1} \cdot \frac{6\eta}{C_p} \cdot \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^{D^{ЧЭ-1}} \cdot \left(\frac{L}{r_s} \right)^{D^\Gamma - D^{ЧЭ} + 1}, \quad (9)$$

где отсутствует вклад процессов десорбции, и которое полностью соответствует результату работы [7].

В табл. 2 приведены значения времени роста кластера t_c для молекул CO_2 при концентрации $C = 0,1$ ppm для приведенных ранее значений параметров, рассчитанные по (8) и (9). Сравнение данных показывает, что для случая $D^{ЧЭ} = 2,2$, $D^\Gamma = 1,8$ результаты полностью совпадают, что говорит об отсутствии влияния процессов десорбции.

Таблица 2

Время роста кластера (t_c , сек)

$D^\Gamma \backslash D^{ЧЭ}$	Рез-ты расчета по формуле (8)		Рез-ты расчета по формуле (9)	
	2	2,2	2	2,2
1,8	4,42	0,263	4,36	0,263
2,3	–	66,7	$1,1 \cdot 10^3$	53,1

В двух других случаях вклад десорбции становится заметным и приводит к увеличению времени роста кластера. В случае $D^{ЧЭ} = 2$, $D^\Gamma = 2,3$ оценка t_c по формуле (8) оказывается невозможной, из-за нарушения условия (6). Физически это соответствует тому, что процессы десорбции останавливают рост кластера до достижения им порога перколяции и формально время роста кластера можно считать бесконечным. Заметим, что оценка по формуле (9) для этого случая дает конечное, хотя и очень большое время.

Выводы. В работе решена задача о росте проводящего адсорбционно-го кластера молекул газа на поверхности фрактального полупроводникового газочувствительного элемента с учетом процессов адсорбции и десорбции молекул. Показано, что процессы десорбции определяют чувствительность ЧЭ по концентрации газа. Получена формула для оценки минимальной концентрации газа, которую может регистрировать ЧЭ. Получено аналитическое выражение для времени достижения кластером порога перколяции (время быстрогодействия ЧЭ). Показано, что на начальных стадиях роста поверхностного кластера это время не зависит от процессов десорбции. На более поздних стадиях процессы десорбции замедляют рост кластера. Сделанные оценки показывают, что чувствительность и быстродействие ЧЭ в равной степени зависят, как от фрактальной размерности газового адсорбционного кластера, так и от фрактальной размерности поверхности исходной полупроводниковой чувствительной массы, причем лучшие характеристики достигаются в случае низкоразмерного ($D^{\Gamma} < 2$) адсорбционного кластера. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении газочувствительной массы ЧЭ.

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. – 310 с.*
3. *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.*
4. *Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1998. – 248 с.*
5. *Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991. – 136 с.*
6. *Буданов П.Ф., Даник Ю.Г., Кальной С.Е. Фрактальный метод обнаружения газов и модель полупроводниковых чувствительных элементов // Системы обработки інформації. – Х.: ХВУ. – 2003. – Вып. 4. – С. 22 – 26.*
7. *Буданов П.Ф., Даник Ю.Г., Кальной С.Е. Быстродействие полупроводниковых фрактальных газочувствительных элементов // Системы обработки інформації. – Х.: ХВУ. – 2003. – Вып. 5. – С. 56 – 60.*

Поступила 22.08.2003

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.

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