

МОДЕЛЬ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ С ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Ю. Г. Даник,

доктор технических наук, Харьковский военный университет, Харьков

Д. Я. Яцкив,

кандидат физико-математических наук,

Главная астрономическая обсерватория НАН Украины, Киев

Надійшла до редакції 25.04.04

Резюме: Разработана модель функционирования полупроводникового нанодисперсного фрактального газочувствительного элемента (ЧЭ). Показано способ определения фрактальной размерности чувствительной массы путем измерения сопротивления на высоких частотах. Предложен механизм делокализации электронов ЧЭ при адсорбции молекулы газа, что приводит к образованию сквозных путей протекания зарядов. Получена зависимость проводимости ЧЭ от изменения фрактальной размерности его чувствительной массы при адсорбции молекул газа, что является основой метода обнаружения газов сенсорами с фрактальной структурой ЧЭ.

Резюме: Разработана модель функционирования полупроводникового нанодисперсного фрактального газочувствительного элемента (ЧЭ). Показан способ определения фрактальной размерности чувствительной массы путем измерения сопротивления на высоких частотах. Предложен механизм делокализации электронов ЧЭ при адсорбции молекулы газа, приводящий к образованию сквозных путей протекания зарядов. Получена зависимость проводимости ЧЭ от изменения фрактальной размерности его чувствительной массы при адсорбции молекул газа, что является основой метода обнаружения газов сенсорами с фрактальной структурой ЧЭ.

Abstract: The model of operation the semiconductor nanodispersion fractal gas sensitive element is designed (SE). The method of definition of the fractal dimension of sensing weight is routine by measurement of resistance on high frequencies. The gear of delocalization of electrons SE is offered at an adsorption of a molecule of gas resulting in to formation of through paths of weep of charges. The dependence of the conductivity SE from change of fractal dimension of its sensing weight is obtained at an adsorption of molecules of gas, that is the basis of the method of detection of gases by sensors with fractal structure SE.

Ключевые слова: фрактальный, структура, полупроводник, сенсор, модель.

Постановка проблемы. Одной из актуальных задач в области создания средств мониторинга окружающей среды является разработка новых газочувствительных элементов, способных в реальном масштабе времени регистрировать молекулы газов в минимальных концентрациях. В настоящее время для

создания чувствительных газовых сенсоров широко используются полупроводниковые структуры на основе оксидов металлов [1, 8]. Как известно [2, 3, 8], адсорбция молекул газа приводит к изменению резистивных свойств полупроводниковых сенсоров. Наиболее отчетливо эти эффекты проявляются в

структурах, где масштаб некоторым образом упорядоченных неоднородностей составляет порядка нескольких нанометров. Теоретические модели, положенные в основу таких структур, учитывают влияние адсорбированной молекулы на высоту потенциальных барьеров в гетероконтактах [2], а также влияние молекулы газа на экранировку отдельных кластеров полупроводниковой массы с последующим освобождением локализованных электронов [3].

Анализ литературы. В этом отношении перспективным является использование шероховатых пористых полупроводниковых наноструктур [1]. Исследования, проведенные ранее на металлооксидных полупроводниковых пленках, показывают высокую чувствительность их электрических, оптических и других свойств к адсорбции различных газов [2, 3]. В работе [3] указывалось на существенное влияние неоднородностей структуры полупроводниковой пленки на ее сенсорные свойства и что шероховатые неоднородные пористые поверхности можно рассматривать, как фрактальные структуры [4].

Цель статьи. В данной работе поставлена задача исследовать влияние адсорбции молекул газа на фрактальные характеристики полупроводниковой чувствительной массы на основе диоксида олова и их связь с электрическими характеристиками ЧЭ и разработать модель функционирования полупроводникового нанодисперсного газочувствительного элемента, поверхность которого рассматривается как неупорядоченная система кластеров чувствительной массы, обладающая фрактальными свойствами.

Изложение основного материала. В результате адсорбции молекул газа меняется структура поверхности полупроводниковой чувствительной массы. В наиболее общем виде молекулы газа можно рассматривать как газовые кластеры с фрактальной размерностью D_f^r [5], а поверхность ЧЭ, как поверх-

ностный фрактал с размерностью $D_f^{ЧЭ}$. Тогда адсорбция молекул газа на пористую поверхность может быть описана как взаимодействие двух различных фракталов, в результате чего формируется новый поверхностный фрактал с размерностью $D_f^{ЧЭ+Г}$ [6]:

$$D_f^{ЧЭ} + D_f^r \rightarrow D_f^{ЧЭ+Г}.$$

Следовательно, наблюдая за динамикой изменения фрактальной размерности чувствительной массы в различных температурных режимах, можно сделать вывод о присутствии в газовой среде молекул тех или иных газов.

Для установления того, фрактальна или нефрактальна чувствительная масса ЧЭ, а также для определения ее фрактальной размерности могут использоваться ряд методов. К ним относятся прецизионный рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, малоугловое рассеяние света и рентгеновских лучей [4, 6].

В данной работе на этапе первичного измерения фрактальной размерности чувствительной массы ЧЭ $D_f^{ЧЭ}$ использовался способ, состоящий в измерении сопротивления $R_{ЧЭ}$ на высоких частотах ω . В этом случае имеет место скин-эффект, в результате которого переменный ток протекает преимущественно в поверхностном фрактальном слое ЧЭ [6].

Формулы, описывающие скин-эффект в однородном или близком к однородному цилиндрическом проводнике имеют вид [7]:

$$\frac{R_{ЧЭ}}{R_{\text{пр}}} = \begin{cases} 1 + \frac{x^4}{3} & \text{при } x < 1, \\ 0,997x + 0,277 & \text{при } 1,5 < x < 10, \\ x + \frac{1}{4} + \frac{3}{64x} & \text{при } x > 10, \end{cases}$$

где $R_{ЧЭ}$ – сопротивление проводника переменному току с циклической частотой ω ;

$R_{\text{чЭ}}$ – сопротивление проводника постоянному току;

$$x = \frac{r}{2\delta} = r \sqrt{\frac{\mu_0 \mu \sigma \omega}{2}},$$

r – радиус цилиндра, σ – удельная электропроводность для постоянного тока, μ – относительная магнитная проницаемость проводника, μ_0 – магнитная постоянная,

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \mu \sigma \omega}} \text{ – толщина скин-слоя (эффек-}$$

тивная глубина проникновения переменного тока).

В нефрактальных структурах на высоких частотах, когда $x > 1,5$ (нормальный скин-эффект), сопротивление

$$R_{\text{чЭ}} \sim R_{\text{н}} \cdot \omega^{1/2} \quad (2)$$

и в двойных логарифмических координатах описывается прямой с угловым коэффициентом $1/2$ (пунктирная прямая на рис. 1).

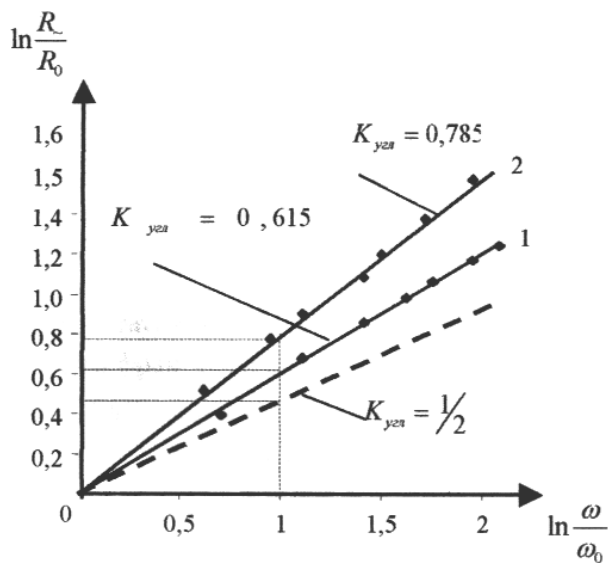


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления ЧЭ с фрактальной структурой от частоты до и после взаимодействия с молекулами газа (CO_2)

При наблюдении скин-эффекта на фрактальной чувствительной массе зависимость сопротивления $R_{\text{чЭ}}$ от частоты ω определяется выражениями [6]:

$$R_{\text{н}} \sim \omega^{\frac{1+2D_L-D_S}{2}} \quad (3)$$

или при $D_L = D_S - 1$

$$R_{\text{н}} \sim \omega^{\frac{D_S-1}{2}}, \quad (4)$$

где D_L, D_S – фрактальные размерности, порождаемые фрактальными величинами:

$$l_L = \frac{1}{\delta^{D_L-1}} \text{ – продольная фрактальная длина;}$$

$$S = \frac{1}{\delta^{D_S-2}} \text{ – фрактальная площадь поверх-}$$

ности ЧЭ, заключенной между поперечными сечениями, отстоящими друг от друга на расстоянии l_L , δ – толщина скин-слоя, которую в данной задаче будем рассматривать в роли фрактального масштаба (на рис. 2 показаны соответствующие фрактальные величины для спиралевидного ЧЭ).

Таким образом, в двойных логарифмических координатах согласно (4) зависимость $R_{\text{чЭ}}$ от ω описывается прямой с угловым коэффициентом отличным от $1/2$.

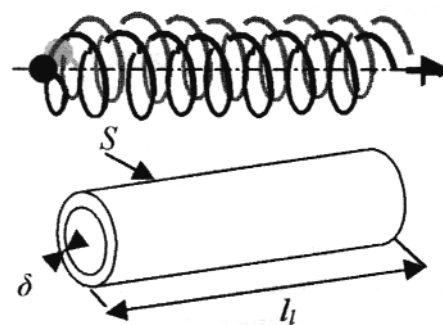


Рис. 2. Спиралевидный ЧЭ

$$K_{y_{\text{гл}}} = (D_s - 1)/2 \quad (5)$$

Следовательно, измерение сопротивления $R_{\text{ЧЭ}}$ ЧЭ как функции от частоты ω позволяет определить фрактальную размерность D_s чувствительной массы ЧЭ, обозначенную ранее как $D_f^{\text{ЧЭ}}$.

Рассмотрим спиралевидный ЧЭ [8], который представляет собой спираль из высокоомной металлической проволоки с плотно уложенными витками, покрытую полупроводниковой чувствительной массой $\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (рис. 2). Диаметр ЧЭ $d = 0,25$ мм, длина $l = 1$ мм. Металлическая спираль в ЧЭ играет роль подложки, а чувствительная масса может рассматриваться как полупроводник цилиндрической формы.

Для проведения эксперимента по измерению сопротивления $R_{\text{ЧЭ}}$ как функции от частоты ω для спиралевидного ЧЭ использовалась экспериментальная установка, включающая: генератор стандартных сигналов; генератор эталонных смесей; гермозону; комплекс измерительной аппаратуры (миллиамперметр, вольтметр, осциллограф).

Измерение проводилось в осушенном воздухе при температуре 20°C и в воздухе, содержащем $0,5\%$ CO_2 при той же температуре.

На рис. 1 в двойных логарифмических координатах приведены зависимости сопротивления $R_{\text{ЧЭ}}$ от частоты ω для исследуемой фрактальной чувствительной массы.

Прямая 1 с угловым коэффициентом $K_{y_{\text{гл}}}^{\text{ЧЭ}} = 0,615$ соответствует измерениям в сухом воздухе (без молекул CO_2). Прямая 2 с угловым коэффициентом $K_{y_{\text{гл}}}^{\text{ЧЭ}} = 0,785$ соответствует измерениям в присутствии молекул CO_2 . Это позволяет, согласно (5), оценить фрактальную размерность: в первом случае $D_f^{\text{ЧЭ}} = 2,23$, а во втором случае

$D_f^{\text{ЧЭ}} = 2,57$. Таким образом, адсорбция молекул CO_2 привела к увеличению фрактальной размерности поверхности чувствительной массы на $DD_f^{\text{ЧЭ}} = 0,34$.

Необходимо отметить, что после взаимодействия с молекулами газа наблюдалось резкое, в десятки раз, уменьшение абсолютного значения сопротивления чувствительной массы $R_{\text{ЧЭ}}$. Если учесть, что в области нормального скин-эффекта по аналогии с (2) сопротивление представимо в виде

$$R_{\text{ЧЭ}} \sim R_{\text{с}}^{\text{ЧЭ}} \cdot \omega^{\frac{D_s-1}{2}}, \quad (6)$$

то можно предположить, что уменьшение $R_{\text{ЧЭ}}$ связано с резким падением сопротивления фрактального ЧЭ на постоянном токе $R_{\text{с}}^{\text{ЧЭ}}$. Заметим, что подобные эффекты в экспериментах на постоянном токе ранее наблюдались в работе [3].

Функционирование полупроводникового нанодисперсного фрактального газочувствительного элемента при взаимодействии его чувствительной массы с молекулами газов может быть представлено следующим образом. В пористой шероховатой структуре чувствительной массы имеется хаотичный электрический потенциал для электронов (рис. 3, 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 $V_{\text{уср}}$ (рис. 3, б, кривая 1), охватывающий большую группу кластеров. В образовавшейся потенциальной яме для электронов образуется единый уровень энергии

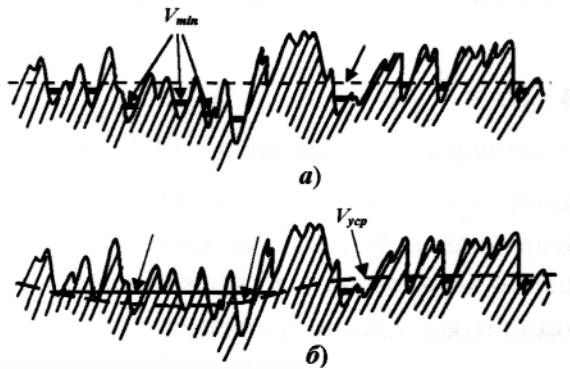


Рис. 3. Процесс изменения электрического потенциала для электронов в чувствительной массе ЧЭ до (а) и после взаимодействия с молекулами газа (б)

(рис. 3, б, прямая 2), находясь на котором электроны получают возможность двигаться в пределах этого широкого минимума усредненного потенциала [9]. Можно считать, что фактически электроны делокализуются и в пределах минимума могут свободно переходить с одного кластера на другой. Таким образом, возле каждой адсорбированной молекулы возникает макроскопическая проводящая область (m) (рис. 4).

В начале процесса адсорбции образуется небольшое количество областей проводимости (рис. 4), недостаточное для их перекрытия. При этом все еще наблюдается низкая проводимость.

По мере увеличения концентрации адсорбированных молекул макроскопические области проводимости начинают объединяться и создают сплошные цепочки, в результате чего формируются дополнительные пути протекания, по которым могут двигаться электроны (рис. 4). Проводимость при этом резко возрастает. Согласно "теории протекания" [9] скачок проводимости начинается, когда концентрация областей проводимости достигает $\sim 17\%$.

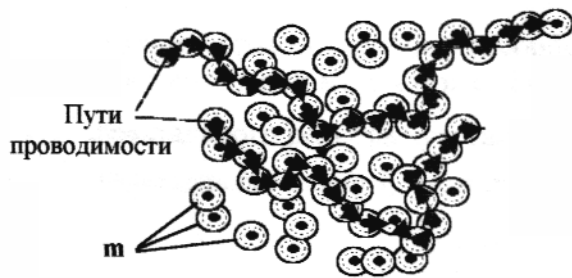


Рис. 4. Процесс формирования областей (m) и путей проводимости

По достижении количеством таких областей некоторого значения n_{ont} , проводимость чувствительной массы достигает максимума.

При дальнейшем увеличении количества областей проводимости наступает их сплошное слияние. Это приводит к выравниванию усредненного потенциала $V_{уср}$ 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 [9]. В этой модели предполагается, что электрон движется от кластера к кластеру "прыжками" путем туннелирования под потенциальными барьерами.

ми, которые разделяют кластеры чувствительной массы. При этом электрон выбирает для "прыжков" наиболее удобные направления, вдоль которых вероятность туннелирования наибольшая. Отсюда получена оценка для проводимости [9].

$$\sigma^{ЧЭ} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{4}{3} \left(\frac{4\alpha r_{s0}}{a} \right)^{3/4} \left(\frac{W_0}{kT} \right)^{1/4}}, \quad (7)$$

где α 0,70 – константа; r_{s0} – 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 $l_L^{ЧЭ}$ 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 $l_L^{ЧЭ+\Gamma}$, т. е. произойдет "сжатие" рельефа. Отношение фрактальных длин будем характеризовать коэффициентом сжатия:

$$K_{сж} = \frac{l_L^{ЧЭ+\Gamma}}{l_L^{ЧЭ}}.$$

При "сжатии" потенциального рельефа меняется длина "прыжка" электрона. После взаимодействия с молекулами газа фрактальной длине $l_L^{ЧЭ+\Gamma}$ соответствует, более короткая длина "прыжка":

$$r_s = \frac{r_{s0}}{K_{сж}}.$$

Аналогично, должна уменьшиться ширина распределения энергий:

$$W = \frac{W_0}{K_{сж}}.$$

Таким образом, влияние адсорбции молекул газа на прыжковую проводимость чувствительной массы может быть учтено с помощью коэффициента "сжатия" $K_{сж}$ фрактального рельефа чувствительного элемента в параметрах r_s и W .

Фрактальная длина l_L может быть выражена через фрактальную размерность D_s [4, 6]

$$l_L^{ЧЭ} \sim \frac{1}{\delta^{D_s-2}},$$

где σ – фрактальный масштаб поверхности.

После взаимодействия с газом возрастает фрактальная размерность $D_s \rightarrow D_s + \Delta D_s$, и тогда новая фрактальная длина равна

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

В результате для коэффициента сжатия имеем простое выражение

$$K_{сж} = \frac{1}{\delta^{\Delta D_s}}. \quad (8)$$

Из (7) и (8) для проводимости ЧЭ после взаимодействия с газом получаем

$$\sigma^{ЧЭ+\Gamma} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{4}{3} \left(\frac{4\alpha r_{s0}}{a} \right)^{3/4} \left(\frac{W_0}{kT} \right)^{1/4}} \cdot \delta^{\Delta D_s}. \quad (9)$$

Из (7) и (9), находим относительное увеличение проводимости чувствительной массы при адсорбции молекул газа

$$\frac{\sigma^{ЧЭ+\Gamma}}{\sigma^{ЧЭ}} = \left(\frac{\sigma^{ЧЭ}}{\sigma_0} \right)^{\delta^{\Delta D_s} - 1}. \quad (10)$$

Поскольку $\frac{\sigma^{ЧЭ}}{\sigma_0} < 1$ и $s \ll 1$, из (10)

следует, что проводимость чувствительной массы резко (как двойная показательная функция) возрастает с увеличением фрактальной размерности чувствительного элемента.

Для численной оценки σ 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 $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ м. Учитывая, что геометрические размеры чувствительной массы $\sim 10^{-3}$ м, получаем оценку для фрактального масштаба $\delta \sim 10^{-6} - 10^{-7}$.

На рис. 5 изображена зависимость (10) относительного увеличения проводимости чувствительной массы от изменения ее фрактальной размерности ΔD_s для $\delta = 10^{-6}$, $\delta = 10^{-7}$

и $\frac{\sigma^{ЧЭ}}{\sigma_0} = 10^{-1}$. Видно, 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 [3, 8].

Сравнение кривых на рис. 5 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 (9). Обнаруженная закономерность может быть положена в основу метода фрактального обнаружения газов полупроводниковыми газочувствительными элементами.

Выводы. В работе представлены результаты исследования особенностей сенсорных свойств полупроводниковых фрактальных структур. Установлено, что процесс взаимодействия таких структур с молекулами газа приводит к изменению их фрактальной размерности, оценка изменения которых может быть проведена путем измерения изменения сопротивления чувствительной массы на высоких частотах. Разработана модель функционирования 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.

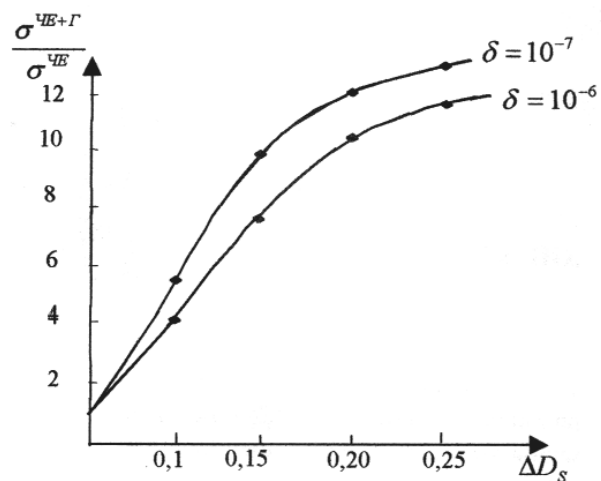


Рис. 5. Зависимость относительной проводимости от изменения фрактальной размерности ЧЭ

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мясников И. А., Сухарев В. А., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А.** Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1991.
2. **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. – **34**, вып. 8. – С. 993–997.
3. **Галямов Б. Ш., Завьялов С. А., Куприянов Л. Ю.** Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок // ЖФХ. – 2000. – **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. Фракталы в физике. Труды VI Междунар. симп. по фракталам в физике (Под ред. Л. Пьетрокеро, Э. Тозатти). – М.: Мир, 1988. – 672 с.
7. **Яворский Б. М., Детлаф А. А.** Справочник по физике. – М.: Наука, 1968.
8. Напівпровідникові сенсорі: теорія, конструкції, застосування / Буданов П. Ф., Даник Ю. Г., Сергєєв А. В. та ін. / За ред. Ю. Г. Даника. – Харків: Вид-во НУВС, 2001. – 252 с.
9. **Займан Дж.** Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 592 с.