

## Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур

© В.А. Мошников<sup>\*+</sup>, С.С. Налимова<sup>\*¶</sup>, Б.И. Селезнев<sup>+</sup>

<sup>\*</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, 173003 Великий Новгород, Россия

(Получена 12 марта 2014 г. Принята к печати 26 марта 2014 г.)

Разработана модель чувствительных слоев со „встроенной“ структурой перколяционного кластера вблизи порога протекания. Показано, что при взаимодействии таких газочувствительных слоев с восстанавливающими газами значение газочувствительности может на несколько порядков превышать типичные значения. Рассмотрены особенности изменения импедансного отклика перколяционных структур вблизи порога протекания на воздухе и при воздействии восстанавливающих газов.

### 1. Введение

Газочувствительные полупроводниковые датчики, принцип работы которых основан на изменении сопротивления, импеданса, термоэдс или других свойств при адсорбции восстанавливающих газов на поверхности чувствительного слоя, находят широкое применение для контроля содержания взрывоопасных или токсичных газов [1,2].

Аналитический отклик в виде изменения электрофизических свойств зависит не только от состава газочувствительного слоя, но и от особенностей структуры (толщина слоя, размеры зерна, особенности поверхности зерен и др.). Наиболее распространенным способом оценки газочувствительных свойств является изменение электрического сопротивления материала. Значение газочувствительности часто вычисляют по формуле

$$S = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}})/R_{\text{gas}},$$

где  $R_{\text{air}}$  — сопротивление образца на воздухе, а  $R_{\text{gas}}$  — сопротивление образца в присутствии газа-реагента.

Значение  $S$  сложным образом зависит от многих факторов. Газочувствительность  $S$  изменяется при вариации концентрации адсорбционных центров, значения дебаевской длины экранирования, а также количества адсорбированных атомов кислорода с разным зарядовым состоянием [3].

Для повышения селективности используются различные приемы: изменение рабочей температуры и нанесение мембран (например, тонких слоев Pt или Pd для детектирования  $\text{H}_2$ ) [4]. Однако наиболее распространенным приемом является легирование различными примесями [5–7].

Другим способом повышения селективности является анализ особенностей изменения сигнала во времени при воздействии импульсного нагревания и охлаждения [8].

На сенсорные свойства также влияет каталитическая активность адсорбционных центров [9]. Перспективно

развитие сенсорных структур, в которых учитывается возможность сочетания центров, ответственных за адсорбцию, и центров, обеспечивающих активное окисление [10].

Возможности создания эффективных газочувствительных слоев реализуются с учетом технологических особенностей получения сетчатых структур включая трехмерные, с размерами сечения ветвей, близкими к дебаевской длине экранирования [11–13].

Однако значение газочувствительности  $S$  во всех этих реализациях не может превышать нескольких единиц. Исключениями являются случаи реализации перколяционных кластеров, возникающих на границах зерен оксидов металлов при изменении состава поверхностных фаз, например, переход диэлектрик–полупроводник при взаимодействии диоксида олова, легированного медью, с парами сероводорода [14–16]. Однако недостатком сенсорных слоев с перколяционной структурой такого типа является необходимость превышения порога протекания для образования проводящего кластера.

Цель настоящей работы — развитие методик получения чувствительных слоев со „встроенной“ структурой перколяционного кластера вблизи порога протекания, а также исследование особенностей изменения импедансного отклика таких структур на воздухе и при воздействии восстанавливающих газов.

При адсорбции молекул кислорода на скелетной части перколяционного кластера в таких структурах сопротивление канала протекания будет возрастать и в идеализированном пределе стремиться к бесконечности. При появлении восстанавливающего газа вновь образуются проводящие участки, сопротивление резко падает, поэтому нет принципиальных ограничений для получения больших значений газочувствительности. При этом, безусловно, для обеспечения более эффективных сенсорных свойств сохраняются требования соизмеримости сечений проводящих ветвей со значением дебаевской длины экранирования.

Экспериментально это было реализовано нами на примере системы  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ , где максимальное значе-

<sup>¶</sup> E-mail: sskarpova@list.ru

ние газочувствительности достигало значения  $10^5$  [17]. Однако не были рассмотрены модельные представления. Также к настоящему времени не предложены методики контроля образования газочувствительных слоев со структурой встроенного перколяционного кластера.

В настоящей работе мы приводим наглядные модельные представления, которыми руководствовались при создании сенсорных структур такого типа, а также обсуждаем методики диагностики на основе особенностей импедансных зависимостей.

## 2. Изменение свойств перколяционных структур при взаимодействии с кислородом и восстанавливающими газами

Экспериментально обнаруженный эффект резкого увеличения газочувствительности может быть наглядно объяснен при использовании идеализированной модели на основе фрактала Мандельброта–Гивена.

Фрактал Мандельброта–Гивена по размерности Хаусдорфа–Безиковича близок к бесконечному кластеру в двумерном пространстве [18]. Образующий элемент для кривой Мандельброта–Гивена делит прямолинейный отрезок на три части равной длины и соединяет их в петлю, состоящую из трех частей, к которой пристраиваются две ветви (рис. 1). При каждой итерации образующий элемент производит замену каждого прямолинейного звена в предфрактале на 8 звеньев, уменьшенных в 3 раза. Таким образом, кривая Мандельброта–Гивена имеет фрактальную размерность  $D = \ln 8 / \ln 3 = 1.89$  [19]. Такая кривая состоит из множества петель и выступов. Отметим, что размерность Хаусдорфа–Безиковича для перколяционного кластера в двумерном пространстве соответствует значению  $91/48$  [20].

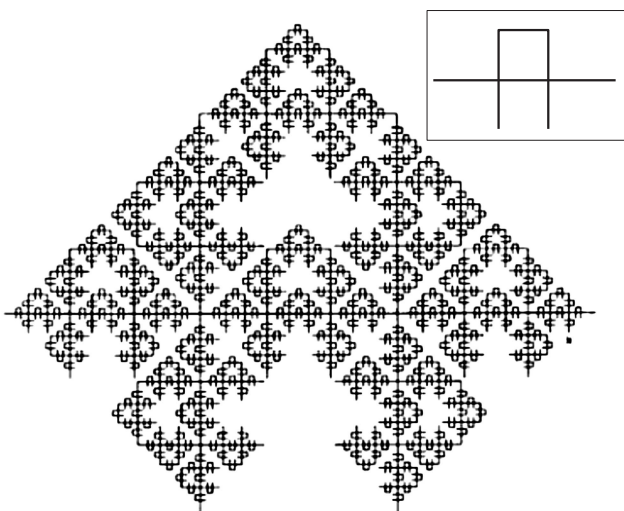


Рис. 1. Кривая Мандельброта–Гивена. На вставке — исходный образующий элемент регулярного фрактала.

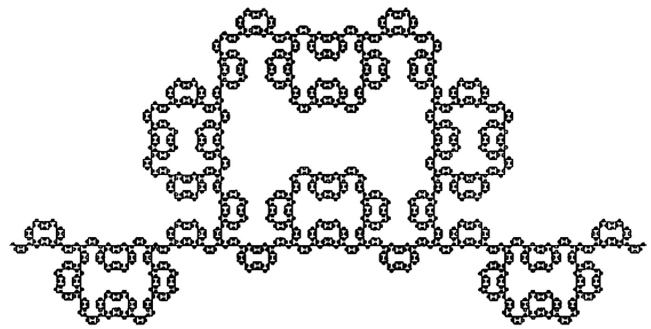


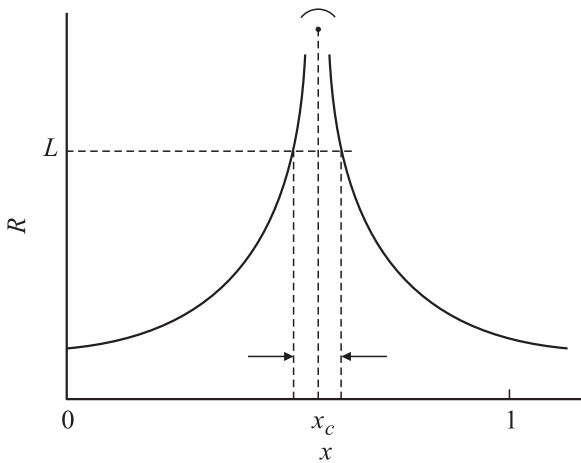
Рис. 2. Кривая Мандельброта–Гивена „без мертвых концов на ветвях“.

Если разность потенциалов приложена между левым и правым концами структуры, то ток протекает не по всем элементам, а лишь по остову структуры. Остальные составные части представляют собой так называемые „мертвые концы“. Это неплохое качественное приближение к реальной структуре сенсорных нанокompозитных материалов. Электрофизические свойства перколяционного кластера вблизи порога протекания определяются фрактальностью его остова (рис. 2), т.е. кривой, которая получится, если от кривой Мандельброта–Гивена отсечь все ветви, соединенные с исходным прямолинейным отрезком только одной связью. Фрактальная размерность Хаусдорфа–Безиковича для проводящего остова близка к соответствующему значению для салфетки Серпинского ( $D = 1.62$ ). Таким образом, фрактальная газочувствительная структура существует в двумерном пространстве и имеет топологическую размерность, равную единице. Это объясняет в идеализированном регулярном фрактале Мандельброта–Гивена возможность блокирования прямолинейных путей протекания при адсорбции на поверхности кислорода в электрически активной форме. При этом протекание уже осуществляется по более длинным обходным путям.

В экспериментах при размещении сенсорного материала в атмосферном воздухе происходит блокировка отдельных проводящих ветвей фрактала вследствие хемосорбции заряженного кислорода на его поверхности. Система стремится в состояние ближе к порогу протекания, характеризующееся высоким значением сопротивления. В идеализированном случае проводимость вследствие данного эффекта может становиться сколь угодно низкой. При появлении молекул восстанавливающего газа происходят их адсорбция на поверхности материала и химическое взаимодействие с кислородом. Продукты реакции десорбируются с поверхности, приводя к разблокировке и сокращению путей протекания тока.

Вследствие данных процессов сопротивление сенсорного слоя существенно уменьшается. Следует еще раз отметить, что при блокировке проводящих ветвей образуются новые случайные петли всевозможных размеров.

В рамках предложенной модели могут сохраняться классические представления о возникновении модули-



**Рис. 3.** Зависимость радиуса корреляции от доли проводящих ячеек в системе.

рованного слоя с обедненной концентрацией носителей заряда. Таким образом, она не отрицает, а развивает известные модельные представления, расширяя круг объясняемых эффектов. Блокировка путей протекания, как и в классическом случае, предполагает исключение из электропроводящих путей участков ветвей с сечением менее значения эффективной дебаевской длины экранирования. При некоторой концентрации восстанавливающего газа его химическая реакция с кислородом приводит к переходу системы через перколяционный порог, сопровождающемуся уменьшением сопротивления.

Зависимость сопротивления от доли проводящих ячеек в системе имеет следующий вид:

$$R \propto 1/(x - x_c)^t$$

где  $x$  — доля проводящих ячеек,  $x_c$  — доля ячеек, соответствующая порогу протекания,  $t$  — критический индекс электропроводности (он равен  $t_2 = 1.3$  для размерности пространства  $d = 2$  и  $t_3 = 1.6-1.7$  для  $d = 3$ ) [21,22].

В системе конечного размера  $L$  корреляционный радиус имеет разброс (рис. 3) и порог протекания меняется от образца к образцу. Однако его значения с подавляющей вероятностью попадают в критическую область  $\delta$  [23]. При увеличении числа узлов в системе ширина этой области уменьшается по степенному закону, так что при бесконечном числе узлов порог протекания превращается в достоверную величину.

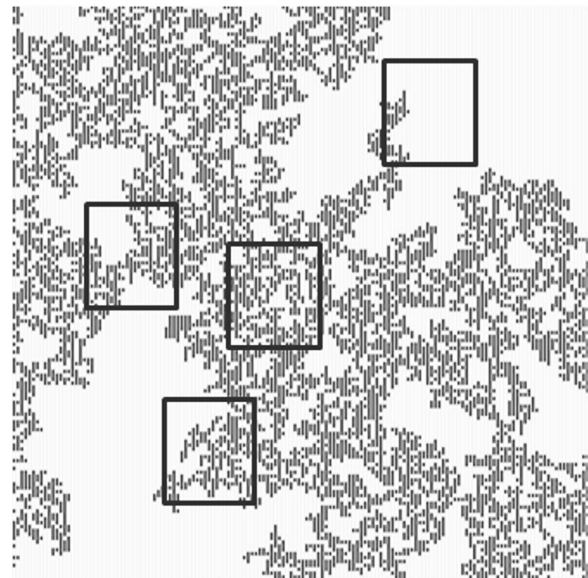
Таким образом, в реальных сенсорных слоях со встроеной структурой перколяционного кластера вблизи порога протекания принципиально существует источник невоспроизводимости газочувствительных свойств от образца к образцу при значительно более высоких значениях газочувствительности  $S$ .

Этот факт может быть проиллюстрирован рис. 4, где показаны различные возможные состояния одного и того же бесконечного перколяционного кластера при вырезании квадратов ограниченного размера. В таких частных

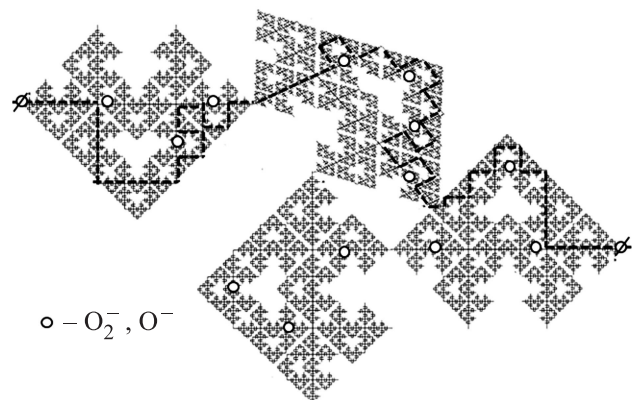
ограниченных образцах структура чувствительного слоя может быть как на пороге протекания (высокая газочувствительность), так и далеко за ним или до него (низкая газочувствительность).

Таким образом, реализуемые технические устройства будут обладать индивидуальными параметрами.

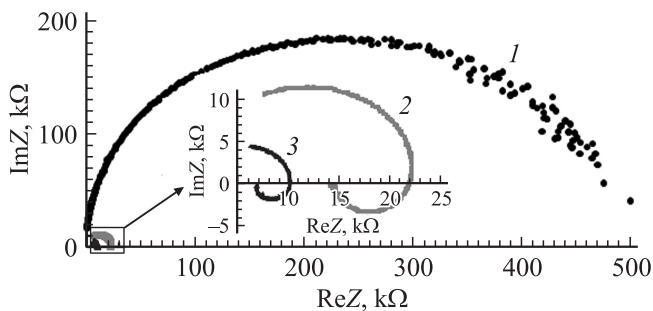
В реальных структурах газочувствительный слой не представляет собой одиночный фрактал. Иными словами, фрактальны (точнее самоаффинны) зерна. Фрактальность сохраняется только в некоторой локальной области, и образец становится квазиоднородным при больших масштабах. Это можно пояснить с помощью модельного набора фрактальных зерен с некоторыми усредненными размерами составляющих фрактальных элементов (рис. 5).



**Рис. 4.** Бесконечный перколяционный кластер на пороге протекания и несколько возможных состояний кластеров ограниченного размера.



**Рис. 5.** Фрактально-перколяционная модель сенсорного слоя с блокированными молекулами кислорода центрами.



**Рис. 6.** Диаграммы Найквиста фрактально-перколяционных слоев: 1 — в атмосфере воздуха, 2 — в присутствии паров изопропанола, 3 — в присутствии паров ацетона.

Другой особенностью сенсоров перколяционного типа является то, что изменение сопротивления (импеданса  $Z$ ) при адсорбции газов-реагентов зависит от случайного выбора адсорбционных центров. На рис. 6 показано протекание тока в структуре, когда молекулы газа освободили определенное количество адсорбционных центров, а остальные остаются заблокированными кислородом. Если молекулы газа займут другие положения, то соответственно изменится путь протекания тока и сопротивление будет другим.

### 3. Импедансная спектроскопия слоев со встроенной перколяционной структурой

В таких структурах методика контроля может быть основана на методе спектроскопии импеданса. В реальных случаях, когда полученный перколяционный кластер характеризуется значением, незначительно превышающим порог перколяции, в условиях блокирования кислородом части путей протекания сопротивление возрастает, но протекание остается. Между различными участками перколяционной структуры существуют емкостные связи. При возрастании частоты измерений может наблюдаться сокращение длины пути протекания и уменьшение сопротивления.

Характерно, что при низких частотах искривление пути протекания должно характеризоваться индуктивным вкладом, т.е. в области низких частот для чувствительных слоев со встроенной перколяционной структурой особенностью является переход от емкостного характера отклика к индуктивному. Другой особенностью перколяционных датчиков будет резкое уменьшение суммарной длины протекания тока при снятии блокировки за счет взаимодействия с молекулами восстанавливающего газа.

В заключение приведем некоторые экспериментальные данные. На рис. 6 приведены диаграммы Найквиста для перколяционных сенсорных слоев в атмосфере воздуха и в присутствии паров восстанавливающих газов.

Таким образом, при всей упрощенности модельных представлений выбранные приближения правильно объ-

ясняют наблюдаемые экспериментальные зависимости на качественном уровне.

Главным достоинством этой модели является наглядное подтверждение того, что в адсорбционных полупроводниковых сенсорах с фрактальной структурой зерен значения газочувствительности (отношение сопротивлений в присутствии и отсутствии газа) могут быть на несколько порядков выше.

Преимуществом сенсоров такого фрактально-перколяционного типа является их чувствительность даже в случае малой концентрации восстанавливающих газов. Главный их недостаток состоит в индивидуальных свойствах для каждого отдельного датчика. Это связано с принципиальной невоспроизводимостью параметров, вытекающей из теории перколяции.

## 4. Заключение

Таким образом, в работе показаны возможности увеличения значения газочувствительности. В основу разработанной модели положено фрактальное строение сенсорных структур в виде встроенного перколяционного кластера на пороге протекания. С использованием приближения на основе регулярного фрактала Мандельброта–Гивена показано, что блокировка и разблокировка проводящих ветвей приводит к переходу системы через порог протекания. При взаимодействии такой структуры с восстанавливающими газами значение газочувствительности может на несколько порядков превышать обычные значения. Объяснен экспериментально наблюдаемый индуктивный характер импедансного отклика фрактально-перколяционных слоев при низких частотах в присутствии восстанавливающих газов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания, проект № 1755.

## Список литературы

- [1] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [2] M.J. Madou, S.R. Morrison. *Chemical sensing with solid state devices* (London, Academic Press, 1991).
- [3] N. Barsan, U. Weimar. *J. Electroceramics*, **7**, 143 (2001).
- [4] *Sensors: A Comprehensive Survey*, ed. by W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel. V. 2. *Chemical Sensors* (Weinheim, VCH, 1991).
- [5] С.И. Рембеза, П.Е. Воронов, Б.М. Синельников, Е.С. Рембеза. *ФТП*, **45** (11), 1538 (2011).
- [6] D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, K.A. Mit', I.V. Valitova, V.A. Botvin. *Thin Sol. Films*, **495**, 316 (2006).
- [7] Т.В. Пешкова, Д.Ц. Димитров, С.С. Налимова, И.Е. Кононова, Н.К. Николаев, К.И. Папазова, А.С. Божинова, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ЖТФ*, **84** (5), 143 (2014).
- [8] А.Е. Сенькин, Б.И. Селезнев, А.В. Соколов, А.А. Васильев. *Сенсор*, **2**, 6 (2004).

- [9] М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Изв. РАН. Сер. хим., **57** (6), 1086 (2008).
- [10] С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева. ФТП, **47** (8), 1022 (2013).
- [11] А.И. Максимов, В.А. Мошников, С.В. Кошечев, Б.И. Селезнев, А.Е. Сенькин. Вестн. Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, **23**, 10 (2003).
- [12] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karпова, A.A. Ponomareva. J. Non-Cryst. Sol., **356**, 2020 (2010).
- [13] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, S.S. Karпова, E.V. Maraeva. J. Physics: Conf. Ser., **291**, 012017 (2011).
- [14] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. ФТП, **37** (4), 400 (1997).
- [15] R.B. Vasiliev, M.N. Romyantseva, N.V. Yakovlev, A.M. Gaskov. Sensors Actuators B, **50**, 186 (1998).
- [16] V. Kumar, S. Sen, K.P. Muthe, N.K. Gaur, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi. Sensors Actuators B, **138**, 587 (2009).
- [17] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. ФТП, **47** (3), 369 (2013).
- [18] B.V. Mandelbrot, J.A. Given. Phys. Rev. Lett., **52**, 1853 (1984).
- [19] Е. Федер. *Фракталы* (М., Мир, 1991).
- [20] Б. Мандельброт. *Фрактальная геометрия природы* (М., Ин-т компьютерных исследований, 2002).
- [21] Ю.Ю. Тарасевич. *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы* (М., Едиториал УРСС, 2002).
- [22] В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова. *Золь-гель технология микро- и нанокмозитов* (СПб., Изд-во „Лань“, 2013).
- [23] А.Л. Эфрос. *Физика и геометрия беспорядка* (М., Наука, 1982).

Редактор Л.В. Шаронова

## Gas-sensitive layers based on fractal-percolation structures

V.A. Moshnikov<sup>\*+</sup>, S.S. Nalimova<sup>+</sup>, B.I. Seleznev<sup>+</sup>

<sup>\*</sup> Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, 173003 Veliky Novgorod, Russia

**Abstract** A model of gas-sensitive layers with built-in percolation cluster structure near percolation threshold was developed. It was shown that sensitivity of these layers to reducing gases can exceed the typical values by several orders of magnitude. The peculiarities of percolation structures impedance and response changes in air and under exposure of reducing gases were considered.