

15 Моделирование сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе многокомпонентных оксидных наноматериалов с фрактальной структурой

© И.А. Аверин,¹ С.Е. Игошина,¹ А.А. Карманов,¹
И.А. Пронин,¹ В.А. Мошников,^{2,3} Е.И. Теруков⁴

¹ Пензенский государственный университет,
442530 Пенза, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nano-micro@mail.ru

(Поступило в Редакцию 8 ноября 2016 г.)

Предложена математическая модель сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе широкозонных полупроводниковых оксидов *n*- и *p*-типов электропроводности, а также многокомпонентных оксидных систем. Продемонстрирована ее адекватность при описании зависимости сопротивления наноматериалов, синтезируемых золь-гель методом и имеющих структуру сферических агрегатов фрактальной природы, от давления окружающей среды. Показано, что разработанная модель с учетом поправок может быть использована для качественного описания сенсорного отклика наноматериалов на основе двухкомпонентных оксидных систем SiO₂–SnO₂, имеющих лабиринтную структуру.

DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44456.2091

Введение

Современное развитие нанотехнологий позволяет создавать материалы микро- и нанoeлектроники, обладающие уникальными электрофизическими, оптическими, каталитическими и другими свойствами. С уменьшением размеров нанoeлементов, составляющих синтезируемую микро- или наносистему, возрастает роль поверхности и возникают особые свойства, обусловленные размерными эффектами в индивидуальных нанокристаллах и агрегатах на их основе [1]. Перспективными представляются такого рода материалы являющиеся широкозонные полупроводниковые оксиды *n*- и *p*-типов электропроводности (например, SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃ и т.д.), а также многокомпонентные оксидные системы. Они имеют чрезвычайно широкий спектр практических применений и используются:

- 1) в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров [2,3], в том числе позволяющих детектировать сверхмалые концентрации газов [4];
 - 2) в качестве фотокатализаторов для очистки от органических загрязнений водной и газовой среды [5,6];
 - 3) в альтернативной энергетике для экологически чистого производства водорода [7];
- а также во многих других областях.

Относительно недавно было предложено использовать широкозонные полупроводниковые оксиды в качестве чувствительных элементов вакуумметров. В преобладающей доле работ для этих целей рассматривается

оксид цинка *n*- или *p*-типов электропроводности [8–10], также имеются предложения по применению многокомпонентных оксидных систем на основе диоксида олова [11]. Механизм чувствительности таких материалов к уменьшению давления ниже атмосферного при температурах, близких к комнатным, до сих пор является не полностью выясненным. При этом большинство авторов склоняется к предопределяющей роли кислорода хемосорбированного на поверхности наноматериалов в форме O₂⁻ [8,9,12]. В нашей более ранней работе [11] данное предположение подтверждается, при этом было установлено, что изменение электрофизических свойств пористых наноструктурированных пленок на основе SiO₂–SnO₂ с фрактальной структурой при уменьшении давления ниже атмосферного происходит за счет десорбции остаточных газов (O₂, CO₂ и H₂O). Причем удаление паров воды из объема и с поверхности наноматериала приводит к увеличению сопротивления чувствительных элементов вакуумметров, а десорбция углекислого газа и кислорода приводит соответственно к его уменьшению, что полностью согласуется с полученными экспериментальными данными.

Для описания процессов взаимодействия газов с широкозонными полупроводниковыми оксидами в настоящее время используется ряд моделей, среди которых особенно стоит выделить следующие [13,14]:

- 1) тонкого сплошного слоя;
- 2) потенциальных барьеров на границе зерен;
- 3) открытых мостиков;

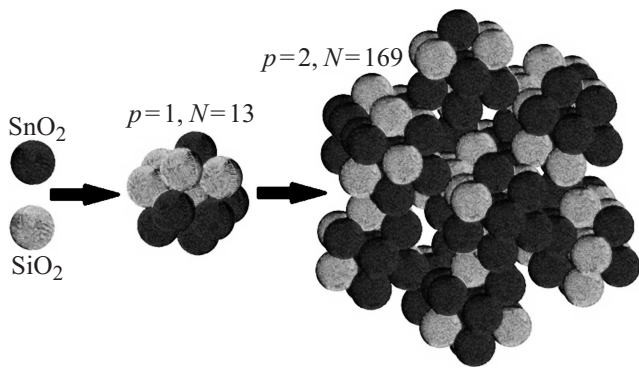


Рис. 1. Образование трехмерного фрактального агрегата, состоящего из проводящих (SnO_2) и непроводящих (SiO_2) наночастиц.

- 4) закрытых мостиков;
- 5) полной модуляции сопротивления зерна.

В зависимости от морфоструктуры, качественного и количественного составов, а также от соотношения длины экранирования Дебая и размера базовых наноэлементов (нанокристаллов, агрегатов, зерен), образующих наноматериал, применяется та или иная математическая модель. Прямой учет пористости используемых материалов возможен, например, в рамках модели газочувствительности [15], учитывающей молекулярную и кнудсеновскую диффузии газов в порах и позволяющей описывать воздействие адсорбатов, концентрация которых изменяется с постоянной скоростью.

Однако существующие модели адекватно описывают экспериментальные данные по взаимодействию газов с широкозонными полупроводниковыми оксидами только при давлениях, близких к нормальному, и их прямое использование для прогнозирования работы датчиков вакуума не представляется возможным. Поэтому цель настоящей работы — построение математической модели сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе многокомпонентных оксидных наноматериалов с фрактальной структурой.

1. Теоретическая часть

Как показывают проведенные исследования, наноматериалы на основе $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$, синтезируемые золь-гель методом и используемые в качестве чувствительных элементов датчиков вакуума, могут обладать сферической, лабиринтной и перколяционной сетчатой структурами [11]. Диоксид кремния выступает в качестве ультратонкой кремнеземной сетки (матрицы), а диоксид олова встраивается в нее в виде кластеров, образуя активный слой вакуумметров. В зависимости от типа формируемой структуры в широком диапазоне варьирует их сенсорный отклик, однако наблюдается общая тенденция, согласно которой при уменьшении давления ниже атмосферного сопротивление активного слоя

также уменьшается. Причем максимальным сенсорным откликом обладают материалы с перколяционной сетчатой структурой, которые в рамках настоящей работы не рассматриваются. Следует отметить, что для всех трех типов рассмотренных структур наноматериалов характерна такая пространственная организация, согласно которой из первичных элементов (наночастиц из оксидов олова и кремния) образуются агрегаты фрактальной природы. Для их описания наиболее часто используют либо детерминированную модель трехмерного фрактала Жульена (рис. 1), либо стохастическую модель фрактала Виттена—Сэндера [16]. Кратко остановимся на основных свойствах первого из перечисленных фракталов, который используется в рамках настоящей работы в качестве модели реальных агрегатов. Будем полагать, что он состоит из проводящих (SnO_2) и непроводящих (SiO_2) наночастиц, число которых N_{pr} и N_{diel} соотносится как:

$$\frac{N_{\text{pr}}}{N_{\text{diel}}} = \frac{M_{\text{diel}}}{(1 - \omega)M_{\text{pr}}}, \quad (1)$$

где ω — массовая доля диоксида олова в наноматериале, M_{diel} и M_{pr} — молярные массы диэлектрического и проводящего материалов соответственно.

Тогда после первой итерации сборки ($p = 1$) в нем будет содержаться $N = N_{\text{pr}} + N_{\text{diel}} = 13$ наночастиц, а его радиус (R) будет соответственно равен $R = 3r_0$ (где r_0 — радиус первичных элементов, который для наночастиц из SiO_2 и SnO_2 предполагается одинаковым и ≈ 1 nm). На втором этапе ($p = 2$) в таком агрегате будет содержаться 169 наночастиц, а его размер будет составлять $9r_0$. В общем случае после p итераций в трехмерном фрактальном агрегате Жульена будет содержаться $N = 13^p$ проводящих и непроводящих наночастиц, а его радиус составит соответственно $R = 3^p r_0$. Зависимость числа первичных элементов, входящих в агрегат, от его размера будет иметь следующий вид:

$$N(R) = r_0^{-D} R^D, \quad (2)$$

где $D = \ln(13)/\ln(3) \approx 2.33$ — фрактальная размерность.

С учетом (1) и (2) число проводящих наночастиц в агрегате определяется, как:

$$N_{\text{pr}}(R) = \frac{M_{\text{diel}}}{M_{\text{diel}} + (1 - \omega)M_{\text{pr}}} r_0^{-D} R^D. \quad (3)$$

Следует отметить, что формула (3) является в некотором смысле „универсальной“ и позволяет определить число проводящих элементов в фрактальном агрегате любого типа при условии, что вместо D Жульена будет использована фрактальная размерность, соответствующая заданному нанообъекту.

Для построения математической модели сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе многокомпонентных оксидных наноматериалов выберем одну из пяти рассмотренных выше моделей в качестве базовой. Для этого определим соотношение

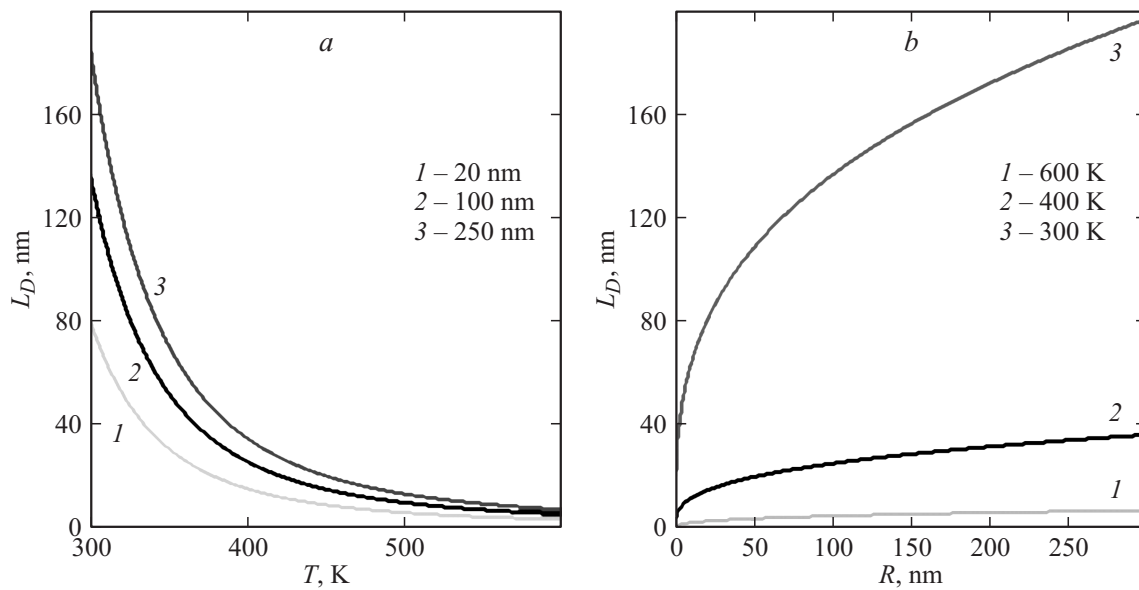


Рис. 2. Зависимость длины экранирования Дебая от рабочей температуры активного слоя вакуумметров (а) и размера фрактальных агрегатов, образующих многокомпонентный оксидный наноматериал (б).

между длиной экранирования Дебая (L_D) и размером фрактальных агрегатов, образующих наноматериал. Известно, что [17]

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{q^2 N_D}}, \quad (4)$$

где q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, ε — диэлектрическая проницаемость материала, N_d — объемная концентрация носителей заряда.

В исследуемом наноматериале проводимость определяется наночастицами из диоксида олова, который, как известно, без учета легирования обладает только электронным типом проводимости, а также имеет двустороннюю область гомогенности. Для всех отклонений (δ) от стехиометрии подавляющий вклад в электропроводность $\text{SnO}_{2-\delta}$ вносят ионизированные вакансии кислорода, так как энергия образования других дефектов много больше, чем энергия образования кислородных дефектов по Шоттки. Тогда с учетом фрактальной природы структурной организации агрегатов плотность состояний ионизированных доноров, отвечающая концентрации носителей заряда в объеме материала, определяется как

$$N_D = n_{\text{def}} \exp\left(-\frac{E_{\text{def}}}{kT}\right), \quad (5)$$

где E_{def} — энергия ионизации доноров, в качестве которых могут выступать дефекты кристаллической решетки, например в нестехиометрическом диоксиде олова; n_{def} — концентрация ионизированных доноров (дефектов) при нормальной температуре.

Полагая, что свойства исследуемых многокомпонентных оксидных наноматериалов близки к свойствам полукристаллических наноматериалов, n_{def} определяется

плотностью вещества ρ , молярной массой M_{pr} и вычисляется из уравнения

$$n_{\text{def}} = \frac{\rho N_A}{M_{\text{pr}}}, \quad (6)$$

где N_A — число Авогадро.

Поскольку рассматриваемый двухкомпонентный наноматериал образован фрактальными агрегатами, его плотность не соответствует плотности ρ_0 объемного материала, а определяется фрактальной размерностью как [18]

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{r_0}{R}\right)^{3-D}, \quad (7)$$

Тогда с учетом (6) и (7), плотность состояний ионизированных доноров, а следовательно, и концентрация носителей заряда в объеме материала

$$N_D = \rho_0 \left(\frac{r_0}{R}\right)^{3-D} \frac{N_A}{M_{\text{pr}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{def}}}{kT}\right). \quad (8)$$

Исходя из (8), длина экранирования Дебая для рассматриваемого материала определяется как

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{q^2} \frac{M_{\text{pr}} R^{3-D}}{\rho_0 r_0^{3-D} N_A} \exp\left(\frac{E_{\text{def}}}{kT}\right)}. \quad (9)$$

Анализ формулы (9) показывает, что L_D в основном зависит от размеров фрактальных агрегатов, образующих многокомпонентные оксидные наноматериалы (рис. 2, а), и рабочей температуры активного слоя вакуумметра (рис. 2, б).

Представленные на рис. 2 графики показывают, что в зависимости от радиуса зерен, составляющих чувствительный слой исследуемых датчиков вакуума, и его

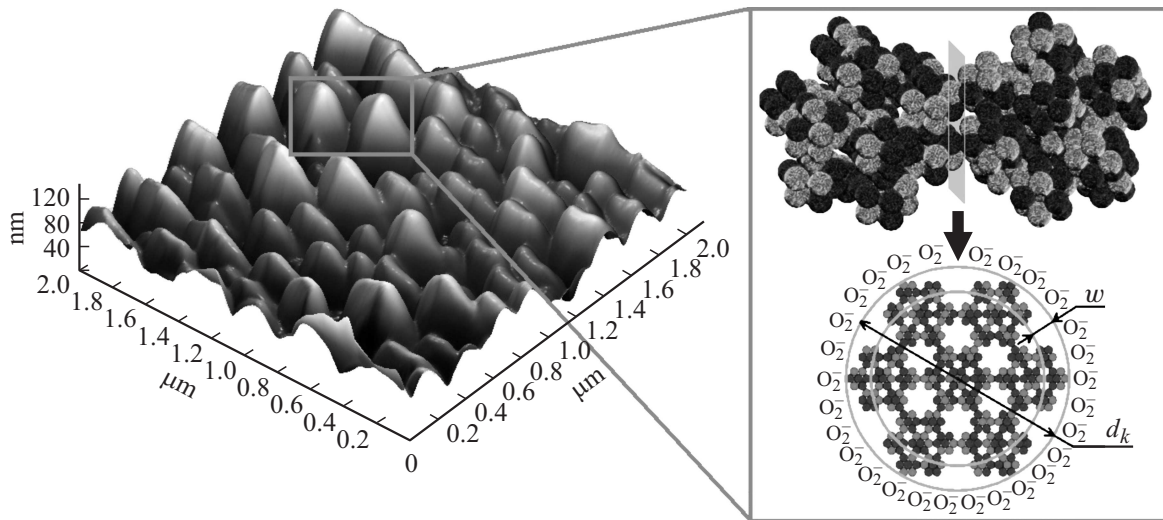


Рис. 3. Морфология поверхности многокомпонентных оксидных наноматериалов на основе диоксида олова–диоксид кремния, образованных фрактальными агрегатами.

температуры длина экранирования Дебая может быть как сопоставима с размером фрактальных агрегатов, так и быть существенно меньше его. В первом случае для рассматриваемой системы электропроводность будет определяться механизмом поверхностных ловушек, а во втором — будет реализовываться механизм барьерной проводимости. Необходимо отметить, что полученные результаты полностью согласуются с экспериментальными данными других исследователей. Так, в работе [19] отмечается, что для нанокристаллических материалов, в которых размер кристаллитов ($\approx 20–100\text{ nm}$) сопоставим с L_D , маловероятно формирование потенциального барьера на каждой межкристаллической границе, поверхностный изгиб зон отсутствует и реализуется случай „плоских зон“. Однако барьерный механизм проводимости может быть связан с объединением единичных кристаллов в агломераты ($\approx 0.1–1\text{ }\mu\text{m}$), что приводит к снижению общей поверхностной энергии и образованию потенциальных барьеров на их границе. По всей видимости, для рассматриваемых многокомпонентных оксидных наноматериалов характерен именно этот механизм электропроводности и для описания их сенсорного отклика данная модель может быть принята в качестве базовой.

Ориентируясь на базовую модель, будем полагать, что чувствительный слой вакуумметра образован трехмерными фрактальными агрегатами Жульена радиуса R , которые находятся друг с другом в механическом контакте (рис. 3), в результате чего образуется проводящий канал диаметром

$$d_k = 2aR, \tag{10}$$

где a — коэффициент перекрытия зерен, типичные значения которого лежат в диапазоне $0.5–0.8$.

Для проведения всех дальнейших рассуждений сделаем следующие приближения и допущения. Во-первых,

будем считать, что образованный в результате контакта зерен проводящий канал представляет собой двумерный фрактальный агрегат, описываемый соответствующей моделью фрактала Жульена. Во-вторых, будем полагать, что основной вклад в электропроводность вносит кислород в форме O_2^- , адсорбированный по диаметру канала и образующий область, обедненную носителями заряда размером w .

Тогда ток, текущий через рассматриваемый канал, будет включать две составляющие, первая из которых характеризует движение носителей заряда через его центр, а вторая через область обеднения:

$$I = j_b S_b + j_w S_w, \tag{11}$$

где j_b, j_w — плотности тока, отвечающие движению носителей заряда через центр канала площадью S_b и через область, обедненную носителями заряда, площадью S_w соответственно.

В свою очередь, плотности тока определяются хорошо известными из физики полупроводников соотношениями:

$$j_b = q\mu_b n_b E, \tag{12}$$

$$j_w = q\mu_w n_w E, \tag{13}$$

где n_b, n_w и μ_b, μ_w — концентрации и подвижности носителей заряда в центре канала и в обедненной области соответственно, E — напряженность электрического поля, приложенная к каналу.

С учетом образования на границе фрактальных агрегатов потенциальных барьеров высотой V_b концентрация носителей заряда в области обеднения [20]

$$n_w = n_b \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right). \tag{14}$$

Концентрацию носителей заряда в центре канала будем считать равной плотности состояний ионизированных доноров, т.е. $n_b = N_d$.

Высота потенциальных барьеров на границе трехмерных фрактальных агрегатов в рамках базовой модели находится из следующего соотношения [20]:

$$V_b = \frac{qN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0n_b}, \quad (15)$$

где N_s — концентрация поверхностных состояний, занятых адсорбированными атомами газов.

С учетом (15) выражение (14) преобразуется к следующему виду:

$$n_w = N_D \exp\left(-\frac{q^2N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0N_DkT}\right). \quad (16)$$

Подвижность носителей заряда в центре канала имеет слабую температурную зависимость и в диапазоне 300–1000 К определяется эмпирическим соотношением вида [21]

$$\mu_b = 1.598 \cdot 10^{-3} + 1.379 \cdot 10^{-6}T, \quad [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}]. \quad (17)$$

В области обеднения точное значение подвижности носителей заряда неизвестно, однако ее величина как минимум на порядок меньше μ_b , поэтому будем считать, что $\mu_w = 0.1\mu_b$.

Напряженность электрического поля, приложенная к каналу, определим как

$$E = \frac{U}{d_k}, \quad (18)$$

где U — напряжение, приложенное к многокомпонентному оксидному наноматериалу.

Следует отметить, что в выражении (18) предполагается, что падение напряжения происходит в основном на границе механического контакта фрактальных агрегатов.

Площадь центрального канала и области обеднения определим, исходя из модели двумерного фрактала Жюльена (рис. 3) как:

$$S_b = \pi r_0^2 N_{\text{prb}}, \quad (19)$$

$$S_w = \pi r_0^2 N_{\text{prw}}, \quad (20)$$

где N_{prb} , N_{prw} — число проводящих наночастиц, имеющих площадь сечения πr_0^2 и содержащихся как в центре канала, так и в области обеднения соответственно.

Для нахождения числа проводящих наночастиц будем использовать формулу (3) с учетом того, что фрактальная размерность D будет отвечать двумерному фрактальному агрегату Жюльена, т.е. $D = \ln(7)/\ln(3) \approx 1.77$. Тогда

$$S_b = \frac{M_{\text{diel}}}{M_{\text{diel}} + (1 - \omega)M_{\text{pr}}} \pi r_0^{2-D} \left(\frac{d_k}{2} - w\right)^D, \quad (21)$$

$$S_w = \frac{M_{\text{diel}}}{M_{\text{diel}} + (1 - \omega)M_{\text{pr}}} \pi r_0^{2-D} \times \left[\left(\frac{d_k}{2}\right)^D - \left(\frac{d_k}{2} - w\right)^D \right]. \quad (22)$$

Исходя из вышеизложенного, для тока, текущего через канал, получаем следующее выражение:

$$I = qN_d \frac{M_{\text{diel}}}{M_{\text{diel}} + (1 - \omega)M_{\text{pr}}} \pi r_0^{2-D} \frac{U}{d_k} \left[\mu_b \left(\frac{d_k}{2} - w\right)^D + \mu_w \left[\left(\frac{d_k}{2}\right)^D - \left(\frac{d_k}{2} - w\right)^D \right] \exp\left(-\frac{q^2N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0N_DkT}\right) \right]. \quad (23)$$

Тогда сопротивление канала, а как следствие этого, и многокомпонентных оксидных наноматериалов, используемых в качестве чувствительных элементов датчиков вакуума, определяется как

$$R = \frac{(M_{\text{diel}} + (1 - \omega)M_{\text{pr}})d_k}{qN_d M_{\text{diel}} \pi r_0^{2-D} \left[\mu_b \left(\frac{d_k}{2} - w\right)^D + \mu_w \left[\left(\frac{d_k}{2}\right)^D - \left(\frac{d_k}{2} - w\right)^D \right] \exp\left(-\frac{q^2N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0N_DkT}\right) \right]}. \quad (24)$$

Анализ выражения (23) показывает, что сопротивление исследуемых наноматериалов в основном зависит от размера образующих его фрактальных агрегатов, температуры активного слоя и концентрации поверхностных состояний, занимаемых адсорбированными атомами газов. При уменьшении давления ниже атмосферного морфоструктура и температура активного слоя остаются приблизительно неизменными, поэтому основной вклад в сопротивление, а как следствие этого, и в сенсорный отклик вносит изменение величины N_s . Для определения ее взаимосвязи с давлением окружающей среды может быть использовано несколько подходов. В рамках одного из них [15,22] решается система дифференциальных уравнений, описывающих заполнение поверхностных состояний адсорбированными атомами газов: инертными, нейтральной и заряженной формами кислорода, углекислым газом, парами воды и т.д. Его подробное рассмотрение выходит за рамки настоящей работы. Однако имеется более простой подход, согласно которому для определения концентрации поверхностных состояний, занимаемых адсорбированными атомами, возможно использование изотермы Лэнгмюра при условии адсорбции газов в один молекулярный слой [23]. Тогда N_s в предположении преобладающего влияния кислорода определяется как

$$N_s = [\text{O}_2] + [\text{O}_2^-] = [S_i] \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}, \quad (25)$$

где $[\text{O}_2]$, $[\text{O}_2^-]$ — концентрации поверхностных состояний, занятых кислородом в нейтральной и заряженной форме O_2^- ; $[S_i]$ — число возможных центров адсорбции на 1 cm^2 площади поверхности; p — парциальное

давление кислорода; α — кинетический коэффициент изотермы Лэнгмюра.

Для коэффициента α формула известна и имеет следующий вид:

$$\alpha = \frac{\kappa s_0}{\sqrt{2\pi m k T_g}}, \quad (26)$$

где κ — вероятность прилипания и диссоциации молекулы газа на поверхности, s_0 — эффективная площадь адсорбированного атома, T_g и m — абсолютная температура и масса молекул газа соответственно.

Выражения (25) и (26) позволяют определить концентрацию поверхностных состояний, занимаемых адсорбированным кислородом, а как следствие этого, и зависимость сопротивления проводящих каналов, образованных на границе механического контакта фрактальных агрегатов, от давления окружающей среды. Тогда сенсорный отклик (S) вакуумметров с чувствительными элементами на основе многокомпонентных оксидных наноматериалов

$$S(p) = \frac{R(p)}{R_0}, \quad (27)$$

где $R(p)$ и R_0 — сопротивление наноматериала при заданном и начальном давлениях соответственно.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлена зависимость сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе двухкомпонентных оксидных наноматериалов $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$, синтезируемых золь-гель методом и имеющих структуру сферических агрегатов фрактальной природы. Сплошная кривая соответствует результату моделирования, точками показаны экспериментальные данные. На вставке к рис. 4 представлено АСМ изображение поверхности исследуемого наноматериала, на основании которого был оценен средний размер трехмерных фрактальных агрегатов (≈ 210 nm). При проведении

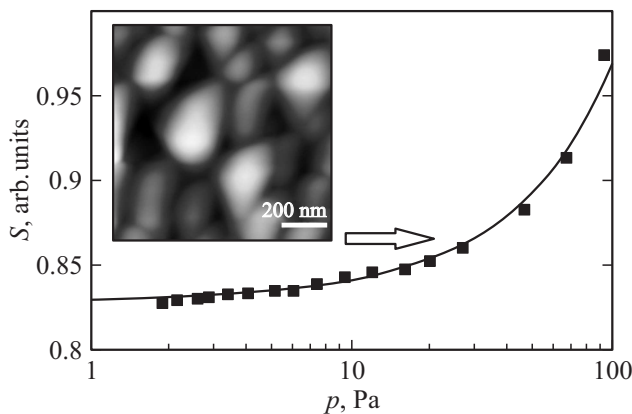


Рис. 4. Зависимость сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$, имеющими структуру сферических агрегатов фрактальной природы, от давления.

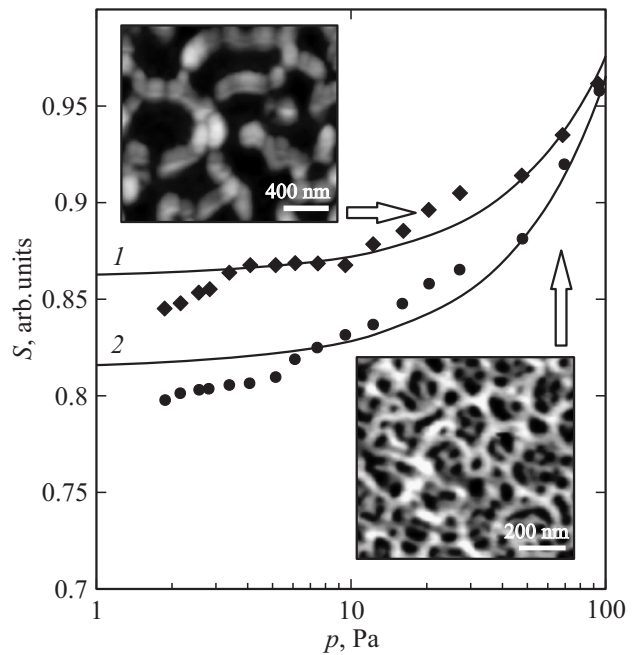


Рис. 5. Зависимость сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$, имеющими лабиринтную структуру, от давления.

расчетов в рамках рассмотренной модели учитывалось, что массовая доля проводящих наночастиц из диоксида олова составляет 60 mass.%, а коэффициент перекрытия зерен $\alpha = 0.8$.

Анализ представленной на рис. 4 зависимости показывает, что при уменьшении давления ниже атмосферного сопротивление активного слоя вакуумметра также уменьшается в результате десорбции кислорода с поверхности и из объема наноматериала. Данный процесс соответствует изменению концентрации поверхностных состояний, занимаемых адсорбированными атомами газов N_s , уменьшению высоты потенциального барьера V_b на границе фрактальных агрегатов, а также увеличению концентрации электронов n_w в области, обедненной носителями заряда. Согласованность экспериментальных данных и результатов моделирования в широком диапазоне давлений подтверждает адекватность применяемых при построении математической модели приближений и допущений.

Рассматриваемая модель была также использована для описания сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе двухкомпонентных оксидных наноматериалов $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$, синтезируемых золь-гель методом и имеющих лабиринтную структуру (рис. 5).

Сплошные кривые на рис. 5 соответствуют результату моделирования, точками показаны экспериментальные данные. На вставках представлены АСМ изображения поверхности исследуемых наноматериалов, которые позволяют определить средний размер фрактальных агре-

готов (400 и 160 nm для образцов, соответствующих кривым 1 и 2), образующих ветви лабиринтной структуры. При проведении расчетов учитывалось, что массовая доля проводящих наночастиц из диоксида олова составляет 75 mass.%, а коэффициент перекрытия зерен $\alpha = 0.8$.

Из рис. 5 видно, что рассматриваемая модель является справедливой и для наноматериалов, имеющих лабиринтную структуру, однако наблюдается неполное совпадение экспериментальных и теоретических данных. По всей видимости, это связано с тем, что для наноматериалов с такого рода структурой характерна высокая пористость, в результате чего адсорбция атмосферных газов (в частности, кислорода) происходит не только по „диаметру“ канала, образованного при механическом контакте фрактальных агрегатов, но и внутри него. Вследствие этого изменяется эффективный размер области обедненной носителями заряда, а как следствие, и сенсорный отклик чувствительных элементов вакуумметров. Кроме того, изложенная математическая модель учитывает фрактальную размерность агрегатов, составляющих активный слой датчиков вакуума, но не включает данную характеристику, описывающую весь наноматериал в целом.

Для реальных образцов в области низких давлений (1–8 Pa) характерно более „крутое“ уменьшение сопротивления по сравнению с прогнозируемым. Это обстоятельство, наиболее вероятно, связано с условиями применения изотермы Лэнгмюра для нахождения взаимосвязи между концентрацией занятых поверхностных состояний N_s и давлением кислорода. По всей видимости, является не постоянным кинетический коэффициент изотермы Лэнгмюра, в результате варьирования вероятности прилипания и диссоциации молекулы газа на поверхности многокомпонентных оксидных наноматериалов кинетический коэффициент изотермы Лэнгмюра не является постоянным. Учет вышеизложенных замечаний в рамках данной математической модели позволит более точно прогнозировать сенсорный отклик вакуумметров с чувствительными элементами на основе $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$, имеющими лабиринтную структуру, что, однако выходит за рамки настоящей работы.

Заключение

Таким образом, разработана математическая модель сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе многокомпонентных оксидных наноматериалов с фрактальной структурой. Показана высокая согласованность предложенной модели и экспериментальных данных по зависимости сопротивления наноматериалов, имеющих структуру сферических агрегатов фрактальной природы, от давления окружающей среды. Подтверждено предопределяющее влияние кислорода, адсорбированного в форме O_2^- , на электропроводность исследуемых наноматериалов, образованных про-

водящими наночастицами из диоксида олова и непроводящими из диоксида кремния. Продемонстрирована качественная применимость использования разработанной модели для описания сенсорного отклика вакуумметров с чувствительными элементами на основе $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$, имеющими лабиринтную структуру. Предложены пути ее дальнейшего совершенствования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа „УМНИК“, договор № 6700 ГУ2015), Российского научного фонда (проект № 14-12-00327), РФФИ (проекты № 16-32-00053 мол_а, № 16-33-50104 мол_нр).

Список литературы

- [1] Shilova O.A. // Glass Technol. 2004. N 45. P. 1–3.
- [2] Komolov A.S., Gerasimova N.B., Lazneva E.V., Komolov S.A., Buzin I.Z. // Rus. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. № 5. P. 835–840.
- [3] Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. // J. Non-Crystal. Sol. 2010. Vol. 356. N 37–40. P. 2020–2025.
- [4] Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 11. С. 1535–1539.
- [5] Федотова М.П., Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю., Радичевская Н.И., Водянкина О.В. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 8. С. 1539–1543.
- [6] Пронин И.А., Канева Н.В., Боженова А.С., Аверин И.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 176–180.
- [7] Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 11. С. 1094–1112.
- [8] Chang S.-J., Hsueh T.-J., Hsu C.-L., Lin Y.R., Chen I.-C., Huang B.-R. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 095505.
- [9] Liming Wu, FangFang Song, Xuxiong Fang, Zhi-Xin Guo, Liang S. // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 475502.
- [10] Капустянык В.Б., Панасюк М.Р., Турко Б.И., Дубов Ю.Г., Сэркиз Р.Я. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 10. С. 1430–1433.
- [11] Аверин И.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Карманов А.А., Пронин И.А., Теруков Е.И. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 143–147.
- [12] Zheng X.J., Cao X.C., Sun J., Yuan B., Li Q.H., Zhu Z., Zhang Y. // Nanotechnology. 2011. Vol. 22. P. 435501.
- [13] Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 10. С. 1019–1038.
- [14] Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 10. С. 917–941.
- [15] Игошина С.Е., Аверин И.А., Карманов А.А. // Вестн. Рязанского гос. радиотехнического ун-та. 2014. № 48. С. 115–119.
- [16] Pronin I.A., Goryacheva M.V. // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 235. P. 835–840.
- [17] Кисин В.В., Сысов В.В., Ворошилов С.А., Симаков В.В. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 3. С. 314–317.
- [18] Жюльен Р. // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 339–357.
- [19] Автореф. канд. дис. Румянцева М.Н. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова М.: 2009. 328 с.

- [20] *Zima A., Köck A., Maier T.* // *Microelectron. Engineer.* 2010. Vol. 87. P. 1467–1470.
- [21] *Gopel W., Hesse J., Zemel J.N.* (eds). *Sensors and „Start“ Molecular Nanostructures: Component for Future Information Technologies, Sensors.* Weinheim: VCH, 1995. Vol. 8. 295 p.
- [22] Автореф. канд. дис. Сысоев В.В. Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металло-оксидных тонких пленок и наноструктур. Саратов: 2009. 364 с.
- [23] *Fort. A., Mugnaini M., Rocchi S., Serrano-Santos M.B., Vignoli V., Spinicci R.* // *Sensors and Actuators B.* 2007. Vol. 124. P. 245–259.