

УДОСКОНАЛЕННЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ВЗАЄМОДІЇ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ІЗ ПОРУВАТИМИ ПЛІВКАМИ ДЛЯ СЕНСОРІВ ГАЗУ

Максим Когдась

доцент кафедри автоматизації та інформаційних систем

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, вул. Університетська, 20, Кременчук, Полтавська область, Україна, 39600, kogdasmax@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7208-2680

Сергій Притчин

професор кафедри автоматизації та інформаційних систем

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, вул. Університетська, 20, Кременчук, Полтавська область, Україна, 39600, spmywork@ukr.net

ORCID: 0000-0002-9931-1591

Віктор Палагін

професор кафедри автоматизації та інформаційних систем

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, вул. Університетська, 20, Кременчук, Полтавська область, Україна, 39600

ORCID: 0000-0003-3251-368X

В'ячеслав Бойчук

аспірант кафедри автоматизації та інформаційних систем

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, вул. Університетська, 20, Кременчук, Полтавська область, Україна, 39600, vyaches.boych@gmail.com

ORCID: 0000-0003-1607-578X

Вячеслав Ситнік

аспірант кафедри автоматизації та інформаційних систем

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, вул. Університетська, 20, Кременчук, Полтавська область, Україна, 39600

ORCID: 0000-0001-6214-9634

Адсорбційна чутливість поруватого напівпровідника – це його здатність реагувати на зміни в речовинах, адсорбованих на його поверхні. Поруваті напівпровідники особливо чутливі до молекул і атомів, адсорбованих на їхній поверхні, через велику кількість пор у структурі. Адсорбційна чутливість може бути використана для виявлення газів, парів хімічних сполук та інших речовин у навколишньому середовищі. Поруватий кремнієвий зразок має значну величину зміни ємності під час адсорбції парів газу. Дослідження вольт-амперних характеристик показало, що еквівалентна ємність зразка слабо залежить від прикладеної до структури напруги і залежить лише від питомої поверхні матеріалу. У ході виконання даної роботи вдосконалено математичну модель для визначення залежності взаємодії різних газових сумішей із поруватою поверхнею напівпровідників для газових сенсорів, яка залежить від параметрів процесу анодування. Побудовано спрощену еквівалентну електричну схему для зразка поруватого кремнію, що дає змогу проводити визначення основних складників і параметрів, що впливають на адсорбційну чутливість. Визначено вплив поруватості шару на чутливість поглинання. Виявлено, що для збільшення адсорбційної чутливості значення кожного компонента повинні додаватися. Зі збільшенням частоти вимірювання збільшується внесок значення ємнісного компонента. Для зразків з опором 10^9 Ом або вище і значенням ємності 100 пФ за постійного струму і частот вище 10 кГц для поруватого кремнію значення опору є незначними, і адсорбційна чутливість визначається тільки ємнісною компонентою, яка визначається величиною потенціального бар'єра. Адекватність удосконаленої математичної моделі становила 97%, що свідчить про добру узгодженість та коректність підібраних коефіцієнтів.

Ключові слова: модель, поруватий напівпровідник, адсорбція, газ.

Актуальність роботи. Адсорбційна чутливість поруватих напівпровідників відноситься до їхньої здатності реагувати на зміни в адсорбованому на їхній поверхні матеріалі. Поруваті напівпровідники мають велику кількість пор у своїй структурі, що робить їх особливо чутливими до молекулярних або атомарних адсорбатів на їхній поверхні. Адсорбційна чутливість може бути використана для детекції газів, парів, хімічних сполук або інших речовин у навколишньому середовищі.

Адсорбційна чутливість поруватих напівпровідників базується на змінах електричних, оптичних або інших фізичних властивостей матеріалу під впливом адсорбатів. Ці зміни можуть бути виміряні та інтерпретовані для виявлення та ідентифікації адсорбованих речовин.

Поруватий кремній (Por-Si) має значну величину питомої поверхні [1]. Це зумовлює високу хімічну активність матеріалу під час взаємодії з навколишнім газовим середовищем [2]. Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених дослідженням фізичних властивостей поруватого кремнію [3–5], сьогодні все ще залишаються остаточно не встановлені механізми адсорбційної чутливості матеріалу.

Змінюючи технологічні умови виготовлення поруватого кремнію, його електронні параметри можна варіювати в широких межах [6]. Це робить перспективним пошук технологій створення чутливих адсорбційних сенсорів на основі поруватого кремнію.

Відомо, що під час адсорбції на непоруватих і поруватих адсорбентах на різних ділянках адсорбційної ізотерми величина адсорбції газу або пари змінюється по-різному. Наприклад, для непоруватих або мікропоруватих адсорбентів вплив природи і текстури адсорбенту, а також умов проведення експерименту помітніше проявляється у царині низьких відносних тисків, тоді як для великопоруватих його дія відчутна тільки за вищих тисків, близьких до тиску насичення. Характерно, що в царині заповнення моношару зростання адсорбції сповільнюється з підвищенням тиску, утворюючи на ізотермі адсорбції пологий ділянку, величина якого залежить від внутрішньої структури поруватого тіла. За подальшого підвищення тиску кількість адсорбованої речовини збільшується за рахунок полімолекулярної адсорбції, що завершується у випадку поруватих тіл капілярною конденсацією. При цьому характер адсорбційної ізотерми, що відображає внутрішню структуру твердих тіл, дає

можливість визначити ступінь розвитку пір того чи іншого виду, установити структурний тип адсорбенту, величину і природу його питомої поверхні.

Матеріал і результати дослідження. Для отримання шарів поруватого Si використовували Si «Si: Sn – Si: Si». Як підкладка використовувалася сторона $n + -Si: Sn$ товщиною 400 мкм із концентрацією носіїв заряду 10^{18} см^{-3} , на яку наносився шар $n-Si: Si$ товщиною 20 мкм і концентрацією носіїв заряду 10^{16} см^{-3} . Поруваті зразки Si були виготовлені методом імпульсного анодного електрохімічного травлення з параметрами ($T_{off} = 40 \text{ мс}$ і $T_{on} = 100 \text{ мс}$) і силою струму 10 мА. Травлення проводили за кімнатної температури без освітлення у комірці з платиновим електродом і робочою площею 1 см^2 [3]. Для приготування досліджуваних зразків використовували розчин $\text{HF}:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ з додаванням HCl (5:1 за об'ємом) та FeCl_3 (20 мл) відповідно. Поруватість контролювалася за допомогою вагового методу та методу фотолюмінесценції.

У мікропорах через близькість стінок пор потенціал взаємодії з адсорбованими молекулами значно більший, ніж у ширших порах, і величина адсорбції за такого відносного тиску відповідно також більша.

У мезопорах відбувається капілярна конденсація, і на ізотермах адсорбції парів спостерігається характерна петля адсорбційно-десорбційного гістерезису змочування поверхні адсорбенту.

Діаметр макропор відповідає тиску близько $p/p_0=1$, тому можливість визначення діаметра макропор залежить від точності вимірювання тисків у цьому діапазоні.

Межа між різними класами не є жорстко визначеною, оскільки вона залежить і від форми пор, від їхньої природи, зокрема від поляризованості молекул адсорбату. Так, найбільший розмір пор (i , відповідно, найбільше p/p_0), за якого ще спостерігається збільшення адсорбції, тобто верхня межа розмірів макропор для різних адсорбтивів може бути різною. Часто характерне для макропор зростання потенціалу взаємодії i , як наслідок, зростання адсорбції припиняються за такого відносного тиску (i відповідного розміру пір), який ще не досягає p/p_0 початку петлі гістерезису. Тому останніми роками, за уточненими даними [7], мікропори заведено поділяти на дуже вузькі – так звані ультрамікропори з діаметром (1.2+1.4 нм), для яких характерний ефект зростання адсорбції, та супермікропори (від 1.2+1.4 нм до 3.0+3.2 нм), що перебувають

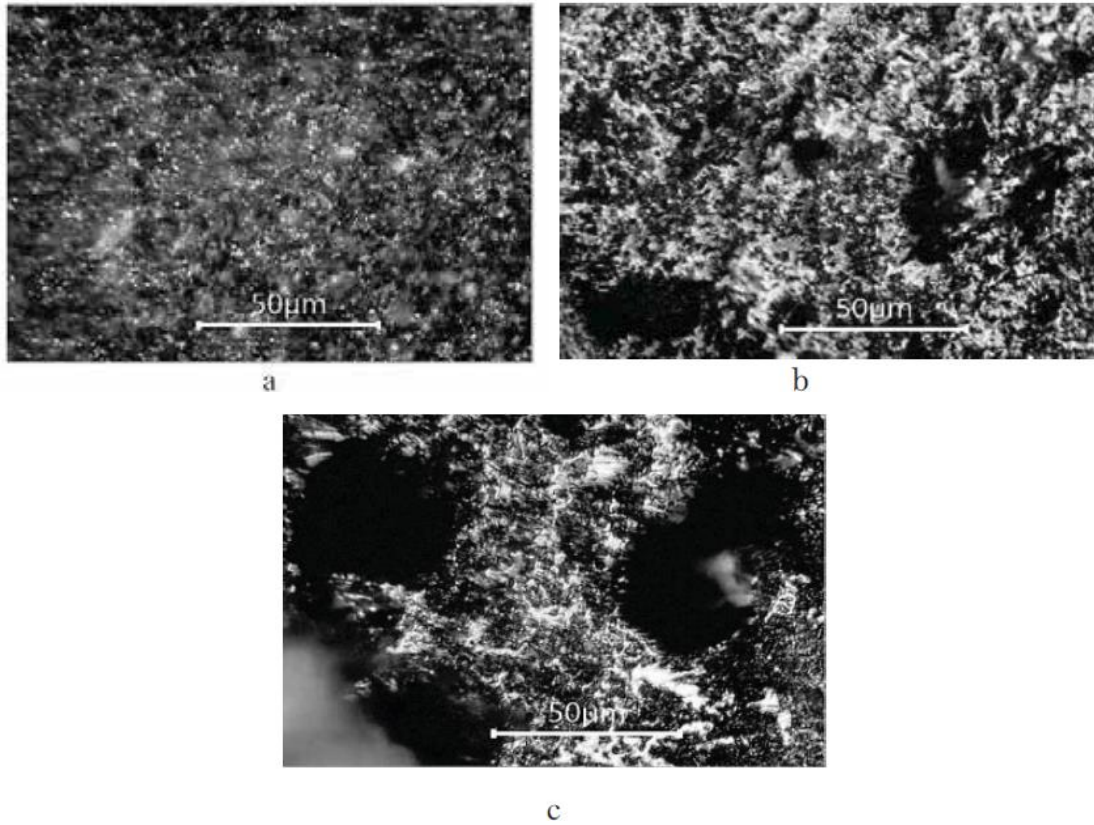


Рис. 1. Варіанти поруватого кремнію з різною поруватістю а – 30%, б – 50%, с – 70%

в інтервалі між ультрамікропорами та мезопорами. Межі лінійних розмірів мезопор знаходяться в інтервалі від 3.0+3.2 нм до 100+200 нм, що відповідає межі застосовності рівняння капілярної конденсації Томсона – Кельвіна.

Розглянута класифікація [8] відображає характер кооперативної поведінки адсорбата в обмежених об'ємах поруватих систем. За наявності далекодіючого внеску в потенціал взаємодії «адсорбат – стінка» ці області відповідно збільшуються пропорційно радіусу потенціалу взаємодії між молекулами адсорбату.

Частина ізотерми, що відповідає вищим тискам, дає відомості про структуру пор твердого тіла, оскільки в області тисків проявляється явище капілярної конденсації, зумовлене адсорбційно-десорбційним гістерезисом змочування [9–11]. Це явище описується рівнянням Томсона – Кельвіна:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-2\sigma_{\text{пл}} V_m}{RT r}\right), \quad (1)$$

де $P_0 = P_{0,0}$ – рівноважний тиск пари над плоскою поверхнею рідини за тем. температури T . Тут знак (-) відноситься до фаз із увігнутою поверхнею (увігнутий меніск).

Його часто записують у вигляді

$$\ln \frac{P_{r,\text{пл}}}{P_{0,\text{пл}}} = \frac{2\sigma_{\text{плж}} V_{\text{ж}}}{RT r}, \quad (2)$$

де $\frac{P_{r,\text{пл}}}{P_{0,\text{пл}}}$ – відносний тиск пари, що перебуває

у рівновазі з меніском, який має радіус кривизни r ; σ і V_m – поверхневий натяг і молярний об'єм рідкого адсорбтиву відповідно (з індексами «пл» і «ж» відносяться відповідно до пари й рідини, з індексом «r» – до викривленої та індексом «0» – до плоскої межі розділу).

Із формули (1) випливає, що тиск пари зменшується зі зменшенням радіуса пор. Унаслідок цього дрібніші пори заповнюються раніше, ніж більші, а величина сорбції за кожного рівноважного тиску функціонально залежатиме від об'єму пор певного радіусу, що міститься в одиниці маси адсорбенту.

Характерною особливістю процесу заповнення пор, або капілярної конденсації, є наявність петлі гістерезису на ізотермах адсорбції. При цьому адсорбційна гілка петлі гістерезису зумовлена полімолекулярною адсорбцією і капілярною конденсацією, тоді як десорбційна гілка виражає лише капілярну конденсацію.

сацію. Унаслідок цього десорбційна гілка ізотерми і ширина петлі гістерезису слугують вираженням структури поруватого тіла, відображенням розміру і певною мірою форми пор. Так, для твердих тіл із малими порами гістерезисні петлі надзвичайно вузькі, і, навпаки, розширення гістерезисних петель свідчить про наявність більших пор.

Ми пояснюємо такий зв'язок тим, що в першому випадку адсорбційні шари заповнюють пори без участі капілярних сил, унаслідок чого процес адсорбції та десорбції зумовлений одними й тими самими силами, у другому – конденсація та випаровування відбуваються з частин поверхні, які мають різні значення адсорбційного потенціалу, а отже, зумовлені різними силами.

У системах із дуже великими порами, у яких практично відсутня капілярна конденсація, спостерігається зворотна картина [9], що супроводжується не лише звуженням петлі гістерезису, а й зникненням її. Інакше кажучи, межею великих пор є повна відсутність пор узагалі і наближення системи за всіма характеристиками до властивостей непоруватих речовин.

Таким чином, шляхом простого розгляду адсорбційно-десорбційних ізотерм можна отримати правильне уявлення про розподіл пор за розмірами. Більш точну характеристику про структуру високодисперсних тіл і розподіл пір за розмірами дає теорія капілярної конденсації, ґрунтуючись на висновках якої можна за ізотермами сорбції отримати структурну криву адсорбенту. Для цього, як буде показано нижче, за рівнянням Томсона обчислюють радіуси пор,

що відповідають кожному значенню p/p_0 , і графічно виражають залежність об'єму адсорбційної речовини в рідкому стані як функцію радіусів капілярів. Найбільш наочно характер структури виявляється на диференціально-структурних кривих.

У зв'язку із цим цікаво зазначити, що дотепер, незважаючи на велику кількість праць, присвячених вивченню структури адсорбентів, у літературі немає єдиної думки щодо питання про вибір гілок гістерезисної петлі для розрахунку радіусів пор і кривих розподілу.

Одні дослідники оцінку розміру пор проводять за сорбційною гілкою ізотерми, інші – за адсорбційною, і, нарешті, відомі випадки, коли деякі автори для визначення найвірогідніших радіусів пор користувалися обома гілками гістерезисної петлі, не надаючи переваги ні тій, ні іншій.

Відсутність єдиного підходу в методі розрахунку структури адсорбентів значно ускладнює порівняння літературних даних, отриманих різними авторами.

Розглянемо поруватий напівпровідник – кремній, отриманий методом анодного електрохімічного травлення. Як було встановлено [11], пори в Por-Si являють собою порожнисті циліндри в структурі кремнію, паралельні одна одній і перпендикулярні до поверхні. Опір між контактами А і В (рис. 2а) у схемі вимірювань на постійному струмі можна замінити еквівалентним опором $R = (R_1^{-1} + (2R_2 + 2R_3)^{-1})^{-1}$. На змінному струмі вимірювань еквівалентна ємність структури С у сендвіч-режимі (вимірювання між контактами А і С) приблизно дорівнює ємності С2, а в пла-

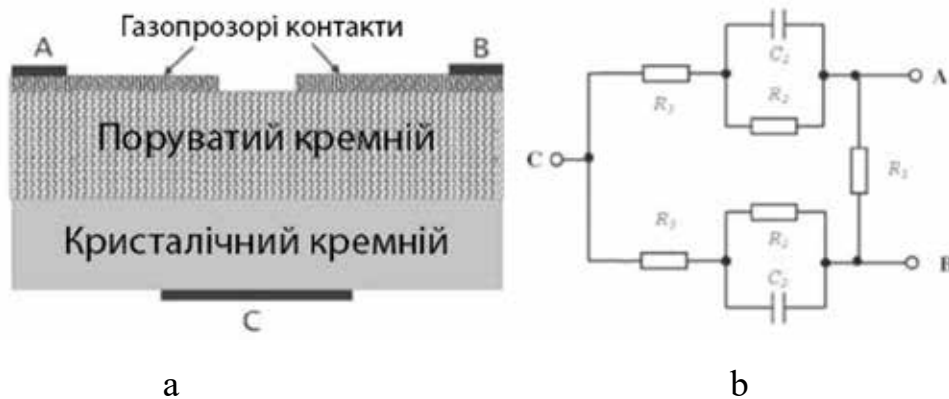


Рис. 2. Структура зразка поруватого кремнію, сформованого на кристалічному кремнії, з електричними тонкоплівковими газопрозорими контактами з алюмінію до поруватого кремнію (А, В) та електричним контактом з алюмінію до кристалічного кремнію © (а) і спрощена еквівалентна електрична схема цього зразка поруватого кремнію (б)

нарному режимі вимірювань (вимірювання між контактами А і В) дорівнює $C2/2$. Імпеданс еквівалентного RC ланцюжка структури поруватого кремнію $Z = (\omega^2 C^2 + R^{-2})^{-0.5}$.

Визначимо величину адсорбційної чутливості імпедансу структур макропоруватого кремнію у вигляді

$$\beta_Z = Z^2 (\omega^2 C^2 \beta_C + R^{-2} \beta_R), \quad (3)$$

де β_C, β_R – величини АЧ ємності та опору структури. Опір кристалічного кремнію $R3$ (використовували високопровідні підкладки кремнію) набагато менший за опір поруватого кремнію $R1, R2$, і його значенням у багатьох випадках можна знехтувати [11]. Тоді, оскільки $R = (1/R1 + 1/2R2)^{-1}$, АЧ дорівнюватиме

$$\begin{aligned} \beta_R &= \frac{1}{R} \frac{dR}{dp} = - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_2} \right) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_2} \right)^{-2} \times \\ &\times \left(- \frac{1}{R_1^2} \frac{dR_1}{dp} - \frac{1}{(2R_2)^2} \frac{dR_2}{dp} \right) = \\ &= \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_2} \right)^{-1} \left(\frac{\beta_{R1}}{R_1} + \frac{\beta_{R2}}{2R_2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Опір $R1$ являє собою опір уздовж поверхні поруватого матеріалу. Розглянемо спрощену схему макропоруватого кремнію, уважаючи пори рівномірно розподіленими по поверхні між електричними контактами (рис. 2).

Величину β_n у разі збереження кристалічних властивостей поверхні поруватого кремнію можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{1}{n} \frac{dn}{dy_s} \frac{dy_s}{dp} = \frac{ds}{n_0 \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}} \times \\ &\times \frac{d \left((ds)^{-1} n_0 \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\} \right) dy_s}{dy_s} \frac{dy_s}{dc} = \frac{dy_s}{dc} \end{aligned} \quad (5)$$

Із (5) випливає, що адсорбційна чутливість (АЧ) визначається тільки поверхневими властивостями матеріалу і не залежить від геометрії та властивостей об'єму. Величина dy_s/dp аналогічна наведеній у формулі [8].

За сильної гідрогенезації приповерхневого шару поруватого кремнію концентрація вільних електронів n дорівнює:

$$n = \frac{1}{ds} n_0 \left\{ \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right\} \quad (6)$$

Тоді величину АЧ можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{1}{n} \frac{dn}{dy_s} \frac{dy_s}{dp} = \frac{ds}{n_0 \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}} \times \\ &\times \frac{d \left((ds)^{-1} n_0 \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\} \right)}{dy_s} = \\ &= \frac{1}{\{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}} \frac{d \left[G_1^{-1} + G_2^{-1} \right] dy_s}{dy_s dc} \end{aligned} \quad (7)$$

З аналізу формули (7) випливає, що АЧ не залежить від товщини шару d і концентрації вільних електронів за відсутності вигину зон на поверхні по. Абсолютна величина чутливості β_n для донорного газу завжди позитивна для кремнію n -типу. За збільшення концентрації молекул донорного газу на поверхні зростає розмір області підвищеної електронної провідності поблизу пори. За зменшення величини міжпорової відстані $\zeta = (1/2)$ -го збільшується вплив приповерхневої області пори на електропровідність напівпровідника. У цьому разі має зростати адсорбційна чутливість.

Зростання концентрації адсорбованого донорного газу призводить до звуження каналу діркової провідності (рис. 3а). За певних умов (насамперед для випадку малих значень міжпорової відстані ζ) може відбуватися з'єднання зон електронної провідності в кремнії p -типу з утворенням інверсійного каналу (рис. 3б) [10]. У такому разі знак АЧ буде позитивним.

Поверхня поруватого кремнію є сильно розсіювальною для носіїв заряду [5]. Величина рухливості визначається виразом

$$\mu_n = \mu_{n0} \left\{ 1 + b / [ey_{s0} / kTE_s] \right\}, \quad (8)$$

де μ_{n0} – рухливість в об'ємі шару, параметри b, E_s визначають область просторового заряду. Тоді величина складової компоненти АЧ β_μ становитиме:

$$\begin{aligned} \beta_\mu &= \mu_n^{-1} d\mu_n / dp = \left[\mu_{n0} \left\{ 1 + b / [ey_{s0} / kTE_s] \right\} \right]^{-1} \times \\ &\times d \left[\mu_{n0} \left\{ 1 + b / [ey_{s0} / kTE_s] \right\} \right] / dy_{s0} \cdot dy_{s0} / dc = \\ &= \left\{ 1 + b / [ey_{s0} / kTE_s] \right\}^{-1} \left\{ -b / [ey_{s0}^2 / kTE_s] \right\} dy_{s0} / dc \end{aligned} \quad (9)$$

Знак адсорбційної чутливості β_μ негативний незалежно від типу провідності поруватого кремнію. Зі зростанням концентрації адсорбованих молекул аміаку на поверхні відбувається зменшення рухливості внаслідок збільшення розсіювання носіїв поверхнею поруватого кремнію [5]. Виняток становить випадок значень параметра r ,

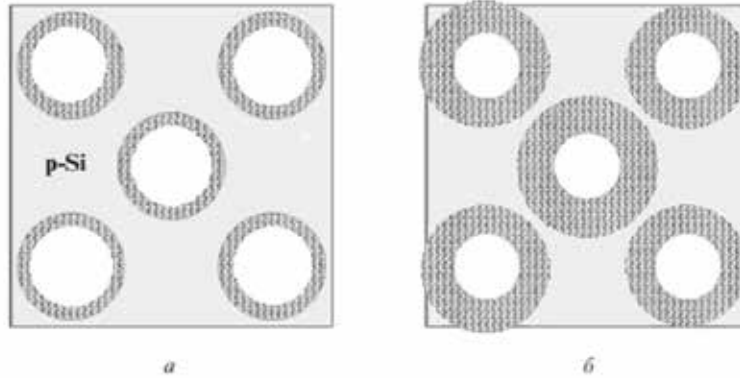


Рис. 3. Формування (а) і злиття (б) зон підвищеної електронної провідності ділянок навколо пор (інверсія провідності) під час адсорбції донорного газу в поруватому кремнії р-типу

близьких до 1, за значень поверхневого потенціалу близьких до нуля [7].

Оскільки величини β_p і β_m підсумовуються під час визначення β_{R0} , то абсолютна величина АЧ залежатиме від величин і знаків цих компонент. Для збільшення АЧ необхідно, щоб β_p і β_m мали однаковий знак. Це реалізується в разі збіднення поверхні основними носіями струму і під час утворення інверсійного каналу у високолегованих зразках із відстанню між порами, близькою до довжини вільного пробігу носіїв струму.

В інших випадках АЧ визначатиметься різницею β_p і β_m . Знак АЧ залежить від більшої за модулем величини. За значних відстаней між порами провідність слабо залежатиме від протікання адсорбційно-десорбційних процесів. У разі наближення до нуля параметра ζ у зразках із гідрогенезізованою приповерхневою областю має спостерігатися різкий підйом АЧ. За збереження кристалічних властивостей поверхні АЧ залежить від параметрів поверхні поруватого кремнію. Найбільшої величини АЧ досягає в області значень поверхневого потенціалу, близьких до нуля.

Особливий інтерес викликає випадок інверсійної провідності за значень параметра ζ , за яких відбувається перекривання зон інверсії (рис. 3б). При цьому можуть відбуватися значні зміни провідності зразка від високопровідного до ізолюючого стану. У цьому разі знаки компонент АЧ збігаються.

У сендвіч-режимі при газопрозорих електродах струм тече через опір R_2 (рис. 2). Якщо вважати, що пори розташовані рівномірно по поверхні Por-Si, то можна показати, що АЧ визначається властивостями однієї комірки. Так само як і в попередньому випадку, викривлення зон призведе до різних значень концентрації та рухливості носіїв у приповерхневій зоні пори.

Опір R_2 поруватого кремнію дорівнює опорі гі численних ниток кристалічного кремнію, включених паралельно.

Опір R_2 складається з паралельно включених опорів r_i і його значення дорівнює

$$R_2 = \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \right)^{-1} \quad (10)$$

Загалом розрахунок АЧ β_{R2} є складним завданням. Для однорідних структур поруватого кремнію, у яких для всіх зрізів концентрація і рухливість носіїв приблизно однакові за всіх значень z каналу площею $s(z) = \text{const}$, АЧ визначається параметрами однієї нитки. У цьому разі величина АЧ визначається виразом

$$\beta_{R2} = \frac{1}{R_2} \frac{dR_2}{dp} = \frac{1}{r_i} \frac{dr_i}{dp} = -\frac{1}{G} \cdot \frac{dG}{dy_{s0}} \cdot \frac{dy_{s0}}{dp} \quad (11)$$

За зменшення перерізу нитки похідна dG/dy_{s0} в (11) зростає внаслідок збільшення внеску поверхневої провідності під час адсорбції на поверхні поруватого кремнію, що призводить до збільшення АЧ за однакових інших умов. Окрім цього, параметр β_{R2} (формула 11) визначається величиною dy_{s0}/dp , максимальне значення якої залежить від значення поверхневого потенціалу, енергії зв'язку та концентрації адсорбату на поверхні.

Рухливість носіїв заряду також визначається значенням поверхневого вигину зон на поверхні поруваті структури. Найбільші зміни рухливості мають спостерігатися безпосередньо біля поверхні пори. За зменшення товщини нитки до значень L_b буде збільшуватися модуляція рухливості зі зростанням позитивних значень y_s і збільшенням параметра r [9].

Зразки поруватого кремнію мають значну величину ємності, яка під час адсорбції парів газів змінюється в десятки разів. Вивчення вольт-фарадних характеристик показало, що еквівалентна ємність зразків слабо залежить від напруги, прикладеної до структури. Це свідчить про те, що фізична природа ємності не пов'язана з наявністю діодних структур. Величина ємності збільшується за зростання значення питомої поверхні матеріалу.

Для простоти міркувань розглянемо випадок рівномірного розподілу пор по поверхні. Тоді ємності від кожної комірки будуть включені паралельно, і сумарна ємність C становитиме

$$C = \sum_i \sum_j (C_{1ij} + C_{2ij}) = mn(C_1 + C_2), \quad (12)$$

де m, n – число пор, які перебувають уздовж по довжині і поперек по ширині між електродами, C_1, C_2 – ємності осередків у зонах 2 і 3, ємністю зони 1 нехтуємо через її малу величину.

Тоді величина ємнісної компоненти АЧ дорівнюватиме:

$$\beta_C = \frac{1}{C} \frac{dC}{dp} = \frac{1}{mn(C_1 + C_2)} \frac{d[mn(C_1 + C_2)]}{dc} = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{d(C_1 + C_2)}{dc} \quad (13)$$

Таким чином, величина АЧ визначається властивостями комірки, сформованої у поруватій структурі, і залишається незмінною. У результаті протікання адсорбційно-десорбційних процесів відбувається зміна ємності C за рахунок переважно зміни параметрів області просторового заряду, а величина C_0 залишається незмінною.

На рис. 4 представлено результати чисельних розрахунків параметрів $\beta_{R1}, \beta_{R2}, \beta_C$ за однакового значення dy_s/dp залежно від параметра $r/l = (c/\pi)^{0.5}$, де c – середня поруватість зразка. Зі зростанням r/l має місце збільшення $\beta_{R1}, \beta_{R2}, \beta_C$ і, як наслідок, збільшення АЧ за однакових інших

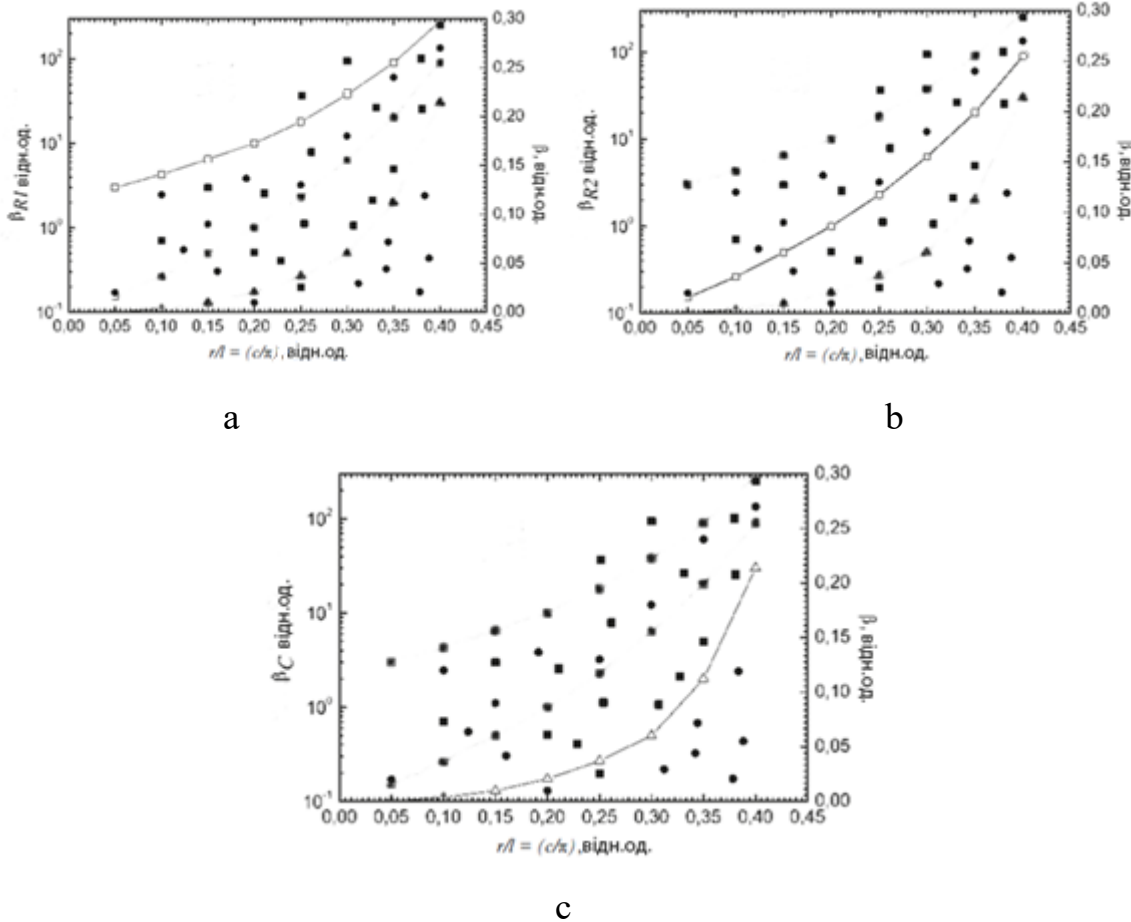


Рис. 4. Розрахункові залежності $\beta_{R1}, \beta_{R2}, \beta_C$ (а, б, с відповідно) та експериментальні значення адсорбційної чутливості на постійному струмі (точки-квадрати) і змінному струмі (точки-кружки) вимірювань залежно від параметра $r/l = (c/\pi)^{0.5}$, де c – середня поруватість зразка

умов. Експериментальні значення АЧ мають більше значення за зростання середньої поруватості зразків (точки на рис. 4а).

Для збільшення АЧ необхідно, щоб величини компонент адсорбційних чутливостей склалися. Зі зростанням частоти вимірювань внесок величини β_C зростає. За величин опору поруватого кремнію на постійному струмі понад 10^9 Ом у зразках зі значенням ємності понад 100 пФ величиною β_R на частотах понад 10 кГц можна нехтувати, а величина АЧ визначатиметься внеском лише β_C . Це реально вивчається у високопоруватих окислених структурах Por-Si ($c > 56\%$). Навпаки, у зразках із середньою поруватістю (менш як 25%) за високої провідності кристалічного кремнію основний внесок робитиме величина β_R . Із розглянутих формул АЧ для поруватого кремнію випливає, що величина β_C має від'ємний знак у всіх випадках під час адсорбції парів аміаку, крім випадку, коли параметр r близький до одиниці.

Знак величини β_R залежить від типу провідності шару поруватого кремнію. На підкладках кремнію n-типу знак АЧ має бути позитивним у разі адсорбції донорних молекул води й аміаку. Якщо механізм модуляції провідності пов'язаний зі зміною провідності р-каналу, то знак АЧ негативний.

Оскільки величина імпедансу залежить від частоти вимірювань, то збільшення ω призведе до зростання внеску β_C . За різних знаків β_R і β_C на певній частоті може виконуватися умова:

$$\beta_Z = \omega^2 C^2 \beta_C - R^2 \beta_R = 0 \quad (14)$$

У цьому разі не повинен спостерігатися відгук величини імпедансу Z на адсорбцію, хоча окремо абсолютні величини β_R і β_C можуть бути значними.

Як впливає з досліджень морфології поверхні поруватого кремнію (рис. 4), на кристалах n-типу формується Por-Si з великими порами. Величина

ємності таких структур незначна і становить кілька десятків пікофарад.

Для оцінки адекватності вдосконаленої моделі ми виконали порівняння експериментальних даних, отриманих різними авторами [1; 11], з отриманими нами розрахунковими даними. Результати наведено в табл. 1.

Зіставлення розрахованих значень з отриманими експериментальними даними для адсорбційної чутливості показує гарний збіг між розрахунковими та експериментальними даними. Відхилення між розрахунковими та експериментальними даними не перевищує 2,7%.

Висновки. Удосконалено математичну модель, за допомогою якої визначається залежність взаємодії газових сумішей із поруватою поверхнею поруватих напівпровідників для сенсорів газу залежно від параметрів процесу анодування.

Побудовано спрощену еквівалентну електричну схему зразка поруватого кремнію, що дало змогу визначити основні компоненти та параметри, які впливають на адсорбційну чутливість.

Визначено вплив поруватості плівки на адсорбційну чутливість. Виявлено, що для збільшення адсорбційної чутливості значення кожного компонента слід додавати. Зі збільшенням частоти вимірювання зростає внесок ємнісного компонента. Для зразків зі значенням опору 10^9 Ω або більше і значенням ємності 100 пФ, за постійного струму і на частотах вище 10 кГц для поруватого кремнію значення опору є незначним і адсорбційна чутливість визначається тільки ємнісним складником, який визначається значенням потенційного бар'єра.

Адекватність удосконаленої моделі становила 97%, що свідчить про гарний збіг та правильність вибраних коефіцієнтів.

Отримані результати дають змогу зробити висновок про доцільність використання поруватих напівпровідників як сенсорів газів.

Таблиця 1

Експериментальні та розраховані значення адсорбційної чутливості для структур із різною поруватістю

Поруватість, %	Розрахована адсорбційна чутливість, відн. Один / ppm	Експериментальна адсорбційна чутливість, відн. Один / ppm [1]	Експериментальна адсорбційна чутливість, відн. Один / ppm [11]
20	0.05	0.06	0.65
30	0.1	0.11	0.09
40	0.32	0.31	0.34
50	0.28	0.27	0.25
60	0.2	0.18	0.21
70	0.1	0.12	0.1

ЛІТЕРАТУРА

1. Korotcenkov G., Cho B.K. Porous semiconductors: Advanced material for gas sensor applications. *Crit. Rev. Sol. St. Mater.* 2010. P. 1–37.
2. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports.* 2000. V. 38. P. 1–126.
3. Когдась М.Г., Оксанич А.П., Холод О.Г., Притчин С.Е. Удосконалення методу створення контактів з бар'єром Шоттки до porous GaAs. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського.* 2018. Т. 29(68). № 6. Ч. 2. С. 228–234.
4. Betty C.A., Lal R., Sharma D.K., Yakhmi J.V., Mittal J.P. Macroporous silicon based capacitive affinity sensors fabrication and electrochemical studies. *Sensors and Actuators.* 2004. В 97. P. 334–343.
5. Salehi A., Kalantari D.J., Goshtasbi A. Rapid response of Au/Porous-GaAs humidity sensor at room temperature. *Proceedings of Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices.* 2006. P. 125–128.
6. Монастирський Л., Яремик Р., Оленич І., Парандій П. Багатоелементні сенсорні системи на основі поруватого кремнію. *Вісник Львівського університету. Серія «Фізична».* 2011. Вип. 46. С. 189–195.
7. Вашпанов Ю.А., Сминтина В.А. Адсорбційна чутливість пористого кремнію. Огляд. *Вісник Одеського університету. Серія «Фізико-математичні науки».* 2001. Т. 67. Вип. 3. С. 116–133.
8. Оксанич А., Когдась М., Холод О., Машченко М. Розробка високочутливих датчиків водню на базі діодів Шоттки, виготовлених із нанорозмірних шарів n-GaAs. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського.* 2018. Вип. 2(109). С. 9–14.
9. Rittersma Z.M. A novel surface micromachined capacitive porous silicon humidity sensor. *Sensors and Actuator.* 2000. В 68. P. 210–217.
10. Vashpanov Yu.A. Electrical properties of porous silicon under illumination and adsorption. *ICSFS-11, Marseille, France.* 2002. FR. A11. O.
11. Popovic R.S. Metal-n-type semiconductor ohmic contact with a shallow N⁺ surface layer. *Solid. State. Electron.* 2008. V. 21. P. 1133–1138.

IMPROVEMENT OF MATHEMATICAL MODEL OF INTERACTION OF GAS MIXTURES WITH POROUS LAYERS FOR GAS SENSORS

Maksym Kogdas

Associate Professor at the Department of Automation and Information Systems

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, 20 University str., Kremenchuk, Poltava region, Ukraine, 39600, kogdasmax@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7208-2680

Sergiy Prytchyn

Professor at the Department of Automation and Information Systems

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, 20 University str., Kremenchuk, Poltava region, Ukraine, 39600, spmywork@ukr.net

ORCID: 0000-0002-9931-1591

Viktor Palahin

Professor at the Department of Automation and Information Systems

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, 20 University str., Kremenchuk, Poltava region, Ukraine, 39600

ORCID: 0000-0003-3251-368X

Viacheslav Boichuk

Postgraduate Student at the Department of Automation and Information Systems

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, 20 University str., Kremenchuk, Poltava region, Ukraine, 39600, vyaches.boych@gmail.com

ORCID: 0000-0003-1607-578X

Viacheslav Sytnik

Postgraduate Student at the Department of Automation and Information Systems

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, 20 University str., Kremenchuk, Poltava region, Ukraine, 39600

ORCID: 0000-0001-6214-9634

Purpose. The purpose of this study was to investigate the adsorption sensitivity of porous semiconductors, specifically focusing on their response to changes in substances adsorbed on their surface.

Methodology. Porous semiconductors, notably porous silicon, were examined for their ability to detect gases, vapors of chemical compounds, and other substances in the environment. The study involved analyzing the volt-ampere characteristics of the porous silicon sample and determining the dependence of interaction with various gas mixtures. A mathematical model was developed, considering the parameters of the anodizing process, to enhance the understanding of gas-surface interactions in semiconductor gas sensors.

Originality. This research improved an existing mathematical model to predict the interaction of different gas mixtures with the porous surface of semiconductors. A simplified equivalent electrical circuit for porous silicon samples was constructed to identify the main components influencing adsorption sensitivity. The study also investigated the impact of layer porosity on adsorption sensitivity.

Results. The study revealed that the adsorption sensitivity of porous silicon was significantly influenced by the specific surface area of the material. Samples with certain resistance and capacitance values demonstrated a predominant role of the capacitive component in determining adsorption sensitivity, particularly concerning the potential barrier value.

Practical Value. The findings offer valuable insights into enhancing the adsorption sensitivity of porous semiconductors, particularly porous silicon, for gas sensors. The improved mathematical model and understanding of the capacitive component's role provide practical guidance for the design and optimization of semiconductor gas sensors, contributing to advancements in gas detection technologies.

Key words: model, porous semiconductor, adsorption, gases.

REFERENCES

1. Korotcenkov, G., Cho, B.K. (2010). Porous semiconductors: Advanced material for gas sensor applications. *Crit. Rev. Sol. St. Mater.*, 1–37.
2. Bisi, O., Ossicini, S., Pavesi, L. (2018). Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon-based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38, 1–126.
3. Kogdas, M.G., Oksanych, A.P., Kholod, O.H., Prytchin, S.E. (2018). Udoskonalennia metodu stvorennia kontaktiv z bar'ierom Shottki do porous GaAs [Improvement of the method of creating contacts with Schottky barrier to porous GaAs]. *Vcheni zapysky Tavriyskoho natsionalnoho universytetu imeni V.I. Vernadskoho*, 29 (68) № 6, 228–234. Kyiv: Tavriyskyi nationalnyi universytet imeni V.I. Vernadskoho [in Ukrainian]
4. Betty, C.A., Lal, R., Sharma, D.K., Yakhmi, J.V., Mittal, J.P. (2004). Macroporous silicon based capacitive affinity sensors fabrication and electrochemical studies. *Sensors and Actuators*, 97, 334–343.
5. Salehi, A., Kalantari, D.J., Goshtasbi, A. (2006). Rapid response of Au/Porous-GaAs humidity sensor at room temperature. *Proceedings of Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*, 125–128.
6. Monastyrskyi, L., Yaremyk, R., Olenych, I., Parandii, P. (2011). Bahatoelementni sensorni systemy na osnovi poruvatoho kremniyu [Multielement sensor systems based on porous silicon]. *Visnyk Lvivskoho un-tu. – Fizychna*, 46, 189–195. Lviv: Lvivskyi universytet [in Ukrainian].
7. Vashpanov, Yu.A., Smyntyna, V.A. (2001). Adsorbtsiyna chutlyvist porous kremniya. *Obozor [Adsorption sensitivity of porous silicon. Review.] Visnyk Odeskoho universytetu – «Fiz.-mat. Nauky»*, 3 (67), 116–133. Odesa: Odeskyy universytet [in Ukrainian].
8. Oksanych, A., Kogdas, M., Kholod, O., Mashchenko, M. (2018). Rozrobka vysokochutlyvykh datchykv vodniu na bazi diodiv Shottki, vyhotovlenykh iz nanorozmirnykh shariv n-GaAs [Development of highly sensitive hydrogen sensors based on Schottky diodes made of nano-sized layers of n-GaAs]. *Visnyk Kremenchutskoho natsionalnoho universytetu imeni Mykhayla Ostrohradskoho*, 2 (109), 9–14. Kremenchuk: KrNU [in Ukrainian].
9. Rittersma, Z.M. (2010). A novel surface micromachined capacitive porous silicon humidity sensor. *Sensors and Actuator*, 68, 210–217.
10. Vashpanov, Yu.A. (2002). Electrical properties of porous silicon under illumination and adsorption. *ICSFS-11*, A11. O.
11. Popovic, R.S. (2008). Metal-n-type semiconductor ohmic contact with a shallow N⁺ surface layer. *Solid. State. Electron*, 21, 1133–1138.

Стаття надійшла 16.08.2023