

УДК 621.315.592

## Нестационарная фотопроводимость пористого кремния

Л.С. Монастырский, Б.С. Соколовский, М.Р. Павлык, Е.И. Аксиментьева

*Представлена и численно исследована модель релаксации фотопроводимости пористого кремния, в которой учитывается рекомбинация фотоносителей на поверхности цилиндрических пор при синусоидально модулированном потоке света. Методом конечных элементов рассчитана частотная зависимость фотопроводимости пористого кремния и зависимость частоты модуляции света, при которой переменная составляющая фотопроводимости уменьшается вдвое при увеличении скорости поверхностной рекомбинации, а также при изменении радиуса пор и среднего расстояния между ними.*

PACS: 72.40.+w; 81.05.Rm.

**Ключевые слова:** пористый кремний, сенсоры, фотопроводимость, кинетика фотопроводимости, частота модуляции света.

### Введение

Охрана окружающей среды и рациональное использование ее ресурсов в условиях роста промышленного производства стала одной из актуальнейших проблем современности. Поэтому мониторинг окружающей среды, т.е. регулярные, выполняемые по заданной программе наблюдения экологических условий среды обитания человека и биологических объектов (растений, животных, микроорганизмов и т.д.) необходимы для оценки состояния и определения корректирующих действий в тех случаях, когда целевые показатели экологических условий не достигаются. Загрязненная природная среда может отрицательно воздействовать на людей, промышленные, транспортные, жилищно-коммунальные объекты, сельскохозяйственные угодья, леса, водоемы. Для обеспечения контроля таких объектов разрабатываются микроэлектронные системы детектирования состава воздуха и воды.

На основе полупроводниковых химических сенсоров уже разработаны системы обнаружения природного газа в жилых помещениях и выбросов метана в шахтах, качества некоторых продуктов питания, степени сгорания топлива и выброса CO двигателями автомобилей, запахов алкоголя

и других веществ. Наиболее перспективными являются датчики, изготовленные по микроэлектронной технологии, так как при этом применяются стандартные, хорошо отработанные, высокотехнологичные процессы, вследствие чего достигается воспроизводимость параметров газовых датчиков и уменьшается себестоимость изделий.

Актуальными сегодня являются химические сенсоры на нанокристаллических полупроводниках, в частности, на пористом кремнии (ПК) [1–5]. Известно, что существенное влияние на люминесцентные и оптические свойства пористого кремния оказывает газовая среда, что стимулирует работы по созданию современных фоточувствительных систем детектирования. В отличие от обычных полупроводников, пористый кремний объединяет в себе уникальную комбинацию кристаллической структуры и гигантской внешней поверхности ( $200\text{--}500\text{ м}^2/\text{см}^3$ ), что может значительно усилить эффекты адсорбции. Кроме того, поверхность ПК может селективно изменять свою активность при различного рода обработках и модификациях, например, в органических растворителях, при термоотжиге, под действием света. Среди таких сенсоров особый интерес представляют фоточувствительные структуры ПК, принцип работы которых базируется на эффекте изменения фотопроводимости и ее кинетики при адсорбции газов в условиях освещения сенсора модулированным по интенсивности светом. Для проектирования таких сенсоров необходимо знать зависимости фотопроводимости, её кинетики от типа газовой среды, её концентрации от свойств поверхности пористого кремния — геометрии пор, радиуса пор и среднего расстояния между ними, частоты модуляции интенсивности падающего света. Тот факт, что адсорбция молекул газа приводит к воз-

Монастырский Любомир Степанович, доцент.

Соколовский Богдан Степанович, вед. научн. сотр.

Павлык Михаил Романович, аспирант.

Аксиментьева Елена Игоревна, гл. научн. сотр.

Львовский государственный университет им. Ив. Франко

Украина, 79005, г. Львов, ул. Драгоманова, 50

Тел. (+380 32) 2964623.

E-mail: monastyrsky@electronics.wups.lviv.ua

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2013 г.

© Монастырский Л.С., Соколовский Б.С., Павлык М.Р., Аксиментьева Е.И., 2013

растанию скорости поверхностной рекомбинации фотоносителей, обеспечивает чувствительность ПК как к типу газа, так и к его концентрации.

В представленной работе исследованы особенности кинетики фотопроводимости ПК в условиях адсорбции газа при синусоидально модулированном фотовозбуждении. Выполнены расчеты фотопроводимости от частоты модуляции света для различных параметров пористости, а также определен диапазон частот, при котором фотопроводимость ПК уменьшается вдвое как функция скорости поверхностной рекомбинации фотоносителей. Последняя, в свою очередь, соответствует типу адсорбированного газа и его концентрации.

### Постановка задачи

Рассмотрим пластинку микропористого кремния с параллельно расположенными цилиндрическими порами радиуса  $r_0$ , которые периодически распределены в объеме полупроводника при среднем расстоянии между центрами пор  $2R$  и образуют квадратную решетку в плоскости  $xOy$ , ориентированную перпендикулярно оси цилиндрических пор. При расчетах будем предполагать, что начало координат находится на оси одной из пор. Данный полупроводник, для конкретности,  $p$ -типа проводимости, освещается светом из области фундаментального поглощения, для которого функция генерации фотоносителей  $G$ , т.е. количество фотоносителей, которые генерируются за 1 секунду в единичном объеме, не зависит от координаты. Заметим, что условие однородной генерации фотоносителей фактически выполняется в случае слабого поглощения света.

Генерированные фотоносители рекомбинируют как в объеме полупроводника, так и на поверхностях пор, причем при стационарном освещении устанавливается такое неоднородное пространственное распределение концентрации фотоносителей, при котором обеспечивается баланс между процессами генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Вследствие повышенной рекомбинации носителей на поверхностях пор в полупроводнике устанавливается неоднородное распределение фотоносителей и имеет место биполярная диффузия фотоносителей к порам [6].

После включения синусоидально модулированного освещения, падающего на полупроводник, с течением времени  $t$  происходит изменение пространственного распределения концентрации фотоносителей  $\Delta n(x, y, t)$ , которое можно определить из нестационарного уравнения переноса:

$$\frac{\tau_n}{L_n^2} \frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial y^2} - \frac{\Delta n}{L_n^2} + \frac{\tau_n G (1 + \sin(\omega t))}{L_n^2}, \quad (1)$$

где  $L_n$  — диффузионная длина электронов,  $\tau_n$  — время их жизни,  $\omega$  — частота модуляции света. Отметим, что для макропористого кремния  $L_n \sim 10^{-7}$  м,  $\tau_n \sim 10^{-6}$  с [7].

Уравнение (1) следует дополнить граничными условиями:

$$\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \left[ x \frac{\partial \Delta n}{\partial x} + y \frac{\partial \Delta n}{\partial y} \right] = \frac{S \tau_n}{L_n^2} \Delta n \Big|_{x^2 + y^2 = r_0^2}. \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial x} \Big|_{x = \pm R} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial y} \Big|_{y = \pm R} = 0. \quad (4)$$

Уравнение (2) соответствует рекомбинации фотоносителей на поверхности цилиндрической поры со скоростью поверхностной рекомбинации  $S$ , которая зависит от состояния поверхности пор, в частности, от вида и концентрации адсорбированных молекул газа. Уравнения (3) и (4) следуют из условий симметрии задачи, которые приводят к тому, что на гранях «элементарной ячейки» ( $x = \pm R, y = \pm R$ ) достигаются максимальные значения концентрации фотоносителей.

Начальное условие к уравнению (1) имеет вид:

$$\Delta n(x, y, t) \Big|_{t=0} = 0, \quad (5)$$

На основе координатного распределения концентрации фотоносителей можно рассчитать полное число фотоносителей  $N$  в «элементарной ячейке», приходящееся на единичную толщину пластинки пористого кремния:

$$N = \iint \Delta n(x, y) dx dy,$$

где интегрирование ведется по области с площадью  $A$ , которая представляет собой квадрат со стороной  $2R$ , имеющий в центре круглый вырез радиуса  $r_0$ . Заметим, что полное число фотоносителей  $N$  с точностью до постоянного множителя, зависящего от подвижностей носителей заряда, определяет фотопроводимость пористого кремния.

Задача (1) — (5) решалась численно методом конечных элементов [8], который оказывается особенно эффективным при расчётах систем, имеющих сложную геометрическую конфигурацию. При проведении расчётов использовались следующие безразмерные величины:

$$x^* = \frac{x}{L_n}, \quad y^* = \frac{y}{L_n}, \quad r_0^* = \frac{r_0}{L_n},$$

$$R^* = \frac{R}{L_n}, \quad S^* = \frac{S \tau_n}{L_n},$$

$$N^* = \frac{N}{G \tau_n A}, \quad \omega^* = \omega \tau_n.$$

**Результаты расчётов и их обсуждение**

Расчеты показали, что фотопроводимость, обусловленная синусоидально модулированным потоком света, определяется скоростью поверхностной рекомбинации фотоносителей и может падать на порядок при увеличении  $S^*$  от 0 до 200 для  $r_0^* = 0,1$  для частоты модуляции, близкой к нулю (рис. 1, а). Рост частоты модуляции света приводит к монотонному уменьшению переменной составляющей фотопроводимости. Наибольшая чувствительность фотопроводимости к частоте модуляции наблюдается при ее изменении от 0,01 до 4. Увеличение расстояний между порами в два раза ( $R^* = 1$ ) (рис. 1, б) по сравнению с предыдущим случаем сохраняет характер зависимостей фотосоппротивления от частоты, однако при частоте, близкой к нулю, полная концентрация носителей уменьшается значительно слабее (в 2,5–3 раза).

Расчет зависимостей фотопроводимости от частоты модуляции как функция соотношения расстояния между порами к их радиусу показал монотонное ее уменьшение. При росте соотношения  $R/r_0$  от 5 до 25 фотопроводимость растет в диапазоне 0,3–0,95 для частоты, близкой к нулю, и выходит на насыщение, близкое к 0,05 при частотах

$\omega^* = 18–20$  для больших размеров пор ( $r_0^* = 0,1$ ) (рис. 2, б). При уменьшении радиуса пор в 2 раза ( $r_0^* = 0,05$ ) (рис. 2, а) характер зависимостей сохраняется, но диапазон изменения фотопроводимости как функции частоты расширяется.

На основании проведенных расчетов установлено, что при возрастании скорости поверхностной рекомбинации нелинейно возрастает частота модуляции света, при которой переменная составляющая фотопроводимости уменьшается вдвое ( $\omega_0^*$ ) (рис. 3). Наиболее интенсивно  $\omega_0^*$  изменяется при малых значениях  $S^*$ . Также  $\omega_0^*$  зависит от степени пористости кремния. С уменьшением соотношения  $R/r_0$  (пористости)  $\omega_0^*$  изменяется сильнее.

**Заключение**

Численным методом конечных элементов промоделированы нестационарные процессы релаксации фотопроводимости пористого кремния при синусоидальной модуляции интенсивности падающего света. Рассчитана частотная зависимость фотопроводимости пористого кремния.

Показано, что частота модуляции, при которой значение фотопроводимости уменьшается вдвое, зависит как от концентрации адсорбируемого

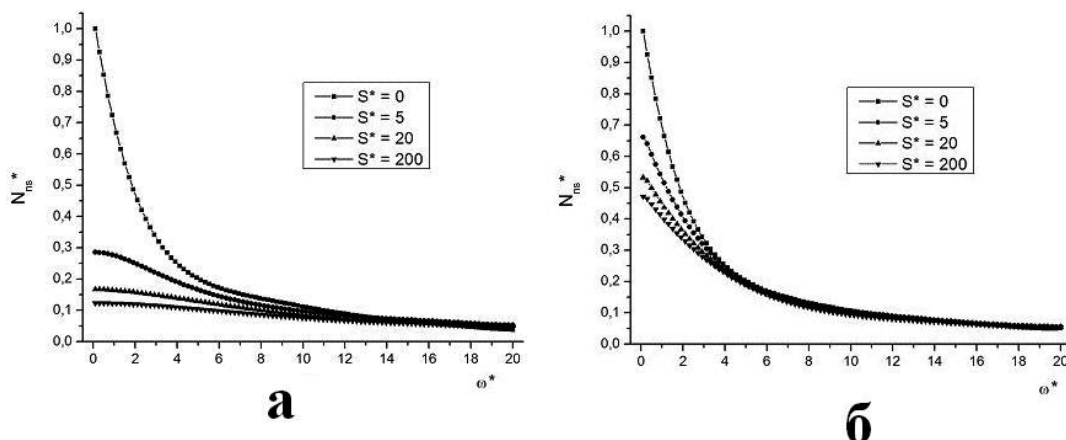


Рис. 1. Зависимости переменной составляющей фотопроводимости ( $N_{ns}^*$ ) от частоты, при  $r_0^* = 0,1$  и различных значениях скорости поверхностной рекомбинации ( $S^*$ ). а)  $R^* = 0,5$ , б)  $R^* = 1$ .

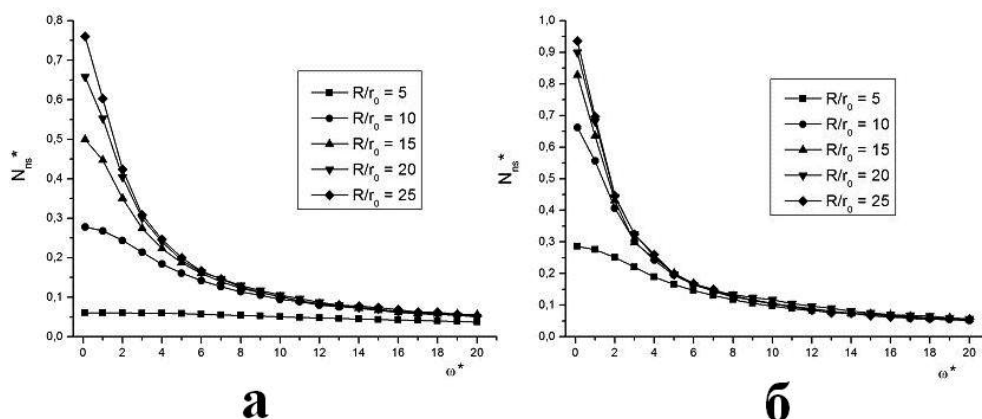


Рис. 2. Зависимости переменной составляющей фотопроводимости ( $N_{ns}^*$ ) от частоты, при  $S^* = 5$  и различных значениях  $R/r_0$  а)  $r_0^* = 0,05$ , б)  $r_0^* = 0,1$ .

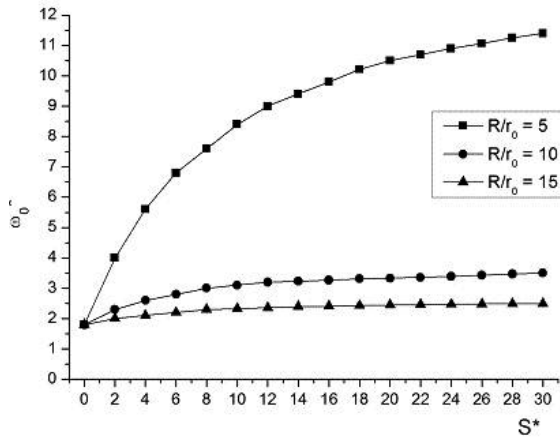


Рис. 3. Зависимости частоты модуляции света, при которой переменная составляющая фотопроводимости уменьшается вдвое ( $\omega_0^*$ ) от  $S^*$ , при различных значениях  $R/r_0$ ,  $r_0^* = 0,1$ .

газа, так и от природы адсорбата через изменение скорости поверхностной рекомбинации.

Полученные частотные зависимости фотопроводимости дают возможность создавать селективные к различным типам газов сенсоры.

Учитывая прямую зависимость скорости поверхностной рекомбинации фотоносителей  $S^*$  от концентрации адсорбированной пористой поверхностью молекул газа, можно, после соответствующей градуировки, использовать параметр

критической частоты  $\omega_0^*$  (уменьшения вдвое значений нестационарной фотопроводимости) для обнаружения исследуемого газа в атмосфере и определения уровня его концентрации. Конструкция такого микроприбора должна содержать импульсный светодиод, фотоприемник из пористого кремния, источник питания и измеритель сигнала.

### Литература

1. Ваитанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. — Одесса: Астропринт, 2005.
2. Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G. et al. // Sensors. 2002. V. 2. No. 3. P.121.
3. Биленко Д. И., Белобровая О. Я., Жарикова Э. А. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. № 7. С. 834.
4. Bratkowski A., Borowski P., Bała W. et al. // Opto-Electronics Review. 2005. V. 13. No. 1. P.35.
5. Kim S.— J., Park J.— Y., Lee S.— H., Yi S.— H. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2000. V. 33. No. 15. P. 1781.
6. Монастырский Л. С., Соколовский Б. С., Васыльшин В. С. // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 73.
7. Simons A. J. Carrier mobility in porous silicon / In: Properties of porous silicon. Ed. by Canham L. — London: INSPEC, 1997.
8. Стренг Г., Фикс Дж. Теория метода конечных элементов. — М.: Мир, 1977.

## Nonstationary photoconductivity of porous silicon

L.S. Monastyrskii, B. S. Sokolovskii, M.P. Pavlyk, and O.I. Aksimentyeva

Ivan Franko National University of Lviv  
50 Dragomanov str, Lviv, 79005, Ukraine  
E-mail: monastyrsky@electronics.wups.lviv.ua

*The model of relaxation of photoconductivity of porous silicon, in which recombination of photocarriers is taken into account on the surface of cylindrical pores at the sinusoidally modulated beam of light, is presented and numerically investigated. By the finite elements method it is calculated frequency dependence of photoconductivity of porous silicon and dependence of the frequency modulation of light in which the variable component of the photoconductivity decreases by half on the surface recombination velocity, as well as on the radius of pores and average distance between them.*

PACS: 72.40.+w; 81.05.Rm.

**Keywords:** porous silicon, sensors, photoconductivity, photoconductivity kinetics, frequency modulation of light.

Bibliography — 8 references

Received September 20, 2013