

**АНАЛІТИЧНІ ТА ЧИСЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ  
ФОТОПРОВІДНОСТІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ**

**Л.С. МОНАСТИРСЬКИЙ, Б.С. СОКОЛОВСЬКИЙ, М.Р. ПАВЛИК**

УДК 621.315.592  
© 2011

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005; e-mail: m.pavlyk@meta.ua)

Представлено результати аналітичного та чисельного розрахунків фотопровідності макропоруватого кремнію зі сферичними і циліндричними порами. Проаналізовано залежність фотопровідності від швидкості поверхневої рекомбінації при різних радіусах пор ( $r_0$ ) та середніх відстанях ( $2R$ ) між ними. Фотопровідність поруватого кремнію зростає при збільшенні відстані між порами і зменшується при зростанні радіуса пор або швидкості поверхневої рекомбінації. Показано, що у випадку малих значень відношень  $R$  до  $r_0$  між результатами аналітичного розрахунку та чисельного моделювання методом скінченних елементів існує суттєва різниця, яку зменшено (до 1%) шляхом введення коректуючого коефіцієнта в аналітичний вираз.

Проблемі фотопровідності поруватого кремнію присвячено багато робіт [5–7], однак детальні розрахунки, які прогнозують залежність фотопровідності від розмірів і геометрії пор в умовах досить інтенсивної рекомбінації фотоносіїв на поверхні пор відсутні. У роботах [8, 9], запропоновано аналітичну модель фотопровідності макропоруватого кремнію, однак її область застосування не була чітко окреслена. Тому в даній роботі ми провели комп'ютерне моделювання фотопровідності макропоруватого кремнію із сферичними і циліндричними порами та встановили можливість використання аналітичного підходу при введенні відповідних коректуючих коефіцієнтів.

**1. Вступ**

У наш час активно досліджують та використовують поруваті матеріали, зокрема поруватий кремній, який залежно від розмірів пор поділяють на мікропоруватий ( $\leq 2$  нм), мезопоруватий (2–50 нм), макропоруватий ( $> 50$  нм). Поруватий кремній має велику ефективну поверхню ( $200 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ), тому адсорбція хімічно активних молекул може привести до значної зміни концентрації носіїв заряду, електропровідності, фотопровідності, люмінесценції. Великий інтерес викликає зміна фотопровідності поруватого кремнію під дією зовнішніх факторів, наприклад, різних газових середовищ, тому такі структури можуть використовуватися як ефективні газові сенсори [1–4]. Для проектування, прогнозування і формування необхідних параметрів таких сенсорів необхідно знати залежність фотопровідності від властивостей поверхні поруватого кремнію, які змінюються під дією газового середовища, середнього діаметра і відстані між порами.

**2. Фотопровідність макропоруватого кремнію із сферичними порами**

Розглянемо модель напівпровідника  $p$ -типу провідності, в якому рівномірно розміщені сферичні пори радіуса  $r_0$ , середня відстань між центрами пор становить  $2R$ . Вважаємо, що на напівпровідник падає світло, яке створює електронно-діркові пари, кількість яких не залежить від координати і в одиниці об'єму дорівнює  $G$ . У результаті сильної рекомбінації фотоносіїв на поверхні пор у напівпровіднику встановлюється неоднорідний розподіл фотоносіїв і відбувається амбіполярна дифузія фотоносіїв до пор. Просторовий розподіл концентрації фотоносіїв  $\Delta n$  для випадку сферичної симетрії в області  $r_0 \leq r \leq R$  описується рівнянням

$$\frac{d^2 \Delta n}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Delta n}{dr} - \frac{\Delta n}{L_n^2} = -\frac{\tau_n G}{L_n^2}, \tag{1}$$

де  $L_n$  – дифузійна довжина електронів,  $\tau_n$  – час життя електронів. Зазначимо, що для макропоруватого

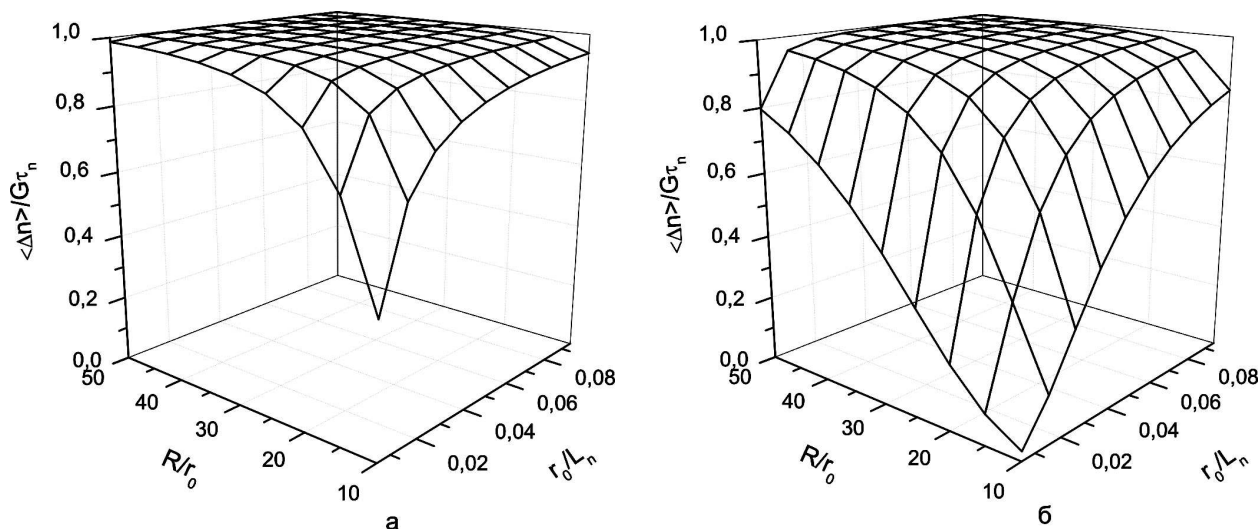


Рис. 1. Залежності фотопровідності від  $R/r_0$  і  $r_0/L_n$  для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації  $S^* = 5$  (а) і  $200$  (б) для поруватого кремнію зі сферичною геометрією пор

кремнію  $L_n \sim 10^{-7}$  м,  $\tau_n \sim 10^{-6}$  с [10]. Рівняння (1) доповнюється двома крайовими умовами, перша з яких описує рекомбінацію носіїв на поверхні пори:

$$\frac{d\Delta n(r_0)}{dr} = \frac{S\tau_n}{L_n^2} \Delta n(r_0), \quad (2)$$

де  $S$  – швидкість поверхневої рекомбінації фотоносіїв, яка залежить від фізико-хімічного стану пори, наприклад, від присутності в порах молекул газу, що можуть змінювати електростатичний потенціал і, як наслідок, швидкість рекомбінації фотоносіїв. Друга крайова умова впливає з того, що посередині між порами концентрація фотоносіїв досягає максимального значення

$$\frac{d\Delta n(R)}{dr} = 0. \quad (3)$$

Аналітичний розв'язок рівняння (1) із крайовими умовами (2) і (3):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n(r^*)}{G\tau_n} = & 1 - \left\{ S^* r_0^* \left[ \left( 1 + \frac{1}{R^*} \right) \exp(r^* - R^*) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left( 1 - \frac{1}{R^*} \right) \exp(-r^* - R^*) \right] \right\} / \\ & / 2r^* \left\{ \left[ \frac{1}{r_0^*} - \frac{1}{R^*} + S^* \right] \cosh(R^* - r_0^*) - \right. \end{aligned}$$

$$\left. - \left[ \frac{1}{r_0^* R^*} - 1 + \frac{S^*}{R^*} \right] \sinh(R^* - r_0^*) \right\}, \quad (4)$$

де

$$R^* = \frac{R}{L_n}, \quad r_0^* = \frac{r_0}{L_n}, \quad r^* = \frac{r}{L_n}, \quad S^* = \frac{S\tau_n}{L_n}$$

є безрозмірними величинами.

Вираз для визначення середньої концентрації фотоносіїв  $\langle \Delta n \rangle$ , яка відповідає фотопровідності поруватого кремнію, має вигляд [8]:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n} = \\ = 1 - \frac{R^{*3}(6 - \pi)(1 - \Delta n(R^*)) + 3\pi r_0^{*2} S^* \Delta n(r_0^*)}{6R^{*3} - \pi r_0^3}. \quad (5) \end{aligned}$$

Методом скінченних елементів [11] було одержано розв'язки рівняння (1) із крайовими умовами (2) і (3) в загальному випадку, коли відсутня сферична симетрія. Ці розв'язки представлено у вигляді графіків залежності фотопровідності поруватого кремнію від радіуса пор і відношення відстані між порами до їх радіуса для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації (рис. 1, а, б).

Фотопровідність поруватого кремнію зростає при збільшенні відстані між порами і зменшується при зростанні радіуса пор або швидкості поверхневої рекомбінації. Результати розрахунків показують, що значення, отримані чисельним методом, є більшими.

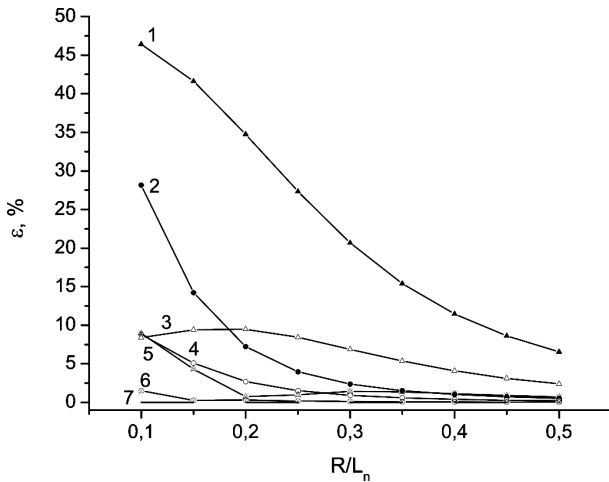


Рис. 2. Залежності відносної різниці  $\epsilon$  ( $\epsilon = ((\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n})_{\text{num}} - (\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n})_{\text{analytic}}) / ((\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n})_{\text{num}})$ ) між результатами фотопровідності, одержаними чисельним і аналітичним методами розрахунку від відстані між порами для різних значень  $S^*$ , для  $r_0^* = 0,01$ . Криві 1, 2 – похибка для виразу (5) при  $S^* = 5$ ,  $S^* = 200$  відповідно; 3, 4 – похибка для виразу (6) при  $S^* = 5$ ,  $S^* = 200$  відповідно; 5, 6 – похибка для виразу (7) з підібраним усередненим  $b = 0,92$  при  $S^* = 5$ ,  $S^* = 200$  відповідно; 7 – похибка для виразу (7) з коефіцієнтом  $b$  для різних значень  $R/L_n$  і  $S^*$

Зі збільшенням відстані між порами різниця між чисельними і аналітичними результатами розрахунків зменшується.

Аналітичний метод відносно чисельного при малих значеннях відстаней між порами дає суттєву похибку 50–60% (рис. 2, криві 1, 2). Для зменшення похибки можна зробити заміну  $R^{**} = R/a$ ,  $a = 0,73$  [8] у виразі для фотопровідності:

$$\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n} = 1 - \frac{R^{*3}(6 - \pi)(1 - \Delta n(R^{**})) + 3\pi r_0^{*2} S^* \Delta n(r_0^*)}{6R^{*3} - \pi r_0^3}. \quad (6)$$

Для розрахунку середньої концентрації фотоносіїв  $\langle \Delta n \rangle$  було вибрано “елементарну комірку” у напівпровіднику, яка є кубом зі стороною  $2R^*$ , і в цій комірниці було розраховано повне число фотоносіїв. Для того, щоб врахувати фотоносії в областях куба поза порою, можна в першому наближенні концентрацію носіїв у цих областях вважати сталою і рівною  $\Delta n(R^{**})$  – концентрації фотоносіїв посередині між порою і вершиною куба. У результаті такої заміни похибка зменшилася до 3–8% (рис. 2, криві 3, 4). Розрахунки показують, що  $\Delta n(R^*)$ , роз-

раховане чисельним методом, перевищує відповідне значення, отримане аналітичним методом. Це пов’язано з тим, що відбувається дрейф фотоносіїв з тих областей “елементарної комірки”, які знаходяться поза порою. Подальше зменшення похибки (до 1%) можна досягнути шляхом введення скоректованих змінних  $R'^* = R^*/b$ ,  $R'^{**} = R^{**}/b$  у виразі (6):

$$\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n} = 1 - \frac{R'^{*3}(6 - \pi)(1 - \Delta n(R'^{**})) + 3\pi r_0^{*2} S^* \Delta n(r_0^*)}{6R'^{*3} - \pi r_0^3}. \quad (7)$$

Коефіцієнт  $b$  підбираємо так, щоб похибка була меншою від 1% (рис. 2, крива 7) для різних значень відстаней між порами  $R^*$  і швидкостей поверхневої рекомбінації  $S^*$ . Використовуючи діапазон значень коефіцієнта  $b$ , було підібране його усереднене значення, яке дорівнює 0,92, і для виразу (7) при цьому значенні  $b$  було визначено похибку, яка не перевищує 1–2% (рис. 2, криві 5, 6).

### 3. Фотопровідність макropоруватого кремнію із циліндричними порами

Розглянемо тепер модель поруватого напівпровідника одиначної товщини з паралельно розташованими циліндричними порами радіуса  $r_0$ , які рівномірно розміщені в об’ємі напівпровідника при середній відстані між центрами пор  $2R$ . Вважаємо, що задача має циліндричну симетрію, просторовий розподіл концентрації фотоносіїв  $\Delta n$  відповідає такому диференціальному рівнянню:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\Delta n}{dr} \right) - \frac{\Delta n}{L_n^2} = -\frac{\tau_n G}{L_n^2}. \quad (8)$$

Рівняння (8) доповнюється крайовими умовами – (2) і (3). Аналітичний розв’язок рівняння (8) із крайовими умовами (2) і (3) отримано нами у [9]:

$$\frac{\Delta n(r^*)}{G\tau_n} = 1 - \frac{S^*[I_1(R^*)K_0(r^*) + K_1(R^*)I_0(r^*)]}{I_1(R^*)[K_1(r_0^*) + S^*K_0(r_0^*)] - K_1(R^*)[I_1(r_0^*) - S^*I_0(r_0^*)]}, \quad (9)$$

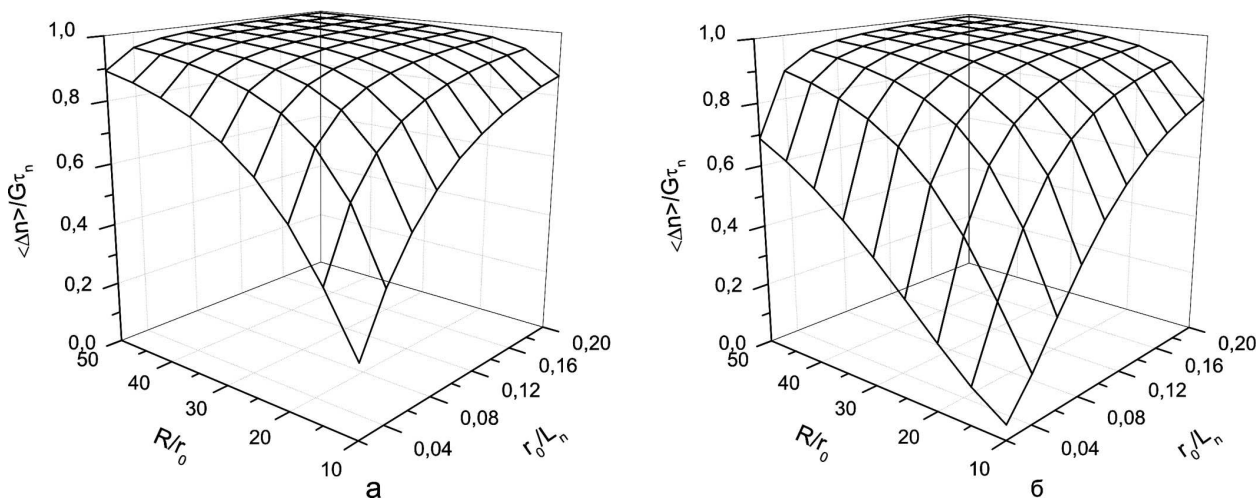


Рис. 3. Залежності фотопровідності від  $R/r_0$  і  $r_0/L_n$  для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації  $S^* = 5$  (а) і  $200$  (б) для поруватого кремнію з циліндричною геометрією пор

де  $I_n$ ,  $K_n$  – функції Бесселя [12] уявного аргументу порядку  $n$ . Вираз для визначення середньої концентрації  $\langle \Delta n \rangle$ , яка відповідає фотопровідності поруватого кремнію, має вигляд

$$\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n} = 1 - \frac{1}{4R^{*2} - \pi r_0^{*2}} \times \left\{ \frac{2\pi r_0^* S^* \Delta n(r_0^*)}{G\tau_n} + R^{*2}(4 - \pi) \left[ 1 - \frac{\Delta n(R^*)}{G\tau_n} \right] \right\}. \quad (10)$$

Методом скінченних елементів було отримано розв'язки рівняння (8) із крайовими умовами (2) і (3) в загальному випадку, коли відсутня циліндрична симетрія (рис. 3, а, б).

У даній моделі фотопровідність поруватого кремнію також зростає при збільшенні відстані між порами і зменшується при збільшенні радіуса пор або швидкості поверхневої рекомбінації. Значення, отримані чисельним методом, є більшими. Зі збільшенням відстані між порами різниця між чисельними і аналітичними результатами розрахунків зменшується.

Аналітичний метод розрахунку відносно чисельного при малих значеннях радіуса пор дає суттєву похибку – 20–30% (рис. 4, криві 1, 2). Для зменшення похибки можна зробити заміну  $R^{**} = R^*/a$ ,  $a = 0,83$  [9] у виразі для фотопровідності:

$$\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n} = 1 - \frac{1}{4R^{*2} - \pi r_0^{*2}} \times \left\{ \frac{2\pi r_0^* S^* \Delta n(r_0^*)}{G\tau_n} + R^{*2}(4 - \pi) \left[ 1 - \frac{\Delta n(R^{**})}{G\tau_n} \right] \right\}. \quad (11)$$

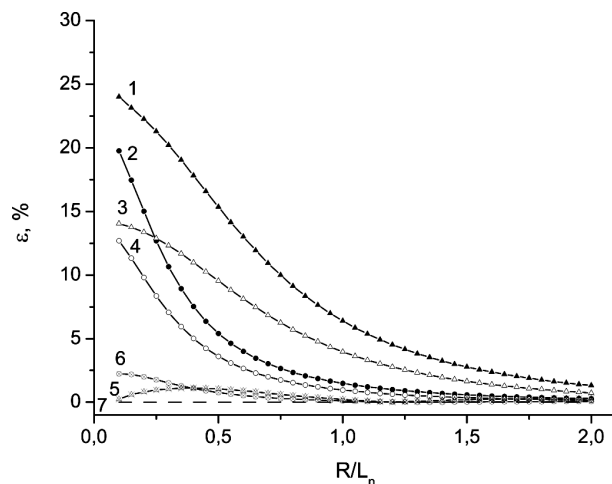


Рис. 4. Залежності відносної різниці  $\epsilon$  ( $\epsilon = ((\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n})_{\text{num}} - (\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n})_{\text{analytic}}) / ((\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n})_{\text{num}})$ ) між результатами фотопровідності, одержаними чисельним і аналітичним методами розрахунку від відстані між порами для різних значень  $S^*$ , для  $r_0^* = 0,01$ . Криві 1, 2 – похибка для виразу (10) при  $S^* = 5$ ,  $S^* = 200$  відповідно; 3, 4 – похибка для виразу (11) при  $S^* = 5$ ,  $S^* = 200$  відповідно; 5, 6 – похибка для виразу (12) з підібраним усередненим  $b = 0,94$  при  $S^* = 5$ ,  $S^* = 200$  відповідно; 7 – похибка для виразу (12) з коефіцієнтом  $b$  для різних значень  $R/L_n$  і  $S^*$

Цю заміну і наступну проводили з тих самих міркувань, що були запропоновані вище, тільки використовували “елементарну комірку” у вигляді паралелепіпеда одиничної висоти і квадратною основою зі стороною  $2R^*$ . У результаті такої заміни похибка зменшилася до 5–15% (рис. 4, криві 3, 4). Подальше зменшення похибки (до 1%) можна досягнути шляхом введе-

ння скоректованих змінних  $R'^* = R^*/b$ ,  $R'^{**} = R^{**}/b$  у виразі (12):

$$\frac{\langle \Delta n \rangle}{G\tau_n} = 1 - \frac{1}{4R'^{*2} - \pi r_0'^{*2}} \times \\ \times \left\{ \frac{2\pi r_0'^* S^* \Delta n(r_0'^*)}{G\tau_n} + R'^{*2} (4 - \pi) \left[ 1 - \frac{\Delta n(R'^{**})}{G\tau_n} \right] \right\}. \quad (12)$$

Коефіцієнт  $b$  вибираємо таким чином, щоб похибка була меншою від 1% (рис. 4, крива 7) для різних значень відстаней між порами  $R^*$  і швидкостей поверхневої рекомбінації  $S^*$ . Аналогічно, як у випадку сферичної геометрії, можна підібрати усереднене значення  $b = 0,94$ . При цьому похибка для виразу (12) з цим значенням  $b$  буде не більша 1–5% (рис. 4, криві 5, 6).

Зазначимо, що запропонована нами модель дозволяє якісно пояснити експериментальні результати роботи [7], в якій спостерігалось зростання максимуму фотопровідності при зменшенні поруватості, що визначається густиною струму анодного травлення.

#### 4. Висновки

Показано, що фотопровідність макропоруватого кремнію при фіксованому ненульовому значенні швидкості поверхневої рекомбінації зростає при збільшенні середньої відстані між порами і зменшується при збільшенні радіуса пор. Збільшення швидкості поверхневої рекомбінації при заданих значеннях радіуса пор і середньої відстані між ними приводить до монотонного зменшення фотопровідності, яка виходить на насичення при великій швидкості поверхневої рекомбінації.

Проведено чисельні розрахунки фотопровідності макропоруватого кремнію і шляхом порівняння їх з аналітичними розрахунками підібрано усереднені коректуючі коефіцієнти  $b = 0,92$  та  $b = 0,94$  для задач із сферичною й циліндричною симетрією відповідно. Використовуючи усереднені коефіцієнти  $b$ , отримано нові аналітичні вирази для розрахунку фотопровідності макропоруватого кремнію, які дають похибку до 1–5%. Встановлено, що аналітичні вирази без корекції дають велику похибку при малих відстанях між порами, а при  $R > L_n$  похибка прямує до 1%. Тобто при  $R > 2,5L_n$  немає необхідності проводити корекцію у цих виразах.

1. Д.И. Биленко, О.Ю. Белобровая, Е.А. Жарикова, Д.Б. Терин, Е.И. Хасина, ФТП **39**, 834 (2005).

2. A. Bratkowski, F. Korcala, Z. Lukasik, P. Borowski, and W. Bal, Opto-Electron. Rev. **13**, 35 (2005).
3. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri *et al.*, Sensors **2**, 121 (2002).
4. S.-J. Kim, J.-Y. Park, S.-H. Lee, and S.-H. Yi, J. Phys. D **33**, 1781 (2000).
5. L. Kaifeng, W. Yumin, Z. Lei *et al.*, Chin. Phys. Lett. **11**, 289 (1994).
6. V.I. Ivanov, L.A. Karachevtseva, N.I. Karas *et al.*, Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron. **10**, 72 (2007).
7. H. Khalili, R.S. Dariani, A. Morteza *et al.*, J. Mater. Sci. **42**, 908 (2007).
8. Л.С. Монастырский, В.С. Соколовский, Прикладная физика **6**, 127 (2007).
9. L.S. Monastyrskii, B.S. Sokolovskii, and V.S. Vasylyshyn, Opt. Mem. Networks **18**, 55 (2009).
10. A.J. Simons, in *Properties of Porous Silicon*, edited by L. Canham (INSPEC, London, 1997), p. 176.
11. O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor, and J.Z. Zhu, *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals* (Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005).
12. Д. Ватсон, *Теория Бесселевых функций* (Изд. иностр. лит., Москва, 1949).

Одержано 13.01.11

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ И ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л.С. Монастырский, В.С. Соколовский, М.Р. Павлык

#### Резюме

Представлены результаты аналитического и численного расчета фотопроводимости пористого кремния со сферическими и цилиндрическими пораами. Проанализирована зависимость фотопроводимости от скорости поверхностной рекомбинации при разных радиусах пор ( $r_0$ ) и средних расстояний ( $R$ ) между ними. Фотопроводимость пористого кремния возрастает при увеличении расстояния между пораами и уменьшается при росте радиуса пор или скорости поверхностной рекомбинации. Показано, что в случае малых значений отношения  $R$  к  $r_0$  между результатами аналитического расчета и численного моделирования методом конечных элементов существует значительная разница, которую уменьшено (до 1%) путем введения корректирующего коэффициента в аналитическое выражение.

ANALYTICAL AND NUMERICAL CALCULATIONS  
OF PHOTOCONDUCTIVITY IN POROUS SILICON

*L.S. Monastyrskii, B.S. Sokolovskii, M.R. Pavlyk*

Ivan Franko National University of Lviv  
(50 Dragomanov Str., Lviv 79005, Ukraine;  
e-mail: m.pavlyk@meta.ua)

## S u m m a r y

The results of analytical and numerical calculations of photoconductivity in porous silicon with spherical and cylindrical pores

are reported. The dependence of photoconductivity on the surface recombination rate has been analyzed for various pore radii,  $r_0$ , and various average distances between pores,  $2R$ . The photoconductivity of porous silicon increases with the distance between pores and decreases, as the pore radius or the surface recombination rate grows. In the case of small  $R/r_0$  ratios, there is a significant discrepancy between the results of analytical calculations and those obtained numerically within the finite element method. The discrepancy was reduced to 1% by introducing a correction coefficient into the analytical expression.