

В.Ф. Онищенко, М.І. Карась

РЕЛАКСАЦІЯ ФОТОПРОВІДНОСТІ У МАКРОПОРИСТОМУ КРЕМНІЇ

У роботі представлена дифузійна модель релаксації фотопровідності та простий вираз, який визначає час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії. Модель релаксації фотопровідності у макропористому кремнії враховує неоднорідність генерації нерівноважних носіїв заряду в зразку, проникнення світла в макропори та освітлення монокристалічної підкладки крізь дно макропор. Релаксація фотопровідності у макропористому кремнії визначається рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду на поверхні макропор та обмежується дифузією носіїв заряду з підкладки до рекомбінаційних поверхонь. Час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії з підкладкою та без неї знайдено з нестационарного рівняння дифузії неосновних носіїв заряду. Розв'язок нестационарного рівняння дифузії, записаного для макропористого шару та монокристалічної підкладки, доповнюються граничними умовами на поверхнях зразка макропористого кремнію та на межі між макропористим шаром та монокристалічною підкладкою. Час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії залежить від таких величин, як об'ємний час життя неосновних носіїв заряду, коефіцієнт дифузії носіїв заряду, товщина підкладки, середній діаметр макропор, середня відстань між центрами макропор, швидкість поверхневої рекомбінації, об'ємна частка макропор. Час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії розраховано та наведено на рисунку у залежності від глибини макропор. Показано, що релаксації фотопровідності у макропористому кремнії з наскрізними порами аналогічна релаксації фотопровідності у монокристалічному кремнії. Але в цьому випадку час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії відповідає меншому часу релаксації фотопровідності у монокристалічному кремнії так, як відбувається додаткова рекомбінація нерівноважних носіїв заряду на поверхні макропор.

Ключові слова: макропористий кремній, фотопровідність, кінетика, релаксація.

1. ВСТУП

Макропористий кремній, виготовлений методом фотоанодного травлення, активно досліджується протягом останніх десятиліть. Виготовлення структурованих кремнієвих поверхонь із заданою геометрією дає змогу покращити поглинання світла такими структурованими поверхнями. Кремнієва структурована поверхня поглинає світло у широкому діапазоні довжин хвиль, завдяки цьому вона знайшла застосування в сонячних батареях [1, 2], фотодетекторах [3] та сенсорах зображення з підвищеною чутливістю [4]. Спектри фотопровідності у макропористому кремнії моделюються та розраховуються в залежності від коефіцієнта відбиття від поверхні, при цьому враховується багаторазове відбиття світла від поверхонь макропористого кремнію [5]. Світло, відбиваючись від плоских та структурованих поверхонь кремнію, уловлюється сонячним елементом, який є пасткою для світла [6]. Для знаходження фотопровідності структур макропористого кремнію використовується розрахунок розподілу фотоносіїв у шарі макропористого кремнію та монокристалічній підкладці при їх однорідній [7] та неоднорідній [8] генерації по об'єму зразка. Розрахунки показують, що при збільшенні глибини макропор до 10 мкм концентрація нерівноважних неосновних носіїв заряду різко зменшується [7, 8]. Кремній зі структурованими поверхнями має велику площу поверхні, яку треба якісно пасивувати [4, 9]. Час життя неосновних носіїв заряду в сонячних батареях із пасивованими структурованими поверхнями дорівнює мілісекундам [10]. Розраховується залежність ефективного часу життя неосновних носіїв заряду в макропористому кремнії [11, 12] та в чорному кремнії, структурованому конусами і пірамідками від діаметра основи конуса, сторони основи піраміди, висоти конуса і піраміди [13]. У структурах макропористого кремнію експериментально спостерігається великий час релаксації фотопровідності у фіолетовому

© В.Ф. Онищенко, Н.І. Карась, 2018

діапазоні, що пояснюється наявністю «повільних» поверхневих рівнів [14]. Розподіл нерівноважних неосновних носіїв заряду в структурі макропористого кремнію розраховується методом кінцевих різниць [15]. Виявлено швидке зменшення максимуму функції розподілу надлишкового носіїв заряду у макропористому шарі та повільне зниження функції розподілу у монокристалічній підкладці [15].

Метою даної роботи є знаходження співвідношення між часом релаксації фотопровідності та характеристиками макропористого кремнію, такими як розміри пор, відстань між макропорами, глибина макропор та швидкість поверхневої рекомбінації.

2. ЕФЕКТИВНИЙ ЧАС ЖИТТЯ У МАКРОПОРИСТОМУ КРЕМНІЇ

Нехай об'ємна генерація носіїв заряду виключена при $t = 0$. Для одновимірного випадку нестационарне рівняння дифузії для нерівноважних неосновних носіїв заряду запишеться так:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta p(t) = D_p \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta p(t) - \frac{\delta p(t)}{\tau_b}, \quad (1)$$

де $\delta p(t)$ – концентрація нерівноважних неосновних носіїв заряду, t – час, x – координата, D_p – коефіцієнт дифузії для неосновних носіїв заряду, τ_b – час життя нерівноважних неосновних носіїв заряду в об'ємі монокристала кремнію. Граничні умови:

$$g_s(x_0, t) - s_p \delta p(x_0, t) = e^{-1} j_p(x_0, t), \quad (2)$$

де e – елементарний заряд, $\delta p(x_0, t)$ – концентрація нерівноважних неосновних носіїв заряду на поверхні, яка перпендикулярна до осі x і проходить через точку x_0 , $g_s(x_0, t)$ – темп поверхневої генерації нерівноважних носіїв заряду, $j_p(x_0, t)$ – густина діркового струму на поверхні, s_p – швидкість поверхневої рекомбінації носіїв заряду. Дифузійний струм нерівноважних неосновних носіїв заряду j_p , який тече до поверхні, записується зі знаком мінус. Загальний розв'язок рівняння (1) набуває вигляду [16]:

$$\delta p(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cos(na_s x), \quad (3)$$

де A_n – коефіцієнти розвинення в ряд Фур'є початкового розподілу нерівноважних неосновних носіїв заряду, τ_n – характеристичні часи, n – натуральні числа, a_s – стале характеристичне число. Між τ_n та a_s існує співвідношення [16]:

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_b} + D_p a_s^2 n^2. \quad (4)$$

Нехай макропористий кремній освітлюється зі сторони макропор паралельно макропорам. Світло проникає в пори та освітлює монокристалічну підкладку крізь дно макропор. Водночас у монокристалічну підкладку потрапляє світло, що пройшло крізь кремній між порами. За умови, коли $t \gg \tau_{eff}$, за початкову функцію розподілу в рівнянні (3) відповідає сталий коефіцієнт A_1 , який є першим коефіцієнтом розвинення в ряд Фур'є цієї функції, $\tau_{eff} = \tau_1$ – ефективний час життя неосновних носіїв заряду у монокристалічній підкладці. З рівняння (3) функції розподілу нерівноважних носіїв заряду у монокристалічній підкладці $\delta p_1(t)$ та макропористому кремнії $\delta p_2(t)$ запишемо так:

$$\delta p_1(x, t) = A_{11} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eff}}\right) \cos(a_s x), \quad (5)$$

$$\delta p_2(x, t) = A_{12} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eff}}\right) \cos(a_s x), \quad (6)$$

де A_{11} , A_{12} – сталі коефіцієнти функції розподілу нерівноважних носіїв заряду у монокристалічній підкладці та макропористому кремнії відповідно.

Відстань між краями макропор набагато менша за довжину дифузії та товщину монокристалічної підкладки, тому ефективний час життя у макропористому кремнії буде меншим за ефективний час життя у монокристалічній підкладці. За таких умов концентрація нерівноважних носіїв заряду у макропористому кремнії буде спадати набагато сильніше, ніж у монокристалічній підкладці. Виникне градієнт концентрації, який зумовить дифузію носіїв з монокристалічної підкладки у макропористий шар. Тобто буде відбуватися поверхнева генерація нерівноважних носіїв заряду з площини, яка проходить через дно макропор, у макропористий шар.

Загальний розв'язок рівняння дифузії для шару макропористого кремнії, коли відбувається поверхнева генерація нерівноважних носіїв заряду з площини, яка проходить через дно макропор, визначається як

$$\delta p_2(x, t) = \frac{g_s(x_{hpor}, t) \sqrt{D_p \tau_{por}}}{D_p} \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D_p \tau_{por}}}\right), \quad (7)$$

де $g_s(x_{hpor}, t)$ – темп поверхневої генерації нерівноважних носіїв заряду у площині, яка проходить через дно макропор, h_{por} – глибина макропор. Для того щоб не було розриву функції розподілу нерівноважних неосновних носіїв заряду на межі макропористий шар – монокристалічна підкладка, запишемо граничну умову (2) у площині, яка проходить через дно макропор. Дно макропор віднесемо до поверхні монокристалічної підкладки. Для будь-якого значення часу $t \gg \tau_{eff}$ у площині монокристалічної підкладки, що проходить через дно макропор, граничну умову (2) можна записати:

$$-\frac{(1-P)D_p}{\sqrt{D_p \tau_{por}}} \delta p_2(t) - P s_{por} \delta p_1(t) = -D_p \delta p_1(t) a_s \tan(a_s x), \quad (8)$$

де s_{por} – швидкість поверхневої рекомбінації на поверхні макропор, τ_{por} – ефективний час життя неосновних носіїв заряду у макропористому шарі. У площині, яка проходить через дно макропор, не повинно бути розриву функції, тобто $p_1(h_1, t) = p_2(h_1, t)$. З рівнянь (4), (7), (8) час релаксації фотопровідності U макропористому кремнії з підкладкою за умови, якщо $s_{por}(h - h_{por})/D_p \ll 1$, запишеться так:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{\sqrt{D_p \tau_{por}^{-1}} (1-P) + P s_{por} + s_p}{h - h_{por}}, \quad (9)$$

де h – товщина макропористого кремнію, s – швидкість поверхневої рекомбінації на поверхні зразка, P – об’ємна частка пор. Ефективний час життя неосновних носіїв заряду у макропористому шарі [7]:

$$\frac{1}{\tau_{por}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{\pi D_{por} s_{por}}{a^2 - 0.25\pi D_{por}^2}, \quad (10)$$

де a – середня відстань між центрами макропорами, D_{por} – середній діаметр макропор. З виразу (10) також можливо знайти ефективний час життя неосновних носіїв заряду у макропористому кремнію без підкладки.

3. РОЗРАХУНОК ЧАСУ РЕЛАКСАЦІЇ ФОТОПРОВІДНОСТІ

На рисунку представлено залежність часу релаксації фотопровідності у макропористому кремнію з монокристалічною підкладкою від глибини макропор. Час релаксації фотопровідності було розраховано з використанням виразів (9) та (10). Для розрахунку використовувались: час життя в об’ємі монокристалічного кремнію 10 мкс, швидкість поверхневої рекомбінації на всіх поверхнях була однакою і дорівнювала 0,9 м/с, середній діаметр макропор 2 мкм, середня відстань між центрами макропор 4 мкм. Товщина зразка макропористого кремнію 500 мкм. Розрахований за виразом (9) ефективний час життя в кремнії, який знаходиться між поверхнями пор (макропористий шар), дорівнював часу життя на поверхні макропор, який дорівнює 1 мкс. З рисунка видно, що час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії на монокристалічній підкладці повільно зменшується. Така залежність часу релаксації фотопровідності у макропористому кремнії на монокристалічній підкладці пояснюється тим, що рекомбінація на поверхні макропор обмежується дифузією нерівноважних носіїв заряду до рекомбінаційних поверхонь. Дифузія носіїв заряду у макропористому кремнії на підкладці характеризується ефективною довжиною дифузії у макропористому шарі та довжиною дифузії у монокристалічній підкладці. Якщо глибина макропор сумірна з ефективною довжиною дифузії в макропористому шарі, тоді спостерігається відносно насичення залежності часу релаксації фотопровідності. Нерівноважні носії заряду, які дифундували з монокристалічної підкладки до рекомбінаційних поверхонь макропор, рекомбінують на відстані, що дорівнює ефективній довжині дифузії у макропористому шарі, тобто 30 мкм. Коли глибина макропор більша ніж 200 мкм, починається різке зменшення часу релаксації фотопровідності, що зумовлено зменшенням товщини монокристалічної підкладки.

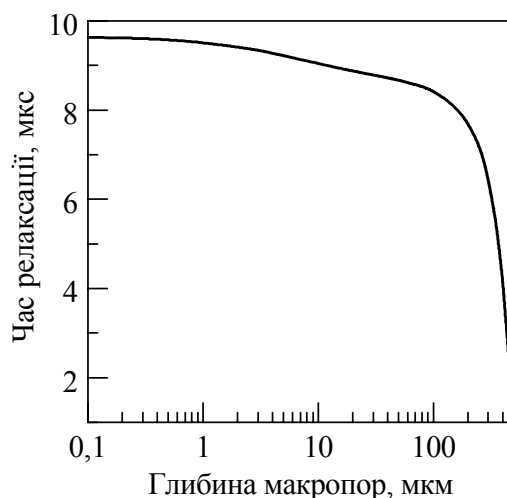


Рис. 1. Час релаксації фотопровідності в макропористому кремнії від глибини макропор. Товщина зразка макропористого кремнію 500 мкм.

4. ВИСНОВКИ

Виявлено, що час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії залежить від об'ємного часу життя нерівноважних неосновних носіїв заряду, коефіцієнта дифузії носіїв заряду, товщини монокристалічної підкладки, середнього діаметра макропор, середньої відстані між центрами макропор, швидкості поверхневої рекомбінації, об'ємної частки макропор.

Показано, що час релаксації фотопровідності у макропористому кремнії обмежується дифузією носіїв заряду з підкладки до рекомбінаційних поверхонь у макропористому шарі та об'ємною часткою пор.

V.F. Onyshchenko, M.I. Karas'

RELAXATION OF PHOTOCONDUCTIVITY IN MACROPOROUS SILICON

The paper presents the diffusion model of photoconductivity relaxation and the simple expression that determines the photoconductivity relaxation time in macroporous silicon. The model of photoconductivity relaxation in macroporous silicon takes into account the inhomogeneity of the generation of excess charge carriers in the sample, the penetration of light into the macropores, and the illumination of the single-crystal substrate through the bottom of the macropores. The relaxation of photoconductivity is determined by the recombination of excess charge carriers on the pore surface and is limited by the diffusion of charge carriers from the substrate into the recombination surfaces. The photoconductivity relaxation time in macroporous silicon with and without substrate is found from the nonstationary diffusion equation of minority charge carriers. The solution of the nonstationary diffusion equation written for a macroporous layer and a single-crystal substrate is complemented by boundary conditions on the surfaces of a sample of macroporous silicon and on the boundary between the macroporous layer and the single-crystal substrate. The photoconductivity relaxation time in macroporous silicon depends on such values as: volume lifetime of minority charge carriers, charge carrier diffusion coefficient, substrate thickness, average macropore diameter, average distance between macropore centers, surface recombination rate, volume fraction of macropores. The photoconductivity relaxation time in macroporous silicon is calculated and presented in the figure depending on the depth of the macropores. It is shown that the photoconductivity relaxation in macroporous silicon with through pores is similar to the photoconductivity relaxation in single crystal silicon. But in this case, the photoconductivity relaxation time in macroporous silicon corresponds to the less photoconductivity relaxation time in single-crystal silicon, as additional recombination of non-equilibrium charge carriers occurs on the surface of macropores.

Keywords: macroporous silicon, photoconductivity, kinetics, relaxation.

1. Oh J., Yuan H.-C. & Branz H.M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures. *Nature Nanotechnology*. 2012. 7, No 11. P. 743–748.
2. Savin H., Repo P., Gastrow G., Ortega P., Calle E., Garín M., Alcubilla R. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. *Nature Nanotechnology*. 2015. 10, No 7. P. 624–628.
3. Juntunen M.A., Heinonen J., Vähänissi V., Repo P., Valluru D., Savin H. Near-unity quantum efficiency of broadband black silicon photodiodes with an induced junction. *Nature Photonics*. 2016. 10, No 12. P. 777–781.
4. Otto M., Algasinger M., Branz H., Geseman B. et al. Black silicon photovoltaics. *Adv. Opt. Mater.* 2015. 3, No 2. P. 147–164.
5. Онищенко В.Ф. Розрахунок спектрів фотопровідності в кремнії з поверхнями, структурованими макропорами. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2017. № 52. С.123–127.
6. Bett A.J., Eisenlohr J., Höhn O., Repo P., Savin H., Bläsi B., Goldschmidt J.C. Wave optical simulation of the light trapping properties of black silicon surface textures. *Opt. Exp.* 2016. 24, No 6. P. 434–445.
7. Онищенко В.Ф. Розподіл нерівноважних носіїв заряду в структурах макропористого кремнію при їх однорідній генерації по об'єму зразка. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2015. № 50. С. 125-131.
8. Онищенко В.Ф. Розподіл фотоносіїв у макропористому кремнії при їх неоднорідній генерації. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2016. No 51. С. 158-162.

9. Karachevtseva L., Kartel M., Kladko V, Gudymenko O., Bo Wang, Bratus V., Lytvynenko O., Onyshchenko V., Stronska O. Functionalization of 2D macroporous silicon under the high-pressure oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **434**. P. 142–147.
10. Ernst M., Brendel R. Modeling effective carrier lifetimes of passivated macroporous silicon layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. **95**, No 4. P. 1197–1202.
11. Monastyrskii L.S., Sokolovskii B.S., Pavlyk M.R. Analytical and numerical calculations of photoconductivity in porous silicon. *Ukr. J. Phys.* 2011. **56**, No. 9. P. 902–906.
12. Onyshchenko V.F. Karachevtseva L.A. Effective minority carrier lifetime and distribution of steady-state excess minority carriers in macroporous silicon. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. **8**, No 3. P. 322–332.
13. Onyshchenko V.F., Karachevtseva L.A., Lytvynenko O.O., Plakhotnyuk M.M., Stronska O.Y. Effective lifetime of minority carriers in black silicon nano-textured by cones and pyramids. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2017. **20**, No 3. P. 325–329.
14. Карась Н.И., Онищенко В.Ф., Калустова Д.А., Корнага В.И. “Медленные” поверхностные уровни и релаксация фотопроводимости в структурах макропористого кремния в фиолетовой области оптического спектра. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2017. № 52. С. 135–140.
15. Karachevtseva L.A., Onyshchenko V.F. Relaxation of excess minority carrier distribution in macroporous silicon. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2018. **9**, No 2. P. 158–166.
16. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников: учебное пособие*. 2-е изд. Москва: Наука, 1990.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
41, проспект Науки
03028 Київ, Україна
E-mail: onyshchenkovf@isp.kiev.ua

Отримано 30.10.2018