

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №3, с.374–383 (2021)

УДК 539.234; 538.958; 621.383

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТООТКЛИК ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ «УГЛЕРОДНАЯ НАНОПЛЕНКА НА КРЕМНИЙ»

Г.А. ДАБАГЯН, Л.А. МАТЕВОСЯН, К.Э. АВДЖЯН\*

Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: avjyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 21 апреля 2021 г.)

Исследованы электрические характеристики и фотоотклик гетероструктуры «углеродная нанопленка на кремнии» полученной методом лазерно-импульсного осаждения, где толщина углеродной нанопленки выбрана из условия максимального просветляющего эффекта подложки. Установлено, что полученный переход выпрямляющий с коэффициентом выпрямления 35 при 1 В. Прямая вольт-амперная характеристика от 0.1 В до 0.35 В удовлетворительно согласуется выражением  $J = J_0 \exp(eU/\eta kT)$ . Увеличение напряжения в прямом направлении приводит к появлению токов ограниченных объемным зарядом ( $J = AU^2$ ). Линеаризация зависимости  $C^{-2} - U$  указывает на резкость распределения примеси в области объемного заряда. Механизм фотоотклика гетероструктуры подобен фотоотклику анизотипных гетероструктур с эффектом «окна». Длинноволновый край (1.1 мкм) фоточувствительности определяется кремниевой подложкой, а поглощение в углеродной нанопленке приводит к дополнительному расширению области фоточувствительности. Гетероструктура обладает равномерной фоточувствительностью на уровне относительного фотоотклика 0.8 в диапазоне длин волн 0.55–1.1 мкм. Коротковолновой хвост достигает до 0.4 мкм.

### 1. Введение

Для решения некоторых задач в оптоэлектронике требуются фотоприемники с хорошей чувствительностью в широком спектральном диапазоне. Например, такие фотоприемники нужны для проведения спектральных измерений, их потребность обусловлена развитием литографии, астрофизики. Вместе с тем, традиционные кремниевые (Si) диффузионные фотодиоды обладают ярко выраженной неоднородной спектральной характеристикой с максимумом в ближней инфракрасной области спектра. При этом они имеют значительно худшую чувствительность в коротковолновой области видимого диапазона длин волн, что сужает их спектральный диапазон и ограничивает применение. Для расширения спектрального диапазона чаще всего используют инверсионные и поверхностно-барьерные типы фотодиодов. Фотодиоды с инверсионным слоем, формируемым на поверхности подложки непосредственно под окисной плёнкой, обладают

невысокой надежностью, так как при воздействии высокоэнергетическими фотонами коротковолновой части видимого диапазона инверсный слой со временем деградирует. Второй вариант фотодиодов, с барьером Шоттки, фоточувствительная область которого покрыта тонкой полупрозрачной металлической пленкой, характеризуется трудностями в достижении воспроизводимости и контроле формирования тонких металлических пленок. Кроме того, невысокое качество барьера Шоттки может приводить к большим значениям обратного темнового тока. Более интересным, на наш взгляд, является р-п ГС фотодиод, который должен быть свободен от указанных недостатков. Во всяком случае, известно, что ГС фотодиоды имеют некоторые преимущества по сравнению с гомопереходами, обусловленные в первую очередь наличием эффекта «окна», уменьшающего потери, связанные с поверхностной рекомбинацией носителей и с высоким сопротивлением слоя. Во-вторых, при подходящем выборе широкозонной пары п типа для р-Si, можно довольно расширить спектральный диапазон чувствительности перехода. Известно, что для обеспечения перечисленных преимуществ при выборе полупроводниковых пар для гетероструктур существенную роль играют совпадение их кристаллических структур и постоянных решеток [1]. Для Si существует идеальная гетеропара в лице полупроводникового соединения GaP. В работе [2] продемонстрирована возможность получения ГС GaP/Si методом ЛИО. Исследования электрических и фотоэлектрических характеристик полученных переходов указывает на возможность их использования в оптоэлектронике видимого диапазона и солнечной энергетике. Однако, нужно отметить, что несмотря на определенные преимущества ГС фотоприемников GaP/Si, технологические неудобства (необходимый глубокий вакуум и высокая до 700°C температура эпитаксиального роста, дорогостоящий контроль технологического маршрута изготовления) не позволяют конкурировать с промышленными образцами традиционных кремниевых диффузионных фотодиодов. По этой причине, поиск как новых материалов для гетеропары с Si, так и технологий изготовления можно считать уместным. В статье в качестве гетеропары для р-Si выбрана углеродная нанопленка (УНП; carbon nano-film (CNF)). Такой выбор, во первых, обоснован тем, что УНП в зависимости от технологических режимов получения могут иметь электронную проводимость и запрещенную энергетическую зону больше чем кремний. Во-вторых, УНП пленки могут пассивировать поверхность кремниевой подложки, тем самым уменьшая поверхностные состояния на гетерогранице. В-третьих, пленки из аморфного углерода (а-C) могут быть использованы в качестве просветляющих покрытий для полупроводниковых структур [3]. И, что важно, С является распространенным материалом как Si. Но, несмотря на очень привлекательные физические свойства различных форм углеродных покрытий, использование таких материалов в функциональной электронике сильно ограничено из-за высокой плотности дефектных состояний, что связано с тем, что они состоят из случайно распределенных наноразмерных  $sp^2$  (алмаз),  $sp^3$  (графитовый) и смешанных кластеров  $sp^2$  и  $sp^3$ . Их успешное применение в основном носит взаимодополняющий характер (например, биосовместимость [4], защита [5] и антиотражающие покрытия [3]). Тем не менее, ранее были изготовлены

гетероструктуры а-C/c-Si для регистрации  $\alpha$ -частиц [6] и солнечных элементов [7] с удовлетворительной степенью успеха. Помимо всего этого, современный этап развития электронной техники характеризуется значительным вниманием к УНП и алмазоподобным углеродным пленкам, как к материалу для создания элементной базы быстродействующей и радиационно стойкой электроники. Отметим, что в данной работе УНП была нанесена на подложку p-Si методом лазерно-импульсного осаждения (ЛИО). Метод ЛИО, являющийся разновидностью гибкой и универсальной технологии вакуумного осаждения тонкопленочных структур самого широкого назначения [8–11], основан на использовании физических явлений возникающих при воздействии лазерного излучения на твердые мишени, приводящих к разлету (абляции) вещества из зоны облучения. Методу ЛИО присущи уникальные свойства:

1. возможность испарения практически любых веществ, включая самые тугоплавкие, и конгруэнтного осаждения пленок сложных веществ,
2. возможность испарения практически любых веществ, включая самые тугоплавкие, и конгруэнтного осаждения пленок сложных веществ.

В настоящее время эта технология позволяет получать слои керамических материалов, сегнетоэлектрических веществ, оксидов, сверхпроводников, карбида кремния, нитридов, полупроводников, углерода, алмазоподобного углерода, фуллеренов и полимеров. Однако, применение лазерных технологий в тонкопленочной технологии ограничено лишь мониторингом технологических процессов и скрайбированием полученных структур [12–14]. К применению метода ЛИО особенно не было уделено внимание из-за того, что возможность получения равномерных покрытий на больших площадях при лазерном осаждении материалов слишком ограничено (примерно несколько сантиметров в диаметре). Можно считать, что усовершенствование лазерных технологических установок (в частности сканирование лазерного луча) коренным образом повлияет на возможность удачного применения метода ЛИО. Отметим, что углеродные пленки с высокими (до 85%) связями  $sp^3$  и оптической шириной запрещенной зоны большей, чем у кремния, были получены ранее именно этой технологией [15].

В данной работе подробно исследованы электрические характеристики и фотоотклик изготовленных ГС УНП/p-Si. Также проведены исследования по давлению отражения видимого диапазона от изготовленной структуры.

## 2. Детали эксперимента

УНП были получены вакуумным ( $2 \times 10^{-5}$  Тор) ЛИО (длительность импульса  $\sim 30$  нс, энергия лазера 0.35 Дж, интенсивность излучения на мишени  $6.6 \times 10^8$  Вт/см $^2$ , частота повторения 1 Гц) при комнатной температуре из плоской мишени чистого мелкозернистого изотропного графита (расстояние мишень–подложка – 4 см). В качестве подложки использован высокоомный ( $\geq 10^4$  ом см) Si p- типа (толщина 525 мкм, шероховатость – 3 нм, кристаллографическая ориентация – (100)) заводского качества. Подложки предварительно обезжиривались в чистом ацетоне, промывались в бидистиллированной воде и сушились под струйой сжатого воздуха. p-Si подложки были подвергнуты кратковременному

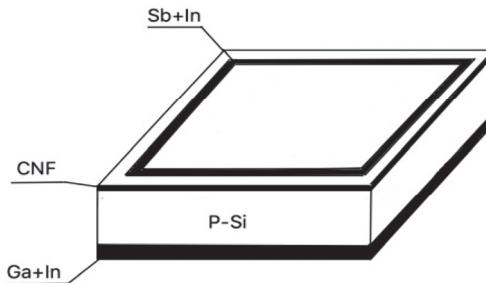


Рис.1. Топология ГС УНП/p-Si.

(20–30 мин) отжигу в вакууме  $2 \times 10^{-5}$  Тор при 100°C перед осаждением УНП. Толщину слоя наносимого одиночным лазерным импульсом определяли путем деления измеренного на Surftest SJ-410 (Mitutoyo) профилометре относительно толстого слоя на число лазерных импульсов (~0.12 нм за импульс).

Для снятия электрических характеристик и фотоотклика проведено осаждение контактов. Обратный контакт с p-Si выполнялся перед нанесением УНП путем термического осаждения галлия с последующим трехчасовым отжигом в вакууме при 350°C. Верхний контакт с УНП получен методом ЛИО сурьмы (Sb). Высокоэнергетические ионы лазерной плазмы Sb имплантируются в УНП на несколько нанометров и улучшают адгезию контакта. Затем полученные контакты были металлизированы термическим осаждением индия (In). Светочувствительная площадь изготовленной структуры составляет  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>. Топология окончательно изготовленных ГС УНП /p-Si представлена на рис.1.

Отметим, что омичность обратного контакта к p-Si проверена двухзондовым методом. На рис.2 приведена ВАХ контакта. Имеет место удовлетворительная линейность контакта.

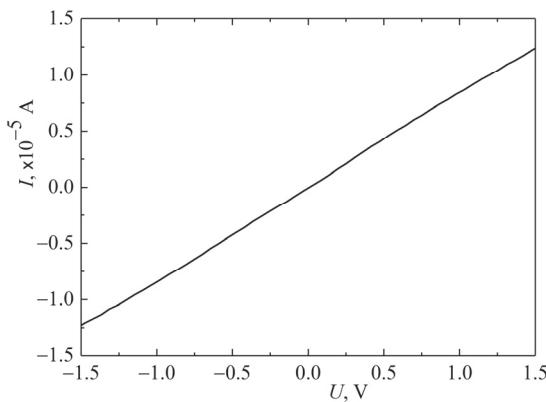


Рис.2. ВАХ обратного контакта к p-Si.

### 3. Результаты исследований и обсуждения

В этом разделе обобщены основные результаты исследований. Обратим внимание на то, что сначала было оптимизировано отражение от изготовленных структур, а затем были исследованы электрические свойства и свето-

восприимчивость. Интерпретация результатов проводилась путем качественного объяснения, поскольку для полноценного анализа необходимо использовать модель, которая должна учитывать данные реальных значений смещения полос и состояний поверхности раздела. В нашем случае это очень сложная задача, поскольку не существует единой теории, объясняющей физические свойства характеристик аморфных материалов. Основные результаты представленной статьи качественно объяснены на основе имеющихся моделей кристаллических ГС при наличии точного совпадения.

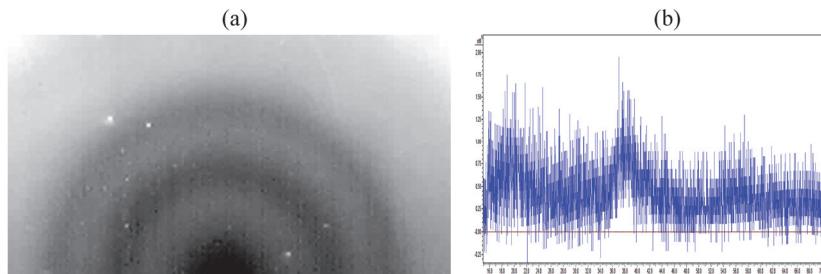


Рис.3. Картины (а) дифракции быстрых электронов и (б) рентгеновской дифракции от УНП с 71 нм толщиной осажденной на p-Si подложку.

Электронографические и рентгеновские исследования (рис.3) показывают, что осажденные на p-Si подложки УНП имеют аморфную структуру (a-C). Нанесение УНП ( $\leq 100$  нм) не меняют шероховатость подложки (рис.4).

### 3.1. Подавление отражения видимого света от ГС УНП/p-Si

Очевидно, что подавление отражения видимого света от поверхностей материалов важно для различных структур, таких как светодиоды, солнечные элементы, плоские дисплеи и т. д. Поэтому внимание к разработке технологий и выбора новых материалов для антиотражающих покрытий (АОП) пользуется спросом. Исследования в этой области привели к использованию

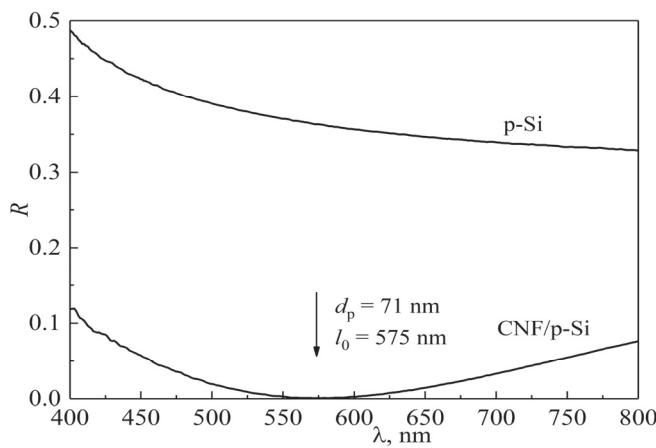


Рис.4. Коэффициент отражения от ГС УНП/p-Si и p-Si.

метаповерхностей (двумерных структур) в качестве промежуточного слоя для АОП видимого света. В частности, была разработана структура АОП на основе слоя серебряных нанодисков толщиной 10 нм (эффективный показатель преломления менее 1.0), что позволило сильно подавить отражение от подложки [16]. Но мы придерживаемся мнения, что однослойный АОП технологически более практичен в случае УНП, так как УНП состоит всего из одного элемента, который имеет возможность изменения показателя преломления и ширины запрещенной зоны в зависимости от технологических условий получения. Мы продолжили исследование возможностей применения УНП в качестве однослойной АОП видимого (0.4–0.75 мкм) света. Отметим, что наличие антиотражающей моды (коэффициент отражения  $R \rightarrow 0$  на определенной длине волны  $\lambda_0 = 0.575$  мкм (середина видимого диапазона)) обязательно для однослойного АОП.

На основании исследований спектров оптического отражения установлено, что однослойное покрытие УНП эффективно снижает высокое отражение подложки (в среднем до 5% в диапазоне волн 0.4–0.75 мкм). Минимум отражения (0.086%) от структуры УНП/p-Si наблюдается на длине волны  $\lambda_0 = 0.575$  мкм (рис. 4). Толщина на рис. 4 есть значение, измеренное на профилометре, которое мало отличается от расчетной толщины 72 нм. Примечательно, что хорошее подавление света достигается только изменением толщины одной из пар ГС - УНП. Это слишком упрощает технологию изготовления светочувствительной структуры.

### 3.2. Электрические характеристики ГС УНП/p-Si

Исследованы ВАХ и ВЕХ полученной ГС УНП/p-Si при комнатной температуре. Установлено, что полученный переход выпрямляющий с коэффициентом выпрямления (отношение прямого тока к обратному) 35 при 1 В (рис.5а). Установлено также, что прямой ВАХ (+ на p-Si) выше 0.1 В и до 0.35 В удовлетворительно соответствует выражению  $J = J_0 \exp(eU/\eta kT)$  ( $J_0$  – плотность тока насыщения,  $\eta$  – коэффициент неидеальности).

Расчет  $\eta$  выполняется из отношения  $\eta = \Delta \ln(J)/kTU$  с использованием графических значений ( $\eta \approx 3.5$ ). Такое большое отклонение по сравнению с

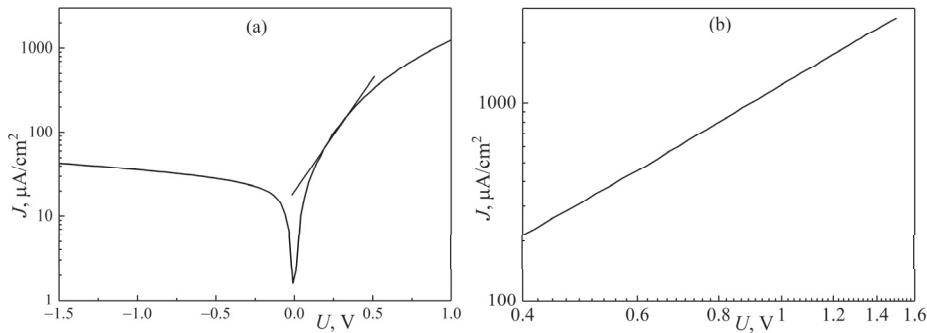


Рис.5. ВАХ ГС УНП/p-Si.

идеальным диодом ( $\eta = 1$ ) объясняется наличием оборванных связей на гетерогранице и дефектами в УНП. Увеличение напряжения в прямом направлении приводит к появлению токов, ограниченных объемным зарядом ( $J = AU^2$ , рис.5б). Обратный ток перехода не насыщается из-за дефектов высокой плотности в УНП и гетерогранице и изменяется как  $J = BU$  при  $U > -0.3\text{V}$ . Эти дефекты приводят к дополнительным каналам тока (например, туннелированию через ловушки), что создает дополнительную составляющую обратного тока. Значение напряжения отсечки по току (контактный потенциал на гетерогранице) составляет 0.65 В.

ВЕХ ГС УНП/p-Si измерены в диапазоне частот 100–500 кГц. На рис.6 показана  $C^{-2} - U$  зависимость, измеренного на частоте 200 кГц (+ на p-Si). Линеаризация зависимости  $C^{-2} - U$  указывает на резкость распределения примеси в области объемного заряда. Диффузационный барьер, полученный из данных  $C^{-2} - U$ , равен  $V_d = 0.55\text{ V}$  ( $V_d = U_{C\text{ cutoff}} + kT/e$ ), что, по причине дефектности гетерограницы и УНП, сильно отличается от контактного потенциала на гетерогранице установленной из ВАХ.

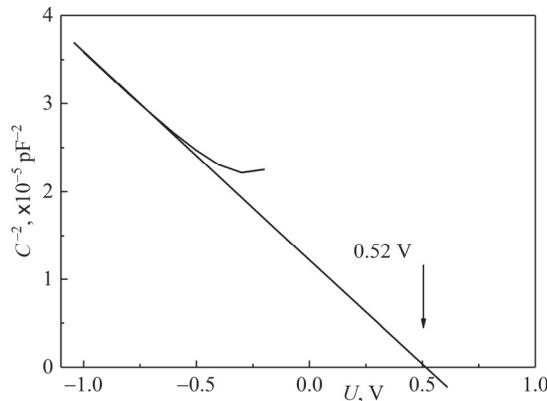


Рис.6.  $C^{-2}$ - $U$  зависимость для УНП/p-Si.

### 3.3. Фотоотклик ГС УНП/p-Si

Широкополосное фотодетектирование занимает центральное место в различных технологических приложениях, включая визуализацию, зондирование и оптическую связь. Ниже мы покажем, что диапазон светочувствительности изготовленной нами структуры шире, чем у обычного Si p-n-перехода.

Фотоотклик ГС УНП/p-Si исследован на стенде (рис. 7), которое состоит из источника света (LS), механического модулятора (ММ; частота вращения 2000 Гц), решеточного монохроматора (М, МДР-3 (СССР; ЛОМО) с рабочими длинами волн 0.2–2 мкм, усилителя, который собран на малошумящей микросхеме ADA 4004-2. В этом же блоке усилителя монтирован синхродетектор (автономное питание усилителя и синхродетектора  $\pm 12.5\text{ V}$ ). Синхронизирующий импульс формируется пространственно разделенной оптопарой (ОС), между которыми вращается ММ. Метод синхронного детектирования сигнала часто используется

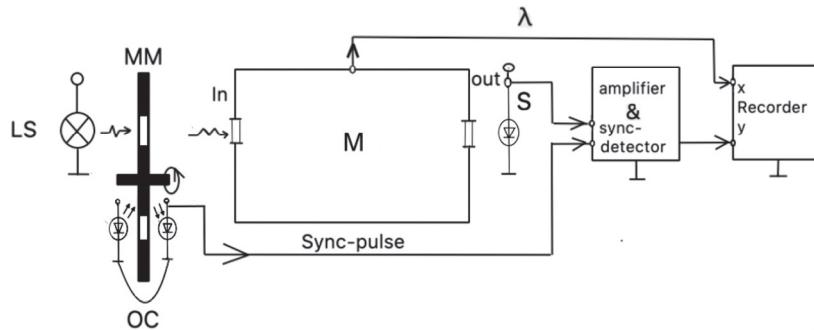


Рис.7. Блок-схема экспериментальной установки регистрации фотоотклика LS – источник света; OC – оптопара; MM – механический модулятор; S – образец, M – решеточный монохроматор.

для обнаружения сигналов с различными типами модуляции – амплитудой, частотой и фазовой.

Широкополосная (0.35–1.1 мкм) лампа ТН1-5РАК использовалась в качестве LS. Эта лампа в основном используется в спектрофотометре F20. Спектр LS модулируется MM и направляются на вход монохроматора. Спектр лампы разбивается на отдельные  $\lambda$  дифракционной решеткой и направляется на выход монохроматора с помощью оптомеханической части с возможностью сканирования. Тестовый образец (S) устанавливается на определенном расстоянии от выхода M. Электрический сигнал с тестового образца поступает на вход усилителя. Выходной сигнал с блока синхродатчика и усилителя подается на Y-вход двухкоординатного самописца. На другой вход (X) поступает  $\lambda$ -сканирование от монохроматора. Запись фотоотклика осуществляется в режиме реального времени.

На рис. 8 показан фотоотклик ГС УНП/p-Si, измеренный при нулевом смещении. Видно, что фотоотклик на уровне 0.8 однороден в спектральном диапазоне 0.55–1.1 мкм и шире, чем у обычного Si p-n-перехода. Хвост фотоотклика достигает 0.4 мкм (уровень 0.1).

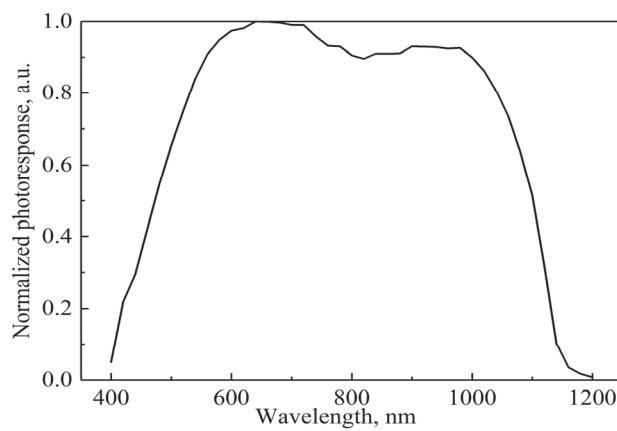


Рис.8. Фотоотклик ГС УНП/p-Si.

Длинноволновый край фоточувствительности связан с подложкой p-Si. Уширение фоточувствительности в коротковолновой части фотоотклика связано с УНП. Если предположить, что УНП обладает свойством полупроводника с оптической щелью больше, чем p-Si, то мы имеем обычный p-n гетеропереход, а экспериментально наблюдаемый фотоотклик связан с эффектом «окна». Со стороны p-Si существует барьер для дырок, генерируемых в УНП с помощью коротких волн, в то время как для электронов барьер отсутствует, и они эффективно собираются на металлическом контакте p-Si. Для дырок, генерируемых длинными волнами в p-Si, барьер со стороны УНП отсутствует, но для электронов он существует, и они снова собираются на металлическом контакте p-Si.

#### 4. Заключение

Широколосная фоточувствительная ГС УНП/p-Si была изготовлена путем импульсного лазерного осаждения УНП на подложку p-Si, где толщина УНП в 71 нм хорошо подавляет отражение от ГС в среднем до 5% в диапазоне длин волн 0.4–0.75 мкм.

Установлено, что вольтамперная характеристика выполненной структуры является диодной, а диапазон фотоотклика более шире (0.4–1.1 мкм), чем у обычного Si p-n-перехода. Полученные экспериментальные результаты качественно объяснены на основе традиционных моделей кристаллических ГС. Несмотря на то, что электронографические и рентгеновские исследования показывают аморфность УНП, с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением уже было экспериментально доказано, что углеродная пленка состоит изnano кристаллического графита и кластеров алмаза [17]. Такие наноструктурированные пленки несут ответственность за новые функции, которые расширяют характеристики материалов и структур. Объяснение соответствия наших результатов общепринятым моделям кристаллических ГС мы связываем с нано кристалличностью УНП. Кроме того, мы утверждаем, что для изготовления УНП/p-Si использовалась простая технология ЛИО исключающая высокотемпературные процессы отжига, диффузии и осаждения, а хорошее подавление света достигается только за счет изменения толщины УНП, которая является гетеропарой ГС. Эти моменты слишком упрощают технологию изготовления светочувствительной структуры. В целом, разработанная технология изготовления как однослойных антиотражающих покрытий, так и фотоприемников методом ЛИО весьма проста и исключает высокотемпературные процессы отжига, диффузии и осаждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.G. Milnes, D.L. Feucht. Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions. New York, London: Academic press, 1972, 418 p.
2. L.S. Lunin, M.L. Lunina, O.V. Devitsky, I.A. Sysoev. Semiconductors, **51**(3), 387 (2017).
3. D.S. Da Silva, A.D.S. Côrtes, M.H. Oliveira Jr., E.F. Motta, G.A. Viana, P.R. Mei, F.C. Marques. Journal of Applied Physics, **110**, 043510 (2011).

4. **R. Hauert.** Diamond and Related Materials, **12**, 583 (2003).
5. **A.C. Ferrari.** Surface and Coatings Technology, **180-181**, 190 (2004).
6. **K.E. Avjyan, L.A. Matevosyan, K.S. Ohanyan, L.G. Petrosyan.** Instruments and Experimental Techniques, **59(1)**, 60 (2016).
7. **Z.Q. Ma, B.X. Liu.** Solar Energy Materials & Solar Cells, **69**, 339 (2001).
8. **S.V. Gaponov, A.A. Gudkov, E.V. Kluenkov, M.D. Strikovskij.** Sov. Electrnnaja Promishlennost, **5-6**, 110 (1981).
9. **J.C. Miller.** Laser Ablation – Principles and Applications, Berlin: Springer-Verlag, 1994.
10. **R. Eason.** Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, 2006.
11. **A.G. Alexanian, N.S. Aramyan, K.E. Avjyan, A.M. Khachatryan, R.P. Grigoryan, A.S. Yeremyan.** Technology of PLD for photodetector materials. in: Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials, edited by R.A. Potirailo and W.F. Maier, CRC/Taylor & Francis, 2006.
12. **S. Nakano, T. Matsuoka, S. Kiyama, et al.** Jpn. J. Appl. Phys., **25(12)**, 1936 (1986).
13. **A.D. Compaan, I. Matulionis, S. Nakade.** Opt. Lasers Eng., **34(1)**, 15 (2000).
14. **D. Bäuerle.** Laser Processing and Chemistry. 3rd ed., Berlin: Springer, 2000.
15. **Y. Miyajima, S.J. Henley, G. Adamopoulos, V. Stolojan, E. Garcia-Caurel, B. Drévil-lon, J.M. Shannon, S.R.P. Silva.** Journal of Applied Phys., **105**, 073521 (2009).
16. **H. Yasuda, R. Matsuno, N. Koito, H. Hosoda, T. Tani, M. Naya.** Appl. Phys Lett., **111**, 231105 (2017).
17. **B. Fan, K. Nose, D. Diao, T. Yoshida.** Appl. Surface Science, **273**, 816 (2013).

## ELECTRICAL CHARACTERISTICS AND PHOTORESPONSE OF THE "CARBON NANOFILM ON SILICON" HETEROSTRUCTURE

G. A. DABAGHYAN, L.M. MATEVOSYAN, K.E. AVJYAN

The electrical characteristics and photoresponse of the “carbon nanofilm on silicon” heterostructure obtained by pulsed-laser deposition, where the thickness of the carbon nanofilm is selected from the condition of the maximum antireflection effect of the substrate, have been investigated. It was found that the obtained heterostructure is rectifying with a rectifying coefficient of 35 at 1 V. The direct current-voltage characteristic from 0.1 V to 0.35 V is in satisfactory agreement with the expression  $J = J_0 \exp(eU/\eta kT)$ . An increase in the voltage in the forward direction leads to the appearance of the space charge-limited currents ( $J = AU^2$ ). Linearization of the  $C^{-2} - U$  dependence indicates the sharpness of the impurity distribution in the space charge region. The mechanism of the photoresponse of the heterostructure is similar to the photoresponse of anisotype heterostructures with the “window” effect. The long-wavelength edge (1.1 μm) of the photosensitivity is determined by the silicon substrate, and absorption in the carbon nanofilm leads to an additional expansion of the photosensitivity region. The heterostructure has uniform photosensitivity at the level 0.8 of a relative photoresponse in the wavelength range of 0.55–1.1 μm. The short-wavelength tail reaches up to 0.4 μm.