

PACS numbers: 72.80.Ey, 73.20.Hb, 73.40.Kp, 73.40.Lq, 81.15.Jj, 85.60.Bt, 85.60.Dw

Фоточутливі діоди Шотткі графіт/*n*-Si, виготовлені методом електронно-променевого випаровування

М. М. Солован¹, Г. М. Ямрозик¹, А. І. Мостовий¹, В. В. Брус²,
П. Д. Мар'янчук¹

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2,
58012 Чернівці, Україна

²Nazarbayev University,
53, Kabanbay Batyr,
010000 Nur-Sultan City, Kazakhstan

Вперше виготовлено фоточутливі діоди Шотткі графіт/*n*-Si шляхом електронно-променевого випаровування графіту на підкладки з Si *n*-типу провідності. Показано, що створені фоточутливі діоди Шотткі графіт/*n*-Si мають висоту потенціального бар'єру у 0,46 eV і такі фотоелектричні параметри: напруга холостого ходу $V_{oc} = 0,33$ В, струм короткого замикання $I_{sc} = 0,38$ мА, коефіцієнт заповнення $FF = 0,35$ за освітлення у 80 мВт/см². Їхні чутливість до електромагнетного випромінювання та чутливість щодо виявлення знаходяться на рівні світових аналогів; тому такі діоди Шотткі можуть бути успішно використані для виготовлення фотоприймачів.

This paper presents the results of studies of the physical properties of photosensitive Schottky graphite/*n*-Si diodes fabricated by deposition of the thin graphite films by the electron beam evaporation in a universal vacuum system Leybold–Heraeus L560 from compressed pellets of graphite powder onto the substrates of *n*-type Si. The current–voltage characteristics (at different temperatures) are measured. The dominant mechanisms of the current transfer through the Schottky diodes in forward biases are determined. As revealed, the dominant current-transport mechanism is conditioned by the generation–recombination processes. The photosensitive Schottky graphite/*n*-Si diodes possess produce a maximum short-circuit current $I_{sc} = 0.38$ mA, an open-circuit voltage $V_{oc} = 0.33$ V, and a fill factor $FF = 0.35$ under standard illumination conditions (80 mW/cm²). The sensitivity (R) and detectivity (D^*) are determined. As established, the studied Schottky graphite/*n*-Si diodes can be successfully used as ultraviolet-radiation detectors in the photodiode mode of opera-

tion.

Ключові слова: графіт, діод Шоттки, фотодетектор, тонкі плівки, механізми струмоперенесення.

Key words: graphite, Schottky diode, photodetector, thin films, current transfer mechanisms.

(Отримано 4 січня 2021 р.)

1. ВСТУП

Принциповими засадами технічного прогресу є розвиток енергетики, автоматизація виробництва та розробка нових матеріалів. Такі нові матеріали мають відповідати складним вимогам сучасної техніки стосовно або окремих, достатньо чітко виражених характеристик, або комплексів властивостей.

Карбон — це один з найпоширеніших елементів у Всесвіті за масою після Гідрогену, Гелію й Оксигену. Також це — один з найпоширеніших елементів на нашій планеті. Атоми Карбону мають властивість гібридизації своїх електронних орбіталей у формуванні хемічних зв'язків, що приводить до наявності різних його алотропних форм. Найпоширенішими з них є графіт та діамант, які мають кардинально різні фізичні властивості.

Графітові стрижні використовувалися у кристалічних детекторах примітивних радіоприймачів. Однак широке застосування вуглецевих і вуглецевмісних матеріалів в електроніці й оптоелектроніці розпочалося після відкриття сімейства вуглецевих наноматеріалів: фуллеренів, вуглецевих нанотрубок і графенів, за що було присуджено дві Нобелівські премії з фізики в 1998 та 2010 роках.

Створення напівпровідникових приладів зі стабільними параметрами та відтворюваними характеристиками пов'язане з вибором матеріалів, що відповідають певним вимогам [1, 2].

Недавно графіт було використано для виготовлення новітніх, екологічно чистих і дешевих наноструктурованих тонкоплівкових компонентів електронних приладів нового покоління [3, 4].

Більше того, нещодавні дослідження морфологічних і структурних властивостей нарисованих графітових плівок показують, що вони складаються з розупорядкованих зв'язаних графітових мікро- та наночастинок і нанопластівців з моно- та кількох графенових шарів. Тому такі плівки є двовимірними наноструктурованими об'єктами [5].

Наші попередні дослідження показали, що робочі елементи електронних пристроїв можуть бути створені на основі тонких

плівок графіту. Зокрема, ми показали можливість виготовлення тонких плівок графіту двома методами: простим методом перенесення графітової плівки, нарисованої на соляній (NaCl) підкладці, для виготовлення високоякісних фоточутливих бар'єрних структур «олівець на напівпровіднику» [6, 7] та методом електронно-променевого випаровування [7, 8]. Цими методами нами було виготовлено фоточутливі структури графіт/SiC [9, 10] і графіт/CdTe [11, 12].

Оскільки силіцій є основним матеріалом сучасної напівпровідникової електроніки, силової електроніки та геліоенергетики, актуальним є завдання створити діоди Шотткі графіт/Si і дослідити їхні електричні та фотоелектричні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для виготовлення діод Шотткі використовували монокристалічний силіцій *n*-типу провідності з орієнтацією поверхні (100) товщиною у 330 мкм. Значення питомого опору та концентрації носіїв заряду для цих кристалів за кімнатної температури (295 К) становили $\rho = 6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і $n = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ відповідно. Глибина залягання рівня Фермі для базового матеріалу ($E_c - E_F = 0,27 \text{ eV}$) визначалася з виразу для концентрації рівноважних електронів: $n = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2} \exp\{-(E_c - E_F)/(kT)\}$. Щоб уникнути рекомбінації на тилівій стороні *n*-силіцію та забезпечити хороше збирання фотогенерованих носіїв заряду, ми використовували підкладки, які вже мали тилівий контакт із вбудованим внутрішнім полем, що був виготовлений шляхом напорошення шару власного гідрогенізованого аморфного силіцію (*a*-Si:H) товщиною у $\cong 10 \text{ нм}$ для пасивації поверхні підкладки. Наступний шар сильнолегованого Фосфором гідрогенізованого аморфного силіцію n^+ (*a*-Si:H) товщиною у $\cong 20 \text{ нм}$ був нанесений для створення ізотипного переходу з висотою бар'єру у $\cong 0,1 \text{ eV}$ на задній стороні Si, а останнім наносили шар Al методом термічного випаровування.

Виготовлення діод Шотткі графіт/*n*-Si було проведено осадженням тонкої графітової плівки на підкладку Si(100) розміром $5 \times 5 \times 0,33 \text{ мм}$ в універсальній вакуумній установці Leybold-Heraeus L560 шляхом випаровування електронним пучком чистого масивного полікристалічного графіту. Інтенсивність пучка електронів, швидкість осадження та товщина плівки контролювалася за допомогою контролера осадження INFICON ХТС. Упродовж процесу осадження залишковий тиск у вакуумній камері був близько $5 \cdot 10^{-5} \text{ мбар}$. Процес осадження тривав 1,5 хв. із середньою швидкістю осадження у $0,27 \text{ нм/с}$ (товщина плівки складала близько 25 нм) за температури підкладки у 723 К. Тонкі

графітові плівки одночасно наносили на скляну підкладинку для аналізу їхніх електричних і оптичних властивостей. Електричні та кінетичні параметри тонких графітових плівок вимірювали за допомогою чотирьох і шістьох зондових методів відповідно.

Спектер пропускання тонких графітових плівок на скляних підкладинках вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-2000. Експериментальні дані були виміряні в діапазоні довжин хвиль від 200 до 1100 нм з кроком у 1 нм.

Спектер пропускання тонких графітових плівок лінійно зростає від 60 до 85% із збільшенням довжини хвилі від 300 до 1100 нм.

Для тонкої графітової плівки питома електрична провідність, концентрація електронів і їхня Голлова рухливість були виміряні за кімнатної температури: $\sigma = 5,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\mu_H = 6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ відповідно. Чистий полікристалічний графіт, використаний в якості мішені для електронно-променевого випаровування, має на два порядки вищу Голлову рухливість електронів у $7,9 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Вольт-амперні характеристики досліджуваних діод Шоттки вимірювали за стандартною методикою з використанням точного фемто/піко-амперметра Keysight B2985A із вбудованим джерелом ($\pm 1000 \text{ В}$); в якості вольтметра використовували Agilent 34410A.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 показано темнову ВАХ діоди Шоттки графіт/*n*-Si за кімнатної температури. Досліджувані діоди Шоттки графіт/*n*-Si мали яскраво виражені діодні характеристики з коефіцієнтом випрямлення $RR \approx 5 \cdot 10^2$.

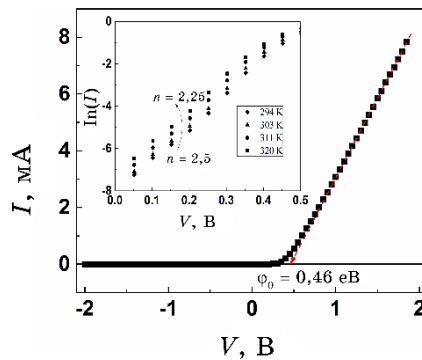


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики діод Шоттки графіт/*n*-Si, виміряні за кімнатної температури. На вставці — прямі гілки ВАХ діод Шоттки графіт/*n*-Si у напівлогаритмічному масштабі.¹

Висота потенціального бар'єру $\varphi_0 = 0,46$ еВ ($\varphi_0 = eV_{bi}$, де V_{bi} — контактна різниця потенціалів) діод Шотткі графіт/*n*-Si оцінювалася шляхом екстраполяції прямолінійної ділянки ВАХ до перетину з віссю напруги.

Для встановлення домінуючих механізмів струмоперенесення в діодах Шотткі графіт/*n*-Si проаналізовано температурні залежності ВАХ (вставка на рис. 1). Аналіза прямих гілок ВАХ діод Шотткі графіт/*n*-Si, побудованих у напівлогаритмічному масштабі, показала, що на залежності $\ln I = f(V)$ спостерігаються прямолінійні ділянки, що свідчить про експоненційну залежність струму від напруги.

В даному випадку виміряні ВАХ описуються за допомогою стандартної формули:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right), \quad (1)$$

де I_0 — струм насити, n — коефіцієнт неідеальності, k — Больцманова стала, T — абсолютна температура.

Значення коефіцієнта неідеальності n ($\Delta \ln(I)/\Delta(V) = e/(nkT)$) змінюється від 2,5 до 2,25 ($3kT/e < V < 0,5$ В) з підвищенням температури від 294 до 320 К. Значення показника неідеальності, близькі до 2, дають можливість припустити, що основний механізм струмоперенесення визначається генераційно-рекомбінаційними процесами в області просторового заряду, а саме значення n змінюється від 2,5 до 2,25 з підвищенням температури в інтервалі 295–320 К (вставка на рис. 1). Це свідчить про те, що у вище запропонований домінуючий механізм струмоперенесення, який зумовлений генераційно-рекомбінаційними процесами в області просторового заряду, роблять внесок електрично активні поверхневі стани, розміщені на металургійній роздільчій межі досліджуваної діоди [13].

Дослідженнями освітлених ВАХ показано, що такі діоди Шотткі є фоточутливими, як видно з рис. 2, при освітленні білим світлом інтенсивністю у 80 мВт/см²; зворотній струм I_{light} зростає в порівнянні з його величиною у темряві I_{dark} майже на два порядки.

Четвертий квадрант освітленої ВАХ є найбільш важливим, оскільки він визначає всі фотоелектричні параметри (рис. 3); з нього видно, що діоди Шотткі графіт/*n*-Si мають такі фотоелектричні параметри: напруга холостого ходу $V_{oc} = 0,33$ В, струм короткого замикання $I_{sc} = 0,38$ мА, коефіцієнт заповнення $FF = 0,35$ за інтенсивності освітлення у 80 мВт/см².

Оцінити продуктивність фотоприймача більш кількісно можна за допомогою визначення чутливості до електромагнетного випромінювання (R) і чутливості щодо виявлення (D^*), які відобра-

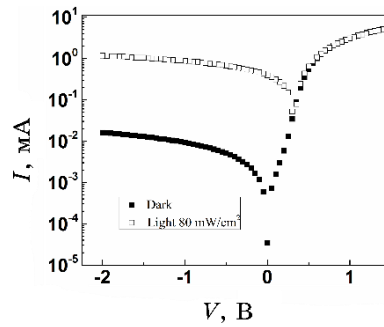


Рис. 2. Темнова та світлова (інтенсивність освітлення у 80 мВт/см²) ВАХ діод Шоттки графіт/*n*-Si.²

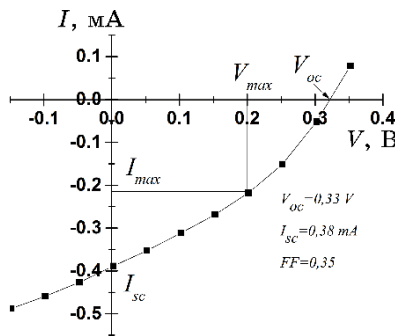


Рис. 3. Четвертий квадрант освітленої ВАХ діод Шоттки графіт/*n*-Si.³

жають чутливість фотоприймача до падного випромінення [14]:

$$R = (I_{light} - I_{dark}) / P_{opt} , \tag{2}$$

$$D^* = R \sqrt{A} / (2qI_{dark}) , \tag{3}$$

де A — активна площа фотоприймача.

На вставках до рис. 4, *a*, *б* наведено $R = f(V_{rev})$ і $D^* = f(V_{rev})$; з них видно, що чутливість (R) при збільшенні зворотнього зміщення V_{rev} плавно збільшується, що зумовлено розширенням області просторового заряду (збільшенням висоти потенціального бар'єру), унаслідок чого зростає ефективність розділення фотогенераційних електрон-діркових пар, а чутливість щодо виявлення (D^*), яка описує нормовану потужність опромінення, потрібну для одержання сигналу від фотоприймача на рівні шуму, зменшується, що зумовлено зростанням темного зворотнього струму I_{dark} , який є електричним шумом у даному випадку.

Варто зазначити, що значення чутливості щодо виявлення,

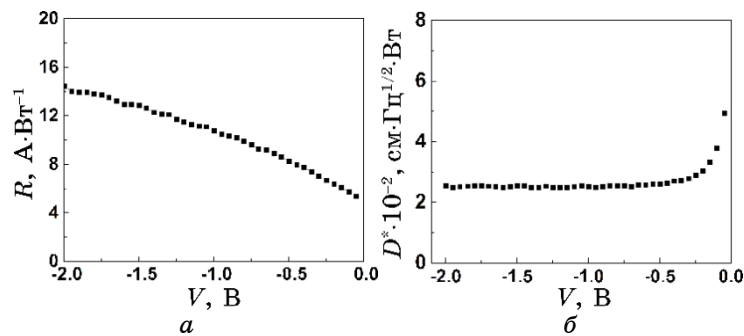


Рис. 4. Залежності чутливості до електромагнетного випромінення (R) та чутливості щодо виявлення (D^*) від напруги для діод Шоттки графіт/*n*-Si при зворотньому зміщенні.⁴

одержане для даних діод Шоттки, не поступається значенням, які одержано для фотодіод на основі InGaAs, PbS, PbSe, а також на декілька порядків перевищує відповідні значення для фотодіод на основі HgCdZnTe [15].

4. ВИСНОВКИ

Вперше виготовлено фоточутливі діоди Шоттки графіт/*n*-Si методом електронно-променевого випаровування.

Встановлено, що виготовлені фоточутливі діоди Шоттки графіт/*n*-Si мають висоту потенціального бар'єру у 0,46 eВ, а домінуювальні механізми струмоперенесення за прямих зміщень добре описуються в рамках генераційно-рекомбінаційного моделю за участю поверхневих станів.

Показано, що створені методом електронно-променевого випаровування фоточутливі діоди Шоттки графіт/*n*-Si мають такі фотоелектричні параметри: напруга холостого ходу $V_{oc} = 0,33$ В, струм короткого замикання $I_{sc} = 0,38$ мА, коефіцієнт заповнення $FF = 0,35$ за освітлення у 80 мВт/см², а їхня чутливість до електромагнетного випромінення та чутливість щодо виявлення знаходяться на рівні світових аналогів. Тому такі діоди Шоттки можуть бути успішно використані для виготовлення фотоприймачів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Z. I. Alferov, *Semiconductors*, **32**: 1 (1998); <https://doi.org/10.1134/1.1187350>
2. C. Xie, Y. Wang, Z. X. Zhang, D. Wang, and L. B. Luo, *Nano Today*, **19**:

- 41 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.009>
3. R. K. Arun, V. Gupta, P. Singh, G. Biswas, and N. Chanda, *Chemistry Select*, **4**: 152 (2019); <https://doi.org/10.1002/slct.201802960>
 4. N. Kurra and G. U. Kularni, *Lab on a Chip*, **13**: 2866 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3LC50406A>
 5. Y. Wang and H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, **4**: 1704 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0EE00759E>
 6. V. V. Brus and P. D. Maryanchuk, *Carbon*, **78**: 613 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.021>
 7. M. M. Solovan, H. M. Yamrozyk, V. V. Brus, and P. D. Maryanchuk, *East Eur. J. Phys.*, **4**: 154 (2020); <https://doi.org/10.26565/10.26565/2312-4334-2020-4-19>
 8. V. V. Brus et al., *Nanotechnology*, **31**: 505706 (2020); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abce55>
 9. M. N. Solovan, G. O. Andrushchak, A. I. Mostovyi, T. T. Kovaliuk, V. V. Brus, and P. D. Maryanchuk, *Semiconductors*, **52**: 236 (2018); <https://doi.org/10.1134/S1063782618020185>
 10. M. M. Solovan, H. P. Parkhomenko, and P. D. Maryanchuk, *Journal of Physical Studies*, **23**: 4801 (2019); <https://doi.org/10.30970/jps.23.4801>
 11. V. V. Brus, P. D. Maryanchuk, M. I. Ilyashchuk, J. Rappich, I. S. Babiychuk, and Z. D. Kovalyuk, *Solar Energy*, **112**: 78 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.11.023>
 12. V. V. Brus and P. D. Maryanchuk, *Appl. Phys. Lett.*, **104**: 173501 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4872467>
 13. B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions* (Oxford–New York: Pergamon Press: 1974).
 14. X. Zhang, D. Hu, Z. Tang, and D. Ma, *Applied Surface Science*, **357**: 1939 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.146>
 15. P. Long, S. Varadaraajan, J. Matthews, and J. F. Schetzina, *Optoelectronics Review*, **10**: 251 (2002).

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsyubynsky Str.,
UA-58012 Chernivtsi, Ukraine

²Nazarbayev University,
53, Kabanbay Batyr,
010000 Nur-Sultan City, Kazakhstan

¹ Fig. 1. Current–voltage characteristics of the Schottky graphite/*n*-Si diodes measured at room temperature. The inset shows the forward *I*–*V* characteristic of the Schottky graphite/*n*-Si diodes on semi-logarithmic scale.

² Fig. 2. Dark and light (with illumination intensity of 80 mW/cm²) *I*–*V* characteristics of the Schottky graphite/*n*-Si diodes.

³ Fig. 3. The fourth quadrant of the illuminated *I*–*V* characteristic of the Schottky graphite/*n*-Si diodes.

⁴ Fig. 4. Dependences of sensitivity (*R*) and detectivity (*D*^{*}) on voltage for the Schottky graphite/*n*-Si diodes at reverse bias mode.