

9. Bakhadyrkhanov M. K., Mavlonov G. Kh., and Iliev Kh. M. Control of the Magnetic Properties of Silicon with Manganese Atom Nanoclusters // Technical Physics, 2014, Vol. 59, No. 10, pp. 1556–1558.
10. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлонов Г.Х., Илиев Х.М. Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника, 2010. Т 39. № 5. С. 1–4.
11. M.K. Bakhadyrkhanov, S.B. Isamov, N.F. Zikrillaev. IR Photodetectors in the Range of  $\lambda = 1.5\text{--}8\ \mu\text{m}$ , Based on Silicon with Multicharged Nanoclusters of Manganese Atoms 2012, published in Mikroelektronika, 2012, Vol. 41, No. 6, pp. 433–435.

## ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ НА ГРАНИЦАХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В СЛОИСТОМ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

**В. Т. Фам, С. Е. Максимов, Е. Б. Чубенко, В. Е. Борисенко**

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,  
e-mail: v.tu2103@gmail.com*

На основе анализа вольтамперных характеристик структур  $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$  и  $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , полученных последовательным осаждением слоев на поверхность подложек монокристаллического кремния, получена зависимость удельного сопротивления многослойной пленки графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) от температуры в диапазоне  $25\text{--}120\ ^\circ\text{C}$ . Рассчитана величина энергии активации, отвечающая за уменьшение сопротивления при росте температуры. Показано, что рассчитанное значение энергии активации определяет высоту потенциальных барьеров, разделяющих слои в пленке  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и отдельные кристаллиты этого материала в пределах одного слоя. Показано, что наличие слоя  $\text{SiO}_2$  значительно увеличивает сопротивление пленки  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , что может быть обусловлено зарядовыми состояниями в окисле.

**Ключевые слова:**  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; вольтамперная характеристика; энергия активации.

## THE POTENTIAL BARRIERS AT THE BOUNDARIES OF NANOCRYSTALLITES IN LAYERED $g\text{-C}_3\text{N}_4$

**V. T. Pham, S. E. Maksimov, E. B. Chubenko, V. E. Borisenko**

---

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
P. Browka Str. 6, 220013 Minsk, Belarus,  
Corresponding author: V. T. Pham (v.tu2103@gmail.com)*

Based on the analysis of the current-voltage characteristics of  $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$  and  $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures fabricated by sequential deposition of the layers on the surface of monocrystalline silicon substrates, the dependence of the resistivity of the multi-layer film of graphite-like carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) on temperature in the range of  $25\text{--}120\ ^\circ\text{C}$  was determined. The activation energy responsible for the decrease in the resistance with increasing temperature was calculated. It was shown that the calculated activation energy determines the height of the potential barriers separating the layers in the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  film and individual crystallites of this material within a single layer. It was also

shown that the presence of a  $\text{SiO}_2$  layer significantly increases the resistance of the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  film, which may be due to charge states in the oxide.

**Key words:**  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; current-voltage characteristics; activation energy.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы материалы на основе графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) становятся объектом все большего внимания исследователей благодаря их уникальным структурным и электрическим свойствам. Особую актуальность приобретает изучение потенциальных барьеров на границах нанокристаллитов в этих материалах, так как именно они могут значительно влиять на функциональные характеристики устройств на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Настоящая работа направлена на экспериментальное исследование этих барьеров, их природы и влияния на общие электрофизические параметры слоистых структур из  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных подложек использовали пластины монокристаллического (111) кремния с  $p$ -типом проводимости (легирующая примесь – бор) с удельным сопротивлением  $0,03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  диаметром  $76 \text{ мм}$ . Поверхность подложек подвергали стандартной очистке в органических растворителях. На поверхности кремниевой подложки путем ее термического окисления на воздухе при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  формировали изолирующий слой  $\text{SiO}_2$  толщиной  $290 \text{ нм}$ . Затем этот слой удаляли с половины поверхности рабочей стороны подложки в водном растворе фтористоводородной кислоты концентрацией  $4,5 \text{ об. \%}$ . Целью нанесения изолирующего слоя являлось определение его влияния на транспорт носителей заряда в слое  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Затем на поверхность подложки методом магнетронного напыления наносили слой алюминия толщиной около  $50 \text{ нм}$ .

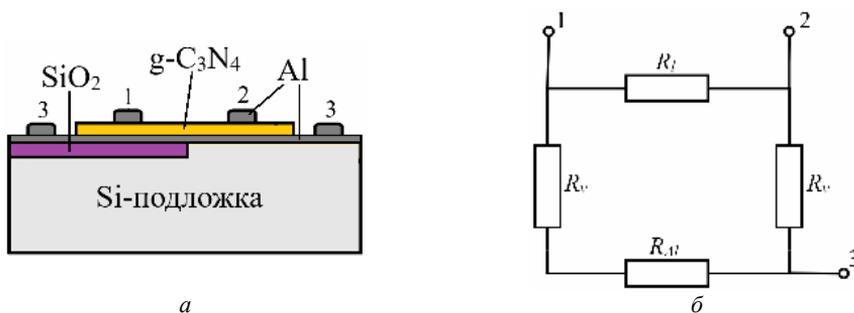


Рис. 1. Экспериментальная структура: а – поперечное сечение; б – эквивалентная схема структуры

Пленки  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  формировали на поверхности нанесенного слоя алюминия методом скоростного химического осаждения из паров меламина в воздушной атмосфере, как это описано в [1], при температуре  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $5 \text{ мин}$ . Толщина осажденного слоя  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , определенная гравиметрическим методом, составляла около  $138 \text{ нм}$ .

Для создания электрических контактов к внешней поверхности пленки  $g-C_3N_4$  на поверхность подложки через контактную маску методом магнетронного напыления наносили второй слой алюминия толщиной около 100 нм. Окна в маске имели форму квадратов размером  $1 \times 1$  мм и располагались на расстоянии 12 мм друг от друга. В результате на одной подложке были сформированы структуры типа  $Al/g-C_3N_4/Al/Si$  и  $Al/g-C_3N_4/Al/SiO_2/Si$ , схематическое изображение поперечного сечения которых приведено на рисунке 1, а.

Для анализа электрофизических характеристик полученных структур была построена их эквивалентная схема (рис. 1, б). В данной схеме сопротивление  $R_l$  соответствует продольному сопротивлению пленки  $g-C_3N_4$  между двумя соседними контактами, сопротивление  $R_{v\Sigma}$  – поперечному сопротивлению пленки  $g-C_3N_4$  между верхним и нижним алюминиевыми контактами. Сопротивление  $R_{Al}$  – это сопротивление слоя алюминия под пленкой  $g-C_3N_4$  между двумя соседними контактами. Это сопротивление существенно меньше по величине, и в дальнейшем им можно пренебречь. Также мы пренебрегаем сопротивлением контактов. Структуру пленки  $g-C_3N_4$  будем рассматривать как блочную, образованную слоями, лежащими параллельно плоскости подложки, каждый из которых состоит из отдельных кристаллитов или блоков. Тогда продольное и поперечное сопротивления можно считать суммой барьерных сопротивлений между отдельными кристаллитами в пределах одного слоя  $r_{vj}$  или слоями  $r_{li}$ , соответственно:

$$R_l = \sum_{i=1}^n r_{li} \text{ и } R_v = \sum_{j=1}^m r_{vj} . \quad (1)$$

Измерения тока, протекающего через данную структуру, может быть проведено двумя способами. Ток, который далее будем называть продольным, измеряется между контактами 1 и 2. Это позволяет определить только суммарное продольное сопротивление структуры  $R_{\Sigma l}$  (но не  $R_l$ ), которое, исходя из эквивалентной схемы (рис 1, б), может быть представлено выражением:

$$R_{\Sigma l} = \left( \frac{1}{R_l} + \frac{1}{2R_v} \right)^{-1} . \quad (2)$$

Отсюда

$$R_l = \left( \frac{1}{R_{\Sigma l}} - \frac{1}{2R_v} \right)^{-1} . \quad (3)$$

Поперечный ток измеряли между контактами 1 и 3. Его величина определяется только  $R_v$ .

Температурная зависимость сопротивления структуры может быть описана выражением:

$$R_T = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}} , \quad (4)$$

где  $E_a$  – энергия активации,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $R_T$  – сопротивление при температуре  $T$ ,  $R_0$  – предэкспоненциальный множитель, зависящий от свойств резистивного материала. Данная зависимость позволяет определить энергию активации  $E_a$ , которая в соответствии с предложенной моделью [2], определяет высоту потенциальных барьеров, разделяющих кристаллиты в пленке  $g-C_3N_4$ , перенос

заряда через которые происходит за счет термоэлектронной эмиссии. При этом плотность тока термоэлектронной эмиссии при приложении к барьеру напряжения  $U < kT/q$  определяется следующим образом:

$$j = \frac{q^2 n}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) U \quad (5)$$

где  $q$  – элементарный заряд,  $n$  – концентрация носителей заряда,  $m^*$  – их эффективная масса.

Тогда, измеряемое сопротивление структуры связано с энергией активации следующим образом:

$$R = A_0 T^{1/2} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (6)$$

$$\ln R = \ln A_0 + \frac{1}{2} \ln T + \frac{E_a}{kT}, \quad (7)$$

где  $A_0 = q^2 n / (2\pi m^* k)^{1/2}$  – константа, не зависящая от температуры.

Из (2) и (7) следует, что:

$$E_{al} = E_{av} + E_{a\Sigma} - \Delta, \quad (8)$$

где  $E_{al}$  – высота потенциальных барьеров между зёрнами в продольном направлении,  $E_{av}$  – высота потенциальных барьеров между слоями материала в поперечном направлении,  $E_{a\Sigma}$  – энергия активации, соответствующая измерениям в продольном направлении,  $\Delta$  – некоторая поправка, слабо зависящая от температуры.

Соотношение (8) позволяет с использованием определенных экспериментальным методом энергий активации, соответствующих протеканию тока в продольном и поперечном направлениях, вычислить высоту потенциальных барьеров между зёрнами в пределах одного слоя в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) изготовленной структуры. Данная ВАХ имеет петлеобразную форму. На ней выделены три характерные рабочих точки, определяющие различные характерные состояния исследуемой структуры.

Точка 1 соответствует напряжению  $U_1 = 5$  В при увеличении напряжения от 0 В до максимума; точка 2 соответствует максимальному использованному напряжению ( $U_2 = 10$  В). Точка 3 соответствует напряжению  $U_3 = 5$  В, но при уменьшении напряжения от максимума до 0 В. В этих трех точках и проводился расчет сопротивления при увеличении температуры нагрева структуры. Полученные таким образом результаты измерения сопротивления структур  $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$  и  $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  при протекании продольного и поперечного тока представлены на рис. 3.

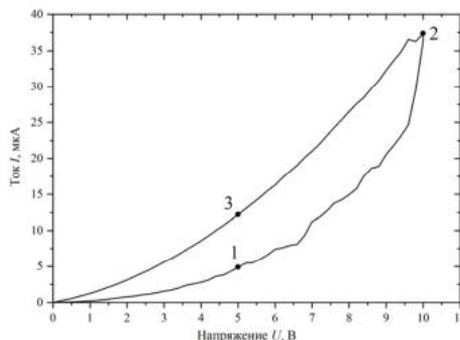


Рис. 2. Типичная ВАХ исследуемых структур с указанием расположения рабочих точек

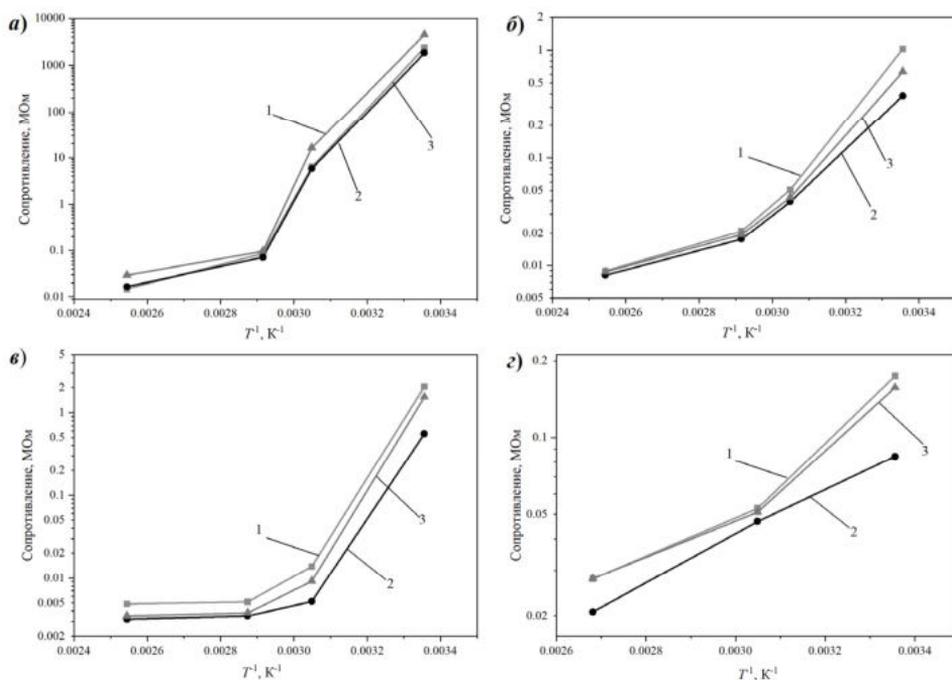


Рис. 3. Зависимости сопротивления от температуры:

*a* – при протекании продольного тока через структуру Al/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Si;

*б* – при протекании продольного тока через структуру Al/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al/Si;

*в* – при протекании поперечного тока через структуру Al/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Si;

*з* – при протекании поперечного тока через структуру Al/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al/Si.

Номера линий соответствуют рабочим точкам на графике, представленном на рис. 2

Полученные зависимости показывают, что сопротивление структур уменьшается с повышением температуры. При этом в присутствии слоя диэлектрика SiO<sub>2</sub> сопротивления оказывается существенно больше. Следует также отметить, что в представленные в логарифмических координатах полученные зависимости нелинейны. Было предположено, что при повышении температуры до 120 °С в пленке протекают процессы, которые не в полной мере учитываются описанной выше моделью. Поэтому аппроксимация полученных зависимостей при помощи уравнения (4) проводилась без учета экспериментальной точки, соответствующей 120 °С. Рассчитанные в результате аппроксимации полученных зависимостей в соответствии с уравнением (4) и уравнения (8) энергии активации приведены в таблице 1.

Полученные значения показывают, что значения энергии активации существенно ниже для структуры Al/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al/Si как при продольном, так и поперечном протекании тока. В структуре Al/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Si повышение энергии активации, определяющей фактически высоту потенциальных барьеров, может быть обусловлено встроенными в слой SiO<sub>2</sub> зарядовыми состояниями, влияющими на транспорт носителей в пленке g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Также нужно отметить, что величина энергии активации не зависит от выбора рабочей точки на ВАХ.

### Энергии активации для пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в различных структурах и способах измерения

Способ измерения	Структура	$U_1 = 5 \text{ В}$	$U_2 = 10 \text{ В}$	$U_3 = 5 \text{ В}$
Продольный ток	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/SiO <sub>2</sub> /Si	1,94	1,92	2,01
	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/Si	0,77	0,61	0,69
Поперечный ток	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/SiO <sub>2</sub> /Si	1,11	0,95	1,11
	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/Si	0,23	0,18	0,22

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сопротивление слоистых пленок  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  нанесенных на поверхность подложки монокристаллического кремния с проводящим подслоем алюминия уменьшается при возрастании температуры. Рассчитанные по температурной зависимости сопротивления значения энергии активации, а следовательно и потенциальные барьеры имеют величину 0,18–0,22 эВ при протекании тока в поперечном направлении. Рассчитанные с учетом (8) межкристаллитные потенциальные барьеры в плоскости пленки составляют 0,79–1,00 эВ. Наличие подслоя SiO<sub>2</sub> приводит к заметному росту потенциальных барьеров – до 0,95–1,11 эВ между слоями и 2,87–3,12 эВ между кристаллитами в слое, что обусловлено встроенными зарядовыми состояниями в окисле. Полученные результаты показывают анизотропию электрических свойств пленок  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и указывают на возможные механизмы управления электропроводностью пленок из этого материала.

Данная работа выполнена в рамках задания 1.4 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Rapid chemical vapor deposition of graphitic carbon nitride films / E. B. Chubenko [et al.] // *Materialia*. – 2023. – Vol. 28. – P. 101724 (1–10).
2. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe / С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников // *Физика и техника полупроводников*, 2004, том 38, вып. 4. – С. 473–478.

### ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ PECVD

А. А. Харченко, А. К. Федотов, Ю. А. Федотова

*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: ХааТМ@mail.ru*

Обнаружено, что в дефектных графитовых слоях, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD), толщинами 20 нм и 35 нм, основным механизмом электротранспорта является проводимость Друде в условиях двухмерных квантовых поправок. Показано, что температурные кривые проводимости описываются как комбинация вкладов от квантовых