

Uloga bora kao neželjene primjese u n-tipu SiC

Jelavić, Eva

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:752340>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Eva Jelavić

ULOGA BORA KAO NEŽELJENE PRIMJESE U
N-TIPU SiC

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Eva Jelavić

Diplomski rad

**Uloga bora kao neželjene primjese u
n-tipu SiC**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Ivana Čapan

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2023.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ivani Capan za mogućnost izrade ovog diplomskog rada u Laboratoriju za poluvodiče. Posebno zahvaljujem dr. sc. Tihomiru Kneževiću na strpljenju i odgovorima na moja mnogobrojna pitanja te za sve sate koje je proveo sa mnom u laboratoriju.

Najveće zahvale mami i tati koji su cijelo moje školovanje bili beskonačan izvor podrške, razumijevanja i strpljenja. Hvala Dario za svaku smjernicu i savjet bez kojih bi život bio teži. Hvala Maji što mi je bila inspiracija i oslonac od prvog trenutka kada sam je upoznala. I za kraj, hvala mojoj maloj Eleni koja mi je zadnja četiri mjeseca jednostavno uljepšala život. Hvala vam za sve jer bez vas ja ne bih bila ja.

Sažetak

U ovom radu proučavan je n-tip silicijevog karbida dopiran dušikom te defekti nastali u materijalu. Korištena je polupropusna Schottkyjeva dioda napravljena na n-tipu 4H silicijevog karbida u koju je tijekom rasta kristala nenamjerno unesen bor. Za karakterizaciju diode napravljena su mjerenja ovisnosti struje o naponu te kapaciteta o naponu dok su za proučavanje nosioca naboja korištene metode tranzijentne spektroskopije. Duboki nivoi karakterizirani su tranzijentnom spektroskopijom dubokih nivoa (DLTS, eng. Deep Level Transient Spectroscopy) dok su zamke za manjinske nosioce naboja promatrane tranzijentnom spektroskopijom manjinskih nosioca naboja (MCTS, eng. Minority Carrier Transient Spectroscopy).

Iz strujno-naponske karakteristike dobiven je faktor idealnosti diode, a iz kapacitivno-naponske ukupna koncentracija dopiranja. Kod DLTS mjerenja uočen je vrh $Z_{1/2}$ koji označava duboki nivo nastao vakancijom ugljika. U MCTS spektru uočena su četiri vrha od kojih su dva dobro poznata i nazivaju se B i D-centar. B odgovara defektima nastalim supstitucijom bora na mjestu silicija dok D-centar označava nivoe nastale zbog supstitucije bora na mjestu ugljika. Druga dva vrha nazvana su X i Y te ih je potrebno dodatno istražiti.

Ključne riječi: silicijev karbid, duboki energetske nivoi, defekti, tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa, tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca naboja

The role of boron as unwanted impurity in n-type SiC

Abstract

In this paper, the nitrogen-doped n-type silicon carbide and the defects formed in the material are studied. A semiconductive Schottky diode made on the n-type 4H silicon carbide was used, into which boron was unintentionally introduced during crystal growth. To characterize the diode, measurements were performed to analyze the current-voltage and the capacitance-voltage dependency. Transient spectroscopy methods were employed to study charge carriers, with Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) used to characterize deep levels, and Minority Carrier Transient Spectroscopy (MCTS) utilized to observe traps for minority charge carriers.

The diode's ideality factor was obtained from the current-voltage characteristic, while the total doping concentration was derived from the capacitance-voltage characteristic. In DLTS measurements, a peak $Z_{1/2}$ was observed, indicating a deep level created by a carbon vacancy. The MCTS spectrum revealed four peaks, two of which are well-known and denoted as B and D-center. B corresponds to defects caused by boron substitution for silicon, while D-center designates levels arising from boron substitution for carbon. The other two peaks are labeled as X and Y and remain to be further explored.

Keywords: silicon carbide, deep energy levels, defects, deep level transient spectroscopy, minority carrier transient spectroscopy

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Energetski nivoi u poluvodičima	3
2.1	Plitki i duboki energetski nivoi	3
2.2	Interakcija nivoa s vrpcama	5
2.3	Kristalna struktura silicijevog karbida	11
2.4	Defekti u silicijevom karbidu	13
3	Eksperimentalna metoda	16
3.1	Schottky dioda	16
3.2	Strujno-naponska karakteristika	17
3.3	Kapacitivno-naponska karakteristika	18
3.4	Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa	19
3.5	Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca	23
4	Mjerni uređaji i uzorak	26
4.1	Mjerni uređaji	26
4.2	Uzorak	27
5	Rezultati i diskusija	29
5.1	Strujno-naponska i kapacitivno-naponska karakteristika	29
5.2	Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa	31
5.3	Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca	33
6	Zaključak	40
	Literatura	41

1 Uvod

Razvoj poluvodičkih materijala i uređaja, još od izuma tranzistora na bazi germanija (Ge) i silicija (Si), utjecao je na promjene u modernom društvu te napredak u mikroelektronici i fizici čvrstog stanja. Danas se pretežno koriste komponente od silicija te su ključan dio skoro svih električnih i elektroničkih sustava. Njihova je najbitnija uloga u elektroničkim uređajima koji se koriste za kontrolu i pretvorbu električne snage te su nezamjenjivi u industriji, transportu, ali i svakodnevnom životu. Upravo zbog toga, razvijanje ove grane elektronike vrlo je aktualno jer će njezinim napretkom doći do veće uštede energije što će posljedično dovesti do smanjenja zagađenja. [1]

Osim silicija, upotrebljava se i silicijev karbid (SiC) koji ima svojstva poput širokog energetskog procjepa i visoke termičke vodljivosti koji ga čine izvrsnim izborom materijala za izradu elektroničkih komponenti. Uz to, posjeduje visoko probojno polje i visoku saturacijsku driftnu brzinu elektrona te nije reaktivan na sobnoj temperaturi, otporan je na koroziju i termički je stabilan do temperature od 1700 K. Kao i većina složenih materijala, silicijev karbid je polimorfan te ima preko 250 polimornih supstancija, a među njima najzanimljiviji su *3C*-SiC, *4H*-SiC i *6H*-SiC zbog svojih elastičnih i elektroničkih svojstava. *4H*-SiC ima široku primjenu te se koristi u izradi elektroničkih komponenti ugrađenih u sustavima za napajanje električnih vozila, zatim u detektorima koji imaju visok omjer signala i šuma te u nuklearnim postrojenjima kao detektor za praćenje potrošene količine goriva. [9]

Politip *4H* preferirani je materijal za elektroničke komponente jer ima veći energetski procjep te veću i izotropniju mobilnost nosioca naboja. Takav široki energetski procjep *4H*-SiC omogućuje rad električnih komponenti na visokim temperaturama i neosjetljivost detektora na vidljivu svjetlost, dok visoko električno probojno polje i visoka termalna vodljivost rezultiraju većom efikasnošću komponenata napajanja. Zbog velike otpornosti na zračenje, *4H*-SiC komponente imaju dug životni vijek u radioaktivnom okruženju. [26]

Svi poluvodiči sadrže defekte koji mogu biti uneseni namjerno ionskom imple-

mentacijom ili zračenjem, odnosno slučajno tijekom rasta materijala. Postupak namjerne implementacije nečistoća zove se dopiranje, a sve nečistoće dijelimo na akceptore ili donore ovisno o tome primaju li ili daju elektrone. [27] Budući da defekti u poluvodiču utječu na njegova električna svojstva smanjenjem vremena života i mobilnosti slobodnih nosioca naboja, oni su vrlo zanimljivi za istraživanje jer se kontroliranjem količine defekata može ujedno povećati i korisnost poluvodiča, odnosno elektroničke komponente koju on izgrađuje. [10, 12]

U ovome radu promatran je utjecaj defekata u politipu $4H$ -SiC metodama tranzijentne spektroskopije. Zamke za većinske nosioce naboja promatrane su tranzijentnom spektroskopijom dubokih nivoa (DLTS, eng. Deep Level Transient Spectroscopy) dok su zamke za manjinske nosioce naboja promatrane tranzijentnom spektroskopijom manjinskih nosioca naboja (MCTS, eng. Minority Carrier Transient Spectroscopy). Prije korištenja metoda tranzijentne spektroskopije, napravljena je karakterizacija diode što uključuje strujno-naponsku (IV) i kapacitivno-naponsku (CV) karakteristiku.

2 Energetski nivoi u poluvodičima

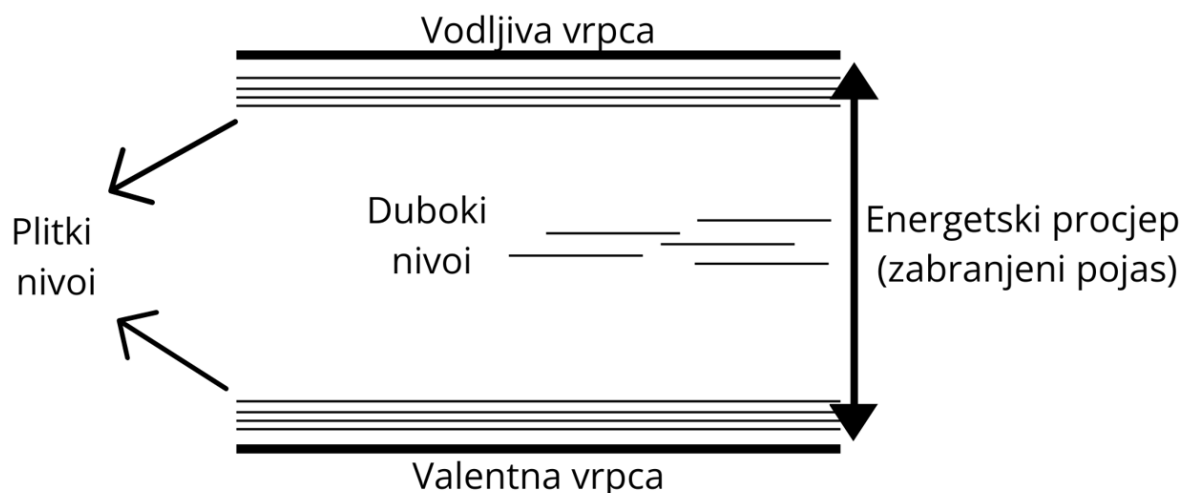
2.1 *Plitki i duboki energetski nivoi*

Svi materijali mogu se podijeliti u tri kategorije, vodiči, poluvodiči i izolatori te se razlikuju u energetskom procjepu između valentne i vodljive vrpce, odnosno u vodljivosti. Valentni elektroni popunjavaju energijske nivoe u valentnoj vrpci dok vodljiva vrpca sadrži prazne energijske nivoe. U vodičima struju prenose slobodni elektroni i električna struja teče slobodno, no otpor u vodiču raste s porastom temperature. Izolatori nemaju slobodnih nosioca naboja te njima ne teče struja, a električni otpor smanjuje se porastom temperature. Poluvodiči se mogu ponašati i kao vodiči i kao izolatori ovisno o uvjetima. Na višim temperaturama nositelji naboja, koji su u ovom slučaju elektroni i šupljine, mogu provoditi struju dok se na niskim temperaturama poluvodič ponaša kao izolator.

U čistim poluvodičima na 0 K valentna vrpca popunjena je elektronima dok je vodljiva vrpca prazna i materijal ne vodi električnu struju. Ukoliko se temperatura poluvodiča poveća, elektroni u valentnoj vrpci dobivaju dovoljno energije te su u mogućnosti preskočiti energetski procjep (E_g) između dvije vrpce i zaposjesti jedno od slobodnih stanja u vodljivoj vrpci. Posljedično, u valentnoj vrpci ostaje šupljina na mjestu elektrona te se tako stvaraju parovi elektron-šupljina. Šupljine se također ponašaju kao nosioci naboja. Osim povećanjem temperature, preskakanje elektronskog procjeka može biti uzrokovano i elektromagnetskim zračenjem ukoliko foton koji poluvodič apsorbira ima energiju E_g ili veću. [2]

Ukoliko je riječ o čistom poluvodiču, unutar energetskog procjeka, koji se naziva i zabranjeni pojas, nema energetskih nivoa koje bi elektroni mogli zaposjesti. Ako se u poluvodič unesu defekti dolazi do narušavanja periodičnosti kristalne rešetke te unutar zabranjenog pojasa dolazi do pojave energijskih nivoa, odnosno do pojave električki aktivnih defekata. Njihov nastanak može dovesti do značajnih promjena karakteristika materijala budući da takvi defekti mogu uhvatiti ili otpustiti elektrone. [10]

Na slici 2.1 shematski su prikazane dvije vrste energetskih nivoa koji mogu nastati u zabranjenom pojasu poluvodiča. Ovisno o njihovom položaju u odnosu na



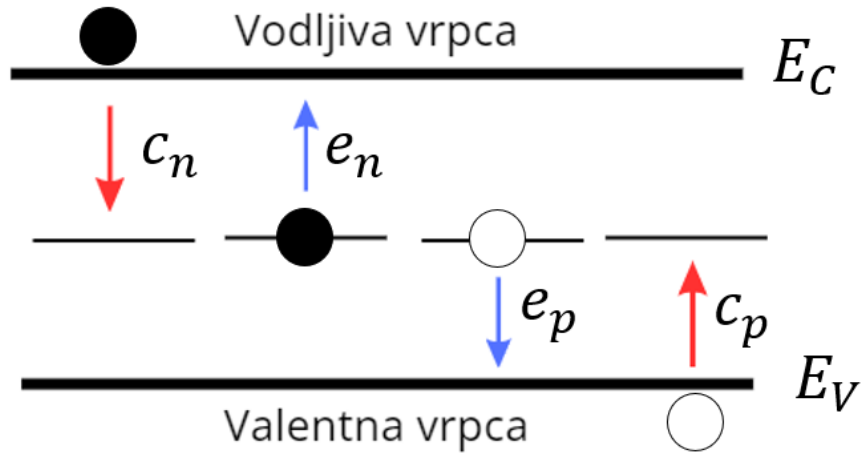
Slika 2.1: Shematski prikaz plitkih i dubokih energetske nivoa u zabranenom pojasu.

valentnu i vodljivu vrpcu dijele se na plitke i duboke nivoe. Oni koji se nalaze bliže jednoj od vrpce nazivaju se plitki nivoi, a duboki nivoi su oni koji su od njih udaljeni za nekoliko vrijednosti $k_B T$, gdje je $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K Boltzmannova konstanta, a T temperatura. Plitki nivoi nastaju dopiranjem poluvodiča te su najčešće namjerno uneseni. Ukoliko se poluvodič dopira atomima donorima nastat će plitki nivoi koji su blizu vodljive vrpce. Budući da se dopiranjem unose atomi koji imaju višak elektrona, taj slobodni elektron lako se pobuđuje i prelazi u vodljivu vrpcu. Na taj se način ne stvara par elektron-šupljina, već elektroni postaju većinski nosioci naboja dok su šupljine manjinski te se takav poluvodič naziva n-tip poluvodiča. Dopiranjem poluvodiča atomima akceptorima nastaju plitki nivoi blizu valentne vrpce budući da takvim atomima nedostaje elektron te ga uzimaju iz atoma koji čine poluvodič što rezultira šupljinama u valentnoj vrpce. Ovakav tip poluvodiča naziva se p-tip te su većinski nosioci naboja šupljine. [10]

Duboki nivoi nisu ionizirani pri sobnoj temperaturi te djeluju kao zamke za elektrone uhvatom slobodnih elektrona ili olakšavaju prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Oni su vrlo zanimljivi jer, čak i manjim količinama, utječu na vrijeme života nosioca naboja. [13]

2.2 Interakcija nivoa s vrpcom

Na slici 2.2 prikazane su četiri mogućnosti interakcije dubokih nivoa s vodljivom i valentnom vrpcom: uhvat elektrona iz vodljive vrpce, emisija elektrona u vodljivu vrpcu, emisija šupljine u valentnu vrpcu i uhvat šupljine iz valentne vrpce. Vjerojatnosti svakog od događaja na slici su označene s c_n , e_n , e_p te c_p , a oznake E_C i E_V označavaju energije vodljive i valentne vrpce respektivno.



Slika 2.2: Shematski prikaz uhvata i emisije elektrona i šupljina. Označene su energije vodljive vrpce E_C i valentne vrpce E_V te vjerojatnost uhvata elektrona c_n , vjerojatnost emisije elektrona e_n , vjerojatnost emisije šupljine e_p i vjerojatnost uhvata šupljine c_p .

Ukoliko dođe do emisije elektrona koja je popraćena emisijom šupljine dogodila se generacija, odnosno duboki je nivo stvorio novi par nosioca naboja, a ukoliko dođe do uhvata elektrona koji je popraćen uхватom šupljine došlo je do rekombinacije, odnosno uklanjanja para nosioca naboja.

Navedene interakcije moguće je opisati Shockley-Read-Hallovom teorijom rekombinacije prateći [3]. Proces uhvata opisuje se udarnim presjekom σ_n . Ako postoji n elektrona po jedinici volumena koji se gibaju srednjom brzinom $\langle v_n \rangle$, duboki nivo izložen je $n\langle v_n \rangle$ elektrona po jedinici površine po jedinici vremena. Ako je N_T ukupan broj dubokih nivoa i n_T njih je popunjeno, ukupan broj elektrona zatočenih s $(N_T - n_T)$ stanja u intervalu Δt je:

$$\frac{\Delta n_T}{\Delta t} = \sigma_n \langle v_n \rangle n (N_T - n_T) \quad (2.1)$$

a vjerojatnost svakog pojedinog uhvata dana je s:

$$c_n = \frac{\Delta n_T / \Delta t}{(N_T - n_T)} \quad (2.2)$$

odnosno:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n \quad (2.3)$$

gdje n označava uhvat elektrona. Za šupljine može se napisati analogan izraz:

$$c_p = \frac{\Delta(N_T - n_T) / \Delta t}{n_T} = \sigma_p \langle v_p \rangle p. \quad (2.4)$$

Brzina uhvata po nosiocu naboja povezana je s manjinskim nosocima zbog rekombinacije elektrona i šupljina u dubokom nivou te je za p-tip materijala vrijeme života manjinskih nosioca dano jednadžbom:

$$\tau_n^{-1} = \frac{1}{n} \frac{\Delta n_T}{\Delta t}. \quad (2.5)$$

Popunjenost stanja određena je procesima prikazanima na slici 2.2 te je ukupna promjena popunjenosti stanja elektronima dana s:

$$\frac{dn_T}{dt} = (c_n + e_p)(N_T - n_T) - (e_n + c_p)n_T \quad (2.6)$$

gdje je n_T koncentracija popunjenih dubokih nivoa, a $(N_T - n_T)$ koncentracija praznih dubokih nivoa.

U stanju termičke ravnoteže vrijedi uvjet stacionarnog stanja što znači da mora vrijediti da je $dn_T/dt = 0$. Također, broj emisije i uhvata pojedine vrste naboja mora biti jednak, odnosno vrijedi:

$$e_n n_T = c_n (N_T - n_T) \quad \text{ i } \quad e_p (N_T - n_T) = c_p n_T. \quad (2.7)$$

Navedeni uvjeti daju popunjenost dubokih nivoa u stanju termičke ravnoteže:

$$\frac{n_T}{N_T} = \frac{c_n}{c_n + e_n} = \frac{e_p}{e_p + c_p}. \quad (2.8)$$

U termičkoj ravnoteži, popunjenost nivoa može se opisati i Fermi-Diracovom raspo-

djelom:

$$\frac{n_T}{N_T} = \frac{1}{1 + \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.9)$$

gdje je E_T energija dubokog nivoa, g_0 degeneracija kada nivo nije popunjen, g_1 kada je popunjen jednim elektronom i E_F Fermijev nivo.

Kombiniranjem jednadžbi 2.8 i 2.9 slijede omjeri emisije i uhvata elektrona:

$$\frac{e_n}{c_n} = \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

te šupljina:

$$\frac{e_p}{c_p} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(\frac{E_F - E_T}{k_B T}\right). \quad (2.11)$$

Budući da je $g_1/g_0 \approx 1$ jednadžbe 2.10 i 2.11 pokazuju da, ukoliko je Fermijev nivo iznad promatranog dubokog nivoa, on će biti popunjen elektronima, a ukoliko je ispod, bit će prazan. Za koncentraciju elektrona u vodljivoj vrpici vrijedi jednadžba:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

iz koje se lako vidi izraz za Fermijev nivo:

$$E_C - E_F = k_B T \ln\left(\frac{N_C}{n}\right) \quad (2.13)$$

preko veličine N_C koja se naziva efektivna gustoća stanja vodljive vrpce:

$$N_C = 2M_C \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right) \quad (2.14)$$

gdje je M_C broj minimuma vodljive vrpce, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js Planckova konstanta, a m^* efektivna masa elektrona.

Za razliku od plitkih, duboki nivo može biti popunjen s više od jednog elektrona kao što je prikazano na slici 2.3. Na energijskom dijagramu prikazani su duboki nivoi reprezentirani s energetske nivoima E_{t1} , E_{t2} i E_{t3} . Kada je Fermijev nivo, prikazan crvenom linijom, ispod energetskeg nivoa E_{t1} , duboki nivoi nisu popunjeni. Ukoliko

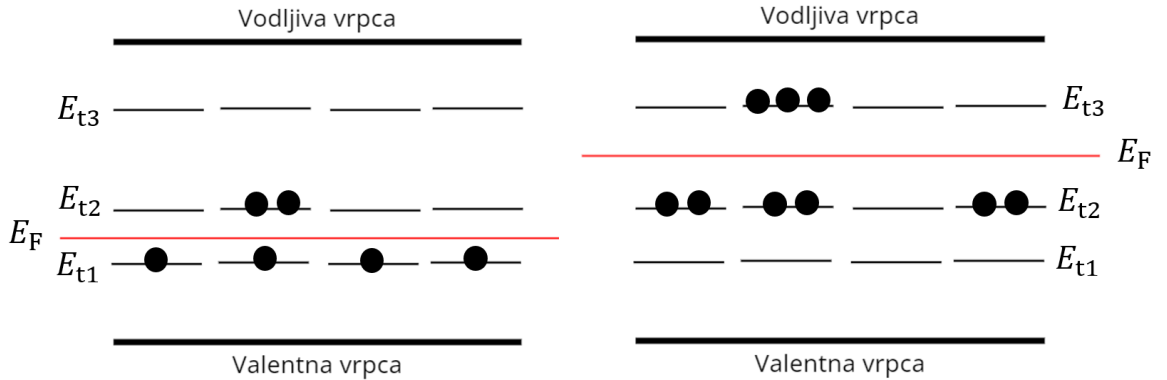
se Fermijev nivo pomakne između energija E_{t1} i E_{t2} , duboki nivoi su većinom popunjeni jednim elektronom kao što je vidljivo na lijevoj strani slike 2.3. Pomicanjem Fermijevog nivoa sve više, što je vidljivo na desnoj strani slike, duboke nivoe popunjava više elektrona. Prijelazi između stanja označavaju se navođenjem početnog i konačnog stanja. Na primjer, prijelaz iz dvostruko negativnog nabijenog stanja u neutralno stanje označen s $(2 - /0)$, a prijelaz iz jednostruko negativnog u jednostruko pozitivno s $(-/+)$.

Srednja se brzina elektrona računa pomoću formule:

$$\langle v_n \rangle = \left(\frac{3k_B T}{m^*} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

iz čega je vidljivo da ona ovisi o temperaturi kao i veličina N_C što se vidi jednadžbe 2.14 te se može zaključiti da, kombiniranjem jednadžbi 2.3, 2.10 i 2.12, emisija elektrona mora ovisiti o temperaturi:

$$e_n(T) = \sigma_n \langle v_n \rangle \frac{g_0}{g_1} N_C \exp \left(\frac{E_T - E_C}{k_B T} \right). \quad (2.16)$$



Slika 2.3: Shematski prikaz popunjenosti dubokih nivoa s više elektrona za dva različita položaja Fermijevog nivoa E_F .

Budući da postoji odbojna Coulombova barijera koju elektron savladava prilikom prelaska u duboki nivo, može se pretpostaviti eksponencijalna ovisnost udarnog presjeka o temperaturi u obliku:

$$\sigma_n(T) = \sigma_\infty \exp \left(\frac{\Delta E_\sigma}{k_B T} \right) \quad (2.17)$$

gdje je ΔE_σ visina barijere koju elektron mora savladati, a σ_∞ udarni presjek u granici $T \rightarrow \infty$. Uzimanjem u obzir sve navedene ovisnosti o temperaturi, dobije se konačan izraz za vjerojatnost uhvata:

$$e_n(T) = \gamma T^2 \sigma_a \exp\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

gdje je:

$$\gamma = 2\sqrt{3}(2\pi)^{3/2} k_B^2 m^* h^{-3} \quad (2.19)$$

i:

$$\sigma_a = \frac{g_0}{g_1} \sigma_\infty \quad (2.20)$$

te je E_a aktivacijska energija i može biti izračunata kao $(E_C - E_T) + \Delta E_\sigma$, no ona ne daje točnu energiju zamke, nego vrijedi samo ako je $E_C - E_T$ temperaturno neovisna veličina. Graf ovisnosti $\ln(e_n/T^2)$ o T^{-1} naziva se Arrheniusov graf te se smatra tzv. potpisom zamke, iako nagib i odsječak na osi y ne daju direktno aktivacijsku energiju i udarni presjek, smatraju se dovoljnim za njezinu karakterizaciju.

Budući da se širina energetskog procjepa mijenja s temperaturom, potrebno je pretpostaviti da je i veličina $E_C - E_T$ temperaturno ovisna. Energetski procjep u poluvodiču jednak je zbroju kemijskih potencijala za nastanak elektrona i šupljine, a uz to jednak je i promjeni Gibbsove slobodne energije G :

$$\Delta G(T) = E_C(T) - E_T(T). \quad (2.21)$$

Promjena Gibbsove energije povezana je s promjenom entalpije ΔH i entropije ΔS relacijom:

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (2.22)$$

što znači da vrijedi:

$$E_C(T) - E_T(T) = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.23)$$

Kombiniranjem izraza 2.16 s izrazom 2.23 dobije se jednađžba:

$$e_n(T) = \chi_n \gamma \sigma_a \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

gdje je prefaktor $\chi_n = \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right)$ što znači da nagib pravca na Arrheniusovom grafu odgovara promjeni entropije.

Dosadašnja rasprava fokusirala se na stacionarno stanje jednađžbe 2.6, no ukoliko se ne napravi ta pretpostavka, već se pretpostave konstantne vrijednosti uhvata i emisije nosioca naboja, rješenje jednađžbe može se zapisati u obliku:

$$n_T(T) = n_T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - N_T \tau (e_p + c_n) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (2.25)$$

gdje je $n_T(0)$ popunjenost nivoa u trenutku $t = 0$ i τ vremenska konstanta defnirana kao $\tau^{-1} = e_n + c_n + e_p + c_p$.

Fokus ovoga rada je na n-tipu poluvodiča što znači da su većinski nosioci elektroni i da se vrijednosti uhvata i emisije šupljina mogu zanemariti čime se jednađžba 2.25 može pojednostavniti te podijeliti na dva moguća slučaja. Budući da popunjenost dubokog nivoa ovisi o položaju Fermijevog nivoa unutar zabranjenog pojasa, iz jednađžbe 2.10 vidljivo je da, ukoliko je $E_F > E_T$, može se promatrati samo uhvat elektrona te se dobije rješenje:

$$n_T(T) = N_T [1 - \exp(-c_n t)], \quad (2.26)$$

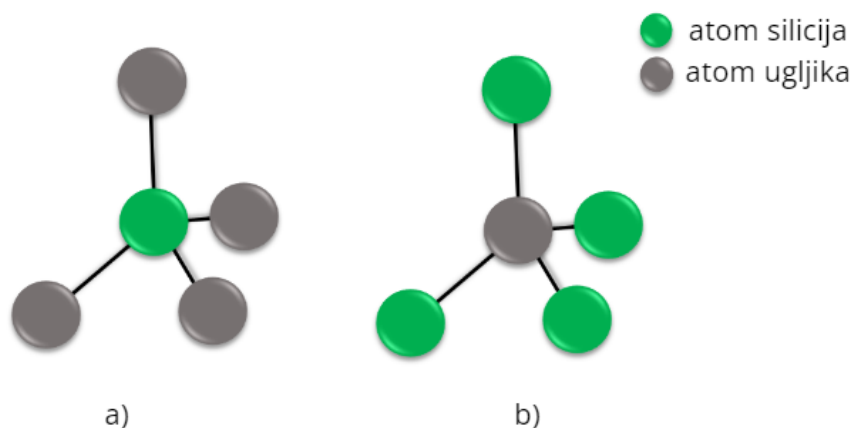
a u slučaju $E_F < E_T$ samo emisija elektrona i vrijedi:

$$n_T(T) = N_T \exp(-e_n t). \quad (2.27)$$

Jednađžbe 2.26 i 2.27 pokazuju eksponencijalnu ovisnost ravnoteže dubokog nivoa o vremenima koji su određeni vjerojatnostima emisije i uhvata te promatranje te promjene u ovisnosti o temperaturi daje informaciju o energiji dubokog nivoa E_T i udarnom presjeku σ .

2.3 Kristalna struktura silicijevog karbida

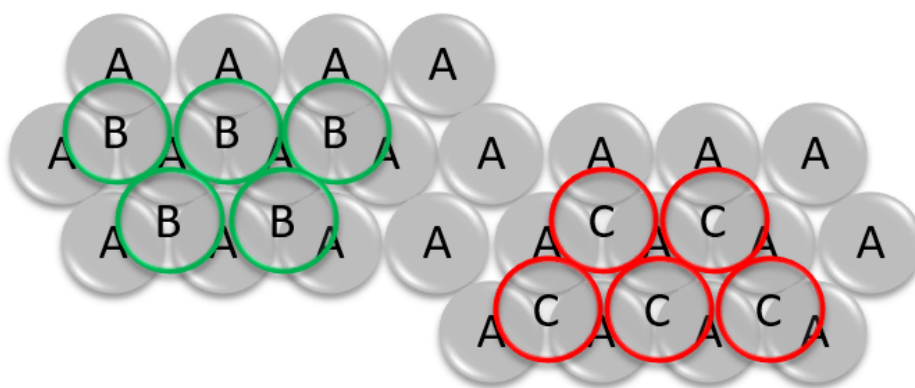
Kristal silicijevog karbida (SiC) sadrži jednak broj atoma silicija (Si) i atoma ugljika (C) koji su kovalentno vezani i dijele elektrone hibridnim sp^3 orbitalama. Oba atoma imaju četiri valentna elektrona u vanjskoj ljusci i zbog toga je svaki atom ugljika povezan sa četiri atoma silicija i obratno, kao što je prikazano na slici 2.4. Energija Si-C veze iznosi 4.6 eV te upravo zbog takve jake veze između atoma silicija i ugljika ovaj poluvodič ima odlična mehanička svojstva.



Slika 2.4: Prikaz modela silicijevog karbida: a) jedan atom silicija povezan s četiri atoma ugljika, b) jedan atom ugljika povezan s četiri atoma silicija.

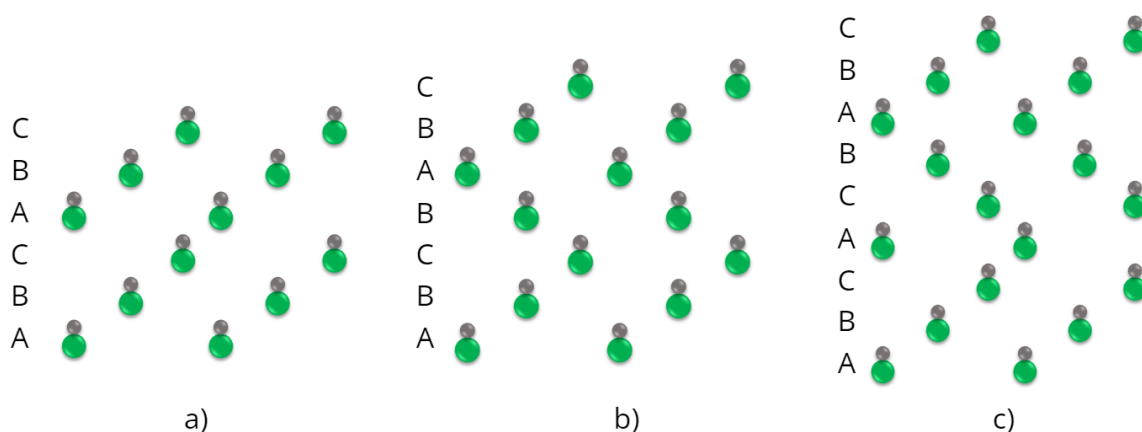
Silicijev karbid poznat je kao odličan primjer polimorfizma, fenomena u kojem materijal može biti složen u različite kristalne strukture bez promjene u kemijskom sastavu. Za ovaj materijal postoje tri mogućnosti slaganja atoma silicija i ugljika koji su shematski prikazani na slici 2.5 i označeni slovima A, B i C, a koji će politip nastati ovisi o slaganju tih ravnina koje se mogu slagati bilo kojim redoslijedom, no isto slovo ne smije se ponavljati uzastopno. Iako postoji beskonačno mogućih varijacija, većina materijala stabilna je samo u jednoj formaciji dok silicijev karbid ima više od dvjesto stabilnih politipova.

U Ramstellovoj notaciji, politipovi se pišu navođenjem broja Si-C ravnina koje se ponavljaju i kristalne rešetke u kojoj kristaliziraju; *C* za kubični sustav, *H* za heksagonski i *R* za romboedarski. Vjerojatnost nastanka pojedinog politipa ovisi o temperaturi budući da su neki od njih nestabilni te se transformiraju u druge oblike silicijevog karbida kao što se npr. $3C$ -SiC transformira u $6H$ -SiC na visokim tempe-



Slika 2.5: Shematski prikaz mogućnosti slaganja ravnina A, B i C u heksagonalnoj rešetci.

raturama. Iz tog razloga ne postoje veliki kristali tog politipa te su najzanimljiviji i najistraženiji upravo $4H$ -SiC i $6H$ -SiC. Na slici 2.6 shematski su prikazani slojevi u spomenutim politipovima te se može primijetiti ponavljanje ravnina.



Slika 2.6: Shematski prikaz: a) $3C$ -SiC, b) $4H$ -SiC, c) $6H$ -SiC.

Budući da se svi SiC politipovi sastoje od iste Si-C kovalentne veze, mehanička svojstva su im vrlo slična, no različiti periodički potencijali koji se pojavljuju zbog različitog redoslijeda slaganja ravnina za posljedicu imaju različita optička i elektronička svojstva. Usporedba $3C$ -SiC, $4H$ -SiC i $6H$ -SiC prikazana je u tablici 2.1.

Politip $4H$ preferirani je materijal za elektroničke komponente jer ima veći energetski procjep te veću i izotropniju mobilnost nosioca naboja. Takav široki energetski procjep $4H$ -SiC omogućuje rad električkih komponenti na visokim temperaturama i neosjetljivost detektora na vidljivu svjetlost, dok visoko električno probojno polje

Tablica 2.1: Svojstva različitih politipova silicijevog karbida. [1] [4]

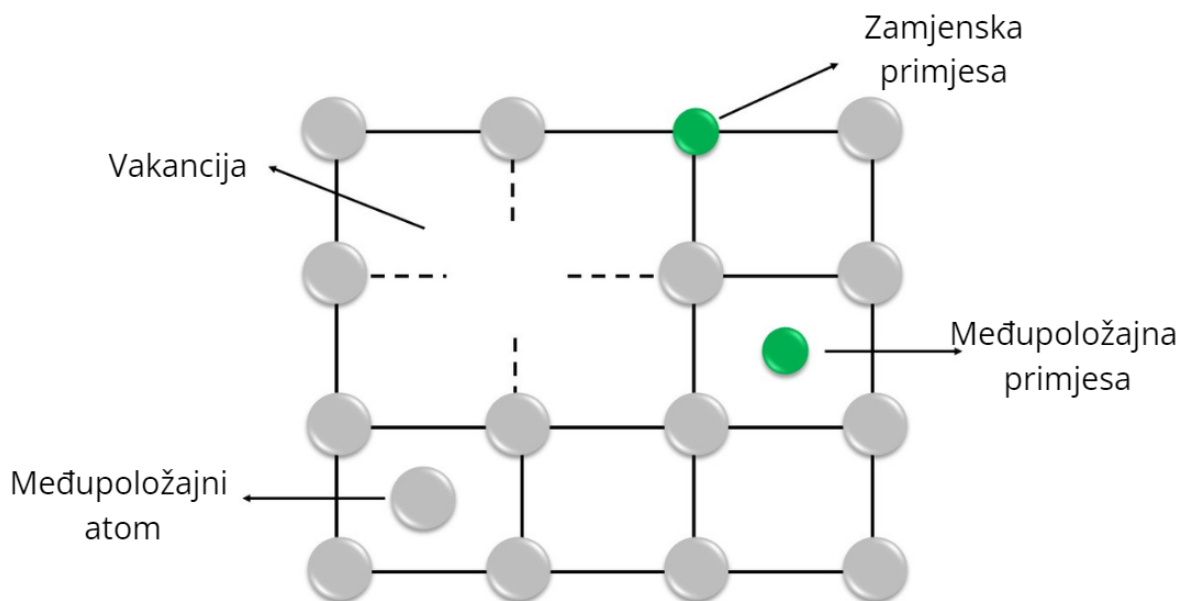
Svojstvo	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Energetski procjep (eV)	2.36	3.26	3.02
Mobilnost elektrona ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	1000	1000-1200	100-450
Mobilnost šupljina ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	100	120	100
Probojno električno polje (MVcm^{-1})	1.4	2.2-2.8	1.7-3.0
Relativna dielektrična konstanta	9.72	9.86-10.32	9.66-10.03
Termička vodljivost ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	3.2	3.7	3.6

i visoka termalna vodljivost rezultiraju većom efikasnošću komponenata napajanja. Zbog velike otpornosti na zračenje, 4H-SiC komponente imaju dug životni vijek u radioaktivnom okruženju. [26]

Kvaliteta kristalne strukture postiže se sintetiziranjem kristala rastom iz monokristalnog sjemena tzv. modificiranom Lely tehnikom. [16] U toj se metodi prah silicijevog karbida zagrijava na otprilike $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ te kondenzira na monokristalno sjeme. Budući da takav kristal nastaje brzo, stvara se veliki broj defekata koji nisu pogodni za korištenje u elektronici. Iz tog se razloga na takav kristal, tzv. supstrat, kemijskom depozicijom (CVD, eng. chemical vapor deposition) stvara epitaksijalni sloj koji ima manji broj defekata te je bolji izbor za aktivni sloj u elektroničkim uređajima. [1]

2.4 Defekti u silicijevom karbidu

Defekti se u materijalu pojavljuju tijekom njegovog rasta ili tijekom proizvodnje i rada električkih komponenti. Oni povećavaju konfiguracijsku entropiju što za posljedicu ima smanjenje slobodne energije kristala. Intrinzičnim defektima nazivamo one defekte koji uključuju vlastite atome materijala dok su ekstrinzični oni koji uključuju strane atome. Točkaste defekte dijelimo na vakancije ili praznine, međupoložajni atom ili intersticiju, zamjensku primjestu i međupoložajnu primjesu te su oni prikazani na slici 2.7. Ukoliko u čvoru kristalne rešetke nedostaje atom, došlo je do pojave vakancije, odnosno praznine, a ukoliko se na mjestu gdje bi trebao biti atom jednog elementa nađe drugi element, došlo je do pojave supstitucije. U kristalima su mogući i dvodimenzionalni defekti poput dislokacije ili pogreške u redosljedu slaganja ravnina. [26,28]



Slika 2.7: Shematski prikaz točkastih defekata u kristalu: vakancija atoma, zamjenska primjesa, međupoložajna primjesa, međupoložajni atom.

Budući da u kristalnoj rešetki silicijevog karbida postoje dvije vrste atoma, može doći do vakancije ugljika (V_C) ili vakancije silicija (V_{Si}). Isto tako, može doći i do intersticije silicija (Si_i) i intersticije ugljika (C_i). Ukoliko se atom silicija nađe na mjestu atoma ugljika ili obratno, došlo je do pojave defekta koji se naziva anti-site. Ekstrinzični defekt nastaje kada se na mjestu silicija ili ugljika nađe atom nekog drugog elementa, na primjer bora ili dušika. U kristalu $4H$ -SiC moguće je imati više konfiguracija određenog defekta, a njihovi energetski nivoi ovise o mjestu u kristalnoj rešetki jer različite okoline imaju različiti potencijal koji utječe na promatrani defekt. [10,28]

Kao što je već spomenuto, defekti se dijele na donore i akceptore ovisno o naboju koji poprimaju. Donori postaju pozitivno nabijeni kada predaju elektron vodljivoj vrpci ili uhvatom šupljina, a akceptori postaju negativno nabijeni predajom šupljina ili uhvatom elektrona. Vjerojatnost uhvata elektrona ili šupljine vezana je uz udarni presjek za njihov uhvat i koncentraciju elektrona, odnosno šupljina te za njihovu termalnu brzinu. Naboj električki aktivnog defekta ovisi o položaju Fermijevog nivoa u energetsom procjepu. [26]

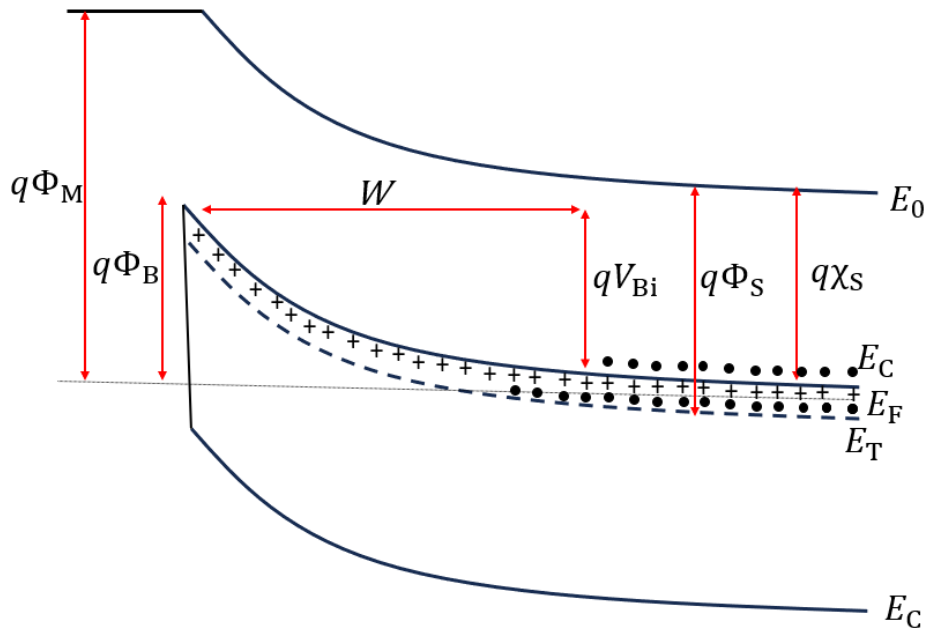
Kao česta primjesa u kristalu silicijevog karbida može se naći bor zbog upotrebe

pri dopiranju p-tipa, ali i nenamjerne kontaminacije tijekom rasta. Bor unutar energetskog procjepa unosi dvije zamke za šupljine budući da može postati zamjenska primjesa umjesto silicija (B_{Si}) i umjesto ugljika (B_C). Unesene zamke stvaraju duboke nivoe, koji se nazivaju B i D-centar, na energijama oko 0.27 eV i 0.61 eV. Defekti vezani uz prisutnost bora u materijalu imaju velike udarne presjeke za uhvat šupljina te smanjuju život manjinskih nosioca naboja. [14, 26]

3 Eksperimentalna metoda

3.1 Schottky dioda

Schottky dioda sastoji se od metala i poluvodiča. Kada se metal i poluvodič dovedu u kontakt, oni nisu u termodinamičkoj ravnoteži i, kako bi je postigli, elektroni iz dubokih nivoa i vodljive vrpca poluvodiča prelaze u metal gdje postoji puno veća gustoća slobodnih stanja. Iz tog razloga, na spoju metala i poluvodiča nastaje područje osiromašenja gdje nema slobodnih nosioca naboja. Kada je dioda u termodinamičkoj ravnoteži, Fermijevi nivoi metala i poluvodiča su jednaki. U metalu se uz površinu kontakta nalaze elektroni, a u poluvodiču jednaka količina pozitivnog naboja. [27]



Slika 3.1: Shematski prikaz energijskog dijagrama n-tipa Schottky diode bez primjene vanjskog napona. Oznaka E_0 odgovara energiji slobodnog elektrona u vakuumu pri mirovanju, Φ_M izlaznom radu metala, χ_S elektronskom afinitetu poluvodiča, Φ_S izlaznom radu poluvodiča, W širini područja osiromašenja i V_{Bi} kontaktnom potencijalu. Slika reproducirana po uzoru na literaturu [26].

Na slici 3.1 shematski je prikazana Schottkyjeva dioda u termodinamičkoj ravnoteži. Na spoju metala i poluvodiča vidljiva je barijera visine $\Phi_B = \Phi_M - \chi_S$ koja se može mijenjati ako se na krajeve diode postavi neka razlika potencijala. Budući da elektroni iz poluvodiča mogu lakše preskočiti barijeru od onih u metalu, dioda u jednom smjeru propušta struju, a u drugome ne te se kaže da ima ispravljačku karakteristiku.

3.2 Strujno-naponska karakteristika

Strujno-naponska karakteristika Schottky diode, prema [5] dana je izrazom:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right], \quad (3.1)$$

gdje je I_0 tamna struja saturacije, odnosno mjera rekombinacije i curenja koje se događa u diodi pri nedostatku svjetla, a $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C je elementarni naboj. Veličina n naziva se faktor idealnosti i njegova vrijednost daje informaciju o procesu transporta. Ukoliko on iznosi $n = 1$, riječ je o termičkoj emisiji i dioda se smatra idealnom, a veće vrijednosti ukazuju na druge procese poput tuneliranja.

Struja saturacije može se izračunati kao:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_B}{k_B T} \right) \quad (3.2)$$

gdje je A površina kontakta, A^* efektivna Richardsonova konstanta ($\approx 146 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ [26]) i Φ_B visina barijere.

Za dovoljno veliki napon V , eksponencijalni je član u jednadžbi 3.1 dominantniji te se ta jednadžba može zapisati u obliku

$$I = I_0 \exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) \quad (3.3)$$

odnosno logaritmiranjem obje strane dobije se

$$\ln(I) = \ln(I_0) + \frac{qV}{nk_B T}. \quad (3.4)$$

Crtanjem grafa $\ln(I)$ - V te određivanjem nagiba pravca i odsječka na osi y može se dobiti faktor idealnosti n i saturacijska struja I_0 iz koje se zatim može odrediti visina potencijalne barijere Φ_B . Kod realnih dioda postoji utjecaj serijskog otpora koji onemogućuje rast struje do prevelikih vrijednosti.

3.3 Kapacitivno-naponska karakteristika

Pad potencijala po dubini područja osiromašenja jednak je $V_{Bi} - V$, odnosno razlici kontaktnog potencijala i vanjskog napona. Integracijom Poissonove jednadžbe može se odrediti širina područja osiromašenja:

$$W(V) = \left[\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(V_{Bi} - V)}{q(N_D - N_A)} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

gdje je $q(N_D - N_A)$ gustoća naboja u području osiromašenja.

Kapacitet se općenito definira kao promjena količine naboja pri promjeni napona, a za Schottky diodu on je definiran kao omjer povećanja naboja unutar područja osiromašenja pri povećanju vanjskog napona. Kada se poveća reverzni napon, dolazi do povećanja širine područja osiromašenja, a time i do povećanja količine naboja koji potječe od fiksnih donora i akceptora na rubu područja osiromašenja. [26]

Prema [6], kapacitet Schottkyjeve diode može se zapisati u obliku:

$$C(V) = \frac{A\epsilon_0\epsilon_r}{W(V)} \quad (3.6)$$

gdje je A površina kontakta, $\epsilon_0 = 8.85419 \text{ F/m}$ perimitivnost vakuumu, a ϵ_r permitivnost materijala koja se može vidjeti u tablici 2.1. Uvrštavanjem jednadžbe 3.5 u 3.6 dobije se direktna ovisnost kapaciteta o naponu:

$$C(V) = A\sqrt{\frac{\epsilon_r\epsilon_0}{2} \frac{q(N_D - N_A)}{V_{Bi} - V}}. \quad (3.7)$$

Linearizacijom jednadžbe 3.7 može se dobiti pravac:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{Bi} - V)}{A^2\epsilon_r\epsilon_0q(N_D - N_A)} \quad (3.8)$$

iz čijeg se nagiba može izračunati koncentracija dopanada, a iz odsječka na osi y kontaktni potencijal.

Ukoliko graf ovisnosti $1/C^2$ o V ne daje pravac, može se zaključiti da koncentracija nosioca naboja nije homogena te se ona može zapisati kao:

$$N(W) = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 A^2} \left(\frac{d(1/C^2)}{dV} \right)^{-1}. \quad (3.9)$$

Budući da je tijekom eksperimenta relevantnog za ovaj rad korišten n-tip poluvodiča dopiran dušikom te je u materijal unesen i bor, može se pretpostaviti da oni unose i duboke nivoe u materijal, potrebno je dodati i gustoću popunjenih nivoa $-qn_T$ gdje minus dolazi zbog činjenice da duboki nivoi smanjuju količinu nosioca naboja u vodljivoj vrpici. Konačna gustoća naboja postaje $q(N_D - N_A) - qn_T$ što znači da se kapacitet može zapisati kao

$$C(V) = A \sqrt{\frac{\epsilon_r\epsilon_0}{2} \frac{q(N_D - N_A - n_T)}{V_{Bi} - V}}. \quad (3.10)$$

Upravo je zbog toga C-V mjerenje korisno za proučavanje dubokih nivoa. Ukoliko se nivo nalazi ispod Fermijevo, on će biti popunjen, a kao što je vidljivo na slici 3.1, u Schottky diodi dolazi do zakrivljenja vrpce u blizini kontakta metala poluvodiča što kao posljedicu ima pražnjenje dubokih nivoa i promjenu količine naboja u području osiromašenja. Prema definiciji kapaciteta, promjena količine naboja utjecat će na kapacitet. Kako bi se to izbjeglo, potrebno je proučavati C-V karakteristike na niskim temperaturama kada su elektroni u dubokim nivoima u principu zamrznuti i veličina qn_T je konstantna. [7, 10]

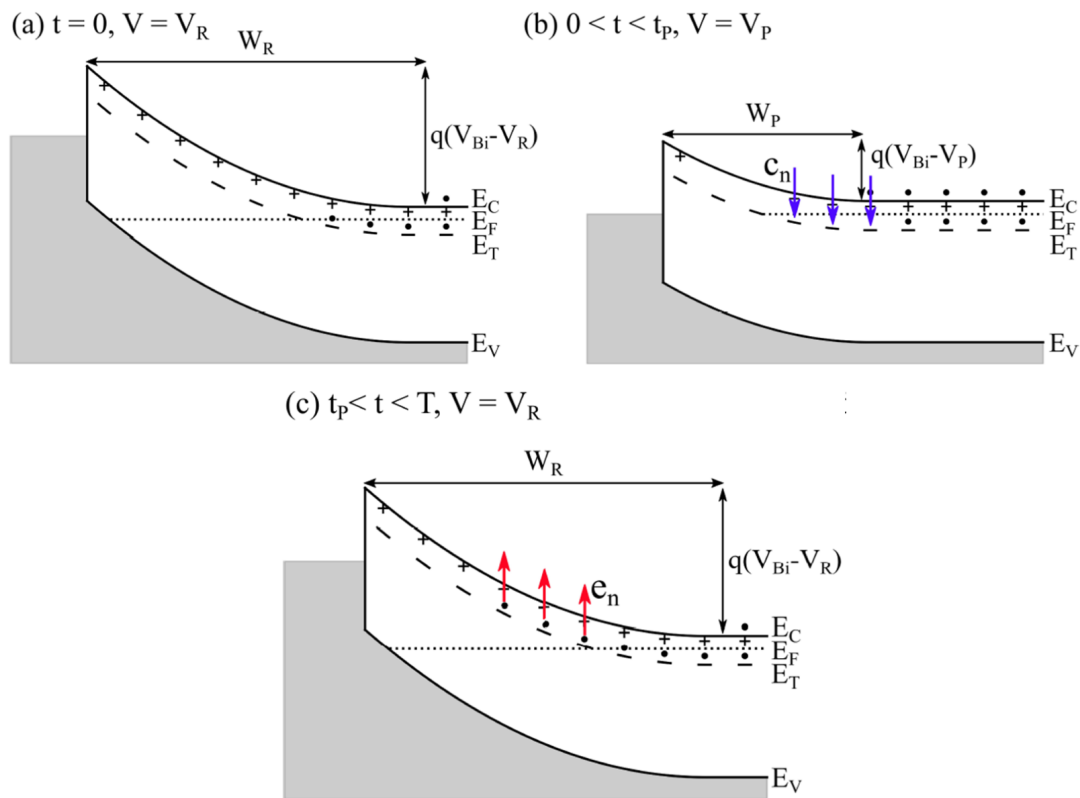
3.4 Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa

Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa, poznatija pod kraticom DLTS (eng. Deep Level Transient Spectroscopy), razvijena je u 20. stoljeću kao poboljšanje svih dotadašnjih tehnika koje su proučavale duboke nivoe te će se u ovom poglavlju razmotriti slijedeći [7, 15]. Budući da se odvija na visokim frekvencijama reda veličine MHz, ima manju osjetljivost na šum i površinsku struju curenja. Također, korištenjem DLTS-a mogu se razlikovati manjinski i većinski nosioci naboja, stopa termičke emisije, aktivacijska energija, koncentracija i stopa uhvata za svaku zamku.

Kada se promijeni napon na pn spoju, dolazi do promjene širine osiromašenog područja što za posljedicu ima promjenu u broju slobodnih naboja i promjenu kapaciteta. Ta promjena ima dva doprinosa, prvi dolazi zbog promjene širine područja

osiromašnja te se naziva kapacitet spoja, a drugi je posljedica promjene broja manjinskih nosioca naboja i naziva se difuzijski kapacitet. Ukoliko je na diodu primijenjen napon, dominira difuzijski kapacitet, a za primijenjeni reverzni napon dominira kapacitet spoja.

Zbog jednostavnosti, razmotrit će se asimetrična dioda u kojoj je jedna strana spoja više dopirana od druge što znači da je područje osiromašnja samo na jednoj strani spoja. Prema slici 3.1 vidljivo je da je Schottkyjeva dioda upravo takva vrsta pn spoja.



Slika 3.2: Shematski prikaz procesa tijekom mjerenja tranzijentne spektroskopije dubokih nivoa. a) Ravnotežno stanje pri reverznom naponu V_R . b) Tijekom naponskog pulsa V_P dolazi do uhvata većinskih nosioca naboja u duboke nivoe. c) Nakon završetka pulsa dolazi do emisije nosioca naboja. Označena je širina područja osiromašnja pri reverznom naponu W_R i naponu pulsa W_P , pad potencijala $q(V_{Bi} - V)$ te vjerojatnost emisije i uhvata elektrona e_n i c_n . Slika preuzeta iz literature [26].

Na početku mjerenja, na diodu nije primijenjen vanjski napon i dioda se nalazi u ravnotežnom stanju, odnosno duboki nivoi su popunjeni do Fermijevog nivoa. Prilikom mjerenja, na uzorak se postavlja reverzni napon V_R zbog kojeg dolazi do

povišenja potencijalne barijere te se puštaju kratki naponski pulsevi V_P zbog kojih dolazi do popunjavanja dubokih nivoa unutar područja osiromašenja, kao što je prikazano na slici 3.2 b). Time se smanjuje širina područja osiromašenja te dolazi do uhvata elektrona iz vodljive vrpce u duboke nivoe ispod Fermijevog nivoa. Ukoliko je puls dovoljno dugačak, dolazi do popunjavanja svih dubokih nivoa. Nakon prestanka djelovanja naponskog pulsa, pri reverznom naponu V_R dolazi do emisije elektrona iz popunjenih dubokih nivoa u vodljivu vrpcu, kao što je prikazano na slici 3.2 c), što uzrokuje promjenu kapaciteta uzorka. Tijekom DLTS mjerenja, temperatura uzorka polako se povećava te se mjeri DLTS signal u ovisnosti o temperaturi.

Ukoliko se pretpostavi da je koncentracija dopanada puno veća od koncentracije dubokih nivoa, odnosno vrijedi $N_D - N_A \gg n_T$, relacija 3.10 može se razviti u Taylo-rov red iz čega slijedi:

$$C(t) = C_0 \left(1 - \frac{n_T}{2(N_D - N_A)} \right) \quad (3.11)$$

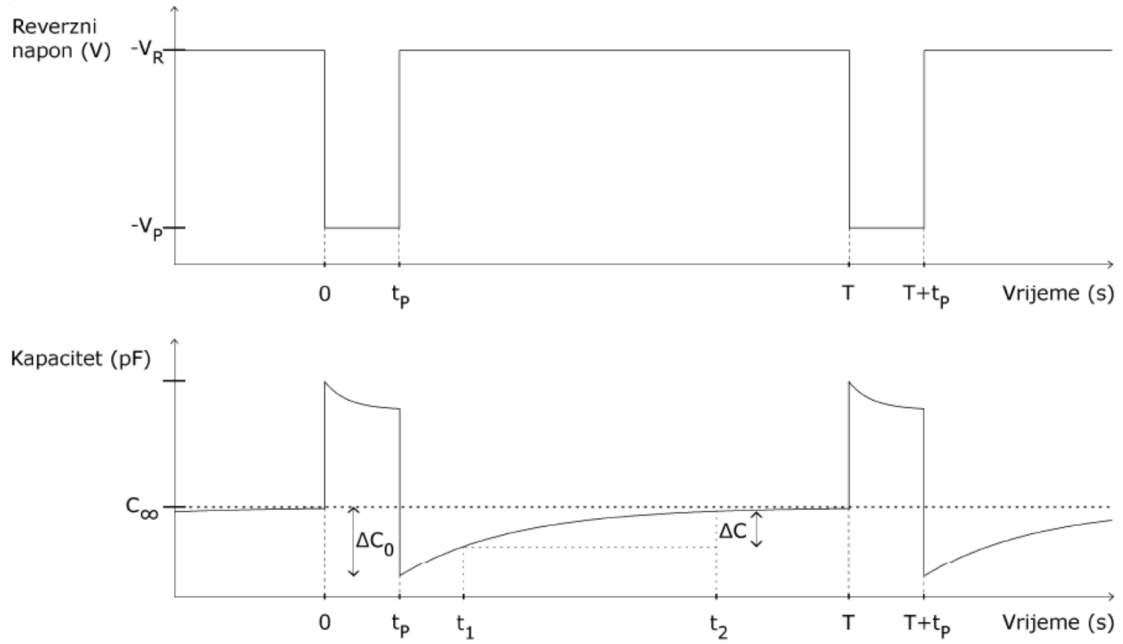
gdje C_0 označava kapacitet pri kojem su svi dubok duboki nivoi prazni:

$$C_0 = A \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r q (N_D - N_A)}{2 (V_{Bi} - V)}}. \quad (3.12)$$

Iz jednadžbe 2.27 vidljivo je da koncentracija popunjenih nivoa ovisi eksponencijalno o vremenu te se može zaključiti da će i kapacitet imati istu ovisnost.

Ukoliko u zabranjenom pojasu postoji više dubokih nivoa, svaki od njih ima svoju vjerojatnost emisije te će svaki imati svoju eksponencijalu. DLTS spektar generira se iz tranzijenta kapaciteta na način da se u vremenima t_1 i t_2 na kraju svakog pulsa mjeri kapacitet. Razlika tih dvaju vremena naziva se vremenski prozor ili emisijski prozor. Počinje se mjeriti na nižim temperaturama gdje je tranzijent kapaciteta mali zbog termalne emisije. Porastom temperature raste i razlika kapaciteta, odnosno tranzijentni kapacitet. Na slici 3.3 prikazan je naponski puls te promjena kapaciteta tijekom i između dva pulsa.

DLTS signal može se dobiti kao:



Slika 3.3: Shematski prikaz primijenjenog vanjskog napona i promjena kapaciteta pri DLTS mjerenju. Slika preuzeta iz literature [11].

$$\text{DLTS signal} = \Delta C_0 [\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2)] \quad (3.13)$$

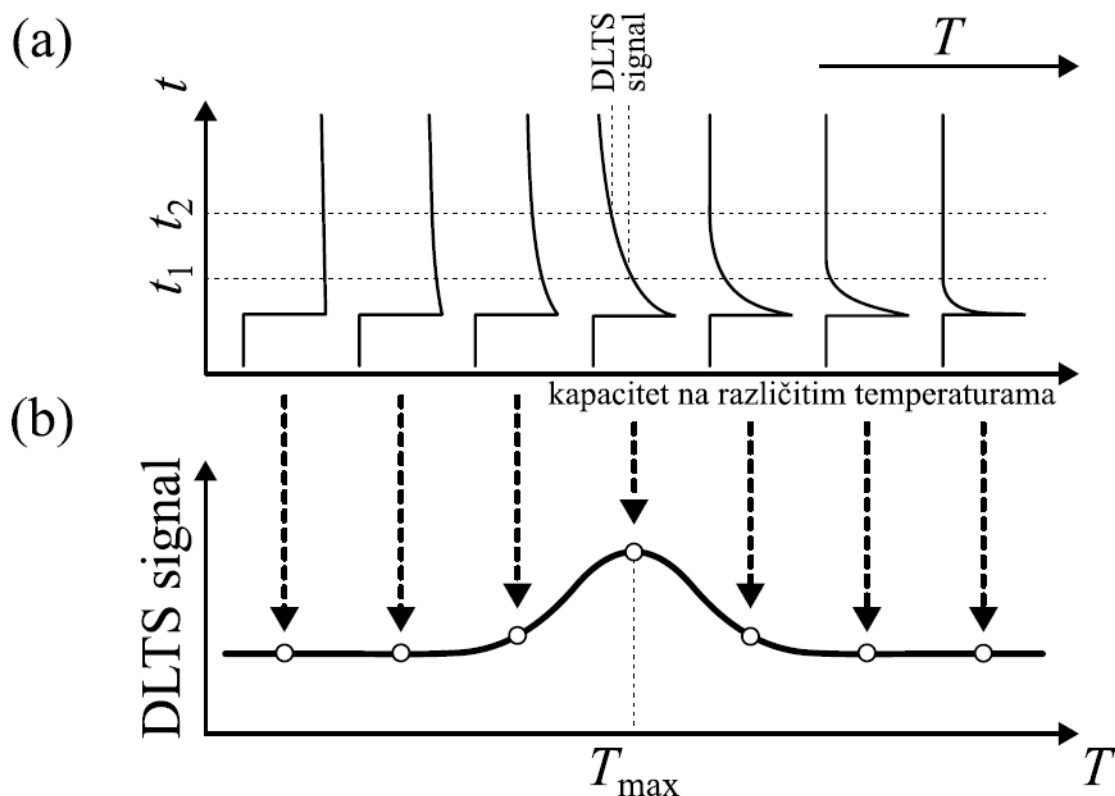
gdje je ΔC_0 amplituda tranzijenta:

$$\Delta C_0 = C_0 \frac{N_T}{2(N_D - N_A)}. \quad (3.14)$$

Prikaz dobivanja DLTS signala za određeni vremenski prozor vidljiv je na slici 3.4 gdje se također vidi i postojanje maksimuma signala. Deriviranjem izraza 3.12 i izjednačavanjem s nulom dobije se upravo vrijednost za maksimum:

$$e_n(T_0) = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \quad (3.15)$$

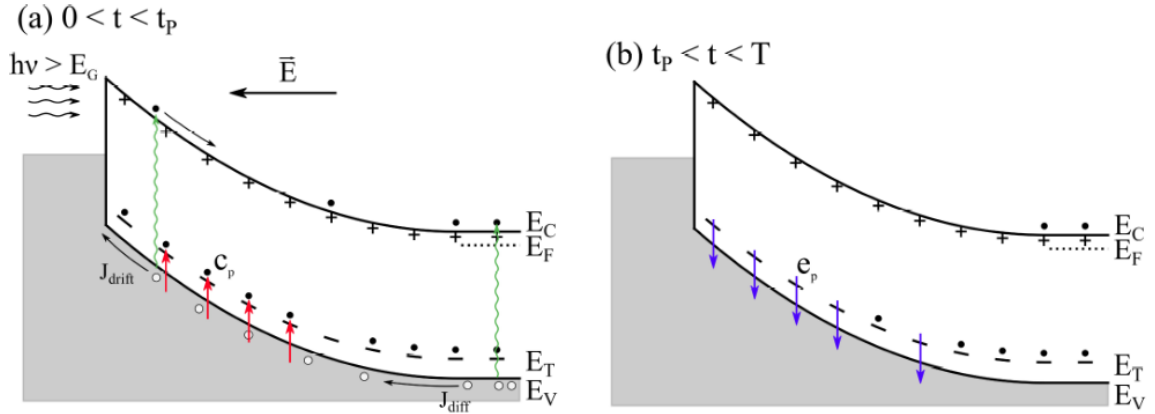
gdje je T_0 temperatura na kojoj se nalazi maksimum signala.



Slika 3.4: Shematski prikaz procesa dobivanja DLTS signala za određeni vremenski prozor između vremena t_1 i t_2 . a) Tranzijenti kapaciteta postaju sve brži porastom temperature. b) Nastanak DLTS signala kao razlike kapaciteta mjenenog u određenom vremenskom prozoru. Slika preuzeta iz literature [10].

3.5 Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

Kada je potrebno proučavati manjinske nosioce naboja, koristi se tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca naboja, odnosno MCTS (eng. Minority Carrier Transient Spectroscopy), koja omogućava promatranje donjih razina energetskog procjepa koje djeluju kao zamke za manjinske nosioce naboja. MCTS se temelji na primjeni pulseva svjetlosti energije veće od energetskog pocjepa ($hf > E_g$) kojima se generiraju parovi elektron-šupljina u poluvodiču. Propuštanjem pulseva kroz polupropusnu barijeru moguće je postići da u osiromašenom području struja manjinskih nosioca naboja bude veća od struje većinskih nosioca. Šupljine difuzijom dolaze do granice područja osiromašenja te pod utjecajem električnog polja, koje nastaje u tom području, bivaju injektirane u područje osiromašenja. Budući da električno polje otklanja elektrone, u osiromašenom području dominiraju šupljine, odnosno manjinski nosioci naboja. Svjetlost u ovom slučaju ne služi za optičko pobuđenje, već samo za generiranje parova elektron-šupljina. [3]



Slika 3.5: Shematski prikaz procesa dobivanja MCTS signala. a) Uхват šupljina iz valentne vrpce u duboke nivoe tijekom primjene svjetlosnih pulseva. b) Emisija šupljina iz dubokih nivoe nakon svjetlosnog pulsa. Slika preuzeta iz literature [26].

Vjerojatnost uhlavljanja šupljina ovisi o koncentraciji šupljina, iznos emisije šupljina ne mora nužno biti manji od vjerojatnosti njezinog uhlavljanja te iz tog razloga u stacionarnom stanju opisanom u potpoglavlju 2.2 ne mora doći do potpunog popunjavanja zamki, već je njihova koncentracija umanjena za faktor $c_p/(c_p + e_p)$. Ukoliko su na početku sve zamke prazne, koncentracija popunjenih zamki za manjinske nosioce naboja, u ovom slučaju šupljine, glasi:

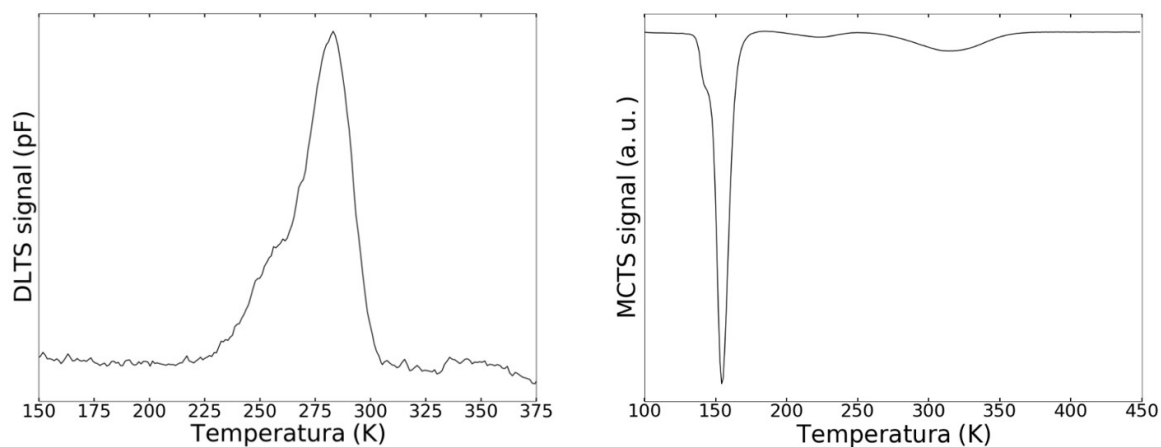
$$p_T(t) = N_T \frac{c_p}{c_p + e_p} \{1 - \exp[-(c_p + e_p)t]\}. \quad (3.16)$$

Tijekom pulsa svjetlosti dolazi do uhlavljanja šupljina iz valentne vrpce u zamke za manjinske nosioce naboja kao što je prikazano na slici 3.5 a). Nakon pulsa svjetlosti, što je prikazano na slici 3.5 b), dolazi do emisije šupljina u valentnu vrpcu i time se smanjuje koncentracija popunjenih zamki. Nakon dovoljno dugog pulsa, koncentracija se može izračunati kao:

$$p_T(t) = N_t \frac{c_p}{c_p + e_p} \exp(e_p t). \quad (3.17)$$

MCTS signal, kao i DLTS signal, definira se kao razlika kapaciteta u dva trenutka te se očitavanjem položaja vrhova mogu odrediti vjerojatnosti emisija za različite temperature. Analogno tranzijentnoj spektroskopiji dubokih nivoe (DLTS), vrijednost aktivacijske energije i udarnog presjeka za uхват šupljina mogu se odrediti iz Arrheniusovog grafa.

Budući da se MCTS tehnikom proučavaju šupljine, tranzijent kapaciteta imat će suprotan predznak od onoga u DLTS tehnici što se može i vidjeti na shematskom prikazu oba signala na slici 3.6.

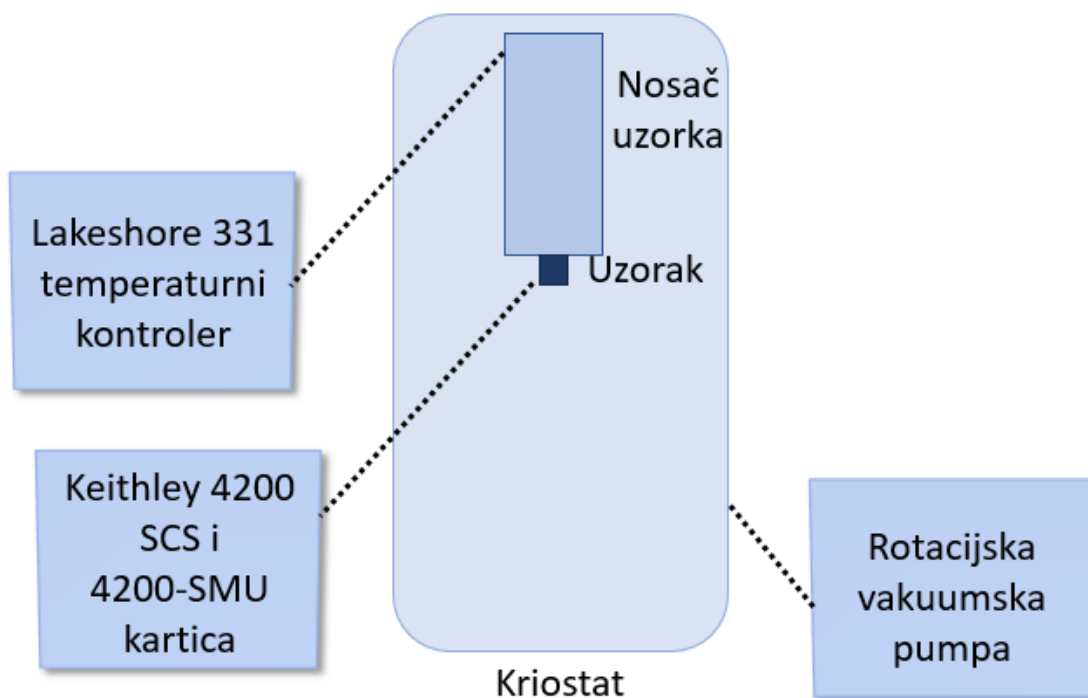


Slika 3.6: Prikaz DLTS i MCTS signala.

4 Mjerni uređaji i uzorak

4.1 Mjerni uređaji

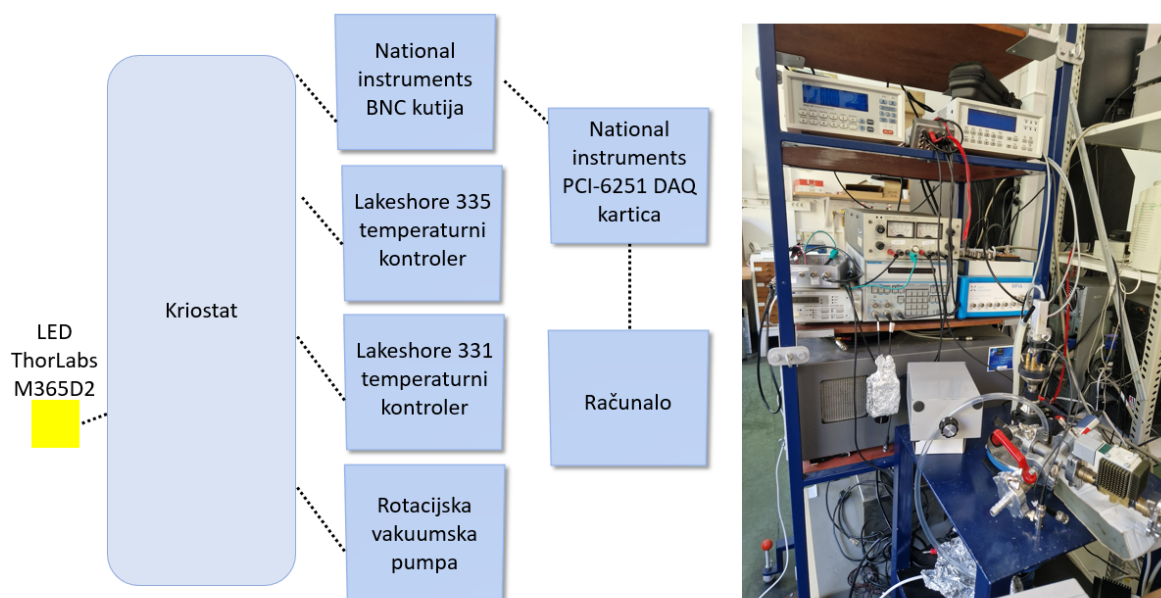
Za karakterizaciju diode najprije je potrebno napraviti strujno-naponsku i kapacitivno-naponsku karakteristiku. Budući da su sva mjerenja ovisna o temperaturi, uzorak je najprije zalemljen za bakreni stalak te postavljen u kriostat gdje je tijekom cijelog mjerenja održavan vakuum tlaka od otprilike 10^{-5} bara postignut rotacijskom pumpom. Održavanje vakuuma tijekom cijelog mjerenja bitno je kako ne bi došlo do kondenzacije vode na nižim temperaturama ili oksidacije uzorka na višim. Strujno-naponske i kapacitivno-naponske karakteristike mjerene su Keithley 4200 Semiconductor Characterization System s 4200-SMU karticom. Temperatura je mjerena pomoću Lakeshore 331 temperaturnog kontrolera koji, ovisno o zadanim parametrima, uključuje ili isključuje grijače, odnosno pušta i prekida dotok struje bakrenom stalku. Za postizanje nižih temperatura korišten je tekući dušik koji je puštan kroz bakreni stalak. Shematski prikaz eksperimentalnog postava za *IV* i *CV* mjerenje prikazan je na slici 4.1.



Slika 4.1: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za *IV* i *CV* mjerenja.

Za mjerenja tranzijentne spektroskopije korišten je Boonton 7200 koji na izlaz-

nom kanalu daje analogne vrijednosti kapaciteta između -10 V i 10 V . Taj signal očitava se National instruments PCI-6251 DAQ karticom, pretvara u digitalni oblik i pohranjuje u računalo nakon čega se analizira Laplace DLTS programskim paketom. NI kartica postavlja naponske pulseve i reverzni napon na krajeve dioda te je najveći mogući reverzni napon koji ona može postaviti -10 V . Tijekom DLTS i MCTS mjerenja korišten je isti kriostat kao i za *CV* i *IV* mjerenja te dva temperaturna kontrolera od kojih jedan mjeri i kontrolira temperaturu samog uzorka, a drugi okoline. Za svjetlosne pulseve tijekom mjerenja tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca naboja korištena je 365 nm LED-ica (ThorLabs M365D2 LED) postavljena na optički prozor kriostata i napajana Thorlabs LDC205C strujnim izvorom. Mjerni postav za DLTS i MCTS mjerenja prikazan je na slici 4.2.

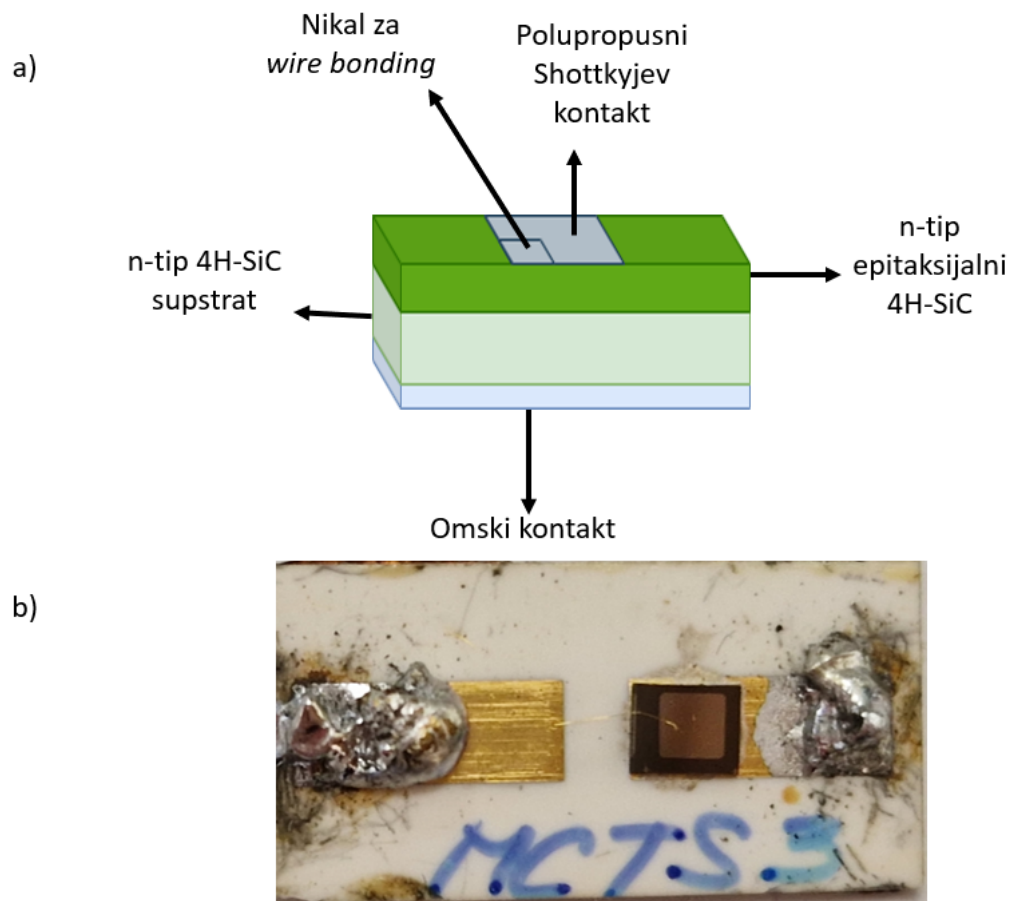


Slika 4.2: Shematski prikaz i fotografija eksperimentalnog postava za DLTS i MCTS mjerenja. LED-ica je korištena samo u slučaju MCTS mjerenja.

4.2 Uzorak

U ovom radu promatrana je Schottky dioda, čiji je shematski prikaz zajedno s fotografijom vidljiv na slici 4.3, proizvedena epitaksijalnim rastom na substratu $4H\text{-SiC}$ n-tipa. Epitaksijalni sloj, debljine otprilike $25\text{ }\mu\text{m}$, dopiran je dušikom. Polupropusna Schottkyjeva dioda nastala je termalnim naporivanjem tankog sloja nikla (Ni), od otprilike 15 nm kroz masku otvora $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ na epitaksijalni sloj n-tipa. Za potrebe tzv. wire bondinga, na dio Schottkyjevog kontakta, nanoseno je dodatnih 100 nm

nikla. Omski kontakt na dnu uzorka napravljen je termalnim napanjivanjem nikla i sinteriranjem na temperaturi od 950 °C u atmosferi argona. [19] Bor je u diodu unesen nenamjerno tijekom rasta kristala te je pokazano da je razlog tome prisutnost bora u grafitnom susceptoru korištenog za CVD. [24]

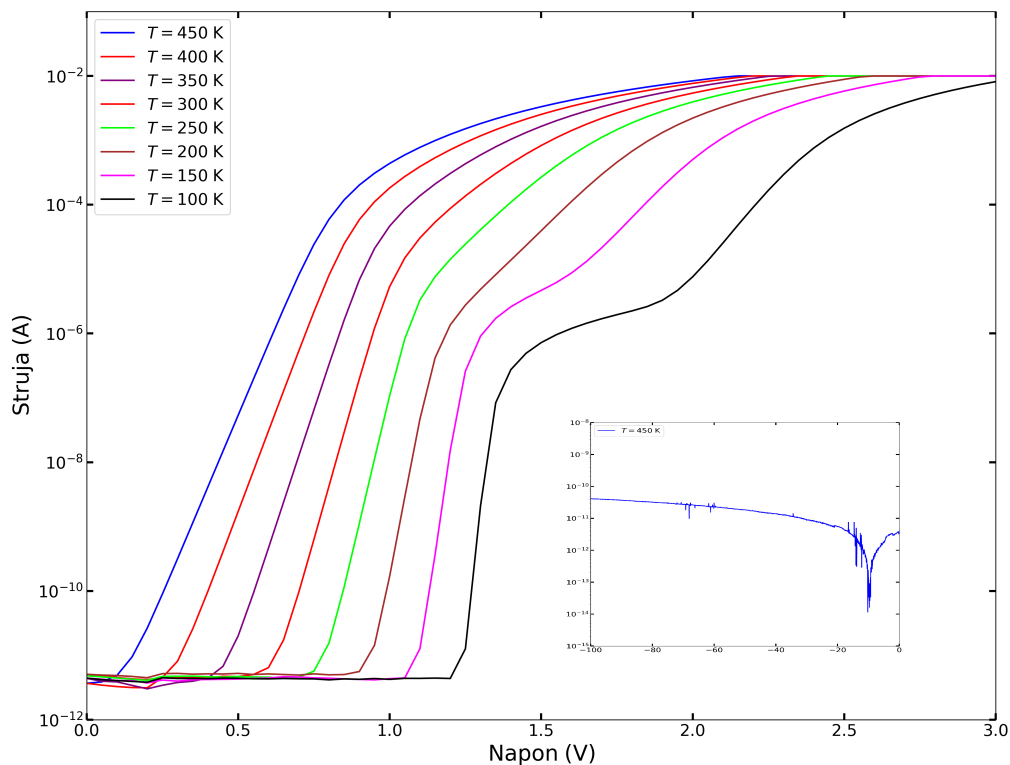


Slika 4.3: a) Shematski prikaz n-tipa 4H-SiC Shottkyjeve diode korištene u eksperimentu. b) Fotografija diode korištene u eksperimentu.

5 Rezultati i diskusija

5.1 Strujno-naponska i kapacitivno-naponska karakteristika

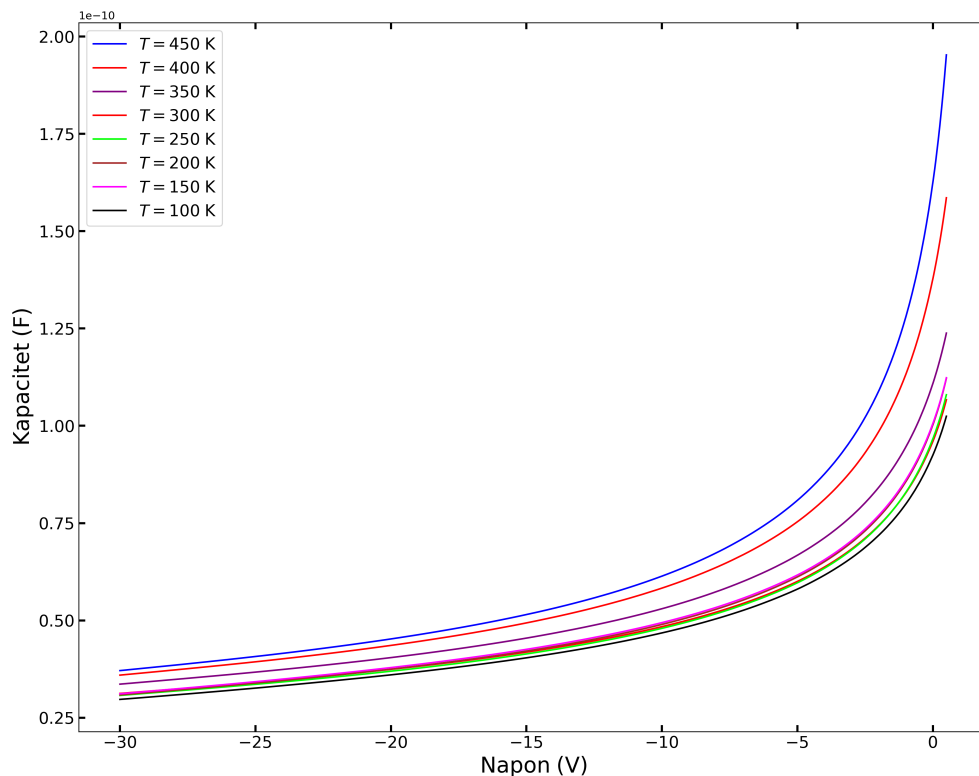
Prije provedbe metoda tranzijentne spektroskopije, provjerena je ispravljačka karakteristika diode. Očekivani rezultat davao bi zanemarivu reverznu struju te eksponencijalni rast struje propusne polarizacije. Budući da je pokazano da velika struja curenja može utjecati na DLTS signal, bitno je potvrditi da je struja curenja niska na naponima koji se koriste pri DLTS mjerenju. [20]



Slika 5.1: Strujno-naponska karakteristika za struju propusne polarizacije na temperaturama od $T = 100$ K do $T = 450$ K za napone od $V = 0$; V do $V = 3$ V. U umetku je prikazana reverzna struja za napone od $V = -100$ V do $V = 0$ V na temperaturi $T = 450$ K. Vrijednosti struja prikazane su logaritamskom skalom.

Na slici 5.1 prikazana su mjerenja na temperaturama od $T = 100$ K do $T = 450$ K za napone od $V = -100$ V do $V = 3$ V. Vrijednost struje prikazana je logaritamskom skalom i vidljivo je da za pozitivne napone teče velika struja u odnosu na one negativne. Na grafu se također može uočiti da pri reverznom naponu struja saturacije nije

konstanta, već raste kako raste reverzni napon do čega dolazi zbog struja koje teku unutar uređaja, odnosno zbog struje curenja, no čak i na visokim temperaturama struja curenja je ispod 50 pA što pokazuje da nema procesa generacije i rekombinacije što bi umanjilo električnu korisnost diode. Osim toga, primjećuje se da za napon od 0 V struja ne iznosi 0 A, već postoji odstupanje reda veličine pA. Pretpostavlja se da do odstupanja dolazi zbog uvjeta u laboratoriju.



Slika 5.2: Kapacitivno-naponska karakteristika za Schottkyjevu diodu na temperaturama od $T = 100$ K do $T = 450$ K mjerena oscilatornim signalom 1 MHz.

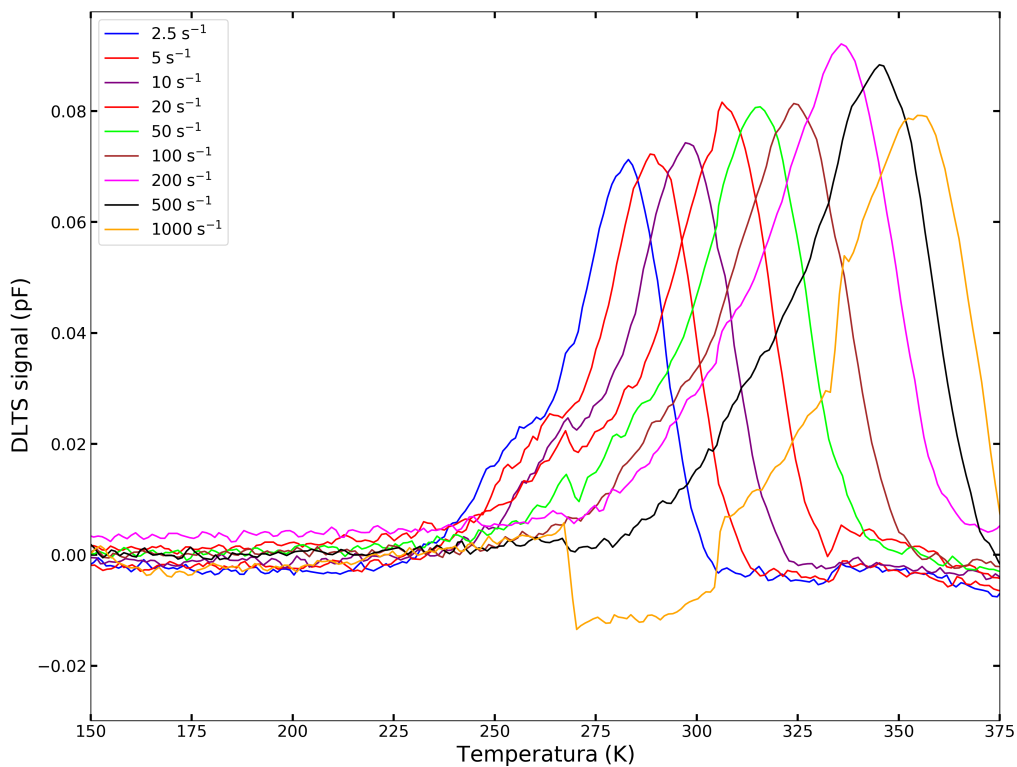
Nakon što je potvrđena ispravljačka karakteristika diode, proučeno je ponašanje u propusnoj polarizaciji. Kao što je očekivano, struja slijedi eksponencijalni rast, no na niskim i visokim strujama dolazi do odstupanja. Pri niskim strujama, odnosno manjim vrijednostima napona, dominira struja curenja i šum uređaja, a na visokim strujama vidljiv je utjecaj serijskog otpora. Prema jednadžbi 3.4, na intervalu gdje je logaritamska ovisnost struje o naponu linearna, može se napraviti linearna prilagodba te se iz dobivenog odsjeka na y osi dobije faktor idealnosti. Uzimanjem strujno-naponske karakteristike na sobnoj temperaturi, odnosno 300 K dobije se fak-

tor idealnosti od $n \approx 1.01$ što pokazuje da korištena dioda nema velika odstupanja od idealne diode.

Na grafu 5.1 vidljivo je da na temperaturama ispod $T = 200$ K postoji *kink* do kojeg dolazi zbog nehomogenosti u Schottkyjevoj barijeri zbog površinskih defekata ili nehomogenog dopiranja diode. [21]

Osim strujno-naponske, napravljena je i kapacitivno-naponska karakteristika iste diode čiji graf prikazan na slici 5.2 pokazuje mjerenja provedena oscilatornim signalom 1 MHz na temperaturama od $T = 100$ K do $T = 450$ K.

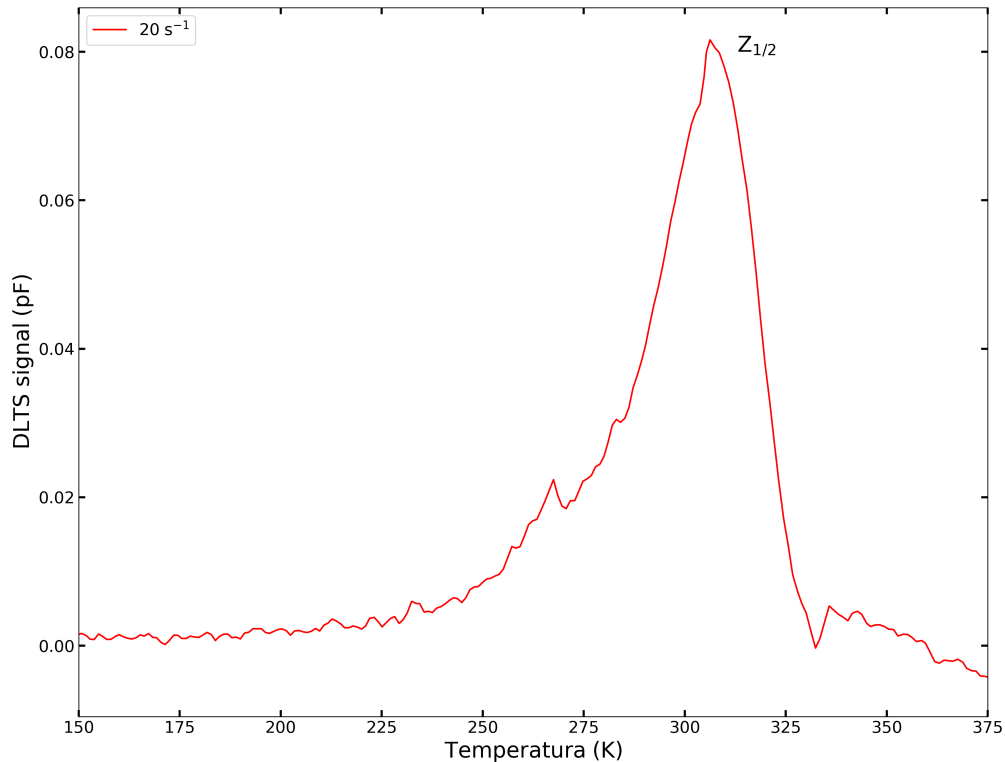
5.2 Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa



Slika 5.3: DLTS signal izmjeren za Schottkyjevu diodu za razne emisijske prozore. Mjerenje je izvršeno za reverzni napon $V_R = -10$ V, napon pulsa $V_p = -0.1$ V i trajanje pulsa $t_p = 10$ ms.

Kao glavna metoda za proučavanje dubokih nivoa korištena je tranzijentna spek-

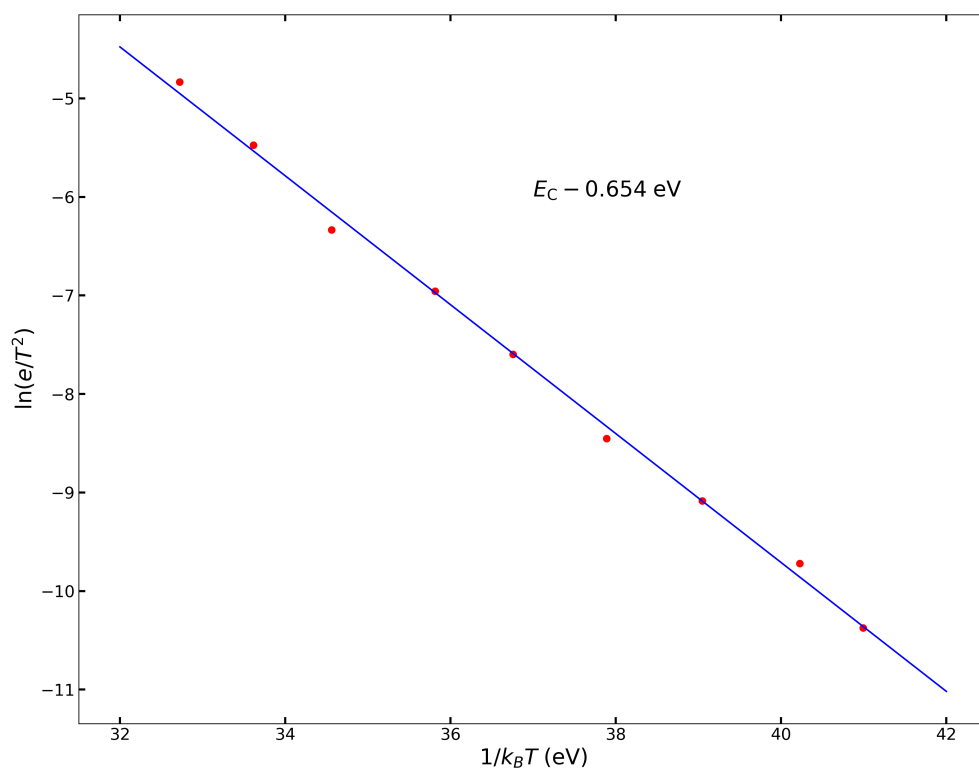
troskopija dubokih nivoa (DLTS). DLTS spektar prikazan je na slici 5.3 te je vidljivo da je mjerenje izvršeno za devet vremenskih prozora odnosno emisijskih prozora koji se definiraju vremenima t_1 i t_2 u kojima se mjeri kapacitet. Mjerenja su provedena na temperaturama od $T = 100$ K do $T = 450$ K, no na grafu su prikazana od $T = 150$ K do $T = 375$ K zbog bolje preglednosti.



Slika 5.4: DLTS signal izmjeren za Schottkyjevu diodu za emisijski prozor od 20 s^{-1} . Označen je vrh $Z_{1/2}$.

Uočava se jedan vrh, neovisno o emisijskom prozoru, što pokazuje da je u materijalu prisutan samo jedan duboki nivo u protmatranom rasponu temperatura. Na slici 5.4 prikazan je graf za emisijski prozor od 20 s^{-1} gdje je označen vrh $Z_{1/2}$ koji se nalazi na otprilike $T = 310$ K i pripisuje se vakanciji ugljika (V_C) i prijelazu iz dvostruko negativnog u neutralno stanje ($2 - /0$). [22] Rekombinacija naboja koja se događa putem dubokog nivoa $Z_{1/2}$ smanjuje vrijeme života nosioca naboja te je jedan od najproučivanijih dubokih nivoa. Osim vrha koji je primijećen tijekom ovog mjerenja, na temperaturi od oko 600 K očekuje se još jedan vrh koji se pripisuje prijelazu iz neutralnog u jednostruko pozitivno stanje ($0/+$) i ima aktivacijsku energiju oko

$$E_C - 1.6 \text{ eV}.$$



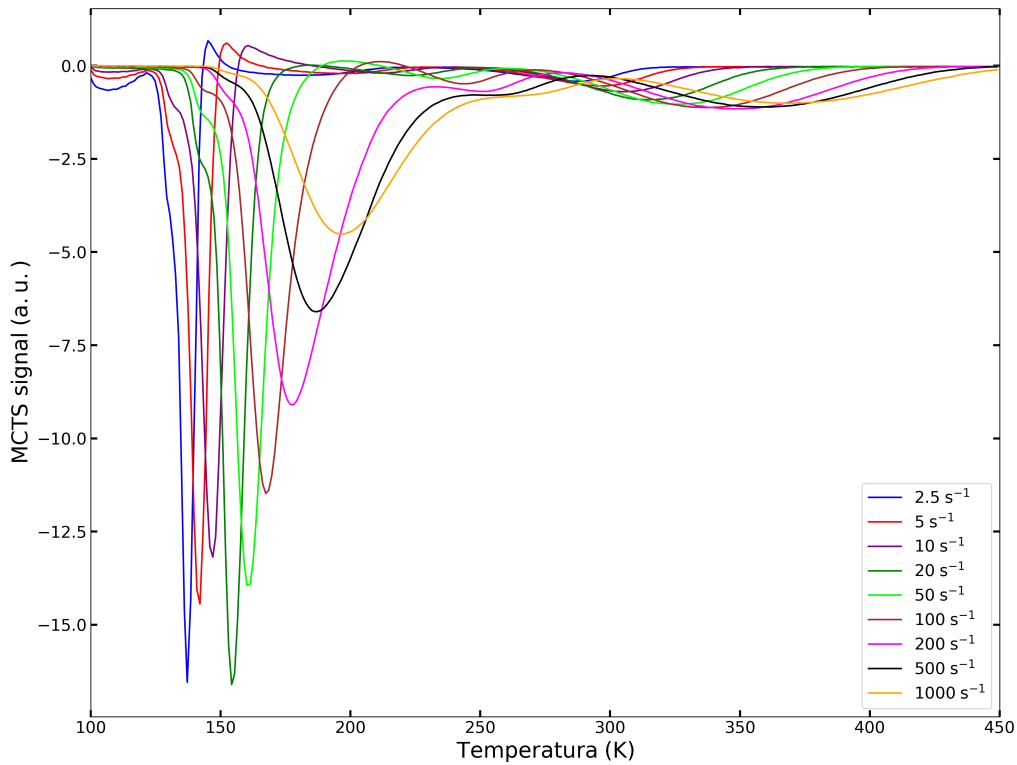
Slika 5.5: Arrheniusov graf dobiven iz DLTS signala prikazanog na slici 5.4 za vrh $Z_{1/2}$.

Pomoću Arrheniusovog grafa prikazanog na slici 5.5 dobivena je vrijednost za aktivacijsku energiju te je dobivena vrijednost koncentracije dubokog nivoa $Z_{1/2}$. Iz nagiba pravca određena je energija $E_C - 0.654 \text{ eV}$ i koncentracija dubokog nivoa od otprilike $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ što je u skladu s prije objavljenim istraživanjima [25].

5.3 Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

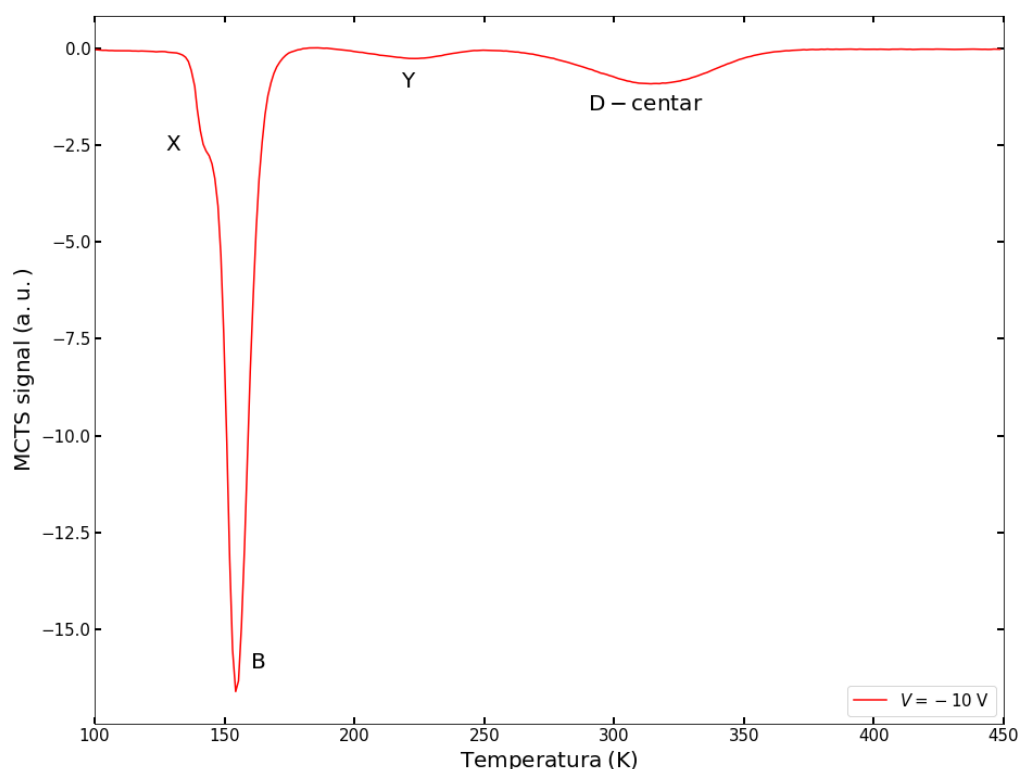
Manjinski nosioci za promatranu diodu su šupljine i one su proučavane metodom tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca (MCTS). Na slici 5.6 prikazan je MCTS signal za devet različitih emisijskih prozora pri naponu od -10 V te se odmah mogu uočiti dva otprije poznata vrha povezana s prisutnosti bora u materijalu. Veći od njih nazivamo B, a manji D-centar te su oni radi bolje preglednosti prikazani na slici 5.7 gdje je označen svaki pojedini vrh. Osim njih, primjećena su i dva manje istražena

vrha označena s X i Y. Iako iz dobivenih podataka tijekom ovog eksperimenta, energije za X i Y nisu mogle biti određene, prema literaturi [23] aktivacijska energija za X je $E_V + 0.195$ eV dok se porijeklo i energija za Y još ne znaju.



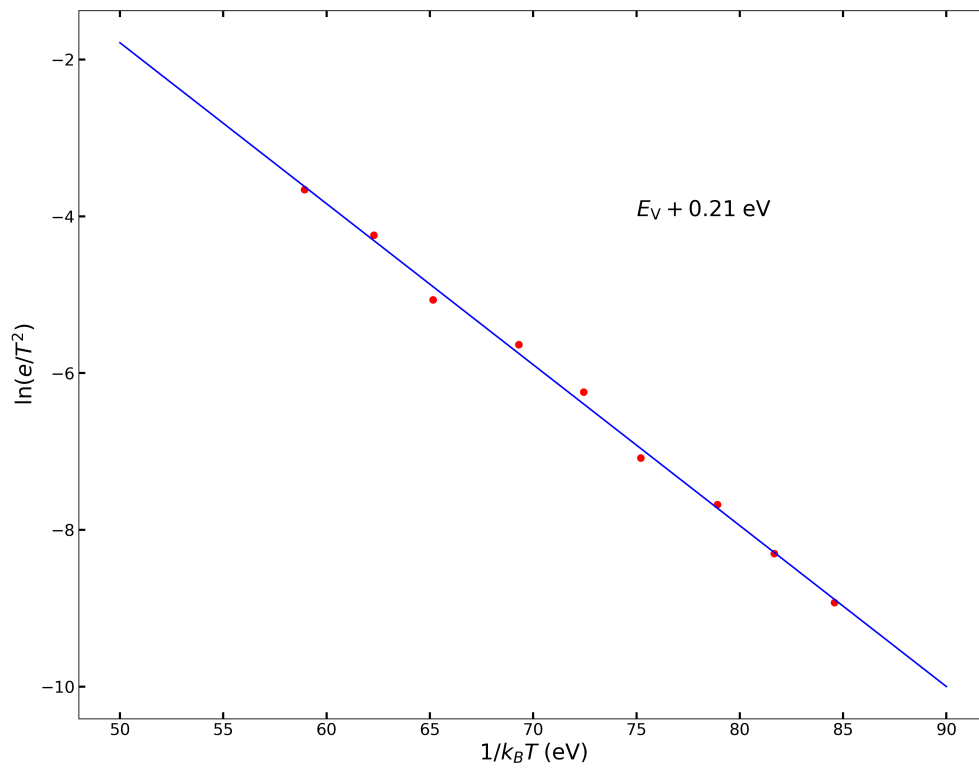
Slika 5.6: MCTS signal izmjeren za Schottkyjevu diodu. Mjerenje je izvršeno za napon $V = -10$ V za više emisijskih prozora.

Iz Arrheniusovih grafova za pojedini vrh, koji su prikazani na slikama 5.8 i 5.9, određena je aktivacijska energija za B i D-centar. Dobivene su vrijednosti od $E_V + 0.21$ eV i $E_V + 0.60$ eV respektivno. Poznato je da B označava defekt koji nastaje supstitucijom bora na mjestu silicija (B_{Si}) te se naziva plitki bor, a D-centar nastaje supstitucijom bora na mjestu ugljika (B_C) i naziva se duboki bor. Promatrajući koncentracije B i D-centra vidljivo je da je bor imao mogućnost popuniti puno više mjesta silicija u usporedbi s ugljikom te to pokazuje da je promatrani silicijev karbid nastao u okolini bogatoj ugljikom.

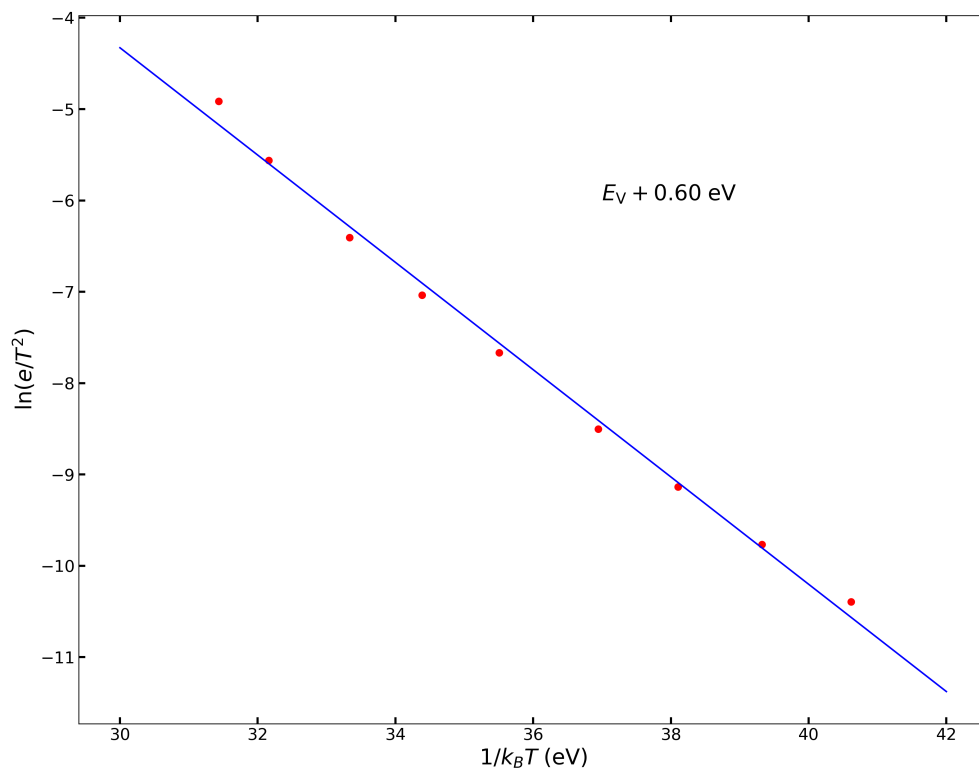


Slika 5.7: MCTS signal izmjeren za Schottkyjevu diodu za jedan emisijski prozor. Označeni su vrhovi B, D-centar, X i Y.

Kako bi se odredile koncentracije u ovisnosti o dubini za B i D-centar, potrebno je izmjeriti kapacitivno-naponsku karakteristiku za diodu na temperaturama na kojima se oni pojavljuju. Temperature su određene iz MCTS grafa te je vidljivo da se vrh B pojavljuje na temperaturi od $T = 153$ K, a D-centar na $T = 314$ K. Najprije je iz linearne ovisnosti $1/C^2$ o V na tim temperaturama, prikazane na slici 5.10, određena koncentracija dopanada prema jednadžbi 3.7.

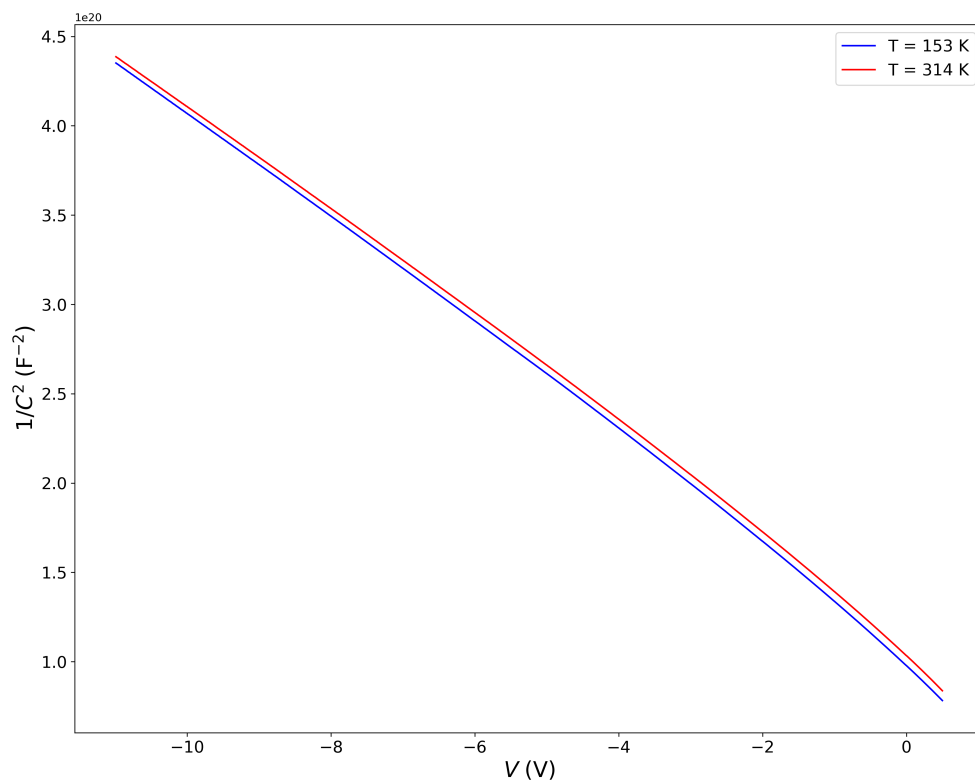


Slika 5.8: Arrheniusov graf dobiven iz MCTS signala prikazanog na slici 5.7 za B.



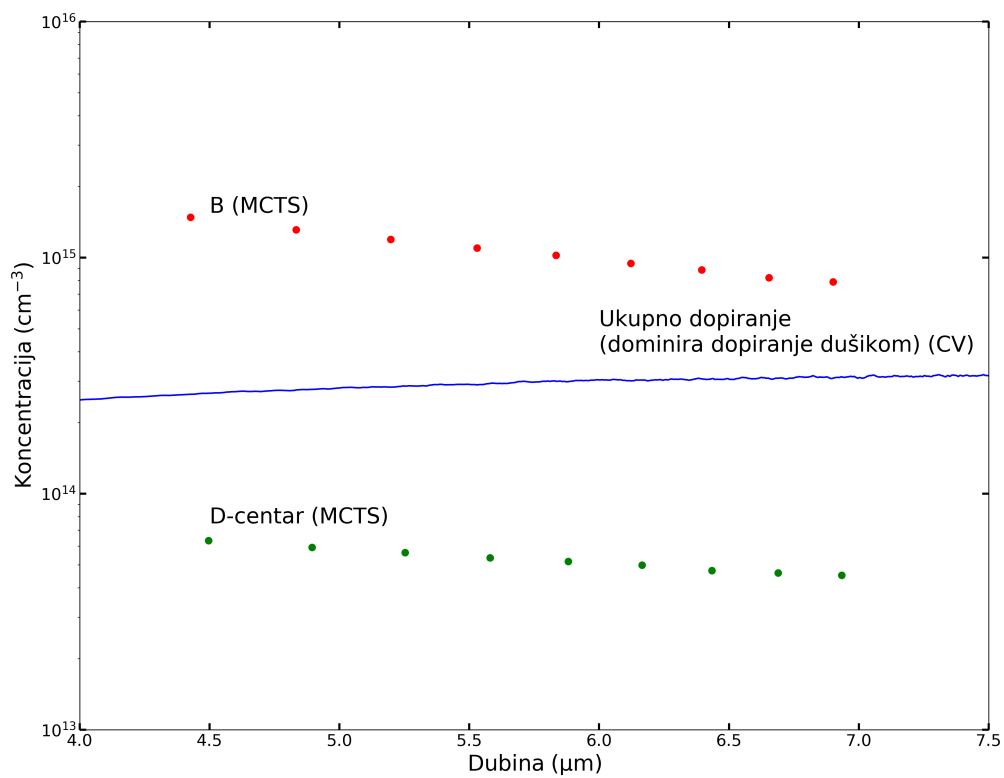
Slika 5.9: Arrheniusov graf dobiven iz MCTS signala prikazanog na slici 5.7 za D-centar.

MCTS signal promatran je za vrijednosti reverznog napona od -10 V do -2 V te su iz CV krivulja određene vrijednosti kapaciteta C_0 . Vrijednosti ΔC određene su za isti emisijski prozor iz MCTS signala za različite reverzne napone. Korištenjem jednadžbe 3.14 dobivena je koncentracija B i D-centra. Ovisnost koncentracije o dubini prikazana je na grafu na slici 5.11 gdje je prikazana i ukupna koncentracija pri kojoj dominira dušik izračunata pomoću formule 3.9 na sobnoj temperaturi od 300 K.



Slika 5.10: Graf ovisnosti kvadrata recipročne vrijednosti kapaciteta o naponu na temperaturama $T = 153\text{ K}$ i $T = 314\text{ K}$.

Kao što je već primjećeno iz DLTS i MCTS mjerenja, koncentracija bora koji se nalazi na mjestu silicija puno je veća od koncentracije bora na mjestu ugljika. Također, vidljivo je da se koncentracije oba defekta povećavaju bliže površini. Prema literaturi [18], omjer D-centra i bora u materijalu je 0.02. Ukoliko se koncentracija D-centra očita iz grafa na slici 5.11 kao $4.5 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}$, dobije se koncentracija bora od $2.25 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ što je za red veličine veće od koncentracije dopiranja dušikom.



Slika 5.11: Graf ovisnosti koncentracije o dubini za B i D-centar izračunato iz MCTS signala i za ukupno dopiranje dobiveno iz *CV* grafa na sobnoj temperaturi.

6 Zaključak

U ovom radu proučavana su svojstva $4H$ -SiC Schottky diode u koju je nenamjerno, tijekom rasta kristala, unesen bor. Izmjerene su strujno-naponske i kapacitivno-naponske karakteristike kojima je pokazano da dioda ima dobar ispravljački karakter.

Korištenjem tranzijentne spektroskopije dubokih nivoa (DLTS) na temperaturama od 100 K do 450 K pokazana je prisutnost jednog dubokog nivoa nazvanog $Z_{1/2}$ energije $E_C - 0.654$ eV koji se pripisuje vakanciji ugljika, V_C .

Tranzijentnom spektroskopijom manjinskih nosioca naboja (MCTS) pokazano je postojanje četiri vrha, odnosno četiri nivoa nazvana B, D-centar, X i Y. Dobivena vrijednost za energiju B je $E_V + 0.21$ eV te se on pripisuje supstituciji bora na mjestu silicija (B_{Si}). D-centar pripisuje se supstituciji bora na mjestu ugljika (B_C) i ima energiju od $E_V + 0.60$ eV. Vrhovima X i Y nije bilo moguće odrediti energiju te ih je potrebno detaljnije istražiti. Izračunom koncentracija ukupnog dopiranja kojim dominira dušik te koncentracija B i D-centra pokazano je da je koncentracija bora za red veličine veća od one dušika, no usprkos tome, električna svojstva n-tipa $4H$ -SiC ostala su sačuvana.

Literatura

- [1] Kimoto, T.; Cooper, J. A Fundamentals of silicon carbide technology, Singapore : John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2014.
- [2] McCluskey, M. D.; Haller, E. E. Dopants and Defects in Semiconductors. 2nd ed. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2018.
- [3] Blood, P.; Orton, J. W. Techniques of Physics : The Electrical Characterization of Semiconductor : Majority Carriers and Electron States. New York : Academic press, 1992.
- [4] Harris, G. L. Properties ov Silicon Carbide. London : INSPEC, 1995.
- [5] Pearton, S.; Ren, F.; Mastro, M. A. Gallium Oxide: Technology, Devices and Applications (Metal Oxides). : Elsevier, 2018.
- [6] Schroder, D. K. Semiconductor material and device characterization. 3rd ed. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [7] Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices. 3rd ed. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [8] Khan, A.; Masafumi, Y.; Kosyachenko L. A. (Ed.) Solar Cells - New Approaches and Reviews. Rijeka : IntechOpen, 2015.
- [9] Nuruzzaman, Md.; Ariful Islam, M.; Ashraful Alam, M.; Hadi Shah, M.A.; Tanneer Karim, A. A. M. Structural, elastic and electronic properties of 2H- and 4H-SiC. // Int. Journal of Engineering Research and Applications. Vol. 5, 5 (2015), str. 48-52.
- [10] Bakrač, L. Kapacitivna tranzijentna spektroskopija za proučavanje defekata uvedenih ionskom implantacijom. Diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2020.
- [11] Brodar, T. Električki aktivni defekti u 4H-SiC uvedeni zračenjem. Diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2017.
- [12] McCluskey, M. D.; Janotti, A. Defects in Semiconductors. // Journal of Applied Physics. Vol. 127, 19 (2020), str. 190401.

- [13] Grimmeiss, H. G. Deep Level Impurities in Semiconductors. // Annual Review of Materials Science. Vol. 7, 11 (2003), str. 341-376.
- [14] Bockstedte, M.; Mattausch, A.; Pankratov, O. Different roles of carbon and silicon interstitials in the interstitial-mediated boron diffusion in SiC. // Physical Review B. Vol. 70, 11 (2004), str. 115203.
- [15] Lang, D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. // Journal of Applied Physics. Vol. 45, 7 (1974), str. 3023–3032.
- [16] Tairov, Y. M.; Tsvetkov, V. F. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes. // Journal of Crystal Growth. Vol. 52 (1981), str. 146–150.
- [17] Capan, I.; Brodar, T. Majority and Minority Charge Carrier Traps in n-Type 4H-SiC Studied by Junction Spectroscopy Techniques. // Electronic Materials. Vol. 3, 1 (2022), str. 115-123.
- [18] Yang, A.; Murata, K.; Miyazawa, T.; Tawara, T.; Tsuchida, H. Analysis of carrier lifetimes in N+ B-doped n-type 4H-SiC epilayers. // Journal of Applied Physics. Vol. 126, 5 (2019), str. 055103.
- [19] Han S.Y.; Kim K.H.; Kim J.K.; Jang H.W.; Lee K.H.; Kim N.; Kim E.D.; Lee J. Ohmic contact formation mechanism of Ni on n-type 4H-SiC. // Applied Physics Letters. Vol. 72, 12 (2001), str. 1816-1818.
- [20] Chen, M. C.; Lang, D. V.; Dautremont-Smith, W. C.; Sergeant, A. M.; Harbison, J. P. : Effects of leakage current on deep level transient spectroscopy. // Applied Physics Letters. Vol. 44, 8 (1984), str. 790–792.
- [21] Gora, V.E.; Aurret, F.D.; Danga, H.T.; Tunhuma, S.M.; Nyamhere, C.; Igumbor, E.; Chawanda, A. Barrier height inhomogeneities on Pd/n-4H-SiC Schottky diodes in a wide temperature range. // Materials Science & Engineering B. Vol. 247 (2019), str. 114370.
- [22] Kimoto, T.; Danno, K.; Suda, J. Lifetime-killing defects in 4H-SiC epilayers and lifetime control by low-energy electron irradiation. // Physica Status Solidi B. Vol. 245, 7 (2008), str. 1327–1336.

- [23] Für, N.; Belanche, M.; Martinella, C.; Kumar, P.; Bathen, M.E.; Grossner, U. Investigation of electrically active defects in SiC power diodes caused by heavy ion irradiation. // IEEE Transactions on Nuclear Science. Vol. 70, 8 (2023), str. 1892-1899.
- [24] Beyer, F.; Hemmingsson, C.; Leone, S.; Lin, Y.-C.; Gällström, H.; Henry, A.; Janzén, E. Deep levels in iron doped n- and p-type 4H-SiC. // Journal of Applied Physics. Vol. 110, 12 (2011), str. 123701.
- [25] Capan, I.; Brodar, T.; Pastuović, Ž.; Makino, T.; Ohshima, T.; Gouveia, J.D.; Coutinho, J. M-center in 4H-SiC: Isothermal DLTS and first principles modeling studies. // Journal of Applied Physics. Vol. 130, 12 (2021), str. 125703.
- [26] Brodar, T. Karakterizacija električki aktivnih defekata u 4H-SiC metodama tranzijentne spektroskopije. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2020.
- [27] Rangel-Kuoppa, V.-T. Electrical Characterization of Nitrogen Containing III-V Semiconductors. Doktorski rad. Helsinki : Tehnoločko sveučilište u Helsinkiju, 2007.
- [28] Mattausch, A. *Ab initio*-Theory of Point Defects and Defect Complexes in SiC. Doktorski rad. Nürnberg : Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.