### Markota, Gabrijela

#### Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:927252

Rights / Prava: In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: 2025-01-01



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb





# SVEUČILIŠTE U ZAGREBU PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET FIZIČKI ODSJEK

Gabrijela Markota

# Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

# SVEUČILIŠTE U ZAGREBU PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET FIZIČKI ODSJEK

# INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

# Gabrijela Markota

Diplomski rad

# Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Ivana Capan

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_ Zagreb, 2020.

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Ivani Capan i kolegi Tomislavu na svim savjetima, uloženom trudu i vremenu oko ovog rada. Od srca zahvaljujem profesorima prof.dr.sc. Mirku Planiniću i prof.dr.sc. Matku Milinu, portiru Ivi i ekipi iz referade koji se nesebično darivaju nama studentima kad god smo ih potrebni. Hvala firmi Pons Tiluri d.o.o. koja mi je ustupila svoj poslovni prostor za pisanje diplomskog rada. Veliko hvala velikom čovjeku Luki koji mi je svojom pomoći ovo studiranje učinio puno lakšim. Hvala svim mojim prijateljima, kolegama, salezijancima i svima koji su bili uz mene i svojom prisutnošću činili moj studentski život ljepšim i zabavnijim! Hvala mom duhovniku don Davidu koji mi pomaže brusiti dragulj života koji mi je darovan. Neizmjerno hvala tati Boći i mami Ivanki te cijeloj obitelji na svoj podršci i ljubavi, osobito sestri Ivi koja je tu uz mene na poseban način svih ovih godina studiranja. Hvala mom anđelu s Neba, mom didu Stanki, koji je od malena u meni vidio ono što tek sada postajem. Hvala mojoj babi Ljubici - mom velikom uzoru i široj obitelji što su mi primjeri kako živjeti i ljubiti druge oko sebe. Veliko, veliko hvala mom zaručniku Mati koji mi svaki dan pomaže ostvarivati ono na što smo svi pozvani - poziv na svetost. Hvala misionarkama ljubavi i svima koji su me se spominjali u svojim molitvama i hrabrili me na ovom putu. Bez vaših molitava i zagovora svetaca na Nebu ne bih uspjela ovo ostvariti. Posebno hvala mojoj Majci Mariji koja me godinama ne pušta iz svog zagrljaja i koja se kod svog Sina bori za mene. I na kraju, najveća hvala i slava našem dragom Bogu što me stvorio i što me beskrajno voli. Sve što imam dobila sam po Njegovoj milosti i zato Njemu posvećujem ovaj diplomski rad i sebe samu. Nemoguće je moguće samo s Bogom.

#### Sažetak

O ovom radu se proučavaju zamke za manjinske nosioce na n-tipu 4H-SiC Schottky diode. U prvom dijelu rada fokus je na silicij-karbidu (SiC) kao materijalu i na njegovim fizikalnim i električnim svojstvima. Primjena SiC u modernom svijetu je sve veća i sve šira upravo zbog njegovih izuzetnih svojstava o kojima se govori u tekstu ovog rada. Proučavanje manjinskih nosioca unutar n-tipa 4H-SiC polupropusne Schottky diode se vrši metodom tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca (engl. minority carrier transient spectroscopy, MCTS) koja je, za razliku od do sada najčešće korištene DLTS (engl. deep level transient spectroscopy) metode, usredotočena na proučavanje upravo manjinskih nosioca te za otkrivanje zamki za manjinske nosioce koristi optičku pobudu umjesto električnog pulsa koji se koristi pri DLTS mjerenjima. Ovo istraživanje je provedeno na Institutu Ruđer Bošković u sklopu Laboratorija za poluvodiče, Zavod za fiziku materijala, korištenjem uređaja za MCTS spektroskopiju. Kvaliteta Schottky diode je testirana strujno-naponskim (I-V) i kapacititivnonaponskim (C-V) mjerenjima. Nakon analize mjerenja i rezultata, na MCTS spektru se ističu dva dominantna vrha koja prepoznajemo kao supstitucijske primjese bora na mjestima silicija (vrh B) i ugljika (vrh D) unutar kristalne rešetke. Energija za vrh B je na  $E_V$  + 0.21 eV, dok je energija za vrh D na  $E_V$  + 0.62 eV. Dakle, B i D vrh pridjeljen je supstitucijskoj primjesi bora na silicijevom  $B_{Si}$  i ugljikovom  $B_C$  mjestu u kristalnoj rešetci.

Ključne riječi: manjinski nosioci, silicij-karbid (SiC), Schottky dioda, defekti, metoda tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca (MCTS), zamke za manjinske nosioce

## Minority carriers transient spectroscopy

#### Abstract

In this work minority carrier traps in as-grown n-type 4H-SiC Schottky barrier diode (SBD) are studied. In the first part of the work the main focus is on silicon carbide (SiC) as a material and on its physical and electrical characteristics. Application of SiC in the modern world is getting more and more broad and wide every day mainly because of exceptional characteristics that are mentioned in this paper. Minority carriers in as-grown n-type 4H-SiC semi-transparent SBD are studied by MCTS (minority carrier transient spectroscopy) method which is, in comparison with until recently most commonly used DLTS (deep level transient spectroscopy) method, focused on studying specifically minority carriers and it is using optical excitation for detection of minority carrier traps instead of electric pulse which is used in DLTS measurements. This study was carried out at Ruder Bošković Institute as a part of Laboratory for semiconductors, Division of Materials Physics using MCTS device. The quality of SBD was investigated by current-voltage (I-V) and capacitance-voltage (C-V) measurements. After the analysis of measurements and results two peaks are dominant on the MCTS spectrum which we recognize as substitutional boron incorporation on Si sites (peak B) and C sites (peak D) inside of crystal lattice. Peak B activation energy was on  $E_V$  + 0.21 eV, while peak D activation energy was on  $E_V$  + 0.62 eV. Therefore, B and D peaks are assigned to boron substitutional incorporation on silicon  $B_{Si}$ site and carbon  $B_C$  site inside crystal lattice.

Keywords: minority carriers, silicon carbide (SiC), Schottky barrier diode, defects, minority carrier transient spectroscopy (MCTS), minority carrier traps

# Sadržaj

1	Uvo	d	1				
2	Teorijski uvod						
	2.1	Silicij-karbid	4				
		2.1.1 Električna svojstva SiC	6				
	2.2 Defekti u kristalu						
		2.2.1 Klasifikacija defekata	8				
		2.2.2 Termodinamika defekata	11				
	2.3	Dopiranje	12				
2.4 Energijska svojstva							
	2.5	Interakcija dubokih nivoa s vrpcama	17				
3 Eksperimentalne metode i postav							
	3.1	Strujno-naponska karakteristika	21				
	3.2	Kapacitivno-naponska karakteristika	22				
	3.3	Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca	24				
	3.4	Mjerni uređaj i uzorak	27				
4	Analiza mjerenja i rezultati						
5	5 Zaključak						
Lit	Literatura						

### 1 Uvod

Proučavanje zamki za manjinske nosioce metodom tranzijentne spektroskopije (MCTS) se provodi na n-tipu 4H-SiC Schottky diode. O samoj metodi proučavanja će biti riječi kasnije u radu. Kako bi se pojasnilo što su to zapravo manjinski nosioci potrebno je prije svega definirati što su to poluvodiči u kojima se nalaze i većinski i manjinski nosioci naboja. Poluvodiči su zapravo materijali kojima je električna vodljivost manja od vodljivosti vodiča, a veća od vodljivosti izolatora, a njihova primjena u elektronici se zasniva na mogućnosti promjene električne vodljivosti u širokim granicama, bilo promjenom sastava materijala, bilo primjenom vanjskih utjecaja [1]. Električna svojstva poluvodiča su određena njihovom atomskom strukturom. Za razliku od izolatora, u poluvodičima je širina zabranjenog pojasa elektronskih energijskih stanja manja pa određeni broj elektrona ima dovoljnu energiju da se oslobodi matičnog atoma i iz valentnog preskoči u vodljivi pojas elektronskih energijskih stanja. Takvi elektroni se slobodno gibaju unutar poluvodiča i mogu voditi električnu struju pa ih nazivamo slobodni elektroni, a praznine koje nastaju kada ovi elektroni napuste atom se nazivaju šupljinama koje se pak gibaju kao pozitivno nabijeni elektroni. Slobodni elektroni i šupljine zajedničkim se imenom nazivaju nosioci naboja. U poluvodičima bez primjesa jednak je broj slobodnih elektrona i šupljina. Takve poluvodiče nazivamo intrinzičnim ili čistim poluvodičima. Ako takav intrinzični poluvodič dopiramo s nekom primjesom dobivamo n-tip ili p-tip poluvodiča. U takvim poluvodičima broj slobodnih elektrona i šupljina nije jednak te se ovisno o tome čime je poluvodič dopiran stvaraju adekvatni omjeri slobodnih elektrona i šupljina. Manjinski nosioci (engl. minority carriers) su zapravo nosioci naboja koji su prisutni u manjim količinama te slijedom toga prenose manji dio struje u poluvodičima. U poluvodičima n-tipa manjinski nosioci su šupljine, dok je u poluvodičima p-tipa situacija obrnuta te su manjinski nosioci slobodni elektroni. Schottky dioda (prema njemačkom fizičaru Walter H. Schottky) je poluvodička dioda nastala spajanjem poluvodiča s metalom. Karakterizira je niski pad propusnog napona i vrlo velika brzina preklopa. U ovom slučaju se radi konkretno o Schottky diodi rađenoj na silicij-karbidu (SiC-SBD) koja u usporedbi s najčešće korištenom silicijskom Schottky diodom (Si-SBD) ima čak tri puta veću toplinsku vodljivost, desetak puta veći napon proboja, visoku čvrstoću što znači da je SiC kao materijal otporniji na ogrebotine, visoki modul elastičnosti koji znači

da se materijal teže deformira te veću gustoću što utječe na manji domet čestice u materijalu što je također pozitivno svojstvo. Detaljniji prikaz fizikalnih svojstava SiC se nalazi u nastavku ovog rada.

Što se tiče primjene silicij-karbida (SiC) kao materijala, povijesno gledano, njegova upotreba se isprva pojavila u visoko temperaturnim okruženjima za proizvodnju ležajeva, automobilskih kočnica i komponenti strojeva za grijanje [2]. Upravo zbog prethodno navedenih iznimnih karakteristika SiC je vrlo napredan materijal za primjenu u okruženjima gdje se zahtijeva visok napon, visoke temperature i visoka toplinska vodljivost [3]. Posljednjih je godina SiC postao ključan faktor u industriji poluvodiča, ne samo kao materijal za izradu nama važnih Schottky dioda, nego i napajajući MOSFET (engl.Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) tranzistore i naponske module za upotrebu u visokonaponskim i visoko efikasnim primjenama. Iako skuplji nego silicijevi MOSFET tranzistori, koji su ograničeni na proboje napona pri 900 V, SiC dozvoljava naponske pragove od približno 10 kV. SiC također ima vrlo male gubitke i može podnijeti visoke radne frekvencije, što mu omogućuje da postigne trenutno za druge materijale nedostižne efikasnosti, posebice u primjeni koja se odvija pri više od 600 V. Prikladnom primjenom, SiC uređaji mogu smanjiti sistemske gubitke u ispravljačko-pretvaračkim sustavima za približno 50%, veličinu za 300% i ukupne troškove sustava za 20%. Ova smanjenja u ukupnoj veličini sustava pružaju silicij-karbidu mogućnost da bude vrlo koristan u težinski i prostorno osjetljivim područjima primjene.

Mnogi proizvođači pokušavaju koristiti SiC u područjima primjene poput električnih vozila, solarnih sustava i data centara. Ovi sustavi, koji su prvenstveno fokusirani na visoku efikasnost, zahtijevaju operativnost pri visokim naponima i visokim temperaturama. Očit je značajan globalni poticaj da se SiC implementira kao zamjena za neke druge materijale, a sve u svrhu smanjenja emisija ugljika koje su posljedica neefikasnosti pri visokim naponima. SiC je u automobilskoj industriji postao još više popularan kao posljedica zahtjeva tog sektora za visokom kvalitetom, pouzdanošću i efikasnošću. On ima mogućnost povećati vozni doseg, odnosno autonomiju električnih vozila povećavajući ukupnu efikasnost sustava, posebice unutar inverterskog dijela sustava, što povećava ukupno očuvanje energije vozila istovremeno smanjujući veličinu i težinu sustava baterijskog upravljanja. Slični rezultati primjene SiC su i u solarnoj industriji gdje je optimizacija pretvarača omogućena primjenom SiC utjecala na efikasnost i uštede u sustavu. Korištenje SiC u solarnim pretvaračima povećava preklopnu frekvenciju sustava dva do tri puta u odnosu na standardne silicijske pretvarače. To pak utječe da pretvarači koji koriste SiC mogu biti skoro upola manji i lakši nego silicijski. Osim toga tu je i robusna izdržljivost i pouzdanost silicij-karbida koja omogućuje dugotrajnost solarnih sustava.

Ovo istraživanje se temelji na proučavanju i karakterizaciji širokopojasnog poluvodiča silicij-karbida, njegovoj mogućoj modifikaciji i unaprjeđenju. Izrada ovog diplomskog rada zahtijevala je stjecanje novih znanja u raznim područjima eksperimentalne fizike, od stjecanja novih znanja vezanih za poluvodiče proučavanjem literature, upoznavanja s eksperimentalnom opremom, planiranja i pripreme eksperimenta, njegova postavljanja do upoznavanja s tehnikama obrade podataka i softverskih alata za obradu podataka te same interpretacije dobivenih rezultata.

## 2 Teorijski uvod

#### 2.1 Silicij-karbid

Silicij-karbid (SiC) je kristalna struktura silicija i ugljika. Jedan C atom je vezan s četiri susjedna Si atoma koji se nalaze na vrhovima tetraedra i obrnuto (slika 2.1 a). SiC se može kristalizirati u puno kristalnih struktura (politipova) od kojih se svaka kristalna struktura može opisati slažući atomske slojeve prikazane na slici 2.1 b [2]. Slaganje tih dvostrukih slojeva, sastavljenih od jednog Si i jednog C sloja, dostiže usko pakiranu strukturu ako je sljedeći sloj (B) pomaknut s obzirom na prvi sloj (A), vidi sliku 2.2. Sljedeći sloj može ponovo zauzeti položaj A ili novi položaj C. Kombinacija ta tri moguća položaja daje stotine teoretski mogućih sljedova. Na slici 2.2 su prikazana tri najuobičajenija slaganja (ABC), (ABCB) i (ABCABC).



Slika 2.1: (a) Osnovna gradivna jedinica SiC gdje je ugljik označen sivom, a silicij žutom bojom. (b) Sloj SiC s označenim kristalografskim osima heksagonskog kristalnog sustava. Slika preuzeta iz [30].

Različita slaganja daju različite politipe koji imaju različite kristalne modifikacije [4]. Polimorfizam ili, drugim riječima, *moć poprimanja više oblika*, se u materijalima izražava kroz različite kristalne strukture, no polimorfizam za SiC je ograničen na samo jednu dimenziju [5]. Najpoznatiji polimorfni oblici su 3C-SiC, 4H-SiC i 6H-SiC. Oni se u jednoj dimenziji ravnine periodički ponavljaju i prvi broj u nazivu je upravo period tog ponavljanja. Oznake C (engl. *cubic*) i H (engl. *hexagonal*) odnose se na pravilnu strukturu rešetke svake od tih pojedinih ravnina. Najpoželjnija svojstva za detektore pokazuje 4H-SiC zbog najšireg zabranjenog pojasa (3.23 eV), velikog napona proboja i izotropne mobilnosti elektrona i šupljina. Njegova struktura je prikazana na slici 2.3. Na njoj se može uočiti heksagonalna struktura i periodično ponavljanje ravnina označenih s A, B i C redoslijedom A-B-C-B.

Uz ostala fizikalna svojstva, za različite politipe se mijenja širina procjepa. Gold-



Slika 2.2: Slaganje najučestalijih SiC politipa. Slika preuzeta iz [8].

berg i suradnici [6] su odredili sljedeće širine procjepa na sobnoj temperaturi:

- $E_g(3H-SiC) = 3.36 \text{ eV}$
- $E_g$ (4H-SiC) = 3.23 eV
- $E_g$ (6H-SiC) = 3.08 eV

Različita širina procjepa je potakla znanstvenike [7] da pronađu empirijsku relaciju između veličine procjepa  $E_g$  za različite politipe i načine slaganja odnosno udio heksagonalnosti u rešetkama.  $E_g$  se povećava za veliki udio mjesta sa kvazi heksagonalnom rešetkom.



Slika 2.3: Shematski prikaz kristalne strukture 4H-SiC. Preuzeto iz [30].

#### 2.1.1 Električna svojstva SiC

Si-C veza je jako snažna zbog kratkog dosega (1.89 Å) i zbog  $sp^3$  hibridizacije [8]. To ju čini približno kovalentnoj vezi, no mala razlika u elektronegativnosti za C i Si  $(E_N(C) = 2.55 \text{ i } E_N(Si) = 1.9 \text{ prema Paulingovoj tablici elektronegativnosti [9]})$ podrazumijeva mali doprinos ionske veze ( $\approx 10\%$ ) u vezanju silicij-karbida [10]. Poluvodički je materijal koji posjeduje niz svojstava koja ga čine pogodnim za razne elektroničke uređaje. Široki energijski procjep, mala intrinzična koncentracija naboja, mala struja curenja, veliki napon proboja, dobra toplinska vodljivost, čvrstoća te otpornost na visoke temperature i razine zračenja samo su neka od obilježja po kojima se on ističe. U elektronici mu je najveća prednost mogućnost rada u uvjetima visoke temperature, radijacije, frekvencije i električne snage. Također, u slučaju silicijkarbida potrebna je veća energija za pomak atoma iz položaja u kristalnoj rešetci što ga čini otpornijim na izloženost zračenju [11]. Na SiC moguće je primijeniti vrlo velike napone bez značajnog rasta struje curenja (engl. leakage current), što omogućava velike iznose i veću homogenost električnog polja u aktivnom području. Jakost električnog polja u području osiromašenja važna je zbog utjecaja na vrijeme skupljanja naboja na elektrodama [12], a homogenost električnog polja važna je kako bi odaziv detektora bio jednak bez obzira na mjesto stvaranja para elektron-šupljina. Struja curenja kroz poluvodički materijal treba biti što manja kako bi se smanjio šum i minimalna amplituda signala koji je moguće detektirati. U Schottky diodama najveći dio struje curenja čine generacijska struja i površinska struja. Struja curenja ima izrazitu ovisnost o temperaturi, stoga su uređaji puno efikasniji na manjim temperaturama. Također, ona raste i s reverznim naponom. Kako se želi postići što veće područje osiromašenja s manjim naponom, koriste se materijali što veće otpornosti [12]. Za smanjenje takvih i sličnih efekata uloženi su veliki napori u proizvodnji, korištenjem što čišćih kristala i naprednih tehnika naparivanja metalnih kontakata i elektroda, te razvojem efektnih zaštitnih štitova koji blokiraju lateralno curenje struje.

Tablica 2.1 sadrži nekoliko važnih električnih svojstava za različite poluvodičke materijale. Veći procjepi impliciraju višu termalnu energiju potrebnu za intrinzičnu vodljivost i stoga niže koncentracije nosioca naboja  $n_i$  prevladavaju.  $n_i$  je samo po sebi važan parametar za reverznu struju curenja diode. Uređaji s visokom snagom zahtijevaju veliku jačinu probojnog električnog polja  $E_b$  koja je dana zbog velikog procjepa između vrpci. U slučaju SiC,  $E_b$  je 10 puta veća od one za Si. Sposobnost prijenosa topline, tzv. toplinska vodljivost  $\kappa$ , najmanje je dva puta bolja za SiC nego za GaAs. Zbog toga uređaje od SiC je potrebno manje hladiti te posljedično oni mogu izdržati puno veću gustoću snage i oštrije uvjete. Pokretljivost nosioca,  $\mu_e$  i  $\mu_h$ , opisuju gibanje nosioca naboja u električnom polju. Velika mobilnost i visoka saturacijska brzina elektrona  $v_s$  (maksimalna brzina elektrona u velikom električnom polju) određuju maksimalnu brzinu/frekvenciju informacija i odgovora koju uređaj može imati. Zbog toga je ova karakteristika jako bitna za visokofrekventne uređaje [13]. Kada uspoređujemo visokofrekventne poluvodiče, dijamant ima najbolja svojstva. Međutim, rast monokristalnih dijamanata se još uvijek istražuje dok je monokristalni SiC počeo ulaziti u komercijalnu primjenu.

Tablica 2.1: Električna svojstva za nekoliko poluvodiča. Prikazan je raspon vrijednosti iz različitih literatura [2,37–40].

Poluvodič	4H-SiC	Si	GaAs	Dijamant
$E_g$ (eV)	3.2-3-3	1.12	1.42-1.43	5.5-5.6
$n_i ({\rm cm}^{-3})$	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{10}$	$1.8 \times 10^{6}$	$1.6 \times 10^{-27}$
$E_b$ (MV/cm)	2.0-3.0	0.3-0.6	0.35-0.60	5-10
$\kappa (W/cm \cdot K)$	3-5	1.3-1.5	0.45-0.80	10-30
$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	700-1000	1200-1500	6000-8600	1600-1900
$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	115-200	420-480	250-320	
<i>v<sub>s</sub></i> (cm/s)	$2.0 \times 10^{7}$	$1 \times 10^{7}$	$(1.2-2.0) \times 10^7$	$2.7 \times 10^{7}$

#### 2.2 Defekti u kristalu

Ne postoje poluvodiči koji ne sadrže defekte. To mogu biti strani atomi ili nekakav kristalni nedostatak. Nečistoće mogu biti namjerno dopirani atomi odnosno plitki nivo nečistoća (engl. *shallow-level impurities*), rekombinacijski centri odnosno duboki

nivo nečistoća (engl. *deep-level impurities*) za smanjenje životnog vijeka uređaja ili za povećanje otpornosti kompenzacijskim efektima. Uvođenjem dubokih nivoa koji služe kao zamke, povećava se vodljivost, smanjuje se životni vijek manjinskih nosioca naboja. Tijekom rasta, naknadnim hlađenjem i obradom uređaja, oštećenja se mogu stvoriti nenamjerno u rešetki SiC.

#### 2.2.1 Klasifikacija defekata

Defekti su kristalne nečistoće različitih dimenzija; točkasti defekti su 0-dimenzionalni defekti, linijski defekti, poput dislokacija, narušavaju jednu dimenziju te planarni defekti, koji se protežu u dvije dimenzije, su posljedica nepravilnog slaganja [8].

#### Točkasti defekti

Točkasti defekti su strogo ograničeni na jediničnu ćeliju kristalne rešetke. Primjeri točkastih defekata su vakancije, međupoložajni atom, zamjenske i međupoložajne primjese (slika 2.4). Rani pregled točkastih defekata u SiC dali su Schneider i suradnici [14]. Vakancije se pojavljuju u kristalnoj rešetci kao prazno mjesto. Međupoložajni atomi ili nečistoće se pojavljuju kada je atom u rešetci zamijenjen drugim atomom koji ne pripada toj kristalnoj rešetci. Atomi koji nisu smješteni na uobičajeno mjesto u rešetci se zovu međupoložajne primjese. Ukoliko je riječ o atomu koji ne pripada toj rešetci, tada gotovimo o zamjenskoj primjesi. Međupoložajni atom odnosno intersticija zajedno s vakancijom čini Frenkelov par. Ako u poluvodičima, poput SiC, C stoji na mjestu Si u rešetci ili Si na mjestu gdje bi trebao stajati C, tada je riječ o engl. *anti-site* defektu.

Defekti koji se sastoje od dva ili više atoma se nazivaju kompleksni defekti. Postoje situacije kada dva strana atoma izguraju atom koji bi trebao stajati na tom mjestu i na takav način se narušava simetrija rešetke [15]. Ako raste broj udruženih atoma koji narušavaju kristalnu rešetku, tada je riječ o klasterskom defektu. Konkretno, za SiC defekti koji uključuju veći broj atoma su npr. parovi intersicija, divakancije  $V_C - V_{Si}$ , ugljikov  $C_{Si}$  i silicijev  $Si_C$  anti-site. Budući da imamo dvije vrste atoma u SiC i zbog pripadne kristalne strukture, moguć je veći broj konfiguracija defekata. Npr. vakancija može stajati na dva različita položaja u kristalnoj rešetci, s lokalnom heksagonskom ili kubičnom simetrijom. Vakancija silicija ima veću formacijsku energiju od vakancije ugljika pa očekujemo da je njezina koncentracija manja za nekoliko



Slika 2.4: Shematski prikaz defekata u kristalima. Označeni defekti su: (1) međupoložajna primjesa; (2) zamjenska primjesa; (3) vakancija; (4) međupoložajni atom; (5) intrinzična greška u slaganju; (6) rubna dislokacija; (7) nakupina supstitucijskih primjesnih atoma. Slika preuzeta iz knjige [1].

redova veličine od koncentracije vakancije ugljika. Obje intrinzične vakancije  $V_C$  i  $V_{Si}$ i silicijev anti-site  $Si_C$  su električki aktivni, dok ugljikov anti-site  $C_{Si}$  nije električki aktivan defekt. Dušiku je energijski najpovoljnije biti na položaju ugljikovog atoma, dok fosfor preferira položaj silicijevog atoma [16]. Također, istraživanjem manjinskih nosioca naboja, nailazi se na dva vrha koja se prepoznaju kao primjesa bora na mjestu silicija  $B_{Si}$  i bora na mjestu ugljika  $B_C$ .

U konačnici točkasti defekti se mogu podijeliti na intrinzične (vlastite intersticijske atome i vakancije) i ekstrinzične (primjesni atomi - nečistoće). Vlastiti intersticijski atom u kristalnoj rešetci silicija  $Si_i$  električki je neaktivan i pokretljiv je na sobnim temperaturama. Uobičajeno je da se primjese poput bora, arsena i fosfora smatraju električki aktivnim i one se unose u materijal namjerno s ciljem da se modificira električna aktivnost poluvodiča. Nadalje, spomenute primjese se ugrađuju u kristalnu rešetku tijekom rasta kristala.

#### Linijski defekti

Za razliku od točkastih defekata, linijski defekti uključuju velik broj atoma unutar rešetke koji se mogu povezati linijom. Primjer linijskog defekta su dislokacije. Rubne dislokacije nastaju uklanjanjem ili umetanjem niza atoma. Vijčana dislokacija nastaje ukoliko unutar kristala postoji iskliznuće tako da je dio veza slomljen i ponovo uspostavljen nakon iskliznuća. Skice ovakvih defekata su prikazane na slici 2.5. Najčešće



Slika 2.5: Skica linijskih defekata: (a) rubna dislokacija; (b) vijčana dislokacija. Slika bazirana na [17].

su električni aktivne i njima se pripisuje negativna uloga jer se uz njih nakupljaju nečistoće.

#### Plošni defekti

Uloga plošnih odnosno planarnih defekata naglašena je u većim, polikristalnim materijalima. Takvi materijali se sastoje od mnogo malih monokristaličnih područja (zrna), međusobno drugačije orijentiranih. Granice između pojedinih zrna su upravo ti defekti. Većinom su električni aktivni i na njih se mogu nakupljati nečistoće poput kisika. Osim granice zrna, najčešći plošni defekti su blizanci (engl. *twin*) tj. dio kristalne rešetke je zrcalna slika susjednog dijela. Do njih dolazi tijekom rasta kristala ili su rezultat naprezanja kristala. Na slici 2.6 je prikazano kako plošni defekti stvaraju i linijske defekte. Također se spominje Burgerov vektor. To je pomak vektora udaljenosti atoma oko linije dislokacije i okomit je na liniju rubne dislokacije.

Općenito, prisutnost defekata u SiC uzrokuje smanjenje života manjinskih nosioca, povećanje reverzne struje zasićenja i uhvat nosioca naboja koji negativno djeluju na rad detektora zračenja. Zbog toga je u interesu pri proizvodnji kristala SiC postići što manji broj električki aktivnih defekata u kristalu. Stoga je karakterizacija defekata prisutnih u 4H-SiC materijalu nužna za daljnje povećanje otpornosti i efikasnosti detektora, kontroliranja koncentracije prisutnih defekata, ali i za razvoj drugih električkih komponenti napravljenih od 4H-SiC.



Slika 2.6: Rubne i vijčane dislokacije proizlaze iz nedostatka polovice epitaksijalne ravnine. Crvene strelice označavaju Burgerov vektor, a plave strelice ukazuju na krug Burgerovih vektora. Slika bazirana na radu [18].

#### 2.2.2 Termodinamika defekata

Ako se promatra poluvodič (silicij-karbid) na konstantnoj temperaturi i volumenu, ravnotežno stanje kristala je stanje s minimalnom slobodnom energijom F:

$$F = U - TS \tag{2.1}$$

gdje je U unutrašnja energija, T temperatura i S entropija. Kristali SiC će imati konačan broj točkastih defekata. Ako se atom želi premjestiti s regularnog mjesta u kristalnoj rešetci na intersticijsko mjesto, povećava se unutrašnja energija, a pri tome dolazi do povećanja entropije. Vjerojatnost da će biti n vakancija u kristalu s N regularnih mjesta kristalne rešetke određena je Boltzmannovim faktorom [19] i energijom  $E_v$  koja je potrebna da atom uklonimo s regularnog mjesta:

$$P = e^{-\frac{E_v}{k_B T}} \tag{2.2}$$

U ravnoteži je broj vakancija određen s:

$$\frac{n}{N-n} = e^{-\frac{E_v}{k_B T}} \tag{2.3}$$

Uz uvjet da je broj vakancija puno manji od broja mjesta kristalne rešetke  $n \ll N$  dobiva se:

$$n = N e^{-\frac{E_v}{k_B T}} \tag{2.4}$$

Do istog izraza se može doći uz pretpostavku konstantnog tlaka. No tada više nije konstantna slobodna energija F, nego je tada određen minimum Gibbsovog potencijala G:

$$G = U - TS + pV \tag{2.5}$$

Iz minimuma Gibbsovog potencijala slijedi izraz za broj vakancija odnosno intersticija [20]:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = 0 \Rightarrow n = N e^{-\frac{E_v}{k_B T}}$$
(2.6)

za  $n \ll N$ . Iz ovoga se može zaključiti da na temperaturama koje su različite od apsolutne nule ne postoji kristal bez defekta.

### 2.3 Dopiranje

U ovom dijelu će biti riječi o dopiranju uzoraka. SiC je složeni poluvodič koji se sastoji od dva elementa IV skupine. Dopiranje n-tipa vrši se unošenjem elemenata V skupine poput dušika N ili fosfora P u kristalnu rešetku SiC dok dopiranje p-tipa se može postići uvođenjem elemenata III grupe poput aluminija Al i bora B. Gusto pakirano slaganje i kratka dužina veze SiC slojeva sprječava učinkovitu difuziju nečistoća na niskim temperaturama [21] pa je ionska implantancija prikladna za postupak dopiranja poslije rasta kristala. Međutim, kaljenje nakon ionske implantancije na temperaturi T  $\approx$  1700 °*C* je potrebno da se aktiviraju dopandi i zaliječe inducirani intrinsični točkasti defekti [22]. Šteta načinjena tijekom implantancije ovisi o veličini i težini implantiranog atoma. Bor B koji je lakši od aluminija Al prouzročava manje štete i zbog toga je difuzija olakšana. Za SiC politipe, dopandi biraju mjesta ugljika ili silicija, ili čak oba mjesta u rešetkama. Tijekom epitaksijalnog rasta, odabirom određenih uvjeta može se olakšavati ili ometati ugradnja nečistoća [23]. Posebnu pozornost unutar ovog dijela treba posvetiti boru. SiC uzorci su kontaminirani borom tijekom rasta. Eksperimentalno su uočeni u MCTS mjerenjima. Za njega se tvrdi da može zauzimati mjesto i od Si i od C [24]. U stanju neutralnog naboja, atom bora je izbačen s uobičajenog mjesta unutar kristalne rešetke. Poznato je da 4H-SiC ima dva različita načina za slaganje mjesta unutar podrešetke, kubični (engl. cubic, c) i heksagonalni (engl. hexagonal, h). Za svaki od njih supstitucijski atom bora stvara vezu B-C sa svojim susjedima ugljika. Što se tiče bora koji zamjenjuje ugljik,  $B_C$ , on se u biti nalazi na kristalnom mjestu. Također, pretpostavlja se da bor zna dolaziti kao kompleks intrinzičnom defektu poput vakancije ugljika, silicija na mjestu ugljika  $(Si_C)$  ili obrnuto  $(C_{Si})$ . U uvjetima bogatim ugljikom gdje se pretpostavlja stvaranje Si vakancija,  $B_{Si}$  ima nižu energiju formacije od  $B_C$  [25]. Suprotno je utvrđeno i za uvjete siromašne ugljikom gdje je povoljnije stvaranje vakancija ugljika. Tu je stvaranje  $B_C$  puno vjerojatnije od stvaranja  $B_{Si}$  pri ravnotežnim uvjetima. Omjer nastajanja defekata  $B_{Si}$  i  $B_C$  dala je relacijom:

$$\frac{B_{Si}}{B_C} = e^{-\frac{E(B_{Si}) - E(B_C)}{k_B T}}$$
(2.7)

pri čemu je  $k_B$  Boltzmanova konstanta.

#### 2.4 Energijska svojstva

Na slici 2.7 prikazan je energijski dijagram Schottky diode. Izlazni rad ili funkcije rada  $\Phi_m$  za metal i  $\Phi_s$  za poluvodič definirane su kao energije potrebne za uzbuđenje elektrona s Fermijevog nivoa ( $E_F^m$  Fermijev nivo kod metala i  $E_F^s$  kod poluvodiča) do vakuumskog nivoa.

Slobodni elektroni nemaju kinetičku energiju na vakuumskom nivou. Elektronski afinitet  $\chi$  predstavlja energiju koja je potrebna da se pomakne elektron s kraja vodljive vrpce  $E_C$  na vakuumski nivo. Metalne i poluvodičke funkcije rada su obično različite, što prisiljava vrpcu na savijanje s karakterističnom visinom barijere,  $\Phi_B$  [8]. To je potrebno da bi se Fermijev nivo održao konstantnim nakon formacije kontakta. Visina barijere se definira kao razlika metalne funkcije rada,  $\Phi_m$ , i elektronskog afiniteta poluvodiča ( $\Phi_B = \Phi_m - \chi$ ), uz zanemarivanje jako malog savijanja metalne



Slika 2.7: Energijski dijagram spoja metala i poluvodiča n-tipa. Oznake na slici detaljno su objašnjene unutar teksta. Slika preuzeta i dorađena s [8].

strane spoja [26]. Budući da je  $\Phi_m > \Phi_s$ , tijekom formacije kontakta elektroni difuziraju iz područja kontakta u metal, ostavljajući fiksne ionizirane iza sebe. To su pozitivni prostorni naboji koji stvaraju električno polje. U metalu se formira negativni prostorni naboj. Toplinska ravnoteža će se uspostaviti ako difuzijska struja bude jednaka driftnoj struji ugrađenog polja. To je način na koji se formira područje osiromašenja, odnosno područje bez slobodnih nosioca naboja. Širina osiromašenja W se definira kao udaljenost od spoja do normalnog dijela vrpce koja je bez savijanja i električnog polja [27]. Savijanje vrpci prouzročuje u uređaju pad napona  $qV_{bi}$  koji se često naziva ugrađeni napon (engl. *built-in voltage*,  $V_{bi}$ ). On se određuje kao razlika visine barijere  $\Phi_B$  i ( $E_C - E_F$ ). Zbog postojanja barijere, struja ima odlične karakteristike u Schottky diodi, tj. blokirana je u reverznom, a dopuštena u propusnom smjeru.

Defekti u poluvodiču narušavaju periodičnost elektronskog potencijala u kristalu i mogu unijeti energijske nivoe unutar energijskog procijepa. Prikaz energijskog dijagrama se može vidjeti na slici 2.7. Energijske nivoe može se podijeliti na plitke i duboke prema položaju unutar energijskog procijepa koji su prikazani desno na slici 2.9 u sljedećem podnaslovu. Duboki nivoi su udaljeni za nekoliko vrijednosti karakteristične energije  $k_BT$  od krajeva vrpci (gdje je  $k_BT$  Boltzmannova konstanta i T temperatura), a plitki nivoi se nalaze bliže vrpcama [1]. Ovisno o veličini procjepa, jedan energetski nivo može se smatrati dubokim u nekim poluvodičima poput Ge ili Si, a plitkim u širokopojasnom poluvodiču poput SiC. Plitki akceptorski nivoi emitiraju šupljine u valentnu vrpcu, a donorski nivoi elektrone u vodljivu vrpcu. Tu oni slobodno putuju te na takav način doprinose vodljivosti. Nosioci mogu biti uhvaćeni u dubokim nivoima gdje ostaju zamrznuti sve dok se ne osigura dovoljno toplinske energije koja bi ih ponovo uzbudila za prelazak u vrpce. Dublje locirani nivoi mogu međudjelovati s obje vrpce i slobodni nosioci naboja mogu koristiti ove defekte kao rekombinacijske centre. Donorski elektroni mogu također međudjelovati direktno sa šupljinom gdje se nosioci naboja rekombiniraju bez doprinosa vodljivosti [8]. Plitki energijski nivoi imaju veliku interakciju s vrpcama zbog njihovog proširenja elektronskih valnih funkcija. Elektroni su slabo vezani za nečistoću i na taj način se kreću slično kao slobodni elektroni, ali s različitom masom. Toplinska energija na sobnoj temperaturi je dovoljna za ionizaciju velikog broja nivoa, tj. emisije nosioca naboja u susjedne vrpce. Zbog toga se nazivaju donorski i akceptorski leveli. Potencijal plitkih nivoa može se aproksimirati kao Coulombov potencijal za vodik s dielektričnom permeabilnošću  $\varepsilon$  rešetke domaćina (slika 2.8) i modificirane efektivne mase  $m^*$ .



Slika 2.8: Jednodimenzionalni potencijal za plitke i duboke nivoe. Slika preuzeta i dorađena s [8].

Teorija efektivnih masa dobro izračunava energijske položaje uzbuđenih stanja,

ali odstupa od opaženih osnovnih stanja. Elektroni u osnovnom stanju više osjećaju jezgru i njezino okruženje što je različito za točkaste naboje [8]. Plitki nivoi se koriste da bi kontrolirali Fermijev nivo u poluvodičima. Oni se mogu namjerno uvoditi u poluvodič da bi odredili koncentracije donora i akceptora,  $N_D$  i  $N_A$ , odnosno dostupne nosioce naboja potrebne za vodljivost.

Duboki nivoi imaju kratki strmi potencijal nalik potencijalnoj jami, slika 2.8. Njihove elektronske valne funkcije su jako lokalizirane na mjestu defekta. Aproksimativno se potencijal može opisati koristeći teoriju čvrstih veza. Linearna kombinacija atomskih orbitala (engl. linear combination of atomic orbitals, LCAO) rezultira vezanjem i anti-vezanjem stanja rešetke domaćina i defekta. Dodatno se može pojaviti distorzija rešetke zbog ugradnje nečistoća. Često se stanja s velikom količinom naboja mogu aproksimirati s prikazanim Coulombovim potencijalom. Nosioci naboja će biti zarobljeni i relaksirat će se samo ukoliko ima dovoljno toplinske energije. Koncentracija zamki je često samo djelić neto koncentracije dopirane količine defekata, osim ako se duboki nivoi koriste za kompenzaciju preostalih plitkih nivoa za dobivanje poluionizirajućeg (engl. semi-insulating, SI) materijala [8]. Međutim, u većini slučajeva gustoća dubokih nivoa je premala da bi utjecala na gustoću elektrona u vrpcama. Električki aktivni defekti unošenjem energijskih nivoa unutar energijskog procijepa utječu na električna svojstva poluvodiča. Na sobnoj temperaturi duboki nivoi su znatno manje ionizirani od plitkih nivoa zbog svojih energijskih položaja. Donori unose plitke donorske nivoe, predaju elektrone u vodljivu vrpcu i time postaju pozitivno nabijeni. Akceptori unose plitke akceptorske nivoe, primaju elektrone iz valentne vrpce i time postaju negativno nabijeni. Atomi iz dušikove skupine periodnog sustava su donori, a atomi iz borove skupine akceptori. U slučaju silicija, plitki energijski nivoi uvode se dopiranjem s atomima III (borove) i V (dušikove) grupe periodnog sistema. Dopirajuće primjese zauzimaju supstitucijska mjesta u rešetci i formiraju kovalentne veze s četiri susjedna silicijeva atoma. Primjese V (III) grupe se mogu promatrati kao nepokretni naboji +e (-e) i dodatni elektron (šupljina). Takav sistem može se opisati modelom vodikovog atoma. Primjese iz V grupe (npr. fosfor s ionizacijskom energijom 0.044 eV) i III grupe (npr. bor s ionizacijskom energijom 0.046 eV) su primjeri donora i akceptora. Položaj defekata odnosno zamki označavat će se s  $E_T$ . U termodinamici, ionizacijska energija  $E_C - E_T$  se opisuje kao promjena Gibbsove energije  $\Delta G_n$  do koje dolazi pobuđivanjem elektrona s dubokog nivoa u

vodljivu vrpcu, tj.

$$E_C(T) - E_T(T) = \Delta G_n(T) = \Delta H_n - T \Delta S_n$$
(2.8)

gdje su  $\Delta H_n$  i  $\Delta S_n$  odgovarajuće promjene entalpije i entropije. Na jednak način se dobiva i ionizacijska energija šupljina  $E_T - E_V$ . Duboki nivoi defekata mogu egzistirati u više od dva nabijena stanja. Naboj dubokih nivoa defekata označava se prema naboju defekta prije i poslije emisije nosioca. Prijelaz (emisija) elektrona s negativno nabijenog defekta na neutralni defekt označava se (-/0) i naziva se jednostruki akceptorski nivo, a prijelaz (emisija) šupljine s pozitivno nabijenog defekta na neutralni označava se (+/0) i naziva se jednostruki donorski nivo. Analogno je i za dvostruke akceptorske odnosno donorske nivoe.

#### 2.5 Interakcija dubokih nivoa s vrpcama

Na slici 2.9 su prikazane moguće interakcije dubokih nivoa s vrpcama. Vjerojatnosti uhvata elektrona i šupljine u duboki nivo su označene s  $c_n$  i  $c_p$ , a vjerojatnosti emisije elektrona i šupljine u valentnu i vodljivu vrpcu su označene s  $e_n$  i  $e_p$ . Električki aktivni defekti se mogu ponašati kao rekombinacijski ili generacijski centri, ali i kao zamke za elektrone ili šupljine. Dodavanjem odgovarajućih primjesa u poluvodički materijal može se smanjiti formiranje najutjecajnijeg rekombinacijskog centra, koji smanjuje vrijeme života nosioca naboja te povećati efikasnost uređaja. Ako je vjerojatnost uhvata elektrona  $c_n$  puno veća od vjerojatnosti uhvata šupljina  $c_p$  ( $c_n >> c_p$ ), onda se defekt naziva elektronska zamka. Suprotno, ako je  $c_p >> c_n$ riječ je o zamci za šupljine. Ako su obje vjerojatnosti uhvata skoro jednake ( $c_n \approx c_p$ ), tada defekt djeluje jednakom snagom na obje vrpce i smatra se generacijsko-rekombinacijskim centrom (G-R centar) ili samo rekombinacijskim centrom. Generalno, nečistoće se ponašaju poput zamki (engl. trap, T u indeksu pojedinih oznaka). Nadalje, vjerojatnost emisije elektrona za centre iznad polovice procjepa je veća od vjerojatnosti emisije šupljina. Slično tome, vjerojatnost emisije šupljina općenito je veća od vjerojatnosti emisije elektrona za centre u donjoj polovici procjepa. Za većinu centara prevladava jedna vjerojatnost emisije dok se druga često može zanemariti. Dakle, G-R centri mogu postojati u dva stanja. Ako ga je okupirao elektron, on je u  $n_T$  stanju, a ako je okupiran šupljinom onda je u  $p_T$  stanju. Ako je G-R centar donor,  $n_T$  je neutralan a

 $p_T$  pozitivno nabijen. Za akceptore,  $n_T$  je negativno nabijen, a  $p_T$  neutralan. Gustoća G-R centara okupiranih elektronima  $n_T$  i šupljinama  $p_T$  mora biti jednaka ukupnoj gustoći  $N_T$  ili  $N_T = n_T + p_T$ . Drugim riječima, centar je zauzet ili elektronom ili šupljinom.



Slika 2.9: Shematski prikaz interakcija nivoa s vrpcama. Označene su vjerojatnosti emisije  $e_n$  i uhvata  $c_n$  elektrona te vjerojatnosti emisije  $e_p$  i uhvata  $c_p$  šupljina. S lijeva na desno su označeni događaji u kojima sudjeluju duboki nivoi: tuneliraje kroz barijeru, generacija i rekombinacija nosioca naboja, zarobljavanje nosioca naboja te kompenzacija slobodnih nosioca naboja. U desnom dijelu slike su prikazani plitki i duboki nivoi. Slika preuzeta iz [30].

Pretpostavljena je koncentracija  $N_T$  dubokih nivoa energije  $E_T$  u poluvodiču. Duboki nivo može izmjenjivati elektrone i šupljine s vrpcama kao što je prikazano na slici 2.9. Nadalje, duboki nivoi pridonose smanjenju vremena života nosioca naboja u poluvodiču (prosječno vrijeme između generacije i rekombinacije nosioca naboja) i povećavaju struju u nepropusnoj polarizaciji diode (povećavaju generacijsku struju i struju tuneliranja) [28]. Emisija elektrona iz dubokog nivoa i uhvat šupljine u duboki nivo događaju se na popunjenim dubokim nivoima (koncentracije  $n_T$ ), dok emisija šupljine iz dubokog nivoa i uhvat elektrona u duboki nivo se događaju na praznim dubokim nivoima (koncentracije  $N_T$ - $n_T$ ). Vremenska promjena koncentracije popunjenih dubokih nivoa za šupljine odnosno manjinske nosioce u n-tipu 4H-SiC Schottky diodi vrijedi:

$$\frac{dp_T}{dt} = (e_n + c_p)(N_T - p_T) - (c_n + e_p)p_T$$
(2.9)

gdje je  $p_T$  broj popunjenih zamki sa šupljinama te  $e_n$  ( $e_p$ ),  $c_n$  ( $c_p$ ) su definirani kao broj elektrona (šupljina) emitiranih iz dubokog nivoa u vodljivu (valentnu) vrpcu u jedinici vremena, broj elektrona (šupljina) uhvaćenih u duboki nivo iz vodljive (valentne) vrpce u jedinici vremena, tim redom. Vjerojatnost uhvata šupljina  $c_p$  iznosi:

$$c_p = \sigma_p < v_p > p \tag{2.10}$$

gdje p predstavlja koncentraciju šupljina u valentnoj vrpci,  $\sigma_p$  udarni presjek za uhvat šupljine, a <  $v_p$  > prosječnu termalnu brzinu šupljine:

$$\langle v_p \rangle = \sqrt{\frac{3k_BT}{m_p^*}}$$
 (2.11)

pri čemu je  $m_p^*$ efektivna masa šupljine. Udarni presjek za uhvat šupljina  $\sigma_p$ iznosi:

$$\sigma_p(T) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma^h}{k_B T}\right)$$
(2.12)

gdje je  $\Delta E_{\sigma}^{h}$  energijska barijera za uhvat šupljina i  $\sigma_{\infty}$  udarni presjek u granici  $T \rightarrow \infty$ . Takvu ovisnost udarnog presjeka o temperaturi se može objasniti postojanjem odbojne Coulombove barijere oko zamke dubokog nivoa. U termodinamičkoj ravnoteži vrijedi princip detaljne ravnoteže prema kojem je jednak broj uhvaćenih šupljina broju emitiranih šupljina u valentnu vrpcu (2.13) te je jednak broj uhvaćenih i broj emitiranih elektrona iz dubokog nivoa u vodljivu vrpcu (2.14).

$$e_p(N_T - n_T) = c_p n_T$$
 (2.13)

$$e_n n_T = c_n (N_T - n_T)$$
 (2.14)

Vjerojatnost emisije šupljina se može zapisati kao:

$$e_p(T) = K_T \sigma_p T^2 \exp\left(-\frac{E_p^a}{k_B T}\right)$$
(2.15)

gdje je  $K_T$ =3.625 x  $10^{21}cm^{-2}s^{-1}K^{-2}$  temperaturno neovisna konstanta. Energija šupljina se može dobiti preko jednadžbi:

$$E_p^a = \Delta H - \Delta E_\sigma^p \tag{2.16}$$

$$\sigma_p^a = \frac{g_0}{g_1} \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta S^p}{k_B}\right)$$
(2.17)

pri čemu su  $g_0$  i  $g_1$  degeneracije praznog i popunjenog dubokog nivoa. Iz izraza (2.15) vidimo kako pomoću Arrhenius grafa ovisnosti  $ln(e_p/T^2)$  o  $1/(k_BT)$  se može odrediti  $E_p^a$  iz nagiba pravca. Kad god je elektron ili šupljina emitirana ili uhvaćena, okupiranost centara se mijenja. Ta promjena u vremenu je dana s:

$$\frac{dn_T}{dt} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = (c_n n + e_p)(N_T - n_T) - (c_p p + e_n)n_T$$
(2.18)

Jednadžba 2.18 je nelinearna s vremenski ovisnim varijablama n i p. U relaciji:

$$n_T = N_T e^{-e_p t} \tag{2.19}$$

vidljivo je da popunjenost dubokih nivoa eksponencijalno trne u vremenu.

### 3 Eksperimentalne metode i postav

U ovom poglavlju opisuju se eksperimentalne metode odnosno tehnike korištene u radu te korišteni uzorak i mjerni uređaji.

#### 3.1 Strujno-naponska karakteristika

Kada se želi proučavati kvaliteta Schottky diode, prije svega se koriste strujno-naponska mjerenja (I - V mjerenja). Kada pustimo struju u propusnom smjeru, unutarnje električno polje se smanjuje i većinski nosioci naboja difuziraju u osiromašeno područje. Struja unutar diode raste eksponencijalno sve dok ne bude ograničena serijskom otpornošću diode. U reverznom smjeru, primijenjeni napon povećava širinu osiromašenja pa je tok struje zaustavljen. Propusne karakteristike diode mogu odstupati od idealnog eksponencijalog ponašanja zbog serijskog otpora koji se javlja zbog lošeg kontakta ili dijela diode koji nije osiromašen [27]. Kritična voltaža je ona za koju vanjsko električno polje prouzročava generaciju nosioca naboja u poluvodičkoj vodljivoj vrpci tuneliranjem kroz metal ili ionizacijom atoma domaćina u osiromašenom području. Tada elektroni budu ubrzani u polju i izbiju još dodatne elektrone (utjecaj ionizacije). Zbog toga se uređaj zagrijava i tada se još više elektrona generira sve dok dioda ne prestane raditi [8]. Struja curenja je važna za kapacitivna mjerenja i ne bi trebala prelaziti  $I_{curenja} < 10 \mu A$  [27].

Strujno-naponska karakteristika Schottky diode ima oblik:

$$I(V) = I_S \left( exp(\frac{q(V - R_S I)}{nk_B T}) - 1 \right)$$
(3.1)

pri čemu je  $I_S$  struja saturacije, q elementarni naboj, V vanjski napon,  $R_S$  serijski otpor diode, T temperatura te n faktor idealnosti. n uključuje sve nepoznate uzroke koji diodu čine neidealnom. U umjereno dopiranim poluvodičima, termička emisija tj. toplinska aktivacija nosioca naboja koja uzrokuje protok struje kroz barijeru, rezultira sljedećom relacijom:

$$I = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{k_BT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{nk_BT}\right) - 1\right)$$
(3.2)

To je relacija između struje I, napona V i visine barijere  $\Phi_B$ . Nadalje, A je oznaka za površinu diode, a  $A^*$  Richardsonova konstanta koja ovisi o efektivnoj masi po-

luvodiča. Eksperimentalna vrijednost za pojedine poluvodiče i definicija konstante nalazi se u literaturi [1].

Eksponencijalni dio u zagradi u relaciji 3.1 za dovoljno velike napone je puno veći od jedinice. Zbog toga logaritmiranjem tog izraza te zanemarivanjem serijskog otpora  $R_S$  se dobiva:

$$ln(I) = ln(I_S) + \frac{qV}{nk_BT}$$
(3.3)

Pomoću linearne regresije se može odrediti faktor idealnosti n i saturacijska struja  $I_S$ u području linearne ovisnosti ln(I) o naponu V iz mjerenja na određenoj temperaturi. Zbog utjecaja serijskog otpora za veće napone struja I kroz diodu počinje linearno ovisiti o naponu V. Saturacijska struja  $I_S$  povezana je s visinom barijere:

ж

$$I_{S} = AA^{*}T^{2}e^{-\frac{q\Psi_{B}}{k_{B}T}}$$
(3.4)

Istu jednakost se može zapisati u obliku pogodnom za linearnu regresiju:

$$ln(\frac{I_S}{T^2}) = ln(AA^*) - \frac{q\Phi_B}{k_B T}$$
(3.5)

Pomoću ovih jednakosti moguće je odrediti visinu potencijalne barijere  $\Phi_B$  i potvrditi eksperimentalno izračunatu Richardsonovu konstantu  $A^*$ . Temperaturna neovisnost visine potencijalne barijere je bitna pretpostavka ovih računa.

#### 3.2 Kapacitivno-naponska karakteristika

Kapacitet Schottky diode može se odrediti preko:

$$C = \sqrt{\frac{q\varepsilon}{2} \frac{N}{V_{bi} - V}}$$
(3.6)

gdje je A površina diode, q elementarni naboj,  $\varepsilon$  električna permitivnost 4H-SiC diode,  $V_{bi}$  visina potencijalne barijere, V vanjski napon te qN gustoća naboja unutar područja osiromašenja. Nakon promjene napona, negativni naboji zatočeni u akceptorskim dubokim nivoima kompenziraju pozitivan naboj ioniziranih donorskih plitkih nivoa. To rezultira smanjenom gustoćom naboja za koju vrijedi:

$$qN = q(N_D - n_T) \tag{3.7}$$

pri čemu je  $N_D$  koncentracija ioniziranih donorskih plitkih nivoa. Akceptorski nivo je negativno nabijen kada je popunjen s elektronom, a neutralan kada je popunjen sa šupljinom. Zbog toga će se odmah nakon promjene napona kapacitet smanjiti (relacija 3.6) i povećat će se širina područja osiromašenja. Kako vrijeme ide, prazne se duboki nivoi i dolazi do povećanja kapaciteta i smanjenja širine područja osiromašenja. Ako se pretpostavi da je  $N_D >> n_T$ , izraz za kapacitet 3.6 se može razviti u Taylorov red. Sa zadržavanjem na prvom redu aproksimacije dobiva se:

$$C(t) = C_0 \left( 1 - \frac{n_T(t)}{2N_D} \right)$$
(3.8)

gdje je  $C_0$  kapacitet u slučaju t = 0 kada bez dubokih nivoa. Analogno se izvodi izraz za donore. Iz eksponencijalnog trnjenja popunjenosti dubokih nivoa (2.19) iz jednakosti (3.8) uočava se eksponencijalno ponašanje promjene kapaciteta.

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 e^{-e_n t} \tag{3.9}$$

Kapacitet osiromašenog područja C je veličina koja opisuje raspoloživi naboj Q po primijenjenom naponu V na diodi, C = dQ/dV. Njegova veza sa širinom područja osiromašenja glasi:

$$C = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon_r}{W} \tag{3.10}$$

gdje je  $\varepsilon_0$  permitivnost vakuuma te  $\varepsilon_r$  relativna permitivnost 4H-SiC [29]. Za n-tip poluvodiča gustoća naboja unutar područja osiromašenja qN sadrži doprinos pozitivno nabijenih ioniziranih donora koji unose plitke nivoe  $qN_D$  te doprinos donora ili akceptora koji unose duboke nivoe. Donori popunjeni šupljinama su pozitivno nabijeni i uvećavaju naboj unutar područja osiromašenja, dok su popunjeni akceptori negativno nabijeni pa umanjuju gustoću naboja unutar područja osiromašenja (3.7). Iz relacije (3.6) kapacitet se može napisati u obliku:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_r A^2} \frac{V_{bi} - V}{N}$$
(3.11)

Ako je neto koncentracija donora N konstantna, postoji linearna ovisnost  $1/C^2$  o naponu V. Tako se može odrediti N i  $V_{bi}$  [30]. Ukoliko neto koncentracija donora N nije prostorno homogena, tada se iznos koncentracije na dubini W može odrediti pomoću:

$$N(W) = \frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_r A^2} \left(\frac{d(1/C^2)}{dV}\right)^{-1}$$
(3.12)

#### 3.3 Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

Duboki nivoi unutar procjepa poluvodiča igraju važnu ulogu u svojstvima uređaja. Upravo se te nivoe proučava metodama tranzijente spektroskopije. Duboki nivoi mogu hvatati manjinske nosioce, većinske nosioce ili oboje, tada je riječ o rekombinacijskom centru. Svojstva su određena pozicijom nivoa unutar procjepa relativno prema odgovarajućem kvazi Fermijevom nivou. Uobičajeno, uhvat i emisiju nosioca u dubokim nivoima se karakterizira pomoću tranzijentne spektroskopije dubokih nivoa (engl. *deep level transient spectroscopy*, DLTS). Ova metoda se koristi primje-



Slika 3.1: Energijski dijagram Schottky diode koji prikazuje dominantna fotonpoluvodič međudjelovanja tijekom MCTS mjerenja za n-tip poluvodiča. Procesi prikazani na slici su: (1) generacija elektron-šupljina para unutar neutralnog dijela poluvodiča; (2) uhvat u duboke nivoe; (3) apsorpcija fotona unutar područja osiromašenja; (4) uhvat većinskog nosioca; (5) direktno pobuđivanje iz dubokog nivoa u vodljivu vrpcu.

nom električnog pulsa na uzorak te se pomoću nje karakteriziraju zamke za većinske nosioce naboja koji interagiraju s dubokim nivoima iako se dobivaju i informacije o manjinskim nosiocima koji bivaju detektirani pod određenim uvjetima. Međutim, za karakterizaciju samo manjinskih nosioca puno je preciznija tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca (engl. *minority carrier transient spectroscopy*, MCTS) koja se koristi optičkom pobudom za otkrivanje zamki za manjinske nosioce. Prvu eksperimentalnu primjenu generacije manjinskih nosioca upotrebom svjetla sa energijom nešto iznad energije procjepa kao tehnike za manipulaciju popunjenosti dubokih stanja opisali su Hamilton i suradnici [31], a tehnika se zvala metoda uhvata manjinskih nosioca (engl. minority carrier capture, MCC). Kasnije je ta metoda razvijena u metodu tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca koja je glavna tehnika u ovom istraživanju. To je tehnika koja mjeri uhvat i emisiju manjinskih nosioca u dubokim nivoima unutar procjepa. Pri ovoj tehnici se primjenjuju pulsevi svjetlosti uz konstantan reverzan napon i njima se popunjavaju zamke za šupljine unutar područja osiromašenja. Za energiju upadne svjetlosti nešto veću od energijskog procjepa, svjetlost prodire na dubine iza područja osiromašenja te generira parove elektron-šupljina u materijalu. Zbog električnog polja u području osiromašenja i difuzije šupljina postoji struja šupljina kroz područje osiromašenja. Na takav način se događa uhvat šupljina iz valentne vrpce u duboke nivoe. Na slici 3.1 je prikazan energijski dijagram Schottky diode s dominantnim foton-poluvodič interakcijama tijekom pulsa svjetlosti u MCTS mjerenju za n-tip poluvodiča. Nakon što je svjetlost apsorbirana unutar poluvodiča, postoji nekoliko procesa unutar poluvodiča. Proces (1) je generacija para elektron-šupljina unutar neutralnog područja. Tako proizvedeni nosioci koji leže unutar difuzijske duljine ruba područja osiromašenja mogu difuzirati prema području osiromašenja. Manjinski nosioci će tada otići prema površini ispod djelovanja električnog polja. Na ovaj način, sveukupni efekt procesa (1) je stvaranje toka manjinskih nosioca. Ovi nosioci bit će dostupni za uhvat u duboke nivoe - proces (2). Proces (1) je jako važan kako bi se uspješno izvršio MCTS eksperiment. Tada se prekida svjetlosni puls (pulsevi svjetlosti prikazani na slici 3.2 (a)) i svi duboki nivoi koji su tijekom perioda osvjetljenja postali okupirani šupljinama sada će se vratiti u svoju ravnotežnu okupiranost preko emisije nosioca. Ovo je analogno situaciji u DLTS mjerenju većinske nosioce dubokih nivoa. Budući da su uhvaćene šupljine suprotnog naboja od onih u DLTS mjerenju, vrhovi u MCTS spektru (koji se dobivaju istom obradom podataka kao i u DLTS mjerenju) bit će obrnuti u odnosu na vrhove u DLTS-u nastale emisijom većinskih nosioca. Ostale interakcije fotona i elektrona



Slika 3.2: (a) Primijenjeni pulsevi svjetlosti. (b) Kapacitet uzorka tijekom MCTS mjerenja.

do kojih može doći tijekom svjetlosnog impulsa prikazani su prikazani na slici 3.1. Apsorpcija fotona unutar područja osiromašenja (3) stvorit će jednak broj šupljina i elektrona koji će biti odvojeni električnim poljem kako bi formirali dodatnu komponentu struje. Može se dogoditi i uhvat većinskih nosioca (proces(4)) i emisija ovih popunjenih stanja suzbija promjenu kapaciteta nastalu zbog emisije manjinskih nosioca iz dubokih nivoa. Zbog toga je neto signal u MCTS eksperimentu manji. Uhvat većinskih nosioca ovisi o njihovoj koncentraciji u području osiromašenja. Također je moguće direktno pobuđenje nosioca iz dubokih nivoa u vodljivu vrpcu - proces (5) na slici 3.1. Tranzijent kapaciteta tijekom MCTS mjerenja je prikazan na slici 3.2 (b). Ključna značajka ovih mjerenja je korištenje svjetlosti koji ima energiju veću od energije procjepa. Prednost korištenja MCTS i DLTS tehnika na istom uzorku je ta da se na takav način može provesti istraživanje rekombinacijske statistike bez potrebe za istraživanjem posebno i n- i p-tipa materijala. Važno je naglasiti da se sve navedeno unutar ovog potpoglavlja za n-tip poluvodiča može analogno primijeniti i na p-tip poluvodiča.

Dakle, pomoću osvjetljenja se manjinski nosioci naboja injektiraju u područje osiromašenja. Generaciju elektron-šupljina parova G se može opisati pomoću:

$$G(x) = \alpha T \Phi_O e^{-\alpha x} \tag{3.13}$$

gdje je T transparentnost kontakta,  $\Phi_0$  tok fotona i  $\alpha$  koeficijent apsorpcije [27]. Nakon dovoljno jakog pulsa koji uspostavi stabilno stanje između emisije šupljina i uhvata, u osiromašenom području koncentracija manjinskih nosioca naboja je veća od koncentracije većinskih nosioca naboja sve dok ih primijenjeni reverzni napon vrati na prvotno mjesto.

#### 3.4 Mjerni uređaj i uzorak

Ovo istraživanje vršeno je na Institutu Ruđer Bošković u sklopu Laboratorija za poluvodiče, Zavod za fiziku materijala. Većina znanstvenih radova koji se bave ovim područjem koriste metal-poluvodič spojeve zvane Schottky diode (engl. Schottky barrier diode, SBD). Schottky dioda nastaje naparivanjem tankog metalnog sloja na površinu poluvodičkog materijala. n-tip Schottky dioda je proizvedena na dušik dopiranom (do  $4.5 \times 10^{14} \ cm^{-3}$ ), 4H-SiC monokristalnom sloju koji je otprilike debljine 25  $\mu m$ . Polupropusne SBD za MCTS mjerenja su formirane evaporacijom tankog filma nikla kroz metalnu masku s otvorima veličine  $2 \times 2$  mm. Debljina filma je otprilike na 50 nm. Film nikla  $(1 \times 1 \text{ mm})$  je složen u jedan kut tankog filma za vezanje žica prednjeg kontakta [32]. Shema Schottky diode prikazana je na slici 3.5. Jedan od važnih uvjeta za električna mjerenja je dobar kontakt za mjerenje željenih svojstava, poput struje, napona, kapaciteta, širine osiromašenja i sl. Omski kontakti su formirani na stražnjoj strani SiC supstrata pomoću sinteriranja nikla pri 950° C u Ar atmosferi. Uzorak je proizveden na QST-a (National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology) u Japanu. Kvaliteta Schottky diode je testirana strujnonaponskim (I-V) i kapacititivno-naponskim (C-V) mjerenjima. Temperaturni raspon za predmetna mjerenja je bio između 100 i 450 K. Prije početka mjerenja, uzorak je ohlađen sa sobne temperature na 100 K bez primjene prednapona. Za proučavanje



Slika 3.3: Mjerni postav za metode tranzijentne spektroskopije.

uhvata manjinskih nosioca kapacitivni tranzijenti su mjereni optičkim pulsom od 10 ms. Reverzni napon od -10 V bio je konstantan tijekom cijelog mjerenja. Pri MCTS mjerenjima je korišten uređaj za MCTS spektroskopiju. Dakle, tipični mjerni postav prikazan na slici 3.3 sadrži kapacitivni metar koji mjeri kapacitet uzorka, ADC za akvizaciju tranzijenta kapaciteta, DAC za primjenu napona te temperaturni kontroler. Na postavu za ovo istraživanje, izvori svjetlosti su montirani ispred optičkih prozora kriostata u kojem se nalazi uzorak. Držač uzorka je u dobrom termalnom kontaktu s grijačem i cijevi za protok tekućeg dušika. Tokom tekućeg dušika kroz cijev nosač se hladi, dušik isparava se te isisava pumpom za zrak iz cijevi. Brzina hlađenja podešava se brzinom isisavanja pumpe za zrak. Unutar nosača su umetnuta dva toplinska senzora koja su povezana s temperaturnim kontrolerom Lakeshore 331. Temperaturni kontroler puštajući struju kroz grijač kontrolira temperaturu nosača. Vakuumskom pumpom je smanjen pritisak u kriostatu čime se postiže bolja toplinska izolacija uzorka od okoline i sprječava kondenzacija vode po uzorku pri nižim temperaturama.



Slika 3.4: Prikaz dijela kriostata u kojem je smješten uzorak. Slika 3.5: Shematski prikaz 4H-SiC Schottky diode. Slika bazirana na radu [32].

Bliži prikaz dijela kriostata u kojem je smješten uzoran dan je na slici 3.4. Na slici 3.5 prikazan je uzorak s električnim kontaktom u zadebljenom dijelu nikla. Pri istraživanju mjerenja su izvršena na MCTS1 uzorku, n-tipu 4H-SiC Schottky diode.

### 4 Analiza mjerenja i rezultati

Istraživanje u ovom radu vršeno je na MCTS1 uzorku koji je n-tip Schottky diode. Provedena je I - V karakterizacija uzorka kako bi se provjerila ispravnost uzorka. Na slici 4.1 prikazana su strujno-naponska mjerenja na MCTS1 uzorku za nekoliko različitih temperatura. Ona ukazuju na malu reverznu struju i izvrsnu ispravljačku karakteristiku. Kada bi reverzna struja bila veća, ona bi utjecala na mjerenje kapaciteta područja osiromašenja proučavane diode. Stoga je pri MCTS i ostalim tehnikama važno imati nisku struju. Pri toku elektrona odnosno struje kroz područje osiromašenja mogao bi se događati uhvat u duboke nivoe što bi utjecalo na mjerenje tranzijenata kapaciteta. Mala struja curenja omogućuje visok omjer signala i šuma detektora.



Slika 4.1: I-V mjerenja na uzorku MCTS1 za sedam različitih temperatura.

Pomoću relacije (3.3) određen je faktor idealnosti n u području linearne ovisnosti ln(I) o naponu V iz mjerenja na određenoj temperaturi. Primjećuje se smanjenje faktora idealnosti s povećanjem temperature te njegovo približavanje idealnoj vrijednosti 1. Promjenu faktora idealnosti uzrokuje prostorno nehomogena raspodjela visine potencijalne barijere duž područja metalnog kontakta. Kroz područje s nižom



Slika 4.2: Temperaturna ovisnost faktora idealnosti.

potencijalnom barijerom prevladava struja pri nižoj temperaturi. Također, pri višim temperaturama struja teče kroz veću površinu s jednolikom potencijalnom barijerom te je zbog toga faktor idealnosti bliži jedinici [30].



Slika 4.3: Ovisnost visine potencijalne barijere o temperaturi.

Kao što se može uočiti na slici 4.3, visina potencijalne barijere pada smanjenjem temperature jer slobodni nosioci naboja mogu prelaziti samo preko onih visina barijere za koje imaju dovoljnu energiju. Prikazana nehomogenost visine potencijalne barijere je posljedica nehomogenosti na spoju metal-poluvodič. Uz nehomogenost moguće su nepravilnosti oblika površine poluvodiča, različite metalne faze, prisutnost defekata i granica zrna te mogućeg nehomogenog dopiranja [1,35]. Defekti na površini spoja mogu djelovati kao međustanja pri tuneliranju kroz barijeru čime povećavaju struju tuneliranja ili kao rekombinacijski centri. Ova dva navedena procesa snižavaju visinu potencijalne barijere i povećavaju faktor idealnosti [1]. Pomoću potencijalne barijere, može se odrediti saturacijska struja koja pri 300K iznosi  $I_S = 2.64 \times 10^{-22}$  A. Na svim temperaturama struja saturacije ima jako male vrijednosti. Kada se promatra serijski otpor u ovisnosti o temperaturi, uočava se da



Slika 4.4: Ovisnost serijskog otpora o temperaturi.

je jako velik za niske temperature, a približno jednak nuli kada se radi o temperaturama iznad 250 K. Mali serijski otpor nam govori o maloj prisutnosti defekata u našem uzorku jer prisutnost defekata smanjuje mobilnost i povećava otpornost. Mala vrijednost serijskog otpora za poluvodiče znači manji šum u signalu. Do odstupanja točke na 225 K dolazi zbog nesavršenosti mjerenja.

Izvršena C - V mjerenja prikazana su na slici 4.5. Napon pri mjerenju je u rasponu od 0 V do -30 V. Uočava se da je na nižim temperaturama kapacitet manji te se povećava s povišenjem temperature. Također se može uočiti linearna ovisnost kapaciteta o naponu prikazana na slici 4.6 za proučavani uzorak. Relacija (3.11) i teorijski upućuje na tu linearnost. Ukoliko bi na dijagramu na slici 4.6 bilo odstupanja od linearnosti, to bi ukazivalo na kompenzaciju i smanjenje broja slobodnih nosioca koji su uneseni u poluvodič što bi se moglo postići na primjer ozračivanjem uzorka.



Slika 4.5: Ovisnost kapaciteta o reverznom naponu. Označene su temperature na kojima su izvršena C - V mjerenja.



Slika 4.6: Ovisnost  $1/C^2$  promatranog uzorka o reverznom naponu. Prikazano za nekoliko temperatura u rasponu od otprilike 50 K.



Slika 4.7: Širina područja osiromašenja u ovisnosti o reverznom naponu prikazana za nekoliko temperatura.

Prilagodbom relacije (3.11) određena je koncentracija donora  $N = 3.817 \times 10^{14}$ . Nadalje, dobro je pokazati ovisnost širine područja osiromašenja o naponu (slika 4.7). Vidljivo je da se povećanjem reverznog napona širi područje osiromašenja, s tim da je u početku brže povećanje širine područja osiromašenja pa se povećanjem reverznog napona usporava širenje područja osiromašenja. Nadalje, može se primijetiti da je na nižim temperaturama veće područje osiromašenja od onih pri istom naponu, ali na većoj temperaturi. Koncentracija slobodnih nosioca izračunata iz C - Vmjerenja pomoću relacija navedenih u potpoglavlju 3.2 prikazana je u ovisnosti o širini područja osiromašenja na slici 4.8.



Slika 4.8: Koncentracija slobodnih nosioca u ovisnosti o širini područja osiromašenja za sedam različitih temperatura.

Električna karakterizacija zamki manjinskih nosioca dušik dopiranog n-tipa 4H-SiC polupropusne Schottky diode napravljena je tranzijentnom spektroskopijom manjinskih nosioca. Slika 4.9 prikazuje MCTS spektar s četiri energijska nivoa označena s B, D, X1 i X2. Najizraženiji vrh, koji je označen s B, nalazi se na temperaturi oko 170 K. Značajno manji vrh D se nalazi na temperaturi od 320 K, dok su X1 i X2 na temperaturama od 130 K i 220 K, respektivno.

Arrhenius graf za aktivacijsku energiju prikazan je na slici 4.10. Pomoću njega procijenjena je pozicija zamki za manjinske nosioce na energiji  $E_V$  + 0.21 eV za B vrh, te  $E_V$  + 0.62 eV za D vrh. B vrh nalikuje na primjesu bora na mjestu silicija ( $B_{Si}$ ) i njegova dobivena koncentracija je  $3 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>. Manji vrh D upućuje na bor na mjestu ugljika ( $B_C$ ). Ove identifikacije su u slaganju s DFT (engl. *density functional theory* izračunima [41]. Koncentracija D vrha je za jedan red manja od koncentracije bora na mjestu silicija i iznosi  $2 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. Pošto je mjerenje rađeno na epitaksijalnom sloju n-tipa 4H-SiC Schottky diode koji je dopiran dušikom, opažena koncen-



Slika 4.9: Normirani spektar tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca (MCTS) za n-tip 4H-SiC Schottky diode. Postavke mjerenja su konstantni reverzni napon  $V_R = -10$  V, vjerojatnost emisije 50  $s^{-1}$ , 365nm LED pobuđujuće svjetlo i duljina pulsa  $t_P = 10$  ms.

tracija bora usporediva je s koncentracijom dušika. Ako uzorak silicij-karbida raste u uvjetima koji su bogati ugljikom prilikom kemijske depozicije iz pare (engl. *chemical vapor deposition*, CVD), pretpostavlja se stvaranje vakancija na mjestu silicija.

Primjesa bora na mjestu silicija je puno zastupljenija od primjese bora na mjestu ugljika, to ukazuje da je u našem uzorku MCTS1  $B_{Si}$  imao znatno nižu energiju formacije od  $B_C$  te je zbog toga zastupljeniji. U uvjetima koji su bogati silicijem, nastale vakancije ugljika tijekom rasta kristala su dostupne za ugradnju bora i tada bi  $B_C$  odnosno D vrh dominirao. Kao što naš spektar na slici 4.9 pokazuje, vrh B je puno dominantniji od vrha D što upućuje na činjenicu da je naš uzorak sigurno rastao u uvjetima bogatim ugljikom.



Slika 4.10: Arrhenius graf aktivacijske energije za emisiju šupljina dobiven iz MCTS mjerenja za B i D zamke. Postavke mjerenja su konstantni reverzni napon  $V_R = -10$  V, vjerojatnost emisije 50  $s^{-1}$ , 365nm LED pobuđujuće svjetlo i duljina pulsa  $t_P = 10$  ms.

## 5 Zaključak

Za potrebe ovog istraživanja korišten je uzorak epitaksijalnog sloja n-tipa 4H-SiC Schottky diode dopirane dušikom. Zbog povoljnih električnih svojstava i s obzirom na moguću primjenu u raznim uređajima, n-tip 4H–SiC je najviše proučavan politip SiCa. Postoji puno više informacija o električnoj aktivnosti većinskih zamki u odnosu na manjinske zamke. Upravo je iz tog razloga cilj ovog istraživanja bio proučavanje zamki za manjinske nosioce u n-tipu 4H-SiC Schottky diode. Ispravnost uzorka i kontakata je testirana strujno-naponskim (I - V) i kapacitivno-naponskim (C - V)mjerenjima. Graf sa strujno-naponskim mjerenjima pokazuje malu reverznu struju i izvrsnu ispravljačku karakteristiku. Faktor idealnosti je na višim temperaturama približno jednak idealnoj vrijednosti 1, dok za niže temperature faktor idealnosti raste. Pokazani mali serijski otpor tijekom mjerenja nam pokazuje male prisutnosti defekata u promatranom uzroku što je jako dobro jer prisutnost defekata smanjuje mobilnost nosioca naboja. U ovom radu dokazana je linearna ovisnost kapaciteta o naponu što je dodatna potvrda da uzorak nije namjerno dopiran raznim drugim nečistoćama. Također, evidentno je da povećanje reverznog napona širi područje osiromašenja te da je pri istom naponu područje osiromašenja veće za niže temperature. Unatoč raznim ograničenjima tijekom izrade ovog diplomskog rada, pokazano je da sigurno postoje zamke koje dolaze od defekta bora koji se pojavljuje u n-tipu 4H-SiC polupropusna Schottky diode. Zamke, odnosno defekti čistog bora, koje se nalaze na mjestima unutar kristalne rešetke gdje bi trebao biti silicij  $(B_{Si})$  se karakteriziraju kao plitki akceptorski nivoi ( $E_V$  + 0.21 eV). Za razliku od toga, zamke koje se nalaze na mjestima ugljika ( $B_C$ ) s energijom  $E_V$  + 0.62 eV uvode duboke akceptorske nivoe. Daljnja mjerenja i naprednija analiza su potrebni za precizniju karakterizaciju zamki manjinskih nosioca.

## Literatura

- Schroder, D.K. Semiconductor material and device caracterization. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 2006.
- [2] Neudeck, P.G. Silicon Carbide Electronic Devices.// Encyclopedia of Materials: Science and Technology./ edited by Buschow K. H. J. et al. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2001. str.8508-8519.
- [3] Casady J.B.; Johnson R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconduct or for high-temperature applications.// Solid State Electronics. Vol.39, 10 (1996), str.1409-1422.
- [4] Baumhauer, H. Uber die Kristalle des Carborundums.// Zeitschrift f
  ür Kristallographie - Crystalline Materials. Vol.50, 1 (1912), str.33–39.
- [5] Schneer, C.J. Polymorphism in one dimension.// Acta Crystallographica. Vol.8, 5 (1955), str.279–285.
- [6] Goldberg, Y.; Levinshtein, M.E.; Rumyantsev, S.L. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe. New York: John Wiley and Sons, Inc. 2001.
- [7] Choyke, W.J.; Hamilton D.R.; Patrick. L. Optical Properties of Cubic SiC: Luminescence of Nitrogen-Exciton Complexes, and Interband Absorption.// Phys. Rev., Vol.133, 4A (1964.) str.1163–1166.
- [8] Beyer, F.C. Deep Levels in SiC. Doktorski rad. Linköping: Linköping University, The Institute of Technology, 2011.
- [9] Electronegativity Table of the Elements, http://www.tutor-homework. com/Chemistry\_Help/electronegativity\_table/electronegativity.html, 12.5.2020.
- [10] Hemmingsson, C.G.; Son N.T.; Janzen, E. Observation of negative-U centers in 6H silicon carbide.// Appl. Phys. Lett., Vol.74, 6 (1999) str.839–841.
- [11] Sellina P.J.; Vaitkus J. New materials for radiation hard semiconductor detectors.// Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, Vol.557, 2 (2006), str.479-489.

- [12] Knoll, G.F., Radiation Detection and Measurement. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 2000.
- [13] Matsunami, H.; Kimoto, T. Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy.// Mater. Sci. Eng. R. Vol.20, 3 (1997) str.125–166.
- [14] Schneider, J.; Maier, K. Point defects in silicon carbide.// Physica B. Vol.185, 1-4 (1993) str.199–206.
- [15] Bockstedte, M.; Mattausch, A.; Pankratov, O. Ab initio study of the annealing of vacancies and interstitials in cubic SiC: Vacancy-interstitial recombination and aggregation of carbon interstitials.// Phys. Rev. B. Vol.69, 23 (2004) 235202.
- [16] Greulich-Weber, S. EPR and ENDOR Investigations of Shallow Impurities in SiC Polytypes.// Phys. Status Solidi A. Vol.162, 1 (1997) str.95-151.
- [17] McNamara, D.D. How do eclogites deform in subduction and collision zones? An Alpine study. Doktorski rad. Liverpool: University of Liverpool, 2009.
- [18] Schwartz, K.; Lang, M. Mineral Defects.// Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series./ edited by White W. Cham: Springer, 2016.
- [19] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley and Sons, 1976
- [20] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. Solid State Physics.New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [21] Svensson, B.G.; Hallen A.; Wong, L; Janson, M.S.; Linnarsson, M.K.; Kuznetsov,
   A.Y.: Alfieri, G.; Grossner, U.; Monakhov, E.V.; Nielsen, H.K.; Jagadish, C.;
   Grillenberger, J. Ion implantation processing and related effects in SiC.// Mater.
   Sci. Forum. Vol.527-529, (2006) str.781–786.
- [22] Deak, P.; Aradi, B.; Gali, A.; Gerstmann, U. Some like it shallower p-type doping in SiC.// Phys. Stat. Solidi B. Vol.235, 1 (2003) str.139–145.
- [23] Larkin, D.J. SiC Dopant Incorporation Control Using Site-Competition CVD.// Phys. Stat. Solidi B. Vol.202, 1 (1997) str.305–320.

- [24] Woodbury H.H.; Ludwig, G.W. Electron Spin Resonance Studies in SiC.// Phys. Rev. Vol.124, 4 (1961) str.1083–1089.
- [25] Fukumoto, A. First-principles calculations of p-type impurities in cubic SiC.// Physical Review B, Vol.53, 8 (1996) str.4458-4461
- [26] Cowley, A.M.; Sze, S.M. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems.// J. Appl. Phys. Vol.36 10 (1965) str.3212–3220.
- [27] Blood, P.; Orton, J.W. The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States. London: Academic Press, 1992.
- [28] Racko J.; Pechaček J.; Mikolašek M.; Benko P.; Grmanova A.; Harmatha L.; Breza J. Trap-Assisted Tunneling in the Schottky Barrier.// Radioengineering. Vol.22, 1 (2013) str.240-244.
- [29] Osnovna fiziklna svojstva SiC, NSM-archive, http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/ Semicond/SiC/basic.html, 9.5.2020.
- [30] Brodar, T. Električni aktivni defekti u 4H-SiC uvedeni zračenjem. Diplomski rad.Zagreb: Prirodnoslovno-matematički fakultet, 2017.
- [31] Hamilton, B.; Peaker, A.R.; Wight, D.R. Deep-state-controlled minoritycarrier lifetime in n-type gallium phosphide.// J.Appl. Phys. Vol.50, (1979) str.6373–6385.
- [32] Capan, I.; Yamazaki, Y.; Oki, Y.; Brodar, T.; Makino, T.; Ohshima, T. Minority Carrier Trap in n-Type 4H–SiC Schottky Barrier Diodes.// Crystals. Vol.9, 7 (2019) 328.
- [33] Laplace Deep Level Transient Spectroscopy, http://info.ifpan.edu.pl/ Dodatki/WordPress/laplacedlts, 21.5.2020.
- [34] Arslan, E.; Altundal, S.; Ozcelik, S.; Ozbay, E. Tunneling current via dislocations in Schottky diodes on AlInN/AlN/GaN heterostructures.// Semicond. Sci. Technol. Vol.24, 7 (2009) 075003.
- [35] Sharma, R. Temperature Dependence of I-V Characteristics of Au/n-Si Schottky Barrier Diode.// Journal of Electron Devices. Vol.8, (2010) str.286-292.

- [36] Kovačević, I. Temperaturna ovisnost uvođenja defekata u siliciju nastalih gama zračenjem. Magistarski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2004.
- [37] Trew, R.J. SiC and GaN transistors is there one winner for microwave power applications?// Proceedings of the IEEE. Vol.90, 6 (2002) str.1032-1047.
- [38] Kemerley, R.T.; Wallace, H.B.; Yoder. M.N. Impact of wide bandgap microwave devices on DoD systems.// Proceedings of the IEEE. Vol.90, 6 (2002) str.1059–1064.
- [39] Powell, A.R.; Rowland, L.B. SiC Materials—Progress, Status, and Potential Roadblocks.// Proceedings of the IEEE. Vol.90, 6 (2002) str.942–955.
- [40] Chow, T.P. High-voltage SiC and GaN power devices.// Microelectron. Eng. Vol.83, 1 (2006) str.112–122.
- [41] Bockstedte, M.; Mattausch, A.; Pankratov, O. Boron in SiC: Structure and Kinetics.// Mater Sci Forum. Vol.353–356 (2001) str.447–450.