# M-centar u 4H-SiC ozračenom nisko<br/>energetskim elektronima

Eva Jelavić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb 20. siječnja 2023.

## SAŽETAK

U ovom radu proučavane su karakteristike i defekti unutar uzorka silicijevog karbida ozračenog niskoenergetskim elektronima. Izmjerene su strujno naponske karakteristike diode iz kojih se daljnjom analizom odredio njezin faktor idealnosti, čija je vrijednost pokazala da se transport većinskih nosioca naboja odvija zbog termičke emisije te je određena i struja saturacije. Iz ovisnosti kapaciteta o naponu, za istu diodu izračunata je koncentracija većinskih nosioca naboja od  $4.2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ . Na kraju je provedena tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa (DLTS) i određena je aktivacijska energija dubokog nivoa  $Z_{1/2}$ .

# 1 UVOD

# 1.1 Silicijev karbid

Silicijev karbid (SiC) je poluvodič sa svojstvima poput širokog energetskog procjepa i visoke termičke vodljivosti koja ga čini 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 polimorfnih supstancija, a među njima najzanimljiviji su 2H-SiC i 4H-SiC zbog svojih elastičnih i elektroničkih svojstava[1]. 4H-SiC ima široku primjenu te se koristi u izradi elektroničkih komponenti ugrađenih u sustavima za napajanje električnih vozila, zatim u detektore koji imaju visok omjer signala i šuma te u nuklearnim postrojenjima kao detektor za praćenje potrošene količine goriva.

## 1.2 Struktura i svojstva 4H-SiC

Neovisno o politipu, kristal silicijevog karbida sadrži jednak broj atoma silicija (Si) i atoma ugljika (C) koji su kovalentno vezani i dijele elektrone hibridnim sp<sup>3</sup> orbitalama.[2] Svaki atom ugljika povezan je sa četiri atoma silicija i obratno, kao što je prikazano na slici 1(a). Upravo zbog jake kovalentne veze između atoma silicija i ugljika (Si-C veza), ovaj poluvodič ima odlična mehanička svojstva. Postoje tri moguća načina slaganja atoma silicija i ugljika i oni su prikazani na slici 1(b) kao slojevi A, B i C. Kod politipa 4*H*-SiC, slojevi su poslagani periodički na način da se uzorak od četiri sloja redoslijeda ABCB ponavlja. Slovo *H* označava da spojevi kristaliziraju u heksagonskoj jediničnoj ćeliji.



Slika 1: (a) Shematski prikaz veze ugljikovog atoma sa susjednim atomima silicija, (b) shematski prikaz kristalne strukture 4H politipa SiC s označenim položajima Si-C ravnina[2]

Politipovi se međusobno razlikuju po redoslijedu ponavljanja slojeva što za posljedicu ima različita svojstva. 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 i visoka termalna vodljivost rezultiraju većom efikasnošću komponenata napajanja. Zbog velike otpornosti na zračenje, 4H-SiC komponente imaju dug životni vijek u radioaktivnom okruženju.[2]

## 1.3 Električki aktivni defekti u 4H-SiC

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. Točkasti defekti shematski su prikazani na slici 2 i dijelimo ih na vakancije, odnosno nedostatak atoma u kristalnoj strukturi, međupoložajni atom te zamjensku ili međupoložajnu primjesu. U kristalima su mogući i dvodimenzionalni defekti poput dislokacije ili pogreške u redoslijedu slaganja ravnina.



Slika 2: Shematski prikaz točkastih defekata u kristalnoj strukturi[2]

U kristalu 4*H*-SiC moguće je imati više konfiguracija određenog defekta, a njihovi energetski nivoi ovise o mjestu u kristalnoj rešetci jer različite okoline imaju različiti potencijal koji utječe na promatrani defekt. U nastalim energetskim nivoima u energetskom procjepu mogu biti uhvaćeni nosioci naboja. Prema položaju u tom procjepu, nivoe dijelimo na duboke i plitke. Duboki energetski nivoi su od vodljive ili valentne vrpce udaljeni za nekoliko vrijednosti  $k_BT$ , dok su oni plitki udaljeni za manje vrijednosti.

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 kocentraciju elektrona, odnosno šupljina te za njihovu termalnu brzinu. Naboj električki aktivnog defekta ovisi o položaju Fermijevog nivoa u energetskom procjepu.[2]

Ozračivanje elektronima u kristal unosi metastabilan defekt nazvan M-centar. Kada se uzorak silicijevog karbida ozrači elektronima niske energije između 80 i 120 keV – a, dolazi do pomaka ugljikovih atoma u kristalu što uzrokuje pojavu dubokih nivoa  $EH_1$  i  $EH_3$ .

# 2 TEORIJSKA RAZMATRANJA

Schottky dioda, čija je shema prikazana na slici 3 sastoji se od metala i poluvodiča ispravljačkog karaktera. 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. Unutar poluvodiča stvara se područje osiromašenja u kojem nema nosioca naboja.



Slika 3: Shematski prikaz 4H-SiC Schottky diode[2]

#### 2.1 Strujno naponske karakteristike

Strujno naponska karakteristika Schottky diode opisana je izrazom:

$$I = I_S \left[ e^{\frac{q(U - IR_S)}{nk_B T}} - 1 \right], \tag{1}$$

gdje je  $I_S$  struja saturacije, n faktor idealnosti i  $R_S$  serijski otpor diode.

Vrijednost faktora idealnosti daje informaciju o procesu transporta i ukoliko on iznosi n = 1, riječ je o termičkoj emisiji, a veće vrijednosti ukazuju na druge procese poput tuneliranja. Iz iznosa struje saturacije određuje se efektivna visina potencijalne barijere.

#### 2.2 Kapacitivno naponska karakteristika

Kapacitet Schottky diode pri naponu U može se prikazati izrazom:

$$C(U) = A_{\sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0}{2} \frac{N_D^+ - N_A^-}{U_{Bi} - U - \frac{k_B T}{q}}},$$
(2)

što se još može zapisati i kao:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 A^2} \frac{U_{Bi} - U - \frac{k_B T}{q}}{N_D^+ - N_A^-}.$$
 (3)

Iz prethodne jednadžbe može se izračunati kontaktni potencijal  $U_{Bi}$  te konentracija dopanada, odnosno razlika koncentracije donora i akceptora  $N_D^+ - N_A^-$ .

# 2.3 Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa

Korištenjem tehnika tranzijentne spektroskopije na pn spojevima ili Shottky diodama određuju se parametri dubokih nivoa vezani uz generaciju, rekombinaciju i zatočenje nosioca naboja. Metode tranzijentne spektroskopije koriste se za proučavanje električki aktivnih defekata u poluvodičima zbog svoje visoke osjetljivosti.[2] Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa (eng. *Deep Level Transient Spectroscopy*), odnosno DLTS, služi za karakterijaciju zamki za većinske naboje.

# 3 EKSPERIMENTALNA METODA

U ovom radu proučavan je uzorak silicijeva karbida veličine 1 mm x 1 mm ozračen niskoenergetskim elektronima čija je shema prikazana na slici 3, a sam uzorak na slici 4.



Slika 4: Fotografija korištenog uzorka SiC[3]

# 3.1 Strujno naponske i kapacitivno naponske karakteristike

Tijekom mjerenja ovisnosti struje o naponu primjenjuje se inverzni napon što znači da je potencijalna barijera visoka te je difuzija elektrona prema metalu zanemariva, a protok elektrona s metala prema poluvodiču je ograničen prisustvom barijere  $\Phi_B$  koja određuje struju saturacije  $I_S$ .

Kapacitet 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.[2] Mjerenjem ovisnosti kapaciteta o naponu možemo dobiti informaciju o koncentraciji nosioca naboja.

Za mjerenje IV i CV karakteristika korišten je Keithley 4200 semiconductor characterization system s već ugrađenom karticom za IV i CV mjerenje. On je koaksijalnim kablovima spojen na kriostat u kojemu se nalazi uzorak. Kako bi se uzorak što bolje toplinski izolirao od okoline, prostor oko njega vakuumiran je vakuum<br/>skom pumpom. Ovisnost struje o naponu i kapaciteta o naponu mjerena su na temperaturi o<br/>d $T=300~{\rm K}.$ 

# 3.2 Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa

Prilikom mjerenja, na uzorak se postavlja reverzni napon  $U_R$  te se puštaju kratki naponski pulsevi  $U_P$  zbog kojih dolazi do popunjavanja dubokih nivoa unutar područja osiromašenja, kao što je prikazano na slici 5(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  $U_R$  dolazi do emisije elektrona iz popunjenih dubokih nivoa u vodljivu vrpcu što uzrokuje promjenu kapaciteta uzorka. Tijekom DLTS mjerenja, temperatura uzorka polako se povećava te se mjeri DLTS signal u ovisnosti o temperaturi.

DLTS spektar generira se iz tranzijenta kapaciteta na način da se u vremenima  $t_1$  i  $t_2$  na kraju svakog pulsa mjeri kapacitet. Počinje se mjeriti na nižim temperaturama gdje je tranzijent kapaciteta mali zbog termalne emisije. Porastom temperature raste i razlika kapaciteta, odnosno tranzijentni kapacitet.



Slika 5: Shematski prikaz popunjavanja i pražnjenja dubokih nivoa tijekom DLTS mjerenja te rezultat mjerenja. (a) Ravnotežno stanje popunjenosti dubokih nivoa pri reverznom naponu  $V_R$ . (b) Uhvat većinskih nosioca naboja u duboke nivoe tijekom naponskog pulsa  $V_P$ . (c) Emisija nosioca naboja iz dubokih nivoa nakon pulsa. (d) Tranzijent kapaciteta nakon primijenjenog naponskog pulsa duljine  $t_P$ .[2]

Za DLTS mjerenja koristio se eksperimentalni postav s mjeračem kapaciteta Boonton 7200 i programski paket Laplace DLTS. Mjerenja su izvršena u temperaturnom rasponu od 100 K do 350 K pri naponu pulsa od  $U_P = -0.1$  V, reverznom naponu  $U_R = -4$  V i širini naponskog pulsa od 10 ms. Uzorak je zalemljen za nosač s kojim je dobro termički povezan te zatim postavljen u kriostat. Za dobivanje niskih temperatura korišten je tekući dušik, a temperature uzorka i njegove okoline kontrolirane su korištenjem dva temperaturna kontrolera. Cijeli eksperimentalni pokaz prikazan je na slici 6(a), a na slici 6(b) prikazan je uzorak u kriostatu.



Slika 6: (a) Eksperimentalni postav za DLTS mjerenje, (b) Uzorak SiC korišten za mjerenja postavljen u kriostat

# 4 REZULTATI MJERENJA

#### 4.1 Ovisnost struje o naponu

Ovisnost struje o naponu mjerena na temperaturi od T = 300 K grafički je prikazana na slici 7.

Prikazana krivulja odgovara funkciji iz izraza 1. U rasponu napona od 0.65 V do 1.10 V vidljiva je linearna ovisnost struje o naponu iz čega se može zaključiti da eksponencijalni član u izrazu 1 dominira, odnosno vrijedi  $q(V - IR_S)/nk_BT \gg 1$  te iz toga slijedi jednadžba:

$$\ln(I) = \ln(I_S) + \frac{qU}{nk_BT}.$$
(4)

Linearnom prilagodbom na podatke u odgovarajućem rasponu, dobije se odsječak na *y*-osi koji odgovara prirodnom logaritmu struje saturacije, a iz dobivenog nagiba pravca dobije se faktor idealnosti.

Iz odsječka na y-osi obivena je struja saturacije iznosa:

$$I_S = (3.9 \pm 1.9) \cdot 10^{-21} \text{ A}$$
  $R = 50\%$ 



Slika 7: Graf ovisnosti struje o naponu pri temperaturi  $T=300\;{\rm K}$ 

Zatim je, uvrštavanjem poznatih fizikalnih konstanti i temperature na kojoj je izvršeno mjerenje dobiven i faktor idealnosti:

$$n = (1.07 \pm 0.2)$$
  $R = 1.9\%.$ 

Vidimo da je faktor idealnosti blizu vrijednosti n = 1što znači da se većina transporta odvija zbog termičkih emisija te da je zanemariv utjecaj tuneliranja i drugih efekata.

#### 4.2 Ovisnost kapaciteta o naponu

Graf ovisnosti kapaciteta o naponu dobiven mjerenjima na temperaturi T = 300 K prikazan je na slici 8 i odgovara izrazu 2. Radi jednostavnosti u računanju, korištena je relacija 3 za koju je odgovarajući graf na slici 9 i prikazuje ovisnost recipročne vrijednosti kvadrata kapaciteta o naponu.

Linearna ovisnost pokazuje nam da je prostorna raspodjela nosioca naboja homogena, odnosno konstantna.

Koristeći linearnu regresiju, iz nagiba pravca izračunata je koncentracija nosioca naboja:

$$N = (4.2 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$$
  $R = 2.4\%$ 



Slika 8: Graf ovisnosti kapaciteta o naponu pri temperaturi  $T=300~{\rm K}$ 



Slika 9: Graf ovisnosti recipročne vrijednosti kvadrata kapaciteta o naponu pri temperaturi T=300 K, parametri linearne prilagodbe:  $a=(-0.3\pm0.1)~{\rm F}^{-2}{\rm V}^{-1},$   $b=(0.443\pm0.001)~{\rm F}^{-2}$ 

# 4.3 DLTS mjerenje

Na slici 10 prikazan je graf dobiven korištenjem programskog paketa *Laplace DLTS*. Na slici 11 prikazan je spektar samo jednog emisijskog prozora na kojemu su označeni vrhovi koji predstavljaju duboke nivoe prisutne u uzorku. Najviši vrh predstavlja duboki nivo  $Z_{1/2}$ , dok se ostali vrhovi pojavljuju na mjestima gdje su inače nivoi EH<sub>1</sub> i EH<sub>3</sub>, no budući da su metastabilni, dio su M-centra.[4]



Slika 10: Graf ovisnosti DLTS signala o temperaturi

Radi lakšeg očitavanja vrijednosti vrhova  $Z_{1/2}$  za svaki od devet emisijskih prozora, napravljena je konvolucija DLTS signala s Gaussovom raspodjelom što je vidljivo na grafu na slici 12.



Slika 11: Graf DLTS signala za jedan emijsijski prozor



Slika 12: Graf ovisnosti DLTS signala konvoluiranog s Gaussovom raspodjelom o temperaturi



Slika 13: Arrhenius graf; parametri linearne prilagod<br/>be  $a = (-0.68 \pm 0.03), b = (18 \pm 1) \text{ eV}^{-1}$ 

Nakon očitavanja maksimuma određene su temperature koje odgovaraju svakom od njih te su korištene za crtanje Arrhenius grafa na slici 13 koji prikazuje ovisnost  $\ln(e/T^2)$  o  $1/k_BT$  gdje je e veličina emisijskog prozora.

Iz nagiba Arrhenius grafa određena je energija aktivacije  $Z_{1/2}$  vrha:

$$E_a = (0.68 \pm 0.03) \text{ eV}$$
  $R = 4.4\%$ 

# 5 ZAKLJUČAK

Na uzorku silicijevog karbida ozračenog niskoenergetskim elektronima napravljena je analiza ovisnosti struje o naponu te ovisnosti kapaciteta o naponu na temperaturi od T = 300 K. Dobivena je vrlo mala struja saturacije te faktor idealnosti vrijednosti blizu 1 što nam pokazuje da u materijalu, pri toj temperaturi, ne dolazi do tuneliranja ili sličnih efekata, već je glavni uzrok transporta naboja termička emisija. Do odstupanja od vrijednosti 1 dolazi zbog nehomogenosti na spoju kao što su površinski defekti.

DLTS mjerenjima uočena su tri vrha koja označavaju duboke nivoe EH<sub>1</sub>,  $Z_{1/2}$  i EH<sub>3</sub>. Najviši vrh odgovara dubokom nivou  $Z_{1/2}$  što je očekivano jer se njegova koncentracija povećava ozračivanjem uzorka.[4] Određena je i aktivacijska energija tog vrha.

Sve dobivene vrijednosti vrlo malo odstupaju od istraživanja [3] koje je provedeno na istom uzorku.

Kako bi se dobila potpunija slika o uzorku, IV i CVmjerenja trebaju se ponoviti na većem rasponu temperatura jer bi se tada uočili i neki kvantni efekti poput tuneliranja, no već se iz ovoga vidi da je silicijev karbid perspektivan materijal. Tu činjenicu potvrđuje i dobivena aktivacijska energija defekata SiC koja je manja od aktivacijske energije Si što silicijev karbid čini otpornijim na oštećenja od zračenja.

# 6 ZAHVALE

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fiziku materijala u Laboratoriju za poluvodiče na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Ivane Capan. Zahvaljujem mentorici na vremenu uloženom u nastanak ovog rada te dr. sc. Tihomiru Kneževiću na strpljenju i pomoći tijekom rada u laboratoriju.

# Literatura

 Md. Nuruzzaman, M. Ariful Islam, M. Ashraful Alam, M. A. Hadi Shah, A. M. M. Tanveer Karim, Structural, elastic and electronic properties of 2Hand 4H-SiC, Int. Journal of Engineering Research and Applications (2015)

- [2] T.Brodar, Karakterizacija električki aktivnih defekata u 4H-SiC metodama tranzijentne spektroskopije, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2020.
- [3] A. Hadžipašić, Električni aktivni defekti u polupro-

*vodnicima*, Završni rad rad, Prirodno-matematički fakultet, Tuzla, 2018.

[4] T. Knežević, A. Hadžipašić, T. Ohshima, T. Makino, I. Capan, *M-center in low-energy electron irradiated 4H-SiC*, Applied Physics Letters (2022)