

# Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

Gabrijela Markota\*

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

Mentor: dr.sc.Ivana Čapan

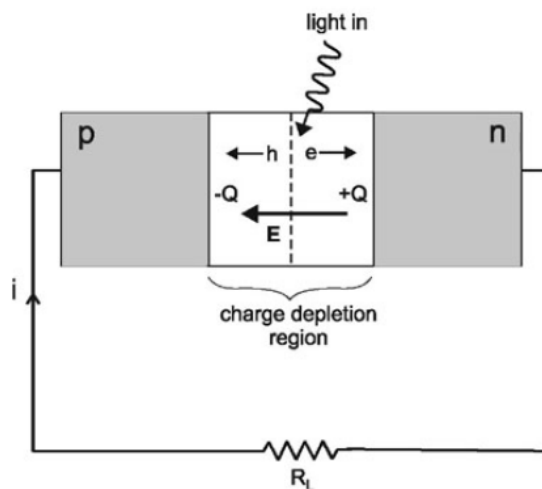
Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Bijenička 54, Zagreb

Ideja ovog rada je proučavanje zamke manjinskih nosioca koristeći tranzijentnu spektroskopiju manjinskih nosioca MCTS (minority carrier transient spectroscopy) u n-tipu 4H-SiC Schottky diode. Zbog odličnih električnih svojstava i raznih primjena u uređajima, upravo ovaj SiC politip je najistraživaniji od svih politipa SiC. Metode tranzijentne spektroskopije su neizostavne pri proučavanju defekata zbog visoke osjetljivosti te visoke energijske razlučivosti. Zamke manjinskih nosioca su nam pak bitne za uhvat naboja i rekombinacijske procese, a upravo manjinske nosioce najbolje karakteriziramo MCTS i Laplace-MCTS tehnikama.

## I. TEORIJSKI UVOD

Tijekom godina razvoj metoda izrada sve boljih i većih poluvodičkih dioda uvelike je doprinio i razvoju detektora koji temelje svoj princip rada na poluvodičkim diodama. Poluvodičke diode se izvode na temelju PN-spoja ili na temelju spoja metal-poluvodič tzv. Schottky dioda (SBD – “Schottky barrier diode”). Dioda se mogu razvrstati po materijalu na kojemu su rađene (silicij, germanij, galijev arsenid, silicijev karbid). Poluvodički detektori su najčešće silicijske ili germanijske poluvodičke diode, koji se mogu razlikovati po vrsti monokristalnog materijala. Jedna od najvećih prednosti poluvodičkih detektora u odnosu na ostale (scintilacijske, plinske ionizacijske...) velika je energijska rezolucija, koja je posljedica činjenice da je za stvaranje para elektron - šupljina potrebna energija od samo nekoliko eV [3]. Velika gustoća detektorskog materijala koju SiC posjeduje pokazuje da nije potrebna velika debljina osjetljivog područja kako bi se čestica potpuno zaustavila, odnosno da bi izgubila svu svoju energiju u detektorski osjetljivom području. Osim za nabijene čestice, poluvodički detektori se koriste i za detekciju gama-zračenja (germanijski detektor), i neutrona.

Osnovna značajka monokristala tih elemenata, kao i drugih poluvodičkih materijala, je da su energije elektrona koji sudjeluju u vođenju struje ograničene na tzv. valentni pojas, koji bi u osnovnom stanju (na apsolutnoj nuli) bio potpuno popunjen, i na tzv. vodljivi pojas, koji bi u osnovnom stanju bio potpuno prazan. Između ova dva pojasa je tzv. zabranjeni pojas. Na apsolutnoj nuli poluvodič ne bi vodio struju, bio bi izolator. Termička uzbuda bi u idealno čistim i pravilnim kristalima uzrokovala malu vodljivost zbog prijelaza malog broja elektrona iz valentnog u vodljivi pojas. Dodavanjem relativno vrlo malih količina atoma iz treće skupine periodnog sustava elemenata (obično bora), odnosno iz pete skupine (obično fosfora), jako se promijene svojstva tih materijala. Oda-bir tih atoma kojima se ovi kristali “dopiraju” je takav



Slika 1: Shematski prikaz poluvodičke diode i proces stvaranja naboja u osiromašenom sloju pod utjecajem vanjskog pobuđenja.

da oni u zabranjenom pojasu stvaraju lokalna elektronska stanja koja bitno mijenjaju vodljiva svojstva poluvodičkog materijala. Dopiranjem borom stvaraju se u poluvodiču "akceptorska" stanja i oni postaju poluvodiči p-tipa, a dopiranjem fosforom stvaraju se u poluvodiču "donorska" stanja i oni postaju poluvodiči n-tipa. Lokalna akceptorska stanja nalaze se u zabranjenom pojasu malo iznad gornjeg ruba valentnog pojasa te ovi vodiči imaju svojstva vodiča s pozitivnim pokretnim nositeljima naboja. Lokalna donorska stanja nalaze se u zabranjenom pojasu malo ispod donjeg ruba vodljivog pojasa te ovi vodiči imaju svojstva vodiča s negativnim pokretnim nositeljima naboja.

Poluvodička dioda je poluvodič s n-p spojem. Ako se dioda spoji na napon u vodljivom smjeru, a to je ako je napon strane p-tipa na višem potencijalu od strane n-tipa, kroz diodu će teći struja. Nas će prvenstveno zanimati što se dešava kada se dioda spoji sa suprotnom polarizacijom napona, u tzv. zapornom smjeru. To su uvjeti u kojima rade poluvodički detektori. U trenutku

\* gabrijela.markota@gmail.com

priključivanja u poluvodiču se stvori električno polje. U n-poluvodiču donorska stanja dala su elektrone koji su pod djelovanjem polja povučeni ka pozitivnoj elektrodi, a zaostali su lokalni pozitivni ioni donorskih stanja koji nisu pokretni. Dakle, stvori se nepokretan sloj pozitivnog naboja u n-poluvodiču. Slično tome, u p-poluvodiču pozitivne šupljine, koje su nastale prijelazima elektrona u lokalna akceptorska stanja, pod djelovanjem električnog polja povučene su ka negativnoj elektrodi, a zaostanu vezani elektroni u akceptorskim stanjima. Dok u poluvodiču postoji električno polje u dijelovima volumena gdje ima pokretnih nositelja naboja, oni će se pod djelovanjem polja gibati i dalje razdvajati. Tako nastaje stanje u kojem imamo prostornu raspodjelu vezanih električnih naboja oko n-p spoja, pa tako i električno polje samo u tom sloju vezanih naboja. Taj se sloj naziva "osiromašeni" sloj. Slika 1.

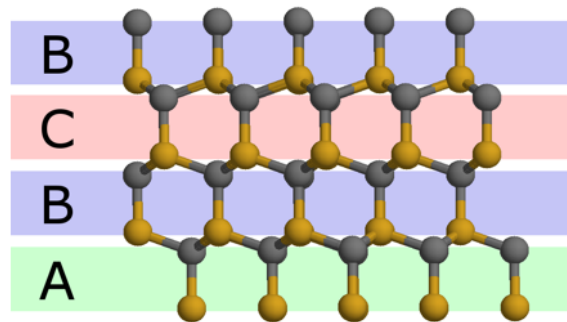
Ako se u osiromašenom sloju n-p diode, koja je spojena u zapornom smjeru, nekim procesom stvore pokretni nositelji naboja, oni će se pod djelovanjem polja brzo gibati. Tako struja kroz diodu u ovim uvjetima izravno odražava proces uzbuđivanja elektrona u vodljiv pojas i /ili šupljina u valentni pojas. Poznati su mnogi procesi ovog uzbuđivanja, a za nas je važan proces kojim električki nabijene čestice relativno visoke energije prolaze kroz osiromašeni sloj. Brze čestice izbacuju elektrone iz svih stanja u stanja više energije. Nakon niza vrlo brzih sudarnih procesa u osiromašenom sloju, izvjestan broj elektrona nađe se u vodljivom i podjednak broj šupljina u valentnom pojasu. Električno ih polje privuče prema elektrodama i tako nastaje električni puls koji se može mjeriti i tako dobiti podatak o energiji čestice.

### I.1. Silicij-karbid SiC

Silicij-karbid (SiC) je kristalna struktura silicija i ugljika. To je poluvodički materijal koji posjeduje niz svojstava koja ga čine pogodnim za detekciju zračenja. 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 je bolji od silicija (Si), najkorištenijeg materijala u poluvodičkim detektorima. Navedene karakteristike su bolje od silicijevih što SiC čini podobnijim materijalom [1]. U elektronici mu je najveća prednost mogućnost rada u uvjetima visoke temperature, radijacije, frekvencije i električne snage. Također, u slučaju silicij-karbida potrebna je veća energija za pomak atoma iz položaja u kristalnoj rešetki što ga čini otpornijim na izloženost zračenju i bolji je u izradi detektora zračenja [2]. Na detektore građene od SiC moguće je primijeniti vrlo velike napone bez značajnog rasta struje curenja (eng. leakage current), što omogućava velike iznose i veću homogenost električnog polja u detektorski aktivnom području. Jakost električnog polja u području osiromašenja važna je zbog utjecaja na vrijeme skupljanja naboja na elektro-

dama [3], 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 detektori efikasniji na manjim temperaturama. Također, ona raste i s reverznim naponom. Kako želimo postići što veće područje osiromašenja s manjim naponom, koriste se materijali što veće otpornosti [3]. Za smanjenje takvih i sličnih efekata uloženi su veliki napor u proizvodnji, korištenjem što čistijih kristala i naprednih tehnika nparivanja metalnih kontakata i elektroda, te razvojem efektnih zaštitnih štitova koji blokiraju lateralno curenje struje.

Silicij-karbid kao i većina složenih materijala može doći u brojnim polimorfnim oblicima, što znači da kristalna rešetka može imati različite konstrukcije. 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 ("cubic") i H ("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. Njena struktura je prikazana na Slici 2 i može se uočiti heksagonalna struktura i periodično ponavljanje ravnina označenih s A, B i C redoslijedom A-B-C-B.

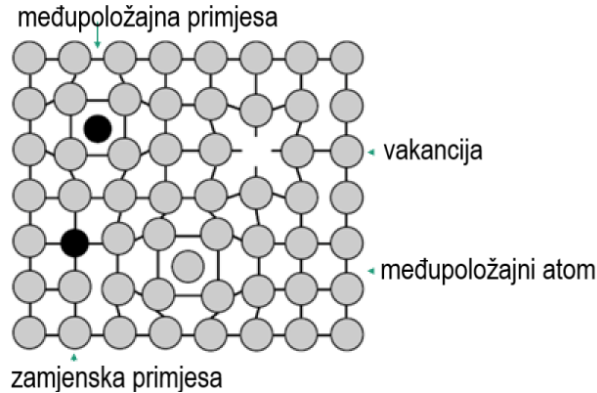


Slika 2: Shematski prikaz kristalne strukture 4H-SiC.

### I.2. Defekti u kristalu

Defekti u poluvodiču narušavaju periodičnost kristalne strukture i mogu unijeti energijske nivoe unutar energijskog procijepa. Nastanak defekata u kristalu SiC nastaje tijekom njegovog epitaksijalnog rasta odnosno tokom proizvodnje. 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 neozračenom i ozračenom 4H-SiC materijalu nužna za daljnje povećanje otpornosti na zračenje i efikasnosti detektora, kontroliranja koncentracije prisutnih defekata, ali i za razvoj drugih električkih komponenti napravljenih od 4H-SiC.



Slika 3: Shematski prikaz točkastih defekata.

Najjednostavniji točkasti defekti su vakancija odnosno praznina, međupoložajni atom tj. atom koji nije sastavni dio kristalne strukture, zamjenska primjesa ili međupoložajna primjesa (Slika 3). Uz njih su mogući i složeniji točkasti defekti koji uključuju veći broj atoma npr. parovi intersicija, divakancije  $V_C - V_{Si}$ , ukljиков  $C_{Si}$  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 rešetki, s lokalnom heksagonskom ili kubičnom simetrijom. Vakancija silicija ima veću formacijsku energiju od vakancije ugljika pa stoga očekujemo da njezina koncentracija je manja za nekoliko 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 [4].

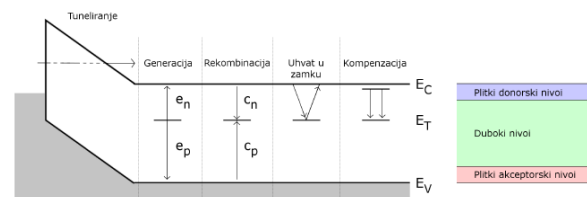
### I.3. Plitki i duboki energijski nivoi

Energijske nivoe možemo podijeliti na plitke i duboke prema položaju unutar energijskog procijepa (Slika 4). Duboki nivoi su udaljeni za nekoliko vrijednosti karakteristične energije  $k_B T$  od krajeva vrpce (gdje je  $k_B T$  Boltzmannova konstanta i  $T$  temperatura), a plitki nivoi se nalaze bliže vrpčama [12]. Defekti u poluvodiču narušavaju periodičnost elektronskog potencijala u kristalu i mogu unijeti energijske nivoe unutar energijskog procijepa. Električki aktivni defekti unošenjem energijskih nivoe unutar energijskog procijepa utječu na električna svojstva poluvodiča. Na sobnoj temperaturi plitki

nivoi zbog svog energijskog položaja su ionizirani, a duboki nivoi znatno manjim udjelom. Donori unose plitke donorske nivoe, predaju elektrone u vodljivu vrpču 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 silicija sa atomima III i V grupe periodnog sistema. Dopirajuće primjese zauzimaju substitucijska mjesta u rešetki i formiraju kovalentne veze s četiri susjedna silicijeva atoma. Primjese V (III) grupe možemo promatrati kao nepokretne naboje  $+e$  ( $-e$ ) 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) nazivaju se donori i akceptori. Duboki energijski nivoi defekata (ili zamki) uvode energijske nivoe dublje unutar zabranjenog pojasa energija, na položaj koji ćemo označavati s  $E_T$ . U termodinamici, ionizacijsku energiju  $E_C - E_T$  opisujemo kao promjenu Gibbsove energije  $\Delta G_n$  do koje dolazi pobuđivanjem elektrona s dubokog nivoa u vodljivu vrpču, tj.

$$E_C(T) - E_T(T) = \Delta G_n(T) = \Delta H_n - T\Delta S_n \quad (1)$$

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 nivoe 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.



Slika 4: Shematski prikaz interakcija nivoe s vrpčama.

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: tuneliranje kroz barijeru, generacija i rekombinacija nosioca naboja, zarobljavanje nosioca naboja te kompenzacija slobodnih nosioca naboja. U desnom dijelu slike su prikazali plitki i duboki nivoi.

#### I.4. Interakcija dubokih nivoa s vrpcama

Na Slici 4 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 detekcije detektora. Pretpostavimo koncentraciju  $N_T$  dubokih nivoa energije  $E_T$  u poluvodiču. Duboki nivo može izmjenjivati elektrone i šupljine s vrpcama kao što je prikazano na Slici 4. 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) [13]. 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 događaju se na praznim dubokim nivoima (koncentracije  $N_T - n_T$ ). Vremenska promjena koncentracije popunjenih dubokih nivoa iznosi:

$$\frac{dn_T}{dt} = -(e_n + c_p)|n_T| + (c_n + e_p)(N_T - n_T) \quad (2)$$

gdje su  $e_n$  ( $e_p$ ),  $c_n$  ( $c_p$ ) 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 elektrona  $c_n$  je po definiciji:

$$c_n = \sigma_n < v_n > n \quad (3)$$

gdje je  $\sigma_n$  udarni presjek za uhvat elektrona,  $n$  koncentracija elektrona u vodljivoj vrpici te  $< v_n >$  prosječna termalna brzina elektrona dana s:

$$< v_n > = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e^*}} \quad (4)$$

gdje je  $m_e^*$  efektivna masa elektrona. Za velik broj dubokih nivoa udarni presjek za uhvat elektrona  $\sigma_n$  ima ovisnost oblika:

$$\sigma_n(T) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{k_B T}\right) \quad (5)$$

gdje je  $\Delta E_\sigma$  energijska barijera za uhvat elektrona i  $\sigma_\infty$  udarni presjek u granici  $T \rightarrow \infty$ . Takvu ovisnost udarnog presjeka o temperaturi možemo objasniti postojanje odbojne Coulomb barijere oko zamke dubokog nivoa

koju lakše prelaze elektroni s većom termalnom energijom. Za negativniju zamku odbojna Coulomb barijera će biti veća. Stoga temperaturnu ovisnost udarnog presjeka za uhvat elektrona i njegov iznos možemo koristiti kao kriterij za razlikovanje negativnih zamki od neutralnih i pozitivnih [14]. U termodinamičkoj ravnoteži vrijedi princip detaljne ravnoteže prema kojem je jednak broj uhvaćenih i broj emitiranih elektrona iz dubokog nivoa u vodljivu vrpcu (6) te broj uhvaćenih šupljina je jednak broju emitiranih šupljina u valentnu vrpcu (7).

$$e_n n_T = c_n (N_T - n_T) \quad (6)$$

$$e_p (N_T - n_T) = c_p n_T \quad (7)$$

Vjerojatnost emisije elektrona možemo zapisati kao:

$$e_n(T) = K_T \sigma_n T^2 \exp\left(-\frac{E_n^a}{k_B T}\right) \quad (8)$$

gdje je  $K_T = 3.625 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$  temperaturno neovisna konstanta i:

$$E_n^a = \Delta H - \Delta E_\sigma \quad (9)$$

$$\sigma_n^a = \frac{g_0}{g_1} \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (10)$$

gdje su  $g_0$  i  $g_1$  degeneracije praznog i popunjenog dubokog nivoa. Iz izraza (8) vidimo kako pomoću Arrhenius grafa ovisnosti  $\ln(e_n/T^2)$  o  $1/(k_B T)$  možemo odrediti  $E_n^a$  iz nagiba pravca te  $\sigma_n^a$  iz odsjeka pravca na osi ordinata. U slučaju kada je udarni presjek  $\sigma_n$  temperaturno neovisan  $E_n^a$  odgovara aktivacijskoj energiji (entalpiji). Arrhenius graf prikazan je na Slici 13. Prethodni izvodi učinjeni su za elektrone koji su većinski nosioci u n-tipu 4H-SiC Schottky diode. Za šupljine odnosno manjiske nosioce vrijedi:

$$\frac{dp_T}{dt} = (e_n + c_p)(N_T - p_T) - (c_n + e_p)p_T \quad (11)$$

gdje je  $p_T$  broj popunjenih zamki sa šupljinama. Vjerojatnost uhvata šupljina  $c_p$  iznosi:

$$c_p = \sigma_p < v_p > p \quad (12)$$

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

$$< v_p > = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_p^*}} \quad (13)$$

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

$$\sigma_p(T) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma^h}{k_B T}\right) \quad (14)$$

gdje je  $\Delta E_\sigma^h$  energijska barijera za uhvat šupljina. Vjerojatnost emisije šupljina mogu zapisati kao:

$$e_p(T) = K_T \sigma_p T^2 \exp\left(-\frac{E_p^a}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Energiju i udarni presjek šupljina možemo dobiti na analogan način kao i za elektrone - iz Arrhenius grafa (Slika 15) odnosno preko jednadžbi:

$$E_p^a = \Delta H - \Delta E_\sigma^p \quad (16)$$

$$\sigma_p^a = \frac{g_0}{g_1} \sigma_\infty \exp\left(-\frac{\Delta S^p}{k_B}\right) \quad (17)$$

## II. MJERNI UREĐAJ I EKSPERIMENTALNE METODE

### II.1. Mjerni uređaj i uzorak

Tipični mjerni postav (Slika 5) sadrži kapacimetar koji mjeri kapacitet uzorka, ADC za akviziciju tranzijenta kapaciteta, DAC za primjenu napona i električnih pulseva na uzorak (ukoliko radimo DLTS mjerenje), te temperaturni kontroler. Na našem postavu, izvore svjetlosti (što su LED ili LD) montiramo ispred optičkih prozora kriostata u kojem se nalazi uzorak.

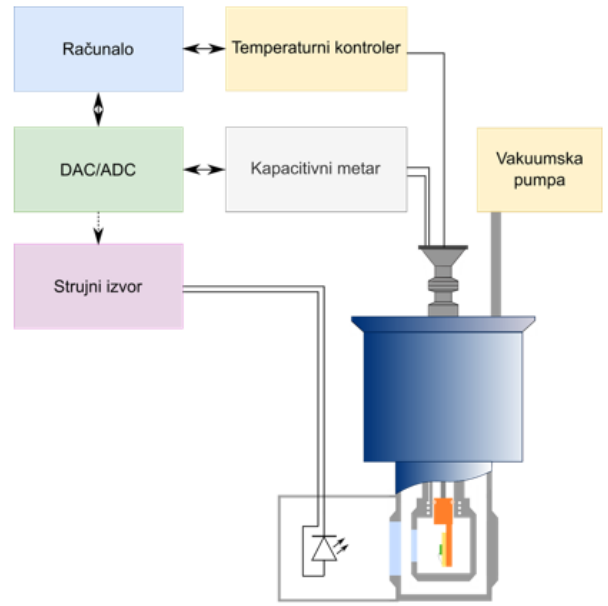
Bliži prikaz dijela kriostata u kojem je smješten uzorak dan je na Slici 6.

Za MCTS mjerenja će se koristiti uzorci s polupropusnim Schottky kontaktom, dok za DLTS se koriste i uzorci s debljim nepropusnim Schotky kontaktom. Na Slici 7 uzorak s električnim kontaktom u zadebljenom dijelu nikla.

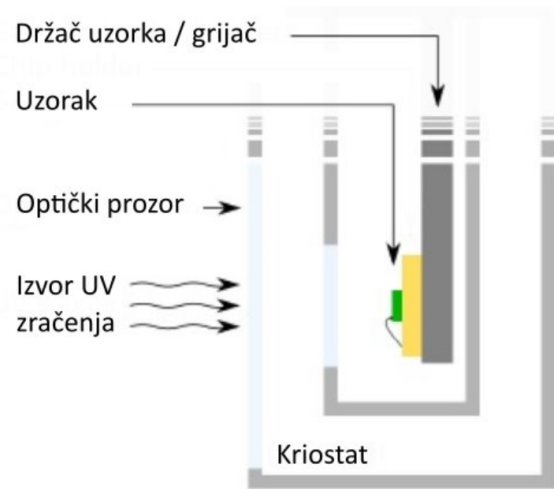
Pri istraživanju mjerenja sam izvršavala na nekoliko uzoraka. U ovom radu prikazujem mjerenje na uzorku MCTS3, n-tipu 4H-SiC Schottky diode.

### II.2. Tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca

Tranzijentnim spektroskopijama možemo proučavati električki aktivne defekte u poluvodiču [15]. Jedna od njih je tranzijentna spektroskopija manjinskih nosioca (eng. minority carrier transient spectroscopy - MCTS) koja manjinske nosioce u Schottky diodama pobuđuje



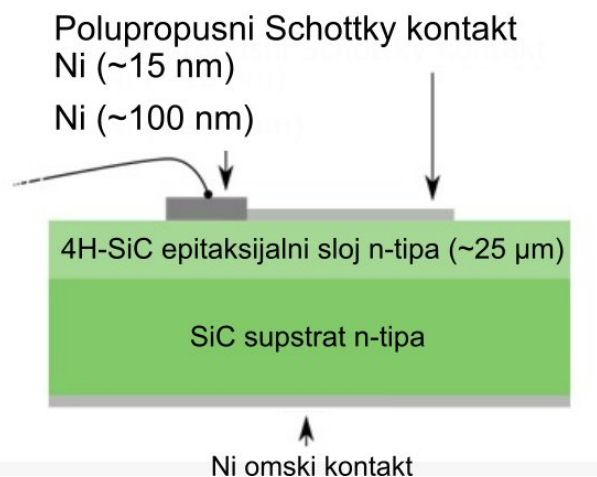
Slika 5: Mjerni postav za metode tranzijentne spektroskopije.



Slika 6: Prikaz dijela kriostata u kojem je smješten uzorak.

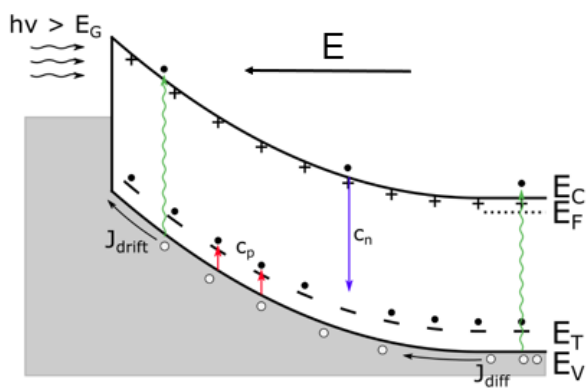
tako da primjenjuje pulseve svjetlosti uz konstantan reverzni napon. Na takav način pulsevima koji imaju energiju višu od energije procjepa popunjavamo zamke za šupljine unutar područja osiromašenja. Prvu eksperimentalnu primjenu generacije manjinskih nosioca upotrebom svjetla s energijom nešto iznad energije procjepa kao tehnike za manipulaciju popunjenosti dubokih stanja opisali su Hamilton i suradnici [16], a tehnika se zvala metoda uhvata manjinskih nosioca (eng. minority carrier capture - MCC). Kasnije je ta metoda razvijena u metodu tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca koja je glavna tehnika u ovom istraživanju. Za energiju upadne svjetlosti nešto veću od energijskog procjepa, svjetlost





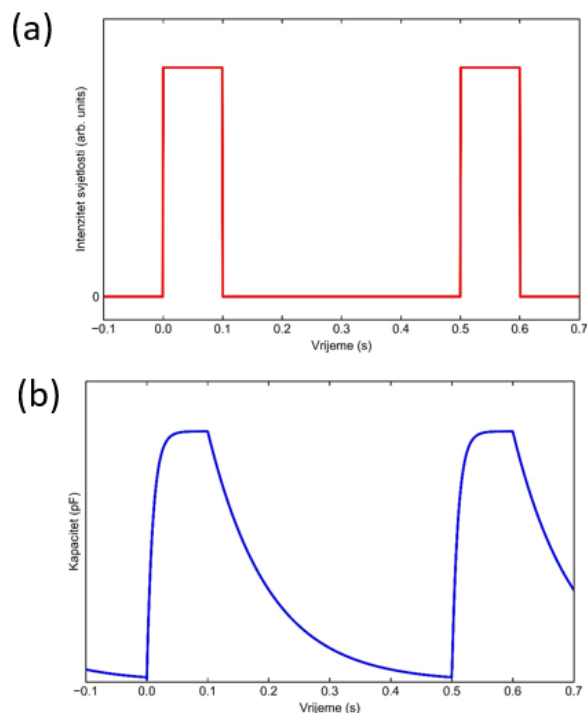
Slika 7: Shematski prikaz 4H-SiC Schottky diode.

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 8 je prikazan energijski dijagram Schottky diode.



Slika 8: Shematski prikaz uhwata i emisije šupljina.

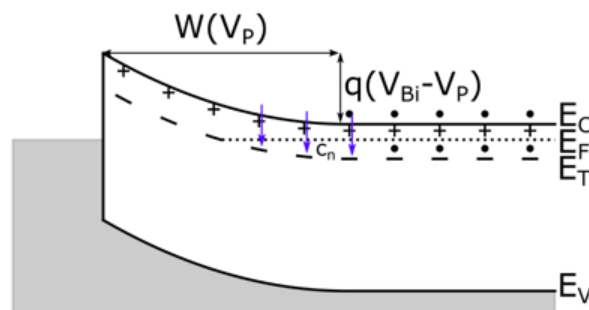
Nakon pulsa svjetlosti (Slika 9, (a)) dolazi do emisije šupljina iz dubokih nivoa u valentnu vrpcu te eksponencijalnog tranzijenta kapaciteta (Slika 9, (b)). Također, koristit ću metodu tranzijentne spektroskopije manjinskih nosioca visoke rezolucije tzv. Laplace-MCTS. Kod Laplace-MCTS metode koristimo Laplace transformaciju na izmjerenim tranzijentima kapaciteta; mjerenja tranzijenta se provode na nizu temperatura. Laplace transformacija nam daje funkciju spektralne gustoće  $f(s)$  u ovisnosti o emisiji (Slika 16), iz koje možemo odrediti emisije prisutnih nivoa. Laplace DLTS tehnika daje red veličine veću energijsku rezoluciju od MCTS tehnike.



Slika 9: (a) Primjenjeni pulsevi svjetlosti. (b) Kapacitet uzorka tijekom MCTS mjerenja.

### II.3. Tranzijentna spektroskopija dubokih nivoa

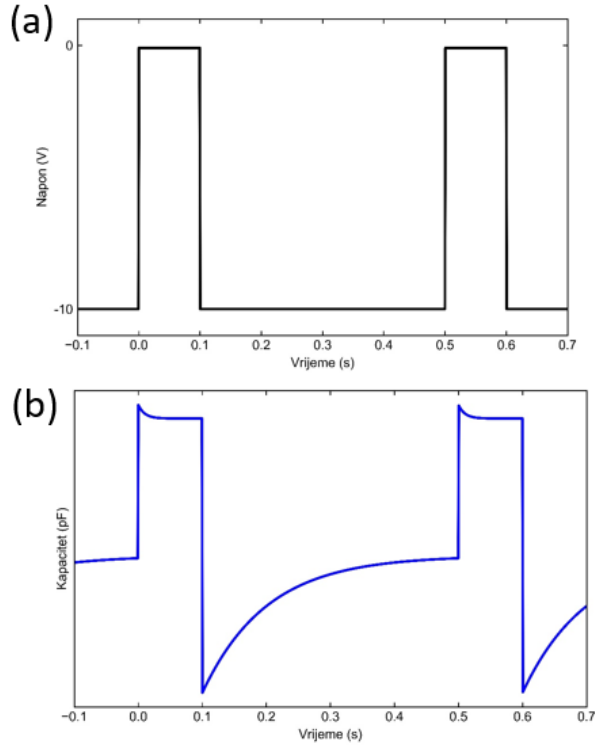
Energijski dijagram Schottky diode na kojem ćemo proučiti tranzijentnu spektroskopiju dubokih nivoa (eng. deep level transient spectroscopy - DLTS) prikazan je na Slici 10.



Slika 10: Shematski prikaz uhwata i emisije elektrona

Pri DLTS mjerenju na uzorak je primjenjen reverzni napon te primjenom električnih pulseva popunjavaju se duboki nivoi unutar područja osiromašenja. Tijekom električnog pulsa (Slika 11, (a)), širina područja osiromašenja se smanji te se događa uhvat elektrona iz vodljive vrpce u duboke nivoe koji se nalaze ispod Fermijevog nivoa. Nakon pulsa, događa se emisija elektrona iz popunjenih dubokih nivoa koji se sada nalaze iznad

Fermijeovog nivoa u vodljivoj vrpce.



Slika 11: (a) Primjenjeni električni puls (b) Kapacitet uzorka tijekom DLTS mjerenja.

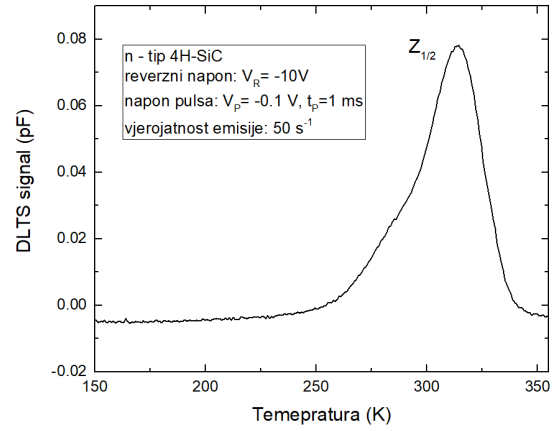
Za eksponencijano smanjenje broja popunjenih dubokih nivoa dovoljno male koncentracije imamo eksponencijalnu promijenu kapaciteta (Slika 11, (b)) iz koje možemo dobiti informaciju o emisiji iz dubokog nivoa. Analiza tranzijenta je ista kao kod MCTS mjerenja, no zbog negativnog naboja elektrona tranzijenti kapaciteta imaju suprotan predznak u odnosu na tranzijente pri MCTS mjerenju.

I kod DLTS-a postoji metoda visoke rezolucije Laplace-DLTS koja je u potpunosti analogna Laplace-MCTS samo što koristi tranzijente kapaciteta iz DLTS mjerenja.

### III. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA

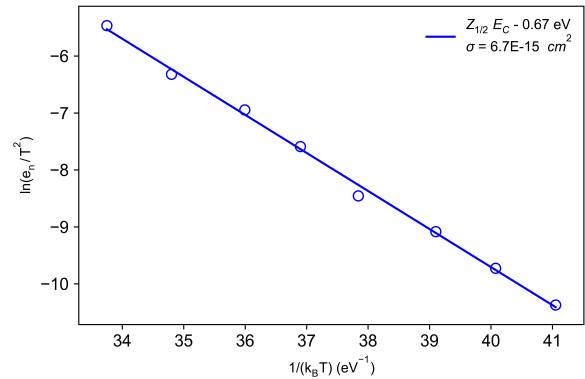
Na Slici 12 prikazan je DLTS spektar neozračenog n-tipa 4H-SiC Schottky diode. Uočavamo jedan dominantni vrh na temperaturi oko 320K. Ovaj vrh je poznat pod nazivom  $Z_{1/2}$  i jedan je od najproučavanijih dubokih nivoa u 4H-SiC prošlog desetljeća [5, 6, 7]. On odgovara dvostrukom akceptorskom (=0) stanju vakancije ugljika  $V_C$ . Vrh  $Z_{1/2}$  se sastoji od dva preklapajuća vrha  $Z_1$  i  $Z_2$  koji odgovaraju vakanciji na heksagonalnom mjestu  $V_C(h)$  i vakanciji na kubičnom mjestu  $V_C(k)$ .

$Z_{1/2}$  defekt je obično prisutan u koncentraciji u rasponu između  $10^{12}$  i  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Uobičajna aktivacijska



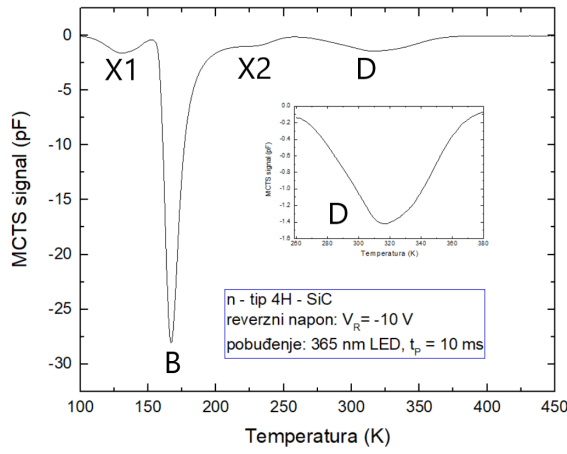
Slika 12: Spektar tranzijentne spektroskopije dubokih nivoa (DLTS) za n-tip 4H-SiC Schottky diode (vjerojatnost emisije  $50\text{s}^{-1}$ ). Postavke mjerenja: prednapon = -10 V, napon pulsa = -0.1 V, duljina pulsa  $t_P = 1\text{ms}$ .

energija vrha  $Z_1$  je 0.52 - 0.67 eV, a vrha  $Z_2$  je 0.45 - 0.71 eV ispod vrha vodljive vrpce [7]. Aktivacijska energija vrha kojeg sam uočila na svom uzorku je 0.67 eV ispod vrha vodljive vrpce, odnosno  $E_C - 0.67$  što je prikazano u Arrheniusovom grafu na Slici 13 te udarnog presjeka od  $6.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

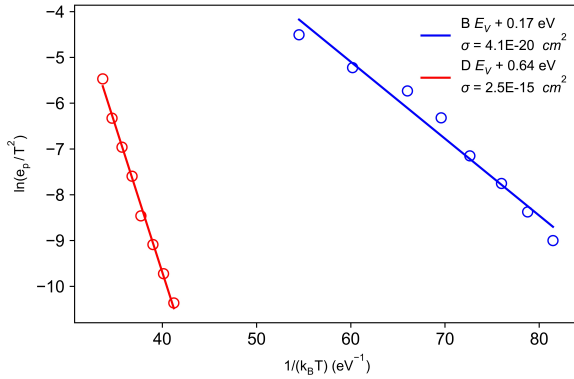


Slika 13: Arrhenius graf aktivacijske energije za DLTS mjerenja n-tipa 4H-SiC Schottky diode

Vrijeme života nosioca naboja je obrnuto proporcionalno koncentraciji  $Z_{1/2}$  dubokih nivoa za njihove koncentracije iznad  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [8, 9].  $Z_{1/2}$  duboki nivo je efikasan rekombinacijski centar te glavni duboki nivo odgovoran za smanjenje vremena života nosioca naboja. Pri radu detektora poželjno je imati veće vrijeme nosioca naboja zbog povećanja CCE (eng. charge collection efficiency) vrijednosti pa stoga povećanje koncentracije  $Z_{1/2}$  dubokog nivoa nije poželjno. Nadalje, visina vrha u DLTS spektru je proporcionalna koncentraciji pripadnog dubokog nivoa. Nije primijećena pojava drugih vrhova



Slika 14: MCTS spekter za n-tip 4H-SiC Schottky diode. Umetnuto: uvećani dio spektra - D centar. Postavke mjerenja: vjerojatnost emisije:  $50s^{-1}$  konstantni prednapon  $V_R = -10V$ , 365nm LED pobuđujuće svjetlo i duljina pulsa  $t_P = 10ms$ .



Slika 15: Arrhenius graf aktivacijske energije za MCTS mjerenja n-tipa 4H-SiC Schottky diode.

koji bi ukazali na unos novih dubokih nivoa. Parametri reverznog napona, napona pulsa, širine pulsa i perioda ponavljanja pulsa su konstantni potokom mjerenja.

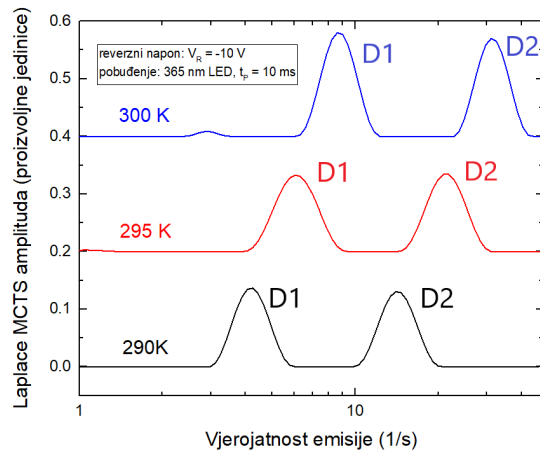
Kako bi dobili nove informacije koje se odnose na manjinske nosioce u n - tipu 4H-SiC Schottky diode, koristit ćemo MCTS tehniku (prikaz spektra na Slici 14). Tijekom mjerenja održavan je konstantan reverzni napon od  $-10V$ , dok su primjenjivani optički pobudni pulsevi s 365 nm LED svjetlom. Slika 14 prikazuje MCTS spekter za n-tip 4H-SiC SBD. Najizraženiji vrh, kojeg sam označila s B, nalazi se na temperaturi oko 170 K. Također uočavam još tri manja vrha na X1, X2 i D vrh na temperaturama otprilike 130 K, 225K i 320 K, respektivno.

Iz Arrhenius grafa (Slika 15) za aktivacijsku energiju, određena je pozicija zamke za manjinske nosioce na energiji 0.17 eV iznad vrha valentne vrpce  $E_V + 0.17 eV$  za B vrh, te  $E_V + 0.64 eV$  za D vrh. Udarni presjek za B vrh iznosi  $4.1 \times 10^{-20} cm^2$ .

Uz ovo, analizirala sam obje zamke na energijama od  $E_V + 0.17 eV$  za B vrh i  $E_V + 0.64 eV$  pomoću Laplace-MCTS mjerenja za tri različite temperature kao što je prikazano na Slici 16. Uočavaju se dobro definirane emisijske linije. Promatrani B i D centar nalikuju na primjesu bora na mjestu silicija ( $B_{Si}$ ) i bora na mjestu ugljika ( $B_C$ ), tim redom. Na Slici 14 primjećuje se za jedan red veličine veća koncentracija  $B_{Si}$  ( $3 \times 10^{14} cm^{-3}$ ) od koncentracije  $B_C$  ( $2 \times 10^{13} cm^{-3}$ ). Tolika koncentracija bora je izrazito velika za jedan nedopirani SiC. Ako se SiC uzgaja u uvjetima koji su bogati ugljikom tijekom kemijske depozicije iz pare (eng. chemical vapor deposition - CVD), inkorporacija bora je veća nego u slučaju Si - bogatih uvjeta [11]. U uvjetima koji su bogati Si, prazna C mjesta su dostupna za ugradnju bora i  $B_C$  (D-centar) dominira, dok su pod C - bogatim uvjetima prazna Si mjesta dostupna za bor pa  $B_{Si}$  (B) dominira. Ovi rezultati jasno pokazuju da je proučavani uzorak SiC nastao u uvjetima bogatim ugljikom C. Kako bi potvrdili izračunate akceptorske levele  $B_{Si}$  i  $B_C$  na h i k mjestima u rešetci koja MCTS ne može riješiti, primijenili smo Laplace-MCTS visoke rezolucije. Laplaceova tehnika visoke rezolucije daje za red veličine veću razlučivost energije. U nedavno objavljenom istraživanju Laplace-MCTS mjerenja za  $B_{Si}$  otkrila su jednu emisijsku liniju u njegovom spektru [10].  $B_{Si}$  signali na h i k mjestima nisu razriješeni i nisam mogla potvrditi izračunate vrijednosti za razinu akceptora za  $B_{Si}$  (k) i  $B_{Si}$  (h). Nasuprot  $B_{Si}$ , uspjela sam dobiti direktan dokaz da D-centar ima dvije komponente, odnosno emisijske linije, koje sam označila sa D1 i D2. Energije aktiviranja rupe procjenjuju se kao  $E_V + 0,47 eV$  i  $E_V + 0,59 eV$  i odgovaraju dubokom akceptoru  $B_C$  koji se nalazi na k i h mjestu u kristalnoj rešetci. Izračunati razmak između  $B_C$  (k) i  $B_C$  (h) je malen, otprilike 100 meV. Razmak između  $B_C$  levela je skoro 5 puta veći od  $B_{Si}$  (k) i  $B_{Si}$  (h) što govori da su leveli usko razmaknuti. To objašnjava zašto kod tog vrha nisam uspjela riješiti Laplace-MCTS mjerenjima jer oni nisu razlučivi do te razine. Izmjerene vrijednosti za  $B_C$  na k i h mjestima niže su od izračunatih vrijednosti, koje su  $E_V + 0,63 eV$  i  $E_V + 0,67 eV$  za  $B_C$  (k) i  $B_C$  (h), respektivno. Mogući razlog tome je šum koji nastaje pri mjerenju. Postojanje šuma potvrđuje mali vrh na temperaturi od 300 K koji je zasigurno artefakt prozročćen šumom. Također, razlog tome može biti i utjecaj serijskog otpora, velika koncentracija B vrha, postojanje dodatnih vrhova koji se "preklapaju" s D vrhom ili neki drugi utjecaji koji mi nisu poznati. X1 i X2 vrhovi nisu bili predmet mog proučavanja pošto oni ne dolaze od točkastih defekata. Vrh X1 koji se nalazi na temperaturi oko 130 K dolazi od linearne promjene kapaciteta u vremenu. Vrh X2 koji se preklapa s B vrhom je artefakt jer tranzijenti kapaciteta nisu eksponencijalni na temperaturama ispod 230 K.

Unatoč raznim ograničenjima u mjerenju, nedovoljne razlučivosti u Laplace-MCTS mjerenju, jasno je da postoje dvije vrste zamke koji dolaze od defekta bora koji se pojavljuje u SiC Schottky diodi. One zamke (defekt





Slika 16: Laplace-MCTS spektar nekoliko temperatura za n-tip 4H-SiC Schottky diode. Postavke mjerenja: reverzni napon  $V_R = -10$  V, pobuđenje 365 nm LED svjetlo, duljina pulsa  $t_P = 10$  ms

bora) koje se nalaze na mjestima gdje bi trebao biti silicij u rešetci su plitki akceptorski nivoi (otprilike se nalaze na  $E_V + 0.2$  eV). Nasuprot tome, zamke koje se nalaze na mjestima ugljika i koje uvode duboke akceptorske nivoe (u ovom slučaju iznad  $E_V + 0.6$  eV) nisu defekti čistog bora, nego njegove primjese; moguće primjese bora i ugljika, no i raznih drugih primjese. Pitanje o kojoj se pri-

mjesi točno radi može biti poticaj za daljnje istraživanje.

#### IV. ZAKLJUČAK

Zbog povoljnih električnih svojstava i s obzirom na moguću primjenu u raznim uređajima, n-tip 4H-SiC je najviše proučavan politip SiC-a. Posljedično, postoji puno više informacija o električnoj aktivnosti većinskih zamki u odnosu na manjinske zamke. Stoga cilj ovog istraživanja je bio proučavanje zamki manjinskih nosioca u rastu n-tipa 4H-SiC materijala. Primjenila sam tehnike tranzijentne spektroskopije, DLTS i MCTS, te Laplace-MCTS tehniku. Pokazano je da postoje dvije vrste zamki u 4H-SiC Schottky diodi. Defekti čistog bora koji se nalaze na mjestima silicija u kristalnoj rešetci predstavljaju plitke akceptorske nivoe ( $E_V + 0.17$  eV), dok se njegove primjese (vjerojatno primjesa bora i ugljika) nalaze na mjestima ugljika i uvode duboke akceptorske nivoe ( $E_V + 0.64$  eV). Poznavanje svojstava defekata prisutnih u ozračenom i neozračenom 4H-SiC materijalu korisno je za povećanje otpornosti na zračenje i efikasnost detektora te za budući razvoj drugih električkih komponenti napravljenih od 4H-SiC. Daljnja mjerenja i naprednija analiza potrebni su za precizniju karakterizaciju zamki manjinskih nosioca što će biti, nadam se, smjer mog daljnjeg istraživanja.

- 
- <sup>1</sup> Casady J.B.; Johnson R.W.; Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications. *Solid State Electronics* **1996**, *39*, 1409-1422.
  - <sup>2</sup> Sellina P.J.; Vaitkus J.; New materials for radiation hard semiconductor detectors. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **2006**, *557* 479-489.
  - <sup>3</sup> Gnell F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3rd edition, John Wiley Sons, **2000**.
  - <sup>4</sup> Greulich-Weber S. EPR and ENDOR Investigations of Shallow Impurities in SiC Polytypes. *Phys. Status Solidi A*, **1997**, *162*, 95-151.
  - <sup>5</sup> Hemmingsson, C.G.; Son, N.T.; Ellison, A.; Zhang, J.; Janzén, E. Negative-U centers in 4H silicon carbide. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R10119.
  - <sup>6</sup> Capan, I.; Brodar, T.; Pastuovic, Z.; Rainer, S.; Takeshi, O.; Shin-ichiro, S.; Takahiro, M.; Luka, S.; Vladimir, R.; José, C.; et al. Double negatively charged carbon vacancy at the h- and k-sites in 4H-SiC: Combined Laplace-DLTS and DFT study. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 161597.
  - <sup>7</sup> Son, N.T.; Trinh, X.T.; Løvlie, L.S.; Svensson, B.G.; Kawahara, K.; Suda, J.; Kimoto, T.; Umeda, T.; Isoya, J.; Ohshima, T.; et al. Negative-U System of Carbon Vacancy in 4H-SiC. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 187603.
  - <sup>8</sup> Kimoto T.; Danno K.; Suda J. Lifetime-killing defects in 4H-SiC epilayers and lifetime control by low-energy electron irradiation. *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 1327-1336.
  - <sup>9</sup> Klein P.B.; Shanabrook B.V.; Huh S.W.; Polyakov A.Y.; Skowronski M.; Sumakeris J.J.; O'Loughlin M.J. Lifetime-limiting defects in n-4H-SiC epilayers. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 052100.
  - <sup>10</sup> Capan, I.; Yamazaki, Y.; Oki, Y.; Brodar, T.; Makino, T.; Ohshima, T. Minority Carrier Trap in n-Type 4H-SiC Schottky Barrier Diodes. *Crystals* **2019**, *9*, 328.
  - <sup>11</sup> Deak P.; Aradi B.; Gali A.; Gerstmann U. *Phys. Stat. Sol. B* **2003**, *235* 139-145.
  - <sup>12</sup> Schroder, D.K. *Semiconductor material and device characterization*, 3rd ed. New Jersey: John Wiley Sons, Inc., **2006**.
  - <sup>13</sup> Racko J.; Pechaček J.; Mikolašek M.; Benko P.; Grmanova A.; Harmatha L.; Breza J. Trap-Assisted Tunneling in the Schottky Barrier. *Radioengineering* **2013**, *22*, 240-244.
  - <sup>14</sup> Andersen O.; Dobaczewski L.; Peaker A.R.; Bonde Nielsen K.; Hourahine B.; Jones R.; Briddon P.R.; Oberg S. Piezospectroscopic analysis of the hydrogen-carbon complexes in silicon. *Physica B* **2001**, *308-310*, 139-142.

- <sup>15</sup> Lang D.V.; Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 3023.
- <sup>16</sup> Hamilton, B.; Peaker, A.R.; Wight, D.R. Deep-state-controlled minority-carrier lifetime in n-type gallium phosphide. *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 6373–6385.