



2282



Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

mgr Michał Kozubal

**Wpływ zawartości płytkich domieszek na właściwości
i koncentrację głębokich centrów defektowych w monokryształach SiC**

Rozprawa doktorska

Promotor:
Prof. nzw. dr hab. inż. Paweł Kamiński

Warszawa 2011 r.

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
(projekt badawczy nr 0421/B/T02/2009/37 – PROMOTORSKI p.t.:
*„Wpływ zawartości płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów
defektowych w monokryształach SiC”*

Streszczenie

Wykazano istnienie wpływu koncentracji azotu na koncentrację głębokich centrów defektowych $Z1$ i $Z2$ w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymanywanych metodą PVT. Pokazano, że centra $Z1$ są kompleksami złożonymi z pojedynczych atomów azotu i międzywęzłowych atomów węgla, zaś centra $Z2$ oraz głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,69 eV są kompleksami powstającymi z udziałem dwóch atomów azotu, zlokalizowanych odpowiednio w węzłach h , k_1 i h , k_2 , oraz międzywęzłowych atomów węgla. Stwierdzono, że głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,38 eV, 0,50 eV i 0,52 eV związane są odpowiednio z lukami węglowymi (V_C), aglomeratami złożonymi z dwóch międzywęzłowych atomów węgla ($(C_i)_2$) i lukami krzemowymi (V_{Si}). Potwierdzono istnienie wpływu koncentracji azotu na koncentrację głębokich centrów defektowych $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Pokazano, że mechanizmem determinującym ten wpływ jest zależność energii tworzenia tych centrów od położenia poziomu Fermiego w materiale podczas procesu wzrostu. Przedstawiono model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z kompleksami złożonymi z luk węglowych i krzemowych, $V_C^h V_{Si}^k$ i $V_C^k V_{Si}^h$, zlokalizowanych w węzłach sieci krystalicznej 4H-SiC o różnej symetrii. Stwierdzono, że powstające w wyniku napromieniowania elektronami głębokie pułapki elektronowe, charakteryzujące się energią aktywacji 0,71 eV, 0,78 eV, 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV, mogą być identyfikowane odpowiednio z następującymi defektami punktowymi: kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów azotu i aglomeratów międzywęzłowych atomów węgla ($(N, C_i)_2$), kompleksami złożonymi z luk węglowych i defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu ($V_C C_{Si}$), lukami węglowymi (V_C), aglomeratami międzywęzłowych atomów węgla ($(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$) i międzywęzłowymi atomami krzemu (Si_i).

Abstract

Effect of shallow impurities on the properties and concentrations of deep-level defect centres in SiC

The effect of the nitrogen concentration on the concentrations of deep-level defect centres $Z1$ and $Z2$ in 6H-SiC bulk single crystals obtained by PVT method has been found. The $Z1$ centre is shown to be the complex involving a single nitrogen atom and a carbon interstitial. The $Z2$ centre and the 0.69-eV electron trap are shown to be complexes involving two nitrogen atoms, localized, respectively, in h , k_1 and h , k_2 lattice sites, and a carbon interstitial. It is found that deep electron traps with activation energies of 0.38, 0.50 and 0.52 eV are related to a carbon vacancy (V_C), dicarbon interstitials ($(C_i)_2$) and a silicon vacancy, respectively. The effect of the nitrogen concentration on the $Z_{1/2}$ deep-level centre concentration in epitaxial 4H-SiC has been confirmed. This effect is shown to be related to the dependence of the Fermi level position in the material during the epitaxial growth on the nitrogen concentration, determining the net donor concentration. A model for the $Z_{1/2}$ centre atomic configuration is presented. According to this model, the centre is attributed to the two divacancies, $V_C^h V_{Si}^k$ and $V_C^k V_{Si}^h$, involving a carbon and a silicon vacancy located in the 4H-SiC lattice sites of different symmetry. The deep electron traps with activation energies 0.71, 0.78, 1.04, 1.33 and 1.65 eV, formed due to electron irradiation, are found to be related to the complex involving a nitrogen atom and a carbon diinterstitial ($(N, C_i)_2$), the complex composed of a carbon vacancy and a carbon antisite ($V_C C_{Si}$), the carbon vacancy (V_C), agglomerates of carbon interstitials: $(C_i)_2$ or $(C_i)_3$ and the silicon interstitial (Si_i), respectively.

1. Wprowadzenie.....	5
2. Właściwości monokryształów 6H-SiC i 4H-SiC	13
2.1. Struktura krystaliczna.....	14
2.2 Właściwości elektryczne	16
3. Otrzymywanie objętościowych monokryształów 6H-SiC	20
3.1. Proces monokryształizacji.....	21
3.2. Wprowadzanie płytkich domieszek w procesie monokryształizacji.....	24
4. Centra defektowe w objętościowych monokryształach 6H-SiC	26
4.1. Wzrostowe centra defektowe.....	27
4.2. Zastosowanie napromieniowania elektronami do identyfikacji centrów defektowych	30
5. Wpływ płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC	35
6. Osadzanie warstw epitaksjalnych 4H-SiC	38
6.1. Opis procesu epitaksji.....	38
6.2. Wprowadzanie płytkich domieszek w procesie wzrostu.....	41
7. Centra defektowe w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC	42
7.1. Centra defektowe obserwowane bezpośrednio po procesie wzrostu.....	42
7.2. Centra defektowe wprowadzane wskutek napromieniowania elektronami	48
8. Wpływ płytkich domieszek na właściwości i koncentrację centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC.....	54
9. Tezy rozprawy.....	57
10. Metodyka badań.....	59
10.1. Przygotowanie próbek	59
10.2. Określenie zawartości płytkich domieszek	60
10.3. Określenie właściwości i koncentracji głębokich centrów defektowych	63
11. Badanie wpływu koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC.....	67
11.1. Koncentracja płytkich donorów	68
11.2. Wzrostowe centra defektowe.....	74
11.3. Wpływ koncentracji azotu na koncentrację wzrostowych centrów defektowych	81
11.4. Wpływ napromieniowania elektronami na właściwości i koncentrację centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC	86
12. Badanie wpływu koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC	92
12.1. Głębokie centra defektowe bezpośrednio po procesie osadzania	92
12.2. Zastosowanie napromieniowania elektronami do identyfikacji centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC	103
13. Wnioski.....	114
Literatura	118

1. Wprowadzenie

Węgiel krzemu (SiC) jest ważnym materiałem dla rozwoju elektroniki. Spośród ponad 200 politypów monokryształów SiC, do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych najszerzej stosowane są monokryształy o strukturze krystalicznej 6H i 4H. Monokryształy objętościowe 6H-SiC, wytwarzane najczęściej metodą transportu fizycznego z fazy gazowej (PVT – Physical Vapour Transport), stosowane są głównie jako materiał podłożowy na którym osadzone są warstwy epitaksjalne, będące materiałem obszaru czynnego przyrządów. W szczególności na podłożach 6H-SiC osadzone są warstwy epitaksjalne GaN dla zastosowań w przyrządach optoelektronicznych lub do wytwarzania monolitycznych, mikrofalowych układów scalonych (MMICs – Microwave Monolithic Integrated Circuits). Warstwy epitaksjalne 4H-SiC są obecnie szeroko wykorzystywane jako materiał obszaru czynnego przyrządów półprzewodnikowych pracujących w zakresie dużych mocy, wielkich częstotliwości oraz w wysokich temperaturach. Przyrządy te znajdują zastosowanie w energetyce, w szerokopasmowych sieciach telekomunikacyjnych i w technice wojskowej.

Parametrem materiałowym, ważnym z punktu widzenia zastosowań, jest rezystywność monokryształów 6H-SiC i 4H-SiC. Warto dodać, że monokryształy te charakteryzują się szeroką przerwą energetyczną ($E_g \geq 3\text{eV}$ w temperaturze 300 K) i ich rezystywność może zmieniać się w zakresie trzynastu rzędów wielkości od $10^{-3} \Omega\text{cm}$ do $10^{10} \Omega\text{cm}$. Materiał półizolujący, o bardzo wysokiej rezystywności, stosowany jest głównie do wytwarzania mikrofalowych przyrządów dyskretnych i układów scalonych. Z drugiej strony, dla wielu zastosowań korzystny jest materiał typu *n* o niskiej rezystywności. W celu uzyskania niskiej rezystywności i przewodnictwa elektronowego monokryształy 6H-SiC i 4H-SiC domieszkowane są azotem w procesie wzrostu. Azot w monokryształach SiC jest płytką domieszką donorową, której atomy wbudowują się w węzły sieci krystalicznej zajmowane przez atomy węgla.

Wprowadzanie atomów azotu może jednak wpływać na właściwości i koncentrację innych defektów punktowych w monokryształach SiC. Wpływ ten nie był dotychczas szeroko badany i jego mechanizm nie został określony. Należy dodać, że domieszkowaniu azotem, którego atomy są źródłem elektronów jako większościowych nośników ładunku, może powodować istotne zmiany koncentracji i stanu ładunkowego rodzimych defektów punktowych, charakteryzujących się głębokimi poziomami w przerwie energetycznej. W szczególności zwiększeniu koncentracji atomów azotu w materiale może towarzyszyć zmiana położenia poziomu Fermiego, powstawanie kompleksów z udziałem atomów azotu i defektów

rodzimej, zmiana energii tworzenia defektów rodzimej spowodowana zmianą położenia poziomu Fermiego oraz reakcja wymiany pomiędzy atomami azotu i defektami rodzimymi.

Celem badań przeprowadzonych w ramach rozprawy było określenie mechanizmu wpływu zwiększonej koncentracji azotu na właściwości i koncentrację defektów punktowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymywanych metodą PVT oraz w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC osadzanych w wyniku reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej (metoda CVD – Chemical Vapour Deposition). Warto podkreślić, że ze względu na różne warunki technologiczne procesu wzrostu mogą być różne właściwości oraz konfiguracja atomowa defektów punktowych w monokryształach 6H-SiC i w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Objętościowe monokryształy 6H-SiC otrzymywane są w temperaturach powyżej 2200 °C, zaś proces wzrostu może trwać nawet 336 h. Warunki technologiczne sprzyjają zatem migracji zarówno atomów azotu, jak i defektów rodzimej, a także zachodzeniu reakcji między tymi defektami w wyniku których mogą powstawać stabilne termicznie kompleksy. Warstwy epitaksjalne 4H-SiC osadzone są w temperaturze ~1600 °C z szybkością (5-10) μm/h, zaś czas procesu wzrostu wynosi ~2 h. Tak więc, niższa temperatura i znacznie krótszy czas trwania procesu w dużym stopniu ograniczają migrację defektów i tworzenie się kompleksów. Istotnym czynnikiem wpływającym na powstawanie defektów rodzimej jest również niestechiometryczność fazy gazowej. W przypadku wzrostu monokryształów 6H-SiC metodą PVT kontrola stechiometryczności jest trudna i może być realizowana poprzez odpowiedni dobór składu materiału źródłowego. Podczas wzrostu warstw epitaksjalnych 4H-SiC kontrola stechiometryczności realizowana jest poprzez odpowiedni dobór parametru C/Si zależnego od szybkości przepływu reagentów.

Głównym narzędziem badawczym była niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa głębokich poziomów (DLTS – Deep Level Transient Spectroscopy). Metodą tą defekty charakteryzowane poprzez wyznaczenie temperaturowych zależności szybkości nośników ładunku, na podstawie których określana jest energia aktywacji i przekrój czynny na wychwytywanie nośników. Należy dodać, że metoda DLTS umożliwia wykrywanie i charakteryzowanie głębokich pułapek, lecz nie pozwala na określenie konfiguracji atomowej defektów, z którymi te pułapki są związane. Dużą zaletą metody DLTS jest również możliwość określania koncentracji defektów. W niniejszej rozprawie badania skupiały się zatem na określeniu zależności pomiędzy koncentracją azotu a koncentracją głębokich pułapek elektronowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC i warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych oraz dostępnych danych literaturowych zaproponowano konfigurację atomową defektów punktowych, powstających pod wpływem

zwiększonej koncentracji azotu w tych monokryształach. W celu lepszego zidentyfikowania punktowych defektów rodzimych biorących udział w powstawaniu głębokich pułapek, wybrane próbki monokryształów objętościowych 6H-SiC oraz warstw epitaksjalnych 4H-SiC poddano napromieniowaniu dawką elektronów rzędu 10^{17} cm^{-2} . Energia bombardujących elektronów wynosiła 0,3 MeV, 0,7 MeV i 1,5 MeV. Wykorzystano fakt, że przy energii elektronów $\sim 0,3 \text{ MeV}$ pary Frenkla tworzą się głównie w podsieci węgla i dominującymi defektami punktowymi, na które mogą oddziaływać defekty istniejące w materiale przed napromieniowaniem są luki węglowe i międzywęzłowe atomy węgla.

Rozprawa obejmuje 13 rozdziałów, wraz z wprowadzeniem i wnioskami, i składa się z trzech głównych części. W części pierwszej (rozdziały 2-8) przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat właściwości, otrzymywania oraz domieszkowania monokryształów SiC o strukturze 6H i 4H, a także omówiono uzyskane dotychczas wyniki badań głębokich pułapek w tych monokryształach ze szczególnym uwzględnieniem problemu wpływu zawartości atomów azotu na koncentracje wykrytych centrów defektowych. W drugiej części (rozdziały 9-10) sformułowano tezy rozprawy oraz opisano metodykę badań zastosowaną w celu ich udowodnienia. W części trzeciej (rozdziały 11-13) przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych przez autora rozprawy oraz wnioski końcowe. Spis literatury zawiera ponad 100 pozycji w większości z lat 2000-2010.

W szczególności w rozdziale drugim pokazano temperaturowe zależności szerokości przerwy energetycznej dla 6H-SiC i 4H-SiC. Omówiono strukturę krystaliczną tych kryształów oraz ich właściwości elektryczne. Pokazano, że w komórce elementarnej sieci krystalicznej 6H-SiC można wyróżnić trzy rodzaje węzłów charakteryzujących się różną symetrią ułożenia sąsiadujących atomów: węzły w otoczeniu o symetrii heksagonalnej (h) oraz dwa rodzaje węzłów (k_1) i (k_2) znajdujące się w otoczeniu o symetrii quasi-kubicznej. W sieci krystalicznej 4H-SiC są dwa rodzaje węzłów: węzły w otoczeniu o symetrii heksagonalnej (h) oraz węzły w otoczeniu o symetrii quasi-kubicznej (k). Należy dodać, że centra defektowe zlokalizowane w różnego rodzaju węzłach charakteryzują się różną energią aktywacji. Określonym centrom defektowym w monokryształach 6H-SiC odpowiadają zatem trzy wartości energii aktywacji dla poszczególnych węzłów h , k_1 i k_2 , zaś w monokryształach 4H-SiC centra defektowe charakteryzowane są dwiema wartościami energii aktywacji odpowiednio dla węzłów h i k .

W rozdziale trzecim opisano proces otrzymywania objętościowych monokryształów 6H-SiC metodą PVT. Omówiono diagram fazowy układu Si – C oraz reakcje chemiczne zachodzące podczas procesu monokrystalizacji. Omówiono również wpływ warunków

technologicznych na zależny od ciśnień cząstkowych Si, Si₂C i SiC₂ parametr *C/Si* determinujący stechiometryczność fazy gazowej. Opisano także sposób domieszkowania azotem monokryształów 6H-SiC podczas procesu wzrostu.

W rozdziale czwartym zawarto omówienie dostępnych w literaturze wyników badań centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC. Przedstawiono parametry głębokich pułapek elektronowych i dziurowych występujących w monokryształach 6H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu, a także pułapek obserwowanych po napromieniowaniu elektronami. Pokazano, że charakterystycznymi dla monokryształów 6H-SiC pułapkami elektronowymi, powstającymi zarówno w procesie wzrostu, jak i w wyniku napromieniowania elektronami są centra *Z1* i *Z2* o energii aktywacji wynoszącej odpowiednio 0,62 eV i 0,64 eV. Stwierdzono, że centra te mogą być kompleksami powstającymi z udziałem defektów rodzimych, a w szczególności luk krzemowych lub międzywęzłowych atomów węgla.

Rozdział piąty zawiera omówienie opublikowanych dotychczas wyników badań wpływu płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC. Wykazano, że brak jest wyników eksperymentalnych dotyczących wpływu domieszkowania azotem na koncentrację głębokich pułapek elektronowych w tych monokryształach. Z drugiej strony prace teoretyczne wskazują, że atomy azotu mogą tworzyć z defektami rodzimymi stabilne termicznie kompleksy.

W rozdziale szóstym opisano proces osadzania warstw epitaksjalnych 4H-SiC metodą CVD. Podkreślono, że jednym z głównych parametrów technologicznych, determinującym zarówno morfologię powierzchni warstw, jak i ich stechiometryczność, jest parametr *C/Si* określający stosunek ilości atomów węgla do ilości atomów krzemu w facie gazowej podczas wzrostu epitaksjalnego. Opisano również sposób wprowadzania płytkich domieszek, a w szczególności atomów azotu, do warstw epitaksjalnych.

W rozdziale siódmym omówiono dostępne w literaturze wyniki badań głębokich pułapek w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Podano parametry pułapek obserwowanych bezpośrednio po procesie wzrostu oraz omówiono wpływ parametru *C/Si* na koncentrację tych pułapek. Rozdział ten zawiera również analizę wpływu warunków napromieniowania elektronami na koncentrację znanych pułapek a w szczególności na koncentrację centrów *Z_{1/2}* i *EH_{6/7}*, charakteryzujących się energią aktywacji wynoszącą odpowiednio ~0,65 eV i ~1,6 eV. Pokazano, że koncentracja centrów *Z_{1/2}* silnie wzrasta po napromieniowaniu warstw 4H-

SiC elektronami o energii 0,3 MeV. Przyrost koncentracji tych centrów po napromieniowaniu zależy także od wartości parametru C/Si , przy której osadzone są warstwy epitaksjalne.

Rozdział ósmy zawiera omówienie wpływu płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC, dokonane na podstawie dostępnych danych literaturowych. Stwierdzono, że wpływ koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych, powstających w tych warstwach, zarówno w procesie wzrostu, jak i wskutek napromieniowania elektronami, nie został dotychczas zbadany. W szczególności nie został określony mechanizm wpływu niestechiometryczności warstw, określonej poprzez wartość parametru C/Si , oraz mechanizm wpływu koncentracji azotu na powstawanie centrów $Z_{1/2}$.

W rozdziale dziewiątym sformułowano główne tezy rozprawy:

1. Istnieje wpływ koncentracji atomów azotu na koncentrację głębokich pułapek elektronowych występujących w objętościowych monokryształach 6H-SiC, a w szczególności na koncentrację głębokich pułapek znanych jako centra $Z1$ i $Z2$.
2. Centra $Z1$ i $Z2$ obserwowane w objętościowych monokryształach 6H-SiC mogą być związane z kompleksami złożonymi z atomów azotu i defektów rodzimych, a w szczególności z kompleksami powstającymi z udziałem luk krzemowych lub międzywęzłowych atomów węgla.
3. Istnieje wpływ koncentracji atomów azotu na koncentrację głębokich pułapek elektronowych $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC.
4. Centra $Z_{1/2}$ nie są kompleksami zawierającymi atomy azotu, lecz kompleksami złożonymi wyłącznie z punktowych defektów rodzimych. Zwiększenie koncentracji atomów azotu w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC powoduje obniżenie energii tworzenia tych centrów.

W rozdziale dziesiątym opisano metodykę badań zastosowaną w celu udowodnienia przyjętych w rozprawie tez. Podano sposób przygotowania próbek oraz sposób określenia płytkich domieszek. Opisano system pomiarowy zastosowany do badania głębokich centrów defektowych metodą DLTS, a także warunki pomiaru oraz sposób wyznaczania parametrów i koncentracji głębokich centrów defektowych. Przedstawiono również warunki napromieniowania elektronami wykorzystanego do kontrolowanego wprowadzania punktowych defektów rodzimych w celu identyfikacji głębokich pułapek elektronowych obserwowanych metodą DLTS.

Rozdział jedenasty zawiera wyniki badań własnych autora dotyczących wpływu koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych w

objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymywanych metodą PVT. Wykazano istnienie wpływu koncentracji azotu na koncentrację głębokich centrów defektowych $Z1$ i $Z2$. Pokazano, że centra te występują głównie w monokryształach z nadmiarem atomów węgla i mechanizmem determinującym ten wpływ jest tworzenie się kompleksów atomów azotu i defektów rodzimych podczas wzrostu kryształów. W oparciu o wyniki badań centrów defektowych w monokryształach 6H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu oraz po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV ustalono, że centra $Z1$ są kompleksami złożonymi z pojedynczych atomów azotu i międzywęzłowych atomów węgla, zaś centra $Z2$ są kompleksami powstającymi z udziałem dwóch atomów azotu, zlokalizowanych w węzłach h i k_1 , i międzywęzłowych atomów węgla. Stwierdzono ponadto, że głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,69 eV są kompleksami złożonymi z dwóch atomów azotu, zlokalizowanych w węzłach h i k_2 , i międzywęzłowych atomów węgla. W oparciu o wyniki badań centrów defektowych w monokryształach 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu bezpośrednio po procesie wzrostu oraz po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV, 0,7 MeV i 1,5 MeV ustalono, że głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,38 eV, 0,50 eV i 0,52 eV związane są odpowiednio z lukami węglowymi (V_C), z aglomeratami złożonymi z dwóch międzywęzłowych atomów węgla ($(C_i)_2$) i z lukami krzemowymi (V_{Si}).

W rozdziale dwunastym przedstawiono wyniki badań własnych autora dotyczących wpływu koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Określono zależność pomiędzy efektywną koncentracją donorów a koncentracją głębokich pułapek elektronowych $Z_{1/2}$ charakteryzujących się energią aktywacji 0,63 eV. Potwierdzono istnienie wpływu koncentracji azotu na koncentrację głębokich centrów defektowych $Z_{1/2}$. Pokazano, że mechanizmem determinującym ten wpływ jest zależność energii tworzenia tych centrów od położenia poziomu Fermiego w materiale podczas procesu wzrostu. W oparciu o wyniki badań koncentracji centrów $Z_{1/2}$ dla warstwy epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy różnych wartościach parametru C/Si , równych 1,55 i 1,8, oraz o dostępne w literaturze wyniki uzyskane za pomocą teorii funkcjonu gęstości przedstawiono model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z kompleksami złożonymi z luk węglowych i krzemowych, $V_C^h V_{Si}^k$ i $V_C^k V_{Si}^h$, zlokalizowanych w węzłach sieci krystalicznej 4H-SiC o różnej symetrii. Model ten potwierdzony został eksperymentalnie w oparciu o uzyskane zależności koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od warunków napromieniowania elektronami. Stwierdzono ponadto, że powstające w wyniku napromieniowania głębokie pułapki elektronowe, charakteryzujące się energią aktywacji 0,71 eV, 0,78 eV, 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV, mogą być identyfikowane odpowiednio z następującymi defektami punktowymi:

kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów azotu i aglomeratów międzywęzłowych atomów węgla ($(N_iC_i)_2$), kompleksami złożonymi z luk węglowych i defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu ($V_C C_{Si}$), lukami węglowymi (V_C), aglomeratami międzywęzłowych atomów węgla ($(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$) i międzywęzłowymi atomami krzemu (Si_i).

Wyniki przedstawione w rozprawie uzyskane zostały częściowo w ramach projektu zamawianego PBZ-MEiN-6/2/2006 pt.: *Opracowanie procesów technologicznych monokryształizacji podłoży z węglika krzemu*, realizowanego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w latach 2006-2009. Ponadto część prac badawczych autora wykonana została w latach 2009-2011 w ramach projektu promotorskiego nr 0421/B/T02/2009/37 pt.: *Wpływ zawartości płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w monokryształach SiC*, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Niniejsza rozprawa powstała dzięki pomocy i życzliwości wielu osób, którym pragnę serdecznie podziękować.

Szczególnie dziękuję promotorowi, Panu prof. nzw. dr. hab. inż. Pawłowi Kamińskiemu za wprowadzenie mnie w zagadnienia dotyczące badania zlokalizowanych stanów elektronowych w półprzewodnikach oraz za poświęcony czas, opiekę naukową, cenne dyskusje i wiele krytycznych uwag w trakcie pracy nad rozprawą.

Serdecznie dziękuję również Panu dr. Zygmuntowi Łuczyńskiemu, Dyrektorowi Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, za zainteresowanie rozprawą i okazaną życzliwość.

Składam serdeczne podziękowanie Panu dr. Jerzemu Sarneckiemu, Kierownikowi Zakładu Epitaksji ITME, za stymulujące uwagi oraz dużą życzliwą i wszechstronną pomoc okazaną w trakcie realizacji pracy.

Dziękuję również Panu dr. hab. inż. Michałowi Pawłowskiemu za stymulujące dyskusje, cenne rady i życzliwość.

Podziękowania kieruję również do Pana dr. inż. Romana Kozłowskiego za okazaną pomoc w modernizacji systemu pomiarowego, a także za cenne rady i dobrą współpracę podczas wykonywanych przeze mnie badań.

Serdecznie dziękuję Pani mgr inż. Kindze Kościewicz za cenne dyskusje na temat technologii osadzania warstw epitaksjalnych 4H-SiC i przygotowanie warstw o założonych właściwościach.

Dziękuję również Panu dr. hab. Krzysztofowi Graszcy za zainteresowanie rozprawą oraz pomoc umożliwiającą zaprezentowanie wyników badań na szerokim forum międzynarodowym.

Składam serdeczne podziękowanie Pani dr Katarzynie Rackiej-Dzietko za cenne dyskusje dotyczące mechanizmów fizycznych determinujących proces wzrostu objętościowych monokryształów 6H-SiC oraz Panu mgr inż. Emilowi Tymickiemu za współpracę w zakresie doboru próbek monokryształów 6H-SiC otrzymanych metodą PVT.

Dziękuję mojej żonie Annie za, ogromną cierpliwość i wyrozumiałość okazaną podczas pracy nad rozprawą, a także za wspieranie mnie w dążeniu do jej ukończenia.

2. Właściwości monokryształów 6H-SiC i 4H-SiC

Monokrystaliczny węgiel krzemu jest materiałem półprzewodnikowym o szerokiej przerwie energetycznej wynoszącej ponad 3 eV. Materiał ten wyróżnia się spośród innych materiałów półprzewodnikowych swoimi parametrami co czyni go materiałem atrakcyjnym do zastosowań w przyrządach półprzewodnikowych pracujących w ekstremalnych warunkach środowiskowych, takich jak wysokie temperatury, pole promieniowania jonizującego czy działanie czynników chemicznych. Nowa generacja przyrządów wytworzonych na bazie węgla krzemu umożliwia także pracę w zakresie wysokich częstotliwości i dużych mocy co sprawia, że potencjalnie materiał ten może znaleźć zastosowanie w nowych technologiach telekomunikacyjnych, w energetyce oraz w technologiach wojskowych [Gre95]. W tabeli 2.1 przedstawiono najważniejsze parametry fizyczne 4H-SiC i 6H-SiC oraz, dla porównania, Si i diamentu.

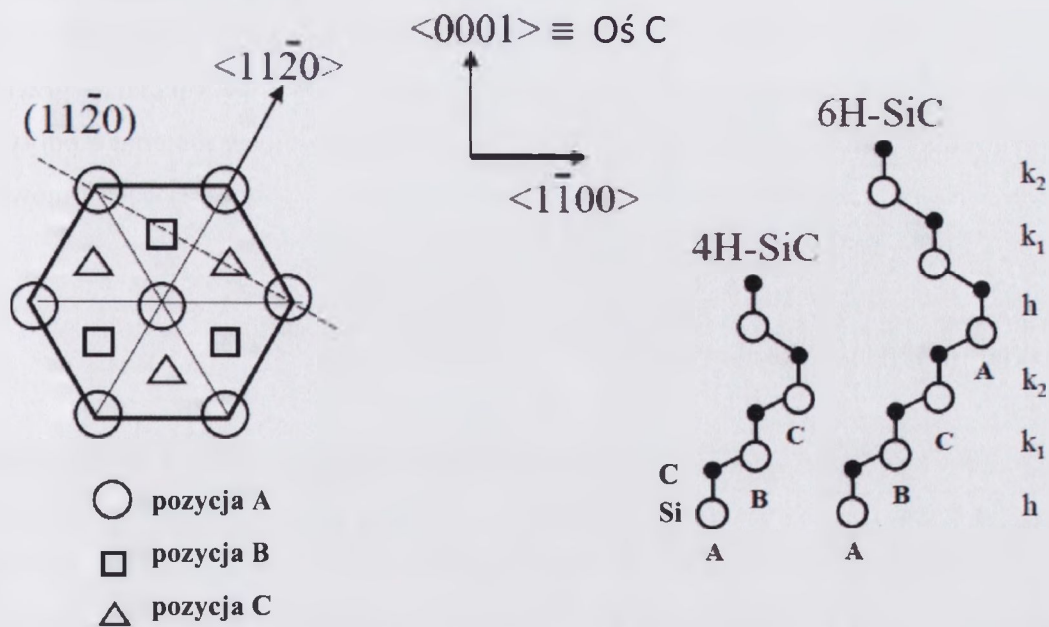
Tabela 2.1: Porównanie najważniejszych parametrów fizycznych Si, 4H-SiC, 6H-SiC i diamentu [Zol05, Cho04, Gol01].

Parametr	Si	4H-SiC	6H-SiC	Diament
szerokość przerwy energetycznej [eV] (300 K)	1,11	3,23	3,0	5,45
stała sieci [Å] (300 K)	5,43	a = 3,08 b = 10,08	a = 3,08 b = 15,12	3,57
temperatura przejścia fazowego [°C]	1410 (topnienie)	2800 (sublimacja)	2800 (sublimacja)	1500 (grafityzacja)
ruchliwość elektronów [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] (300 K)	1400	900	400	2200
ruchliwość dziur [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] (300 K)	600	115	100	1600
przewodność cieplna [W cm ⁻¹ K ⁻¹]	1,5	3,7	4,9	22
względna przenikalność elektryczna	11,8	9,66	9,66	5,5
natężenie pola przebicia [x10 ⁶ V cm ⁻¹]	0,3	3-5	3-5	10
gęstość [g cm ⁻³]	2,33	3,21	3,21	3,52
liczba atomów [x10 ²² cm ⁻³]	4,99	9,64	9,64	17,63

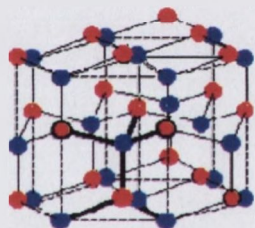
Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli przerwa energetyczna SiC o politypie 4H jest nieznacznie większa niż przerwa energetyczna 6H-SiC. Węglík krzemu posiada bardzo wysoką temperaturę przejścia fazowego, co oznacza, że w wysokich temperaturach, w których półprzewodniki o podobnych parametrach tracą swoje właściwości, SiC jest stabilny. Niewątpliwą zaletą SiC jest bardzo dobra przewodność cieplna w porównaniu z szeroko stosowanym Si. W szczególności 6H-SiC, z uwagi na jego lepszą niż dla politypu 4H przewodność cieplną, wykorzystywany jest jako podłoże do epitaksjalnego wzrostu warstw azotku galu (GaN). Dodatkową zaletą SiC jako podłoża dla GaN jest jego stała sieci, która jest bardzo zbliżona do stałej sieci GaN. Z kolei ruchliwość elektronów 4H-SiC jest ponad dwukrotnie wyższa niż w 6H-SiC, natomiast koncentracja samoistna dla 4H-SiC w temperaturze pokojowej wynosi około $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$, a dla 6H-SiC około 6×10^{-5} . Z tego względu polityp 4H jest częściej wykorzystywany jako materiał do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych. Następną zaletą SiC jest jego odporność na przebicie, która umożliwia budowę przyrządów mogących pracować przy dużych napięciach. Ze względu na skośną przerwę energetyczną materiał ten nie umożliwia uzyskania wydajnego świecenia w zakresie światła widzialnego.

2.1. Struktura krystaliczna

Węglík krzemu występuje w ponad 230 odmianach politypowych [Har95]. Odmiany te różnią się symetrią komórki elementarnej oraz liczbą płaszczyzn krystalograficznych zachowujących periodyczność ułożenia. Politypami, które znalazły dotychczas praktyczne zastosowanie w technologii przyrządów półprzewodnikowych są 6H-SiC i 4H-SiC. Oba omawiane politypy krystalizują w strukturze wurcytu, który posiada symetrię heksagonalną. Na Rys. 2.1.1 przedstawiono schematyczne rysunki struktury krystalograficznej dla politypu 6H i 4H. Na Rys. 2.1.2 zilustrowano fragment heksagonalnej struktury krystalicznej SiC.



Rys. 2.1.1. Schemat struktury krystalograficznej politypu 4H i 6H-SiC [Zol05]



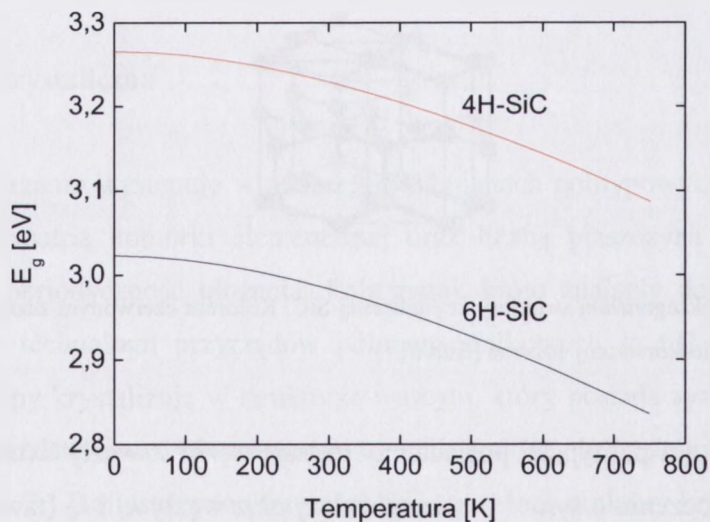
Rys. 2.1.2. Fragment heksagonalnej struktury krystalicznej SiC. Kolorem czerwonym zaznaczono atomy węgla natomiast kolorem niebieskim atomy krzemu [Rur03].

Jak wynika z Rys. 2.1.1 polityp 6H posiada trzy rodzaje węzłów: węzły h (tzw. heksagonalne) znajdujące się w otoczeniu o symetrii heksagonalnej oraz węzły k_1 i k_2 (tzw. quasi-kubiczne) znajdujące się w otoczeniu o symetrii kubicznej, różniącym się ułożeniem atomów w drugiej strefie koordynacyjnej. W przypadku politypu 4H, którego struktura krystalograficzna jest nieco mniej złożona, poza węzłami h występuje tylko jeden rodzaj węzłów k . Z powyższej analizy wynika, że w przypadku politypu 6H należy rozważać trzy nierównoważne węzły sieci, natomiast w przypadku politypu 4H – dwa nierównoważne węzły sieci. Wiązania między atomami SiC mają charakter kowalencyjny a ich tetraedryczne promienie atomowe dla C i Si wynoszą odpowiednio 0,77 Å i 1,17 Å.

Polityp 6H wykorzystywany jest głównie jako zarodek do wytwarzania kryształów objętościowych metodą PVT oraz jako podłoże do wzrostu warstw epitaksjalnych. Uzyskany metodą epitaksji polityp 4H jest wykorzystywany do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych. W niniejszej pracy wykorzystano objętościowy materiał o politypie 6H oraz warstwy epitaksjalne o politypie 4H, których metody otrzymywania będą omówione w dalszych rozdziałach.

2.2 Właściwości elektryczne

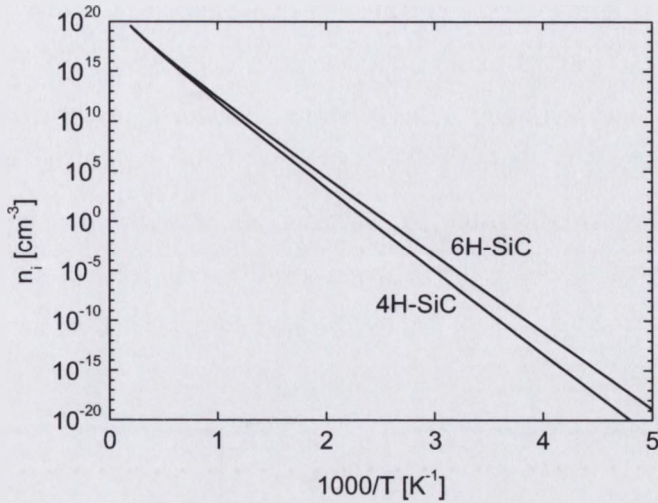
Ze względu na skomplikowaną strukturę krystalograficzną 6H i 4H-SiC posiadają bardzo złożoną strukturę pasmową. Szerokość przerwy energetycznej 6H-SiC w temperaturze pokojowej wynosi $E_g = 3,0$ eV natomiast 4H-SiC, $E_g = 3,23$ eV. Szerokość przerwy energetycznej zależy od temperatury i można ją obliczyć zgodnie z empirycznymi zależnościami zaproponowanymi w pracy [Gol01]. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na Rys. 2.2.1.



Rys. 2.2.1. Zależność szerokości przerwy energetycznej od temperatury dla 6H-SiC i 4H-SiC.

Jak wynika z Rys. 2.2.1 szerokość przerwy energetycznej maleje ze wzrostem temperatury. Dla temperatur bliskich zera bezwzględnej szerokość przerwy energetycznej 6H-SiC i 4H-SiC wynosi odpowiednio około 3,03 eV i 3,27 eV natomiast w temperaturze 700 K wartości te wynoszą odpowiednio 2,85 eV i 3,10 eV. Temperaturową zależność wykazuje również samoistna koncentracja nośników n_i . Empiryczną formułę na zależność $n_i(T)$ przedstawiono w

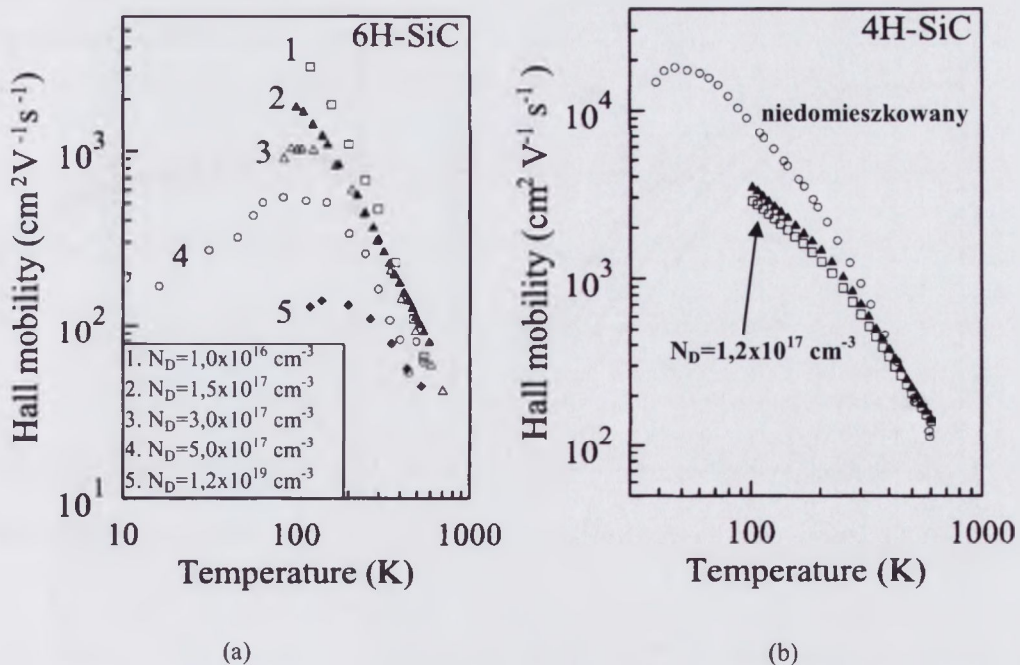
pracy [Gol01]. Wykres zależności n_i od odwrotności temperatury przedstawiono na Rys. 2.2.2.



Rys. 2.2.2. Wykres zależności koncentracji nośników samoistnych od odwrotności temperatury.

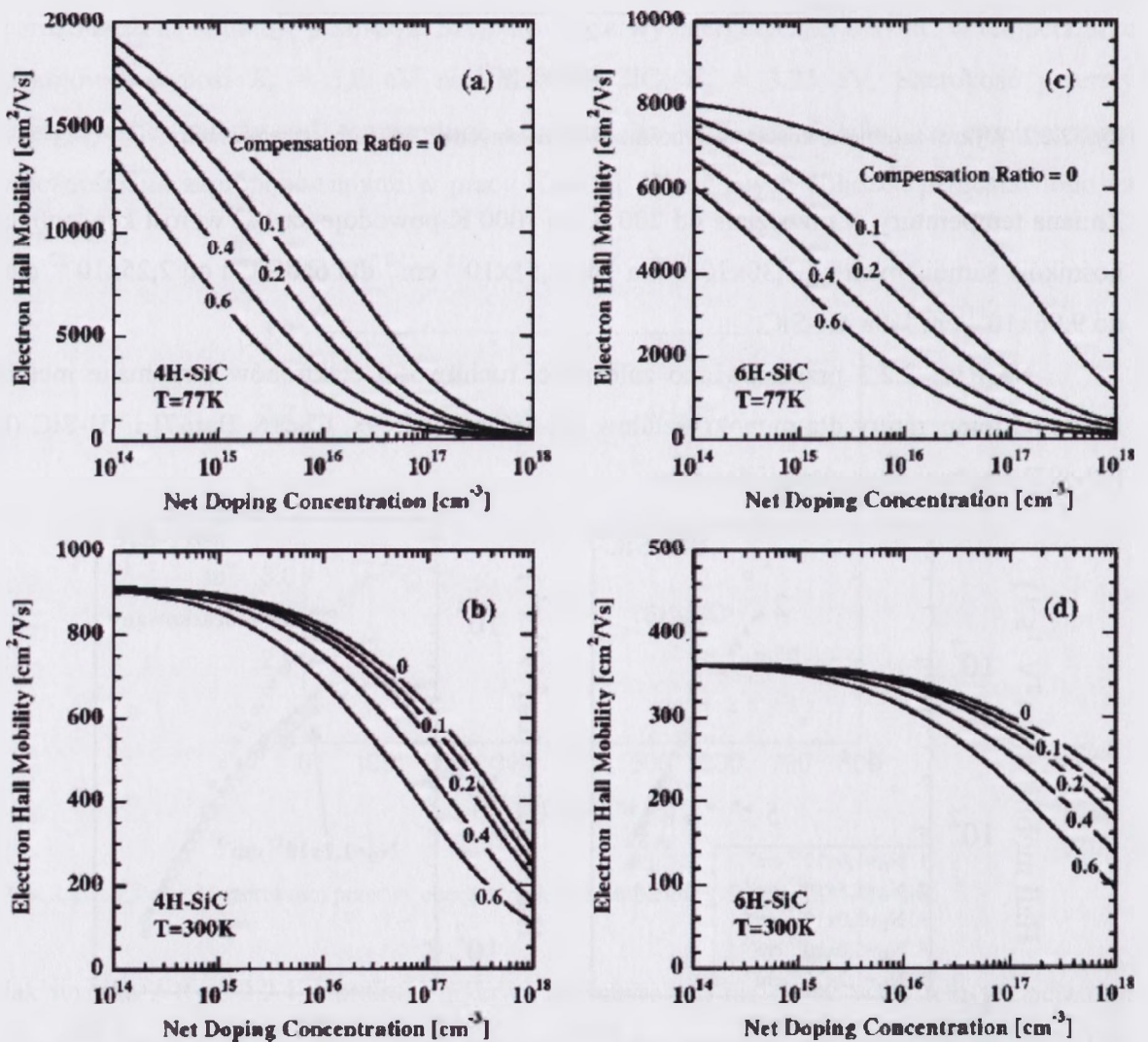
Zmiana temperatury w przedziale od 200 K do 1000 K powoduje szybki wzrost koncentracji nośników samoistnych od $1,30 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ do $2,51 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dla 6H-SiC i od $2,25 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ do $9,06 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dla 4H-SiC.

Na Rys. 2.2.3 przedstawiono zależności ruchliwości elektronów otrzymane metodą Hall'a od temperatury dla monokryształów 6H-SiC (a) [Mic98, Che96, Bar67] i 4H-SiC (b) [Cho97] o różnej koncentracji donorów.



Rys. 2.2.3. Zależności ruchliwości elektronów otrzymane metodą Hall'a od temperatury dla monokryształów 6H-SiC (a) [Mic98, Che96, Bar67] i 4H-SiC (b) [Cho97] o różnej koncentracji donorów.

Jak wynika z zależności przedstawionych na Rys. 2.2.3 (a) dla temperatur powyżej 100 K dla monokryształów 6H-SiC ruchliwość elektronów maleje wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze około 100 K dla kryształu o niskiej koncentracji donorów, wynoszącej $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, wartość ruchliwości osiąga około $3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, natomiast dla kryształu o wysokiej koncentracji donorów wynoszącej $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, wartość ruchliwości dla tej samej temperatury jest znacznie mniejsza i wynosi około $120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wraz ze wzrostem temperatury do wartości około 600 K wartości ruchliwości dla kryształów o różnej koncentracji donorów maleją, osiągając zbliżone wartości, zawierające się w przedziale od 40 do $70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dla 4H-SiC tendencja jest bardzo podobna, jednak widać wyraźnie, że w



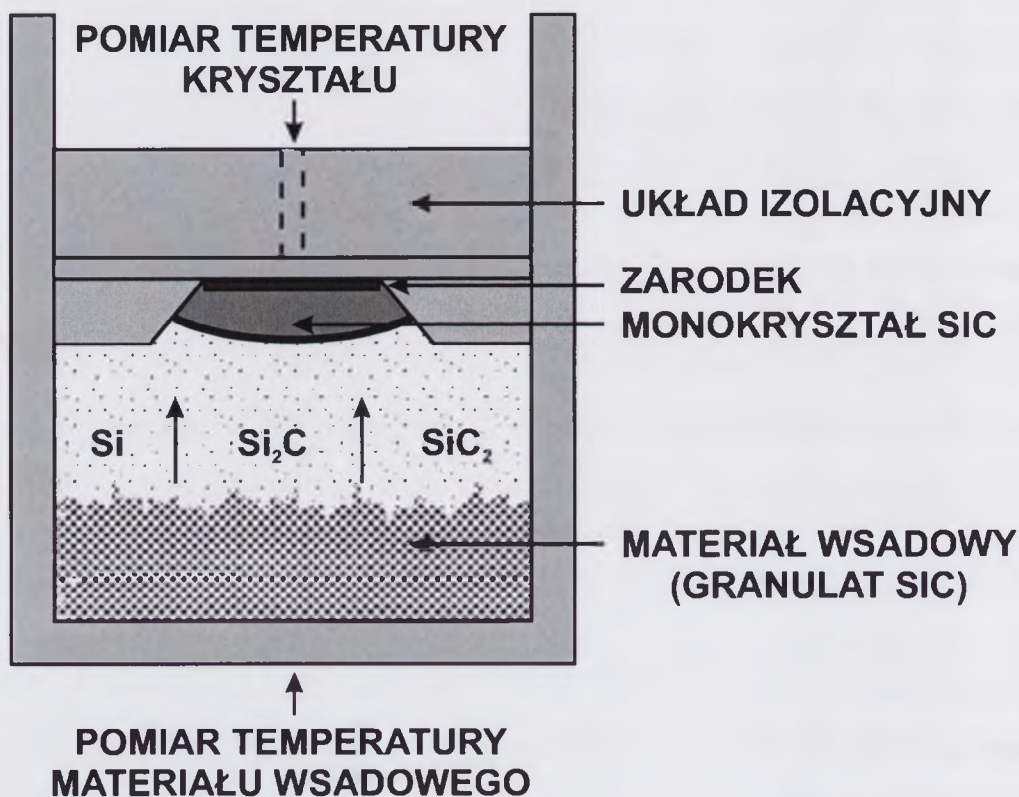
Rys.2.2.4. Zależności ruchliwości elektronów w monokryształach 4H-SiC (a i b) oraz 6H-SiC (c i d) od efektywnej koncentracji donorów dla różnych stopni kompensacji w temperaturze 77 K (a i c) oraz 300 K (b i d) [Iwa01].

przypadku politypu 4H wartości ruchliwości są znacznie wyższe. Dla niedomieszkowanego kryształu 4H-SiC ruchliwość elektronów osiąga maksymalną wartość $\sim 20000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ w temperaturze $\sim 50 \text{ K}$ (Rys. 2.2.3 (b)). Warto zwrócić uwagę, że w temperaturze pokojowej przy koncentracji donorów $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wartość ruchliwości elektronów dla politypu 6H-SiC wynosi $\sim 400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ natomiast dla politypu 4H-SiC jest wyższa i wynosi $\sim 900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Na Rys. 2.2.4 przedstawiono wyznaczone eksperymentalnie zależności ruchliwości elektronów w monokryształach 4H-SiC (a i b) oraz 6H-SiC (c i d) od efektywnej koncentracji donorów dla różnych stopni kompensacji określone w temperaturze 77 K (a i c) oraz 300 K (b i d) [Iwa01]. Z zależności tych wynika, że ruchliwość elektronów w monokryształach o politypie 4H może być ponad dwukrotnie wyższa od ruchliwości elektronów w monokryształach 6H-SiC. Dla nieskompensowanego monokryształu 4H-SiC w temperaturze 77 K wartości ruchliwości maleją od $\sim 20000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dla koncentracji donorów $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dla koncentracji donorów $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. W przypadku monokryształu 6H-SiC w temperaturze 77 K dla tego przedziału koncentracji donorów ruchliwość elektronów zmienia się w zakresie od $\sim 8000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ do $\sim 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Widoczny jest silny wpływ stopnia kompensacji na ruchliwość elektronów w monokryształach 4H-SiC i 6H-SiC zarówno w temperaturze 77 K , jak i w temperaturze 300 K . Należy zauważyć, że w temperaturze 77 K dla obu rodzajów monokryształów wpływ stopnia kompensacji na ruchliwość elektronów jest najbardziej znaczący dla efektywnej koncentracji donorów w zakresie od $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W temperaturze 300 K najsilniejszy wpływ stopnia kompensacji na ruchliwość elektronów w monokryształach 4H-SiC obserwowany jest przy koncentracji donorów w zakresie od $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ natomiast dla monokryształów 6H-SiC przy koncentracji donorów $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. W temperaturze 77 K dominującym mechanizmem rozpraszania elektronów jest rozpraszanie na neutralnych i zjonizowanych płytkich domieszkach [Iwo01]. Ze względu na niższą energię jonizacji atomów azotu w monokryształach 4H-SiC w porównaniu z tą energią w monokryształach 6H-SiC, w tych pierwszych w temperaturze 77 K w mechanizmie rozpraszania biorą udział zarówno zjonizowane jak i neutralne płytkie donory, zaś w tych drugich dominuje mechanizm rozpraszania na neutralnych płytkich donorach. W temperaturze 300 K w obu rodzajach monokryształów głównymi mechanizmami rozpraszania są: rozpraszanie na fononach akustycznych i rozpraszanie międzycydlinowe [Iwo01].

3. Otrzymywanie objętościowych monokryształów 6H-SiC

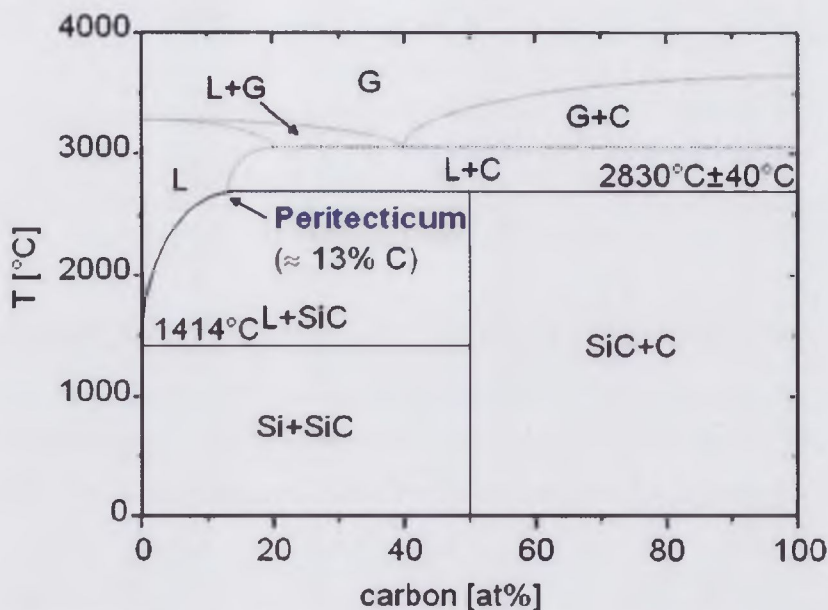
Główną metodą stosowaną do wytwarzania objętościowych kryształów węgla krzemu jest metoda Transportu Fizycznego (PVT) wykorzystująca zjawisko sublimacji (Rys. 3.1). Pierwszy raz zjawisko sublimacji SiC wykorzystane zostało przez Lely'ego w 1955 r. [Har95]. Pierwsze kryształy SiC otrzymane metodą Lely'ego miały postać krążków o średnicy 10 mm i grubości ~3 mm.



Rys. 3.1. Schemat komory do monokrysztalizacji węgla krzemu metodą PVT z użyciem monokrysztalicznego zarodka.

Metodę tę zmodyfikowali Tairov i Tsvetkov wprowadzając monokryształy zarodek w chłodniejszej części komory reaktora, gdzie następuje krystalizacja SiC [Tai78]. Zmodyfikowana metoda Lely'ego nazywana jest właśnie metodą PVT. Wzrost kryształu tą metodą odbywa się w zakresie temperatur od 2200 °C do 2400 °C w tyglu grafitowym umieszczonym w komorze roboczej wypełnionej gazem obojętnym, zazwyczaj argonem. Zgodnie z diagramem fazowym przedstawionym na Rys. 3.2 w temperaturze około 2800 °C węglik krzemu ulega rozkładowi na ciekły krzem i węgiel występujący głównie w postaci

grafitowych klastrów. Z tego względu SiC nie może krystalizować z fazy ciekłej. Możliwa jest natomiast rekrytalizacja SiC po przejściu przez fazę gazową w wyniku której uzyskiwane są objętościowe monokryształy o określonym politypie [Wel08].



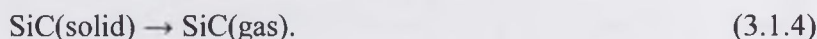
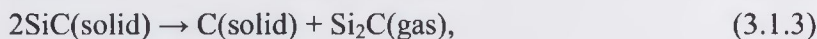
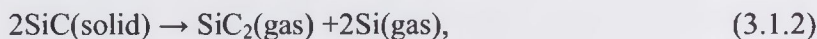
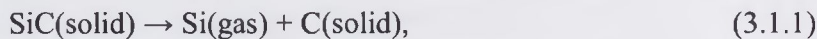
Rys. 3.2. Diagram fazowy układu Si – C. [Wel08]

Materiałem źródłowym jest zazwyczaj krystaliczny proszek lub granulak SiC otrzymywany metodą przemysłową. Materiał ten umieszczany jest w tyglu grafitowym, a następnie podgrzewany do temperatury ~2300 °C, w której następuje jego sublimacja. Od góry tygiel jest zamykany pokrywą grafitową, od wewnętrznej strony której montowany jest monokrystaliczny zarodek na powierzchni którego następuje monokrytalizacja objętościowego SiC. Temperatura zarodka jest o ~100 °C niższa od temperatury mierzonej przy dnia tygla [Tym09]. Transport fizyczny w tym przypadku oznacza transfer molekuł Si, Si₂, Si₂C i SiC₂ z materiału źródłowego do zarodka na powierzchni którego zachodzą reakcje chemiczne prowadzące do syntezy SiC oraz procesy fizyczne umożliwiające wzrost monokryształu [Ros99].

3.1. Proces monokrytalizacji

W czasie monokrytalizacji SiC metodą PVT w komorze wzrostu można wyróżnić trzy strefy: strefę sublimacji, strefę transportu i strefę krystalizacji. Pierwsza strefa znajduje się najbliżej materiału wsadowego. W strefie tej występuje najwyższa temperatura i zachodzą reakcje dekompozycji materiału wsadowego i sublimacja produktów reakcji. Druga strefa, znajdująca

się między strefą sublimacji i strefą krystalizacji, to obszar, w którym wskutek konwekcji termicznej następuje przepływ molekuł z materiału wsadowego do zarodka. Powyżej strefy sublimacji, znajduje się strefa krystalizacji, gdzie na zarodku następuje monokrystalizacja SiC. Główne reakcje zachodzące w komorze wzrostu są następujące [Tym09]:



Sublimacja węgla krzemu rozpoczyna się w temperaturze 1800 °C. Zgodnie z równaniem (3.1.1) produktami reakcji chemicznych zachodzących w tej temperaturze są lotne cząsteczki krzemu i węgiel w postaci sadzy. Produktami reakcji zachodzących w wyższych temperaturach – reakcje (3.1.2.), (3.1.3.) i (3.1.4) – są cząsteczki SiC, SiC₂, Si₂ i Si₂C. Sublimacja proszku krystalicznego przebiega selektywnie. Ziarna o ostrych krawędziach, ziarna posiadające defekty i rysy sublimują w pierwszej kolejności. Szybkość sublimacji zależy między innymi od stopnia granulacji proszku, jego politypu oraz ciśnienia panującego w komorze wzrostu. Wzrost monokrystalu na powierzchni zarodka może rozpoczynać się w obszarach istnienia defektów sieci krystalicznej, takich jak ujścia dyslokacji śrubowych lub błędy ułożenia. W przypadku, gdy powierzchnia zarodka jest idealnie gładka, na skutek działania mechanizmu nukleacji dwuwymiarowej lub trójwymiarowej powstają skupiska krystaliczne, których szybkość formowania się zależy od parametru przesylenia σ_p . Parametr ten zależy od ciśnień cząstkowych wg następującego wzoru [Law69]:

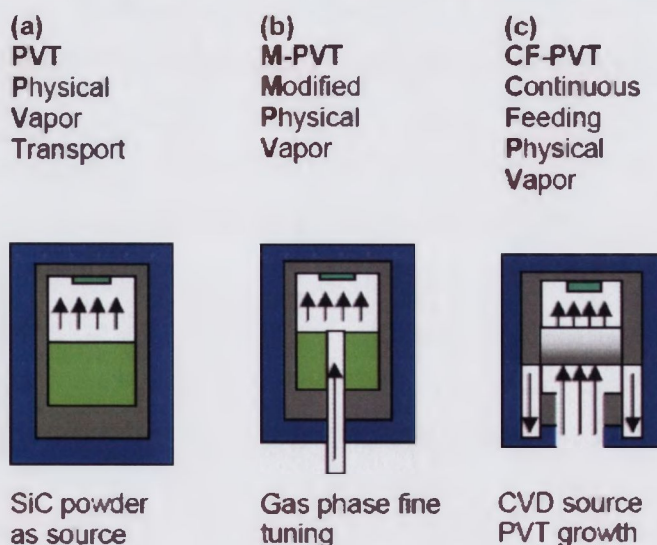
$$\sigma_p = \frac{p_0}{p} - 1, \quad (3.1.5)$$

gdzie: p_0 oznacza ciśnienie par w stanie równowagi z fazą stałą w danej temperaturze a p aktualne ciśnienie par.

Parametrami mającymi wpływ na proces wzrostu są: rozkład temperatury w komorze, ciśnienie i skład atmosfery gazowej, czas trwania procesu oraz czystość i postać materiału wsadowego. Rozkład temperatury w komorze charakteryzowany jest gradientem temperatury w dwóch kierunkach. Gradientem radialnym, wzdłuż promienia komory i gradientem osiowym, wzdłuż osi komory. Gradient radialny można modyfikować za pomocą geometrii układu tyglowego i układu izolacyjnego. Kształt pola temperatury wpływa na kształt frontu krystalizacji. Optymalnym kształtem frontu krystalizacji, jest profil wypukły, który pozwala uzyskać pojedyncze źródło wzrostu kolejnych warstw atomowych, stabilizuje wzrost tych

warstw i strukturę kryształu oraz minimalizuje naprężenia wewnętrzne [Tym09]. Gradient osiowy wpływa na szybkość wzrostu kryształu. Zbyt duża szybkość wzrostu powoduje wzrost kolumnowy charakteryzujący się szeregiem makrodefektów w postaci granic między kolumnami wzrostu [Tym09]. Z kolei ciśnienie gazu w komorze roboczej wpływa na szybkość wzrostu monokryształu. Typowe wartości ciśnienia atmosfery gazowej złożonej z argonu z domieszką azotu stosowane w technologii wytwarzania monokryształów 6H-SiC w ITME metodą PVT wynoszą od 5 mbar do 80 mbar. Warto dodać, że ze wzrostem ciśnienia gazów w komorze roboczej maleje szybkości wzrostu monokryształu i jednocześnie zmniejsza się prawdopodobieństwo zmiany politypu [Tym09].

Kontrola stechiometrii kryształu możliwa jest jedynie w sposób pośredni poprzez dobór materiału wsadowego i czas trwania procesu. W pracy [Ros99] wykazano istnienie silnego związku między składem fazy gazowej a szybkością wzrostu monokryształów SiC. Stwierdzono, że w związku z szybkim wysycaniem się materiału źródłowego z atomów Si szybkość wzrostu maleje a jego struktura krystaliczna ulega pogorszeniu [Ros99]. Podczas długich procesów monokrysztalizacji SiC metodą PVT wzrasta wartość parametru C/Si , określonego poprzez stosunek liczby atomów C do liczby atomów Si w fazie gazowej i w kryształach tworzą się wytrącenia grafitowe. Ich powstawaniu można zapobiegać wprowadzając do komory wzrostu dodatkowe atomy krzemu [Hof99]. Metody wzrostu objętościowych monokryształów SiC, za pomocą których można kontrolować wartość parametru C/Si , opisał Wellmann wraz ze współpracownikami [Wel08].



Rys. 3.1.1 Schematyczna ilustracja konwencjonalnej metody PVT (a) oraz dwóch jej modyfikacji: metody M-PVT (b) i metody CF-PVT (c) [Wel08].

Na Rys. 3.1.1 (a) przedstawiono schematycznie konwencjonalną metodę PVT, zaś na Rys. 3.1.1. (b) i Rys. 3.1.1. (c) zilustrowano dwie modyfikacje metody PVT, umożliwiające lepszą kontrolę warunków wzrostu [Wel08]. Pierwszą modyfikacją stanowi metoda Modified PVT (M-PVT) (Rys. 3.1.1 (b)), polegająca na wykorzystaniu otworu wykonanego w dnie tygla grafitowego i zastosowaniu argonu jako gazu nośnego do kontrolowanego wprowadzania atomów domieszek lub atomów C i Si w celu uzyskania odpowiedniej stechiometryczności kryształu i założonych właściwości elektrycznych [Wel05]. Drugą modyfikacją jest połączenie metody PVT i metody chemicznego osadzania z fazy gazowej – Chemical Vapour Deposition (CVD). Modyfikacja ta zwana jest metodą CF-PVT (Rys. 3.1.1 (c)), w której utrzymywany jest ciągły dopływ materiału źródłowego umożliwiający otrzymanie znacznie dłuższych monokryształów [Cha03].

3.2. Wprowadzanie płytkich domieszek w procesie monokrysztalizacji

Ze względu na złożoną strukturę krystaliczną SiC i występowanie różnych odmian politypowych tego materiału, płytkie domieszki mogą wbudowywać się do sieci krystalicznej w pozycje węzłów znajdujących się w otoczeniu o różnej symetrii. W niniejszej rozprawie skupiono się na dwóch politypach: 6H i 4H. W przypadku politypu 6H, tak jak opisano w rozdziale 2.2, wyróżniono trzy rodzaje nierównoważnych węzłów sieci, natomiast w przypadku politypu 4H, dwa nierównoważne węzły sieci. W przypadku politypu 6H wartości energii jonizacji płytkich domieszek umiejscowionych w węzłach h różnią się od wartości energii jonizacji tych samych domieszek umiejscowionych w węzłach k_1 oraz k_2 . Podobnie w przypadku politypu 4H istnieją różnice wartości energii jonizacji płytkich domieszek w węzłach h i w węzłach k sieci krystalicznej. Płytkie domieszki w monokryształach SiC można podzielić na dwie podstawowe grupy. Pierwszą grupę stanowią domieszki donorowe, zaś drugą domieszki akceptorowe.

Atomy domieszek wprowadzające donory do monokryształów SiC to przede wszystkim atomy azotu, które wbudowują się w węzły węglowe, a ich energia jonizacji dla politypu 6H wynosi $E_c - 0,081$ eV, $E_c - 0,138$ eV i $E_c - 0,142$ eV dla atomów zlokalizowanych odpowiednio w węzłach h , k_1 i k_2 [Aya04, Sch93]. W przypadku politypu 4H, wartości energii jonizacji wynoszą $E_c - 0,050$ eV i $E_c - 0,092$ eV, odpowiednio w węzłach h i k [Aya94]. Domieszkowanie atomami azotu odbywa się poprzez wprowadzanie do komory roboczej wraz z gazem nośnym azotu o czystości 6N. Procentowa zawartość atomów azotu w atmosferze argonu podczas domieszkowania wynosi zwykle od 5% do 20%.

Należy pamiętać, że w przypadku wzrostu SiC w komorze roboczej zawsze pozostaje pewna ilość atomów azotu ze względu na jego obecność w atmosferze ziemskiej. Uzyskanie atmosfery wzrostu wolnej od azotu jest praktycznie niemożliwe z uwagi na materiały stosowane do konstrukcji komory roboczej i tygla, głównie grafit, z których w wysokich temperaturach uwalniają się zaabsorbowane atomy gazów. Płytkami donorami są również atomy tlenu, które wbudowują się do sieci krystalicznej SiC jako zanieczyszczenie pochodzące z powietrza. Ich energie jonizacji dla politypu 6H są w zakresie 0,129 eV – 0,360 eV [Dal99, Gal02], natomiast dla politypu 4H w zakresie 0,200 eV – 0,350 eV.

Płytkie poziomy akceptorowe w SiC wprowadzają atomy boru. Energie jonizacji tych akceptorów dla monokryształów o politypie 6H wynoszą $E_v + 0,270$ eV, $E_v + 0,310$ eV i $E_v + 0,380$ eV odpowiednio w węzłach h , k_1 i k_2 , natomiast w przypadku politypu 4H wartość energii jonizacji dla obu rodzajów węzłów wynosi około 0,285 eV [Aya94]. Domieszkowanie odbywa się poprzez dodanie czystego boru w postaci krystalicznej lub amorficznej do materiału wsadowego [Bic01]. Płytkami akceptorami są również atomy aluminium, których energia jonizacji w 6H-SiC wynosi $E_v + 0,239$ eV w węzłach h i $E_v + 0,248$ eV dla węzłów k_1 i k_2 , natomiast w 4H-SiC równa jest $E_v + 0,212$ eV i $E_v + 0,266$ eV, odpowiednio dla węzłów h i k .

4. Centra defektowe w objętościowych monokryształach 6H-SiC

Właściwości centrów defektowych związanych z defektami punktowymi w objętościowych monokryształach 6H-SiC nie zostały dotychczas w pełni określone. Monokryształy 6H-SiC stosowane są głównie jako materiał podłożowy, na którym osadzone są warstwy epitaksjalne będące materiałem obszaru czynnego przyrządów. Prace badawcze prowadzone w latach 1995-2005 koncentrowały się zatem w dużym stopniu na określeniu mechanizmów powstawania mikrorurek w otrzymywanych monokryształach, związanych z określoną strukturą dyslokacyjną [Mah02]. Wyeliminowanie mikrorurek było bowiem warunkiem koniecznym dla rozpoczęcia produkcji przyrządów elektronowych na bazie SiC z uzasadnionym ekonomicznie uzyskiem.

Właściwości i konfiguracja atomowa defektów punktowych w monokryształach 6H-SiC mogą być bardzo zróżnicowane. Kryształy te otrzymywane są bowiem w temperaturach powyżej 2000 °C, zaś proces wzrostu może trwać nawet 336 h. Warunki technologiczne sprzyjają zatem migracji zarówno defektów rodzimych, jak i atomów zanieczyszczeń, a także zachodzeniu reakcji pomiędzy defektami, w wyniku których mogą powstawać stabilne termicznie kompleksy defektów [Fle08, Cho04]. Jednym z głównych czynników wpływających na powstawanie defektów punktowych jest niestechiometryczność monokryształów. Należy podkreślić, że nadmiar atomów węgla lub krzemu na poziomie 100 ppm może mieć istotny wpływ na koncentrację i rodzaj powstających defektów punktowych. Kontrola stechiometryczności objętościowych monokryształów 6H-SiC jest jednak trudnym problemem technologicznym. W praktyce kontrola ta realizowana jest poprzez odpowiedni dobór składu fazy gazowej, który określany jest za pomocą parametru C/Si zależnego od ciśnień cząstkowych Si, Si₂C, SiC₂ [Li06] w przypadku metody PVT oraz od szybkości przepływu SiCl₄ i C₃H₈ w przypadku metody HCVD (Halide Chemical Vapour Deposition) [Huh06, Huh06b].

Przedstawiane w literaturze wyniki badań centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC metodą DLTS są często niekompletne. W niektórych pracach podawane są jedynie wartości energii aktywacji pułapek bez podania wartości przekroju czynnego na wychwyt nośników ładunku lub wykresów Arrheniusa [Doy96, Pol05, Huh06]. Należy również zwrócić uwagę, że widma DLTS dla obserwowanych pułapek są często poszerzone, gdyż nie jest uwzględniany fakt, że danego rodzaju defekt punktowy może być zlokalizowany w węzłach h , k_1 i k_2 w sieci krystalicznej 6H-SiC.

4.1. Wzrostowe centra defektowe

Parametry pułapek występujących w objętościowych monokryształach 6H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu zestawiono w tabeli 4.1.1. W tabeli tej podano również parametry pułapek obserwowanych w warstwach 6H-SiC otrzymanych metodą epitaksji z fazy gazowej (CVD). W pracy [Huh06b] stwierdzono, że pułapki E_1 (0,36 eV) i E_2 (0,40 eV) są dominującymi pułapkami elektronowymi w monokryształach 6H-SiC otrzymanych metodą HCVD w zakresie temperatur 2000 °C – 2100 °C przy nadmiarze atomów krzemu w fazie gazowej ($C/Si = 0,065$). Koncentracja tych pułapek wynosiła odpowiednio $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Warto dodać, że koncentracja głębokich pułapek elektronowych, znanych jako centra $Z1/Z2$ wynosiła w tym materiale $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, a więc była o dwa rzędy wielkości niższa. Jednocześnie, koncentracja atomów azotu w tym materiale, wyznaczona metodą SIMS wynosiła $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Głębokie pułapki elektronowe E_1 (0,34 eV) i E_2 (0,41 eV), będące dominującymi centrami defektowymi, obserwowane były również w warstwach epitaksjalnych 6H-SiC typu n o koncentracji azotu $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W niektórych pracach pokazywana jest tylko jedna poszerzona linia widmowa DLTS, będąca złożeniem linii odpowiadających termicznej emisji elektronów z pułapek E_1 i E_2 [Irm01, Pol05]. Linia ta oznaczana jest etykietą $E1/E2$ wskazującą na udział obu pułapek w termicznej emisji elektronów. Jak pokazano w pracach [Irm02, Pol05], centra $E1/E2$ obserwowane były w monokryształach 6H-SiC otrzymanych metodą PVT. Wyniki badań przedstawione przez Irmschera wskazują, że centra te mogą być również dominującymi centrami defektowymi w tych monokryształach i ich koncentracja może wynosić $\sim 3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ przy koncentracji centrów $Z1/Z2$ równej $\sim 5,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W pracy [Pol05] pokazano, że centra $E1/E2$ mogą być dominującymi centrami defektowymi głównie w tej części monokryształów otrzymanych metodą PVT, która sąsiaduje z zarodkiem. Stwierdzono, że koncentracja centrów $E1/E2$ w tej części monokryształów wynosi $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ przy koncentracji centrów $Z1/Z2$ $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Należy dodać, że w początkowej fazie wzrostu metodą PVT monokryształy 6H-SiC zawierają pewien nadmiar atomów krzemu, zaś w końcowej fazie wzrostu są bogatsze w atomy węgla [Pol05]. Tak więc potwierdzone zostały rezultaty badań opisanych w pracy [Huh06b] wskazujące na powiązanie centrów $E1/E2$ z defektami rodzimymi powstającymi wskutek nadmiaru krzemu w monokryształach 6H-SiC.

W monokryształach 6H-SiC o składzie zbliżonym do stechiometrycznego lub z nadmiarem atomów węgla dominującymi centrami defektowymi wydają się być pułapki

elektronowe $Z1/Z2$ [Pol05]. Koncentracja tych pułapek może wynosić $\sim 1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ przy koncentracji centrów $E1/E2$ równej $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [Pol05].

Tabela 4.1.1 Zestawienie parametrów pułapek wykrytych w monokryształach 6H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu

E_a [eV]	σ_a [cm ²]	Oznaczenie pułapki	Komentarz
(0,33-0,36)	$\sim 6 \times 10^{-15}$	E_1	e , [Har95, Leb99], [Abo99, Huh06b] (CVD)
(0,40-0,41)	$\sim 3 \times 10^{-14}$	E_2	e , [Har95, Leb99], [Abo99, Pol06, Huh06b] (CVD)
(0,35-0,43)	$(0,7-5) \times 10^{-14}$	$S, E1/E2$	e , [Irm01, Pol05] (PVT), [Huh06] (HCVD), [Dal97] (CVD), [Har95, Leb99],
0,49	$(1-3) \times 10^{-14}$	Ta	e , [Irm01] (PVT), zanieczyszczenie tantalem
0,5	b. d.	<i>bez etykiety</i>	e , [Pol05] (PVT), [Huh06, Huh06b] (HCVD)
0,62	6×10^{-15}	$Z1$	e , [Har95] (PVT), [Abo99] (CVD)
0,64	3×10^{-14}	$Z2$	e , [Har95] (PVT), [Abo99] (CVD)
(0,65-0,69)	$(1-2) \times 10^{-14}$	$Z1/Z2$	e , [Irm01, Pol05] (PVT)
0,7	b. d.	<i>bez etykiety</i>	e , [Pol05] (PVT)
1,16	$(1,4-1,8) \times 10^{-13}$	W	e , [Irm01], zanieczyszczenie wolframem
1,17-1,27	$(0,5-6) \times 10^{-14}$	R	e , [Har95, Doy96, Dal97] (CVD), [Leb00, Irm01] (PVT)
1,54	b. d.	$V^{4+/5+}$	e , [Mit07] (PVT), zanieczyszczenie wanadem, zmiana stanu ładunkowego (4+/5+)
0,30	b. d.	<i>bez etykiety</i>	d , [Huh06] (HCVD), zanieczyszczenie borem
0,40	b. d.	$HS1$	d , [Li06, Huh06, Huh06b] (PVT, HCVD)
(0,58-0,63)	$(0,5-4) \times 10^{-14}$	D	d , [Har95, Sad95, Leb00, Li06] (PVT), [Huh06, Huh06b] (HCVD)
0,65	b. d.	<i>bez etykiety</i>	d , [Huh06, Huh6b] (HCVD)
0,85	b. d.	<i>bez etykiety</i>	d , [Huh06, Huh6b] (HCVD)

e – pułapki elektronowe; d – pułapki dziurowe; b. d. – brak danych

Należy dodać, że niestechiometryczność monokryształów 6H-SiC otrzymywanych metodą PVT zależna jest od składu i sposobu przygotowania materiału źródłowego. Tak więc w monokryształach otrzymywanych w różnych procesach można zaobserwować różną koncentrację $E1/E2$ i $Z1/Z2$ [Pol05, Li06].

Elektronowe pułapki o energii aktywacji 0,5 eV obserwowano zarówno w monokryształach otrzymanych metodą PVT [Li06, Pol06], jak i w monokryształach otrzymanych metodą HCVD [Huh06, Huh06b]. Należy dodać, że energię aktywacji tych pułapek określono na podstawie szerokiej linii widmowej DLTS, wskazującej na udział dwóch centrów defektowych w termicznej emisji elektronów w zakresie temperatur 200-280 K. W monokryształach otrzymanych metodą PVT zawierających nadmiar atomów krzemu koncentracja tych pułapek wynosiła $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, zaś koncentracja centrów $Z1/Z2$ była równa $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W monokryształach zawierających nadmiar atomów węgla koncentracja pułapek o energii aktywacji 0,5 eV wynosiła $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ przy koncentracji centrów $Z1/Z2$ równej $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Konfiguracja atomowa defektów punktowych, z którymi mogą być związane te pułapki, nie została poznana. Pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,7 eV są prawdopodobnie związane z defektami rodzimymi. W zależności od niestechiometryczności materiału ich koncentracja może zawierać się w przedziale od $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [Pol05]. Konfiguracja atomowa defektów punktowych odpowiedzialnych za te pułapki nie została określona. Również z defektami rodzimymi związane są prawdopodobnie głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji w zakresie od 1,17 eV do 1,27 eV, znane jako centra *R*. W monokryształach objętościowych 6H-SiC otrzymanych metodą PVT koncentracja tych pułapek wynosiła $3,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, zaś w warstwach epitaksjalnych otrzymanych metodą CVD była równa $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja tych pułapek zależna jest zatem od temperatury, w której zachodzi proces monokryształizacji.

Głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji $\sim 0,49$ eV, 1,16 eV i 1,54 eV związane są z zanieczyszczeniem monokryształów 6H-SiC odpowiednio atomami tantalu, wolframu i wanadu [Irm01, Mit07]. Jak wskazują wyniki przedstawione w pracy [Irm01] koncentracja pułapek wprowadzanych przez atomy tantalu i wolframu może wynosić odpowiednio $4,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i $2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Atomy wanadu są głównym zanieczyszczeniem monokryształów objętościowych 6H-SiC i ich koncentracja może wynosić $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [Mit07, Bic01].

Zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabeli 4.1.1 pułapki dziurowe obserwowane w objętościowych monokryształach 6H-SiC charakteryzują się energią aktywacji 0,3 eV, 0,4 eV, $\sim 0,6$ eV i 0,85 eV. Pułapki o energii aktywacji 0,3 eV związane są z zanieczyszczeniem

monokryształów atomami boru. Bor jest jednym z głównych zanieczyszczeń objętościowych monokryształów 6H-SiC i w zależności od warunków technologicznych może zawierać się w przedziale od $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [Li06, Huh06b]. W monokryształach 6H-SiC otrzymanych metodą HCVD koncentracja związanych z borem pułapek o energii aktywacji 0,3 eV wynosiła $\sim 6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [Huh06, Huh06b]. Pułapki o energii aktywacji 0,4 eV są prawdopodobnie związane z defektami rodzimymi [Huh06, Huh06b]. W pracy [Huh06b] pokazano, że ze wzrostem wartości parametru C/Si , przy których otrzymywane są monokryształy 6H-SiC od 0,065 do 0,25 koncentracja tych pułapek maleje o dwa rzędy wielkości od $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Stwierdzono ponadto korelację pomiędzy koncentracją tych pułapek a liniami występującymi w widmie fotoluminescencji przy energii w zakresie 2,50-2,65 eV (pasmo $D1$) [Huh06]. Pułapki o energii aktywacji w zakresie do 0,58 eV do 0,63 eV identyfikowane są z kompleksami, znanymi jako centra D , złożonymi z atomów boru i defektów rodzimych [Huh06, Huh06b]. W pracy [Huh06b] zaobserwowano, że ze wzrostem wartości parametru C/Si od 0,065 do 0,25 koncentracja tych pułapek maleje od $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i zaproponowano ich identyfikację jako kompleksów złożonych z atomów boru i luk węglowych (V_C) lub defektów antystrukturalnych w podsieci węgla (Si_C). Koncentracja pułapek o energii aktywacji 0,65 eV była dwukrotnie niższa od koncentracji centrów D i przedstawiono sugestię, że pułapki te również są kompleksami powstającymi z udziałem boru i punktowych defektów rodzimych [Huh06b]. Pochodzenie głębokich pułapek o energii aktywacji 0,85 eV jest nieznane. W pracy [Huh06b] pokazano, że wartości koncentracji tych pułapek są zbliżone do wartości koncentracji centrów D i w podobny sposób maleją ze wzrostem parametru C/Si . Fakt ten wskazuje, że tworzeniu się tych pułapek sprzyja nadmiar krzemu w fazie gazowej podczas procesu wzrostu metodą HCVD.

4.2. Zastosowanie napromieniowania elektronami do identyfikacji centrów defektowych

Identyfikacja punktowych defektów rodzimych w monokryształach 6H-SiC jest bardzo ważna dla kontroli warunków technologicznych procesu wzrostu. Z drugiej strony, jest ona trudna do bezpośredniego przeprowadzenia za pomocą istniejących technik badawczych. W przypadku metody EPR linie związane z defektami rodzimymi są silnie maskowane przez sygnały związane z atomami azotu i boru. Metodą DLTS natomiast obserwowana jest termiczna emisja nośników ładunku z centrów defektowych o nieznannej konfiguracji atomowej. W celu wykorzystania dużej czułości metody DLTS do identyfikacji defektów rodzimych niezbędne jest prowadzenie badań w sposób kompleksowy przy udziale innych

metod (EPR, termostymulowana luminescencja, fotoluminescencja, absorpcja optyczna) oraz celowe wprowadzanie zmian w strukturze defektowej materiału zgodnie z założonym modelem, uwzględniającym mechanizm powstawania defektów oraz reakcje pomiędzy defektami.

Metodą pozwalającą na wprowadzanie defektów rodzimych w sposób najbardziej kontrolowany jest napromieniowywanie elektronami. W wyniku oddziaływania elektronów z atomami sieci krystalicznej w materiale generowane są pary Frenkla złożone z luk i atomów międzywęzłowych. W przypadku kryształu SiC masa atomowa C jest znacznie mniejsza niż masa atomowa Si ($M_{Si}/M_C=2,33$) i podczas elastycznych zderzeń z elektronami energia przekazywana atomom C jest znacznie większa niż przekazywana atomom Si. Stwarza to możliwość selektywnego generowania luk w podsieci węgla (V_C) lub luk w podsieci krzemu (V_{Si}) za pomocą wiązki elektronów. W pracy [Rem02] stwierdzono, że w wyniku napromieniowania elektronami o energii $0,3 \text{ MeV} < E_e < 0,5 \text{ MeV}$ w monokryształach 6H-SiC generowane są głównie luki węglowe, natomiast dla energii elektronów powyżej 0,5 MeV mogą być generowane zarówno luki węglowe, jak i luki krzemowe. W pracy [Ste03] przedstawiono wyniki badań metodą fotoluminescencji wskazujące, że energia progowa elektronów, przy której następuje generacja luk krzemowych V_{Si}^0 w monokryształach 6H-SiC wynosi 0,2 MeV, natomiast luki węglowe V_C mogą być generowane przy energii poniżej 0,1 MeV.

W pracy [Che04] przedstawiono wyniki badań wpływu energii bombardujących elektronów na właściwości i koncentrację centrów defektowych powstających pod wpływem napromieniowania dawką $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 6H-SiC typu n o efektywnej koncentracji donorów $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Stwierdzono, że radiacyjne centra defektowe zaczynają być obserwowane metodą DLTS po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV. W materiale napromieniowanym elektronami o tej energii wykryto cztery pułapki elektronowe, oznaczone jako $ED1$, $E1$, $E2$ i E_i charakteryzujące się energią aktywacji równą odpowiednio 0,23 eV, 0,36 eV, 0,44 eV i 0,50 eV [Che04]. Koncentracja tych pułapek wynosiła odpowiednio $\sim 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. W materiale napromieniowanym elektronami o energii 0,5 MeV zaobserwowano wzrost koncentracji pułapek $E1$ (0,36 eV) do $\sim 1,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, wzrost koncentracji pułapek $E2$ (0,44) do $\sim 2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ oraz wzrost koncentracji pułapek E_i (0,50 eV) do $1,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a ponadto wykryto nową pułapkę ($ED2$) o energii aktywacji 0,32 eV, której koncentracja wynosiła $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki przedstawione w pracy [Che04] wskazują na istotny udział luk węglowych i międzywęzłowych atomów węgla w powstawaniu

defektów punktowych, z którymi związane są wykryte pułapki $ED2$, $E1$, $E2$ i E_i . Należy dodać, że zarówno luki węglowe, jak i międzywęzłowe atomy węgla powstające wskutek napromieniowania niskoenergetycznymi elektronami mogą reagować z defektami punktowymi istniejącymi w materiale przed napromieniowaniem i tworzyć kompleksy $V_C V_{Si}$, $V_C C_{Si}$ lub $N_i C_i$ [Che04]. W pracy [Che05] pokazano, że centra $ED1$ (0,23 eV) i E_i (0,50 eV), powstające po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV, ulegają anihilacji po wygrzaniu w temperaturze 700 °C, natomiast centra $E1$ i $E2$ są stabilne termicznie i ich koncentracja nie ulega zmianie nawet po wygrzaniu materiału w temperaturze 1200 °C. Fang i współpracownicy zaobserwowali, że po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 1 MeV, równą $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, oprócz centrów $E1$, $E2$ i E_i w epitaksjalnym 6H-SiC powstają również centra $Z1$ i $Z2$ [Fan07]. Koncentracja centrów $E1$ i $E2$ oraz centrów E_i była równa $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, zaś koncentracja centrów $Z1$ i $Z2$ wynosiła $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W przypadku napromieniowania materiału elektronami o energii 1,7 MeV koncentracja centrów $ED2$, $E1$, $E2$ i E_i wynosiła odpowiednio $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 2,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i $\sim 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [Che04]. Ponadto wartości koncentracji centrów $Z1$ i $Z2$ wzrosły do $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

W świetle danych eksperymentalnych [Che04, Che05, Fan07] Ze wzrostem energii bombardujących elektronów w zakresie od 0,2 MeV do 0,5 MeV wzrasta głównie koncentracja par Frenkla w podsieci węgla i wzrost ten obserwowany jest poprzez wzrost koncentracji pułapek $ED2$ (0,32 eV), $E1$ (0,36 eV), $E2$ (0,44 eV) i E_i (0,50 eV). Centra $Z1$ i $Z2$ zaczynają być obserwowane po napromieniowaniu elektronami o energii 1 MeV i zwiększenie energii elektronów do 1,7 MeV powoduje zauważalny wzrost koncentracji tych centrów od $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Należy dodać, że zwiększenie energii elektronów od 0,5 MeV do 1,7 MeV powoduje również dalszy wzrost koncentracji pułapek związanych z defektami rodzimymi w podsieci węgla. Tak więc, znacząca koncentracja centrów $Z1$ i $Z2$ po napromieniowaniu elektronami o energii 1,7 MeV może być wywołana zarówno powstawaniem par Frenkla w podsieci krzemu, jak i zwiększeniem koncentracji par Frenkla w podsieci węgla.

W pracy [Abo99] badano wpływ dawki elektronów (Φ) o energii 2 MeV na koncentrację (N_T) powstających wskutek napromieniowania elektronowych pułapek $E1$ (0,34 eV), $E2$ (0,41 eV), E_i (0,51 eV), $Z1$ (0,62 eV) i $Z2$ (0,64 eV). Stosując dwie dawki bombardujących elektronów, równe $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ i $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, określono szybkość wprowadzania ($\Delta N_T / \Delta \Phi$) poszczególnych centrów defektowych. Stwierdzono, że dla pułapek $E1$, $E2$ i E_i szybkość wprowadzania wynosi $0,015 \text{ cm}^{-1}$ zaś dla pułapek $Z1$ i $Z2$ szybkość ta równa jest $0,004 \text{ cm}^{-1}$. Różne wartości szybkości wprowadzania potwierdzają fakt, że w

powstawaniu centrów $E1$, $E2$ i E_i biorą udział inne punktowe defekty rodzime niż w powstawaniu centrów $Z1$ i $Z2$. W przypadku centrów $E1$, $E2$ i E_i defektami tymi są luki węglowe (V_C), natomiast w przypadku centrów $Z1$ i $Z2$ defektami tymi mogą być luki krzemowe (V_{Si}) lub międzywęzłowe atomy węgla (C_i) [Abo99].

W pracy [Abo99] badano również wpływ temperatury izochronicznego wygrzewania (0,5 h) na koncentrację poszczególnych centrów $E1$, $E2$, E_i , $Z1$ i $Z2$. W przypadku centrów $E1$ i $E2$ zaobserwowano niewielkie zmiany koncentracji po wygrzaniu materiału w zakresie temperatur od 50 °C do 1000 °C. Centra E_i charakteryzowały się znacznie mniejszą stabilnością termiczną i po wygrzaniu w temperaturze ~200 °C ich koncentracja malała do wartości poniżej poziomu detekcji. W przypadku centrów $Z1$ i $Z2$ obserwowano złożony charakter zmian koncentracji w zależności od temperatury wygrzewania. Po wygrzaniu w temperaturze 200 °C koncentracja centrów $Z1$ zmalała o ~40% zaś koncentracja centrów $Z2$ o ~20%. Z kolei, wygrzewanie w temperaturach 250 °C i 300 °C nie powodowało zmian koncentracji tych centrów, natomiast po wygrzaniu w temperaturze 800 °C koncentracja obu rodzajów centrów zmalała o 80%.

Hemmingsson i współpracownicy [Hem98] badali właściwości centrów defektowych, powstających wskutek napromieniowania elektronami o energii 2,5 MeV warstw epitaksjalnych 6H-SiC typu n o efektywnej koncentracji donorów $(5-10) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Po napromieniowaniu dawką $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja głębokich pułapek elektronowych $E1$ (0,38 eV), $E2$ (0,44 eV), E_i (0,51 eV), $Z1$ (0,62 eV) i $Z2$ (0,64 eV) wynosiła odpowiednio $9,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $8,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $2,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ i $\sim 1,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ponadto, obserwowano głębokie pułapki $Z0$ i $E7$ charakteryzujące się energią aktywacji 0,71 eV i 1,25 eV, których koncentracja wynosiła odpowiednio $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i $1,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

W pracy [Bal99] przedstawiono wyniki badań centrów defektowych w domieszkowanych azotem objętościowych monokryształach 6H-SiC typu n otrzymanych metodą Lely i poddanych napromieniowaniu elektronami o energii 5 MeV. Zastosowano trzy dawki elektronów: $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Napromieniowaniu poddano trzy rodzaje monokryształów 6H-SiC: materiał o niskiej koncentracji azotu, charakteryzujący się efektywną koncentracją donorów $(3,1-8,0) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, materiał silniej domieszkowany azotem o koncentracji donorów $(1,9-3,9) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ oraz materiał o dużej koncentracji azotu, charakteryzujący się efektywną koncentracją donorów $(4,6-7,3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Wykryto jedenaście pułapek elektronowych o energii aktywacji w zakresie od 0,2 eV do 1,45 eV. Pułapki o energii aktywacji 0,40 eV i 0,44 eV, oznaczone w pracy [Bal99] jako L_3 i L_4 mogą być identyfikowane z pułapkami obserwowanymi uprzednio w innych pracach, znanymi jako

$E1$ (0,38 eV) i $E2$ (0,44 eV) [Hem98]. Z kolei, pułapki oznaczone jako $L6$, o energii aktywacji 0,53 eV, obserwowane były również w pracach [Hem98, Che04] i znane są jako pułapki E_i (0,50 eV). Pułapki oznaczone etykietami $L7$ i $L8$, o energii aktywacji równej odpowiednio 0,66 eV i 0,70 eV, są centrami $Z1$ (0,62 eV) i $Z2$ (0,72 eV) [Che04], zaś centra $L10$ o energii aktywacji 1,27 eV są centrami $E7$ (1,25 eV) [Hem98]. Stwierdzono, że po napromieniowaniu dawką elektronów równą 10^{16} cm⁻², 10^{17} cm⁻² i 10^{18} cm⁻² łączna koncentracja pułapek $L3$ i $L4$ wynosiła odpowiednio $(3-5) \times 10^{15}$ cm⁻³, $(2-4) \times 10^{16}$ cm⁻³ i $(5-8) \times 10^{16}$ cm⁻³. Wartości koncentracji pułapek $L6$ były zbliżone i wynosiły odpowiednio $(2-4) \times 10^{15}$ cm⁻³ $(1-4) \times 10^{16}$ cm⁻³ $(5-9) \times 10^{16}$ cm⁻³. Wyniki otrzymane w pracy [Bal99] wskazują, że wskutek napromieniowania elektronami o energii 5 MeV dominującymi defektami radiacyjnymi są pary Frenkla w podsieci węgla. W szczególności występuje duża koncentracja luk węglowych (centra $L6$, E_i), które ulegają anihilacji po wygrzaniu materiału w temperaturze 250 °C.

5. Wpływ płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC

Dostępne dane literaturowe wskazują, że dotychczas badano głównie wpływ koncentracji atomów boru na właściwości i koncentrację głębokich pułapek dziurowych występujących w monokryształach 6H-SiC [Mat97, Dui98]. W wyniku tych badań stwierdzono istnienie związanych z atomami boru głębokich centrów defektowych, znanych jako centra *D*, charakteryzujących się energią aktywacji w zakresie od 0,58 eV do 0,63 eV. W świetle dotychczasowych wyników badań centra *D* są centrami donorowymi, identyfikowanymi jako kompleksy złożone z atomów boru i defektów rodzimych, takich jak atomy krzemu w położeniach antystrukturalnych [Huh06]. Należy dodać, że obserwowano również pułapki dziurowe o energii aktywacji (0,7-0,75) eV, które przypisano centrom akceptorowym, będącym kompleksami złożonymi z atomów boru i luk węglowych [Mat97, Dui98].

Problem wpływu płytkich domieszek donorowych na właściwości i koncentrację centrów defektowych w monokryształach 6H-SiC nie był dotychczas badany metodą DLTS. W szczególności nie był badany wpływ koncentracji atomów azotu na koncentrację występujących w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymywanych metodą PVT centrów *Z1* i *Z2*, o energii aktywacji równej odpowiednio 0,62 eV i 0,64 eV [Huh06, Huh06b, Pol05, Irm01], a także wpływ koncentracji azotu na koncentrację obserwowanych w tych monokryształach głębokich pułapek elektronowych charakteryzujących się energią aktywacji 0,5 eV i 0,7 eV [Huh06, Huh06b, Pol05]. Należy dodać, że podawane w literaturze dane o właściwościach i koncentracji centrów defektowych otrzymane zostały dla materiału słabo domieszkowanego azotem, o niskiej efektywnej koncentracji donorów ($N_D - N_A$) wynoszącej $(0,5-5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Przy tej koncentracji azotu oszacowane wartości koncentracji pułapek *Z1* i *Z2* oraz pułapek o energii aktywacji 0,5 i 0,7 eV zawierały się w przedziale $(1-2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [Pol05, Li06]. W pracach [Huh06, Huh06b, Pol06] głębokie pułapki elektronowe również badano w objętościowych monokryształach 6H-SiC o niskiej koncentracji azotu ($[N] \approx (1-10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), lecz otrzymanych metodą HCVD. Oszacowane wartości koncentracji pułapek *Z1* i *Z2* w tym materiale wynosiły $(2-5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ zaś koncentracja pułapek o energii 0,5 eV była $\sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Warstwy epitaksjalne 6H-SiC otrzymane metodą CVD, w których badano głębokie pułapki elektronowe powstające pod wpływem napromieniowania elektronami, także charakteryzowały się niską koncentracją azotu [Hem08, Abo99, Che04, Che05]. Efektywna

koncentracja donorów w tych warstwach zawierała się w zakresie $(1-10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W pracy [Hem08] pokazano, że przy $N_D - N_A \approx 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 2,5 MeV, równą $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, koncentracja centrów Z1 i Z2 wynosiła odpowiednio $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i $\sim 9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Z kolei w pracy [Che04] głębokie centra defektowe powstające wskutek napromieniowania elektronami badano w warstwach epitaksjalnych 6H-SiC o efektywnej koncentracji donorów równej $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Stwierdzono, że w wyniku napromieniowania dawką elektronów o energii 1,7 MeV, równą $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, koncentracja centrów Z1 i Z2 jest w przybliżeniu jednakowa i wynosi $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Porównując efektywną koncentrację donorów, dawkę elektronów oraz wartości koncentracji centrów Z1 i Z2 w pracach [Hem08, Che04], powstaje pytanie w jakim stopniu większa koncentracja centrów Z1 i Z2 w pracy [Che04] spowodowana jest większą dawką elektronów, a w jakim zwiększenie koncentracji tych centrów związane jest z większą koncentracją atomów azotu w materiale wyjściowym. Wpływ dawki można łatwo oszacować na podstawie wyników badań przedstawionych w pracy [Abo99] zgodnie z którymi szybkość radiacyjnego wprowadzania centrów Z1 i Z2 jest w przybliżeniu jednakowa i wynosi $0,004 \text{ cm}^{-1}$. Tak więc, bez uwzględnienia wpływu koncentracji atomów azotu wartości koncentracji centrów Z1 i Z2 określone w pracy [Che04] powinny wynosić $\sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, zamiast $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Innymi słowy nie można wykluczyć wpływu koncentracji atomów azotu na koncentrację centrów Z1 i Z2 w warstwach 6H-SiC poddanych napromieniowaniu elektronami.

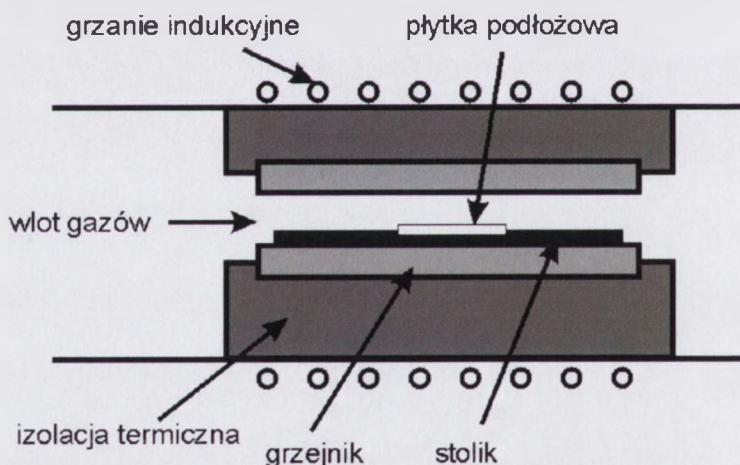
Jak wskazują prace teoretyczne, wykorzystujące teorię funkcjonału gęstości [Ebe03, Ger03, Fen10], domieszkowaniu azotem objętościowych monokryształów 6H-SiC może towarzyszyć proces uboczny związany z wbudowywaniem się azotu w pozycje międzywęzłowe oraz oddziaływaniem atomów azotu z defektami rodzimymi – lukami (V_{Si}, V_C), atomami międzywęzłowymi (Si_i, C_i) oraz defektami antystrukturalnymi (Si_C, C_{Si}). Oddziaływanie to może zachodzić zarówno podczas wzrostu kryształu w temperaturze ~ 2300 °C, jak i podczas jego chłodzenia po procesie wzrostu w zakresie temperatur 1000 °C – 2000 °C. W tym zakresie bowiem zarówno atomy azotu, jak i defekty rodzime, a w szczególności międzywęzłowe atomy węgla, są mobilne i mogą tworzyć kompleksy z atomami azotu [Ebe03]. Atomy azotu mogą również wychwytywać naładowane ujemnie luki krzemowe V_{Si}^{2-} i tworzyć kompleksy $(V_{Si}N)^-$ [Fen10]. Należy dodać, że obserwowane metodą EPR w monokryształach 6H-SiC centra P12 identyfikowane są jako neutralne pary $V_{Si}N_C$ o symetrii C_{1h} [Ger03]. W pracy [Ger03] pokazano, że w monokryształach 6H-SiC może również zachodzić migracja par atomów węgla oraz par złożonych z atomów azotu i atomów węgla zlokalizowanych w pojedynczym węźle sieci krystalicznej, $(CC)_C$ i $(NC)_C$, nazywanych

rozszczepionymi atomami międzywęzłowymi (*split interstitials*). W wyniku reakcji tych par z lukami krzemowymi mogą powstawać kompleksy $C_{Si}N_C$ lub $(C_{Si}N_C)_2$.

Wykorzystując metodę EPR, Zvanut i Tol [Zva07] pokazali, że przy dostatecznie dużej koncentracji azotu, powyżej $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymywanych metodą PVT mogą powstawać pary, z których każda złożona jest z atomu azotu znajdującego się w węźle h i atomu azotu zlokalizowanego w węźle k_1 lub k_2 . Stwierdzono, że ze wzrostem koncentracji azotu od $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja tych par zwiększa się o trzy rzędy wielkości. Pary te wydają się być aktywne elektrycznie i podobnie jak izolowane atomy azotu (N_C) mogą być kompensowane przez atomy boru (B_{Si}).

6. Osadzanie warstw epitaksjalnych 4H-SiC

Podstawową i najczęściej stosowaną metodą wytwarzania warstw epitaksjalnych węgla krzemu jest metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (Chemical Vapour Deposition). Metodę tę stosuje się do wytwarzania przeważającej większości przyrządów półprzewodnikowych opartych na SiC. Metoda CVD polega na osadzaniu monokrystalicznych warstw półprzewodnika z substratów w fazie gazowej na podłożu znajdującym się w wysokiej temperaturze. W przypadku tej metody jednym z kluczowych czynników wpływających na jakość warstwy epitaksjalnej jest dobór odpowiedniego podłoża, zarówno pod względem stałej sieci jak i jego jakości krystalograficznej oraz morfologii powierzchni. Na jakość warstw epitaksjalnych mają duży wpływ również takie parametry jak szybkość wzrostu i jednorodność rozkładu temperatury w reaktorze. Schemat poziomego reaktora CVD wykorzystywanego do wzrostu warstw epitaksjalnych SiC przedstawiono na Rys. 6.1. [Mye05]

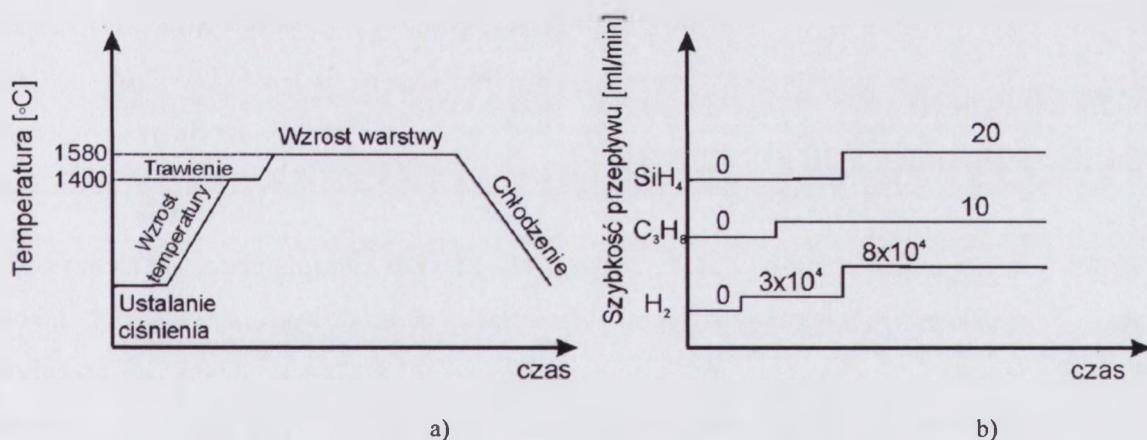


Rys. 6.1. Schemat poziomego reaktora CVD.

6.1. Opis procesu epitaksji

Wzrost warstwy epitaksjalnej odbywa się w wyniku szeregu reakcji chemicznych zachodzących między substratami wprowadzonymi w postaci gazowej oraz atomami płytki podłożowej. Wzrost warstw epitaksjalnych 4H-SiC odbywa się zazwyczaj na krzemowej stronie (0001) płytki podłożowej SiC o tym samym politypie. Płytkę podłożową jest zwykle zorientowana z odchyleniem o 8° w kierunku $[1\ 1\ -2\ 0]$ od kierunku $[0\ 0\ 0\ 1]$ w celu ustabilizowania procesu wzrostu kolejnych warstw epitaksjalnych i uniknięcia wyspowego

charakteru wzrostu. Ze względu na pewną chropowatość płytek podłożowych SiC, powstającą na skutek mechanicznego polerowania ich powierzchni, przed rozpoczęciem procesu osadzania warstw epitaksjalnych należy przygotować powierzchnię podłoża poprzez trawienie chemiczne w reaktorze. Trawienie płytki podłożowej wykonywane jest w atmosferze wodoru i propanu. Proces ten trwa około 10 minut i odbywa się w temperaturze około 1400 °C [Str08]. Następnie, po procesie trawienia powierzchni podłoża, temperatura wewnątrz reaktora jest podnoszona do temperatury około 1580 °C, w której odbywa się wzrost warstw epitaksjalnych 4H-SiC [Mye05]. Ciśnienie w komorze podczas wzrostu wynosi około 100 mbar. Gazem nośnym jest wodór, natomiast źródłem krzemu i węgla są odpowiednio silan (SiH_4) i propan (C_3H_8), które w sposób kontrolowany wprowadzane są do komory reaktora wraz z gazem nośnym. Przepływ wodoru podczas procesu wynosi zwykle ~60 l/min. Na Rys. 6.1.1 przedstawiono wykres zmian temperatury podczas całego procesu epitaksji SiC metodą CVD (a) oraz jakościowy schemat zmian stopnia przepływu reagentów przez komorę wzrostu (b) [Mye05].



Rys. 6.1.1 Wykres przebiegu temperatury wewnątrz reaktora podczas procesu otrzymywania warstw SiC metodą CVD (a) oraz schemat zmian przepływu reagentów przez komorę wzrostu (b) [Mye05].

W tabeli 6.1.1. przedstawiono przewidywane reakcje chemiczne zachodzące wewnątrz reaktora podczas wzrostu 4H-SiC metodą CVD [Str08]. Reakcje te można podzielić na reakcje zachodzące w fazie gazowej (lewa strona tabeli 6.1.1) oraz reakcje prowadzące do wzrostu warstw monokrystalicznych zachodzące na powierzchni monokryształu (prawa strona tabeli 6.1.1).

[Tabela 6.1.1] Reakcje chemiczne zachodzące wewnątrz reaktora CVD podczas procesu epitaksji 4H-SiC [Str08].

Reakcje w fazie gazowej	Reakcje na powierzchni kryształu
$\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$\text{C}_{\text{vol}} + \text{Si}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{SiH}_2 + \text{C}_{\text{surf}}$
$\text{Si}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$	$\text{SiH}_4 + \text{C}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{Si}_{2\text{surf}} + \text{H}_2 + \text{C}_{\text{vol}}$
$\text{SiH}_2 \leftrightarrow \text{Si} + \text{H}_2$	$\text{SiH}_2 + \text{C}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{SiH}_{2\text{surf}} + \text{C}_{\text{vol}}$
$2\text{H} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Si}_{\text{suffr}} \leftrightarrow 2\text{C}_{\text{surf}} + \text{H}_2 + 2\text{Si}_{\text{vol}}$
$\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{Si}_{\text{suffr}} \leftrightarrow 2\text{C}_{\text{surf}} + 2\text{H}_2 + 2\text{Si}_{\text{vol}}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{Si}_{\text{suffr}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{surf}} + 2\text{H}_2 + \text{Si}_{\text{vol}}$
$\text{H}_3\text{SiCH}_3 \leftrightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$\text{HSiCH}_3 + \text{C}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{surf}} + \text{H} + \text{CH}_3 + \text{C}_{\text{vol}}$
$\text{H}_3\text{SiCH}_3 \leftrightarrow \text{HSiCH}_3 + \text{H}_2$	$\text{CH}_3 + \text{Si}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{surf}} + 1,5\text{H}_2 + \text{Si}_{\text{vol}}$
$\text{Si}_2 \leftrightarrow 2\text{Si}$	$2\text{Si}_{\text{vol}} + 2\text{C}_{\text{surf}} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{Si}_{\text{surf}}$
$\text{Si}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{Si}_2 + \text{H}_2$	$\text{SiH}_{2\text{surf}} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Si}_{\text{surf}}$
$\text{CH}_3 + \text{Si} \leftrightarrow \text{SiCH}_2 + \text{H}$	$\text{Si} + \text{C}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{surf}} + \text{C}_{\text{vol}}$
$\text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$\text{Si}_2 + 2\text{C}_{\text{surf}} \leftrightarrow 2\text{Si}_{\text{surf}} + 2\text{C}_{\text{vol}}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2 + \text{Si}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{C}_{\text{surf}} + \text{H}_2 + \text{Si}_{\text{vol}}$
$2\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{SiCH}_2 + \text{C}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{surf}} + \text{CH}_2 + \text{C}_{\text{vol}}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \leftrightarrow 2\text{CH}_3$	$\text{Si}_2\text{C} + \text{Si}_{\text{surf}} \leftrightarrow \text{Si}_2 + \text{C}_{\text{surf}} + \text{Si}_{\text{vol}}$
$\text{SiCH}_2 + \text{SiH}_2 \leftrightarrow \text{Si}_2\text{C} + 2\text{H}_2$	

Podstawowymi parametrami procesu epitaksji CVD, których kontrola pozwalała na uzyskanie warstw epitaksjalnych o określonych parametrach elektrycznych i wysokiej jakości krystalograficznej są: temperatura, ciśnienie gazów w reaktorze, szybkość przepływu reagentów, czas wzrostu oraz odchylenie powierzchni podłoża od kierunku krystalograficznego. Jednym z kluczowych parametrów branych pod uwagę podczas wzrostu węgla krzemu oraz przy badaniach jego właściwości jest stosunek ilości atomów węgla do ilości atomów krzemu w fazie gazowej podczas wzrostu, określany w skrócie jako parametr C/Si . Dla kryształów SiC wytwarzanych metodą CVD parametr ten w stosunkowo łatwy sposób można kontrolować zmieniając szybkość przepływu silanu oraz propanu z uwzględnieniem ich ciśnień cząstkowych. Możliwości jakie daje metoda CVD pozwalają więc na kontrolę niestechiometryczności kryształów SiC w bardzo szerokim zakresie. Badania wpływu parametru C/Si na chropowatość powierzchni warstw epitaksjalnych wykazały, że minimalna chropowatość uzyskiwana jest przy $C/Si=1,8$ [Str08].

6.2. Wprowadzanie płytkich domieszek w procesie wzrostu

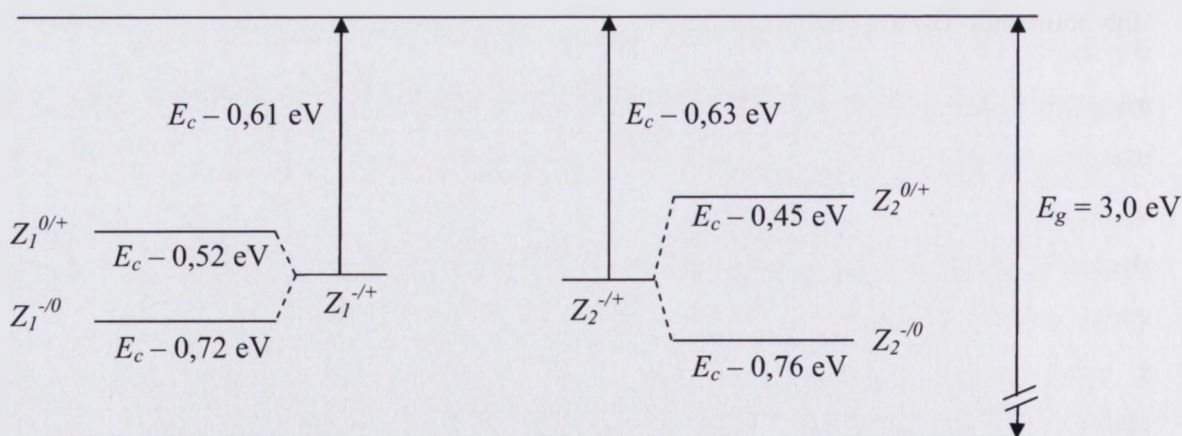
Główne domieszki obecne w warstwach epitaksjalnych SiC to atomy azotu, boru i tlenu. Atomy azotu wprowadzają donory i są podstawową domieszką powodującą przewodnictwo typu *n*. Podobną rolę odgrywają atomy tlenu, które również wprowadzają donory, jednak zazwyczaj koncentracja tych atomów jest przynajmniej o jeden rząd wielkości niższa niż atomów azotu. Ze względu na to, że w atmosferze Ziemskiej znajduje się objętościowo ponad 78% azotu, jego atomy są praktycznie nieusuwalnym zanieczyszczeniem tego półprzewodnika. Niedomieszkowane kryształy SiC są więc półprzewodnikami typu *n*. Najczystsze warstwy epitaksjalne węgla krzemu uzyskiwane obecnie posiadają koncentrację nośników ładunku na poziomie 10^{14} cm^{-3} . Ze względu na fakt, że atomy azotu wbudowują się w węzły atomów węgla, podczas procesu wzrostu kryształu koncentracja atomów azotu w kryształach SiC silnie zależy od wartości parametru *C/Si* [Lar94, Lar97]. Proces kontrolowanego domieszkowania monokryształów SiC podczas wzrostu metodą CVD wymaga więc uwzględnienia zależności między szybkością wzrostu, temperaturą, wartością parametru *C/Si*, polarnością powierzchni wzrostu i ciśnieniem cząstkowym. Domieszkowanie azotem odbywa się poprzez wprowadzanie do komory wzrostu gazowego N₂ lub gazowego N₂ rozcieńczonego wodorem w zależności od oczekiwanej koncentracji tej domieszki.

Atomy boru są z kolei domieszką akceptorową wprowadzaną dla uzyskania warstw typu *p*. Podobnie jak atomy boru, atomy aluminium są również płytkimi akceptorami. Wprowadzanie domieszki akceptorowej odbywa się poprzez zastosowanie TMA (Al(CH₃)₃) lub boroetanu (B₂H₆) [Str08].

7. Centra defektowe w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC

7.1. Centra defektowe obserwowane bezpośrednio po procesie wzrostu

Centra defektowe w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC były szczególnie intensywnie badane w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Na podstawie przedstawionych w literaturze wyników badań można stwierdzić, że charakterystycznymi centrami defektowymi dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC są centra $Z_{1/2}$. W widmach DLTS centra te obserwowane są jako pułapki elektronowe, dla których podawane wartości energii aktywacji zawierają się w przedziale od 0,62 eV do 0,68 eV [Fuj05, Dan07, Gar06, Kim01, Pol05, Kle09, Miy10, Zha03]. Konfiguracja atomowa defektów punktowych, z którymi związane są centra $Z_{1/2}$ nie została dotychczas poznana. W literaturze podawane są jedynie sugestie dotyczące powiązania centrów $Z_{1/2}$ z lukami węglowymi [Kim01], kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów węgla i azotu [Pin02], a także z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ [Zha03]. Sugestie te nie zostały jednak poparte odpowiednimi argumentami uzyskanymi w wyniku ukierunkowanych badań eksperymentalnych i teoretycznych. Z drugiej strony uzyskano już znaczną wiedzę o własnościach elektrycznych centrów $Z_{1/2}$. Stwierdzono, że centra te złożone są z dwóch centrów defektowych Z_1 i Z_2 , z których każde wprowadza jeden poziom akceptorowy ($Z_1^{-/0}$, $Z_2^{-/0}$) oraz jeden poziom donorowy ($Z_1^{0/+}$, $Z_2^{0/+}$). Strukturę poziomów energetycznych wprowadzanych przez centra defektowe Z_1 i Z_2 do przerwy energetycznej 4H-SiC przedstawiono na Rys. 7.1.1.



Rys. 7.1.1. Struktura poziomów energetycznych centrów defektowych Z_1 i Z_2 w monokryształach 4H-SiC. Metodą DLTS obserwowana jest jedna linia widmowa związana z termiczną emisją elektronów z obu centrów defektowych w wyniku której następuje zmiana stanu ładunkowego $Z_1^{-/+}$ oraz $Z_2^{-/+}$.

Jak wynika z danych podanych na Rys. 7.1.1. energia aktywacji związana ze zmianą stanu ładunkowego $Z_1^0 \leftrightarrow Z_1^+ + e$ oraz $Z_1^- \leftrightarrow Z_1^0 + e$ wynosi odpowiednio 0,52 eV i 0,72 eV [Hem99b]. Z kolei, w przypadku centrów Z_2 energia aktywacji związana ze zmianą stanu ładunkowego $Z_2^0 \leftrightarrow Z_2^+ + e$ oraz $Z_2^- \leftrightarrow Z_2^0 + e$ równa jest odpowiednio 0,45 eV i 0,76 eV [Hem99b]. Należy dodać, że centra donorowe Z_1^0 i Z_2^0 obsadzone są przez jeden elektron, zaś centra akceptorowe Z_1^+ i Z_2^+ obsadzone są przez dwa elektrony. W przypadku centrów Z_1 i Z_2 występuje zatem inwersja poziomów energetycznych, to znaczy poziomy obsadzone większą liczbą elektronów położone są głębiej w przerwie energetycznej niż poziomy obsadzone mniejszą liczbą elektronów (*negative-U centers*) [Hem98]. W zakresie temperatur 250 K – 350 K metodą DLTS obserwowana jest termiczna emisja elektronów, w wyniku której następuje zmiana stanu ładunkowego $Z_1^{-/+}$ i $Z_2^{-/+}$. W świetle wyników badań przedstawionych w pracy [Hem99b] w przypadku centrów Z_1 termiczna emisja elektronów zachodzi z efektywnego poziomu akceptorowego położonego w odległości 0,61 eV od dna pasma przewodnictwa, zaś w przypadku centrów Z_2 z efektywnego poziomu akceptorowego położonego w odległości 0,63 eV od dna pasma przewodnictwa. Tak więc, linia widmowa DLTS powstaje wskutek termicznej emisji elektronów z dwóch centrów defektowych o bardzo zbliżonych parametrach. Należy dodać, że w wyniku zmiany stanu ładunkowego centra Z_1 i Z_2 stają się głębokimi centrami donorowymi ($Z_{1/2}^{-/+}$).

Wpływ warunków procesu osadzania warstw epitaksjalnych 4H-SiC metodą CVD na wyznaczaną metodą DLTS koncentrację centrów $Z_{1/2}$ przedstawiony jest w pracach [Zha03, Kim01, Fuj05, Lit06, Pin02]. Zhang i współpracownicy pokazali, że przy $C/Si = 0,4$ zwiększenie temperatury wzrostu od 1740 °C do 1840 °C powoduje zwiększenie koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [Zha03]. Stwierdzili oni ponadto, że zmiana parametru C/Si od 0,3 do 0,45 w przypadku wzrostu warstw w temperaturze 1730 °C przy ciśnieniu w reaktorze równym 210 mbar nie wywołuje zmiany koncentracji centrów $Z_{1/2}$, która przy tych warunkach zawiera się w przedziale $(3-4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki przedstawione w pracy [Fuj05] wskazują jednak, że w warstwach 4H-SiC osadzanych w temperaturze 1835 °C ze wzrostem parametru C/Si od 0,4 do 0,8 koncentracja centrów $Z_{1/2}$ maleje od $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Kimoto wraz ze współpracownikami pokazali także, że w przypadku warstw 4H-SiC osadzanych w temperaturze 1500 °C przy ciśnieniu w komorze roboczej ~ 100 mbar ze wzrostem wartości parametru C/Si od 1 do 1,5 może występować spadek koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od $\sim 6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ [Kim01]. W przypadku warstw osadzanych w temperaturze 1650 °C przy ciśnieniu w komorze roboczej ~ 100 mbar malenie koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ze wzrostem parametru C/Si od 1 do 2

zaobserwował również Danno wraz ze współpracownikami [Dan07]. Pokazali oni również, że przy $C/Si = 1,5$ zwiększenie temperatury wzrostu warstw 4H-SiC od 1550 °C do 1750 °C powoduje zwiększenie koncentracji centrów $Z_{1/2}$ o ponad rząd wielkości. W pracy [Lit06] także pokazano, że w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC osadzanych w temperaturze 1550 °C przy ciśnieniu w komorze roboczej ~ 100 mbar ze wzrostem parametru C/Si od 1 do 3 koncentracja $Z_{1/2}$ maleje od $1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Odmiennej wpływ parametru C/Si na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ podano w pracach [Pin02]. Pintilie i współpracownicy zaobserwowali, że w warstwach 4H-SiC otrzymywanych w temperaturze 1600 °C przy ciśnieniu w komorze roboczej 200 mbar koncentracja centrów $Z_{1/2}$ może zwiększyć się nawet o dwa rzędy wielkości wskutek zwiększenia parametru C/Si od 1,2 do 3. Należy dodać, że w pracy [Pin02] pokazano również, że koncentracja centrów $Z_{1/2}$ zależna jest nie tylko od wartości parametru C/Si , ale także od efektywnej koncentracji płytkich donorów.

W tabeli 7.1.1 zestawiono parametry pułapek elektronowych i dziurowych obserwowanych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu. Położenie tych pułapek w przerwie zabronionej 4H-SiC zilustrowano na Rys. 7.1.1. Zebrane dane wskazują, że oprócz centrów $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC osadzanych metodą CVD wykryto dotychczas 15 pułapek, w tym 12 pułapek elektronowych i trzy pułapki dziurowe. Płytkie pułapki elektronowe, charakteryzujące się energią aktywacji w zakresie od 0,11 do 0,17 eV, związane są z zanieczyszczeniem warstw epitaksjalnych atomami tytanu [Zha03, Lit06]. Warto zauważyć, że rozróżniane są pułapki związane z atomami tytanu zlokalizowanych w węzłach heksagonalnych (h) i w węzłach kubicznych (k). Koncentracja tych pułapek zawiera się zazwyczaj w zakresie od $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Płytkie pułapki dziurowe o energii aktywacji $\sim 0,28$ eV przypisane są centrom akceptorowym wprowadzanych przez resztkowe atomy boru [Zha03]. Koncentracja tych pułapek w zależności od warunków wzrostu może zawierać się w przedziale od $\sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [Zha03]. Głębsze pułapki dziurowe $HS1$ (0,35 eV) są prawdopodobnie związane z defektami rodzimymi. W pracy [Zha03] zaobserwowano, że dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC osadzanych w temperaturze 1730 °C ze wzrostem parametru C/Si od 0,33 do 0,45 następuje zmniejszenie koncentracji tych pułapek od $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Stwierdzono również, że ze wzrostem temperatury podłoża od 1740 °C do 1840 °C koncentracja pułapek $HS1$ (0,35 eV) wzrasta od $\sim 8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Biorąc pod uwagę fakt, że pułapki te występują głównie w warstwach z nadmiarem atomów Si, można przypuszczać, że są one związane z defektami antystrukturalnymi w podsieci węgla (Si_C) lub lukami węglowymi (V_C).

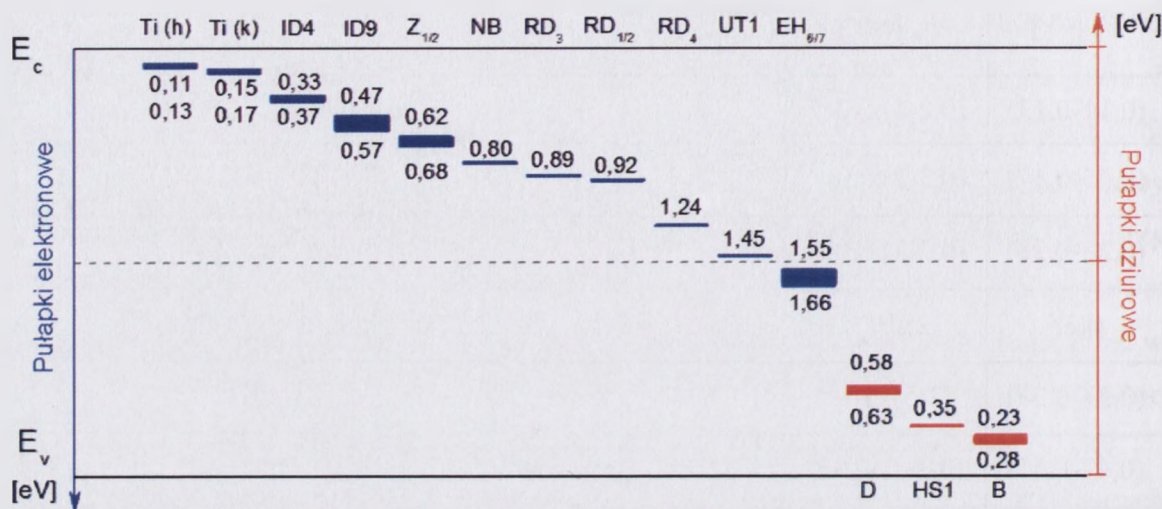
Tabela 7.1.1 Zestawienie parametrów pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu

E_a [eV]	σ_a [cm ²]	Oznaczenie pułapki	Komentarz
(0,11-0,13)	$(0,2-1) \times 10^{-14}$	<i>Ti</i>	<i>e</i> , <i>Ti</i> (<i>h</i>), [Zha03]
(0,15-0,17)	$(0,3-2) \times 10^{-14}$	<i>Ti</i>	<i>e</i> , <i>Ti</i> (<i>k</i>), [Zha03, Lit06]
(0,23-0,28)	$(0,2-3) \times 10^{-13}$	<i>B</i>	<i>d</i> , <i>B</i> , [Zha03]
0,35	2×10^{-14}	<i>HS1</i>	<i>d</i> , defekt rodzimy, [Zha03]
(0,33-0,37)	$(2-5) \times 10^{-15}$	<i>ID4</i>	<i>e</i> , [Kim01]
(0,47-0,57)	$(0,7-1) \times 10^{-15}$	<i>ID9</i>	<i>e</i> , [Kim01]
(0,58-0,63)	4×10^{-15}	<i>D</i>	<i>d</i> , [Kuz95, Zha03]
(0,62-0,68)	$(0,1-3) \times 10^{-14}$	<i>Z_{1/2}</i>	<i>e</i> , [Fuj05, Dan07, Gar06, Kim01, Kle09, Miy10, Zha03]
0,80	$1,5 \times 10^{-15}$	<i>NB</i>	<i>e</i> , [Kat06]
0,89	8×10^{-17}	<i>RD₃</i>	<i>e</i> , [Lit06]
0,92	4×10^{-14}	<i>RD_{1/2}</i>	<i>e</i> , [Lit06]
1,24	7×10^{-15}	<i>RD₄</i>	<i>e</i> , [Lit06]
1,35	1×10^{-13}	<i>EH₆</i>	<i>e</i> , [Dan06]
1,45	b. d.	<i>UT1</i>	<i>e</i> , [Dan07]
1,48	2×10^{-13}	<i>EH₇</i>	<i>e</i> , [Dan06]
(1,55-1,66)	$(0,1-9) \times 10^{-12}$	<i>EH_{6/7}</i>	<i>e</i> , [Dan07, Fuj05, Kle09, Neg04, Zha03]

e – pułapki elektronowe; *d* – pułapki dziurowe; b. d. – brak danych

Pułapki elektronowe *ID4* i *ID9*, charakteryzujące się energią aktywacji, odpowiednio ~0,35 eV i ~0,52 eV, obserwowano w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC o bardzo niskiej koncentracji donorów wynoszącej $(1-5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [Kim01]. W warstwach osadzanych w temperaturze 1500 °C przy $C/Si = 1$ koncentracja tych pułapek wynosiła odpowiednio $\sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ i $\sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Fakt występowania większej koncentracji tych pułapek w

warstwach zawierających większy nadmiar atomów Si pozwala przypuszczać, że są one związane z kompleksami złożonymi z rodzimych defektów punktowych [Kim01].



Rys. 7.1.1. Położenie pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC w przerwie energetycznej. Pułapki elektronowe i dziurowe wyróżniono odpowiednio kolorem niebieskim i czerwonym. Linia przerywaną zaznaczono środek przerwy energetycznej.

Pułapki o energii aktywacji (0,58-0,63) eV przypisane są charakterystycznym dla 4H-SiC centrom defektowym znanym jako centra *D* [Kuz95, Zha03]. Centra te powstają z udziałem atomów boru i związane są prawdopodobnie z kompleksami złożonymi z atomów boru i luk węglowych [Kuz95]. Koncentracja tych centrów w zależności od warunków technologicznych procesu osadzania warstw może wynosić od $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Pułapki *NB* (0,80 eV) wykryto metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej ze stymulacją optyczną (O-CTS) w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC o efektywnej koncentracji donorów $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ otrzymanych przy $C/Si = 1,5$ [Kat06]. Konfiguracja atomowa defektów punktowych wprowadzających te pułapki nie została dotychczas ustalona. Pułapki *RD₃*, *RD_{1/2}* i *RD₄* charakteryzujące się energią aktywacji odpowiednio 0,89 eV, 0,92 eV i 1,24 eV, obserwowano w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC zawierających duży nadmiar atomów węgla ($C/Si = 6$) o efektywnej koncentracji donorów równej $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [Lit06]. Koncentracja tych pułapek wynosiła $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Można przypuszczać, że są one związane z kompleksami powstającymi z udziałem międzywęzłowych atomów węgla, luk krzemowych i defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu. Pułapki elektronowe *UT1*, charakteryzujące się energią aktywacji 1,45 eV, obserwowano w warstwach epitaksjalnych typu *n* o efektywnej koncentracji donorów w zakresie od $2,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

osadzanych w temperaturze 1550 °C – 1750 °C [Dan07]. Zaobserwowano, że ze wzrostem parametru C/Si od 1,2 do 2 koncentracja tych pułapek wzrasta od $\sim 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ do $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Stwierdzono także, że przy $C/Si = 1,5$ wzrost temperatury podłoża od 1550 °C do 1750 °C powodował spadek koncentracji centrów UTI (1,45 eV) od $2,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do wartości poniżej granicy wykrywalności, która wynosiła $\sim 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Konfiguracja atomowa defektów punktowych powodujących powstawanie pułapek UTI nie została dotychczas ustalona.

Głębokie pułapki $EH_{6/7}$ (Rys. 7.1.1), podobnie jak pułapki $Z_{1/2}$, należą do najczęściej obserwowanych pułapek elektronowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu. W pracy [Fuj05] pokazano, że w przypadku warstw 4H-SiC o bardzo niskiej koncentracji donorów ($\sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), osadzanych w temperaturze 1835 °C, zwiększenie parametru C/Si od 0,4 do 0,8 powodowało zmniejszenie koncentracji centrów $EH_{6/7}$ od $1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. W pracy [Zha03] zaobserwowano z kolei, że w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC o koncentracji donorów w zakresie od $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ osadzanych przy $C/Si = 0,4$ koncentracja centrów $EH_{6/7}$ rośnie od $\sim 7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ze wzrostem temperatury osadzania od 1740 °C do 1840 °C. Stwierdzono również, że w przypadku warstw osadzanych w temperaturze 1730 °C przy ciśnieniu w reaktorze 210 mbar koncentracja centrów $EH_{6/7}$ maleje od $\sim 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ze wzrostem parametru C/Si w przedziale od 0,33 do 0,45. W pracy tej pokazano także, że ze wzrostem parametru C/Si w tym przedziale stosunek koncentracji centrów $Z_{1/2}$ do koncentracji centrów $EH_{6/7}$ zwiększa się od $\sim 1,3$ do ~ 2 . Warto dodać, że w pracy [Fuj05] ze wzrostem parametru C/Si od 0,4 do 0,8 obserwowano stały stosunek $[Z_{1/2}] / [EH_{6/7}]$ równy $\sim 2,7$. W pracy [Dan07] przedstawiono wyniki badań centrów $EH_{6/7}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC o koncentracji donorów w zakresie od $1,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, osadzanych w temperaturach 1550 °C 1650 °C i 1750 °C przy wartościach parametru C/Si równych 1,2, 1,5 i 2. Zaobserwowano, że przy $C/Si = 1,5$ zwiększenie temperatury wzrostu warstw w zakresie od 1550 °C do 1750 °C powoduje zwiększenie koncentracji centrów $EH_{6/7}$ od $8,3 \times 10^{11}$ do $1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. W pracy tej pokazano również, że w przypadku warstw osadzanych w temperaturze 1650 °C zwiększenie wartości parametru C/Si od 1 do 2 powoduje malenie koncentracji centrów $EH_{6/7}$ od $\sim 1,8 \times 10^{12}$ do $\sim 8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Należy dodać, że ze wzrostem wartości parametru C/Si w tym zakresie stosunek koncentracji centrów $Z_{1/2}$ do koncentracji centrów $EH_{6/7}$ malał od ~ 2 do $\sim 1,6$.

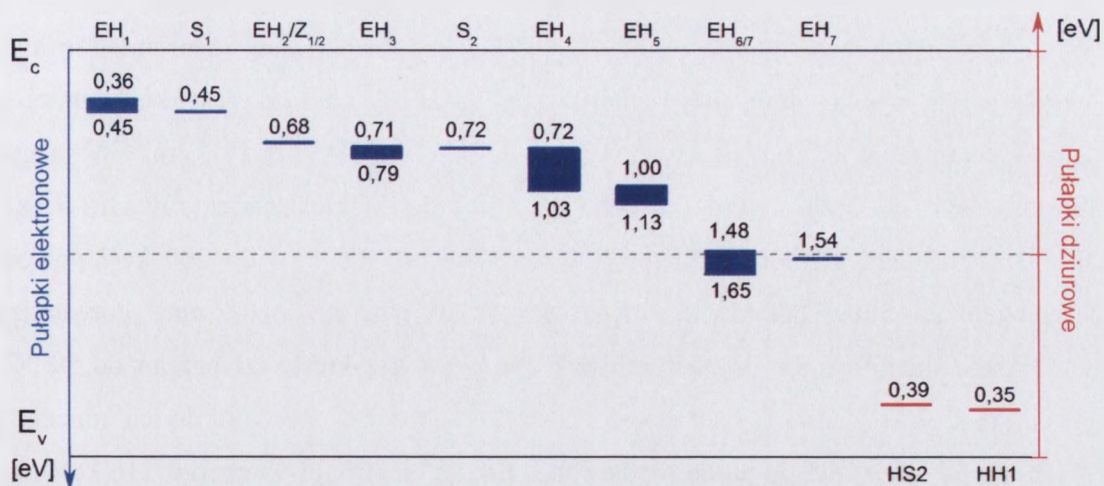
W oparciu o przedstawioną powyżej analizę danych literaturowych można stwierdzić, że pułapki elektronowe $Z_{1/2}$ (0,63 eV) i $EH_{6/7}$ (1,6 eV) są głównymi centrami defektowymi

występującymi w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymywanych metodą CVD. Konfiguracja atomowa tych centrów nie została dotychczas poznana. Wpływ parametrów procesu osadzania warstw – temperatury i wartości parametru C/Si – na koncentracje tych centrów wskazuje jednak, że są one związane z defektami rodzimymi. W przypadku centrów $Z_{1/2}$, charakteryzujących się dużą stabilnością termiczną, z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że centra te związane są z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ [Zah03]. Innymi słowy, centra te związane są z prostymi defektami punktowymi występującymi w sieci krystalicznej 4H-SiC zarówno w podsieci węgla, jak i w podsieci krzemu. Natomiast centra $EH_{6/7}$, których koncentracja jest zazwyczaj znacząco mniejsza niż koncentracja centrów $Z_{1/2}$, wydają się być związane głównie z lukami węglowymi V_C [Dan07]. Warto dodać, że centra te obserwowane są głównie w warstwach 4H-SiC o niskiej koncentracji donorów ($<1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), w których występuje jeszcze znacząca koncentracja luk węglowych pomimo wypełnienia części tych luk atomami azotu.

7.2. Centra defektowe wprowadzane wskutek napromieniowania elektronami

Centra defektowe powstające w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC wskutek napromieniowania elektronami są w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań. Celem tych badań jest z jednej strony głębsze poznanie mechanizmów tworzenia defektów punktowych i ich konfiguracji atomowej w sieci krystalicznej 4H-SiC, z drugiej zaś określenie wpływu właściwości i koncentracji defektów punktowych na czas życia nośników ładunku [Sto07]. Wartości energii aktywacji pułapek powstających w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC wskutek napromieniowania elektronami zilustrowano graficznie na Rys. 7.2.1.

W pracach [Sto04b, Dan06] przedstawiono wyniki badań centrów defektowych w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC typu n o efektywnej koncentracji donorów w zakresie od $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ poddanych napromieniowaniu niskoenergetycznymi elektronami o energii w przedziale 80-400 keV. Warto dodać, że przy energii bombardujących elektronów w tym przedziale z pozycji węglowych wybijane są głównie atomy węgla i powstają pary Frenkla złożone z luk węglowych i międzywęzłowych atomów węgla [Sto04b]. Stosunek mas atomowych Si i C jest równy 2,33 i energia progowa elektronów niezbędna do przesunięcia atomu C w monokryształ 4H-SiC jest znacząco mniejsza od energii wywołującej przesunięcie atomu Si.



Rys. 7.2.1.: Położenie pułapek wykrytych w przerwie energetycznej warstw epitaksjalnych 4H-SiC po napromieniowaniu elektronami. Pułapki elektronowe i dziurowe wyróżniono odpowiednio kolorem niebieskim i czerwonym. Linia przerywaną zaznaczono środek przerwy energetycznej.

W pracy [Sto04b] pokazano, że przyrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ (0,68 eV) wywołany napromieniowaniem zaczyna być widoczny przy energii elektronów równej 120 keV. Stwierdzono również, że przyrostowi centrów $Z_{1/2}$ towarzyszy powstanie trzech innych pułapek elektronowych, oznaczonych jako $EH1$, $EH3$ i $EH7$ o energii aktywacji równej odpowiednio 0,41 eV, 0,71 eV i 1,54 eV, a także powstanie jednej pułapki dziurowej $HS2$, charakteryzującej się energią aktywacji 0,39 eV. Zaobserwowano ponadto, że przy energii elektronów 160 keV koncentracja wszystkich wykrytych pułapek jest liniową funkcją czasu napromieniowania i w przypadku pułapek elektronowych $Z_{1/2}$, $EH1$, $EH3$ i $EH7$ wskutek zwiększenia czasu napromieniowania od 120 s do 960 s wzrasta odpowiednio od $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, od $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, od $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i od $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Zwiększenie czasu napromieniowania w powyższym zakresie powodowało również wzrost koncentracji dziurowych pułapek $HS2$ od $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W pracy [Sto04b] określono również wpływ temperatury izochronicznego (1 h) wygrzewania na koncentrację poszczególnych pułapek. Stwierdzono, że w przypadku pułapek $EH1$ i $EH3$ spadek koncentracji poniżej progu detekcji występuje już po wygrzaniu w temperaturze 400 °C, natomiast w przypadku pułapek $HS2$ silny spadek koncentracji obserwowany jest po wygrzaniu w temperaturze 900 °C. Jednocześnie, stwierdzono dużą stabilność termiczną centrów $Z_{1/2}$ i $EH7$, dla których obserwowano niewielkie zmiany koncentracji po wygrzewaniach w zakresie temperatur 50-900 °C.

W pracy [Dan06] określono wpływ dawki bombardujących elektronów o energii 116 keV na przyrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ spowodowany napromieniowaniem. Stwierdzono, że ze wzrostem dawki od $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ do $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ przyrosty koncentracji obu rodzajów centrów są jednakowe i wynoszą od $\sim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W pracy tej pokazano także, że przy stałym iloczynie energii i dawki elektronów, równym $1,6 \times 10^{19} \text{ keV/cm}^2$, wzrost energii bombardujących elektronów od 100 keV do 200 keV powoduje zwiększenie koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ od $\sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Potwierdzono również dużą stabilność termiczną centrów $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ w zakresie temperatur od 50 °C do 1500 °C. Spadek koncentracji tych centrów o rząd wielkości, w stosunku do ich koncentracji w materiale bezpośrednio po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 116 keV równą $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, występował po wygrzaniu napromieniowanych warstw 4H-SiC w temperaturze 1700 °C. Warto dodać, że w warstwach wygrzewanych w zakresie temperatur 900-1200 °C obserwowano niewielki wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$, któremu towarzyszył spadek koncentracji centrów $EH_{6/7}$. Z kolei w warstwach wygrzewanych w zakresie temperatur 1200-1500 °C zauważalnemu maleniu koncentracji centrów $Z_{1/2}$ towarzyszył wzrost koncentracji centrów $EH_{6/7}$. Sasaki i współpracownicy [Sas11] badali centra defektowe w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC typu *n*, o koncentracji donorów w zakresie od $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, napromieniowanych elektronami o energii 150 keV. Dawkę elektronów zmieniano w zakresie od $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ do $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. W napromieniowanych warstwach wykryto oprócz centrów $Z_{1/2}$ (0,65 eV) cztery pułapki elektronowe oznaczone jako EHI , $EH3$, $EH5$ i $EH6/7$ o energii aktywacji równej odpowiednio 0,36 eV, 0,79 eV, 1,0 eV i 1,48 eV. Dominującymi centrami defektowymi po napromieniowaniu były centra $Z_{1/2}$, których koncentracja dla dawki $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ wynosiła $6,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja pozostałych centrów defektowych EHI (0,36 eV), $EH3$ (0,79 eV), $EH5$ (1,0 eV) i $EH6/7$ (1,48 eV), powstałych w wyniku napromieniowania tą dawką elektronów, wynosiła odpowiednio $8,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $1,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $3,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i $4,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W pracy [Sas11] pokazano również, że charakter zmian koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i centrów $EH6/7$ w funkcji dawki elektronów jest jednakowy – ze wzrostem dawki elektronów od $1,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ do $4,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ zarówno koncentracja centrów $Z_{1/2}$, jak i koncentracja centrów $EH6/7$ zwiększa się od $\sim 5,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Potwierdzono również obserwowaną wcześniej [Sto04b, Dan06] dużą stabilność termiczną centrów $Z_{1/2}$ i $EH6/7$ w zakresie temperatur 1000-1600 °C. Nowym rezultatem badań opisanych w pracy [Sas11] jest określenie wpływu utleniania termicznego na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ i $EH6/7$ powstałych wskutek napromieniowania warstw 4H-SiC dawką elektronów o energii 150 keV, równą

$2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Po napromieniowaniu warstwy te poddano wygrzewaniu w atmosferze argonu w temperaturze $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że po utlenianiu termicznym w suchym O_2 w temperaturze $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, trwającym 6 h, koncentracja centrów $Z_{1/2}$ zmalała ~ 33 krotnie od $3,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, zaś koncentracja centrów $EH6/7$ zmalała ~ 44 krotnie od $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $5,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

W pracy [Hem97] przedstawiono wyniki badań centrów defektowych w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC typu n , o koncentracji donorów w zakresie od $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, poddanych napromieniowaniu elektronami o energii 2,5 MeV. Dawka elektronów wynosiła od $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ do $\sim 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Po napromieniowaniu stwierdzono występowanie pięciu pułapek elektronowych, oznaczonych jako $EH1$, $EH2$, $EH4$, $EH5$ i $EH6/7$, o energii aktywacji wynoszącej odpowiednio 0,45 eV, 0,68 eV, 0,72 eV, 1,13 eV i 1,65 eV, a także jednej pułapki dziurowej oznaczonej jako $HH1$ o energii aktywacji równej 0,35 eV. W świetle danych literaturowych można przyjąć, że pułapki $EH2$ (0,68 eV) są centrami $Z_{1/2}$. Podobnie jak w przypadku warstw napromieniowanych elektronami o niższej energii zaobserwowano silny wzrost koncentracji pułapek $EH2$ i $EH6/7$ ze wzrostem dawki elektronów. Dla dawki $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja poszczególnych pułapek $EH1$, $EH2$, $EH4$, $EH5$, $EH6/7$ i $HH1$ wynosiła odpowiednio $2,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $4,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $1,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $3,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ i $1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Warto zauważyć, że wartości koncentracji pułapek $EH2$ ($Z_{1/2}$) i pułapek $EH6/7$ są bardzo zbliżone.

W pracy [Pin07] przedstawiono wyniki badań centrów defektowych powstających w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC typu n , o koncentracji donorów w zakresie od $\sim 2,85 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 4,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, poddanych napromieniowaniu elektronami o energii 6 MeV. Dawka bombardujących elektronów wynosiła $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Określono wpływ wartości parametru C/Si , przy których osadzano warstwy epitaksjalne 4H-SiC, na koncentrację wykrytych po napromieniowaniu elektronowych pułapek $Z_{1/2}$ (0,68 eV) i $EH6/7$ (1,55 eV). Stwierdzono, że w warstwach o koncentracji donorów w zakresie $(3,2-5,3) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, osadzanych przy wartościach C/Si równych 1,2, 1,5 i 3, koncentracja centrów $Z_{1/2}$ powstałych wskutek napromieniowania wynosiła odpowiednio $1,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i $2,35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, zaś koncentracja centrów $EH6/7$ była odpowiednio równa $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $2,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i $2,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Zaobserwowano również prawie pięciokrotny wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ oraz koncentracji centrów $EH6/7$ ze wzrostem efektywnej koncentracji donorów w warstwach 4H-SiC przed napromieniowaniem od $4,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Pokazano także, że w warstwach o koncentracji donorów $\sim 1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, osadzanych przy $C/Si = 1,2$, koncentracja centrów $Z_{1/2}$ powstałych wskutek napromieniowania

może być różna w zależności od szybkości wzrostu warstwy. W szczególności zaobserwowano, że zwiększenie szybkości wzrostu warstwy od 6 $\mu\text{m/h}$ do 11 $\mu\text{m/h}$ powoduje w przybliżeniu trzykrotny wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$, natomiast nie wpływa na koncentracje centrów $EH_{6/7}$. Wyniki te wskazują, że centra $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ związane są z różnymi defektami punktowymi. W tworzeniu centrów $Z_{1/2}$ wydaje się być bowiem istotny wpływ koncentracji luk krzemowych (V_{Si}) oraz wpływ efektywnej koncentracji donorów, zaś w tworzeniu centrów $EH_{6/7}$ prawdopodobny wydaje się udział międzywęzłowych atomów węgla (C_i) lub defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu (C_{Si}) [Pin07].

W pracy [Alf05] przedstawiono wyniki badań centrów defektowych powstających w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC typu n , o koncentracji donorów $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, poddanych napromieniowaniu elektronami o energii 15 MeV. Dawka elektronów wynosiła $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Po napromieniowaniu warstwy poddawano procesowi izochronicznego wygrzewania przez 20 min w temperaturach od 100 °C do 2000 °C. W warstwach wygrzanych w temperaturze większej lub równej 200 °C oprócz centrów $Z_{1/2}$ (0,70 eV) wykryto pięć pułapek elektronowych, oznaczonych jako S_1 , S_2 , EH_4 , EH_5 , $EH_{6/7}$, charakteryzujących się energią aktywacji równa odpowiednio 0,45 eV, 0,72 eV, 1,03 eV, 1,1 eV i 1,6 eV. Stwierdzono, że zmiany koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ zachodzące po wygrzewaniu w poszczególnych temperaturach mają złożony przebieg. Zaobserwowano, że po wygrzaniu warstwy w temperaturze 600 °C koncentracja centrów $Z_{1/2}$ jest o 12,5% niższa od koncentracji tych centrów występującej po wygrzaniu w temperaturze 200 °C. Jednocześnie, po wygrzaniu warstwy w tej temperaturze zarejestrowano około trzykrotny wzrost centrów $EH_{6/7}$ w porównaniu do koncentracji tych centrów występującej w warstwie wygrzewanej w temperaturze 400 °C. Innymi słowy, najbardziej zbliżone wartości koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ obserwowano po wygrzewaniu warstw 4H-SiC w temperaturze 600 °C. Wygrzewanie w wyższych temperaturach, do 1000 °C, powodowało wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ do wartości początkowej, obserwowanej po wygrzaniu w temperaturze 200 °C, natomiast wygrzewanie w temperaturach powyżej 1000 °C powodowało stopniowe malenie koncentracji tych centrów i po wygrzaniu w temperaturze 2000 °C ich koncentracja była w przybliżeniu pięciokrotnie niższa niż po wygrzaniu w temperaturze 200 °C. Wygrzewanie w zakresie temperatur od 800 °C do 2000 °C powodowało stopniowe malenie koncentracji centrów $EH_{6/7}$ i po wygrzaniu w temperaturze 2000 °C ich koncentracja była w przybliżeniu dwukrotnie niższa niż po wygrzaniu w temperaturze 400 °C i o rząd wielkości niższa niż po wygrzaniu w temperaturze 800 °C. Należy dodać, że w materiale wygrzewanym w temperaturach od 800 °C do 2000 °C

koncentracja centrów $EH_{6/7}$ była o $\sim 15\%$ niższa od koncentracji centrów $Z_{1/2}$. Z drugiej strony, wygrzewanie napromieniowanych warstw 4H-SiC w temperaturze $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ powodowało anihilację centrów S_1 ($0,45\text{ eV}$) i S_2 ($0,72\text{ eV}$). Zanik centrów EH_5 ($1,1\text{ eV}$) oraz centrów EH_4 ($1,03\text{ eV}$) obserwowano po wygrzaniu warstw odpowiednio w temperaturze $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wyniki otrzymane przez Alfieri i współpracowników [Alf05] wskazują, że w przeciwieństwie do sugestii przedstawionych w pracy [Dan06] centra $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$ nie są związane z rodzimymi defektami punktowymi o tej samej konfiguracji atomowej znajdującymi się w różnych stanach ładunkowych, lecz wprowadzane są przez różne defekty rodzime. W obu pracach jednak zgodnie zaproponowano przypisanie centrów $EH_{6/7}$ lukom węglowym, pozostawiając otwarty problem identyfikacji centrów $Z_{1/2}$.

8. Wpływ płytkich domieszek na właściwości i koncentrację centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC

Wprowadzanie płytkich domieszek, będących źródłem większościowych nośników ładunku, istotnie zmienia równowagową koncentrację i stan ładunkowy rodzimych defektów punktowych wprowadzających głębokie poziomy energetyczne [Hur02, Pan78]. Zmiany koncentracji i właściwości centrów defektowych mogą być wywołane następującymi przyczynami: tworzeniem się kompleksów z udziałem atomów domieszek i defektów rodzimych, zmianą położenia poziomu Fermiego, zmianą entalpii tworzenia defektów rodzimych wskutek różnych tetraedrycznych promieni atomowych domieszki i atomów macierzystych oraz reakcjami wymiany, zachodzącymi z udziałem atomów domieszki i punktowych defektów rodzimych [Pan78]. W przypadku warstw epitaksjalnych 4H-SiC mechanizmy te nie zostały w pełni zbadane. W warstwach typu *p* stwierdzono tworzenie się kompleksów złożonych z atomów boru i luk węglowych ($B_{Si}V_C$), które metodą DLTS obserwowane są jako centra *D*, będące pułapkami dziurowymi o energii aktywacji w zakresie od 0,58 eV do 0,63 eV [Zha03, Kuz95]. W warstwach typu *n* koncentracja centrów *D* spowodowanych obecnością resztkowych atomów boru może zawierać się w zakresie od $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ do $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [Zha03].

Warstwy epitaksjalne 4H-SiC typu *n* otrzymywane są najczęściej poprzez domieszkowanie azotem. Wpływ koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych powstających w tych warstwach zarówno w procesie wzrostu, jak i wskutek napromieniowania elektronami nie został dotychczas zbadany. Większość prac dotyczy bowiem badania centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC typu *n* o niskiej koncentracji azotu w zakresie od $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [Fuj05]. Przy koncentracji azotu w tym zakresie dobrze widoczny jest wpływ warunków technologicznych procesu osadzania warstw, określonych poprzez temperaturę wzrostu i wartości parametru *C/Si*, na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych. Wpływ tych czynników, w szczególności na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ i $EH_{6/7}$, omówiono w rozdziale 7.1. Z kolei w rozdziale 7.2 szczegółowo opisano wpływ warunków napromieniowania elektronami na koncentrację tych centrów, w większości przypadków w warstwach o niskiej koncentracji azotu.

Wyniki systematycznych badań eksperymentalnych wpływu efektywnej koncentracji donorów w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ przedstawiono jedynie w pracy [Pin02]. Koncentrację centrów $Z_{1/2}$ badano w

warstwach epitaksjalnych o efektywnej koncentracji donorów w zakresie od $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ osadzanych w temperaturze $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ przy wartościach parametru C/Si równych 1,2, 1,5, 2, 2,5 i 3. Zaobserwowano, że przy $C/Si = 1,2$ wzrost koncentracji w powyższym zakresie powoduje w przybliżeniu o dwa rzędy wielkości zwiększenie koncentracji centrów $Z_{1/2}$. W przypadku warstw osadzanych przy wartościach C/Si równych 1,5, 2 i 2,5 ze wzrostem koncentracji donorów w tym zakresie obserwowany był 50-krotny wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$, zaś dla warstw osadzanych przy $C/Si = 3$ koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wzrastała 40-krotnie. Wyniki te wskazują, że wpływ efektywnej koncentracji donorów na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ powiązany jest z wpływem niestechiometryczności warstw określonej poprzez parametr C/Si . W szczególności, wpływ niestechiometryczności uwidacznia się dla mniejszych wartości koncentracji donorów ($\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), przy których zwiększenie wartości parametru C/Si od 1,2 do 3 powoduje wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ prawie o dwa rzędy wielkości [Pin02]. Z drugiej strony, najsilniejszy wpływ koncentracji donorów na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ występuje w przypadku warstw o składzie bardziej zbliżonym do składu stechiometrycznego ($C/Si = 1,2$).

W pracy [Pin02] podano wyłącznie zależności eksperymentalne bez przedstawienia mechanizmu zarówno wpływu efektywnej koncentracji donorów, jak i wpływu nadmiaru atomów węgla w warstwach (zwiększenia wartości parametru C/Si) na koncentrację centrów $Z_{1/2}$. Zwrócono jednak uwagę na fakt, że mechanizm wpływu koncentracji donorów związany jest z konfiguracją atomową centrów $Z_{1/2}$. Przedstawiono sugestię, że centra $Z_{1/2}$ mogą być kompleksami złożonymi z atomów azotu i międzywęzłowych atomów węgla (N_iC_i). Kierując się tą sugestią, Eberlein i Jones [Ebe03] wykorzystali teorię funkcjonału gęstości (DFT) do obliczenia poziomów energetycznych związanych ze zmianą stanu ładunkowego ($0/+$) i ($-/0$) kompleksów N_iC_i . Stwierdzono, że poziomy te położone są odpowiednio przy $E_c - 0,3 \text{ eV}$ i $E_c - 0,6 \text{ eV}$, a więc ich położenie w przerwie energetycznej jest zbliżone do położenia poziomów wprowadzanych przez centra $Z_{1/2}^{0/+}$ i $Z_{1/2}^{-/0}$ (Rys. 7.1.1). Tak więc, kompleksy te podobnie jak centra $Z_{1/2}$ charakteryzują się inwersyjnym położeniem poziomów energetycznych (*negative-U character*) w przerwie zabronionej. Należy dodać, że model zaproponowany w pracy [Ebe03] dotyczył centrów $Z_{1/2}$ w warstwach 4H-SiC zawierających nadmiar atomów węgla i nie umożliwiał wyjaśnienia wyników eksperymentalnych wskazujących, na obecność centrów $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC z nadmiarem krzemu [Fuj05]. Model ten został całkowicie odrzucony po stwierdzeniu faktu, że koncentracja centrów $Z_{1/2}$ powstających wskutek napromieniowania elektronami warstw epitaksjalnych 4H-SiC domieszkowanych fosforem może wielokrotnie przewyższać koncentrację resztkowych atomów azotu w tych

warstwach [Sto04b]. W pracy [Sto04b] pokazano ponadto, że kompleksami złożonymi wyłącznie z defektów rodzimych są również centra defektowe EH_1 (0,41 eV), EH_3 (0,71 eV), EH_7 (1,54 eV), a także pułapki dziurowe HS_2 (0,40 eV).

W świetle dotychczasowych wyników badań uzasadniona wydaje się być teza, że centra $Z_{1/2}$ są kompleksami złożonymi z defektów rodzimych. Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że w skład tych kompleksów wchodzi luki węglowe (V_C). Drugim rodzajem defektów tworzących te kompleksy mogą być luki krzemowe (V_{Si}), międzywęzłowe atomy węgla (C_i) lub defekty antystrukturalne w podsięci krzemu (C_{Si}). W celu określenia mechanizmu wpływu koncentracji donorów na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ niezbędne są zatem dalsze prace eksperymentalne zmierzające do uściślenia konfiguracji atomowej tych centrów. Wpływ koncentracji donorów na koncentrację tych centrów może być bowiem spowodowany zmianą położenia poziomu Fermiego w przerwie energetycznej, wywołującą zmianę energii tworzenia punktowych defektów rodzimych wchodzących w skład centrów $Z_{1/2}$ [Fur99, Tor01].

9. Tezy rozprawy

W świetle wiedzy dotyczącej głębokich pułapek w monokryształach objętościowych 6H-SiC, przedstawionej w rozdziałach 4 i 5, można stwierdzić, że najczęściej obserwowanymi głębokimi pułapkami elektronowymi są centra $Z1$ i $Z2$, charakteryzujące się energią aktywacji równą odpowiednio $0,64 \pm 0,02$ eV i $0,67 \pm 0,03$ eV. Centra te obserwowane są zarówno bezpośrednio po procesie wzrostu, jak i po napromieniowaniu elektronami, i charakteryzują się dużą stabilnością termiczną. Istnieją przesłanki wskazujące, że koncentracja tych pułapek zależna jest od koncentracji luk krzemowych w tym materiale. Konfiguracja atomowa defektów punktowych, z którymi związane są te pułapki nie została dotychczas ustalona. Nie określony został również wpływ koncentracji płytkich domieszek, a w szczególności koncentracji atomów azotu, na powstawanie centrów $Z1$ i $Z2$ w monokryształach 6H-SiC.

W przypadku warstw epitaksjalnych 4H-SiC otrzymywanych metodą CVD badanymi w szerokim zakresie głębokimi pułapkami elektronowymi są centra $Z_{1/2}$ charakteryzujące się energią aktywacji $0,63 \pm 0,03$ eV. Wpływ warunków wzrostu oraz warunków napromieniowania elektronami na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ szczegółowo omówiono w rozdziale 7, natomiast w rozdziale 8 przedstawiono dotychczasowe wyniki dotyczące wpływu koncentracji azotu na koncentrację tych centrów. Stwierdzono, że koncentracja centrów $Z_{1/2}$ zależna jest od wartości parametru C/Si , przy której osadzone są warstwy epitaksjalne. Nie został jednak określony mechanizm wpływu tego parametru na koncentrację tych centrów. Nie został określony również mechanizm wpływu koncentracji azotu na powstawanie centrów $Z_{1/2}$. Konfiguracja atomowa defektów punktowych z którymi związane są centra $Z_{1/2}$ nie została dotychczas ustalona, chociaż istnieją przesłanki świadczące zarówno o udziale luk węglowych jak i luk krzemowych w powstawaniu tych centrów.

Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy w rozprawie przyjęto następujące tezy:

1. Istnieje wpływ koncentracji atomów azotu na koncentrację głębokich pułapek elektronowych występujących w objętościowych monokryształach 6H-SiC, a w szczególności na koncentrację głębokich pułapek znanych jako centra $Z1$ i $Z2$.
2. Centra $Z1$ i $Z2$ obserwowane w objętościowych monokryształach 6H-SiC mogą być związane z kompleksami złożonymi z atomów azotu i defektów rodzimych, a w szczególności z kompleksami powstającymi z udziałem luk krzemowych lub międzywęzłowych atomów węgla.

3. Istnieje wpływ koncentracji atomów azotu na koncentrację głębokich pułapek elektronowych $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC.
4. Centra $Z_{1/2}$ nie są kompleksami zawierającymi atomy azotu, lecz kompleksami złożonymi wyłącznie z punktowych defektów rodzimych. Zwiększenie koncentracji atomów azotu w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC powoduje obniżenie energii tworzenia tych centrów.

10. Metodyka badań

Do określenia wpływu zawartości płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w monokryształach SiC zastosowano metodę Niestacjonarnej Spektroskopii Pojemnościowej Głębokich Poziomów (Deep Level Transient Spectroscopy – DLTS) wspomaganą pomiarem charakterystyk pojemnościowo-napięciowych ($C-U$) oraz badaniami przeprowadzonymi metodą Spektroskopii Masowej Jonów Wtórnych (SIMS) i metodą Elektronowego Rezonansu Spinowego (ESR). Do badań właściwości głębokich centrów defektowych wybrano odpowiednie próbki zarówno objętościowych monokryształów 6H-SiC uzyskanych metodą Transportu Fizycznego (PVT), jak i warstw epitaksjalnych 4H-SiC osadzonych metodą epitaksji (CVD), różniące się koncentracją atomów azotu. Próbki monokryształów objętościowych były w postaci obustronnie polerowanych płytek zorientowanych w kierunku $[0\ 0\ 0\ -1]$ (oś C). Warstwy epitaksjalne nanoszone były na silnie domieszkowane podłoża 4H-SiC ($N_D-N_A \approx 1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) zorientowane z odchyleniem o 8° od płaszczyzny (0001) w kierunku $[1\ 1\ -2\ 0]$. Większość kryształów badanych w ramach tej pracy została otrzymana w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Warstwy epitaksjalne o najniższej koncentracji azotu udostępnione zostały przez Naval Research Laboratory w Waszyngtonie. Udostępnione zostały również wyniki badań koncentracji płytkich donorów i akceptorów w tych warstwach przeprowadzonych metodą SIMS. Część próbek poddano napromieniowaniu elektronami które miało na celu zmodyfikowanie struktury defektowej w kryształach w sposób kontrolowany. W dalszej części tego rozdziału opisano dokładniej proces przygotowania próbek, zastosowane metody badawcze oraz metodykę wyznaczania parametrów głębokich centrów defektowych.

10.1. Przygotowanie próbek

Próbki przeznaczone do badań można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Pierwsza to próbki wycięte z różnych kryształów objętościowych 6H-SiC, uzyskanych metodą PVT natomiast druga grupa, to warstwy epitaksjalne otrzymane metodą CVD.

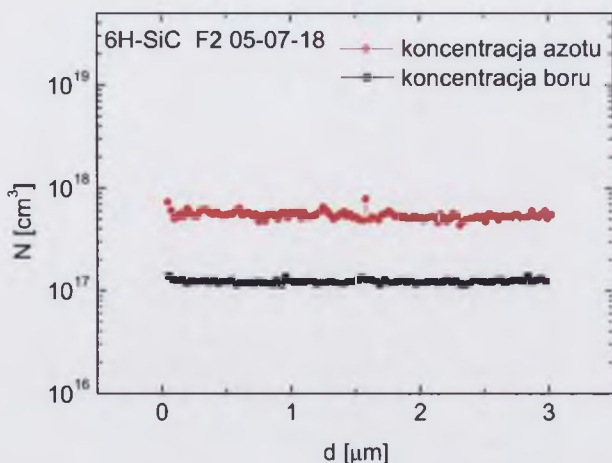
Próbki objętościowych kryształów 6H-SiC z testowymi złączami Schottky'ego przygotowywano według następującego schematu. Pierwszym etapem było wycięcie pożądanego kształtu z dostępnego materiału. Standardowo kryształy otrzymane w ITME metodą PVT cięto na płytki o grubości około 1,2 mm. Powierzchnia płytek była obustronnie polerowana do uzyskania jakości lustrzanej. Z płytek tych, na potrzeby pomiarów

pojemnościowych wycinano próbki o polu powierzchni od $5 \times 5 \text{ mm}^2$ do $10 \times 10 \text{ mm}^2$. W przypadku próbek przeznaczonych do pomiaru metodą ESR ich wymiary narzucone były wymiarami głowicy pomiarowej i wynosiły $3 \times 6 \text{ mm}^2$. Pozostałe metody wymagały próbek w kształcie kwadratu o boku $\sim 5 \text{ mm}$. Przed naniesieniem kontaktów elektrycznych próbki były płukane w acetonie w celu odłuszczenia, trawione 2 minuty w 10% roztworze kwasu fluorowodorowego (HF) w celu usunięcia warstwy tlenków, a następnie płukane w wodzie dejonizowanej. Do pomiarów charakterystyk $C-U$ i widm DLTS wykonano kontakty Schottky'ego poprzez naparowanie warstwy chromu o grubości 20 nm i warstwy złota o grubości 300 nm na powierzchnię płytki kryształu z wykorzystaniem maski mechanicznej. Dokładano starań aby kontakty Schottky'ego nanoszone były na powierzchnię płytki 6H-SiC zakończoną płaszczyzną krystalograficzną (0001) (strona Si). Należy dodać, że kontakty Schottky'ego nanoszone na powierzchnię zakończoną płaszczyzną (000-1) (strona C) mogą różnić się wysokością bariery w porównaniu z kontaktami naniesionymi na powierzchnię zakończoną płaszczyzną (0001). Zgodnie z wynikami przedstawionymi w pracy [Ram05] różnica ta nie ma znaczącego wpływu na wyznaczaną koncentrację głębokich pułapek. Kontakty Schottky'ego były w kształcie kół o średnicy 0,5 mm lub 1 mm co pozwalało wybrać jedną z diod różniących się pojemnością elektryczną. Kontakty omowe o dużej powierzchni były nanoszone po przeciwnej stronie płytek poprzez napyłane próżniowe aluminium za pomocą wiązki elektronów.

Napromieniowania, którym poddano część próbek SiC, wykonano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomocą liniowego Akceleratora van de Graffa przyspieszającego elektrony w zakresie energii 0,3 MeV – 1,5 MeV. Dawka elektronów, zależna od czasu napromieniowania wynosiła $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ przy minimalnym prądzie $1 \mu\text{A/cm}^2$. Akcelerator posiadał przystawkę umożliwiającą regulowanie temperatury próbki podczas napromieniowania w zakresie od 110 K do około 1500 K.

10.2. Określenie zawartości płytkich domieszek

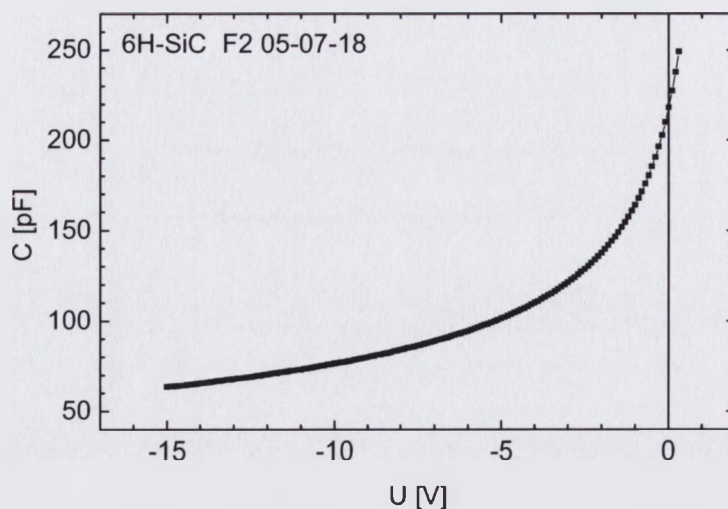
Metodą umożliwiającą określenie koncentracji domieszek w kryształach, jest metoda SIMS. Metoda ta pozwala określić koncentrację atomów wielu pierwiastków chemicznych, w tym atomów domieszek donorowych i akceptorowych w SiC. W przypadku niniejszej pracy korzystano z urządzenia CAMECA IMS 6F. Przykładowe wyniki pomiaru zawartości atomów azotu i tlenu metodą SIMS dla próbki monokryształu 6H-SiC (F2 05-07-18) przedstawiono na Rys. 10.2.2.



Rys. 10.2.2. Przykładowy rozkład koncentracji atomów azotu i boru w głębi płytki objętościowego monokryształu 6H-SiC (próbka F2 05-07-18) uzyskany metodą SIMS.

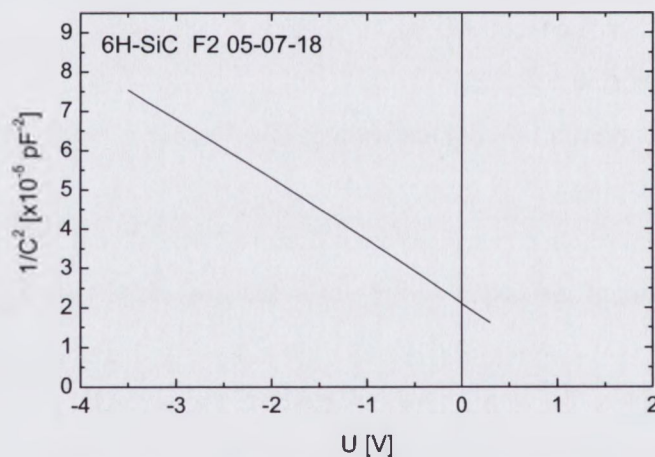
Warto zwrócić uwagę, że rozkład koncentracji atomów azotu i boru przedstawiony na Rys. 10.2.2 jest jednorodny. Metoda SIMS nie wymaga specjalnego przygotowania próbki ani, jak ma to miejsce w przypadku pomiaru charakterystyk $C-U$, wykonywania kontaktów elektrycznych, jednak jest metodą niszczącą. W przypadku objętościowych monokryształów 6H-SiC czułość pomiaru koncentracji azotu metodą SIMS wynosiła $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a wynik uzyskiwano z niepewnością $\pm 10\%$.

Podstawowym pomiarem dokonywanym dla każdej próbki, która była badana w ramach niniejszej rozprawy był pomiar charakterystyki $C-U$. Pomiar ten pozwala na wyznaczenie efektywnej koncentracji płytkich donorów lub akceptorów oraz jest niezbędny do określenia koncentracji głębokich centrów defektowych badanych metodą DLTS. Pomiar charakterystyk $C-U$ realizowany był za pomocą miernika pojemności HP 4280A z wykorzystaniem sygnału pomiarowego o częstotliwość 1 MHz i amplitudzie 10 mV. Przykładowa charakterystyka $C-U$ dla próbki monokryształu 6H-SiC o koncentracji azotu równej $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ przedstawiona jest na Rys. 10.2.1.



Rys. 10.2.1. Przykładowa charakterystyka $C-U$ testowej diody Schottky'ego zastosowanej do charakteryzacji 6H-SiC o koncentracji azotu równej $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka F2 05-07-18).

Na podstawie powyższego rysunku można wykreślić zależność $1/C^2 = f(U)$, której nachylenie określa efektywną koncentrację donorów.

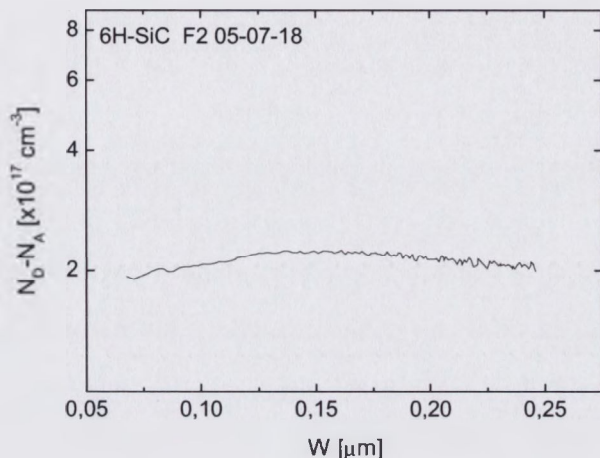


Rys. 10.2.2. Przykładowa zależność $1/C^2 = f(U)$ dla testowej diody Schottky'ego zastosowanej do charakteryzacji 6H-SiC o koncentracji azotu równej $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka F2 05-07-18).

W praktyce wyznaczany był profil rozkładu efektywnej koncentracji donorów dla określonej głębokości wnikania warstwy ładunku przestrzennego W_i z zależności [Koz07]:

$$N_D - N_A = C_i^3 / q\epsilon A^2 (dC_i / dU_i), \quad (10.1)$$

w której C_i jest pojemnością warstwy ładunku przestrzennego, q – wartością ładunku elementarnego, ε – przenikalnością elektryczną materiału, A – polem powierzchni złącza Schottky'ego, natomiast U_i jest przyłożonym napięciem zewnętrznym. Pomiar profilu efektywnej koncentracji donorów N_D-N_A wykonywano w temperaturze 300 K. Przykładowy profil dla monokryształu 6H-SiC o koncentracji azotu równej $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka F2 05-07-18) przedstawiono na Rys. 10.2.3.



Rys. 10.2.3. Przykładowy rozkład efektywnej koncentracji donorów N_D-N_A w głąb płytki 6H-SiC (próbka F2 05-07-18) o koncentracji azotu wynoszącej $\sim 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ oraz koncentracji boru wynoszącej $\sim 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

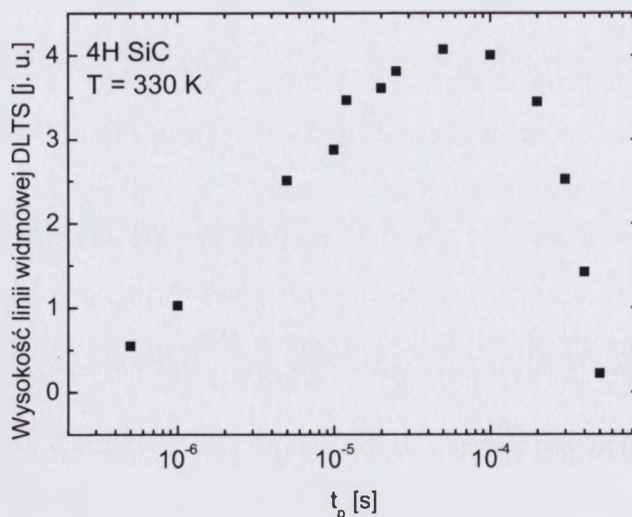
Wartości N_D-N_A otrzymano dla napięcia w kierunku zaporowym zmienianego od -0,1 V do -15 V, powodującego zmianę szerokości warstwy ładunku przestrzennego od $\sim 0,07 \mu\text{m}$ do $\sim 0,24 \mu\text{m}$. Wartość średnia N_D-N_A w całym zakresie szerokości warstwy ładunku przestrzennego widocznym na Rys. 10.2.3 wynosi $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, zaś odchylenia od tej wartości nie przekraczają $\pm 15\%$.

W ramach badań uzupełniających wykonano pomiary linii widmowych związanych z płytkami domieszkami za pomocą Elektronowego Rezonansu Spinowego. Widma ESR były mierzone z wykorzystaniem spektrometru Bruker ESP-300 na pasmo X (częstotliwość mikrofalowa wynosiła około 9,4 GHz) z modulacją pola magnetycznego sygnałem o częstotliwości 100 kHz i detekcją fazoczułą. Widma mierzono w zakresie temperatur od 4 do 300 K, z zastosowaniem przepływowego kriostatu helowego f-my Oxford Instruments.

10.3. Określenie właściwości i koncentracji głębokich centrów defektowych

Właściwości głębokich centrów defektowych w kryształach SiC określano na podstawie widm zmierzonych metodą DLTS. Pomiar wykonywano za pomocą sterowanego

komputerem spektrometru SemiTrap DLS 81. Widma DLTS rejestrowano w zakresie temperatur od ~ 100 K do ~ 650 K. Podczas pomiaru próbki umieszczano w specjalnie skonstruowanej głowicy przystosowanej do rejestrowania widm w tym zakresie temperatur [Koz08]. Kontrola temperatury była realizowana za pomocą termopary miedź-konstantan z dokładnością 0,5 K. Szczegóły konstrukcji oraz schemat układu pomiarowego opisano w pracy [Koz08]. Widma DLTS mierzono przy napięciu wstecznym U_R w zakresie od -1 V do -15 V, w zależności od efektywnej koncentracji donorów w danej próbce. Amplitudę impulsu zapełniającego U_I zmieniano w zakresie od +1 V do +10 V. Należy dodać, że szerokość obszaru w którym zapełniane są centra defektowe określona jest poprzez różnicę $w(U_R) - w(U_R + U_I)$, gdzie $w(U_R)$ jest szerokością warstwy ładunku przestrzennego przy napięciu U_R , zaś $w(U_R + U_I)$ jest szerokością warstwy ładunku przestrzennego przy napięciu $U_R + U_I$. Częstotliwość impulsu zapełniającego zmieniano w zakresie od ~ 10 Hz do ~ 400 Hz, co umożliwiało zmianę okna termicznej szybkości emisji nośników ładunku (e_{max}) w zakresie od ~ 20 s $^{-1}$ do ~ 900 s $^{-1}$. Szerokość impulsu zapełniającego t_p zmieniano w zakresie od 3 μ s do 1 ms. Dla większości pułapek zwiększanie się wysokości linii widmowej DLTS ulegało zakończeniu przy $t_p = 100$ μ s. W przypadku niektórych pułapek, takich jak pułapki T1 ($E_c - 0,53$ eV) w objętościowym monokryształe 6H-SiC (kryształ F2 05-07-18) wysokość linii widmowej była proporcjonalna do $\ln(t_p)$ [Kam07]. Fakt ten wskazuje, że pułapki te związane są z defektami punktowymi znajdującymi się w pobliżu linii dyslokacyjnych [Kam07]. Na Rys. 10.3.1. przedstawiono zależność wysokości linii widmowej DLTS od szerokości impulsu zapełniającego dla centrów defektowych $Z_{1/2}$ występujących w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC.



Rys. 10.3.1. Zależność wysokości linii widmowej DLTS od czasu zapełniania elektronami centrów $Z_{1/2}$ charakterystycznych dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC.

Jak wskazują dane przedstawione na Rys. 10.3.1 w przypadku centrów $Z_{1/2}$ wysokość linii widmowej DLTS silnie maleje dla czasów zapełniania dłuższych niż 100 μ s. Dobaczewski i Kaczor pokazali [Dob91], że zilustrowana na tym rysunku kinetyka procesu wychwytu obserwowana jest w przypadku wychwytu dwóch elektronów przez centra defektowe o ujemnej energii korelacyjnej ($U < 0$).

Parametry głębokich pułapek elektronowych – energię aktywacji (E_a) i pozorny przekrój czynny na wychwyt elektronów (σ_n) – wyznaczano na podstawie określonych eksperymentalnie temperaturowych zależności szybkości emisji elektronów. Dla poszczególnych pułapek zależności te otrzymywano poprzez pomiar linii widmowych DLTS dla różnych okien szybkości emisji. Zazwyczaj pomiar linii widmowych wykonywano dla sześciu okien szybkości emisji i dla każdej linii określano temperaturę odpowiadającą położeniu jej maksimum (T_m). W temperaturze T_m szybkość emisji elektronów określona jest poprzez wartość okna szybkości emisji ($e_n = e_{max}$), którą zgodnie z instrukcją spektrometru SemiTrap DLTS-81 [Mfk81] można wyrazić zależnością:

$$e_{max} = 2,26 \times f, \quad (10.2)$$

gdzie f jest częstotliwością powtarzania impulsów zapełniających. Wyznaczone dla poszczególnych pułapek zależności $e_{max} = f(T_m)$ przedstawiano w postaci wykresów Arrheniusa, które we współrzędnych $\ln(T_m^2/e_{max}) = f(1/kT_m)$ są liniami prostymi, będącymi sygnaturami pułapek. W celu wyznaczenia parametrów E_a i σ_n uzyskane eksperymentalnie zależności $\ln(T_m^2/e_{max}) = f(1/kT_m)$ aproksymowano liniami opisywanymi równaniem Arrheniusa w postaci $\ln(T^2/e_n) = (E_a/kT) + \ln(1/\sigma_n \gamma_n)$ wykorzystując metodę regresji liniowej. Obliczone wartości zależnego od masy efektywnej elektronu współczynnika materiałowego γ_n , przyjęte do wyznaczenia parametru σ_n dla pułapek w 6H-SiC i 4H-SiC, wynosiły odpowiednio $7,63 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ i $2,51 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Koncentrację centrów defektowych określano na podstawie wysokości linii widmowej DLTS zmierzonej przy szerokości impulsów zapełniających wynoszącej 100 μ s i częstotliwości ich powtarzania równej 100 Hz. Należy podkreślić, że w przypadku złożonych widm wykonywano ich dekonwolucję poprzez aproksymację sumą funkcji Gaussa i do wyznaczenia koncentracji pułapek brano wysokość uzyskanych, pojedynczych linii składowych. W oparciu o wysokość każdej linii widmowej i wartość sygnału kalibracyjnego

obliczano zmianę pojemności ΔC spowodowaną termiczną emisją elektronów z określonego rodzaju pułapek. Koncentrację centrów defektowych wyznaczano z zależności [Kam94]:

$$N_T = \frac{2\Delta C(N_D - N_A)}{C_{st}} f(w), \quad (10.3)$$

w której ΔC oznacza amplitudę relaksacyjnego sygnału pojemnościowego wywołanego termiczną emisją elektronów z centrów defektowych, $N_D - N_A$ – efektywną koncentrację płytkich donorów, C_{st} – pojemność stacjonarną przy danym napięciu wstecznym U_R , zaś

$f(w) = \frac{w_0}{w_0 - w_1}$ jest funkcją korekcyjną, w której w_0 i w_1 oznaczają szerokość warstwy

ładunku przestrzennego odpowiednio przy napięciu U_R i $U_R + U_I$.

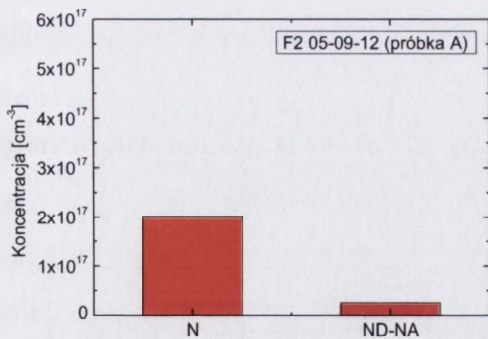
11. Badanie wpływu koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC

Do badań wybrano próbki z monokryształów o różnej koncentracji azotu, pochodzących z typowych procesów wzrostu metodą PVT prowadzonych w ITME. Są to próbki z monokryształu F2 05-09-12 oznaczone jako A, próbki z monokryształu F2 05-07-18 oznaczone jako B, próbki z monokryształu F2 06-01-30 oznaczone jako C oraz próbki z monokryształu F2 06-01-09 oznaczone jako D. Parametry procesów w których zostały one wytworzone były zbliżone. Wzrost prowadzono w atmosferze argonu na zarodku po stronie krzemowej w kierunku osi C. Temperatura na zarodku w trakcie wzrostu była w zakresie od 2165 °C do 2200 °C. Temperatura mierzona na dnie tygla grafitowego wynosiła od 2280 °C do 2370 °C. Dla powyższych procesów ciśnienie w komorze było zmienne i podczas wzrostu zmieniało się od 40 do 200 mbar. Wzrost trwał około 80 godzin. Materiałem wsadowym w przypadku próbek A, B i C był polikrystaliczny spiek powstały z komercyjnego proszku natomiast w przypadku próbki D użyto spieku powstałego z proszku pochodzącego z Akademii Górniczo-Hutniczej. W przypadku powyższych procesów materiał wsadowy wypełniał prawie całą przestrzeń tygla a odległość między powierzchnią materiału wsadowego a powierzchnią zarodka wynosiła około 20 mm. Próbki oznaczone jako E zostały wycięte z monokryształu F2 07-09-25 pochodzącego z procesu różniącego się od typowych procesów wzrostu 6H-SiC metodą PVT. Pierwszym różniącym parametrem był całkowity czas trwania procesu, który w przypadku procesu F2 07-09-25 wyniósł około 185 godzin. Drugim parametrem, który znacznie różnił ten proces od poprzednich czterech procesów to odległość między powierzchnią materiału wsadowego a powierzchnią zarodka, która wynosiła około 5 cm. Podczas tego procesu utrzymywano stałe ciśnienie wynoszące około 33 mbar. Materiał użyty w przypadku tego kryształu był spiekem pochodzącym z granulatu używanego uprzednio w trzech innym procesach. Materiał taki charakteryzuje się obniżoną koncentracją zanieczyszczeń w stosunku do materiału używanego pierwszy raz. Temperatura mierzona na zarodku w trakcie wzrostu tego kryształu wynosiła w trakcie procesu od 2090 °C do 2180 °C natomiast temperatura dna tygla (czyli temperatura bezpośredniego sąsiedztwa materiału źródłowego) wynosiła około 2250°C.

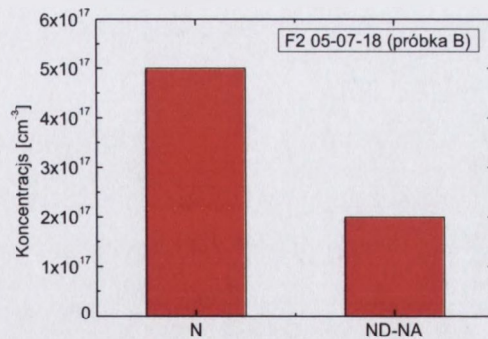
11.1. Koncentracja płytkich donorów

W próbkach pochodzących z monokryształu F2 05-09-12 (A) koncentracja azotu określona metodą SIMS wynosiła $[N] = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Oprócz atomów azotu, które były celowo wprowadzonymi domieszkami donorowymi w próbce A wykryto również atomy zanieczyszczeń takich jak tlen, bor i aluminium. Ich koncentracja określona metodą SIMS wynosiła odpowiednio: $[O] = 1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[B] = 1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[Al] = 6,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W próbkach pochodzących z monokryształu F2 05-07-18 (B) koncentracja azotu określona metodą SIMS wynosiła $[N] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, natomiast boru $[B] = 1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. W próbkach pochodzących z monokryształu F2 06-02-30 (C) koncentracja azotu określona tak jak poprzednio metodą SIMS wynosiła $[N] = 1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, natomiast koncentracja wykrytych zanieczyszczeń, odpowiednio: $[O] = 1,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[B] = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[Al] = 1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W przypadku próbek pochodzących z monokryształu F2 06-01-09 (D) koncentracja azotu wynosiła $[N] = 2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, natomiast koncentracja wykrytych zanieczyszczeń, odpowiednio: $[O] = 1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[B] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[Al] = 3,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W próbkach pochodzących z monokryształu F2 07-09-25 (E) wytworzonego w procesie różniącym się od procesów w których wytworzono pozostałe próbki, koncentracja azotu wynosiła $[N] = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, natomiast koncentracje zanieczyszczeń odpowiednio: $[O] = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[B] = 1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[Al] = 1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Na Rys. 11.1.1 zestawiono wartości koncentracji azotu oraz efektywnej koncentracji donorów uzyskane na podstawie pomiarów C-U wykonanych w temperaturze 300K. W przypadku próbki E podano również wartości koncentracji atomów tlenu.

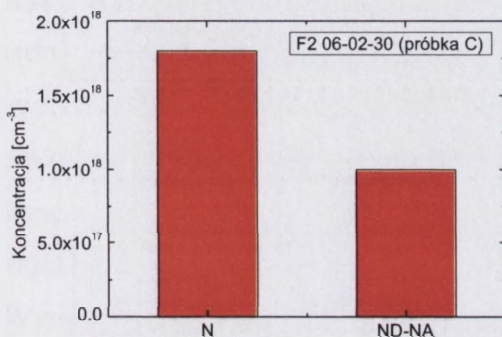
Uzyskane wyniki wskazują, że koncentracja atomów azotu jest wyższa niż efektywna koncentracja donorów w próbkach A, B i C. W przypadku próbki E suma koncentracji atomów azotu i tlenu, będących w SiC domieszkami donorowymi również przewyższa efektywną koncentrację donorów uzyskana na podstawie charakterystyk C-U. Należy zwrócić uwagę, że atomy boru i aluminium wprowadzają do kryształu węgla krzemu poziomy akceptorowe, które kompensują poziomy donorowe atomów azotu i w konsekwencji obniżają efektywną koncentrację donorów. Zarówno atomy azotu jak i atomy zanieczyszczeń mogą wbudować się do sieci krystalicznej w różne węzły sieci. W przypadku materiału monokrystalicznego o politypie 6H-SiC i trzech rodzajów nierównoważnych węzłów, energia jonizacji atomów azotu w węźle h wynosi 0,081 eV, natomiast w węzłach k_1 i k_2 odpowiednio 0,138 i 0,142 eV.



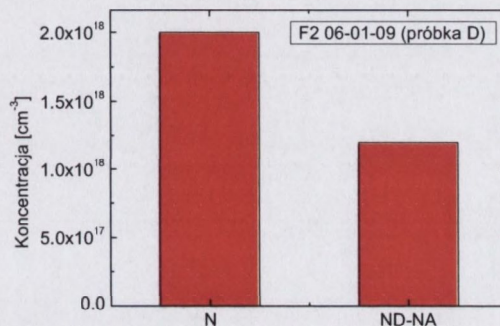
a)



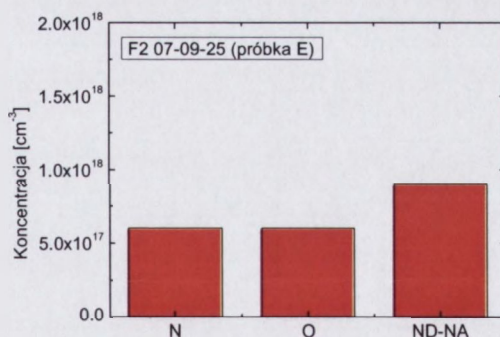
b)



c)



d)



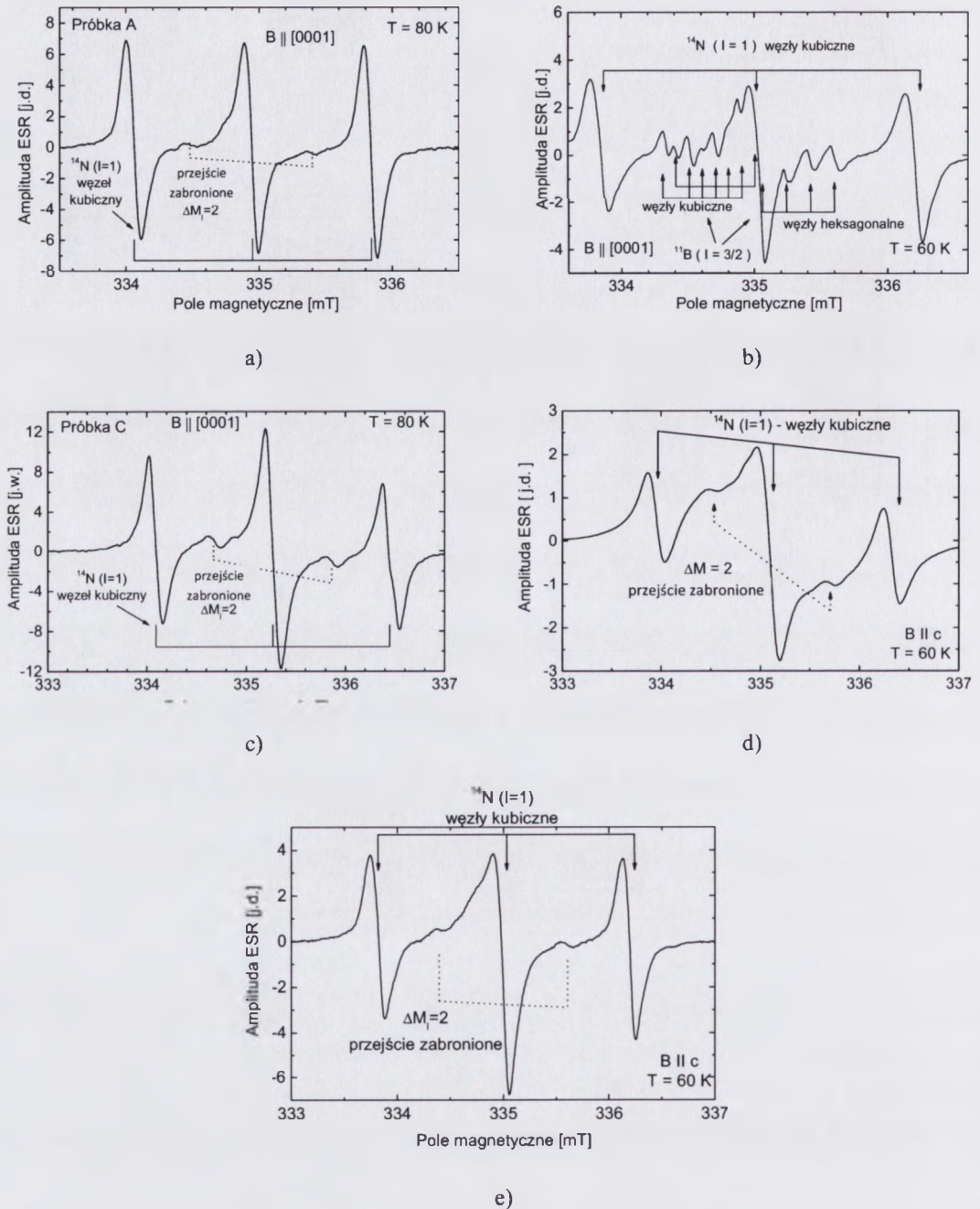
e)

Rys. 11.1.1. Porównanie koncentracji atomów azotu określonej metodą SIMS z efektywną koncentracją donorów uzyskaną na podstawie charakterystyk C-U w wybranych próbkach: a) F2 05-09-12, b) F2 05-07-18, c) F2 06-02-30 d) F2 06-01-09 i e) F2 07-09-25.

W przypadku boru energie te wynoszą 0,270 eV w węzle h oraz 0,310 i 0,380 eV odpowiednio w węzłach k_1 i k_2 natomiast dla atomów aluminium 0,239 eV w węzłach h i 0,248 eV w węzłach k_1 i k_2 [Leb99]. Dla atomów tlenu, które podobnie jak atomy azotu w SiC

są donorami energii jonizacji są w zakresie 129 – 360 eV [Dal99]. Należy dodać, że atomy azotu mogą zajmować również położenia międzywęzłowe (N_i) i nie są wówczas płytkimi donorami [Sch06].

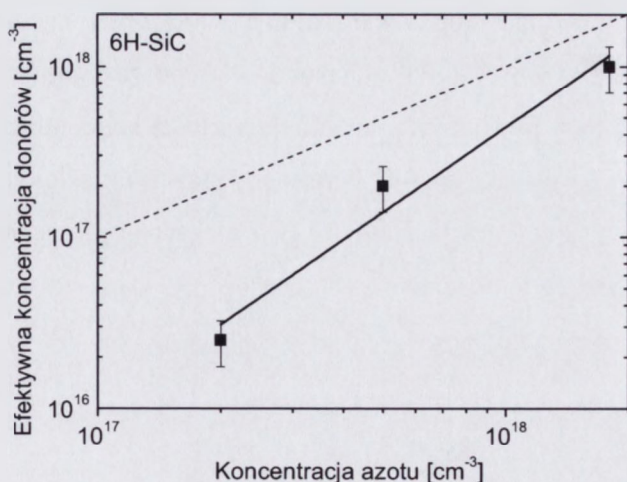
Na Rys. 11.1.2 przedstawiono widma ESR dla próbek A, B i C zarejestrowane dla pola magnetycznego równoległego do kierunku krystalograficznego [0001].



Rys. 11.1.2. Widma EPR dla kryształów 6H-SiC (próbki: A, B, C, D i E) o różnej koncentracji atomów azotu.

Na Rys. 11.1.2 widoczne są widma ESR zmierzone w temperaturze 80 K i 60 K odpowiednio dla próbek A, i C oraz B, D i E. W widmach tych widoczne są linie związane z atomami azotu zajmującymi w sieci krystalicznej pozycje atomów węgla (N_C) w węzłach kubicznych (k_1, k_2). Ponadto, widoczne są również linie o małej intensywności związane z przejściem zabronionym, gdy zmianie ulega również rzut spinu jądra azotu na kierunek pola magnetycznego. Z kolei, w widmie na Rys. 11.1.2 (b), zarejestrowanym dla próbki B, oprócz linii związanych atomami azotu w położeniach kubicznych $N_C(k_1, k_2)$ widoczne są także linie związane z atomami boru $B_{Si}(k_1, k_2)$ i $B_{Si}(h)$, obsadzającymi odpowiednio węzły kubiczne, jaki i węzły heksagonalne. Liczba obserwowanych linii w widmach ESR przedstawionych na Rys. 11.1.2 zależy od spinu jądra atomu obsadzającego dany węzeł sieci: trzy linie dla spinu jądrowego azotu ^{14}N ($I=1$) i cztery linie dla spinu jądrowego boru ^{11}B ($I=3/2$). Należy zwrócić uwagę, że ze wzrostem koncentracji azotu następuje poszerzenie linii ESR oraz zróżnicowanie ich amplitud. Przedstawione powyżej widma ESR wskazują na znaczącą koncentrację aktywnych elektrycznie atomów azotu (N_C) w poszczególnych próbkach zajmujących pozycje atomów węgla w węzłach sieci krystalicznej.

Wyniki otrzymane na podstawie charakterystyk C-U oraz widma ESR wskazują, że efektywna koncentracja donorów w próbkach 6H-SiC znacznie różni się od sumarycznej koncentracji azotu $[N]$ określonej metodą SIMS. W przypadku próbek A, B, C i D wartości $N_D - N_A$ są znacznie mniejsze od $[N]$, natomiast dla próbki E wartość $N_D - N_A$ jest większa od $[N]$ gdyż w próbce tej koncentracja atomów tlenu jest porównywalna z koncentracją atomów azotu. Na Rys. 11.1.3 przedstawiono zależność efektywnej koncentracji donorów od koncentracji azotu w próbkach A, B i C.



Rys. 11.1.3. Zależność efektywnej koncentracji donorów od koncentracji atomów azotu w próbkach A, B i C. Linia ciągła dopasowana została do punktów eksperymentalnych metodą regresji liniowej. Linia przerywana ilustruje zależność dla idealnego przypadku $N_D - N_A = [N]$.

Jak wskazują wyniki przedstawione na Rys. 11.1.3 przy zmianie koncentracji azotu w zakresie od $2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ efektywna koncentracja donorów zmienia się w zakresie od $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Należy zwrócić uwagę, że dla dużych wartości $[N]$ wartości $N_D - N_A$ są bardziej zbliżone do wartości $[N]$. Innymi słowy, dla dużych koncentracji azotu mniejszy jest stopień kompensacji materiału. Biorąc pod uwagę efektywną koncentrację donorów $N_D - N_A$ oraz wartości koncentracji zanieczyszczeń $[B]$, $[AI]$ i $[O]$ z zależności

$$[N_C] = N_D - N_A + [B] + [AI] - [O] \quad (11.1.1)$$

określono koncentrację atomów azotu w podsieci węgla, a następnie z zależności

$$[N_i] = [N] - [N_C] \quad (11.1.2)$$

wyznaczono koncentrację międzywęzłowych atomów azotu w poszczególnych próbkach. Z kolei, wykorzystując równanie 11.1.3

$$E_c - E_F = kT [\ln(N_c / n_0)], \quad (11.1.3)$$

w którym E_c oznacza energię dna pasma przewodnictwa, E_F – energię poziomu Fermiego, k – stałą Boltzmann, T – temperaturę, N_c – gęstość stanów w paśmie przewodnictwa a n_0 – równowagową koncentrację elektronów, określono położenie poziomu Fermiego dla próbek A, B, C, D i E w odniesieniu do pasma przewodnictwa. Obliczenia wykonano dla temperatury 300 K, przyjmując, że $n_0 = N_D - N_A$. Wyznaczone dla poszczególnych próbek wartości koncentracji atomów azotu w podsieci węgla ($[N_C]$), wartości koncentracji międzywęzłowych atomów azotu ($[N_i]$) oraz wartości energii Fermiego wraz z określonymi eksperymentalnie wartościami sumarycznej koncentracji azotu ($[N]$), i efektywnej koncentracji donorów ($N_D - N_A$) przedstawiono w tabeli 11.1.1.

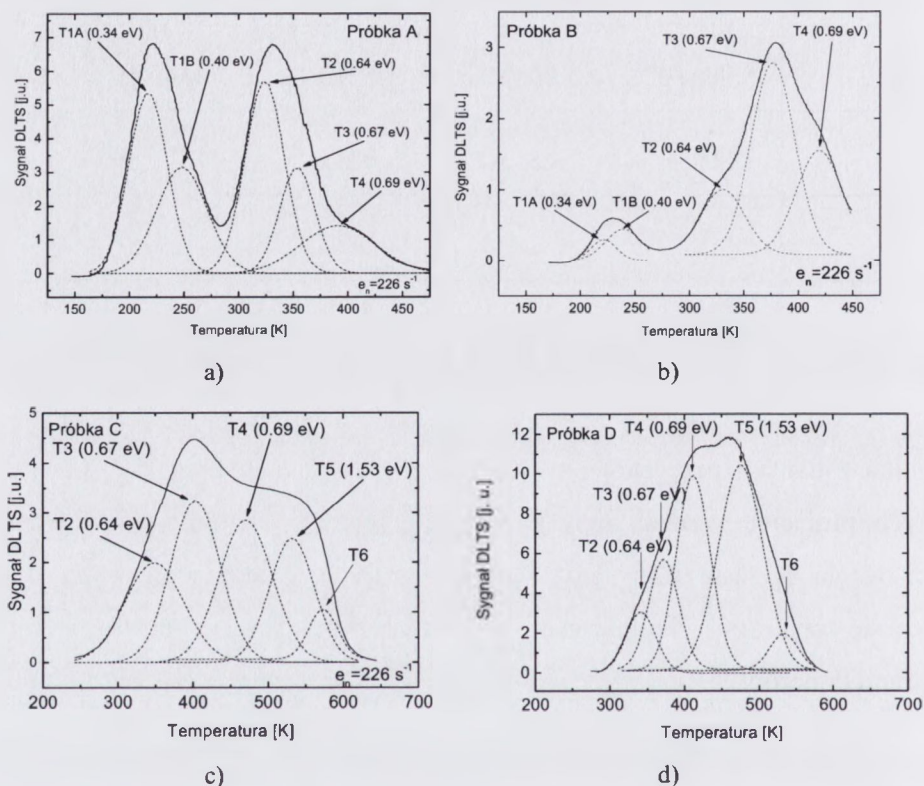
Tabela 11.1.1. Zestawienie sumarycznej koncentracji azotu oraz koncentracji azotu w podsieci węgla i koncentracji azotu w położeniach międzywęzłowych z efektywną koncentracją donorów i położeniem poziomu Fermiego w odniesieniu do dna pasma przewodnictwa dla poszczególnych próbek monokryształów 6H-SiC.

Oznaczenie próbki	$[N]$ [cm^{-3}]	$[N_C]$ [cm^{-3}]	$[N_i]$ [cm^{-3}]	$N_D - N_A$ [cm^{-3}]	$E_c - E_F$ [eV]
A	$2,00 \times 10^{17}$	$9,40 \times 10^{16}$	$1,06 \times 10^{17}$	$2,50 \times 10^{16}$	0,212
B	$5,00 \times 10^{17}$	$3,20 \times 10^{17}$	$1,80 \times 10^{17}$	$2,00 \times 10^{17}$	0,158
C	$1,80 \times 10^{18}$	$1,48 \times 10^{18}$	$3,22 \times 10^{17}$	$1,00 \times 10^{18}$	0,116
D	$2,00 \times 10^{18}$	$1,63 \times 10^{18}$	$3,73 \times 10^{17}$	$1,20 \times 10^{18}$	0,112
E	$6,00 \times 10^{17}$	$4,22 \times 10^{17}$	$1,78 \times 10^{17}$	$9,00 \times 10^{17}$	0,119

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 11.1.1. sumaryczna koncentracja azotu w wybranych próbkach wzrasta prawie o rząd wielkości, natomiast koncentracja azotu w podsieci węgla wzrasta ~ 15 razy, zaś koncentracja międzywęzłowych atomów węgla zwiększa się trzykrotnie. Jednocześnie można zaobserwować 40-krotny wzrost efektywnej koncentracji donorów.

11.2. Wzrostowe centra defektowe

Na Rys. 11.2.1 przedstawiono widma DLTS, zmierzone przy szybkości emisji elektronów 226 s^{-1} i czasie zapełniania $100 \mu\text{s}$, dla pułapek elektronowych wykrytych w próbkach A, B, C i D monokryształów 6H-SiC otrzymanych w podobnych warunkach technologicznych, lecz różniących się koncentracją azotu.

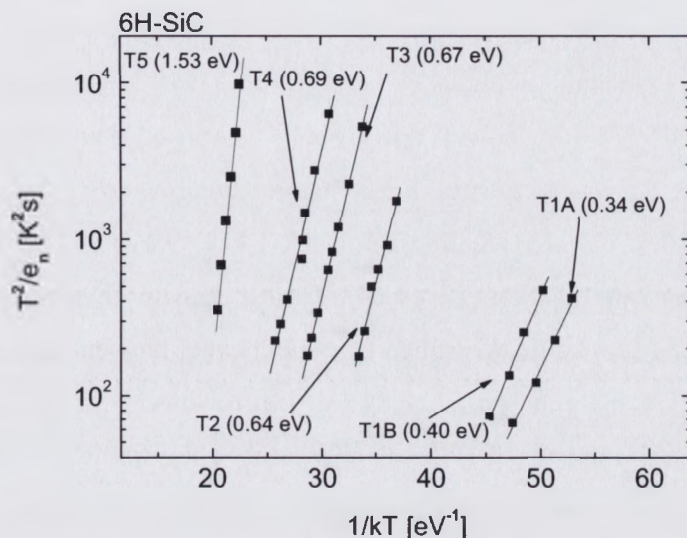


Rys. 11.2.1. Widma DLTS, zarejestrowane przy szybkości emisji elektronów równej 226 s^{-1} , dla pułapek elektronowych wykrytych w próbkach A, B, C i D monokryształów 6H-SiC o różnej efektywnej koncentracji donorów. (a) – $N_D - N_A = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; (b) – $N_D - N_A = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; (c) – $N_D - N_A = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (d) – $N_D - N_A = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Liniami przerywanymi zaznaczono widma uzyskane w wyniku dekonwolucji zarejestrowanych widm poprzez ich aproksymację sumą funkcji Gaussa.

Znaczne poszerzenie wyznaczonych eksperymentalnie linii widmowych (linie ciągłe na Rys. 11.2.1) wskazuje, że termiczna emisja elektronów w poszczególnych próbkach 6H-SiC nie zachodzi wyłącznie z jednej pułapki, lecz w procesie tym biorą udział dwie lub trzy pułapki o zbliżonych parametrach. Możliwość występowania pułapek o zbliżonych parametrach, w monokryształach 6H-SiC jest wysoce prawdopodobna, gdyż tego samego rodzaju defekt punktowy może być zlokalizowany w trzech nierównoważnych węzłach sieci krystalicznej: h , k_1 i k_2 . W celu rozróżnienia linii widmowych pochodzących od poszczególnych pułapek dokonano dekonwolucji widm otrzymanych eksperymentalnie, aproksymując je sumą funkcji

Gausa za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Należy podkreślić, że dzięki temu zabiegowi możliwe było poprawne określenie zarówno temperaturowej zależności szybkości emisji elektronów z poszczególnych pułapek, jak i koncentracji pułapek.

Na Rys. 11.2.2 przedstawiono wykresy Arrheniusa dla wykrytych pułapek oznaczonych jako T1A, T1B, T2, T3, T4 i T5.



Rys. 11.2.2. Wykresy Arrheniusa dla emisji elektronów z głębokich poziomów wykrytych w próbkach 6H-SiC o różnej koncentracji płytkich donorów. Linie proste dopasowano metodą najmniejszych kwadratów do punktów eksperymentalnych.

Wykresy te są sygnaturami obserwowanych pułapek i ilustrują zależności odwrotności szybkości emisji elektronów od odwrotności temperatury. Na podstawie nachylenia linii prostych przedstawionych na Rys. 11.2.2 oraz ich punktu przecięcia z osią rzędnych wyznaczono odpowiednio wartości energii aktywacji poszczególnych pułapek oraz wartości pozornego przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów. Można zauważyć, że nie wyznaczono wykresu Arrheniusa dla pułapki T6 występującej w próbkach C i D. Pułapka ta obserwowana jest bowiem w zakresie temperatur 500-600 K, w którym ograniczone są możliwości pomiaru widm DLTS ze względu na zbyt mały stosunek sygnału do szumu.

Z widma przedstawionego na Rys. 11.2.1 (a) wynika, że w próbce A, o niskiej efektywnej koncentracji donorów ($N_D - N_A = 2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), wykryto pięć pułapek elektronowych T1A, T1B, T2, T3 i T4 o energii aktywacji odpowiednio 0,34 eV, 0,40 eV, 0,64 eV, 0,67 eV i 0,69 eV. Wysokość linii widmowych dla poszczególnych pułapek wskazuje, że w materiale dominują pułapki T1A (0,34 eV) i T2 (0,64 eV), których koncentracja jest zbliżona. Porównywalna, lecz w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza od koncentracji pułapek T1A

(0,34 eV) i T2 (0,64 eV), jest również koncentracja pułapek T1B (0,40 eV) i T3 (0,67 eV). Z kolei koncentracja pułapek T4 (0,69 eV) jest około dwukrotnie mniejsza od koncentracji pułapek T1B (0,40 eV) i T3 (0,67 eV). W próbce B, o wyższej efektywnej koncentracji donorów, równej $2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, obserwowane są te same pułapki, które wykryte zostały w próbce A, lecz dominują pułapki T3 (0,67 eV), zaś koncentracja pułapek T4 (0,69 eV), podobnie jak w przypadku próbki A jest około dwukrotnie mniejsza od koncentracji pułapek T3 (0,67 eV). Należy zwrócić uwagę, że w próbce B koncentracja pułapek T2 (0,64 eV) jest znacząco niższa niż koncentracja pułapek T4 (0,69 eV), zaś koncentracja pułapek T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV) jest ponad dwukrotnie niższa od koncentracji pułapek T2 (0,64 eV). W próbce C, o efektywnej koncentracji donorów $N_D - N_A = 1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, dominują pułapki T3 (0,67 eV). Koncentracja pułapek T4 (0,69 eV) i T5 (1,53 eV) jest nieco mniejsza, zaś koncentracja pułapek T2 (0,64 eV) jest prawie dwukrotnie mniejsza niż koncentracja pułapek T3 (0,67 eV). W próbce D, o efektywnej koncentracji donorów $N_D - N_A = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, koncentracja pułapek T2 (0,64 eV) jest również w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza od koncentracji pułapek T3 (0,67 eV). W próbce tej dominują jednak pułapki T4 (0,69 eV) i T5 (1,53 eV) o porównywalnej koncentracji. Wartości koncentracji oraz parametry pułapek elektronowych, wykrytych monokryształach 6H-SiC otrzymanych w zbliżonych warunkach technologicznych, lecz różniących się koncentracją azotu, zestawiono w tabeli 11.2.1. Położenie wykrytych pułapek w przerwie energetycznej 6H-SiC zilustrowano na Rys. 11.2.3.

Z dostępnych danych literaturowych wynika, że wiedza na temat wpływu warunków wzrostu monokryształów 6H-SiC metodą PVT na właściwości i koncentrację centrów defektowych jest niepełna [Pol05, Irm02]. Stwierdzono jednak istotny wpływ składu fazy gazowej oraz temperatury wzrostu na właściwości i koncentrację obserwowanych pułapek [Pol05, Li06]. Należy dodać, że skład fazy gazowej podczas wzrostu monokryształów SiC metodą PVT charakteryzowany jest wielkością parametru C/Si zdefiniowanego jako [Li06]

$$C / Si = \frac{p_{Si_2C} + 2p_{SiC_2}}{2p_{Si_2C} + p_{SiC_2} + p_{Si}}, \quad (11.2.1)$$

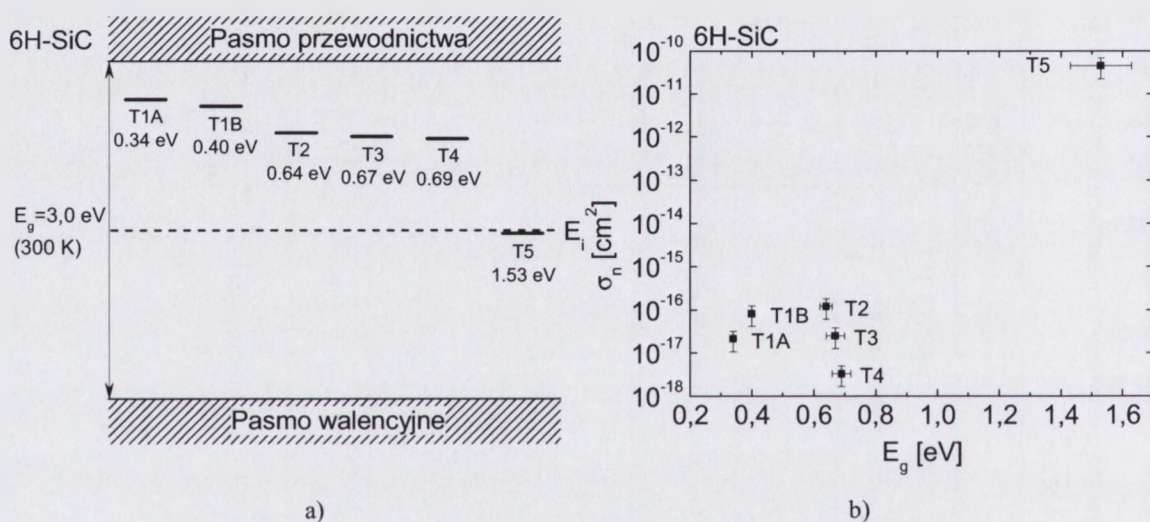
gdzie p_{Si} , p_{Si_2C} i p_{SiC_2} oznaczają odpowiednio ciśnienie cząstkowe Si, Si₂C i SiC₂ w komorze wzrostu. W zależności od ciśnień cząstkowych poszczególnych składników otrzymywane monokryształy SiC mogą zawierać nadmiar krzemu lub nadmiar węgla. W przypadku metody PVT parametr C/Si jest trudny do określenia, gdyż trudno jest wyznaczyć ciśnienia cząstkowe

Tabela 11.2.1. Zestawienie wartości energii aktywacji, pozomego przekroju czynnego i koncentracji głębokich pułapek wykrytych w objętościowych kryształach 6H-SiC o różnej koncentracji azotu otrzymanych w podobnych warunkach technologicznych.

Nazwa pułapki	E_a [eV]	σ_n [cm ²]	N_T^* [cm ⁻³]				Uwagi
			Próbka A [N]=2,0x10 ¹⁷ cm ⁻³	Próbka B [N]=5,0x10 ¹⁷ cm ⁻³	Próbka C [N]=1,8x10 ¹⁸ cm ⁻³	Próbka D [N]=2,0x10 ¹⁸ cm ⁻³	
T1A	0,34±0,01	(2,1±1,0)x10 ⁻¹⁷	6,5x10 ¹⁵	3,3x10 ¹⁵	nie wykryto	nie wykryto	0,5 eV [Huh06], [Huh06b], [Pol05]
T1B	0,40±0,01	(8,2±4,1)x10 ⁻¹⁷	2,6x10 ¹⁵	4,7x10 ¹⁵	nie wykryto	nie wykryto	0,5 eV [Huh06], [Huh06b], [Pol05]
T2	0,64±0,02	(1,2±0,6)x10 ⁻¹⁶	7,0x10 ¹⁵	1,1x10 ¹⁶	1,0x10 ¹⁷	5,4x10 ¹⁶	Z1 [Har95], 0,65 eV [Huh06], [Huh06b], [Pol05]
T3	0,67±0,03	(2,5±1,2)x10 ⁻¹⁷	2,6x10 ¹⁵	3,0x10 ¹⁶	1,7x10 ¹⁷	1,0x10 ¹⁷	Z2 [Har95], 0,65 eV [Huh06], [Huh06b], [Pol05]
T4	0,69±0,03	(3,3±1,6)x10 ⁻¹⁸	1,0x10 ¹⁵	1,6x10 ¹⁶	1,5x10 ¹⁷	1,8x10 ¹⁷	0,7 eV [Pol05]
T5	1,53±0,10	(4,5±2,2)x10 ⁻¹¹	nie wykryto	nie wykryto	1,3x10 ¹⁷	1,9x10 ¹⁷	Vanadium donor [Hob95], [Mit07]

* - błąd wyznaczenia koncentracji wykrytych pułapek wynosił około 20%

składników powstających w wyniku sublimacji materiału źródłowego. Wyniki dotychczasowych badań wskazują, że w początkowej fazie wzrostu może być otrzymywany materiał znacznie bogatszy w atomy Si [Pol05]. Z kolei w końcowej fazie procesu wzrostu, ze względu na znaczący ubytek atomów Si w materiale źródłowym otrzymywany jest zazwyczaj materiał o składzie bliskim do stechiometrycznego lub nawet materiał bogatszy w atomy C [Pol05]. W przypadku wzrostu kryształów 6H-SiC poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej metodą chlorkową (HCVD – Halide Chemical Vapour Deposition) wartości parametru C/Si mogą być jednoznacznie określone i stwierdzono, że dla wartości $C/Si < 0,1$ otrzymywane kryształy 6H-SiC zawierają nadmiar atomów Si, zaś dla $C/Si > 0,2$ są zazwyczaj bogatsze w atomy C [Pol05].

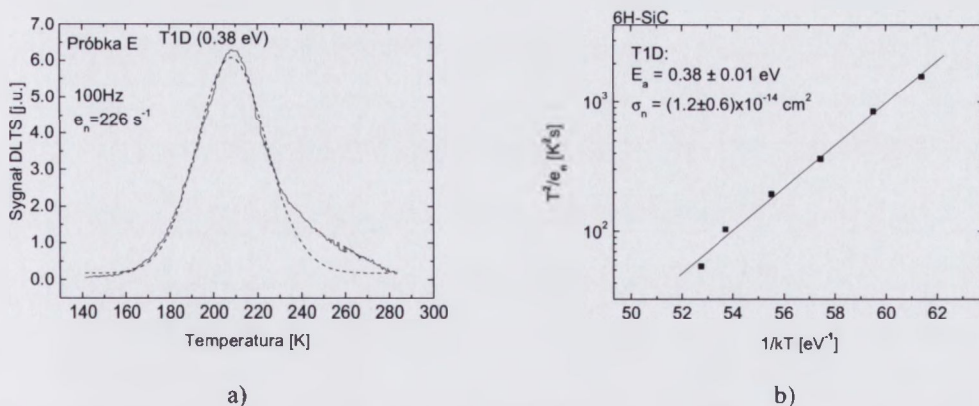


Rys. 11.2.3. (a) – Graficzna ilustracja położenia głębokich pułapek wykrytych w objętościowych monokryształach 6H-SiC w przerwie energetycznej. (b) – Graficzna ilustracja wyznaczonych wartości energii aktywacji i wartości przekroju czynnego na wychwyt elektronów dla głębokich pułapek elektronowych wykrytych w objętościowych monokryształach 6H-SiC.

W świetle wyników badań przedstawionych w pracach [Har95, Huh06, Huh06b, Pol05] można przyjąć, że występowanie pułapek T1A (0,34 eV), T1B (0,40 eV), T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) wskazuje na nadmiar atomów C w monokryształach 6H-SiC. Jak wynika z Rys. 8.2.1 pułapki T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV) wykryte zostały w wyniku dekonwolucji szerokiej linii widmowej DLTS obserwowanej w zakresie temperatur 200-270 K. Linia ta może być zidentyfikowana z linią DLTS dla pułapki o energii aktywacji 0,50 eV obserwowanej w pracach [Huh06, Huh06b, Pol05] dla monokryształów 6H-SiC z nadmiarem atomów C. Należy dodać, że w pracach [Huh06, Huh06b, Pol05, Kam07] nie

przeprowadzono dekonwolucji tej linii, przyjmując, że związana jest ona wyłącznie z jednym rodzajem pułapek. Pułapki T2 (0,64 eV) i T3 (0,67 eV) mogą być identyfikowane ze znanymi pułapkami elektronowymi, odpowiednio Z_1 ($E_c - 0,62$ eV) i Z_2 ($E_c - 0,64$ eV), często obserwowanymi w objętościowych kryształach 6H-SiC otrzymywanymi zarówno metodą PVT, [Har95, Irm02, Pol05], jak i metodą HCVD [Huh06]. Konfiguracja atomowa tych pułapek nie została dotychczas określona. W świetle istniejących wyników badań pułapki te są prawdopodobnie głębokimi akceptorami [Har95]. Stwierdzono, że pułapki te związane są z defektami rodzimymi, które charakteryzują się dużą stabilnością termiczną i nie ulegają rozpadowi w procesach wygrzewania prowadzonych w zakresie temperatur do 1700 °C [Har95]. Pułapki T4 (0,69 eV) są prawdopodobnie tymi samymi pułapkami elektronowymi, które charakteryzują się energią aktywacji 0,7 eV i były obserwowane przez Polyakova i współpracowników [Pol05] w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymanych metodą PVT. Biorąc pod uwagę parametry pułapek T5 (1,53 eV), można przyjąć, że pułapki te są prawdopodobnie związane z centrami donorowymi, wprowadzanymi przez atomy wanadu [Mit07, Hob95]. Zgodnie z wynikami badań przeprowadzonych metodą SIMS koncentracja resztkowych atomów wanadu w monokryształach 6H-SiC może być rzędu 1×10^{17} cm⁻³ wskutek zanieczyszczenia materiału źródłowego [Hob95].

Na Rys. 11.2.4 przedstawiono wyniki badań centrów defektowych przeprowadzonych metodą DLTS dla monokryształu 6H-SiC otrzymanego metodą PVT w szczególnych warunkach technologicznych.

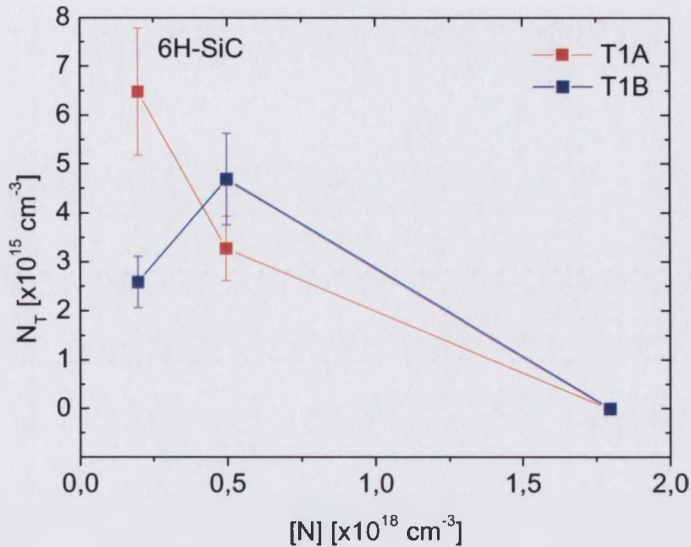


Rys. 11.2.4. (a) Widmo DLTS, zarejestrowane przy szybkości emisji elektronów równej 226 s⁻¹, dla pułapek elektronowych T1D wykrytych w monokryształe 6H-SiC (próbka E) otrzymanym w szczególnych warunkach technologicznych. Linią przerywaną zaznaczono widmo uzyskane w wyniku aproksymacji zarejestrowanego widma funkcją Gaussa. (b) Wykres Arrheniusa dla wykrytych pułapek.

Wyniki zilustrowane na Rys 11.2.5 wskazują, że w monokryształe 6H-SiC, otrzymanym w warunkach odmiennych od monokryształów z których pochodziły próbki A, B, C i D, wykryto tylko jeden rodzaj pułapek elektronowych, oznaczonych symbolem T1D i charakteryzujących się energią aktywacji 0,38 eV i pozornym przekrojem czynnym na wychwytywanie elektronów równym $9,9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Koncentracja pułapek T1D (0,38 eV) wynosi $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dane literaturowe wskazują, że pułapki T1D (0,38 eV) były uprzednio obserwowane zarówno w materiale otrzymanym metodą PVT [Pol05] (pułapki o energii aktywacji 0,35 eV), jak i w materiale otrzymanym metodą HCVD [Huh06] (pułapki o energii aktywacji 0,4 eV), a także w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 6H-SiC [Abo99]. Zgodnie z wynikami przedstawionymi w pracy [Pol05] pułapki T1D (0,38 eV) są dominującymi pułapkami w materiale otrzymanym metodą PVT w początkowej fazie wzrostu, zawierającym nadmiar atomów Si. W przypadku 6H-SiC otrzymywanego metodą HCVD koncentracja pułapek T1D (0,38 eV) o ponad rząd wielkości przewyższa koncentrację innych pułapek dla C/Si równego 0,065 [Huh06]. W warstwach epitaksjalnych 6H-SiC typu *n* otrzymywanych w szczególnych warunkach, prawdopodobnie przy nadmiarze Si w fazie gazowej, pułapki T1D (0,38 eV), również były pułapkami dominującymi [Abo99]. Można zatem przyjąć, że pułapki te są charakterystyczne dla monokryształów 6H-SiC, zawierających nadmiar atomów Si w porównaniu do składu stechiometrycznego. Koncentracja tych pułapek jest także pewnym wskaźnikiem warunków technologicznych, w których otrzymywane są zarówno warstwy epitaksjalne, jak i monokryształy 6H-SiC.

11.3. Wpływ koncentracji azotu na koncentrację wzrostowych centrów defektowych

Na Rys. 11.3.1 zilustrowano wpływ koncentracji azotu na koncentrację pułapek T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV) wykrytych w objętościowych kryształach 6H-SiC otrzymanych metodą PVT w zbliżonych warunkach technologicznych.

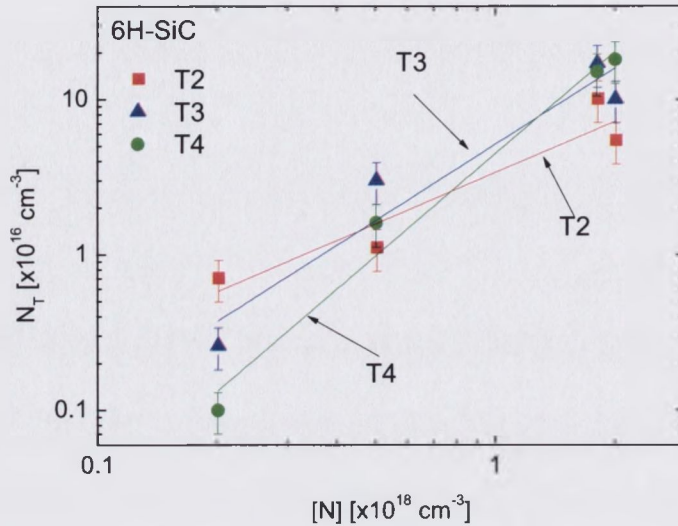


Rys. 11.3.1. Zależności koncentracji pułapek T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV) wykrytych w objętościowych monokryształach 6H-SiC od koncentracji atomów azotu.

Otrzymane zależności wskazują, że koncentracja pułapek T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV) silnie maleje ze wzrostem koncentracji azotu w kryształach i przy koncentracji równej $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pułapki te nie są już obserwowane. Fakt ten sugeruje, że pułapki te związane są z rodzimymi defektami punktowymi zlokalizowanymi w podsieci węgla. W świetle danych literaturowych defektami tymi mogą być kompleksy z udziałem luk węglowych (V_C) zlokalizowanych w węzłach heksagonalnych (h) w przypadku pułapek T1A (0,34 eV) oraz w węzłach quasi-kubicznych k_1 i k_2 w przypadku pułapek T1B (0,40 eV). Ze wzrostem koncentracji atomów azotu koncentracja tych kompleksów maleje gdyż atomy azotu wbudowują się podstawieniowo i w coraz większym stopniu zapełniają luki węglowe [Fle08, Cho04].

Rys. 11.3.2 ilustruje wpływ koncentracji azotu w monokryształach 6H-SiC, otrzymanych w zbliżonych warunkach technologicznych, na koncentrację głębokich pułapek elektronowych T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV). Koncentracja tych pułapek, w przeciwieństwie do koncentracji pułapek T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV), znacząco wzrasta ze

wzrostem koncentracji atomów azotu. Innymi słowy, domieszkowanie azotem dokonywane w celu zmniejszenia rezystywności materiału, może wprowadzać również głębokie centra defektowe wpływające na szybkość rekombinacji nośników ładunku. Linie proste pokazują empiryczne zależności koncentracji poszczególnych rodzajów pułapek od koncentracji atomów azotu wyznaczone metodą regresji liniowej.



Rys. 11.3.2. Zależności koncentracji pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) wykrytych w objętościowych monokryształach 6H-SiC od koncentracji atomów azotu. Linie proste ilustrują zależności dopasowane metodą regresji liniowej do punktów eksperymentalnych.

Otrzymane wyniki wskazują, że nachylenia prostych odpowiadających pułapkom T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) są zbliżone, zaś nachylenie prostej dla pułapki T2 (0,64 eV) znacząco różni się od nachylenia prostych dla pułapek T3 i T4. Metodą regresji liniowej dokonano aproksymacji liniami prostymi przedstawionych na Rys. 8.3.2 zależności koncentracji pułapek T2, T3 i T4 od koncentracji atomów azotu. Stwierdzono, że zależności koncentracji poszczególnych pułapek od koncentracji azotu są funkcjami potęgowymi, przyjmującymi postać

$$N_{T2} = C_2 [N]^{a_2}, \quad (11.3.1)$$

$$N_{T3} = C_3 [N]^{a_3}, \quad (11.3.2)$$

$$N_{T4} = C_4 [N]^{a_4}, \quad (11.3.3)$$

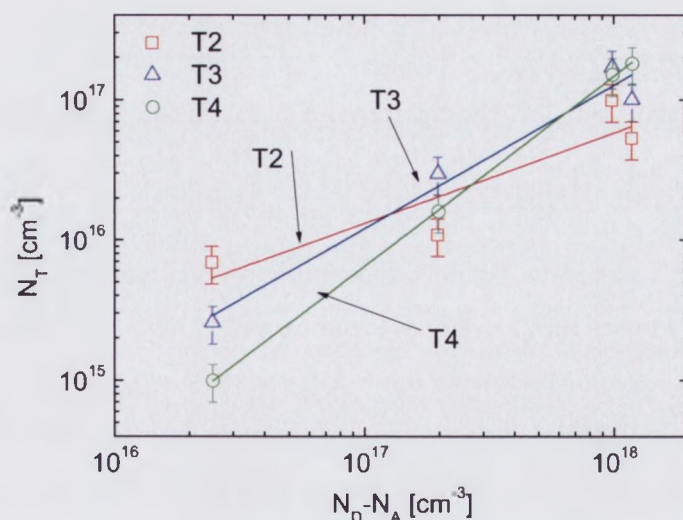
gdzie C_2 , C_3 i C_4 są odpowiednimi współczynnikami, zaś a_2 , a_3 i a_4 – wykładnikami potęgi. Wyznaczone metodą regresji liniowej wartości współczynników C_2 , C_3 i C_4 oraz wykładników potęgi a_2 , a_3 i a_4 zestawiono w tabeli 11.3.1.

Tabela 11.3.1. Wyznaczone metodą regresji liniowej wartości współczynników oraz wykładników potęgi determinujące empiryczne zależności koncentracji pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) od koncentracji azotu w objętościowych kryształach 6H-SiC.

Koncentracja pułapek	Współczynnik [cm^{-3}]	Wykładnik potęgi	Współczynnik korelacji
N_{T2}	$C_2=6,64 \times 10^{-4}$	$a_2=1,10 \pm 0,25$	0,86
N_{T3}	$C_3=2,64 \times 10^{-13}$	$a_3=1,63 \pm 0,32$	0,89
N_{T4}	$C_4=2,27 \times 10^{-23}$	$a_4=2,18 \pm 0,22$	0,97

Z danych przedstawionych w tabeli 11.3.1 wynika, że w granicach błędu eksperymentalnego koncentracja pułapek T2 jest wprost proporcjonalna do koncentracji atomów azotu, zaś koncentracja pułapek T3 i T4 jest proporcjonalna do kwadratu koncentracji atomów azotu. Biorąc pod uwagę termochemiczne modele defektów, otrzymane wyniki wskazują, że pułapki T2 są kompleksami złożonymi z pojedynczych atomów azotu, natomiast pułapki T3 i T4 powstają z udziałem dwóch atomów azotu [Kam91].

Na Rys. 11.3.3 przedstawiono zależności koncentracji pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) od efektywnej koncentracji donorów w monokryształach objętościowych 6H-SiC.



Rys. 11.3.3. Zależności koncentracji pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) od efektywnej koncentracji donorów w objętościowych monokryształach 6H-SiC. Linie proste ilustrują zależności dopasowane metodą regresji liniowej do punktów eksperymentalnych.

Widoczne na Rys. 11.3.3 linie proste wskazują, że zależności koncentracji pułapek T2, T3 i T4 od koncentracji elektronów $n_0=N_D-N_A$ są funkcjami potęgowymi, przyjmującymi postać

$$N_{T2}=D_2[n_0]^{b_2}, \quad (11.3.4)$$

$$N_{T3}=D_3[n_0]^{b_3}, \quad (11.3.5)$$

$$N_{T4}=D_4[n_0]^{b_4}, \quad (11.3.6)$$

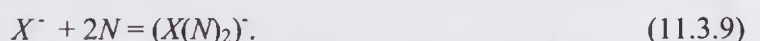
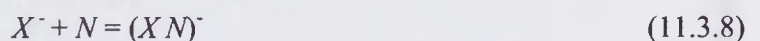
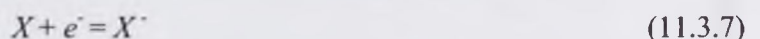
gdzie D_2 , D_3 i D_4 są odpowiednimi współczynnikami, zaś b_2 , b_3 i b_4 – wykładnikami potęgi. Wyznaczone metodą regresji liniowej wartości współczynników D_2 , D_3 i D_4 oraz wykładników potęgi b_2 , b_3 i b_4 zestawiono w tabeli 11.3.1.

Tabela 11.3.2. Wyznaczone metodą regresji liniowej wartości współczynników oraz wykładników potęgi determinujące empiryczne zależności koncentracji pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) od koncentracji elektronów $n_0=N_D-N_A$ w objętościowych kryształach 6H-SiC.

Koncentracja pułapek	Współczynnik [cm^{-3}]	Wykładnik potęgi	Współczynnik korelacji
N_{T2}	$D_2=1,49 \times 10^5$	$b_2=0,64 \pm 0,20$	0,75
N_{T3}	$D_3=5,69 \times 10^{-2}$	$b_3=1,02 \pm 0,13$	0,95
N_{T4}	$D_4=7,16 \times 10^{-8}$	$b_4=1,35 \pm 0,01$	0,99

Jak wskazują wyniki przedstawione w tabeli 11.3.2 koncentracja pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) jest proporcjonalna do równowagowej koncentracji elektronów w monokryształach 6H-SiC. Zgodnie z modelem termochemicznym fakt ten sugeruje, że pułapki te związane są z pojedynczo zjonizowanymi centrami defektowymi [Kam91].

W oparciu o uzyskane wyniki eksperymentalne można zaproponować modele defektów wprowadzających głębokie pułapki elektronowe T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV). W przypadku pułapki T2 prawdopodobnym defektem jest kompleks złożony z defektu rodzimego X , którym może być luka krzemowa (V_{Si}) lub międzywęzłowy atom węgla (C_i) i atom azotu w położeniu węzłowym lub międzywęzłowym (N). Z kolei pułapki T3 i T4 są prawdopodobnie kompleksami złożonymi z tego samego defektu rodzimego X oraz dwóch atomów azotu. Kompleksy te mogą powstawać w wyniku następujących reakcji:



Stosując prawo działania mas do reakcji 11.3.7 – 11.3.9, koncentracje defektów X oraz kompleksów $(XN)^{\cdot}$ i $(X(N)_2)^{\cdot}$ można wyrazić w postaci:

$$[X^{\cdot}] = K_1 [X]n_0 \quad (11.3.10)$$

$$[(XN)^{\cdot}] = K_2 [X^{\cdot}][N] \quad (11.3.11)$$

$$[(X(N)_2)^{\cdot}] = K_3 [X^{\cdot}][N]^2, \quad (11.3.12)$$

gdzie K_1 , K_2 , i K_3 są odpowiednio stałymi równowagi reakcji (11.3.7), (11.3.8) i (11.3.9). Tak więc, pułapki T2 (0,64 eV) mogą być identyfikowane z kompleksami $(XN)^{\cdot}$ natomiast pułapki T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) mogą być przypisane kompleksom $(XN_2)^{\cdot}$.

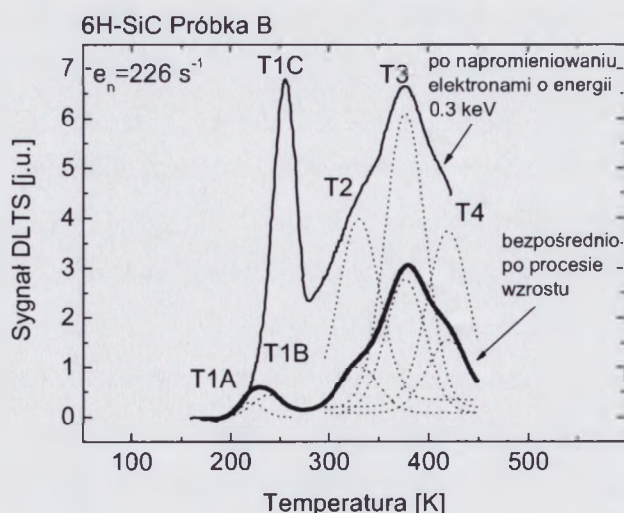
Otrzymane wyniki wskazują, że pułapki T2 (0,64 eV) związane są z kompleksami powstającymi z udziałem punktowego defektu rodzimego oraz jednego atomu azotu. Możliwość powstawania kompleksów złożonych z międzywęzłowych atomów węgla C_i oraz atomów azotu zlokalizowanych w węzłach atomów węgla N_C przedstawiona została w pracy [Ebe03]. Na podstawie obliczeń przeprowadzonych metodą DFT (Density Functional Theory – Teoria Funkcjonału Gęstości) w pracy tej wykazano, że atomy C_i łatwo dyfundują w kryształach 4H-SiC i są wychwytywane przez dominujące defekty punktowe którymi są atomy azotu. Wyznaczona w pracy [Ebe03] energia wiązania pary N_C-C_i wynosi 2,2 eV. Wyniki obliczeń przeprowadzone metodą DFT wskazują również na możliwość powstawania kompleksów N_C-V_{Si} , charakteryzujących się energią wiązania równą 3,3 eV. Tak więc wyniki otrzymane w oparciu o teorię funkcyjonału gęstości wskazują, że w domieszkowanych azotem kryształach 6H-SiC z nadmiarem węgla defekty wprowadzające pułapkę T2 (0,64 eV) mogą być kompleksami złożonymi z atomów azotu N_C i międzywęzłowych atomów węgla C_i lub luk krzemowych V_{Si} . W celu stwierdzenia który z tych defektów rodzimych bierze udział w powstawaniu kompleksów wprowadzających pułapkę T2 (0,64 eV) należy wykonać dodatkowe badania centrów defektowych z wykorzystaniem napromieniowania monokryształów 6H-SiC elektronami o niskiej energii (≤ 300 keV) [Rem02, Ste03, Che04]. Warto dodać, że pułapka ta jest efektywną pułapką związaną z centrami defektowymi zlokalizowanymi w węzłach h , k_1 i k_2 . Można przypuszczać, że wartości energii aktywacji pułapek wprowadzanych przez te centra są bardzo zbliżone [Fle08, Cho04].

W świetle danych literaturowych pułapki T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) są prawdopodobnie związane z kompleksami $V_{Si}(N_C)_2$ lub $C_i(N_C)_2$ [Jan89, Ger03]. Należy dodać, że występowanie par atomów azotu w monokryształach 6H-SiC stwierdzono metodą ESR [Rur03, Zwa07]. W pracy [Zwa07] pokazano, że ze wzrostem koncentracji azotu określonej metodą SIMS w zakresie od $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja par atomów

azotu wzrasta o dwa rzędy wielkości. Możliwość powstawania tych par wykazana została również w wyniku obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem teorii funkcyjności gęstości [Rur03]. Biorąc pod uwagę dużą stabilność termiczną pułapek T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że atomy azotu tworzące pary zajmują raczej położenia węzłowe niż międzywęzłowe [Sch06, Fen10]. Biorąc pod uwagę możliwość wbudowywania się atomów azotu w trzy nierównoważne węzły sieci krystalicznej 6H-SiC, można przypuszczać, że w przypadku pułapek T3 (0,67 eV) atomy azotu tworzące pary zlokalizowane są w najbliższych węzłach h i k_1 , zaś w przypadku pułapek T4 (0,69 eV) znajdują się one w najbliższych węzłach h i k_2 [Zwa07].

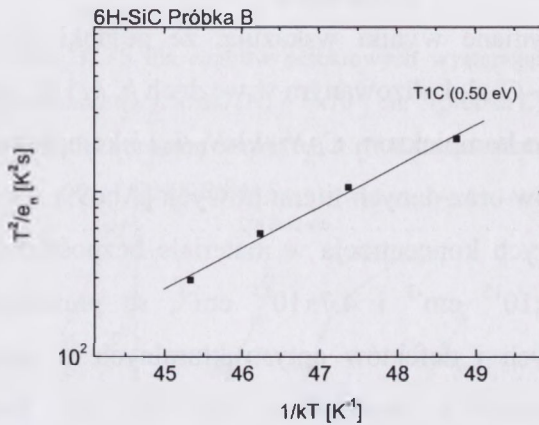
11.4. Wpływ napromieniowania elektronami na właściwości i koncentrację centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC

Napromieniowanie elektronami o niskiej energii, nie przewyższającej 0,3 MeV, umożliwia selektywne wprowadzanie w monokryształach 6H-SiC punktowych defektów rodzimych zlokalizowanych głównie w podsieci węgla. Innymi słowy w wyniku napromieniowania powstają pary Frenkla złożone z luk V_C i międzywęzłowych atomów C_i . Defekty te mogą oddziaływać ze wzrostowymi centrami defektowymi i wpływać na ich koncentrację [Boc04]. Na Rys. 11.4.1 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w monokryształach 6H-SiC z nadmiarem atomów węgla o koncentracji azotu $[N] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka B) przed oraz po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV.



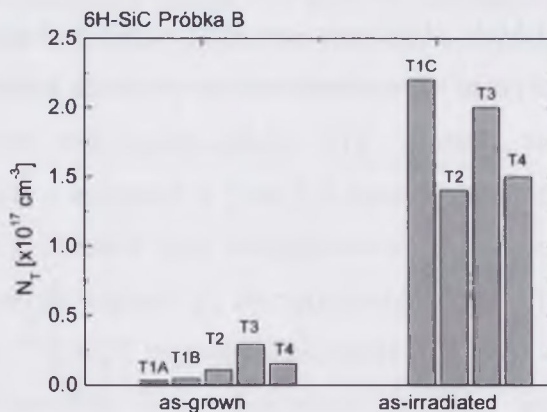
Rys. 11.4.1. Porównanie widm DLTS dla centrów defektowych występujących w monokryształach 6H-SiC z nadmiarem atomów węgla o koncentracji azotu $[N] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka B) przed (linia pogrubiona) oraz po (linia cienka) napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV. Dawka elektronów $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Z porównania widm DLTS, przedstawionego na Rys. 11.4.1, wynika, że wskutek napromieniowania elektronami nastąpił zanik pułapek T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV) oraz silny wzrost koncentracji związanych z azotem pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV). Jednocześnie powstała nowa pułapka T1C, nie występująca w materiale bezpośrednio po procesie wzrostu, charakteryzująca się energią aktywacji równą 0,50 eV i pozornym przekrojem czynnym na wychwytywanie elektronów wynoszącym $2,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Wykres Arrheniusa ilustrujący dla tej pułapki temperaturową zależność szybkości emisji elektronów przedstawiono na Rys. 11.4.2.



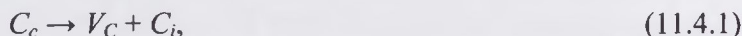
Rys. 11.4.2. Wykres Arrheniusa dla pułapek elektronowych T1C powstałych w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem węgla po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 0,3 MeV równą $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Zmiany koncentracji pułapek obserwowanych w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem węgla po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV zilustrowano na Rys. 11.4.3.



Rys. 11.4.3. Ilustracja graficzna zmian koncentracji głębokich pułapek elektronowych wykrytych w kryształach 6H-SiC z nadmiarem węgla przed oraz po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 0,3 MeV równą $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

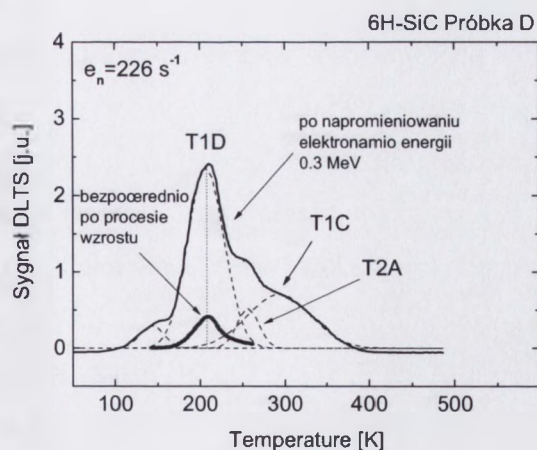
Zgodnie z danymi przedstawionymi na Rys. 11.4.3 po napromieniowaniu materiału elektronami o energii 0,3 MeV dominującymi centrami defektowymi są pułapki T1C (0,50 eV), których koncentracja wynosi $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Biorąc pod uwagę fakt, że przy tej energii elektronów pary Frenkla tworzą się głównie w podsieci węgla



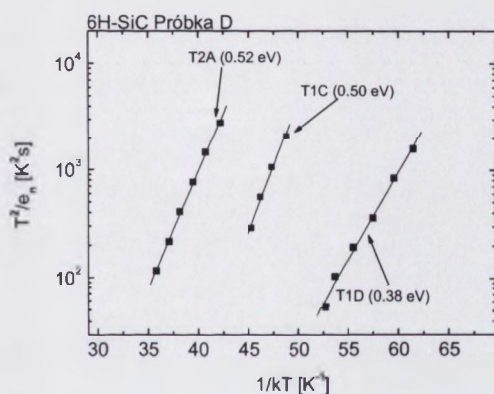
pułapki T1C (0,50 eV) mogą być związane z lukami węglowymi (V_C) lub międzywęzłowymi atomami węgla (C_i). Należy zwrócić uwagę, że wartości koncentracji pułapek T2 (0,64 eV), T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) po napromieniowaniu materiału wynoszą odpowiednio $1,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a więc są o około rząd wielkości wyższe niż przed napromieniowaniem. Otrzymane wyniki wskazują, że pułapki T2 (0,64 eV) mogą być przypisane kompleksom N_C-C_i zlokalizowanym w węzłach h , k_1 i k_2 , zaś pułapki T3 (0,67 eV) i T4 (0,69 eV) odpowiednio kompleksom $C_i-N_C(h)-N_C(k_1)$ i kompleksom $C_i-N_C(h)-N_C(k_2)$. W świetle uzyskanych wyników oraz danych literaturowych [Abo99, Cho04] pułapki T1A (0,34 eV) i T1B (0,40 eV), których koncentracja w materiale bezpośrednio po procesie wzrostu wynosi odpowiednio $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, są prawdopodobnie kompleksami złożonymi z luk węglowych i defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu (V_C-C_{Si}) zlokalizowanymi odpowiednio w węzłach h oraz (k_1 , k_2). Podczas bombardowania elektronami możliwy jest rozpad tych kompleksów spowodowany wybijaniem atomów węgla z położeń antystrukturalnych zgodnie z reakcją



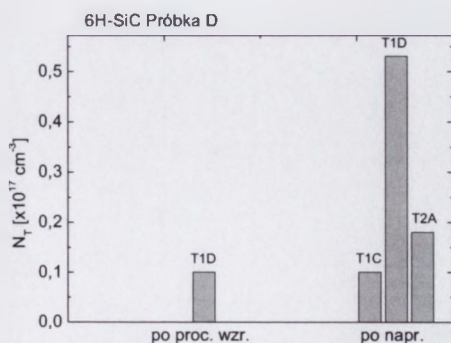
Rys. 11.4.4 ilustruje widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w monokryształach 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu przed oraz po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV. Widoczny jest silny wzrost koncentracji pułapek T1D (0,38 eV), których koncentracja przed napromieniowaniem wynosiła $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ponadto można zaobserwować powstanie pułapek T1C (0,50 eV), które występowały również po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV w materiale z nadmiarem atomów węgla i związane są z defektami rodzimymi tworzącymi pary Frenkla, a także powstanie nowych pułapek elektronowych T2A, charakteryzujących się energią aktywacji 0,52 eV i pozornym przekrojem czynnym na wychwyt elektronów równym $2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Wykres Arrheniusa ilustrujący temperaturową zależność szybkości emisji elektronów, na podstawie której wyznaczono parametry pułapek T2A (0,52 eV), przedstawiono na Rys. 11.4.5. Wartości koncentracji pułapek T1D (0,38 eV) zarówno w materiale bezpośrednio po procesie wzrostu, jak i w materiale napromieniowanym, a także wartości koncentracji obserwowanych po napromieniowaniu pułapek T1C (0,50 eV) i T2A (0,52 eV) przedstawiono na Rys. 11.4.6.



Rys. 11.4.4. Porównanie widm DLTS dla centrów defektowych występujących w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu o koncentracji azotu $[N] = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (próbka E) przed (linia pogrubiona) oraz po (linia cienka) napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV. Dawka elektronów $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.



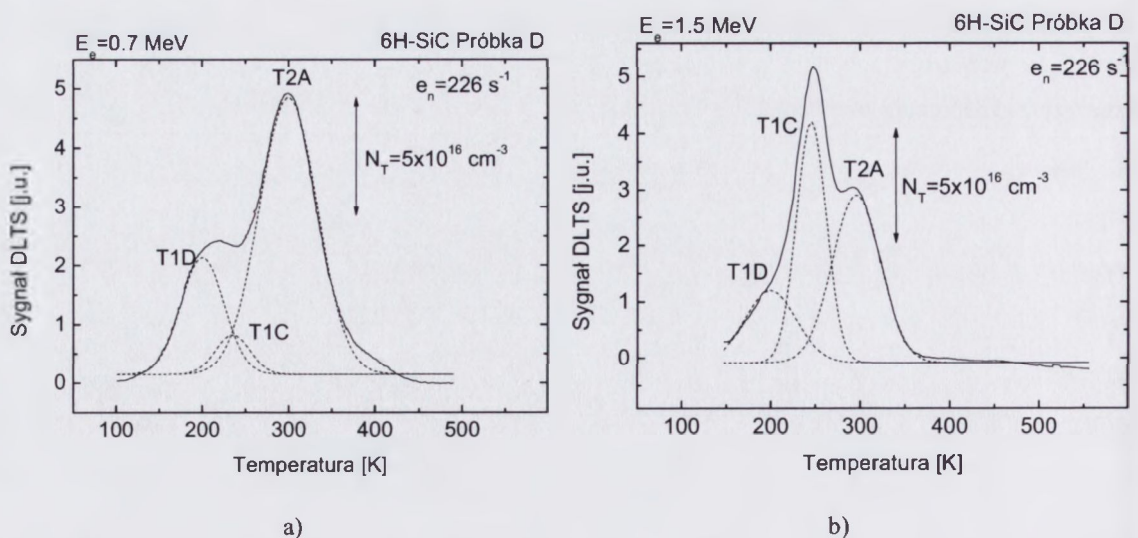
Rys. 11.4.5. Wykres Arrheniusa dla pułapek elektronowych T2A (0,52 eV) powstałych w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV. Dla porównania pokazano wykresy Arrheniusa będące sygnaturami pułapek T1C (0,50 eV) powstałych w wyniku napromieniowania materiału z nadmiarem atomów węgla oraz pułapek T1D (0,38 eV) występujących w materiale z nadmiarem krzemu przed napromieniowaniem.



Rys. 11.4.6. Ilustracja graficzna zmian koncentracji głębokich pułapek elektronowych wykrytych w kryształach 6H-SiC z nadmiarem krzemu przed oraz po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 0,3 MeV równą $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

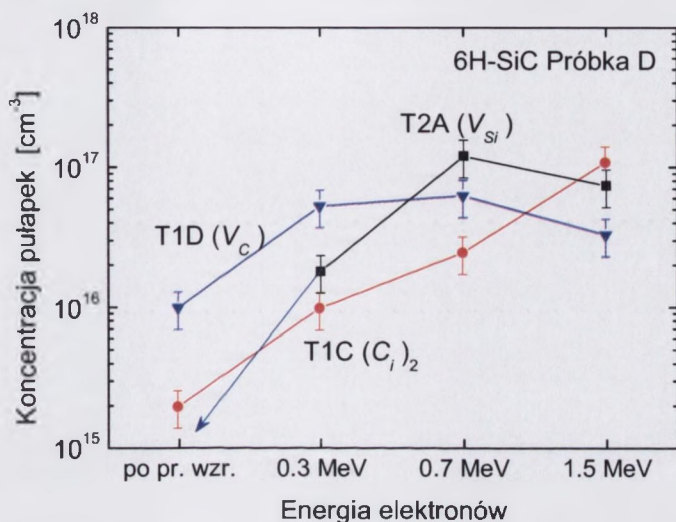
Zgodnie z danymi przedstawionymi na Rys. 11.4.6 w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu napromieniowanym elektronami o energii 0,3 MeV koncentracja pułapek T1D (0,38 eV), T1C (0,50 eV) i T2A (0,52 eV) wynosi odpowiednio $5,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Otrzymane wyniki wskazują, że pułapki T1D (0,38 eV) związane są prawdopodobnie z lukami węglowymi. Z jednej strony bowiem luki węglowe mogą być dominującymi defektami punktowymi w materiale z nadmiarem krzemu, z drugiej zaś powstają podczas napromieniowania elektronami o niskiej energii. Innymi słowy w świetle danych literaturowych [Rem02, Ste03, Che04] należy spodziewać się silnego wzrostu koncentracji luk węglowych wskutek napromieniowania dawką elektronów o energii 0,3 MeV równą $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Pułapki T1C (0,50 eV) mogą być identyfikowane ze znanymi pułapkami elektronowymi E_i ($E_c-0,51 \text{ eV}$) i $NE2$ ($E_c-0,53 \text{ eV}$) obserwowanymi w monokryształach 6H-SiC odpowiednio po napromieniowaniu elektronami lub neutronami [Abo99, Che03]. W świetle uzyskanych wyników są one prawdopodobnie związane z międzywęzłowymi atomami węgla (C_i). Należy dodać, że atomy C_i charakteryzują się dużą mobilnością w sieci krystalicznej SiC i mogą łatwo tworzyć pary $(C_i)_2$ [Ste08]. Tak więc, z większym prawdopodobieństwem pułapki T1C (0,50 eV) można przypisać kompleksom złożonym z dwóch międzywęzłowych atomów węgla niż pojedynczym atomom międzywęzłowym C_i [Koz10].

Na Rys. 11.4.7 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu po napromieniowaniu elektronami o energii 0,7 MeV i elektronami o energii 1,5 MeV. Dawka elektronów wynosiła $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.



Rys. 11.4.7. Widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu po napromieniowaniu elektronami o energii 0.7 MeV (a) oraz elektronami o energii 1.5 MeV (b).

Łatwo można zauważyć, że po napromieniowaniu elektronami o energii 0,7 MeV dominującymi centrami defektowymi są pułapki T2A (0,52 eV), natomiast po napromieniowaniu elektronami o energii 1,5 MeV dominującymi centrami defektowymi są pułapki T1C (0,50 eV). Wpływ energii bombardujących elektronów na koncentrację pułapek T1D (0,38 eV), T1C (0,50 eV) i T2A (0,52 eV) występujących w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem krzemu zilustrowano na Rys. 11.4.8.



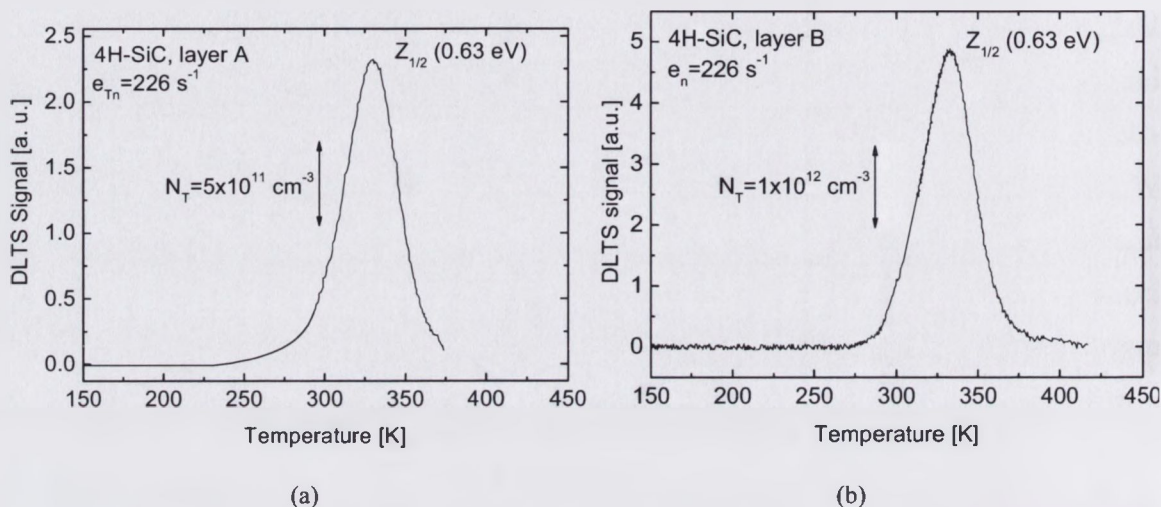
Rys. 11.4.8. Zależności koncentracji pułapek T1D (0,38 eV), T1C (0,50 eV) i T2A (0,52 eV) wykrytych w monokryształe 6H-SiC z nadmiarem atomów krzemu od energii bombardujących elektronów. Dawka elektronów $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Jak wskazują zależności przedstawione na Rys. 11.4.8 zwiększenie energii elektronów od 0,3 MeV do 0,7 MeV powoduje silny wzrost koncentracji pułapek T2A (0,52 eV), od $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pułapki te mogą być przypisane lukom krzemowym (V_{Si}), które w monokryształach 6H-SiC są dominującymi radiacyjnymi centrami defektowymi po napromieniowaniu elektronami o energii 0,7 MeV [Che03, Rem02]. Przy energii elektronów 1,5 MeV pary Frenkla generowane są zarówno w podsieci węgla jak i w podsieci krzemu. Zmniejszenie koncentracji pułapek T1D (0,38 eV) i T2A (0,52 eV), widoczne ze wzrostem energii elektronów od 0,7 MeV do 1,5 MeV, może być spowodowane powstawaniem defektów antystrukturalnych Si_C oraz C_{Si} , które prawdopodobnie nie są aktywne elektrycznie.

12. Badanie wpływu koncentracji azotu na właściwości i koncentrację głębokich pułapek elektronowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC

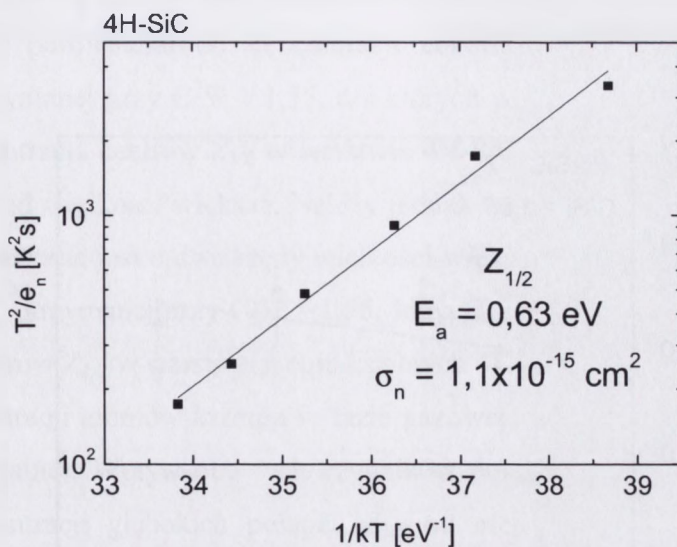
12.1. Głębokie centra defektowe bezpośrednio po procesie osadzania

Na Rys. 12.1.1 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$, lecz różniących się koncentracją azotu, która wynosiła $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $4,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.



Rys. 12.1.1. Widma DLTS dla centrów defektowych $Z_{1/2}$ wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$. (a) $[N] = 1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; (b) $[N] = 4,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Wykres Arrheniusa dla centrów $Z_{1/2}$, a także wyznaczoną na podstawie tego wykresu wartość energii aktywacji E_a oraz wartość pozornego przekroju czynnego na wychwyt elektronów σ_n pokazano na Rys. 12.1.2. Jak wskazują dane przedstawione na Rys.12.1.1 w poszczególnych warstwach epitaksjalnych 4H-SiC o koncentracji azotu równej $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $4,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi odpowiednio $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ i $3,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Należy dodać, że wyznaczona na podstawie charakterystyk $C-U$ efektywna koncentracja donorów w tych warstwach jest równa odpowiednio $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Warto podkreślić, że centra $Z_{1/2}$ są charakterystycznymi centrami defektowymi dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC [Fuj05, Dan07, Gar06, Kim01, Pol05, Kle09, Miy10, Zha03]. Centra te są najczęściej dominującymi pułapkami elektronowymi, których energia aktywacji zawiera się w przedziale 0,6 – 0,7 eV. Pomimo dużej liczby prac poświęconych badaniom tych centrów ich konfiguracja atomowa nie została dotychczas określona [Kim01, Pin02, Zha03].

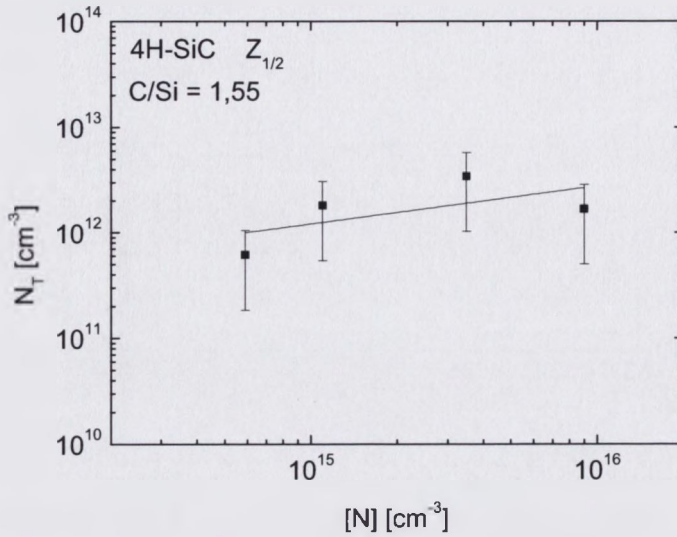


Rys. 12.1.2. Wykres Arrheniusa ilustrujący temperaturową zależność szybkości termicznej emisji elektronów dla centrów defektowych $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC.

W literaturze można napotkać różne modele próbujące identyfikować centra $Z_{1/2}$ z określonego rodzaju defektami punktowymi [Kim01, Pin02, Zha03]. Z jednej strony dane literaturowe wskazują, że prowadzenie procesu epitaksji przy zwiększonych wartościach C/Si sprzyja powstawaniu centrów $Z_{1/2}$ [Pin02]. Innymi słowy osadzanie warstw epitaksjalnych 4H-SiC z fazy gazowej z nadmiarem atomów węgla powoduje wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$. Fakt ten sugeruje, że centra te mogą być związane z międzywęzłowymi atomami węgla lub lukami krzemowymi. Z drugiej strony niektóre wyniki eksperymentalne wskazują, że osadzanie warstw epitaksjalnych 4H-SiC przy dużych wartościach C/Si powoduje malenie koncentracji centrów $Z_{1/2}$ [Lit06]. Innymi słowy prowadzenie procesu epitaksji z fazy gazowej z nadmiarem atomów węgla przeciwdziała powstawaniu centrów $Z_{1/2}$. W świetle tych wyników centra $Z_{1/2}$ mogą być związane z rodzimymi defektami punktowymi w podsieci węgla, takimi jak luki węglowe (V_C) lub atomy krzemu w położeniach antystrukturalnych (Si_C). Ponadto są również wyniki eksperymentalne wskazujące na udział atomów azotu w powstawaniu centrów $Z_{1/2}$ [Pin02].

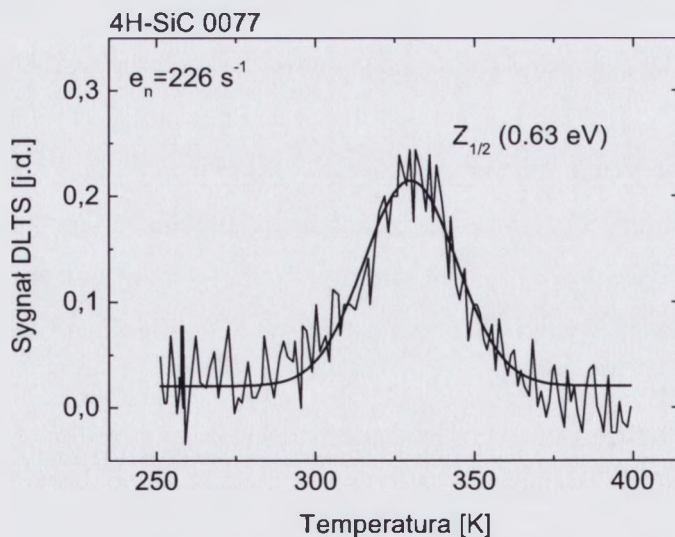
Na Rys. 12.1.3 przedstawiono zależność koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od koncentracji atomów azotu w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$. Widoczny jest niewielki wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ ze wzrostem koncentracji atomów azotu w zakresie od 5×10^{14} cm⁻³ do 1×10^{16} cm⁻³. Zależność ta jest jednak zbyt słaba (nachylenie linii ciągłej 0,36) aby mogła wskazywać na powiązanie centrów $Z_{1/2}$ z kompleksami złożonymi z atomów azotu i defektów rodzimych. Można zatem przyjąć, że centra $Z_{1/2}$ są raczej

punktowymi defektami rodzimymi, zaś wzrost koncentracji atomów azotu pośrednio wpływa na zwiększenie ich koncentracji [Tor02].



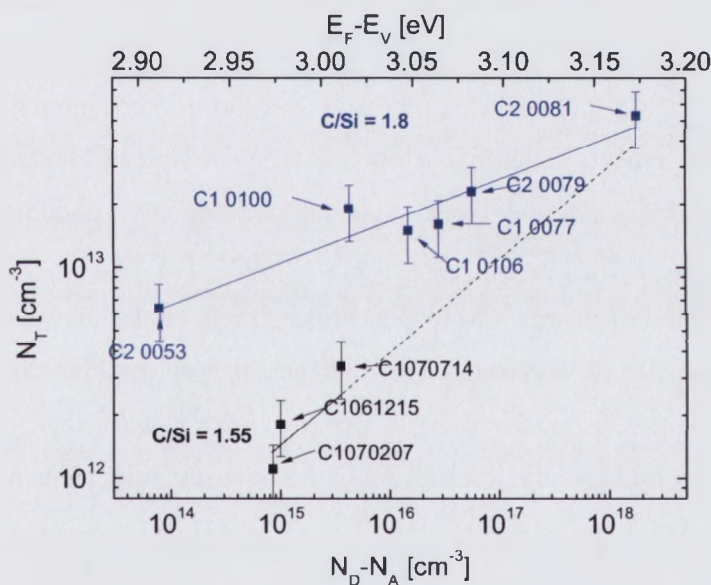
Rys 12.1.3. Zależność koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od koncentracji atomów azotu wyznaczonej metodą SIMS dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$. Linia ciągła dopasowana została metodą regresji liniowej do punktów eksperymentalnych.

Rys. 12.1.4 ilustruje widmo DLTS wyznaczone dla centrów $Z_{1/2}$ występujących w silniej domieszkowanej azotem warstwie epitaksjalnej 4H-SiC, otrzymanej przy $C/Si = 1,8$, w której koncentracja atomów azotu wynosiła $[N] = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.



Rys. 12.1.4. Widmo DLTS dla centrów defektowych $Z_{1/2}$ wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanej przy $C/Si = 1,8$. $[N] = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Linia ciągła ilustruje przebieg funkcji Gaussa dopasowanej metodą najmniejszych kwadratów do punktów eksperymentalnych.

Określona na podstawie tego widma koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Warto zauważyć, że w porównaniu do koncentracji centrów $Z_{1/2}$ występujących w warstwie epitaksjalnej otrzymanej przy $C/Si = 1,55$, dla których widmo DLTS przedstawiono na Rys. 12.1.1 (a), koncentracja centrów $Z_{1/2}$ w warstwie 4H-SiC otrzymanej przy $C/Si = 1,8$ jest w przybliżeniu o rząd wielkości większa. Należy jednak zwrócić uwagę, że koncentracja azotu w tej ostatniej warstwie jest o dwa rzędy wielkości większa od koncentracji atomów azotu w warstwie 4H-SiC otrzymanej przy $C/Si = 1,55$. Innymi słowy są dwa czynniki determinujące koncentrację centrów $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC: stosunek koncentracji atomów węgla do koncentracji atomów krzemu w fazie gazowej oraz koncentracja atomów azotu w warstwie epitaksjalnej. Wpływ obu tych czynników pokazano na Rys. 12.1.5, ilustrującym zależności koncentracji głębokich pułapek $Z_{1/2}$ od efektywnej koncentracji donorów dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ oraz $C/Si = 1,8$.



Rys.12.1.5. Zależności koncentracji głębokich pułapek elektronowych $Z_{1/2}$ od efektywnej koncentracji donorów dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ i $C/Si = 1,8$. Linie ciągłe dopasowane zostały metodą regresji liniowej do punktów eksperymentalnych. Na górnej osi odciętych podano wartości energii Fermiego w temperaturze 300 K odpowiadające efektywnej koncentracji donorów.

Otrzymane zależności wskazują, że w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ koncentracja centrów $Z_{1/2}$ znacznie silniej wzrasta ze wzrostem donorów niż w warstwach otrzymanych przy $C/Si = 1,8$. Na podstawie danych uzyskanych metodą regresji liniowej można przyjąć, że pokazane na Rys. 12.1.5 linie proste w przypadku warstw

epitaksjalnych otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ i $C/Si = 1,8$ opisywane są odpowiednio równaniami:

$$[Z_{1/2}] = C_5 [n_0]^{a_5}, \quad (12.1.1)$$

$$[Z_{1/2}] = C_6 [n_0]^{a_6}. \quad (12.1.2)$$

Wartości współczynników C_5 i C_6 oraz wartości wykładników potęgi a_5 i a_6 , określających nachylenie prostych przedstawionych na Rys. 12.1.5, zestawiono w tabeli 12.1.1.

Tabela 12.1.1. Wyznaczone metodą regresji liniowej wartości współczynników oraz wykładników potęgi determinujące empiryczne zależności koncentracji pułapek $Z_{1/2}$ (0,63 eV) od koncentracji elektronów $n_0 = N_D - N_A$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC.

Parametr C/Si	Współczynnik [cm^{-3}]	Wykładnik potęgi	Współczynnik korelacji
1,55	$C_5 = 2,54 \times 10^5$	$a_5 = 0,45 \pm 0,25$	0,77
1,8	$C_6 = 9,84 \times 10^9$	$a_6 = 0,20 \pm 0,03$	0,92

Równania 12.1.1 i 12.1.2 określają empiryczne zależności koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od równowagowej koncentracji elektronów w materiale. Należy dodać, że zależności koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od efektywnej koncentracji donorów podobne do tych, które przedstawiono na Rys. 12.1.5, pokazano w pracy [Pin02]. Tak więc, w świetle uzyskanych wyników eksperymentalnych równowagowa koncentracja elektronów silnie wpływa na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ w warstwach otrzymywanych przy mniejszych wartościach C/Si (1,2 – 1,55). W warstwach otrzymywanych przy większych wartościach C/Si (1,8 – 3,0) wpływ równowagowej koncentracji elektronów na koncentrację centrów $Z_{1/2}$ jest mniej znaczący.

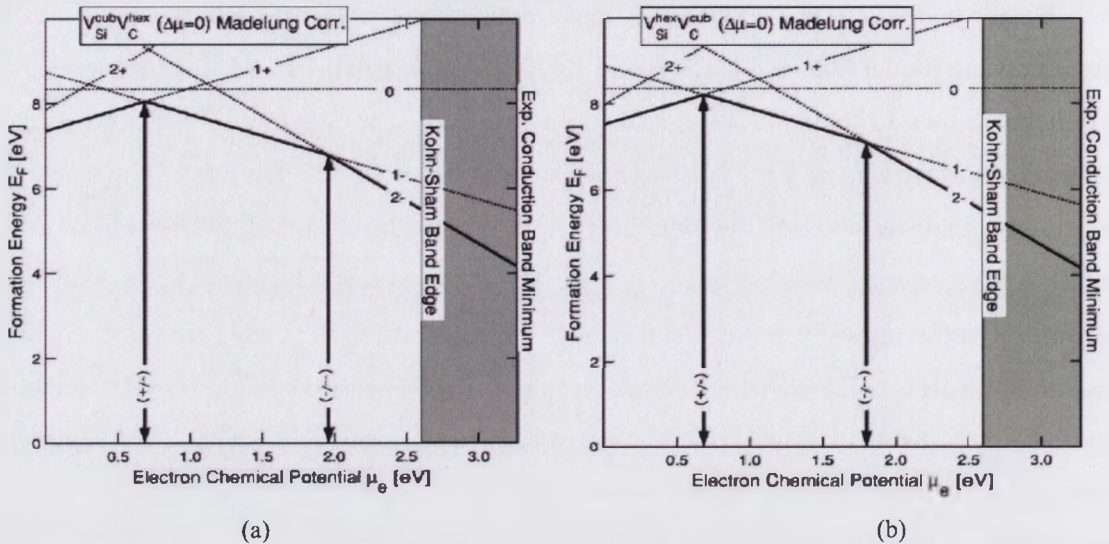
W świetle danych literaturowych centra $Z_{1/2}$ charakteryzują się złożoną strukturą elektronową i obserwowana w widmie DLTS linia widmowa związana jest z termiczną emisją elektronów z dwóch rodzajów centrów defektowych Z_1 i Z_2 o zbliżonych właściwościach, z których każdy wprowadza po dwa poziomy energetyczne w przerwie zabronionej 4H-SiC [Hem98, Hem99b]. Zgodnie z przyjętym modelem centra Z_1 wprowadzają płytszy poziom donorowy $Z_1^{0/+}$ oraz głębszy poziom akceptorowy $Z_1^{-/0}$, charakteryzujące się energią termicznej aktywacji elektronów równą odpowiednio 0,52 eV i 0,72 eV. W przypadku centrów Z_2 energia termicznej aktywacji elektronów z płytszego poziomu donorowego $Z_2^{0/+}$ wynosi 0,45 eV, zaś z głębszego poziomu akceptorowego $Z_2^{-/0}$ równa jest 0,76 eV. Należy zauważyć, że zarówno dla centrów Z_1 , jak i centrów Z_2 występuje inwersja położenia

poziomów energetycznych (*negative-U behaviour*) polegająca na obsadzeniu przez większą liczbę elektronów poziomu położonego głębiej w przerwie energetycznej. Fakt występowania termicznej emisji dwóch elektronów z obu rodzajów centrów defektowych Z_1 i Z_2 znajduje odzwierciedlenie w symbolu $Z_{1,2}^{2+}$ [Hem98, Hem99b].

Biorąc pod uwagę inwersyjne położenie poziomów energetycznych, w pracy [Dan06] zaproponowano model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z lukami węglowymi. Model ten pozwala na wyjaśnienie zjawiska malenia koncentracji centrów $Z_{1/2}$ ze wzrostem wartości C/Si w warstwach otrzymywanych przy C/Si w zakresie od ~0,4 do 1. Za pomocą tego modelu nie jest jednak możliwe wyjaśnienie wyników eksperymentalnych przedstawionych w pracy [Pin02], a także wyników pokazanych na Rys. 12.1.5 świadczących o wzroście koncentracji centrów $Z_{1/2}$ otrzymywanych przy większych wartościach C/Si z zakresu od 1,5 do 3. Pozornie sprzeczne zależności koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od wartości C/Si przedstawione w pracach [Pin02 i Kim01, Dan06] oraz zależności zilustrowane na Rys.12.1.5 można wyjaśnić identyfikując centra $Z_{1/2}$ z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$. Jak wskazują wyniki obliczeń wykonanych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości [Tor02], kompleksy $V_C^h V_{Si}^k$ i $V_C^k V_{Si}^h$, złożone z luk V_C i V_{Si} powstałych w znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie węzłach h i k lub k i h , mogą być centrami defektowymi, charakteryzującymi się inwersją obsadzenia głębokich poziomów energetycznych związanych ze zmianą stanu ładunkowego od 1- do 1+.

W świetle wyników obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem metody DFT [Tor02] zależności przedstawione na Rys. 12.1.5 można wyjaśnić maleniem energii tworzenia (ΔG_f) luk podwójnych $V_C V_{Si}$ spowodowanym zarówno przesunięciem położenia poziomu Fermiego w kierunku dna pasma przewodnictwa, wskutek większej koncentracji elektronów wywołanej większą koncentracją azotu, jak i wzrostem niestechiometryczności warstw 4H-SiC w kierunku nadmiaru atomów węgla. Przedstawiony w pracy [Tor02] wpływ położenia poziomu Fermiego na energię tworzenia luk podwójnych $V_C^h V_{Si}^k$ i $V_C^k V_{Si}^h$ pokazano na Rys. 12.1.6. Należy dodać, że wpływ ten określono dla materiału stochiometrycznego ($\Delta\mu = 0$). Widoczne jest znaczące malenie energii tworzenia luk podwójnych $V_C^h V_{Si}^k$ i $V_C^k V_{Si}^h$ znajdujących się w stanie ładunkowym 1- i 2-. W temperaturze wzrostu warstw 4H-SiC, która najczęściej wynosi ~1600 °C (1873 K) szerokość przerwy energetycznej równa jest 2,54 eV, zaś koncentracja nośników samoistnych $n_i = \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. W temperaturze 1873 K w warstwach o efektywnej koncentracji donorów $N_D - N_A < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ o położeniu poziomu Fermiego decyduje koncentracja nośników samoistnych i poziom ten położony jest w przerwie energetycznej przy $E_v + 1,3 \text{ eV}$. W warstwach o $N_D - N_A = 1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ poziom

Fermiego w temperaturze 1873 K położony jest przy $E_v + 1,73$ eV. Zgodnie z danymi przedstawionymi na Rys. 12.1.6 przesunięcie poziomu Fermiego o 0,43 eV w kierunku dna pasma przewodnictwa powoduje zmniejszenie energii tworzenia luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ i $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ odpowiednio od 7,4 eV do 7,0 eV i od 7,6 eV do 7,2 eV.

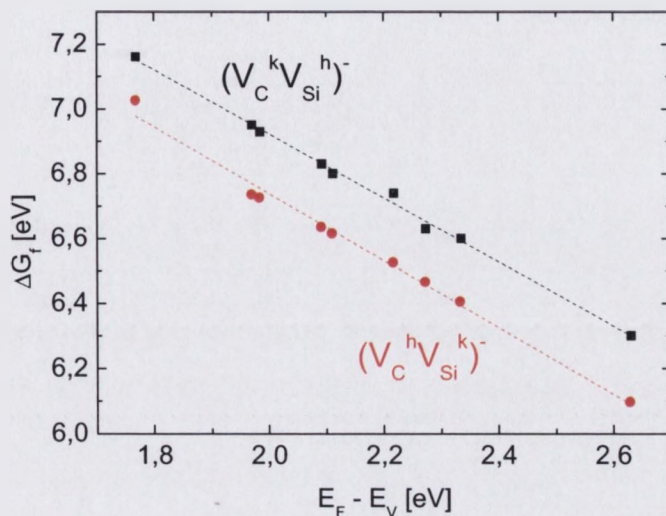


Rys. 12.1.6. Zależności energii tworzenia luk podwójnych $V_C^h V_{Si}^k$ (a) oraz $V_C^k V_{Si}^h$ (b) od położenia poziomu Fermiego w monokryształach 4H-SiC [Tor02]. Linie przerywane ilustrują zmiany energii tworzenia luk podwójnych w różnych stanach ładunkowych.

Innymi słowy, następuje zmniejszenie energii tworzenia obu rodzajów luk podwójnych w stanie ładunkowym 1- o 0,4 eV. Biorąc pod uwagę fakt, że koncentracja defektów zależy wykładniczo od energii tworzenia [Wal04] łatwo można stwierdzić, że zmniejszeniu ΔG_f o 0,4 eV odpowiada w temperaturze 1873 K wzrost koncentracji zarówno luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$, jak i luk podwójnych $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ o około rząd wielkości.

W temperaturze 1000 K koncentracja nośników samoistnych w 4H-SiC wynosi $\sim 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ i jest o ponad rząd wielkości mniejsza od najniższej, efektywnej koncentracji donorów stwierdzonej w warstwach epitaksjalnych, w których badano centra defektowe (Rys. 12.1.5). Położenie poziomu Fermiego w tej temperaturze zależne jest zatem wyłącznie od efektywnej koncentracji donorów i zmiany tej koncentracji będą wpływać na energię tworzenia centrów defektowych. Wraz ze zmianą efektywnej koncentracji donorów w zakresie od $\sim 8,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ położenie poziomu Fermiego w temperaturze 1000 K przesuwa się w kierunku dna pasma przewodnictwa od $\sim E_v + 1,77$ eV do $\sim E_v + 2,63$ eV. Zgodnie z danymi przedstawionymi na Rys. 12.1.6 określona powyżej zmiana poziomu Fermiego powoduje zmniejszenie wartości energii tworzenia luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ od

6,74 eV do 6,10 eV, zaś luk podwójnych $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ od 7,16 eV do 6,30 eV. Zależności energii tworzenia luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ i $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ w monokryształach 4H-SiC od położenia poziomu Fermiego w temperaturze 1000 K, określone na podstawie danych przedstawionych na Rys. 12.1.6, zilustrowano na Rys. 12.1.7.



Rys. 12.1.7. Zależności energii tworzenia luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ i $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ od położenia poziomu Fermiego w temperaturze 1000 K dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC o efektywnej koncentracji donorów w zakresie od $\sim 8,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Otrzymane wyniki wskazują, że w monokryształach 4H-SiC występuje silny wpływ koncentracji płytkich donorów na energię tworzenia głębokich centrów akceptorowych, którymi są dwa rodzaje luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ i $(V_C^k V_{Si}^h)^-$. Wpływ ten zachodzi poprzez zależność energii tworzenia tych centrów od położenia poziomu Fermiego, który ze wzrostem koncentracji płytkich donorów przesuwa się w kierunku dna pasma przewodnictwa. Jak wynika z danych przedstawionych na Rys. 12.1.7, zmiana energii Fermiego o 0,86 eV wywołuje zmniejszenie energii tworzenia luk podwójnych zarówno $(V_C^h V_{Si}^k)^-$, jak i $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ o 0,65 eV. Biorąc pod uwagę fakt, że koncentracja centrów defektowych zależy wykładniczo od energii tworzenia, zmniejszenie energii tworzenia luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ i $(V_C^k V_{Si}^h)^-$ o 0,65 eV może powodować wzrost ich koncentracji o trzy rzędy wielkości. Jednocześnie warto zauważyć, że niezależnie od położenia poziomu Fermiego energia tworzenia luk podwójnych $(V_C^h V_{Si}^k)^-$ jest w przybliżeniu o 0,2 eV mniejsza niż energia tworzenia luk podwójnych $(V_C^k V_{Si}^h)^-$. Tak więc w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC będą dominować luki podwójne $(V_C^h V_{Si}^k)^-$, których koncentracja może być o rząd wielkości większa od koncentracji luk

podwójnych ($V_C^k V_{Si}^h$). Obserwowana metodą DLTS termiczna emisja elektronów zachodzi zatem głównie z akceptorowych centrów ($V_C^h V_{Si}^k$).

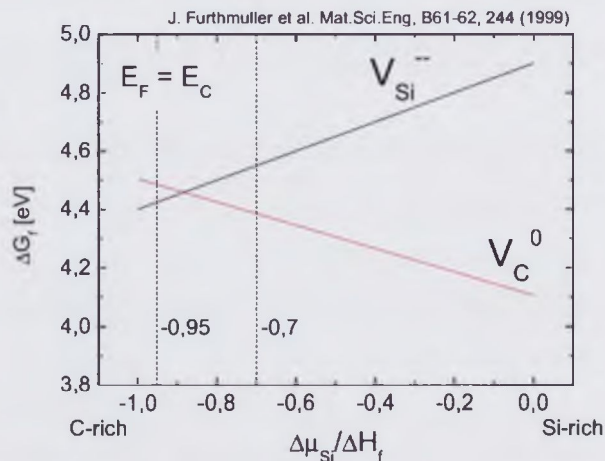
W celu wyjaśnienia zmiany koncentracji centrów $Z_{1/2}$ wskutek zmiany C/Si od 1,55 do 1,8 obliczono zmianę koncentracji luk podwójnych $[V_C V_{Si}]$ spowodowaną zwiększeniem niestechiometryczności 4H-SiC w kierunku nadmiaru atomów węgla. Do obliczeń wykorzystano zależność [Wal04]:

$$[V_C V_{Si}] = [V_C][V_{Si}](N_K/2N_L)\exp(E_b/kT), \quad (12.1.3)$$

w której N_K oznacza liczbę nierównoważnych konfiguracji, w których określony defekt może występować w sieci krystalicznej 4H-SiC, N_L – koncentrację węzłów w podsieci węgla lub krzemu, zaś E_b – energię wiązania V_{Si} i V_C . W przypadku luk podwójnych w 4H-SiC $N_L = 4,82 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, zaś $N_K = 4$ ze względu na dwa rodzaje węzłów sieci krystalicznej (h i k). Koncentrację luk V_{Si} i V_C wyznaczono z zależności [Wal04]:

$$[V_X] = N_K N_L \exp(-\Delta G_f/kT), \quad (12.1.4)$$

gdzie ΔG_f jest swobodną energią Gibbs'a tworzenia defektu, zaś $N_K = 2$. Na Rys. 12.1.8 przedstawiono zależności energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^{--} wyznaczone na podstawie danych otrzymanych z wykorzystaniem metody DFT i opublikowanych w pracy [Fur99].



Rys. 12.1.8. Zależności energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^{--} od stopnia niestechiometryczności warstw epitaksjalnych 4H-SiC [Bec98, Ito10, Fur99]. Odchylenia od stechiometrii określone są poprzez zmiany wartości potencjału chemicznego związanego z atomami krzemu znormalizowane w stosunku do entalpii tworzenia SiC. Liniami przerywanymi zaznaczono zakres wartości użytych do obliczeń koncentracji luk podwójnych $V_C V_{Si}$ powstających w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC różniących się nadmiarem atomów węgla.

Obliczenia koncentracji luk V_C^0 i V_{Si}^- wykonano dla dwóch wartości parametru $\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$, wynoszących -0,7 i -0,95, odpowiadających zwiększeniu nadmiaru atomów węgla w monokryształach 4H-SiC w stosunku do składu stechiometrycznego. Obliczenia koncentracji luk podwójnych $[V_C V_{Si}]$ przeprowadzono przy założeniu energii wiązania $E_b = 3,9$ eV [Tor02]. Wyznaczone dla tych wartości parametru $\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$ wartości energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^- (Rys. 12.1.8) oraz obliczone wartości ich koncentracji w temperaturze 1873 K, a także wartości koncentracji luk podwójnych $V_C V_{Si}$ zestawiono w tabeli 12.1.2.

Tabela 12.1.2. Zestawienie wartości energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^- , wartości koncentracji tych luk w temperaturze 1873 K oraz wartości koncentracji luk podwójnych $V_C^0 V_{Si}^-$ dla dwóch wartości parametru $\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$ określającego niestechiometryczność 4H-SiC związaną z nadmiarem atomów węgla.

$\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$	ΔG_f [eV] [Fur99]		$[V_C^0]$ [cm ⁻³]	$[V_{Si}^-]$ [cm ⁻³]	$[V_C^0 V_{Si}^-]$ [cm ⁻³]
	V_C^0	V_{Si}^-			
-0,7	4,38	4,55	$4,23 \times 10^{10}$	$1,48 \times 10^{10}$	$3,02 \times 10^9$
-0,95	4,48	4,42	$2,28 \times 10^{10}$	$3,30 \times 10^{10}$	$3,64 \times 10^9$

Otrzymane wyniki wskazują, że w monokryształe 4H-SiC charakteryzującym się mniejszym nadmiarem atomów węgla mogą jeszcze dominować luki węglowe, zaś w monokryształe o większym nadmiarze atomów węgla występuje znacząco większa koncentracja luk krzemowych niż luk węglowych. Należy również zauważyć, że w monokryształe o większym nadmiarze atomów węgla wyraźnie zwiększona jest koncentracja luk podwójnych. Podobna zależność obserwowana jest w przypadku centrów $Z_{1/2}$ (Rys. 12.1.5). Zwiększenie nadmiaru atomów węgla w warstwie epitaksjalnej wywołane zwiększeniem wartości parametru C/Si od 1,55 do 1,8 powoduje znaczący wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$. Warto podkreślić, że wzrost ten zależy od efektywnej koncentracji donorów, a więc od położenia poziomu Fermiego. Innymi słowy, wzrost ten jest tym mniejszy, im bardziej poziom Fermiego zbliżony jest do minimum pasma przewodnictwa. Wartości koncentracji luk przedstawione w tabeli 12.1.2, a tym samym wartości koncentracji luk podwójnych, wyznaczone zostały przy założeniu, że poziom Fermiego pokrywa się z minimum pasma przewodnictwa ($E_F = E_c$). Przy tym założeniu zwiększenie nadmiaru atomów węgla w monokryształe 4H-SiC, odzwierciedlone zmniejszeniem wartości parametru $\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$ od -0,7 do -0,95, powoduje niewielki wzrost koncentracji luk podwójnych wynoszący ~20%. Podobnie, zgodnie z danymi przedstawionymi na Rys. 12.1.5, zwiększenie

wartości parametru C/Si od 1,55 do 1,8 przy efektywnej koncentracji donorów $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ będzie powodować niewielki wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$.

Warto dodać, że wartości energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^- podane w tabeli 12.1.2 są dla temperatury $T = 1863 \text{ K}$ zawyżone [Tor01]. W obliczeniach energii swobodnej Gibbsa układu zdefektowanego przeprowadzonych z wykorzystaniem metody DFT nie uwzględniono bowiem iloczynu temperatury i entropii układu (TS). Wartości te mogą być zatem stosowane głównie do określania koncentracji defektów powstających w warunkach równowagi termodynamicznej w niskich temperaturach, w których entropia związana z fononami jest niewielka. Wskutek zawyżonych wartości energii tworzenia, wartości koncentracji luk V_C^0 i V_{Si}^- , a także wartości koncentracji luk podwójnych podane w tabeli 12.1.2 są znacznie zaniżone. W wyniku obliczeń symulacyjnych stwierdzono, że w celu uzyskania koncentracji luk podwójnych $V_C^0 V_{Si}^-$ w zakresie od $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a więc zbliżonym do zakresu koncentracji centrów $Z_{1/2}$ (Rys. 12.1.5), wartości energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^- podane w tabeli 12.1.2 oraz wartość energii ich wiązania należy obniżyć o 1,6 eV [Zha91, Poy96]. Wartości koncentracji luk V_C^0 i V_{Si}^- oraz luk podwójnych po uwzględnieniu tej zmiany zestawiono w tabeli 12.1.3.

Tabela 12.1.3. Zestawienie wartości energii tworzenia luk V_C^0 i V_{Si}^- zmniejszonych o 1,6 eV, odpowiadających tym wartościom obliczonych wartości koncentracji luk w temperaturze 1873 K oraz koncentracji luk podwójnych $V_C V_{Si}$ dla dwóch wartości parametru $\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$ określającego niestechiometryczność 4H-SiC związaną z nadmiarem atomów węgla.

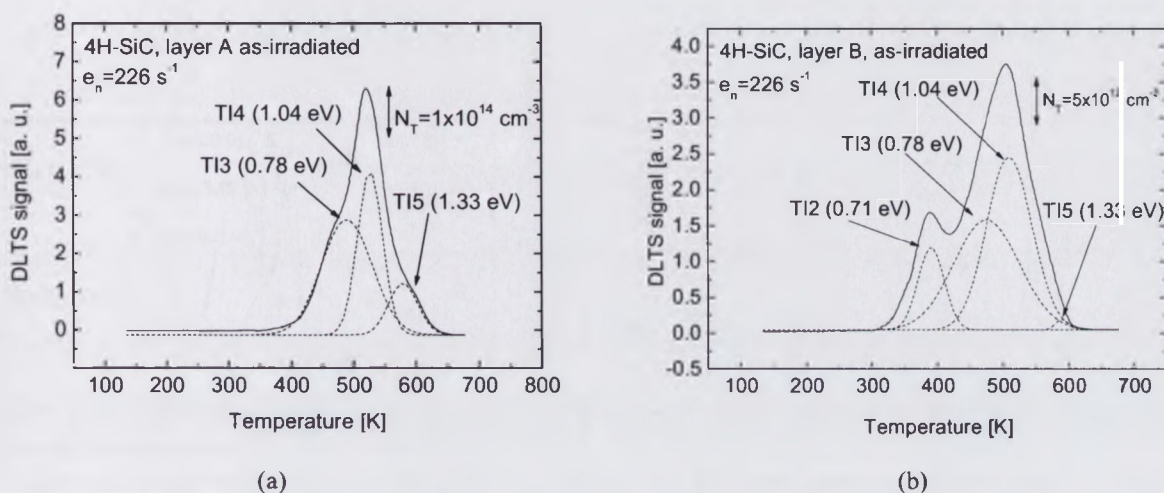
$\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f$	ΔG_f [eV]		$[V_C^0]$ [cm^{-3}]	$[V_{Si}^-]$ [cm^{-3}]	$[V_C^0 V_{Si}^-]$ [cm^{-3}]
	V_C^0	V_{Si}^-			
-0,7	2,78	2,95	$8,52 \times 10^{14}$	$2,97 \times 10^{14}$	$6,08 \times 10^{13}$
-0,95	2,88	2,82	$4,58 \times 10^{14}$	$6,65 \times 10^{14}$	$7,23 \times 10^{13}$

Otrzymane wyniki wskazują, że w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC o dużej efektywnej koncentracji donorów $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, zawierających pewien nadmiar atomów węgla ($\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f = -0,7$), koncentracja luk węglowych może wynosić $8,52 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i może być ~ 3 krotnie wyższa niż koncentracja luk krzemowych. Koncentracja luk podwójnych może wynosić $6,08 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i być porównywalna z koncentracją centrów $Z_{1/2}$ w warstwach otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ (Rys. 12.1.5). W warstwach zawierających duży nadmiar atomów węgla ($\Delta\mu_{Si}/\Delta H_f = -0,95$) mogą dominować luki krzemowe, których koncentracja może wynosić $6,65 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i być $\sim 1,5$ krotnie większa niż koncentracja luk węglowych. Koncentracja luk

podwójnych może wynosić $7,23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i być porównywalna z koncentracją centrów $Z_{1/2}$ w warstwach otrzymanych przy $C/Si = 1,8$ (Rys. 12.1.5).

12.2. Zastosowanie napromieniowania elektronami do identyfikacji centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC

Na Rys. 12.2.1 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV warstw epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ i charakteryzujących się po procesie wzrostu efektywną koncentracją donorów równą $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

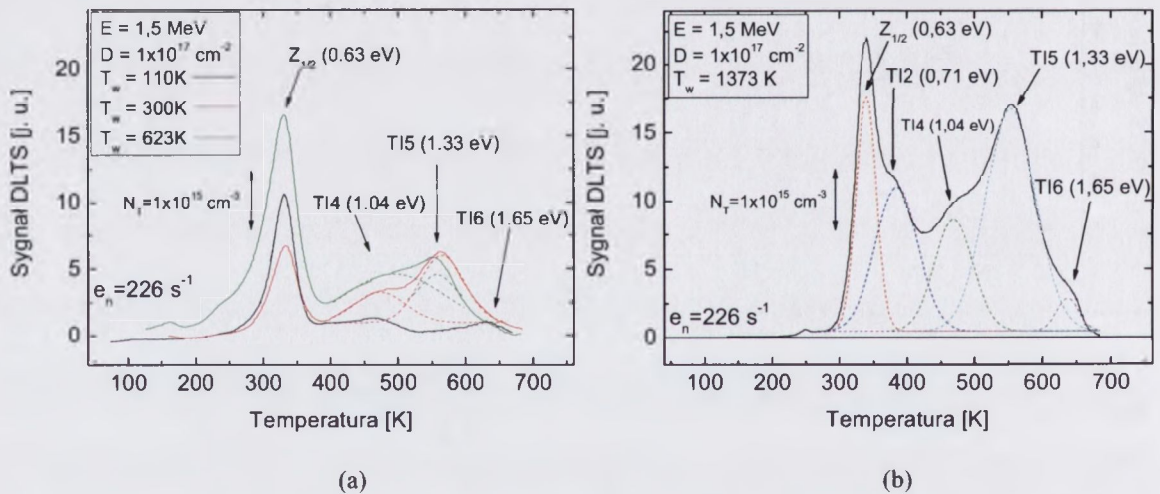


Rys. 12.2.1. Widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$, a następnie napromieniowanych dawką elektronów o energii 0,3 MeV, równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. (a) $N_D - N_A = 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; (b) $N_D - N_A = 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Należy zauważyć, że na Rys 12.2.1 brak jest linii widmowej dla centrów defektowych $Z_{1/2}$ (0,63 eV) widocznej w widmach DLTS dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu w zakresie temperatur 300 K – 350 K (Rys. 12.1.1). Po napromieniowaniu elektronami w temperaturze 300 K w obu warstwach obserwowano silną kompensację ładunkową, uniemożliwiającą zarejestrowanie widma DLTS. Nastąpił bowiem silny spadek pojemności warstwy ładunku przestrzennego w diodach Schottky'ego spowodowany kompensacją płytkich centrów donorowych, związanych z atomami azotu, przez obsadzone elektronami głębokie centra akceptorowe $Z_{1/2}$, których koncentracja silnie wzrosła wskutek napromieniowania. W temperaturze 350 K szybkość emisji elektronów jest już dostatecznie duża ($\sim 3420 \text{ s}^{-1}$), aby większość centrów $Z_{1/2}$ była neutralna i nie występowało zjawisko

kompensacji ładunkowej. Na podstawie zmian pojemności diod Schottky'ego obserwowanych w zakresie temperatur 300 K – 350 K oszacowano wartości koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w poszczególnych warstwach epitaksjalnych po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV. W warstwach charakteryzujących się efektywną koncentracją donorów równą $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosiła odpowiednio $8,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i $3,17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

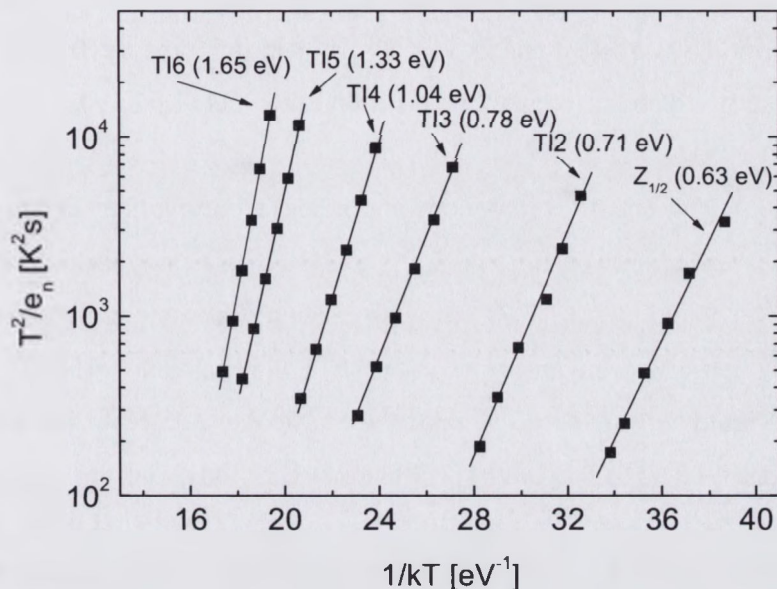
Na Rys. 12.2.2 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych po napromieniowaniu elektronami o energii 1,5 MeV warstwy epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanej przy $C/Si = 1,8$ i charakteryzującej się po procesie wzrostu efektywną koncentracją donorów równą $2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Widma te ilustrują wpływ temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację poszczególnych centrów defektowych.



Rys. 12.2.2. Widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanej przy $C/Si = 1,8$ po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Temperatura warstwy podczas napromieniowania: 110 K, 300 K i 623 K (a). Temperatura warstwy podczas napromieniowania: 1373 K (b). Efektywna koncentracja donorów w warstwie bezpośrednio po procesie wzrostu $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Wstawka ilustruje wartości parametrów określających warunki napromieniowania.

Wykresy Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ oraz $C/Si = 1,8$, a następnie napromieniowanych elektronami o energii odpowiednio 0,3 MeV oraz 1,5 MeV, zilustrowano na Rys. 12.2.3. Otrzymane wyniki wskazują, że po napromieniowaniu elektronami, oprócz centrów defektowych $Z_{1/2}$, w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC wykryto pięć głębokich pułapek elektronowych, oznaczonych jako TI2, TI3, TI4, TI5 i TI6, o energii aktywacji odpowiednio

0,71 eV, 0,78 eV, 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV. Wartości te, a także wyznaczone na podstawie wykresów Arrheniusa wartości pozornego przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów zestawiono w tabeli 12.2.1. W tabeli tej podano również oznaczenia znanych pułapek, charakteryzujących się zbliżonymi wartościami energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów.



Rys. 12.2.3. Wykresy Arrheniusa ilustrujące temperaturowe zależności szybkości termicznej emisji elektronów dla centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC po napromieniowaniu elektronami.

Tabela 12.2.1. Zestawienie parametrów głębokich pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ oraz $C/Si = 1,8$ po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV oraz elektronami o energii 1.5 MeV.

Oznaczenie pułapki	Energia aktywacji E_a [eV]	Przekrój czynny σ_n [cm ²]	Identyfikacja
$Z_{1/2}$	$0,63 \pm 0,03$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-15}$	$V_C V_{Si}$
TI2	$0,71 \pm 0,03$	$(3,4 \pm 1,1) \times 10^{-16}$	S2 [Dav04, Lit09]
TI3	$0,78 \pm 0,06$	$(3,4 \pm 1,1) \times 10^{-17}$	EH4 [Hem97], NI5 [Kaw09]
TI4	$1,04 \pm 0,06$	$(3,9 \pm 1,3) \times 10^{-16}$	EH5 [Hem97, Alf05], $V_C^{-1/2}$
TI5	$1,33 \pm 0,06$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-14}$	EH6 [Dan06, Res07]
TI6	$1,65 \pm 0,06$	$(7,3 \pm 2,4) \times 10^{-13}$	EH6/7 [Dan06, Dan07]

Otrzymane wyniki wskazują, że w wyniku napromieniowania dawką elektronów równą 1×10^{17} cm⁻² w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC nastąpił silny wzrost koncentracji

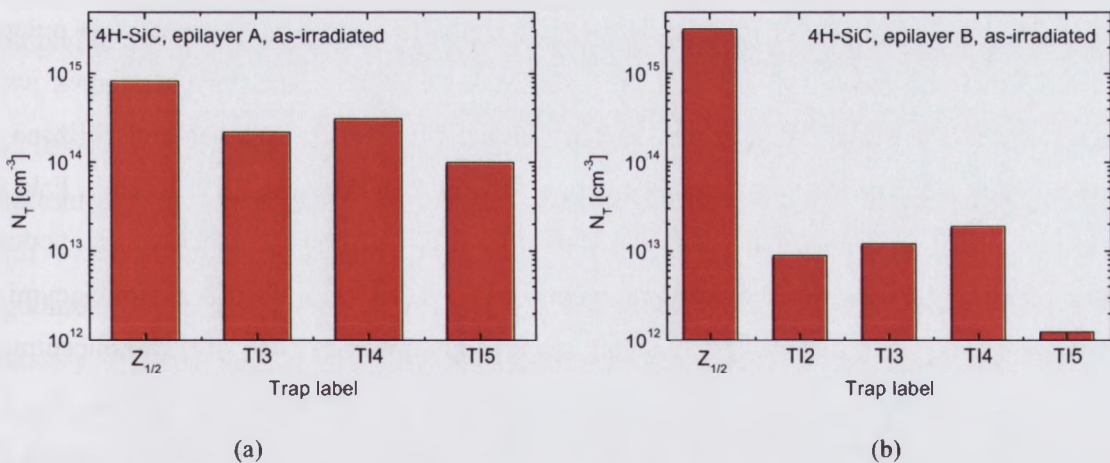
centrów $Z_{1/2}$, a także powstały nowe, głębokie pułapki elektronowe, nie obserwowane uprzednio w warstwach po procesie wzrostu. W przypadku warstw otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ o $N_D-N_A = (1-3,5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a następnie napromieniowanych elektronami o energii 0,3 MeV, koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wzrosła o trzy rzędy wielkości, od $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a ponadto powstały głębokie pułapki elektronowe TI2 (0,71 eV), TI3 (0,78 eV), TI4 (1,04 eV) i TI5 (1,33 eV). W warstwach otrzymanych przy $C/Si = 1,8$ o $N_D-N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a następnie napromieniowanych elektronami o energii 1,5 MeV, koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wzrosła o ponad dwa rzędy wielkości, od $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, oraz powstały głębokie pułapki elektronowe TI4 (1,04 eV), TI5 (1,33 eV) i TI6 (1,65 eV).

W pracach [Dan06, Dan07] zaproponowano model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z lukami węglowymi (V_C), zaś obserwowany poziom energetyczny przypisano zmianie stanu ładunkowego $V_C^{2/-}$. Pułapki TI2 (0,71 eV) mogą być identyfikowane z głębokimi pułapkami elektronowymi S2 obserwowanymi w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC zarówno po napromieniowaniu protonami o energii w zakresie 2,5 MeV – 2,9 MeV, jak i elektronami o energii w zakresie 15 MeV [Dav04]. Pułapki S2 były także obserwowane po napromieniowaniu warstw 4H-SiC jonami C^+ o energii 7 MeV [Lit09]. Konfiguracja atomowa tych pułapek nie została dotychczas poznana. Fakt, że pułapki TI2 (0,71 eV) zaczynają być obserwowane po napromieniowaniu elektronami o mniejszej energii wskazuje, że są one związane z parami Frenkla w podsieci węgla. Z drugiej strony, jak wskazują widma przedstawione na Rys. 12.2.2 (b), znacząca koncentracja tych pułapek obserwowana jest po napromieniowaniu warstwy epitaksjalnej 4H-SiC elektronami o energii 1,5 MeV w temperaturze 1373 K. Fakt ten sugeruje, że pułapki TI2 (0,71 eV) są prawdopodobnie kompleksami powstającymi z udziałem aglomeratów międzywęzłowych atomów węgla [Ste08]. Pułapki TI3 (0,78 eV), których występowanie stwierdzono w warstwie 4H-SiC o niskiej koncentracji azotu otrzymanej przy $C/Si = 1,55$ i napromieniowanej elektronami o energii 0,3 MeV, były obserwowane również przez autorów pracy [Hem97] jako centra EH4 (0,72 eV), powstające po napromieniowaniu elektronami o energii 0,5 MeV, a także przez autorów pracy [Kaw09] jako centra NI5 (0,73 eV) powstające, po implantacji Al^+ , N^+ , Ne^+ i wygrzewaniu w temperaturze 1273 K. Struktura mikroskopowa centrów defektowych EH4 i NI5 nie została dotychczas zaproponowana. Parametry pułapek TI4 (1,04 eV) wskazują, że pułapki te mogą być identyfikowane z pułapkami EH5 (1,13 eV), obserwowanymi przez autorów pracy [Hem97] po napromieniowaniu warstw epitaksjalnych

4H-SiC elektronami o energii 2,5 MeV oraz przez autorów pracy [Alf05] po napromieniowaniu warstw 4H-SiC elektronami o energii 15 MeV.

Konfiguracja atomowa defektów punktowych powodujących występowanie głębokich pułapek elektronowych EH5 nie została dotychczas poznana, chociaż istnieją przesłanki, że są one prawdopodobnie związane z lukami węglowymi [Cho04]. Pułapki TI5 (1,33 eV) mogą być identyfikowane z pułapkami EH6 (1,35 eV) obserwowanymi przez autorów prac [Dan06, Res07] w wyniku rozdzielania szerokiej linii występującej w widmie DLTS w zakresie temperatur 550 K – 650 K dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC po napromieniowaniu elektronami. W rezultacie w widmie DLTS uzyskano maksimum dla pułapek EH6 (1,35 eV) oraz maksimum dla pułapek EH7 (1,48 eV). Konfiguracja atomowa pułapek EH6 nie została dotychczas określona. Pułapki TI6 (1,65 eV) są identyfikowane z pułapkami EH6/7 (1,65 eV) obserwowanymi w napromieniowanych elektronami warstwach 4H-SiC przez autorów pracy [Hem97]. Konfiguracja atomowa defektów punktowych wprowadzających te pułapki nie została również dotychczas ustalona.

Na Rys. 12.2.4 zilustrowano wartości koncentracji poszczególnych pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ i napromieniowanych dawką elektronów o energii 0,3 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

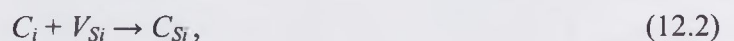
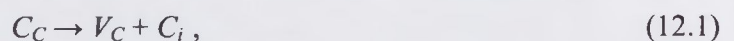


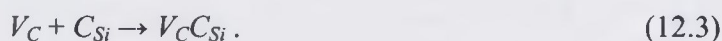
Rys. 12.2.4. Porównanie wartości koncentracji centrów defektowych wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ i napromieniowanych dawką elektronów o energii 0,3 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Efektywna koncentracja donorów w warstwie $N_D - N_A = 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (a). Efektywna koncentracja donorów w warstwie $N_D - N_A = 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (b).

Otrzymane wyniki wskazują, że po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV w warstwie o $N_D - N_A = 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi $8,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, zaś w warstwie o $N_D - N_A = 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja tych centrów równa jest $3,17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Innymi słowy w warstwie silniej domieszkowanej azotem koncentracja centrów $Z_{1/2}$ po napromieniowaniu elektronami o energii 0,3 MeV jest znacząco wyższa. Fakt ten można wyjaśnić przyjmując, że centra $Z_{1/2}$ są kompleksami $V_C V_{Si}$, których koncentracja zależna jest zarówno od koncentracji V_C powstających w wyniku napromieniowania (pary Frenkla generowane są głównie w podsieci węgla), jak i od koncentracji V_{Si} istniejących przed napromieniowaniem.

Zgodnie z wynikami obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem teorii funkcyjności gęstości w warstwie o większej koncentracji donorów energia tworzenia się luk V_{Si} jest obniżona, a tym samym większa jest ich koncentracja [Bec01, Cho04]. Tak więc, przy tej samej koncentracji luk węglowych, wprowadzanych do obu warstw poprzez napromieniowanie elektronami, w warstwie silnie domieszkowanej obserwowana jest większa koncentracja kompleksów $V_C V_{Si}$ wskutek większej koncentracji luk V_{Si} istniejących przed napromieniowaniem. Należy zauważyć, że w warstwie, w której po napromieniowaniu $[Z_{1/2}] = 8,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (Rys. 12.2.4 (a)), koncentracja pułapek TI3 (0,78 eV), TI4 (1,04 eV) i TI5 (1,33 eV) jest rzędu 10^{14} cm^{-3} , a więc zbliżona do koncentracji centrów $Z_{1/2}$. W szczególności najbardziej zbliżona jest koncentracja pułapek TI4 (1,04 eV), równa $3,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, które identyfikowane są z lukami V_C^{-0} [Cho04]. W drugiej warstwie, w której po napromieniowaniu $[Z_{1/2}] = 3,17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Rys. 12.2.4 (b)), koncentracja pułapek TI2 (0,71 eV), TI3 (0,78 eV) i TI4 (1,04 eV) jest rzędu 10^{13} cm^{-3} , zaś koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) jest rzędu 10^{12} cm^{-3} . Innymi słowy, koncentracja pozostałych pułapek jest o ponad dwa rzędy wielkości mniejsza od koncentracji centrów $Z_{1/2}$. Najbardziej zbliżona do koncentracji tych centrów koncentracja pułapek TI4 (1,04 eV) wynosi $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Fakt ten wskazuje, że w przypadku drugiej warstwy luki węglowe, generowane podczas napromieniowania niskoenergetycznymi elektronami, łączą się głównie z istniejącymi w warstwie epitaksjalnej lukami krzemowymi, tworząc kompleksy $V_C V_{Si}$, których koncentracja, dla dawki elektronów równej $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, limitowana jest głównie koncentracją V_{Si} . Tak więc, w warstwie o $N_D - N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, charakteryzującej się mniejszą koncentracją V_{Si} , pozostaje większa koncentracja luk węglowych (V_C), manifestujących się poprzez pułapki TI4 (1,04 eV). Jednocześnie, więcej luk węglowych może tworzyć kompleksy z udziałem innych defektów rodzimych lub atomów domieszek. Kompleksami złożonymi z luk węglowych (V_C) i defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu (C_{Si}) są prawdopodobnie pułapki TI3 (0,78 eV). Kompleksy te powstają w wyniku następujących reakcji:

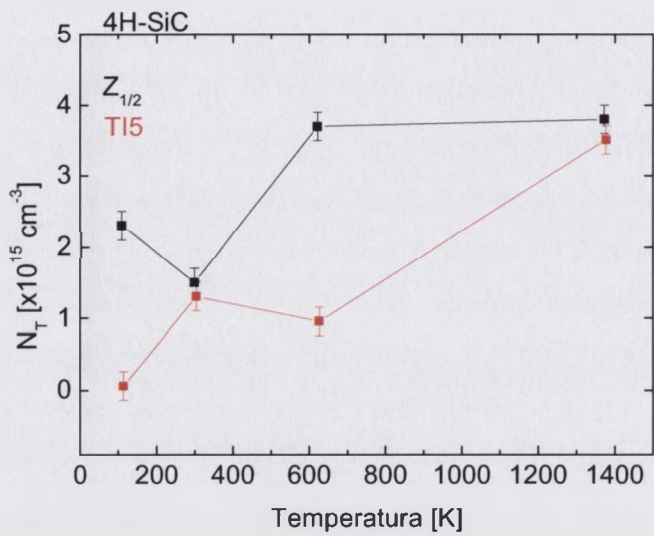




Pułapki TI5 (1,33 eV) są prawdopodobnie związane z międzywęzłowymi atomami węgla (C_i) a w szczególności z aglomeratami $(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$. [Ste08]. Zgodnie z wynikami badań przedstawionymi w pracy [Ste08] międzywęzłowe atomy węgla powstające podczas napromieniowania elektronami są bardzo mobilne i mogą tworzyć aglomeraty złożone z kilku atomów węgla. W warstwie o $N_D - N_A = 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) wynosi $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i jest ponad trzykrotnie niższa od koncentracji identyfikowanych z lukami węglowymi pułapek TI4 (1,04 eV) oraz w przybliżeniu dwukrotnie niższa od koncentracji pułapek TI3 (0,78 eV) identyfikowanych z kompleksami $(V_C C_{Si})$. W warstwie o $N_D - N_A = 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) wynosi $1,25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ i jest w przybliżeniu o rząd wielkości niższa od koncentracji pułapek TI3 (0,78 eV) i TI4 (1,04 eV). Z drugiej strony, koncentracja pułapek TI2 (0,71 eV) jest ponad dwukrotnie niższa od koncentracji pułapek TI4 (1,04 eV), zaś stosunek koncentracji pułapek TI3 (0,78 eV) do koncentracji pułapek TI2 (0,71 eV) równy jest 1,35. Można zatem przypuszczać, że w warstwie o $N_D - N_A = 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ większość aglomeratów $(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$ tworzy kompleksy z międzywęzłowymi atomami azotu (N_i) [Ste08, Boc04] i pułapki TI2 (0,71 eV) związane są z wprowadzanymi przez te kompleksy stanami energetycznymi. Tak więc mała koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) w tej warstwie spowodowana jest prawdopodobnie tworzeniem się kompleksów $N_i(C_i)_2$ lub $N_i(C_i)_3$.

Na Rys. 12.2.5 przedstawiono zależności koncentracji głębokich pułapek $Z_{1/2}$ (0,63 eV) i TI5 (1,33 eV) od temperatury warstwy epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania elektronami o energii 1,5 MeV. Warstwa ta otrzymana została przy $C/Si = 1,8$ oraz charakteryzowała się efektywną koncentracją donorów równą $2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Zgodnie z wynikami przedstawionymi na Rys. 12.2.5 w przypadku niskiej temperatury warstwy (110 K) podczas napromieniowania tworzą się głównie identyfikowane z kompleksami $V_C V_{Si}$ centra $Z_{1/2}$ (0,63 eV). Należy zauważyć, że po napromieniowaniu warstwy w temperaturze 110 K koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a więc jest o ponad dwa rzędy wielkości wyższa od koncentracji tych centrów przed napromieniowaniem, równej $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Warto dodać, że przy energii elektronów 1,5 MeV pary Frenkla tworzą się zarówno w podsieci węgla, jak i w podsieci krzemu i dla dawki elektronów $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja atomów międzywęzłowych oraz luk w obu podsieciach w temperaturze 110 K wynosi $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [Cho04]. Wysoka koncentracja centrów $Z_{1/2}$ po napromieniowaniu w temperaturze 100 K świadczy o dużej szybkości migracji luk V_C i V_{Si} w monokryształach 4H-SiC w tej temperaturze. Szybkość ta jest znacznie większa od szybkości migracji

międzywęzłowych atomów węgla. Świadczy o tym fakt, że po napromieniowaniu w temperaturze 110 K koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV), identyfikowanych z aglomeratami $(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$, jest znacznie mniejsza od koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i wynosi $5,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Po napromieniowaniu w temperaturze 300 K koncentracja centrów $Z_{1/2}$, wynosząca $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ jest bardzo zbliżona do koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) związanych z aglomeratami C_i , równej $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.



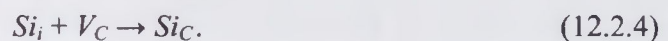
Rys. 12.2.5. Zależności koncentracji centrów defektywnych $Z_{1/2}$ (0,63 eV), i TI5 (1,33 eV) w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC od temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Warstwa otrzymana przy $C/Si = 1,8$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Otrzymane wyniki wskazują, że w tej temperaturze szybkość migracji międzywęzłowych atomów węgla jest dostatecznie duża aby powstały ich aglomeraty. Jednocześnie w wyniku migracji międzywęzłowych atomów węgla i reakcji z lukami V_{Si} powstają defekty antystrukturalne C_{Si} . Podczas napromieniowania w tej temperaturze zmniejsza się zatem koncentracja V_{Si} reagujących z V_C . O zjawisku tym świadczy znacząco niższa koncentracja centrów $Z_{1/2}$ po napromieniowaniu w temperaturze 300 K niż po napromieniowaniu w temperaturze 110 K. Wskutek napromieniowania w temperaturze 623 K koncentracja centrów $Z_{1/2}$ silnie wzrasta, natomiast koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) nieznacznie maleje. Po napromieniowaniu w tej temperaturze $[Z_{1/2}] = 3,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, zaś $[TI5] = 9,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki te świadczą o silnym wzroście koncentracji par Frenkla w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania w temperaturze 623 K. Innymi słowy następuje znaczne obniżenie energii progowej niezbędnej do wybicia atomów węgla i krzemu z pozycji węzłowych [Cho04]. Tak więc, wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w porównaniu do

koncentracji tych centrów obserwowanych po napromieniowaniu w temperaturze 300 K (Rys. 12.2.5) spowodowany jest silnym wzrostem koncentracji V_C oraz V_{Si} tworzących pary $V_C V_{Si}$.

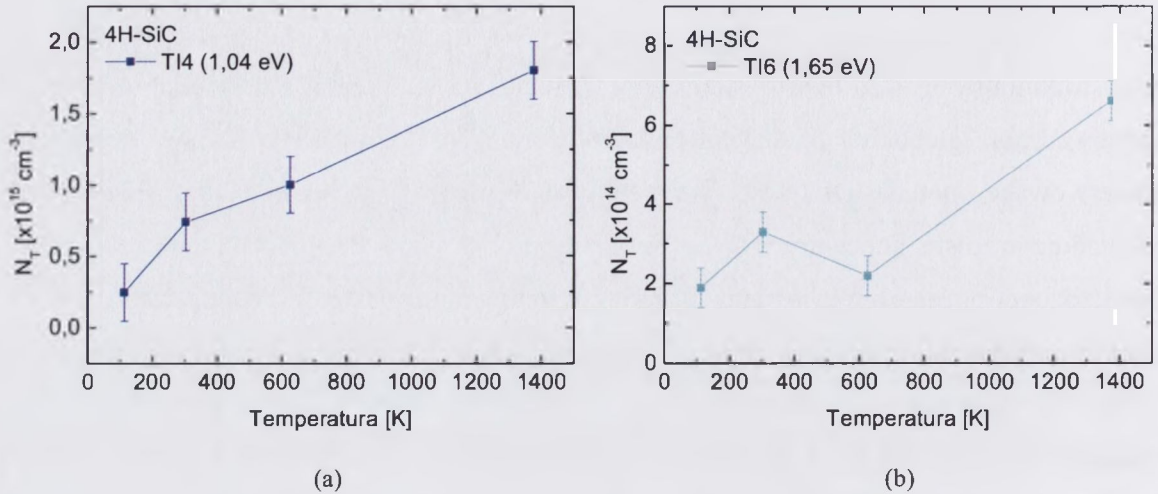
Z drugiej strony, nieznaczną zmianę koncentracji aglomeratów $(C_i)_n$, gdzie $n = 2$ lub 3 , ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania od 300 K do 623 K można wyjaśnić tworzeniem się defektów antystrukturalnych C_{Si} [Cho04]. W temperaturze 623 K szybkość migracji międzywęzłowych atomów węgla jest dostatecznie duża, aby znacząca część koncentracji tych atomów uczestniczyła w procesie powstawania defektów antystrukturalnych C_{Si} . Warto dodać, że defekty te są nieaktywne elektrycznie i nie wprowadzają głębokich pułapek elektronowych lub dziurowych, które mogą być obserwowane metodą DLTS. Napromieniowanie warstwy w temperaturze 1373 K nie powoduje wzrostu koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w porównaniu do koncentracji tych centrów stwierdzonej po napromieniowaniu warstwy w temperaturze 623 K. Jednocześnie, wskutek napromieniowania warstwy w temperaturze 1373 K silnie wzrasta koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) związanych z aglomeratami $(C_i)_n$. Po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja tych pułapek wynosi $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i jest porównywalna z koncentracją centrów $Z_{1/2}$.

Otrzymane wyniki wskazują, że po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja par Frenkla, generowanych zarówno w podsieci węgla, jak i w podsieci krzemu, jest znacząco wyższa od koncentracji tych par po napromieniowaniu w temperaturze 623 K. Po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja par Frenkla jest zatem wystarczająco duża, aby koncentracja aglomeratów $(C_i)_n$ była porównywalna z koncentracją kompleksów $V_C V_{Si}$. Z drugiej strony, w temperaturze 1373 K szybkość migracji międzywęzłowych atomów krzemu (Si_i) jest dostatecznie duża i tworzą się defekty antystrukturalne Si_C . Tak więc, wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania od 623 K do 1373 K jest ograniczony, gdyż znacząca koncentracja luk V_C bierze udział w tworzeniu defektów antystrukturalnych Si_C zgodnie z reakcją:



Na Rys. 12.2.6 pokazano zmiany koncentracji pułapek TI4 (1,04 eV) oraz pułapek TI6 (1,65 eV) spowodowane wzrostem temperatury warstwy epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania w zakresie od 110 K do 1373 K koncentracja pułapek TI4 (1,04 eV), identyfikowanych z lukami V_C , wzrasta od $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

do $1,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Warto zauważyć, że po napromieniowaniu w temperaturze 110 K koncentracja luk V_C jest w przybliżeniu o rząd wielkości niższa od koncentracji centrów $Z_{1/2}$ (Rys. 12.2.5), identyfikowanych z kompleksami $V_C V_{Si}$, natomiast po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja luk V_C jest w przybliżeniu dwukrotnie niższa od koncentracji centrów $Z_{1/2}$.



Rys. 12.2.6. Ilustracja wpływu temperatury warstwy epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację głębokich pułapek elektronowych TI4 (a) i TI6 (b). Warstwa otrzymana przy $C/Si = 1,8$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Jak wskazują wyniki przedstawione na Rys. 12.2.6, zmiany koncentracji pułapek TI6 (1,65 eV) w zależności od temperatury warstwy podczas napromieniowania mają podobny charakter do zmian koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 12.2.5) związanych z aglomeratami $(C_i)_n$. Można przypuszczać, że pułapki TI6 (1,65 eV) związane są z międzywęzłowymi atomami krzemu [Dan06, Dan07]. Warto dodać, że po napromieniowaniu w temperaturze 110 K koncentracja pułapek TI6 (1,65 eV) wynosi $1,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i jest prawie czterokrotnie większa od koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 12.2.5). Biorąc pod uwagę fakt, że w wyniku napromieniowania w tej temperaturze w warstwie 4H-SiC w obu podsieciach tworzą się głównie pary Frenkla, znacznie mniejsza koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 12.2.5) w porównaniu z koncentracją pułapek TI6 (1,65 eV) jest dodatkowym argumentem wskazującym na tworzenie się aglomeratów $(C_i)_n$ w temperaturze 110 K. Innymi słowy, w tej temperaturze szybkość migracji międzywęzłowych atomów węgla jest znacznie większa od szybkości międzywęzłowych atomów krzemu.

Po napromieniowaniu w wyższych temperaturach: 300 K, 623 K i 1373 K koncentracja aglomeratów $(C_i)_n$, obserwowanych jako pułapki TI5 (1,33 eV) (Rys. 12.2.5) jest

znacznie większa od koncentracji międzywęzłowych atomów krzemu, których obecność manifestuje się poprzez pułapki TI6 (1,65 eV). Stosunek koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 12.2.5) do koncentracji pułapek TI6 (1,65 eV) (Rys. 12.2.6) wynosi odpowiednio 3,9, 4,3 i 5,3. Liczby te wskazują, że ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania wzrasta koncentracja międzywęzłowych atomów krzemu uczestniczących w tworzeniu defektów antystrukturalnych Si_C , natomiast międzywęzłowe atomy węgla uczestniczą w tworzeniu aglomeratów $(C_i)_n$.

13. Wnioski

Najważniejsze wyniki poznawcze i praktyczne otrzymane w wyniku badań przeprowadzonych w ramach rozprawy można podsumować następująco:

1. Określono wpływ koncentracji atomów azotu na koncentrację głębokich centrów defektowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymywanych metodą PVT. Stwierdzono, że w monokryształach zawierających nadmiar atomów węgla ze wzrostem koncentracji azotu w zakresie od $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja głębokich pułapek elektronowych charakteryzujących się energią aktywacji 0,64 eV, 0,67 eV i 0,69 eV wzrasta w zakresie od $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.
2. Stwierdzono, że koncentracja pułapek o energii aktywacji 0,64 eV jest proporcjonalna do koncentracji atomów azotu, zaś koncentracja pułapek o energii aktywacji 0,67 eV i 0,69 eV jest proporcjonalna do kwadratu koncentracji atomów azotu. W celu zaproponowania konfiguracji atomowej defektów punktowych związanych z tymi pułapkami przeprowadzono selektywne wprowadzanie par Frenkla w podsieci węgla poprzez napromieniowanie materiału elektronami o energii 0,3 MeV.
3. Stwierdzono, że pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,64 eV, znane jako centra *Z1*, są prawdopodobnie związane z kompleksami złożonymi z atomów azotu i międzywęzłowych atomów węgla. Pułapki o energii aktywacji 0,67 eV, znane jako centra *Z2*, są prawdopodobnie kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów węgla i dwóch atomów azotu zlokalizowanych w węzłach *h* i *k*₁, zaś pułapki o energii aktywacji 0,69 eV są prawdopodobnie kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów węgla i dwóch atomów azotu zlokalizowanych w węzłach *h* i *k*₂.
4. Stwierdzono, że pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,34 eV i 0,40 eV, obserwowane w monokryształach 6H-SiC z nadmiarem atomów węgla, nie są związane z atomami azotu. Są one prawdopodobnie kompleksami utworzonymi przez luki węglowe oraz inne rodzime defekty punktowe. W monokryształach o koncentracji azotu w zakresie $(2-5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja tych pułapek zawiera się w przedziale od $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, natomiast przy koncentracji azotu $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pułapki te nie są obserwowane.
5. Zaobserwowano, że w objętościowych monokryształach 6H-SiC zarówno z nadmiarem atomów węgla, jak i nadmiarem atomów krzemu, w wyniku napromieniowania elektronami o energii 0,3 MeV powstają głębokie pułapki elektronowe charakteryzujące się energią aktywacji 0,50 eV. Na podstawie zależności koncentracji tych pułapek od energii bombardujących elektronów w zakresie (0,3-1,5)

MeV stwierdzono, że pułapki te są prawdopodobnie związane z aglomeratami złożonymi z dwóch międzywęzłowych atomów węgla.

6. Zaobserwowano, że w objętościowych monokryształach 6H-SiC o dużej koncentracji azotu ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) i zawierających nadmiar atomów krzemu dominują pułapki elektronowe charakteryzujące się energią aktywacji 0,38 eV. W wyniku napromieniowania elektronami o energii 0,3 MeV koncentracja tych pułapek wzrasta od $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Stwierdzono, że pułapki te są prawdopodobnie związane z lukami w podsieci węgla.
7. Zaobserwowano, że w objętościowych monokryształach 6H-SiC zawierających nadmiar atomów krzemu i charakteryzujących się dużą koncentracją azotu ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) w wyniku napromieniowania elektronami o energii w zakresie (0,3-1,5) MeV powstają głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,52 eV. Stwierdzono, że pułapki te są prawdopodobnie związane z lukami krzemowymi.
8. Określono zależność koncentracji charakterystycznych dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC akceptorowych centrów $Z_{1/2}$, będących głębokimi pułapkami elektronowymi o energii 0,63 eV, od efektywnej koncentracji donorów w domieszkowanych azotem warstwach epitaksjalnych 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,55$ i $C/Si = 1,8$.
9. Zaproponowano konfigurację atomową centrów defektowych $Z_{1/2}$ w sieci krystalicznej 4H-SiC. Ustalono, że centra te mogą być identyfikowane z lukami podwójnymi, złożonymi z luk węglowych i krzemowych zlokalizowanych w najbliższym sąsiedztwie w węzłach h i k .
10. W oparciu o dane literaturowe uzyskane za pomocą teorii funkcjonału gęstości zaproponowano mechanizm wyjaśniający wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ ze wzrostem efektywnej koncentracji donorów, a także wpływ parametru C/Si na koncentrację tych centrów.
11. Stwierdzono, że zależność koncentracji centrów $Z_{1/2}$ od efektywnej koncentracji donorów można wyjaśnić maleniem energii tworzenia luk podwójnych $V_C V_{Si}$, spowodowanym przesuwaniem się poziomu Fermiego w kierunku dna pasma przewodnictwa wskutek większej koncentracji elektronów wywołanej większą koncentracją azotu.
12. Stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem nadmiaru atomów węgla w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC wzrasta energia tworzenia luk węglowych, natomiast maleje energia tworzenia luk krzemowych. W rezultacie przy określonym położeniu poziomu

Fermiego wzrasta koncentracja luk podwójnych $V_C V_{Si}$, a tym samym koncentracja centrów $Z_{1/2}$.

13. Stwierdzono, że koncentracja centrów $Z_{1/2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC z nadmiarem atomów węgla znacząco wzrasta w wyniku napromieniowania warstw zarówno elektronami o energii 0,3 MeV, jak i elektronami o energii 1,5 MeV. Fakt ten wskazuje na możliwość powstawania luk podwójnych podczas napromieniowania wskutek oddziaływania luk węglowych powstających podczas napromieniowania z istniejącymi w materiale lukami krzemowymi.
14. Zaobserwowano, że w wyniku napromieniowania elektronami o energii 0,3 MeV i 1,5 MeV w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC z nadmiarem atomów węgla powstają głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,71 eV, 0,78 eV, 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV. Określono wpływ temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV, równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, na koncentrację tych pułapek oraz na koncentrację centrów $Z_{1/2}$.
15. Stwierdzono, że pułapki charakteryzujące się energią aktywacji 0,71 eV mogą być związane z kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów azotu i aglomeratów międzywęzłowych atomów węgla. Pułapki o energii aktywacji 0,78 eV oraz 1,04 eV są prawdopodobnie związane odpowiednio z kompleksami złożonymi z luk węglowych i defektów antystrukturalnych w podsieci krzemu ($V_C C_{Si}$) oraz z lukami węglowymi (V_C^{-0}). Pułapki o energii aktywacji 1,33 eV oraz 1,65 eV identyfikowane są odpowiednio z aglomeratami międzywęzłowych atomów węgla $(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$, oraz z międzywęzłowymi atomami krzemu.

Wyniki badań przeprowadzonych przez autora rozprawy zostały zawarte w następujących publikacjach:

1. P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Kozubal, M. Miczuga, M. Palczewska, M.G. Pawłowski, and M. Pawłowski, *Investigation of defect levels in 6H-SiC single crystals*, Phys. Stat. Sol. C, **4**, No.8, 2967-2971, 2007.
2. Michał Kozubal, Paweł Kamiński, Roman Kozłowski, Mariusz Pawłowski, Władysław Hofman, *Badanie defektów punktowych w objętościowych monokryształach 6H-SiC otrzymanych metodą transportu fizycznego z fazy gazowej*, Elektronika **1**, 22-25, (2008).

3. P. Kamiński, M. Kozubal, K. Graszka and E. Tymicki, *Deep-Level Defects in Nitrogen-Doped 6H-SiC Grown by PVT Method*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1069**, Materials Research Society, 1069-D07-04 (2008).
4. M. Kozubal, P. Kamiński, R. Kozłowski, E. Tymicki, K. Graszka and S. Warchoń, *Effect of electron irradiation on defect structure of 6H-SiC grown by PVT method*, Superlattices and Microstructures, **45**, 402-406, (2009).
5. M. S. Kozubal, P. Kamiński, S. Warchoń, K. Racka-Dzietko, K. Graszka and E. Tymicki, *Deep-Level Defects In Electron Irradiated 6H-SiC*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1246**, Materials Research Society, 1246-B05-03 (2010).
6. M. Kozubal, *Wpływ koncentracji donorów na właściwości i koncentrację centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC*, Materiały Elektroniczne, T. 38 nr 2, 3-9, (2010).
7. P. Kamiński, M. Kozubal, *Deep-level defects in epitaxial 4H-SiC irradiated with low-energy electrons*, Materiały Elektroniczne, T. 38 nr 3/4, (2010).

Wyniki badań prezentowane były również na następujących wystąpieniach:

1. Extended Defects in Semiconductors, EDS 2006 Halle, Germany, *Investigation of defect levels in 6H-SiC single crystals*, poster.
2. Konferencja ELTE, Kraków 2007, *Characterisation of point and extended defects in 6H-SiC single crystals*, poster
3. Materials Research Society spring meeting 2008, San Francisco 2008, *Deep-level Defects in Nitrogen-doped 6H-SiC Grown by PVT Method*, poster
4. 9th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors, Toledo 2008, *Effect of electron irradiation on defect structure of 6H-SiC*, poster
5. 13th International Conference on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Wheeling 2009, *Effect of Non-Stoichiometry on Point Defect Levels in 6H-SiC Single Crystals*, poster
6. Materials Research Society spring meeting 2010, San Francisco 2010, *Deep-Level Defects in Electron Irradiated 6H-SiC*, wykład
7. Materials Research Society spring meeting 2010, San Francisco 2010, *Characterization of SiC grown by PVT method in the presence of CeO₂*, poster

Literatura

- [Abo99] M.O. Aboelfotoh, J.P. Doyle, *Defect energy in electron-irradiated and deuterium implanted 6H silicon carbide*, Phys. Rev. B, **59**, 10823, (1999).
- [Alf05] Alfieri G., Monakhov E.V., Svensson B. G. and Linnarsson M. K., *Annealing behavior between room temperature and 2000 °C of deep level defects in electron-irradiated n-type 4H silicon carbide*, J. Appl. Phys. **98**, 043518, (2005).
- [Aya04] T. Ayalev: *SiC Semiconductor Devices Technology, Modeling, and Simulation*, rozprawa doktorska, Lorenz Müller Gasse 1A/225, A-1200 Wien, Österreich, Matr. Nr. 9427747 (2004).
- [Bal99] V.S. Ballandovich, *Deep-level transient spectroscopy of radiation-induced levels in 6H-SiC*, Semiconductors, **33**, No. 11, 1188, (1999).
- [Bar67] D.L. Barrett, B.B. Campbell, *Electron Mobility Measurements in SiC Polytypes*, J. Appl. Phys. **38**, 53, (1967).
- [Bec98] F. Bechstedt, A. Zywietz, J. Furthmuller, *Carbon vacancy in SiC: A negative-U system*, Europhys. Lett., **44**, 309-314, (1998).
- [Bec01] F. Bechstedt, A. Fissel, J. Furthmuller, U. Grossner, A. Zywietz, *Native defects and complexes in SiC*, J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 9027-9037, (2001).
- [Bic01] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, D. Hofmann, T.L. Straubinger, R. Weingartner and A. Winnacker, *Incorporation of boron and vanadium during PVT growth of 6H-SiC crystals*, J. Cryst. Growth, **233**, 211-218, (2001).
- [Boc04] M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov, *Solubility of nitrogen and phosphorus in 4H-SiC: A theoretical study*, Appl. Phys. Lett., **85**, 58, (2004).
- [Cha03] D. Chaussende, F. Baillet, L. Charpentier, E. Pernot, M. Pons, and R. Madar, *Continuous Feed Physical Vapor Transport*, J. Electrochem. Soc., **150**, G653, (2003).
- [Che96] G.D. Chen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *Effects of electron mass anisotropy on Hall factors in 6H-SiC*, Appl. Phys. Lett., **68**, 1341-1343, (1996).
- [Che03] X.D. Chen, S. Fung, C.C. Ling, C.D. Beling, M. Gong, *Deep level transient spectroscopy study of neutron-irradiated n-type 6H-SiC*, J. Appl. Phys. **94**, 3004, (2003).
- [Che04] X. D. Chen, C. L. Yang, M. Gong, W. K. Ge, S. Fung, C. D. Beling, J. N. Wang, M. K. Lui, and C.C. Ling, *Low Energy Electron Irradiation Induced Deep Level*

Defects in 6H-SiC: The Implication for the Microstructure of the Deep Levels E1/E2, Phys. Rev. B, **92**, 125504, (2004).

- [Che05] X.D. Chen, C.C. Ling, M. Gong, S. Fung, C.D. Beling, G. Brauer, W. Anwand, and W. Skorupa, *Anomalous behaviors of E1/E2 deep level defects in 6H silicon carbide*, J. Appl.Phys. **86**, 31903, (2005).
- [Cho97] W.J. Choyke, G. Pensl, *Silicon Carbide Electronic Devices and Materials*, MRS Bulletin, **22**, 25-29, (1997).
- [Cho04] W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl (eds.), *Silicon Carbide: Recent Major Advances*, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, (2004).
- [Dal97] T. Dalibor, G. Pensl, T. Kimoto, H. Matsunami, S. Sridhara, R. P. Devaty, W. J. Choyke, *Radiation-induced defect centers in 4H silicon carbide*, Diamond and Related Materials, **6**, 1333, (1997).
- [Dal99] T. Dalibor, H. Trageser, G. Pensl, T. Kimoto, H. Matsunami, D. Nizhner, O. Schigiltchoff, W. J. Choyke, *Oxygen in silicon carbide: shallow donors and deep acceptors*, Mat. Sci. Eng. B, **61-62**, 454-459, (1999).
- [Dan06] K. Danno and T. Kimoto, *Investigation of deep levels in n-type 4H-SiC epilayers irradiated with low-energy electrons*, J. Appl. Phys., **100**, 113728, (2006).
- [Dan07] K. Danno, T. Hori and T. Kimoto, *Impacts of growth parameters on deep levels in n-type 4H-SiC*, J. Appl. Phys., **101**, 053709, (2007).
- [Dav04] M.L. David, G. Alfieri, Monakhov E. M., Hallen A., Blanchard C., Svenson B. G. and Barbot J. F., *Electrically active defects in irradiated 4H-SiC*, J. Appl. Phys., **95**, (2004).
- [Dob91] L. Dobaczewski, P. Kaczor, *Ionization and capture kinetics of DX centres in AlGaAs and GaSb: approach for a negative-U defect*, Semicond. Sci. Technol., **6**, B51-B57, (1991).
- [Doy96] J.P Doyle, M.O. Aboelfoth, M.K. Linnarsson, B.G. Svensson, A. Schoner, N. Nordell, C. Harris, J.L. Lindstrom, E. Janzen, C. Hemmingsson, *Characterisation of Deep Level Defects in 4H and 6H SiC via DLTS, SIMS and MeV e-beam irradiation*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **423**, 519, (1996).
- [Dui98] A. v. Duijn-Arnold, T. Ikoma, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, E.N. Mokhov and J. Schmidt, *Electronic structure of the deep boron acceptor in boron-doped 6H-SiC*, Phys. Rev. B, **57**, 1607, (1998).
- [Ebe03] T.A.G Eberlein, R. Jones and P.R Briddon, *Z₁/Z₂ Defects in 4H-SiC*, Phys. Rev. Lett., **90**, 225502, (2003).

- [Fan07] Z-Q. Fang, B. Claflin, D. C. Look, G. C. Farlow: *Effects of electron irradiation on deep centers in high-purity semi-insulating 6H-SiC*, J. of Electron. Mater. **36**, No. 4, 307-311, (2007).
- [Fen10] P. Fenghun, Z. Mingwen, M. Liangmo, *First-principles prediction of the negatively-charged nitrogen-silicon-vacancy center in cubic silicon carbide*, J. Appl. Phys., **108**, 043917, (2010).
- [Fle08] D.M. Fleetwood, S.T. Pantelides, R.D. Schrimpf (eds.), *Defects in Microelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, (2008).
- [Fuj05] H. Fujiwara, K. Danno, T. Kimoto, T. Tojo, H. Matsunami, *Effects of C/Si ratio in fast epitaxial growth of 4H-SiC (0 0 0 1) by vertical hot-wall chemical vapor deposition*, J. Crystal Growth, **281**, 370, (2005).
- [Fur99] J. Furthmuller, A. Zywietz, F. Bechstedt, *Monovacancies in 3C and 4H SiC*, Mat. Sci. Eng. B, **61**, 244-247, (1999).
- [Gal02] A. Gali, D. Heringer, P. Deak i inni: *Isolated oxygen defects in 3C- and 4H-SiC: A theoretical study*, Phys. Rev. B, **66**, 125208, (2002).
- [Gar06] N.Y. Garces, W.E. Carlos, E.R. Glaser, S.W. Huh, H.J. Chung, S. Nigam, A.Y. Polyakov, M. Skowronski, *Relationship Between the EPR SI-5 Signal and the 0.65 eV Electron Trap in 4H- and 6H-SiC Politypes*, Mat. Sci. Forum, **527-529**, 547-550, (2006).
- [Ger03] U. Gerstmann, E. Rauls, Th. Frauenheim and H. Overhof, *Formation and annealing of nitrogen-related complexes in SiC*, Phys. Rev. B, **67**, 205202, (2003).
- [Gol01] Yu. Goldberg, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe*, Eds. M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, John Wiley & Sons, Inc., New York, 93-148, (2001).
- [Gre95] P. Greiling, C. Kirkpatrick, G. Valentine: *Military Applications for Heterostructure Microelectronics Technology*, Solid-State Electronic **38**, No. 9, 1559-1567, (1995).
- [Har95] G. L. Harris (ed.), *Properties of Silicon Carbide*, INSPEC – IEE, London, chap. 4, (1995).

- [Hem97] C. Hemmingsson, N.T. Son, O. Kordina, J.P. Bergman, E. Janzen, J.L. Lindstrom, S. Savage and N. Nordell, *Deep level defects in electron-irradiated 4H SiC epitaxial layers*, J. Appl. Phys. **81**, (1997).
- [Hem98] C.G. Hemmingsson, N.T. Son, A. Ellison, J. Zhang, and E. Janzen, *Negative-U centers in 4H silicon carbide*, Phys. Rev. B, **58**, 119, (1998).
- [Hem99b] C.G. Hemmingsson, N.T. Son, A. Ellison, J. Zhang, E. Janzen, *Erratum: Negative-U centers in 4H silicon carbide*, Phys. Rev. B, **59**, 7768, (1999).
- [Hob95] H. McD. Hobgood, R. C. Glass, G. Augustine, R. H. Hopkins, J. Jenny, M. Skowronski, W. C. Mitchel and M. Roth, *Semi-insulating 6H-SiC grown by physical vapor transport*, Appl. Phys. Lett., **66**, (1995).
- [Hof99] D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kolbl, P.J. Wellmann, A. Winnacker, *Analysis on defect generation during the SiC bulk growth process*, Mater. Sci. Eng. B, **61-62**, 48-53, (1999).
- [Huh06] S. W. Huh, H. J. Chung, S. Nigam, A. Y. Polyakov, Q. Li, M. Skowronski, E. R. Glaser, W. E. Carlos, B. V. Shanabrook, M. A. Fanton and N. B. Smirnov, *Residual impurities and native defects in 6H-SiC bulk crystals grown by halide chemical-vapor deposition*, J. Appl. Phys. **99**, 013508, (2006).
- [Huh06b] S. W. Huh, A. Y. Polyakov, H. J. Chung, S. Nigam, M. Skowronski, E. R. Glaser, W. E. Carlos, M. A. Fanton and N. B. Smirnov, *Deep Electron and Hole Traps in 6H-SiC Bulk Crystals Grown by the Halide Chemical Vapor Deposition*, Mater. Sci. Forum, **527-529**, 497-500, (2006).
- [Hur02] D. T. J. Hurle, *Charged native point defects in GaAs and other III-V compounds*, J. Crystal Growth **237-239**, 1621, (2002).
- [Irm01] K. Irmsher, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Schulz, *Deep level defects in sublimation-grown 6H silicon carbide investigated by DLTS and EPR*, Physica B, **308-310**, 730-733, (2001).
- [Irm02] K. Irmsher, *Electrical properties of SiC: characterization of bulk crystals and epilayers*, Mat. Sci. Eng. B91-92, 358-366, (2002).
- [Ito10] T. Ito, T. Kondo, T. Akiyama, K. Nakamura, *Theoretical investigations of the polytypism in silicon carbide: Contribution of the vacancy formation*, Phys. Stat. Sol. C, **1-3**, DOI 10.1002, (2010).
- [Iwa01] H. Iwata, K. M. Itoh, *Donor and acceptor concentration dependence of the electron Hall mobility and the Hall scattering factor in n-type 4H- and 6H-SiC*, J. Appl. Phys., **89**, (2001).

- [Jan89] R. W. Jansen and O. F. Sankey, *Theory of relative native- and impurity-defect abundances in compound semiconductors and the factors that influence them*, Phys. Rev. B, **39**, 3192, (1989).
- [Kam91] P. Kamiński, W. Strupiński and K. Roszkiewicz, *Effect of substrate temperature on the concentration of point defects in vapour phase epitaxial GaP:N,S*, J. Cryst. Growth, **108**, 699-709, (1991).
- [Kam94] P. Kamiński, G. Gawlik, R. Kozłowski, *Deep levels in rapid thermal annealed GaAs*, Mater. Sci. Eng. B, **28**, 439-443, (1994).
- [Kam07] P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Kozubal, M. Miczuga, M. Palczewska, M.G. Pawłowski, and M. Pawłowski, *Investigation of defect levels in 6H-SiC single crystals*, Phys. Stat. Sol. C, **4**, No. 8, 2967-2971, (2007).
- [Kat06] M. Kato, S. Tanaka, M. Ichimura, E. Arai, S. Nakamura, T. Kimoto, R. Passler, *Optical cross sections of deep levels in 4H-SiC*, J. Appl. Phys., **100**, 053708, (2006).
- [Kaw09] Kawahara K., Alfieri G. and Kimoto T., *Detection and depth analyses of deep levels generated by ion implantation in n- and p-type 4H-SiC*, J. Appl. Phys. **106**, 013719, (2009).
- [Kim01] Kimoto T., Nakazawa S., Haschimoto K. and Matsunami H., *Reduction of doping and trap concentrations in 4H-SiC epitaxial layers grown by chemical vapour deposition*, Appl. Phys. Lett., **79**, 2761, (2001).
- [Kle09] P. B. Klein, *Identification and carrier dynamics of the dominant lifetime limiting defect in n⁻ 4H-SiC epitaxial layers*, Phys. Status Solidi A, **206**, 2257, (2009).
- [Koz07] M. Kozubal, A. Brzozowski, R. Kozłowski, P. Kamiński, *Opracowanie metodyki pomiaru parametrów elektrycznych kryształów SiC oraz charakteryzacji aktywnych elektrycznie centrów defektowych*, sprawozdanie z wykonania pracy naukowo-badawczej, ITME, (2007).
- [Koz08] M. Kozubal, P. Kamiński, R. Kozłowski, A. Brzozowski, *Charakteryzacja głębokich centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych SiC metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej DLTS*, sprawozdanie z wykonania pracy naukowo-badawczej, ITME, (2008).
- [Koz10] M.S. Kozubal, P. Kamiński, S. Warchoń, K. Racka-Dzietko, K. Graszka and E. Tymicki, *Deep-Level Defects in Electron Irradiated 6H-SiC*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1246**, 1246-B05-03, (2010).

- [Kuz95] N.I. Kuznetsov, A.S. Zubrilov, *Deep centers and electroluminescence in 4H-SiC diodes with a p-type base region*, Mater. Sci. Eng. B, **29**, 181-184, (1995).
- [Lar94] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J.A. Powell, L.G. Matus, *Site-competition epitaxy for superior silicon carbide electronics*, Appl. Phys. Lett., **65**, (1994).
- [Lar97] D.J. Larkin, *SiC Dopant Incorporation Control Using Site-Competition CVD*, Phys. Stat. Sol. B, **202**, 305, (1997).
- [Law69] W. D. Lawson, S. Nielsen, *Otrzymywanie monokryształów*, PWN, Warszawa, (1969).
- [Leb99] A.A. Lebedev, *Deep level centres in silicon carbide: A review*, Semiconductors, **33**, **2**, 107, (1999).
- [Leb00] A.A. Lebedev, A.I. Veinger, D.V. Davydov, V.V. Kozlovski, N.S. Savkina, A.M. Strelchuk, *Doping of n-type 6H-SiC and 4H-SiC with defects created with a proton beam*, J. Appl.Phys., **88**, (2000).
- [Li06] Q. Li, A.Y. Polyakov, M. Skowronski, E.K. Sanchez, M.J. Loboda, M.A. Fanton, T. Bogart, D. Gamble, N.B. Smirnov and Yu. Makarov, *Resistivity Distribution in Undoped 6H-SiC Boules and Wafers*, Mater. Sci. Forum, **527-529**, 51-54, (2006).
- [Lit06] C.W. Litton, D. Johnstone, S. Akarca-Biyikli, K.S. Ramaiah, I. Bhat, T.P. Chow, J.K. Kim and E.F. Schubert, *Effect of C/Si ratio on deep levels in epitaxial 4H-SiC*, Appl. Phys. Lett., **88**, 121914, (2006).
- [Lit09] Litrico G., Izzo G., Calcagno L., La Via F. and Foti G., *Low temperature reaction of point defects in ion irradiated 4H-SiC*, Diamond & Related Materials **18**, 39, (2009).
- [Mah02] S. Mahajan, *Origins of micropipes in SiC crystals*, Appl. Phys. Lett., **80**, 4321, (2002).
- [Mat97] T. Matsumoto, O.G. Poluektov, J. Schmidt, E.N. Mokhov and P.G. Baranov, *Electronic structure of the shallow boron acceptor in 6H-SiC: A pulse EPR/ENDOR study at 95 GHz*, Phys. Rev. B, **55**, No. 4, 2219, (1997).
- [Mfk81] Deep Level Spectrometer Manual, Research Institute for Technical Physics of the HAS, MTA MFKI, (1981).
- [Mic98] R. Mickevicius, J.H. Zhao, *Monte Carlo study of electron transport in SiC*, J. Appl. Phys., **83**, 3161-3167, (1998).
- [Mit07] W. C. Mitchel, W. D. Mitchell, G. Landis, H. E. Smith, W. Lee and M. E. Zvanut, *Vanadium donor and acceptor levels in semi-insulating 4H- and 6H-SiC*, J. Appl. Phys., **101**, 013707, (2007).

- [Miy10] T. Miyazawa, M Ito, H. Tsuchida, *Evaluation of long carrier lifetimes in thick 4H silicon carbide epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett., **97**, 202106, (2010).
- [Mye05] R.L. Myers, Y. Shishkin, O. Kordina, S.E. Saddow, *High growth rates (>30 $\mu\text{m/h}$) of 4H-SiC epitaxial layers using a horizontal hot-wall CVD reactor*, J. Cryst. Growth, **285**, 486–490, (2005).
- [Neg04] Y. Negoro T. Kimoto, H. Matsunami, *Stability of deep centers in 4H-SiC epitaxial layers during thermal annealing*, Appl. Phys. Lett., **85**, 1716, (2004).
- [Pan78] S. T. Pantelides, *The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors*, Rev. Mod. Phys., **50**, No. 4, 797, (1978).
- [Pin02] I. Pintilie, L. Pintilie, K. Imscher and B. Thomas, *Formation of the Z1,2 deep-level defects in 4H-SiC epitaxial layers: Evidence for nitrogen participation*, Appl. Phys. Lett., **81**, (2002).
- [Pin07] I. Pintilie, U. Grossner, B. G. Svensson, K. Imscher, B. Thomas, *Influence of growth conditions on irradiation induced defects in low doped 4H-SiC epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett., **90**, 062113, (2007).
- [Pol05] A. Y. Polyakov, Q. Li, S. W. Huh, M. Skowronski, O. Lopatiuk, L. Chernyak, and E. K. Sanchez, *Minority carrier diffusion length measurements in 6H-SiC*, J. Appl. Phys., **97**, 053703, (2005).
- [Pol06] A.Y. Polyakov, M.A. Fanton, M. Skowronski, H.J. Chung, S. Nigam S.W. Huh, *Halide-CVD Growth of Bulk SiC Crystals*, Mat. Sci. Forum, **527-529**, 21-26, (2006).
- [Poy96] S. Poykko, M. J. Puska, R. M. Nieminen, *ab initio study of fully relaxed divacancies in GaAs*, Phys. Rev. B, **53**, No. 7, 3813, (1996).
- [Ram05] K. S. Ramaiah, I. Bhat, T. P. Chow, J. K Kim, E. F. Schubert, D. Johnstone, S. Akarca-Biyikli, *Growth and characterization of SiC epitaxial layers on Si- and C-face 4H SiC substrates by chemical-vapor deposition*, J. Appl. Phys., **98**, 106108, (2005).
- [Rem02] A. A. Rempel, W. Sprengel, K. Blaurock, K. J. Reichle, J. Major, and H.-E. Schaefer, *Identification of Lattice Vacancies on the Two Sublattices of SiC*, Phys. Rev. Lett. **89**, 185501, (2002).
- [Res07] S.A. Reschanov, G. Pensl, K. Danno, T. Kimoto, S. Hishiki, T. Ohshima, H. Itoh, Yan Fei, R.P Devaty. and W.J. Choyke, *Effect of the Schottky barrier height on the detection of midgap levels in 4H-SiC by deep level transient spectroscopy*, J. Appl. Phys., **102**, 113702, (2007).

- [Ros99] H.-J. Rost, D. Siche, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Muller, D. Schulz, G. Wagner, J. Wollweber, *Influence of different growth parameters and related conditions on 6H-SiC crystals grown by the modified Lely method*, Mater. Sci. Eng. B, **61–62**, 68–72, (1999).
- [Rur03] R. Rurali, P. Godignon, J. Rebollo, E. Hernandez and P. Ordejon, *First-principles study of n-type dopands and their clustering in SiC*, Appl. Phys. Lett., **82**, 4298, (2003).
- [Sad95] S.E. Saddow, C.W. Tipton, M.S. Mazzola, *Hole capture by D-center defects in 6H-silicon carbide*, J. Appl. Phys., **77**, 318, (1995).
- [Sas11] S. Sasaki, K. Kawahara, G. Feng, G. Alfieri, T. Kimoto, *Major deep levels with the same microstructures observed in n-type 4H-SiC and 6H-SiC*, J. Appl. Phys., **109**, 013705, (2005).
- [Sch93] J. Schneider, K. Maier: *Point defects in silicon carbide*, Physica B, **185**, 199-206, (1999).
- [Sch06] F. Schmid, S.A Reshanov, H.B. Weber, G. Pensl, T. Ohshima and H. Itoh, *Deactivation of nitrogen donors in silicon carbide*, Phys. Rev. B, **74**, 245212, (2006).
- [Ste03] J.W. Steeds, *Comment on Identification of Lattice Vacancies on the Two Sublattices of SiC*, Phys. Rev. Lett., **91**, 109601, (2003).
- [Ste08] J. W. Steeds and W. Sullivan, *Identification of antisite carbon split-interstitial defects in 4H-SiC*, Phys. Rev. B, **77**, 195204, (2008).
- [Sto04b] L. Storasta, J. P. Bergman, E. Janzen, A. Henry and J. Lu, *Deep levels created by low energy electron irradiation in 4H-SiC*, J. Appl. Phys., **96**, 4909, (2004).
- [Sto07] L. Storasta, H. Tsuchida, *Reduction of traps and improvement of carrier lifetime in 4H-SiC epilayers by ion implantation*, Appl. Phys. Lett., **90**, 062116, (2007).
- [Str08] W. Strupiński, K. Kościewicz, M. Wesołowski, *Epitaksja Węglika Krzemu Metodą CVD*, Elektronika, **7-8**, 36-42, (2008).
- [Tai78] Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, *Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals*, J. Cryst. Growth, **43**, 209-212, (1978).
- [Tor01] L. Torpo, M. Marlo, T. E. M. Staab and R. M. Nieminen, *Comprehensive ab initio study of properties of monovacancies and antisites in 4H-SiC*, J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 6203, (2001).
- [Tor02] Torpo L., Staab T. E. M. And Nieminen R. M., *Divacancy in 3C- and 4H-SiC: An extremely stable defect*, Phys. Rev. B, **65**, 085202, (2002).

- [Tym09] E. Tymicki, *Próba krystalizacji politypu 15R-SiC metodą transportu fizycznego*, sprawozdanie z wykonania pracy naukowo-badawczej, ITME, (2009).
- [Wal04] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, *First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides*, J. Appl. Phys., **95**, 3851, (2004).
- [Wel05] P. Wellmann, P. Desperrier, R. Mueller, T. Straubinger, A. Winnacker, F. Baillet, E. Blanquet, J.M. Dedulle, and M. Pons, *SiC single crystal growth by a modified physical vapor transport technique*, J.Cryst.Growth, **275**, No. 1-2, e555-e560, (2005).
- [Wel08] P. Wellmann, R. Muller, S. A. Sakwe, U. Kunecke, P. Hens, M. Stockmeier, K. Konias, R. Hock, A. Magerl, M. Pons, *Bulk Growth of SiC*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1069**, 1069-D01-01, (2008).
- [Zha03] J. Zhang, L. Storasta, J. P. Bergman, N. T. Son, and E. Janzén, *Electrically active defects in n-type 4H-silicon carbide grown in a vertical hot-wall reactor*, J. Appl. Phys., **93**, 4708-4714, (2004).
- [Zha91] S. B. Zhang, J. E. Northrup, *Chemical Potential Dependence of Defect Formation Energies in GaAs Application of Ga Self-Diffusion*, Phys. Rev. Lett., **67**, 2339, (1991).
- [Zol05] Z. Zolnai, *Irradiation-induced crystal defects in silicon carbide*, Ph.D. Thesis, Budapest University of Technology and Economics, (2005).
- [Zwa07] M.E. Zvanut and J. van Tol, *Nitrogen-related point defect in 4H and 6H SiC*, Physica B, **401-402**, 73, (2007).

