

Identyfikacja centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC

Michał Kozubal

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: michal.kozubal@itme.edu.pl

Streszczenie: W celu identyfikacji konfiguracji atomowej radiacyjnych centrów defektowych próbki warstw epitaksjalnych 4H-SiC napromieniowano elektronami o energii 1,5 MeV. Energię aktywacji termicznej oraz pozorny przekrój czynny na wychwyty nośników ładunku centrów defektowych wyznaczano za pomocą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej DLTS. Określono wpływ temperatury warstwy epitaksjalnej podczas napromieniowania dawką $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację powstałych pułapek. Na tej podstawie zaproponowano modele opisujące ich konfigurację atomową.

Słowa kluczowe: defekty punktowe, głębokie pułapki, DLTS, napromieniowanie elektronami, SiC

Identification of defect centers in 4H-SiC epitaxial layers

Abstract: In order to identify the atomic configuration of radiation defect centers the samples of 4H-SiC epitaxial layers were irradiated with 1.5 MeV electrons. The thermal activation energy and the apparent capture cross-section of the charge carriers of the defect centers were determined using deep level transient spectroscopy (DLTS). The influence of the temperature of the epitaxial layer during its irradiation with the electron dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ on the concentration of generated traps was determined. On this basis, the models of their atomic configuration were proposed.

Key words: point defects, deep traps, DLTS, electron irradiation, SiC

1. Wprowadzenie

Głębokie pułapki związane z defektami punktowymi obecnymi w sieci krystalicznej materiałów półprzewodnikowych są obiektami stosunkowo trudnymi do obserwacji. Dzieje się tak ze względu na subatomowe rozmiary tych defektów, a także na ich stosunkowo niską koncentrację, która w monokryształach półprzewodnikowych nie przekracza zwykle wartości 10^{17} cm^{-3} . Ze względu na to, że dany defekt punktowy występuje średnio mniej niż raz na milion atomów niezwykle trudna jest jego obserwacja metodami mikroskopii elektronowej czy też mikroskopii sił atomowych. Należy mieć również na uwadze fakt, że w przypadku rodzimych defektów punktowych takich jak na przykład pary atomów międzywęzłowych i luk zwanych parami Frenkla ich położenie, zgodnie z zasadami termodynamiki podlega silnym fluktuacjom termicznym. Ponadto, w celu określenia koncentracji danego rodzaju defektów punktowych wymagane jest pozyskanie informacji z odpowiednio dużej objętości monokryształu. Fakt ten całkowicie wyklucza użycie metod mikroskopowych, które, o ile mogą być wykorzystywane do określania koncentracji defektów rozciągłych (dyslokacje), to w przypadku potrzeby analizowania setek milionów atomów w jednostce objętości badanego materiału okazują się całkowicie nieadekwatne.

Najczęściej stosowanymi metodami służącymi do badania właściwości defektów punktowych są metody spektroskopowe. Jedną z głównych metod spektroskopowych służących do badania aktywnych elektrycznie, głę-

bokich pułapek w monokryształach półprzewodnikowych o niskiej rezystywności jest niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa głębokich poziomów (DLTS). Metoda ta umożliwia określenie parametrów elektrycznych charakterystycznych dla danego rodzaju pułapki oraz ich koncentrację. Parametrami, które charakteryzują dany rodzaj wykrytych tą metodą głębokich pułapek są energia aktywacji termicznej E_a oraz pozorny przekrój czynny na wychwyty nośnika ładunku σ [1]. Parametry te informują o położeniu w paśmie zabronionym półprzewodnika poziomu energetycznego związanego z wykrytą pułapką. W przypadku pułapek elektronowych energia ta jest liczona od dna pasma przewodnictwa, zaś w przypadku pułapek dziurowych od wierzchołka pasma walencyjnego. Nie dają one jednak żadnej informacji o konfiguracji atomowej defektów, które są poprzez nie określone. W związku z tym niezbędne jest korelowanie wyników badań metodą DLTS z wynikami badań innych metod obrazujących strukturę defektową z jednoczesnym proponowaniem modeli opisujących konfigurację atomową wykrywanych centrów defektowych. Właściwe jest również planowanie eksperymentów, które mogą dać jednoznaczne wskazówki dotyczące natury wykrywanych pułapek. Kontrolowane wprowadzanie domieszek obcych atomów, zmienianie stechiometrii kryształów podczas wzrostu czy modyfikowanie sieci krystalicznej poprzez bombardowanie jej różnymi cząstkami są głównymi narzędziami "inżynierii struktury defektowej". Bardzo skutecznym okazało się wykorzystanie napromieniowania elektronami w celu kontrolowanego wprowadzania

defektów do sieci krystalicznej 4H-SiC [2 - 7].

Centra defektowe w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC były w ostatnich latach intensywnie badane. Celem tych badań było z jednej strony poznanie mechanizmów tworzenia defektów punktowych i ich konfiguracji atomowej, natomiast z drugiej określenie wpływu właściwości i koncentracji defektów punktowych na czas życia nośników ładunku [7]. 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 [8 - 13]. W literaturze podawane są sugestie dotyczące powiązania centrów $Z_{1/2}$ z lukami węglowymi [10], kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów węgla i azotu [14], a także z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ [13]. Korzystając z tych sugestii zaproponowano model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ zlokalizowanymi w najbliższym sąsiedztwie w węzłach sieci o symetrii heksagonalnej i kubicznej [6].

Innymi, charakterystycznymi centrami defektowymi dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC są pułapki oznaczane w literaturze jako EH5, EH6 i EH7 charakteryzujące się energiami aktywacji odpowiednio 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV, przy czym pułapki EH6 i EH7 często są traktowane jako złożenie dwóch pułapek o bardzo zbliżonych parametrach i oznaczane są jako EH6/7. Jednoznaczna identyfikacja pułapek z rodziny EH nie została dotychczas zaproponowana, chociaż istnieją przesłanki, że pułapki EH5 są prawdopodobnie związane z lukami węglowymi [15].

Celem niniejszego eksperymentu było wykorzystanie napromieniowania elektronami do identyfikacji aktywnych elektrycznie centrów defektowych powstających w monokryształach SiC na skutek bombardowania naładowanymi cząstkami o wysokiej energii. W ramach opisywanych badań przeprowadzono serię napromieniowań elektronami przy różnych temperaturach próbki podczas jego trwania. Oczekiwano, że dla wyższych temperatur wydajność migracji defektów będzie wyższa.

2. Opis eksperymentu

Do badań przygotowano pięć próbek wyciętych z płytki zawierającej warstwę epitaksjalną 4H-SiC otrzymaną metodą epitaksji z fazy gazowej (*Chemical Vapor Deposition*) przy stosunku C/Si = 1,8 i charakteryzującą się koncentracją donorów równą $2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W warstwie tej domieszką donorową były atomy azotu. Warstwa epitaksjalna nanoszona była na silnie domieszkowane podłoże 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]. Jedną z próbek była próbka referencyjną,

natomiast pozostałe cztery przewidziane były do napromieniowania elektronami. Do określenia parametrów i koncentracji głębokich centrów defektowych obecnych w tych warstwach zastosowano metodę DLTS wspomaganą pomiarem charakterystyk pojemnościowo-napięciowych ($C - U$). Dla warstwy określono również wartość koncentracji atomów azotu wykorzystując do tego celu Spektroskopię Masową Jonów Wtórnych (SIMS).

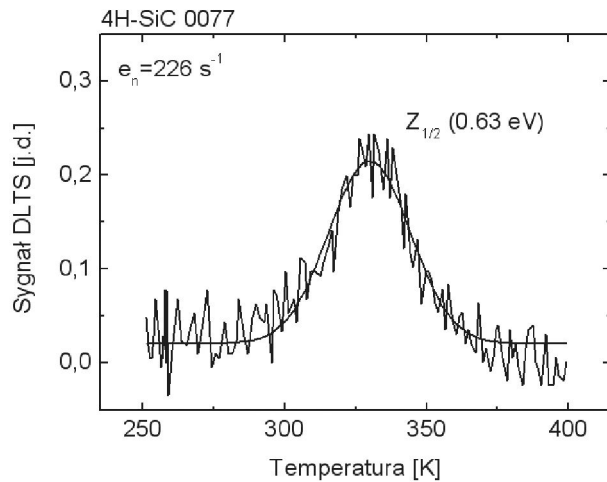
Przed naniesieniem kontaktów elektrycznych próbki były płukane w acetonie w celu odłuszczenia, oraz trawione przez 2 minuty w 10% roztworze kwasu fluorowodorowego (HF) w celu usunięcia warstwy tlenków, a następnie płukane w wodzie dejonizowanej. Do pomiarów charakterystyk $C-U$ i widm DLTS wykonano kontakty Schottky'ego poprzez naporowanie warstwy chromu o grubości 20 nm i warstwy złota o grubości 300 nm na powierzchnię płytki kryształu z wykorzystaniem maski mechanicznej. 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 próżniowe napylenie aluminium.

Po przeprowadzeniu pomiarów metodą DLTS dla warstwy epitaksjalnej bezpośrednio po procesie wzrostu, próbki poddano napromieniowaniu elektronami, które miało na celu zmodyfikowanie struktury defektowej w kryształach w sposób kontrolowany. Napromieniowania wykonano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomocą liniowego Akceleratora van de Graffa. Wykonano cztery serie napromieniowań elektronami o energii 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 ~ 1500 K. Dla każdej z próbek przewidzianych do napromieniowania przyjęto inną temperaturę podczas procesu napromieniowania. Wybrano następujące temperatury: 110 K, 300 K, 623 K i 1373 K, napromieniowanie próbek przeprowadzono przed naniesieniem kontaktów. Zgodnie z założeniami różnice w temperaturze podczas procesu napromieniowania miały przekładać się na zmiany w obrazie struktury defektowej dla napromieniowywanej warstwy epitaksjalnej na skutek wpływu temperatury na mechanizm przekazywania energii między bombardującymi elektronami a atomami sieci krystalicznej węgla i krzemu.

3. Wyniki badań

Rys. 3.1 ilustruje widmo DLTS wyznaczone dla centrów $Z_{1/2}$ wykrytych w domieszkowanej azotem warstwie epitaksjalnej 4H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu.

Określona na podstawie tego widma koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Należy nadmienić, że



Rys. 3.1. Widmo DLTS dla centrów defektywnych $Z_{1/2}$ 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.

Fig. 3.1. DLTS spectrum for $Z_{1/2}$ centers detected in the 4H-SiC epitaxial layer deposited with $C/Si = 1.8$. $[N] = 1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The solid line illustrates the Gaussian function fitted to experimental data points.

Oznaczenie pułapki	Energia aktywacji E_a [eV]	Przekrój czynny σ_n [cm^2]	Identyfikacja
$Z_{1/2}$	$0,63 \pm 0,03$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-15}$	$V_C V_S$
TI2	$0,71 \pm 0,03$	$(3,4 \pm 1,1) \times 10^{-16}$	S2 [16, 2]
TI4	$1,04 \pm 0,06$	$(3,9 \pm 1,3) \times 10^{-16}$	EH5 [3, 4], V_C^{-0}
TI5	$1,33 \pm 0,06$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-14}$	EH6 [5, 17]
TI6	$1,65 \pm 0,06$	$(7,3 \pm 2,4) \times 10^{-13}$	EH6/7 [5, 8]

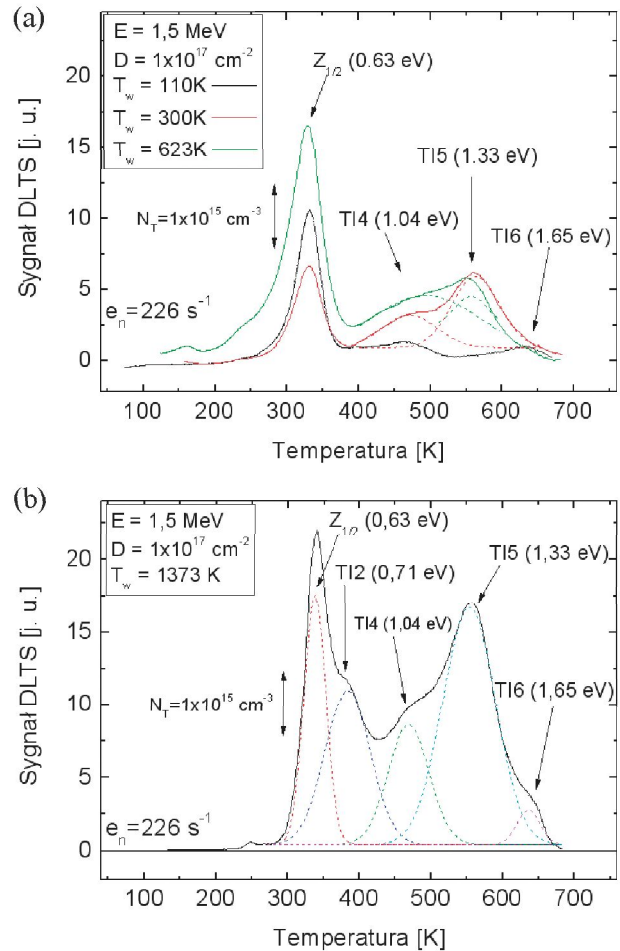
Tab. 3.1. Zestawienie parametrów głębokich pułapek wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanych przy $C/Si = 1,8$ po napromieniowaniu elektronami o energii oraz elektronami o energii 1,5 MeV.

Tab. 3.1. Deep level trap parameters for the 4H-SiC epitaxial layer deposited with $C/Si = 1.8$ after 1.5 MeV electron irradiation.

w warstwie bezpośrednio po procesie wzrostu wykryto tylko sygnał związany z pułapkami oznaczanymi symbolem $Z_{1/2}$.

Na Rys. 3.2 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektywnych wykrytych w warstwie epitaksjalnej po przeprowadzeniu serii napromieniowań elektronami o energii 1,5 MeV. Widma te ilustrują wpływ temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację poszczególnych centrów defektywnych.

Wykresy Arrheniusa dla centrów defektywnych wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC napromieniowanych elektronami, zilustrowano na Rys. 3.3. Otrzymane wyniki wskazują, że po napromieniowaniu elektronami, oprócz centrów defektywnych $Z_{1/2}$, w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC wykryto cztery głębokie pułapki elektronowe, oznaczone jako TI2, TI4, TI5



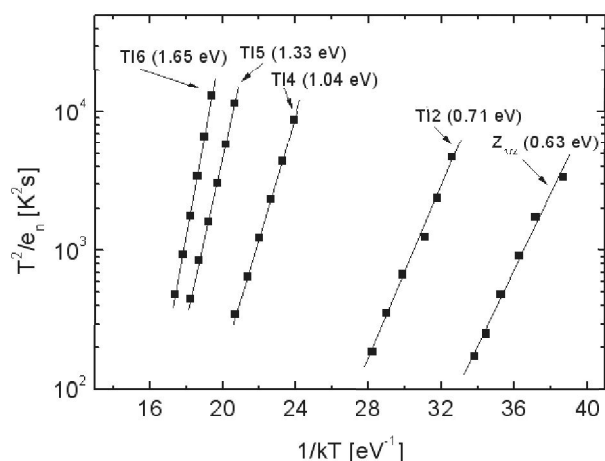
Rys. 3.2. Widma DLTS dla centrów defektywnych wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanej przy $C/Si = 1,8$ po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Temperatura warstwy podczas napromieniowania: 110 K, 300 K i 623 K (a). Temperatura warstwy 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.

Fig. 3.2. DLTS spectra for defect centers detected in the 4H-SiC epitaxial layer deposited with $C/Si = 1.8$ after 1.5 MeV electron irradiation with a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The layer's temperature during irradiation: 110 K, 300 K i 623 K (a). The layer's temperature during irradiation: 1373 K (b). The effective donor concentration in the as-grown epitaxial layer: $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The textbox illustrates the values of parameters describing irradiation conditions.

i TI6, o energii aktywacji odpowiednio 0,71 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 Tab. 3.1. Podano w niej również oznaczenia znanych pułapek charakteryzujących się zbliżonymi wartościami energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów.

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



Rys. 3.3. Wykresy Arrheniusa ilustrujące temperaturowe zależności szybkości termicznej emisji elektronów dla centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC po napromieniowaniu elektronami.

Fig. 3.3. Arrhenius plots illustrating the temperature dependence of the velocity of thermal electron emission for defect centers in 4H-SiC epitaxial layers after electron irradiation.

koncentracji centrów $Z_{1/2}$, a także powstały nowe, głębokie pułapki elektronowe, nie obserwowane uprzednio w warstwach po procesie wzrostu. 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 TI2 (0,71 eV), TI4 (1,04 eV), TI5 (1,33 eV) i TI6 (1,65 eV).

W pracach [5, 8] 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 [16]. Pułapki S2 były także obserwowane po napromieniowaniu warstw 4H-SiC jonami C^+ o energii 7 MeV [2]. Konfiguracja atomowa tych pułapek nie została dotychczas poznana. W ramach innych eksperymentów wykazano, że pułapki TI2 (0,71 eV) zaczynają być obserwowane po napromieniowaniu elektronami o mniejszej energii co wskazuje, że są one związane z parami Frenkla w podsięci węgla [6]. Z drugiej strony, jak wskazują widma przedstawione na Rys. 3.2 (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 międzywęzłowych atomów węgla [18].

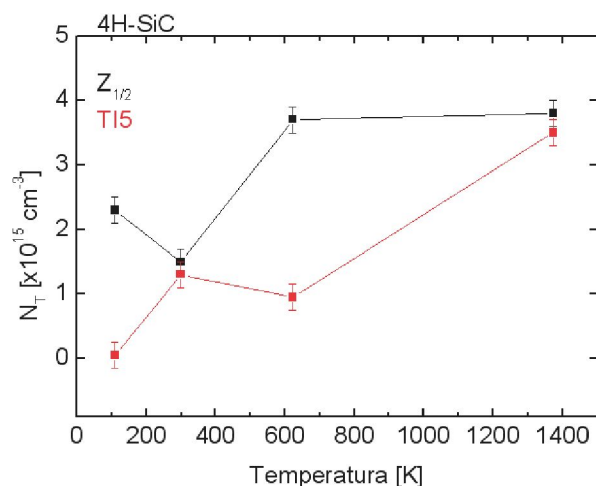
Parametry pułapek TI4 (1,04 eV) wskazują, że pułapki te mogą być identyfikowane z pułapkami EH5 (1,13 eV), obserwowanymi przez autorów pracy [3] po

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

Pułapki TI5 (1,33 eV) mogą być identyfikowane z pułapkami EH6 (1,35 eV) obserwowanymi przez autorów prac [5, 17] w wyniku rozdzielenia 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 [3]. Konfiguracja atomowa defektów punktowych wprowadzających te pułapki nie została również dotychczas ustalona.

Na Rys. 3.4 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.

Zgodnie z wynikami przedstawionymi na Rys. 3.4 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 $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,



Rys. 3.4. Zależności koncentracji centrów defektowych $Z_{1/2}$ (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 $C/Si = 1,8$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.4. Dependence of $Z_{1/2}$ (0,63 eV) and TI5 (1,33 eV) defect center concentration on the temperature of the layer during the 1.5 MeV electron irradiation process with a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The layer deposited with $C/Si = 1,8$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

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 $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [15]. 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 kompleksami $(C_i)_2$ 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 kompleksami C_p , równej $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Otrzymane wyniki wskazują, że w tej temperaturze szybkość migracji międzywęzłowych atomów węgla jest dostatecznie duża aby powstały ich kompleksy. Jednocześnie w wyniku migracji międzywęzłowych atomów węgla i reakcji z lukami V_{Si} powstają defekty antystrukturalne C_{Sr} . 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 [15]. Tak więc, wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w porównaniu do koncentracji tych centrów obserwowanych po napromieniowaniu w temperaturze 300 K (Rys. 3.4) spowodowany jest silnym wzrostem koncentracji V_C oraz V_{Si} tworzących pary $V_C V_{Sr}$.

Z drugiej strony, nieznaczną zmianę koncentracji kompleksów $(C_i)_n$, gdzie $n = 2$ lub 3, ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania od 300 K do 623 K można wyjaśnić tworzeniem się defektów antystrukturalnych C_{Sr} [15]. 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_{Sr} . Warto dodać, że defekty te są prawdopodobnie nieaktywne elektrycznie i nie wprowadzają głębokich pułapek elektronowych lub dziurowych, które mogą być obserwowane metodą DLTS [19]. Jednym z tego powodów jest fakt, że zarówno atomy węgla jak i atomy krzemu należą

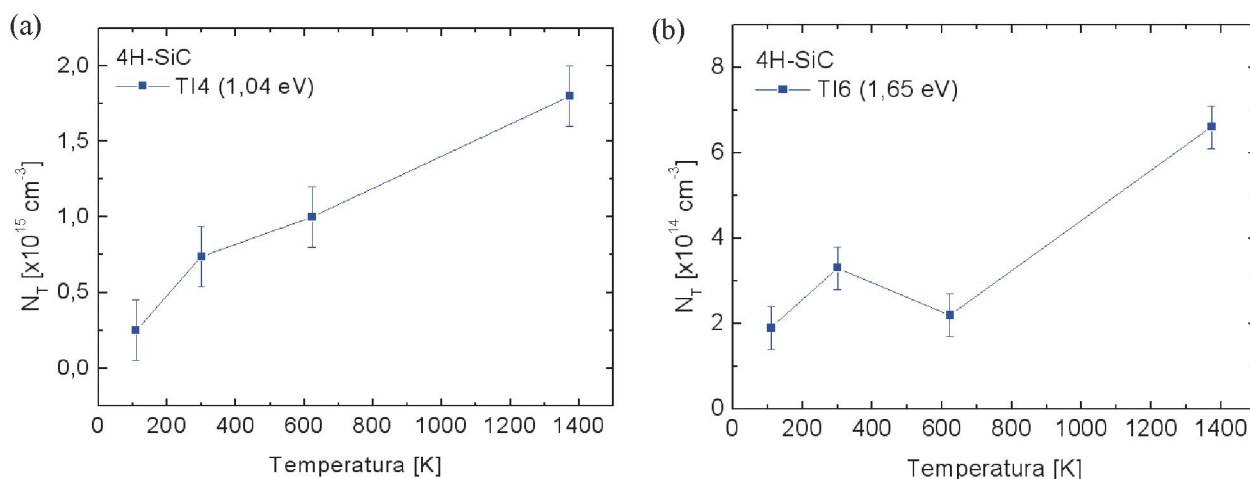
do tej samej kolumny układu okresowego. Napromieniowanie warstwy w temperaturze 1373 K nie powoduje wzrostu koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w porównaniu do koncentracji tych centrów stwierdzonej po napromieniowaniu warstwy w temperaturze 623 K. Jednocześnie, wskutek napromieniowania warstwy w temperaturze 1373 K silnie wzrasta koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) związanych z kompleksami $(C_i)_n$. 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 kompleksów $(C_i)_n$ 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. 3.5 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. 3.4) identyfikowanych z kompleksami $V_C V_{Sr}$ natomiast po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja luk V_C jest w przybliżeniu dwukrotnie niższa od koncentracji centrów $Z_{1/2}$.

Jak wskazują wyniki przedstawione na Rys. 3.5 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. 3.4) związanych z kompleksami $(C_i)_n$. Można przypuszczać, że pułapki TI6 (1,65 eV) związane są z międzywęzłowymi atomami krzemu [5, 8]. 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. 3.4). Biorąc pod uwagę fakt, że w wyniku napromieniowania w tej temperaturze w warstwie 4H-SiC w obu podsieciach tworzą się głównie



Rys. 3.5. 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, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.5. Illustration of the influence of the temperature of 4H-SiC epitaxial layers during the 1.5 MeV electron irradiation process on the concentration of TI4 (a) i TI6 (b) deep electron traps. The layer deposited with C/Si = 1.8, $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

pary Frenkla, znacznie mniejsza koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4) w porównaniu z koncentracją pułapek TI6 (1,65 eV) jest dodatkowym argumentem wskazującym na tworzenie się kompleksów (C_i) w temperaturze 110 K.

Po napromieniowaniu w wyższych temperaturach: 300 K, 623 K i 1373 K koncentracja kompleksów (C_i)_n obserwowanych jako pułapki TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4) 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. 3.4) do koncentracji pułapek TI6 (1,65 eV) (Rys. 3.5) 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 kompleksów (C_i)_n.

4. Podsumowanie

Napromieniowanie elektronami o energii 1.5 MeV dla różnych temperatur próbki wykorzystano jako narzędzie do identyfikacji centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Do pomiarów parametrów i koncentracji centrów defektowych obecnych w badanych kryształach wykorzystano niestacjonarną spektroskopię pojemnościową. Bezpośrednio po procesie wzrostu w warstwie wykryto jeden rodzaj centrów defektowych znanych w literaturze jako centra $Z_{1/2}$. Centra te z dużym prawdopodobieństwem można wiązać z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ co potwierdziły zarówno eksperymenty jak również modele teoretyczne oparte o metodę funkcjonalów gęstości [6].

Zaobserwowano, że w wyniku napromieniowania elek-

tronami o energii 1,5 MeV w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC z nadmiarem atomów węgla powstają głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,71 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 $Z_{1/2}$. Stwierdzono, że pułapki charakteryzujące się energią aktywacji 0,71 eV są prawdopodobnie kompleksami powstającymi z udziałem międzywęzłowych atomów węgla [18]. Pułapki o energii aktywacji 1,04 eV są prawdopodobnie związane z lukami węglowymi ($V_C^{-/0}$). Pułapki o energii aktywacji 1,33 eV oraz 1,65 eV identyfikowane są odpowiednio z kompleksami międzywęzłowych atomów węgla (C_i)₂ lub (C_i)₃, oraz z międzywęzłowymi atomami krzemu Si_i .

Podziękowania

Bardzo serdecznie dziękuję prof. dr. hab. inż. Pawłowi Kamińskiemu za nieocenioną pomoc w interpretacji uzyskanych zależności i dyskusje dotyczące proponowanych modeli struktury atomowej defektów punktowych.

Bibliografia

- [1] Lang D. V.: Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.*, 1974, 45, 3023
- [2] Litrico G., Izzo G., Calcagno L., La Via F., Foti G.: Low temperature reaction of point defects in ion irradiated 4H-SiC, *Diamond & Related Materials*, 2009, 18, 39
- [3] Hemmingsson C., Son N.T., Kordina O., Bergman J.P.,

- Janzen E., Lindstrom J.L., Savage S., Nordell N.: Deep level defects in electron-irradiated 4H SiC epitaxial layers, *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, 6155
- [4] Alfieri G., Monakhov E.V., Svensson B. G., 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.*, 2005, 98, 043518
- [5] Danno K., Kimoto T., Investigation of deep levels in n-type 4H-SiC epilayers irradiated with low-energy electrons, *J. Appl. Phys.*, 2006, 100, 113728
- [6] Kozubal M.: Wpływ zawartości płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w monokryształach SiC, rozprawa doktorska, Warszawa, 2011
- [7] Storasta L., Tsuchida H.: Reduction of traps and improvement of carrier lifetime in 4H-SiC epilayers by ion implantation, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 062116
- [8] Danno K., Hori T., Kimoto T.: Impacts of growth parameters on deep levels in n-type 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101, 053709
- [9] Fujiwara H., Danno K., Kimoto T., Tojo T., Matsunami H.: 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*, 2005, 281, 370
- [10] Kimoto T., Nakazawa S., Haschimoto K., Matsunami H.: Reduction of doping and trap concentrations in 4H-SiC epitaxial layers grown by chemical vapour deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79, 2761
- [11] Klein P. B.: Identification and carrier dynamics of the dominant lifetime limiting defect in n- 4H-SiC epitaxial layers, *Phys. Status Solidi A*, 2009, 206, 2257
- [12] Miyazawa T., Ito M., Tsuchida H.: Evaluation of long carrier lifetimes in thick 4H silicon carbide epitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97, 202106
- [13] Zhang J., Storasta L., Bergman J. P., Son N. T., Janzén E.: Electrically active defects in n-type 4H-silicon carbide grown in a vertical hot-wall reactor, *J. Appl. Phys.*, 2004, 93, 4708-4714
- [14] Pintilie I., Pintilie L., Irmscher K., Thomas B.: Formation of the Z1,2 deep-level defects in 4H-SiC epitaxial layers: Evidence for nitrogen participation, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81
- [15] Choyke W. J., Matsunami H. , Pensl G. (eds.), Silicon carbide: recent major advances, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [16] David M.L., Alfieri G., Monakhov E. M., Hallen A., Blanchard C., Svenson B. G. and Barbot J. F., Electrically active defects in irradiated 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 4728
- [17] Reschanov S.A., Pensl G., Danno K., Kimoto T., Hishiki S., Ohshima T., Itoh H., Yan Fei, Devaty R. P., Choyke W. J.: Effect of the Schottky barrier height on the detection of midgap levels in 4H-SiC by deep level transient spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 113702
- [18] Steeds J. W., Sullivan W.: Identification of antisite carbon split-interstitial defects in 4H-SiC, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 195204
- [19] Baranov P. G., Ilyin I. V., Soltamova A. A., Mokhov E. N.: Identification of the carbon antisite in SiC: EPR of ¹³C enriched crystals, *Phys. Rev. B*, 2008 77, 085120