



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Bc. Mykola Brynza

**Elektrické a optické vlastnosti SiC  
monokrystalů**

Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Eduard Belas, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Rád bych poděkoval všem pracovníkům Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky při Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy. Především bych chtěl velmi poděkovat mému vedoucímu – doc. Ing. Eduardovi Belasovi, CSc. za trpělivost při vedení diplomové práce a za obětavou pomoc při provedení měření, interpretování získaných výsledků a za všechno, co jsem se od pana docenta naučil.

Děkuji též svému konzultantovi – RNDr. Janu Kuncovi, Ph.D. za velkou pomoc s měřením Ramanove spektroskopie a interpretaci naměřených dat.

Dále bych chtěl poděkovat profesoru RNDr. Romanu Grillovi, CSc. za pomoc při interpretaci získaných výsledků V-A charakteristik a za vysvětlení nejasností v teoretických modelech. Za další konzultace a pomoc s přípravou vzorků bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Pavlu Moravcovi, CSc. a za mnoholeté zkušenosti pana doktora, které jsem měl možnost během studia převzít.

Také musím poděkovat poděkovat svým rodičům za možnost studovat na Univerzitě Karlově a podporu ve všem, co dělám.

Název práce: Elektrické a optické vlastnosti SiC monokrystalů

Autor: Bc. Mykola Brynza

Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky: Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Eduard Belas, CSc., Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Abstrakt: Karbid křemíku (SiC) je polovodič s širokým zakázaným pásem až do 3,2 eV. Aplikace na bázi SiC jsou schopné pracovat v extrémních podmínkách, vysokoteplotních a vysokoenergetických režimech. Tato práce je zaměřena na zkoumání elektrických, optických a spektroskopických vlastností monokrystalického SiC různými metodami včetně Ramanovy spektroskopie, volt-ampérových charakteristik, měření transientních proudů a spektroskopických metod. Také je studována adheze kontaktů a vliv různých materiálů kontaktů na schopnost detekovat ionizující záření za účelem optimalizace technologie přípravy kvalitních radiačních detektorů na bázi SiC.

Klíčová slova: SiC, detektory záření, kontakt kov-polovodič, V–A charakteristiky, Ramanova spektroskopie

Title: Electrical and optical properties of SiC single crystals

Author: Bc. Mykola Brynza

Department: Institute of Physics of Charles University

Supervisor: doc. Ing. Eduard Belas, CSc., Institute of Physics of Charles University

Abstract: Silicon carbide is a semiconductor with a wide bandgap of up to 3.2 eV and is capable of operating in extreme conditions, high temperature and high energy modes. This work focuses on the investigation of electrical and optical properties of monocrystalline SiC by various methods including Raman spectroscopy, volt-ampere characteristics, L-TCT and spectroscopic techniques. The adhesion of contacts and the influence of different contact materials on the ability to detect ionizing radiation are also studied to optimize the technology of preparation of quality SiC-based radiation detectors.

Keywords: SiC, radiation detectors, metal – semiconductor contacts, V–A characteristics, Raman spectroscopy

# Obsah

Úvod	2
<b>1 Teoretická část</b>	<b>3</b>
1.1 Karbid křemíku . . . . .	3
1.1.1 Vlastnosti SiC . . . . .	3
1.1.2 Metody růstu mono-krystalického SiC . . . . .	5
1.1.3 Defekty v SiC polovodičích . . . . .	7
1.1.4 Příměsi v SiC . . . . .	9
1.1.5 Hluboká centra v SiC . . . . .	11
1.2 Kontakt kov-polovodič . . . . .	11
1.2.1 Schottkyho kontakt . . . . .	12
1.3 Ramanova spektroskopie . . . . .	18
<b>2 Experimentální část</b>	<b>20</b>
2.1 Příprava vzorků a kontaktů . . . . .	20
2.1.1 Řezání vzorků . . . . .	20
2.1.2 Příprava elektrických kontaktů . . . . .	21
2.2 Charakterizační metody . . . . .	22
2.2.1 Ramanova spektroskopie . . . . .	22
2.2.2 Měření volt-ampérových charakteristik . . . . .	25
2.2.3 Spektroskopická měření . . . . .	28
2.2.4 Měření tranzientních proudů indukovaných laserem L-TCT . . . . .	30
<b>3 Výsledky měření a diskuze</b>	<b>31</b>
3.1 Identifikace polytypů SiC . . . . .	31
3.2 Identifikace Si a C strany SiC . . . . .	34
3.3 Chemická analýza vzorků . . . . .	35
3.4 Volt-ampérové charakteristiky . . . . .	36
3.5 Spektroskopická měření . . . . .	43
3.6 Měření tranzientních proudů indukovaných laserem L-TCT . . . . .	48
<b>Závěr</b>	<b>52</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>53</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>56</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>58</b>
<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>59</b>

# Úvod

Karbid křemíku (SiC) je významným materiálem v historii člověka. Jeho využití začalo v době druhé průmyslové revoluce jako brusiva a pokračuje dál v dnešní době při výrobě polovodičových součástek a podložek pro růst perspektivního materiálu - grafenu. Jak je známo, účinnost elektronických zařízení, zejména těch, které pracují v extrémních podmínkách (vysoké teploty, agresivní prostředí, ionizující záření), významně závisí na spolehlivosti součástek a dlouhodobé činnosti v těchto drsných prostředích. Karbid křemíku je jedním z materiálů, na jehož základě lze vyrábět elektronická zařízení splňující tyto požadavky. Tyto vynikající vlastnosti materiálu existují díky vysoké pevnosti vazby Si–C.

V posledních desetiletích došlo k výraznému nárůstu významu polovodičového karbidu křemíku a na něm založených aplikací. Probíhá zdokonalování růstu jednotlivých monokrystalů i epitaxních vrstev, zvýšení jejich velikosti a zlepšení jejich vlastností.

Tato práce se zaměřuje na porovnání elektrických, optických a spektroskopických vlastností substrátů SiC, získaných od různých světových dodavatelů. Dále zkoumá vliv různých kontaktů na vlastnosti detektorů na bázi SiC polymorfů 4H a 6H. Ze zmíněných, 4H polytyp je nejběžnější pro elektronická zařízení díky svým celkovým vynikajícím materiálovým vlastnostem. Šířka zakázaného pásu 4H-SiC je  $3,23\text{eV}$  při pokojové teplotě (ve srovnání s  $1,12\text{eV}$  pro křemík), což dramaticky snižuje počet elektron–děrových párů, vytvořených tepelnou aktivací a tudíž i tepelný šum.

Tato práce se sestává z následujících částí: Kapitola č. 1 - Teoretická část, kde jsou popsány vlastnosti monokrystalického SiC. Zde jsou stručně uvedeny metody růstu monokrystalů karbidu křemíku a struktura defektů v SiC. Jsou zde popsány teoretické modely přechodu kov-polovodič a jsou uvedeny jednotlivé typy kontaktů a jejich vlastnosti. Kapitola č. 2 obsahuje experimentální část, ve které je popsán postup nanesení elektrických kontaktů na substrát a charakterizační metody pro stanovení vlastností materiálu a detektorů. V kapitole č. 3 jsou uvedena data a výsledky měření a vztahující se k nim diskuze. V závěrečné kapitole jsou shrnuty výsledky a nastíněny možnosti dalšího výzkumu.

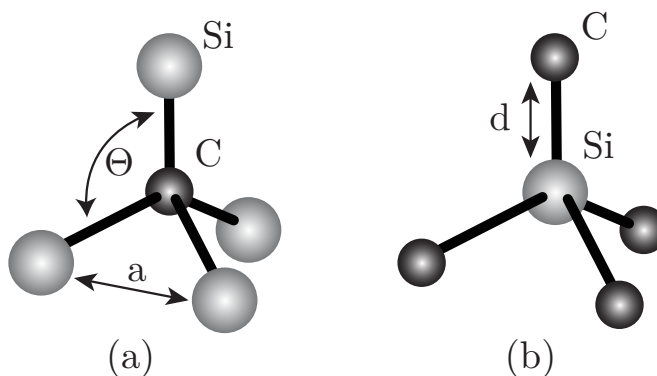
# 1. Teoretická část

## 1.1 Karbid křemíku

Tato práce je věnovaná vlastnostem monokrystalického SiC polovodičové čistoty.

### 1.1.1 Vlastnosti SiC

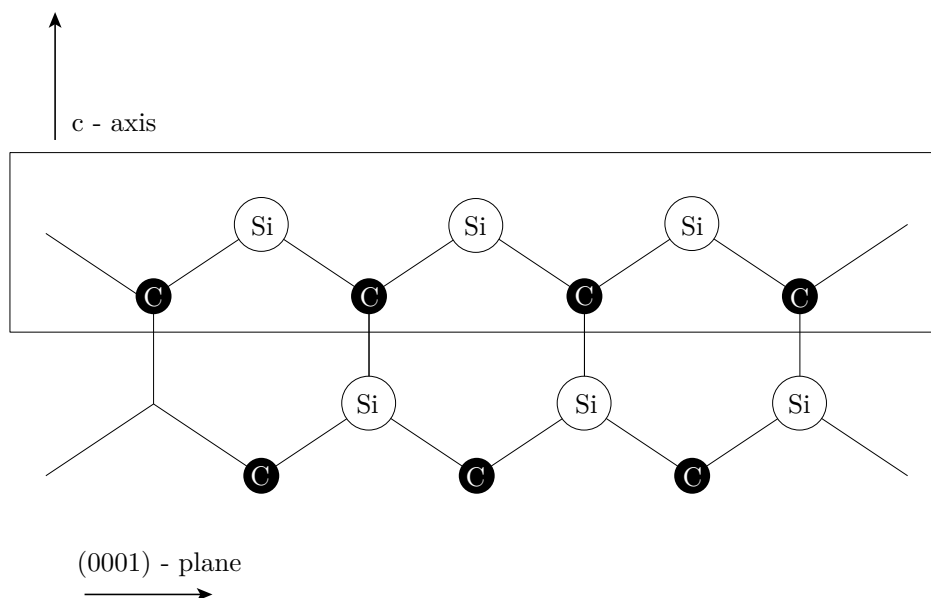
SiC je jedinou sloučeninou tvořenou prvky IV skupiny křemíkem a uhlíkem, s přesnou stechiometrií  $Si_{50}C_{50}$ . Chemické vazby jsou většinou kovalentní (88%) s obsahem iontové vazby 12%, kde  $Si$  je kladně a  $C$  - záporně nabitý iont. Čtyřstěny definované  $sp^3$  orbitaly  $SiC_4$ ,  $CSi_4$  zobrazené na obrázku 1.1 jsou nejmenší stavební elementy mřížky SiC [1]. SiC se vyskytuje v jednorozměrném polymorfismu nazývaném polytypismus. Polytypy SiC mají totožné rovinné uspořádání atomů Si a C. Rozdíl mezi polytypy se projevuje v narušení pravidelného kladení podobných rovin, výsledkem toho je materiál, který má různou krystalickou strukturu (polytyp) a je složený ze stejných atomových uspořádání, jak je ukázáno na obrázku 1.2. V dnešní době je objeveno více než 200 polytypů SiC[2]. Z tohoto velkého počtu polytypů existují jenom tři krystalické struktury zajímavé z technologického hlediska: kubická 3C, hexagonální 4H a 6H a rhombohedrální 15R, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 1.1. Ve směru krystalické osy (c-axis) všechny krystaly SiC vykazují další zvláštnost, tzn. polaritu povrchu. Ideálně rozřezaný krystal SiC kolmo ke krystalické ose na obou stranách bude tvořit různý povrch: jedna strana bude bohatá na C, druhá strana bude bohatá na Si, jak je znázorněno na obrázku 1.2. Tyto dvě strany se běžně nazývají C-face a Si-face s příslušně odpovídajícími Millerovými indexy (000 $\bar{1}$ ) a (0001).



Obrázek 1.1: Základní stavební blok krystalů SiC: Čtyřstěny obsahující (a) jeden C atom a čtyři Si atomy a (b) jeden Si atom a čtyři C atomy;  $a = 0,308$  nm,  $d = 0,189$  nm a  $\theta = 109^\circ$ [1].

Karbid křemíku se tradičně používá jako brusný materiál díky svým výborným mechanickým vlastnostem: vysoká tvrdost ( $2,8 \cdot 10^3$  kg/mm<sup>2</sup>), vysoká oxidace a odolnost proti opotřebení. SiC je také velmi dobře známý pro svou chemickou

odolnost vůči kyselinám a zásadám při pokojové teplotě. Tato chemická inertnost může být vysvětlená velmi silnou vazbou Si – C. Další důležitou fyzikální vlastností SiC je jeho vysoká tepelná vodivost ( $3,5 - 5 \text{ W/cmK}$ ), která je téměř nezávislá na polytypu, ale je více závislá na obsahu různých mikrodefektu nebo nečistot.



Obrázek 1.2: SiC dvojrstvá. Základní komponenta tvoření polytypu [1].

Polytyp	Mřížková konstanta(nm)		Hexagonalita(%)
	a	c	
3C	0,4359	0,4359	0
4H	0,3073	1,0053	50
6H	0,3080	1,5117	33
15R	0,3079	3,7780	44

Tabulka 1.1: Polytypy, hexagonalita a mřížkové parametry SiC [1].

Je známo, že každý polytyp SiC vykazuje odlišné elektrické a optické vlastnosti, které jsou shrnuty v tabulce 1.2. Jejich šířka zakázaného pasu se pohybuje od 2,3 eV pro 3C do 3,2 eV pro 4H, vykazuje téměř lineární nárůst s hexagonalností. Vzhledem k takovému zakázanému pásu, SiC nevykazuje výraznou změnu koncentrace intrinzických nosičů náboje v širokém rozsahu teplot a dělá SiC součástky relativně necitlivými k proudově-napěťovým fluktuacím [3].



	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	GaN	Diamant	Si
Šířka zakázaného pásu $E_g(300K)$ , eV	2.2(i)	3.26(i)	3.06(i)	3.4(d)	5.45(i)	1.1(i)
Průrazové pole $E_p$ , MV/cm	1.2	2	2.4	1.3	5.6	0.2
Pohyblivost děr $\mu_h$ , $cm^2/V \cdot s$	40	115	50	150	2000	600
Pohyblivost elektronu $\mu_e$ , $cm^2/V \cdot s$	900	1000	600	500	1900	1400
Saturovaná driftová rychlost elektronu $v_{D,e}^s$ , $\cdot 10^7 cm/s$	2.5	2.2	1.9	1.5	2.7	11.8
Statická permitivita $\epsilon$	9.7	10	9.6	8.9	5.7	11.8
Index lomu $n$	2.55	2.6	2.58	2.4	2.41	3.44

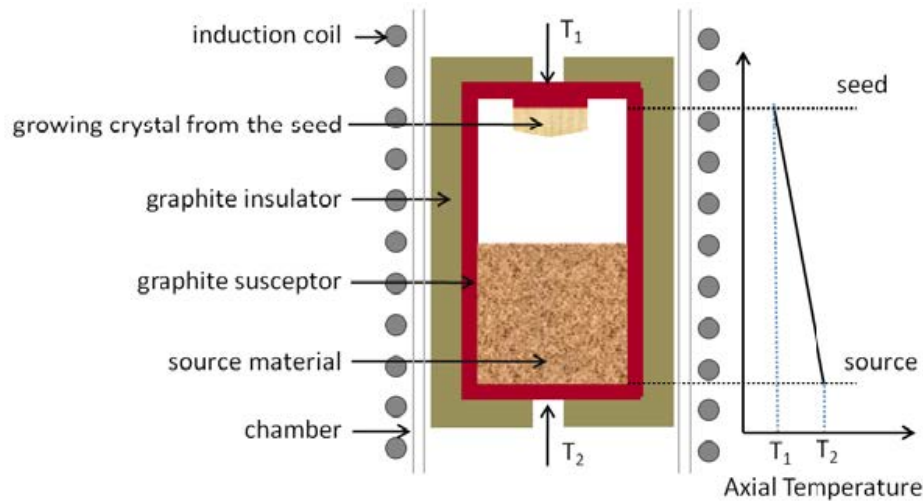
Tabulka 1.2: Vlastnosti významných polytypu SiC v porovnání s jinými polovodičovými materiály. (i) označuje nepřímý zakázaný pás a (d) - přímý zakázaný pás, hodnoty  $E_p$ ,  $\mu_h$  jsou uvedeny pro koncentrace donorů  $N_D = 10^{17} cm^{-3}$ ,  $\mu_e$  pro koncentrace akceptoru  $N_A = 10^{16} cm^{-3}$  [4].

Nedopované krystaly SiC vykazují vodivost typu n (majoritní nosiče náboje jsou elektrony) způsobené zbytkovým dusíkem, který je přítomen v růstové komoře nebo v reaktoru systému chemické depozice par (angl. Chemical vapor deposition, CVD). Vodivost n- a p- typu SiC může být nastavena v širokém rozsahu hodnot pomocí mělkých donorů a akceptorů, které jsou zabudované do mřížky buď během růstu krystalů, nebo následně implantací iontů.

Atomy dusíku (N), které se nacházejí na místech uhlíku a atomy fosforu (P) na místech křemíku se chovají jako mělké donory v SiC, a Hallova pohyblivost elektronu je kolem  $2 \cdot 10^4 cm^2/Vs$  při koncentraci donorů  $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  [1]. Vodivost typu p v SiC může být dosažena kompenzací zbytkových N donorů mělkými akceptory. Hliník (Al) a bór (B) nacházející se na místech Si v mřížce jsou převládající akceptory v SiC [5].

### 1.1.2 Metody růstu mono-krystalického SiC

Výroba ingotu SiC polovodičové kvality je jedním z nejnáročnějších úkolů, kterým čelí průmysl polovodičů SiC. Přestože první uváděný růst krystalů SiC technikou Achesona pochází z roku 1892 [4], růst mono krystalických substrátů SiC s velikostí a kvalitou ekvivalentní většině běžných polovodičů - křemíku, arsenidu galia a fosfidu india - je docela náročný. Obtížnost pěstování mono krystalického SiC se přisuzuje fyzikálně-chemickým vlastnostem SiC. Fázový diagram SiC odhaluje peritektický rozklad při 2830 °C a tlaku kolem  $10^5 Pa$ . Stechiometrické tavení lze dosáhnout, když teploty a tlaky převyšují 3200 °C a  $10^5 atm$  [5], [6]. Použití těchto velmi vysokých teplot činí výrobu monokrystalických materiálů poměrně náročnou, protože jsou malé rozdíly v entalpii tvorby různých polytypů SiC [5]. Tyto důvody vedly k hledání alternativních metod, které zahrnují růst z ne stochiometrických roztoků a růstu z plynné fáze (angl. vapor phase growth, VPG)[6]. Standardní růst PVT (angl. Physical Vapor Transport) se provádí v kvazi-uzavřeném grafitovém kelímku v atmosféře argonu. Konfigurace reaktoru je schematicky znázorněna na obrázku 1.3.



Obrázek 1.3: Schematické znázornění standardního PVT reaktoru s axiálním teplotním profilem [6].

Zdrojový materiál se nachází na dně kelímku a zárodek krystalu je umístěn v horní části. Typická vzdálenost je kolem 20 mm. Kelímek je indukčně zahříván a provozní teploty systému jsou v rozsahu od 1800 °C do 2600 °C. Lineární teplotní gradient mezi zárodkem a zdrojem způsobí transport plynné fáze od teplejšího zdroje z studenějšímu zárodku. Typický teplotní gradient udržuje se od 1,0 do 2,5 °C na mm. Ve většině případů je teplota na dně krystalu kolem 2300 °C, zatímco teplota zárodku je kolem 2100 °C. Krystalizační proces je usnadněn přesycením plynné fáze na povrchu zárodku.

Růst SiC prostřednictvím sublimačního procesu je složitý a mnoho růstových parametrů je nutné přesně řídit při přípravě vysoce kvalitních krystalů. Klíčové parametry jsou tlak a teplota. Ze začátku se zdrojový materiál předehřívá na 1800 °C. Tlak argonu, typicky kolem 80 kPa, je udržován během zahřívání do té doby, než se růstová teplota stabilizuje kolem 2200 °C, aby bylo umožněno eliminovat růst nízkoteplotního polytypu 3C-SiC. Jakmile je tato teplota dosažena, tlak argonu se snižuje pod 7 kPa, a tím se iniciuje proces růstu. Před chladnutím se tlak argonu opět zvyšuje nad 80 kPa. Typická rychlost sublimačního růstu se pohybuje mezi 0,2 až 2 mm za hodinu [6]. Standardní metoda PVT je doposud stále dominantní technikou růstu SiC používanou v průmyslu a je schopna produkovat kvalitní SiC monokrystaly až do 100 mm.

Další metodou růstu je vysokoteplotní chemická depozice z plynné fáze HT-CVD (angl. High Temperature Chemical Vapor Deposition). Růst se provádí za použití běžných prekurzorů obsahujících křemík a uhlík. Jako zdroj křemíku se používá  $(SiH_4)$ , zatímco jako zdroj uhlíku lze použít metan ( $CH_4$ ), ethan ( $C_2H_6$ ) nebo propan ( $C_3H_8$ ).

Vysoké průtokové a tlakové podmínky jsou udržovány tak, aby disociace silanu mohla vést k tvorbě klastrů Si pomocí homogenní nukleace v plynné fázi. Tyto klastry reagují s uhlovodíkovým prekurzorem a tvoří se komplexy  $Si_xC_y$ . Po vstupu do vysokoteplotního ohřívacího pásma tyto komplexy  $Si_xC_y$  sublimují za vzniku Si a C před dosažením zárodečného krystalu. Růst nastává při přesycení, podobně jako v technologii PVT. Typická rychlost růstu spojená s tímto procesem je 0,1 až 0,7 mm/h. Kontinuální přívádění prekurzoru umožňuje přímé řízení

poměru Si ku C a koncentrace dopantů. Použití plynu o vysoké čistotě zajišťuje čistotu krystalů [6].

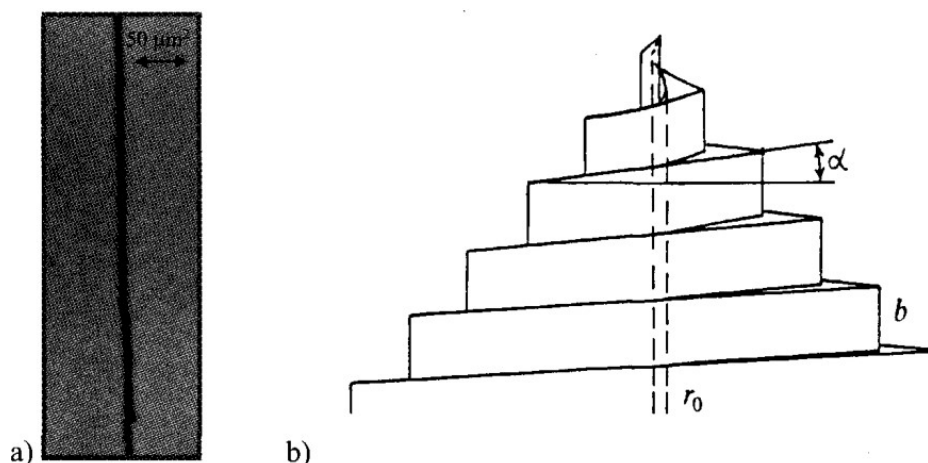
Existují taky další metody růstu, jako modifikovaná PVT metoda, kde v porovnání s klasickou metodou je umožněno přidání prekursorů Si a C uvnitř reaktoru v roli dopantu pro snadnější kontrolu stereometrie rostoucího krystalu. Dále existuje metoda CF-PVT (angl. Continuous Feed Physical Vapor Transport) metoda, která fakticky je kombinací HT-CVD a PVT metody a využívá fundamentální výhody obou. Existují taky metody růstu z roztoku (analogie s Czochralského metodou). Růst monokrystalu touto metodou je však obtížné kontrolovat z hlediska tvorby polytypu (hlavním výstupním produktem je nízkoteplotní polytyp 3C) [6].

### 1.1.3 Defekty v SiC polovodičích

Různé typy defektů: mikrotrubičky, dislokace, několik typů bodových defektů a jejich shluky, jsou hlavním problémem při výrobě vysoce kvalitních krystalů karbidu křemíku. Dislokace se vytvářejí v důsledku plastických deformací iniciovaných tepelným napětím kvůli nehomogennímu rozložení teploty v objemu krystalu během růstu. Část dislokací přechází do krystalu ze zárodkového substrátu.

#### Mikrotrubičky

Mikrotrubičky vznikají během růstu ve středu superšroubové dislokace. Vysoká hustota energie v tahu podél jádra této dislokace způsobuje preferenční sublimaci během procesu růstu a následně dutý charakter jádra defektu. Obrázek 1.4-a ukazuje mikrotrubičku, která probíhá svisle skrz plátek SiC. Tmavá linie na obrázku 1.4-a je ve skutečnosti dutá trubka v materiálu. Mikrotrubička je ve skutečnosti superlokační dislokace a následně působí jako extrémně příznivé místo růstu. To vede k tvorbě růstových spirál (obrázek 1.4-b) na povrchu rostoucího krystalu. Pro charakterizace mikrotrubiček nejčastěji se používá leptání SiC waferu v lázni roztaveného *KOH* při teplotě 500 °C [5].



Obrázek 1.4: a) Transmisní optická mikrofotografie kolmého řezu krystalu SiC ukazující mikrotrubičku probíhající ve směru růstu (0001); b) Schéma superšroubové dislokace protínající růstovou plochu, kde  $r_0$  je poloměr trubky,  $b$  je Burgersův vektor a  $\alpha$  je spirálový úhel[5].

## Bodové defekty

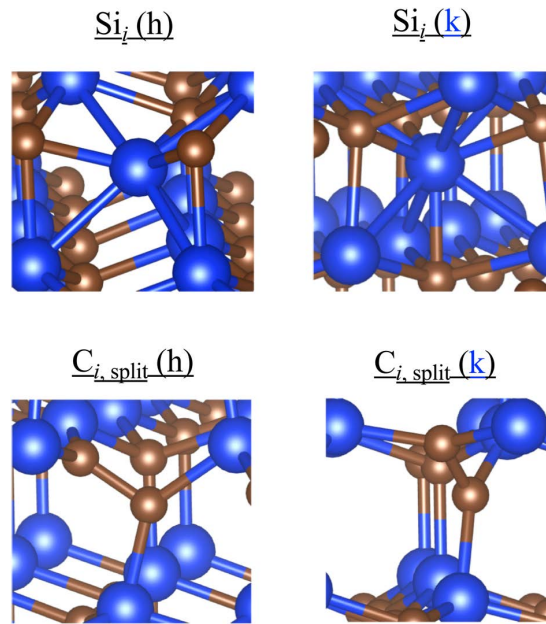
Hlavními bodovými defekty v SiC krystalech jsou:

- Vakance - neobsazený uzel mřížky, který vzniká přechodem částice z tohoto uzlu např. do intersticiální polohy. Vakance mohou nést náboj nebo být elektroneutrální. Výskyt souvisí s pravděpodobností udanou Boltzmannovou statistikou a tím i s teplotou.
- Frenkelova porucha - částice navíc v místě krystalové mřížky, ve které by za normálních podmínek žádná částice být neměla. Zpravidla jde o částici, která se uvolnila ze své normální polohy v mřížce.
- Substituční porucha - vlastní částice krystalu je nahrazena částicí cizorodou (příměsí, nečistotou).
- Antisite defekty - atomy Si a C, které si navzájem vyměnily polohy v mřížce.

Vlastní bodové defekty SiC mohou existovat v různých nábojových stavech (od -4 do +4) a vyskytovat se na různých místech ( $h,k$ ) v krystalické mřížce. Tyto defektu mohou vytvářet velmi široké spektrum energetických hladin [7]-[8]. V [8] bylo zjištěno, že antisite defekty  $Si_C$  jsou energeticky preferované mezi ostatními Si - bodovými defekty jako  $V_{Si}$ ,  $Si_i$ ,  $Si_C$ , v širokém rozmezí Fermiho energií kolem intrinzičního režimu. Záporně nabitá Si vakance  $V_{Si}$  a kladně nabitý Si intersticiál  $Si_i(k)$  na místě obklopeném šesti atomy křemíku a čtyřmi atomy uhlíku. Defekt s vyšší energií vzniku jsou méně pravděpodobné než defekty s nižší energií. V práci [8] bylo zjištěno že existují také tzv. rozdělené neutrální intersticiály  $C_{i,split}$  v  $h$ - a  $k$ -krystalografických místech, jejichž struktury jsou znázorněny na obrázku 1.5 Energetické hladiny jednotlivých defektů v 4H-SiC jsou uvedeny v tabulce 1.3.

	(+4/+3)	(+3/+2)	(+2/+1)	(+1/0)	(0/-1)	(-1/-2)	(-2/-3)	(-3/-4)
$V_{Si}(k)$				0.05	1.25	2.5	2.84	
$V_{Si}(h)$				0.1	1.28	2.59	2.89	
$Si_i(k)$	1.72	2.11	2.53					
$Si_i(h)$	0.01	0.88	2.61	2.99				
$Si_C(h)$				0.33				
$Si_C(k)$				0.34				
$V_C(h)$			1.74	1.96	2.58	3.10		
$V_C(k)$			1.65	2.03	2.47			
$C_{i,split}(k)$			1.00	1.67	2.50			
$C_{i,split}(h)$			0.80	1.58	2.87			

Tabulka 1.3: Energetické hladiny (v eV) intrinzických bodových defektů v 4H-SiC [8].



Obrázek 1.5: Struktury neutrálních intersticiálů Si a C v  $k$ - a  $h$ - místech. Modrým označeno Si atomy, hnědým - C [8].

### 1.1.4 Příměsi v SiC

Hlavními příměsemi v karbidu křemíku jsou:

- *Dusík*. Nedopované vrstvy SiC mají vodivost typu  $n$ . To je způsobeno nekontrolovaným dopováním rostoucí vrstvy dusíkem. Kromě toho má dusík dostatečně vysokou rozpustnost v SiC ( $\approx 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ) a nejnižší ionizační energii ze všech donorů. Pomocí implantace  $N$ -iontů je také možné získat tenké silně dopované vrstvy SiC pro vytvoření ohmických kontaktů. Energetické hladiny dusíku byly nalezeny ve všech hlavních polytypech SiC asociovaných jak s kubickými (c), tak s hexagonálními (h) polohami mřížky, a poměr koncentrace ( $N_h : N_c$ ) odpovídá poměru počtu hexagonálních a kubických pozic v krystalové mřížce různých SiC polytypů. Pro jednotlivé polytypy byly zjištěny následující poměry:  $N_h : N_c = 1 : 1$  (4H);  $1 : 2$  (6H);  $2 : 3$  (15R). Ionizační energie dusíku pro jednotlivé polytypy jsou:

$(E_c - 0,081, E_c - 0,138, E_c - 0,142 eV(6H)); (E_c - 0,052 \text{ a } E_c - 0,092 eV(4H))$  [9].

- *Hliník.* K získání karbidu křemíku  $p$ -typu se obvykle používá  $Al$ , který tvoří nejmělejší akceptorové hladiny ve spodní polovině zakázaného pásu a má nejvyšší rozpustnost ( $\approx 10^{21} cm^{-3}$ ). Se zvýšením koncentrace  $Al$  z  $10^{18} cm^{-3}$  na  $10^{21} cm^{-3}$  klesá jeho ionizační energie z  $E_v + 0,27$  na  $E_v + 0,1 eV$ . Ionizační energie hladin  $Al$  ( $E_v + 0,24 eV$ ) nezávisí na jeho koncentraci do  $5 \times 10^{20} cm^{-3}$ , pokud je stupeň kompenzace epitaxních vrstev  $k < 0,01$ . Pro  $k > 0,01$  se ionizační energie sníží na  $0,1 eV$  ( $N_{Al} \sim 5 \times 10^{20} cm^{-3}$ ). Pro 4H-SiC byla zjištěna pomocí kapacitní spektroskopie DLTS (angl. Deep-level transient spectroscopy) přítomnost hladiny  $E_v + 0,23 eV$  souvisejících s  $Al$  [10].
- *Bor.* Difúzi boru v SiC bylo věnováno velké množství prací, což je ukázáno v [9]. Bylo zjištěno, že bor v SiC tvoří akceptorové úrovně a může být použitý k vytvoření  $p - n$  přechodu. Bylo zjištěno, že přidání boru vede ke vzniku luminiscence s hlavní emisní linií  $h\nu = 2,14 eV$ . Difúze boru do epitaxních  $p - n$  struktur umožňuje získat vysokonapěťové  $p - i - n$  diody.
- *Vanad.* Studium chování vanadu v SiC bylo zjištěno, že dopování  $V$  vede k tvorbě poloizolačních vrstev karbidu křemíku. Zavedením vanadu během růstu CVD byly vytvořeny epitaxiální vrstvy 6H-SiC s odporem  $3000 \Omega \cdot cm$ . Výsledky byly vysvětleny vytvořením hlubokého donoru v SiC poblíž středu zakázaného pásu ( $E_c - 1,59 eV$ ), který je kompenzovaný akceptorovou příměsí (borem)[9]. Podle různých autorů je vanad amfoterní příměs v SiC, to znamená, že vede ke vzniku jak donorové, tak akceptorové hladiny [5]. Několik energetických úrovní s ionizačními energiemi  $E_c - (0,65 - 0,75 eV)$  a  $E_c - 0,97 eV$  pro 6H a 4H bylo detekováno pomocí DLTS.

V SiC existují i další příměšová centra: gallium, indium, berylium, hořčík, skandium, titan, kyslík atd. Parametry nejznámějších příměsí pro SiC jsou uvedeny v tabulce 1.4.

Příměs	Energetická poloha, eV		Poloha v mřížce	Charakter (Akceptor/Donor)
	6H-SiC	4H-SiC		
N	$E_c - 0.081$	$E_c - 0.052$	C	D
	$E_c - 0.138$	$E_c - 0.092$	Si	
	$E_c - 0.142$			
Al	$E_v - 0,23$	$E_v - 0,23$	Si	A
	$E_v - 0,1 \div 0,27$			
B	$E_v - 0,35$	$E_v - 0,29$	Si	A
Ga	$E_v - 0,29$	$E_v - 0,3$	Si	A
Sc	$E_v - 0,52 \div 0,55$		Si	A
Ti	$E_c - 0.6$ pár $Ti - N$	$E_c - 0.12$	Si	A
		$E_c - 0.16$		
Cr	$E_c - 0.54$	$E_c - 0.15$	Si	A
		$E_c - 0.18$		
		$E_c - 0.74$		
V	$E_c - 0.7$	$E_c - 0.97$	Si	D
	$E_v + 1,6$			A

Tabulka 1.4: Parametry a vlastnosti některých příměšových center v 6H a 4H-SiC [9].

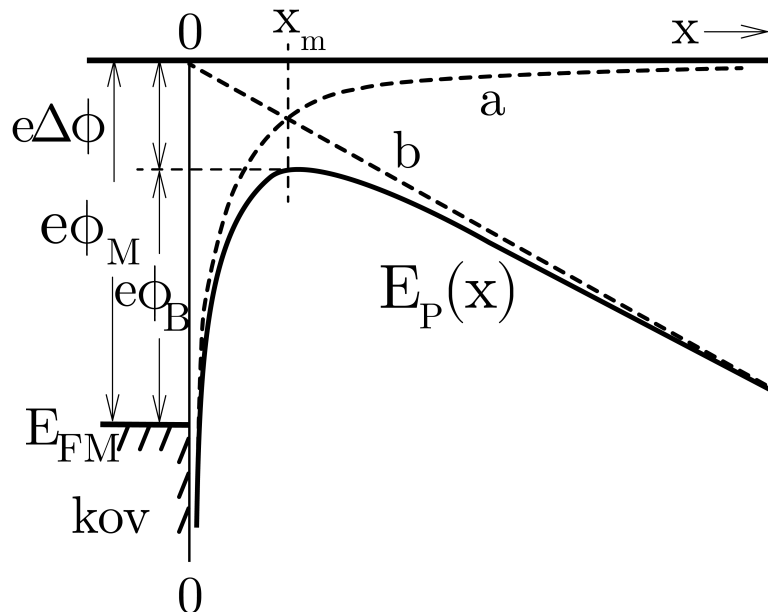
Jak je vidět z tabulky 1.4, existuje podobnost parametrů a vlastností center vytvořených v různých polytypech SiC, když jsou dopované stejnou příměsí, pokud jsou hluboká centra vytvořená ve spodní polovině zakázaného pásu. Jestli tato příměs tvoří centra v horní polovině zakázaného pásu, pak parametry (a dokonce i množství) center v různých polytypech se mohou lišit.

### 1.1.5 Hluboká centra v SiC

Energetické úrovně defektů v zakázaném pasu polovodičů jsou obecně rozděleny na “mělké” a “hluboké”. Toto dělení je velmi libovolné a obvykle se uvažujeme mělké defekty s ionizační energií  $E_i < 0,1eV$  a hluboké hladiny s  $E_i > 0,1eV$  [9]. U karbidu křemíku je toto dělení ještě libovolnější, protože i hlavní úrovně donorů a akceptorů mají ionizační energie  $E_i > 0,1eV$ . Přesně řečeno, v karbidu křemíku jsou všechny studované úrovně hluboké.

## 1.2 Kontakt kov-polovodič

Rozhraní kov-polovodič se vyskytuje prakticky u každé polovodičové součástky a to buď jako lineární nízkoodporový (ohmický) kontakt, nebo naopak usměrňující čili Schottkyho kontakt v závislosti na typu vodivosti polovodiče a vzájemného poměru výstupních prací kovu a polovodiče. Nízkoodporový kontakt lze také realizovat nejlépe na styku vysoce degenerovaného polovodiče s kovem, a proto je třeba vytvořit difúzí nebo legováním struktury  $NN^+M$  nebo  $PP^+M$  [11].



Obrázek 1.6: Pásové energetické schéma na hranici kov - vakuum, křivka a - potenciální energie sil zrcadlení, přímka b - potenciální energie  $-e|\mathcal{E}|x$ . Překresleno z [11].

Podstatou usměrnění je vznik potenciálové bariéry, která je vytvořená nepohyblivým prostorovým nábojem v polovodiči (Schottkyho bariéra). Její výška  $e\phi_B$

je ovlivněna tzv. Schottkyho jevem: jehož podstata je vysvětlitelná na systému kov-vakuum na obrázku 1.6. Minimální energie po přechodu elektronu od  $E_{FM}$  do vakua je výstupní práce kovu  $e\phi_M$  (pro kovy 2 až 6 eV), kde  $E_{FM}$  je Fermiho hladina v kovu. Na obrázku 1.6 je pásové schéma v okolí hranice mezi kovem a vakuem v případě přítomnosti elektrického pole  $\mathcal{E}$ . Výstupní práce kovu se snižuje přiložením elektrického pole a vlivem sil zrcadlení. Dostane-li se elektron do vzdálenosti  $x$  od kovu, indukují se na povrchu kovu kladný náboj. Přitažlivá síla mezi elektrony a indukovaným nábojem se rovná přitažlivé síle mezi elektrony a stejně velkým kladným nábojem ve vzdálenosti  $-x$ . Tento kladný náboj je zrcadlovým obrazem náboje elektronu [11]. Přitažlivá síla (síla zrcadlení) podle [11] je

$$F = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0x^2}, \quad (1.1)$$

kde  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} Fm^{-1}$  je permitivita vakua. Potenciální energie elektronu vlivem sil zrcadlení ve vzdálenosti  $x$  od povrchu je možné vyjádřit vztahem

$$E(x) = \int_{+\infty}^x F dx = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0x^2}, \quad (1.2)$$

je to vlastně práce potřebná ku přenosu elektronu z nekonečna do bodu  $x$ . Po přiložení vnějšího elektrického pole  $\mathcal{E}$ , celková potenciální energie  $E_P(x)$  je součtem obou příspěvků (viz obrázek 1.6)

$$E_P(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0x^2} - e|\mathcal{E}|x. \quad (1.3)$$

Tato rovnice má maximální hodnotu. Snížení bariéry  $\Delta\phi$  je umístěno v bodu  $x_m$  jak je uvedeno na obrázku 1.6, za podmínky  $dE_P(x)/dx = 0$  můžeme získat velikost snížení bariéry  $\Delta\phi$  a polohu bodu  $x_m$  [11]

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0|\mathcal{E}|}} \quad (1.4)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{e|\mathcal{E}|}{4\pi\epsilon_0}} = 2x_m|\mathcal{E}|, \quad (1.5)$$

Jestliže budeme uvažovat případ kontaktu kov-polovodič musíme ve vztahu 1.5  $\epsilon_0$  zaměnit za odpovídající permitivitu polovodiče  $\epsilon_S$  charakterizující medium, kde  $\epsilon_S = \epsilon_0 \cdot \epsilon$ . Zároveň elektrické pole  $\mathcal{E}$  musí být zaměněno za odpovídající pole  $\mathcal{E}_m$  které je definováno takto

$$\mathcal{E}_m = \sqrt{\frac{2e|\psi_S|}{\epsilon_S}}, \quad (1.6)$$

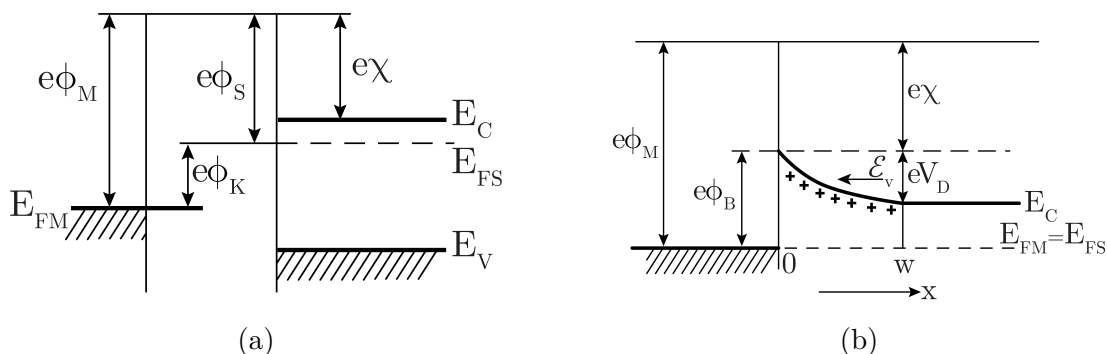
kde  $|\psi_S|$  je povrchový potenciál.

### 1.2.1 Schottkyho kontakt

Zanedbejme přítomnost stavů na povrchu polovodiče. Mějme kov s výstupní prací  $e\phi_M$  měřenou od Fermiho hladiny kovu  $E_{FM}$  k hladině vakua a polovodič typu n s výstupní prací  $e\phi_S$  od Fermiho hladiny polovodiče  $E_{FS}$  a elektronovou



afinitou  $e\chi$  (ode dna vodivostního pásu polovodiče k vakuové hladině) viz obrázek 1.7 (a).



Obrázek 1.7: Pásový diagram kontaktu kov - polovodič a) před uvedením do kontaktu; b) pásový diagram kontaktu kov - polovodič v rovnováze. Překresleno z [11].

Předpokládejme  $e\phi_M > e\phi_S$ . Po uvedení materiálu do kontaktu dochází k vyrovnání Fermiho hladin kovu a polovodiče do jedné úrovně a nastává stav termální rovnováhy. To se uskuteční přechodem volných nábojů z polovodiče do kovu za vzniku oblasti prostorového náboje (OPN) pod povrchem polovodiče, tvořenou ionizovanými donory, viz obrázek 1.7 (b). Tento proces pokračuje do dynamické rovnováhy mezi tokem elektronů z polovodiče do kovu a opačným tokem elektronů z kovu, který je důsledkem vzniku difúzního potenciálu  $V_D$ , vnitřního elektrického pole  $\mathcal{E}_V$  v OPN šířky  $w$ .

Se vznikem OPN souvisí zahnutí energetického pásů u rozhraní na obrázku 1.7 (b) a vznik výšky bariéry mezi kovem a polovodičem velikosti  $e\phi_B$ . Posuv  $E_{FS}$  oproti  $E_{FM}$  je roven rozdílu výstupních prací a nazývá se kontaktní potenciál  $\phi_K$ . Výška bariéry mezi kovem a polovodičem typu n  $e\phi_B = e(\phi_M - \chi)$ . Tedy v ideálním případě je výška bariéry rovná rozdílu výstupní práce kovu a elektronové afinity polovodiče.

Při výpočtu potenciálu  $\psi(x)$  a elektrického pole  $E_x$  v OPN vycházíme z Poissonové rovnice, která v jednorozměrném případě pro polovodič N má tvar

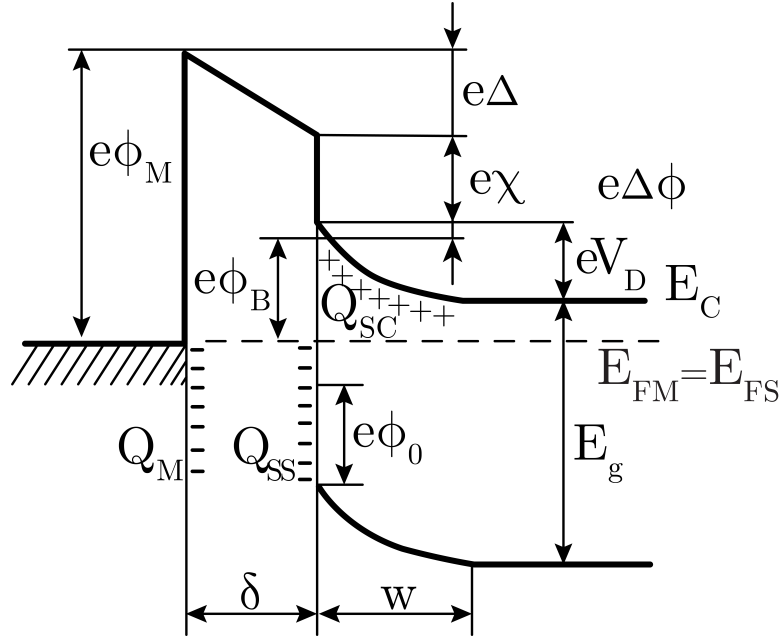
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{-eN_D}{\epsilon_S}, \quad (1.7)$$

kde  $\epsilon_S$  je permitivita polovodiče a  $N_D$  je koncentrace ionizovaných příměsí.

Při přiložení vnějšího napětí  $U$  na Schottkyho kontakt předpokládáme, že spád potenciálu na neutrální části polovodiče je zanedbatelný, takže celkové napětí na OPN je  $V_D - U$  v přímém směru a  $V_D + U$  v závěrném směru. Šířka OPN je potom vyjádřena vztahem

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_S(V_D \pm U)}{eN_D}} \quad (1.8)$$

V reálném případě je na povrchu polovodiče určitá hustota povrchových stavů; takže u reálného Schottkyho kontaktu je výška bariéry určena jak výstupní prací kovu, tak i povrchovými stavy polovodiče. Na obrázku 1.8 je pásový diagram



Obrázek 1.8: Rovnovážený pásový diagram kontaktu kov - polovodič (n typu) s tenkou povrchovou vrstvou a s povrchovými stavy. Překresleno z [11].

takového kontaktu kov - polovodič. Na obrázku jsou:  $\phi_M$  je výstupní práce kovu,  $\phi_B$  je výška bariéry v nenulovém elektrickém poli,  $\phi_0$  je energetická hladina na povrchu,  $\Delta\phi$  je snížení výšky potenciální bariéry v důsledku Schottkyho jevu,  $\Delta$  je potenciál skrz povrchové mezivrstvy,  $\chi$  - elektronová afinita polovodiče,  $V_D$  je difúzní potenciál,  $\delta$  je tloušťka mezivrstvy,  $w$  je šířka OPN,  $Q_{SC}$  je hustota prostorového náboje v polovodiči,  $Q_{SS}$  je hustota povrchových stavů polovodiče,  $Q_M$  je hustota povrchového náboje kovu. Přenos náboje přes rozhraní kov-polovodič na rozdíl od  $p - n$  přechodu je uskutečňován většinovými nosiči. Vliv menšinových nosičů je zanedbatelný (při malých proudových hustotách). Přenos náboje ve struktuře kov - polovodič je možné popsat pomocí následujících teorií:

*Termálně - emisní teorie.* Předpokládejme, že výška bariéry je mnohem větší než  $k_B T$ , zanedbejme srážky elektronů v OPN a neuvažujeme vliv sil zrcadlení. Předpokládejme, že proud je omezen procesem přenosu elektronu přes rozhraní kov-polovodič a zanedbává se vliv driftu a difúze v OPN.

Proud z polovodiče typu n do kovu se počítá podle rovnice pro termoelektronovou emisi. Element proudové hustoty je možné vyjádřit vztahem

$$dJ = e\mathcal{V}_x 2f dz, \quad (1.9)$$

kde  $\mathcal{V}_x$  je rychlost nosiče ve směru  $x$ ,  $dz$  je počet stavů v elementu  $p$  - prostoru,  $f$  udává pravděpodobnost obsazení stavu, která je dána Boltzmannovou rozdělovací funkcí za předpokladu  $E_C = 0$  je možné vyjádřit takto

$$f = \exp\left(-\frac{(E_K - E_F)}{k_B T}\right), \quad (1.10)$$

kde  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$  je Boltzmannova konstanta. Kinetická energie  $E_K$  je vyjádřena vztahem

$$E_K = \frac{1}{2}m^*(\mathcal{V}_x^2 + \mathcal{V}_y^2 + \mathcal{V}_z^2), \quad (1.11)$$

kde  $m^*$  je efektivní hmotnost nosiče. Nosič přispěje k proudu, má-li rychlost  $\mathcal{V}_x$  dostatečně velkou k překonání bariéry tj. jeho kinetická energie spojená s  $\mathcal{V}_x$  je alespoň

$$E_{min} = \frac{1}{2}m^*\mathcal{V}_{x,min}^2 = e(V_D - U) \quad (1.12)$$

Celková hustota proudu z polovodiče do kovu je potom vyjádřena vztahem [11]

$$J_{S \rightarrow M} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right), \quad (1.13)$$

kde  $A^*$  je Richardsonova konstanta[11]. Protože výška bariéry pro elektrony tekoucí z kovu do polovodiče se s napětím nemění, proud  $J_{M \rightarrow S}$  nezávisí na napětí a může za termální rovnováhy rovnat  $J_{S \rightarrow M}$ , tj pro  $U = 0$  dostáváme

$$J_{M \rightarrow S} = -A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

Celková hustota proudu  $J = J_{S \rightarrow M} + J_{M \rightarrow S}$  je proto[11]

$$J = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) [\exp(eU/k_B T) - 1] \quad (1.15)$$

*Difúzní (Schottkyho) teorie.* Vychází z předpokladu, že výška bariéry je opět mnohem větší než  $k_B T$ , jedná se o nedegenerovaný polovodič, ale na rozdíl od předcházející teorie uvažuje se vliv srážek elektronů v OPN, dále předpokládáme, že velikost proudu nemá vliv na koncentraci nosičů na hranicích OPN (pro  $x = 0$  a  $x = w$ )

Za těchto předpokladů je proud omezen procesem difúze a driftu nosičů uvnitř OPN. Proud pak závisí na gradientu koncentrace a lokálním elektrickém poli.

Proudová hustota elektronů je vyjádřena vztahem

$$J_n = e \left[ n(x)\mu_n \mathcal{E}_V + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right], \quad (1.16)$$

kde  $n(x)$  je profil koncentrace elektronů,  $\mu_n$  je pohyblivost elektronu a  $D_n$  - difúzní koeficient. Protože platí Einsteinův vztah  $\mu_n = eD_n/k_B T$ , a  $\mathcal{E}_V = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$  můžeme přepsat vztah 1.16 na

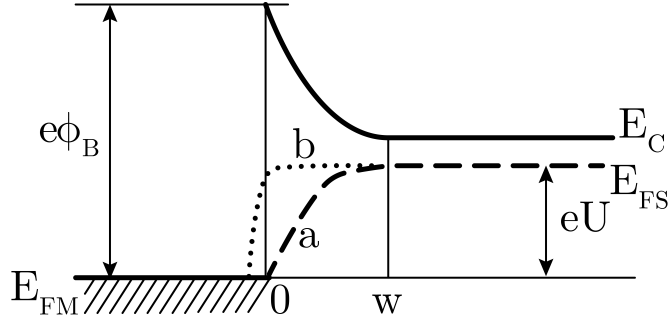
$$J_n = eD_n \left[ -\frac{en(x)}{k_B T} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial x} \right] \quad (1.17)$$

Ve stacionárním případě proudová hustota nezávisí na souřadnici  $x$  a rovnici 1.17 lze integrovat v mezích od  $x = 0$  do  $x = w$  s integračním faktorem  $\exp(-\frac{e\psi(x)}{k_B T})$

$$J_n \int_0^w \exp\left(-\frac{e\psi(x)}{k_B T}\right) dx = eD_n \left[ n(x) \exp\left(-\frac{e\psi(x)}{k_B T}\right) \right]_0^w \quad (1.18)$$

Předpokládejme hraniční podmínky [11]

- $\psi(0) = -\phi_B$
- $\psi(w) = -1/e(E_c - E_{FS} - U)$
- $n(0) = N_C \exp(-\frac{E_c(0)-E_F}{k_B T}) = N_C \exp(-\frac{e\phi_B}{k_B T})$
- $n(w) = N_C \exp(-\frac{E_c(w)-E_{FS}}{k_B T})$



Obrázek 1.9: Energetické pásové schéma kontaktu kov - polovodič při přiložení vnějšího napětí  $U$  v přímém směru a) průběh Fermiho hladiny podle difúzní teorie b) průběh Fermiho hladiny podle emisní teorie. Překresleno z [11].

Podmínka bod tří znamená, že Fermiho hladina v polovodiči na rozhraní s kovem splývá s Fermiho hladinou v kovu.

Vzhledem k předpokladu, že  $eV_D \gg k_B T$ , lze pro malá propustná a závěrná napětí psát [11]

$$J_n = J_S \left[ \exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (1.19)$$

kde  $J_S$  je

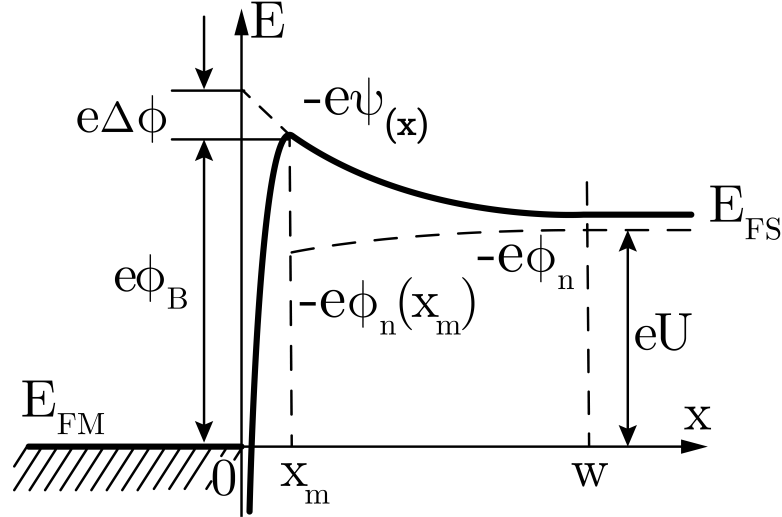
$$J_S = \frac{e^2 D_n N_C}{k_B T} \left[ \frac{2e(V_D - U) N_D}{\epsilon_S} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

Porovnání obou teorie je na obrázku 1.9, kde můžeme sledovat chování kvazi-Fermiho hladin pro elektrony při zapojení vnějšího napětí v propustném směru. Je vidět, že daleko od rozhraní kvazi  $E_F$  splývá s  $E_{FM}$  nebo resp. s  $E_{FS}$ .

Difúzní teorie předpokládá, že kvazi  $E_F$  splývá s  $E_{FM}$  již na rozhraní, čili vodivostní elektrony v polovodiči jsou v rovnováze s elektrony v kovu (křivka a). Gradient  $E_F$  je řídicí silou pro elektrony tj. předpokládáme proces difúze v OPN (impuls pro tok elektronů je dán jejich průchodem skrz OPN). Termálně - emisní teorie předpokládá, že  $E_F$  je konstantní během celé OPN. Elektrony, které se dostanou do kovu, nejsou v termální rovnováze s vodivostními elektrony v kovu, tzv. horké elektrony, které srážkami rychle ztrácejí svou energii a jejich kvazi  $E_F$  se dostává do stejné úrovně s  $E_{FM}$  až za rozhraním (křivka b).

*Termálně - Emisně - Difúzní teorie.* Vychází z hraniční podmínky pro rychlost termoelektronové rekombinace  $\mathcal{V}_R$  na hranici kovu a polovodiče. Kov zde působí jako ideální kolektor nosičů, které se dostaly k vrcholu bariéry.

Na obrázku 1.10 je průběh potenciální energie elektronu  $-e\psi(x)$ . Snížení potenciální bariéry  $\Delta\phi$  poblíž rozhraní je způsobeno Schottkyho jevem (tj. uvažujeme zde i zrcadlení). Vnější napětí  $U$  vyvolává proud elektronů do kovu. V oblasti mezi  $x = 0$  a  $x = x_m$  nelze zavést  $E_F$ , protože se zde potenciální energie prudce



Obrázek 1.10: Závislost potenciální energie elektronu na vzdálenosti od bariéry kov - polovodič. Překresleno z [11].

mění. Tato oblast bariéry funguje jako kolektor elektronů a proudovou hustotu můžeme psát jako

$$J = e[n(x_m) - n_0(x_m)]\mathcal{V}_R, \quad (1.21)$$

kde  $\mathcal{V}_R$  rekombinační rychlost v maximu potenciální energie. Proud je dán rozdílem koncentrace elektronů při přiloženém vnějším napětí a bez napětí v bodě  $x_m$ . Koncentrace elektronů  $n(x_m)$  je v  $x_m$  při průchodu proudu  $n_0(x_m)$  kvazirovnovážná koncentrace elektronů, které by v  $x_m$  existovala, kdyby byla dosažena rovnováha beze změny polohy a velikosti maxima  $\psi(x)$  a lze je psát  $n_0(x_m) = N_C \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right)$  a vztah pro proudovou hustotu [11] je potom

$$J = \frac{eN_C\mathcal{V}_R}{1 + \frac{\mathcal{V}_R}{\mathcal{V}_D}} \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1\right] \quad (1.22)$$

tento vztah zahrnuje obě předchozí teorie, kde  $\mathcal{V}_D$  je efektivní difúzní rychlost spojená s přechodem elektronu od hranice OPN v bodě  $w$  k maximu potenciální energii v bodě  $x_m$ , čili oblastí gradientu koncentrace a elektrického pole. Pro  $\mathcal{V}_D \gg \mathcal{V}_R$  je hustota proudu tekoucího z kovu do polovodiče

$$J \approx eN_C\mathcal{V}_R \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) = en_0\mathcal{V}_R \quad (1.23)$$

Jestliže žádné elektrony nepřestupují z kovu kromě těch, které zprostředkují rekombinační proud, působí polovodič jako elektronový emitor. Tedy (porovnáme-li se vztahem 1.15)

$$\mathcal{V}_R = \frac{A^*T^2}{eN_C} \quad (1.24)$$

určujícím procesem je termoelektronová emise a transport určuje rekombinaci na vchodu bariéry. Celkový vztah pro V-A charakteristiku s použitím aproximace pravděpodobnosti elektronové emise ve tvaru  $f_p = \exp(-x_m/\lambda)$ , kde  $\lambda$  je střední

volná dráha nosiče a spolu s zanedbáním kvantové-mechanických efektu tunelování a odrazu bude ve tvaru [11]

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\frac{eU}{k_B T} - 1\right], \quad (1.25)$$

, kde  $A^{**}$  je efektivní Richardsonova konstanta.

### 1.3 Ramanova spektroskopie

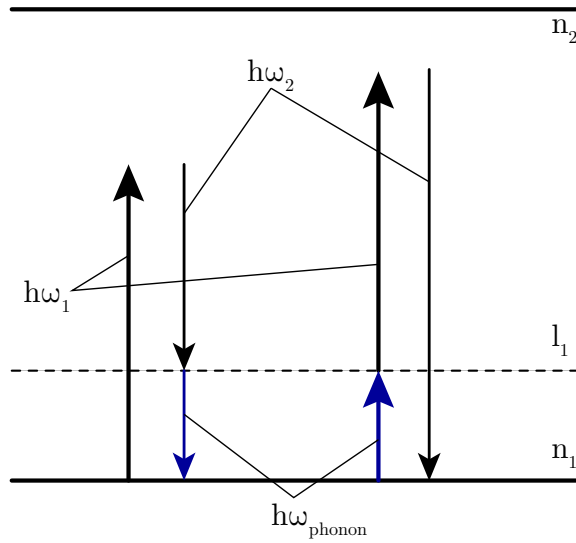
Většina šíření světla v médiu je přenášena nebo absorbována v souladu se zákony odrazu nebo absorpce (tyto procesy odpovídají skutečné a imaginární části dielektrické konstanty, nezávislé na elektrickém poli). Velmi malá část světla je rozptýlena ve všech směrech nehomogenity média. Tyto nehomogenity mohou být statické, například dislokace v krystalu (a rozptyl světla elastický, aniž by se změnila jeho frekvence), nebo mohou být dynamické - způsobené kolísáním hustoty média a hustoty nosičů náboje.

V neelastickém rozptylu světla je po absorpci kvanta dopadajícího záření generováno kvantum rozptýleného záření zároveň se vznikem nebo zánikem krystalových excitací, například vibrací krystalové mřížky (fonony). K neelastickému rozptylu světla může samozřejmě dojít nejen při vibracích mřížky. Volné a vázané nosiče náboje, plazmony, polaritony, magnony mohou také rozptylovat světlo [12]. Níže budeme hovořit o rozptylu světla na mřížkových vibracích. Pokud je část energie dopadajícího světla spotřebována na vybuzení mřížkových vibrací, je frekvence rozptýleného světla menší než frekvence dopadajícího světla (Stokesův proces), v opačném případě je energie odebrána z vibrací krystalové mřížky (anti-Stokesův proces) a frekvence rozptýleného světla je vyšší než frekvence dopadajícího světla.

Ramanův rozptyl je charakterizován změnou frekvence rozptýleného záření ve srovnání s frekvencí excitačního záření. Na rozdíl od fotoluminiscence, která je sekundárním zářením při změně frekvence, v Ramanově rozptylu systém rozptylu nepřechází do excitovaného stavu pro konečné (alespoň malé) časové intervaly. Excitované stavy jsou v tomto případě virtuální.

V procesu absorpce dopadajícího fotonu dochází k virtuálnímu elektronickému přechodu. V případě virtuálního přechodu elektronu nebo díry do přechodného (virtuálního) stavu není vyžadován zákon zachování energie. Na obrázku 1.11 je schematický popis přechodů elektronů. Šipky směřující nahoru odpovídají absorpci, dolů vyzáření). Zákon zachování energie je splněn pouze pro počáteční a konečný stav systému, tj. pro skutečný proces jako celek, který odpovídá vytvoření páru elektron-díra. Zde  $n_1$  a  $n_2$  jsou elektronické úrovně,  $l_1$  je vibrační úroveň.

Výsledkem je, že měřením spektra rozptýleného záření lze získat informace o fononových módech v dané pevné látce. Anti-Stokesův proces je možný pouze tehdy, jsou-li již v materiálu přítomny fonony a jeho pravděpodobnost se zvyšuje s rostoucí teplotou. Na druhou stranu může být emise fononů spontánní, proto pravděpodobnost Stokesova procesu vždy zůstává. Pro poměr intenzit Stokeso-



Obrázek 1.11: Virtuální přechody elektronů odpovídající Stokesovým procesům a anti-Stokesovým procesům[12].

vých a Anti-Stokesových linií můžeme získat vztah

$$\frac{I_{antiStokes}}{I_{Stokes}} \propto e^{-\frac{h\omega}{2\pi k_B T}}, \quad (1.26)$$

kde  $\omega$  - frekvenční posun. Toto je hlavní parametr charakterizující zkoumanou látku. Posun je roven frekvenci jedné z excitací v rozptylovém médiu. Hlavní parametry píku Ramanova rozptylu jsou:

- Intenzita čáry (výška nebo integrální intenzita). Charakterizuje rozptylovou účinnost daného oscilačního procesu.
- Šířka čáry. Tento parametr se měří nepřesně kvůli konečnému rozlišení spektrálního přístroje a konečné šířce excitační linie.
- Stupeň depolarizace rozptýleného záření. Toto je poměr intenzit dvou polarizací rozptýleného záření. Charakterizuje anizotropii studovaného objektu.

## 2. Experimentální část

Experimentální část se skládá z přípravy vzorků SiC a popisu použitých elektrických, optických a spektroskopických metod.

### 2.1 Příprava vzorků a kontaktů

V předložené práci byly použité substráty monokrystalického karbidu křemíku (dale wafer) od různých dodavatelů dostupné na volném trhu. Jednalo se o výrobce Cree, Norstel, II-VI a jeden wafer jsme dostaly z Taiwanske univerzity. Dále v práci je budeme označovat takto: C1, C2, N1, D1, D2, TW1, kde písmeno znamená dodavatele, číslice jednotlivý wafer. V tabulce 2.1 jsou ukázané parametry jednotlivých waferů.

	C1	C2	N1	D1	D2	TW1
Polytyp	4H	4H	4H	4H	6H	–
Tloušťka, $\mu m$	375	500	370	390	500	500
Typ vodivosti	n	n	n	n	n	–
Dopant	N	N	–	–	–	–

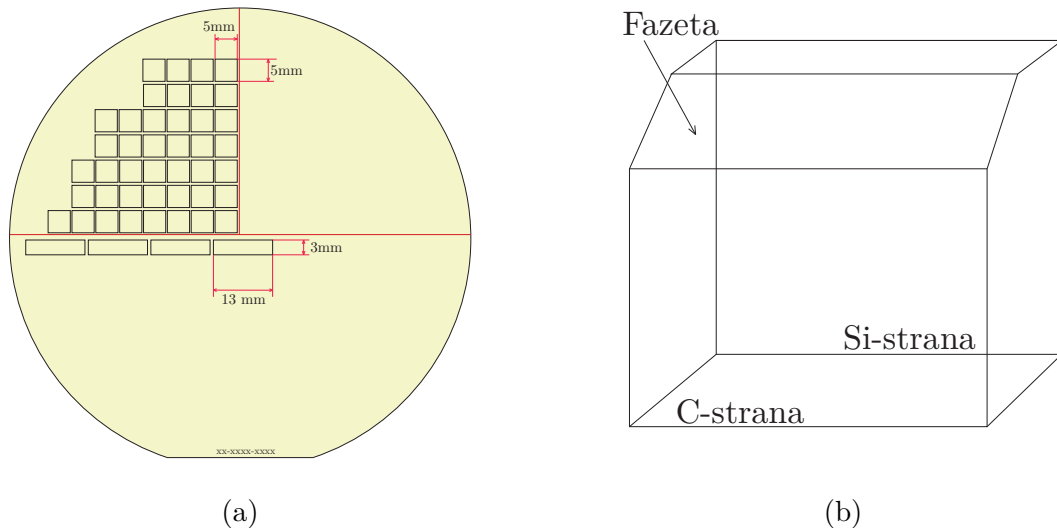
Tabulka 2.1: Parametry waferů SiC

Povrchová úprava pro každý z waferů byla provedena výrobcem. Wafery byly chemicko-mechanické leštěny (angl. CMP) z obou stran a připravené pro epitaxi (angl. Epi ready).

#### 2.1.1 Řezání vzorků

Každý wafer byl rozřezán na vzorky s rozměry  $5 \times 5 mm$  a  $3 \times 13 mm$ . Schéma řezání waferů je znázorněno na obrázku 2.1 (a). Podélné dlouhé řezy byly udělané pomocí diamantové drátové pily, příčné – metodou štípaní. Hrany vzorků byly mechanicky zabroušeny a byla udělaná fazeta označující C stranu vzorku (viz obrázek 2.1 (b)). Velikost fazety byla zanedbatelně menší než je plocha vzorku. Tato metoda označení se ukázala jako nejvíce efektivní z vyzkoušených metod (škrábání diamantovým hrotem, skosení rohu vzorku). Poté vzorky byly umyté v ultrazvukové pračce v acetonu ( $C_3H_6O$ ), methanolu ( $CH_4O$ ) a izopropylalkoholu ( $C_3H_8O$ ), a to v každém po dobu 5 minut a osušeny čistým vzduchem.





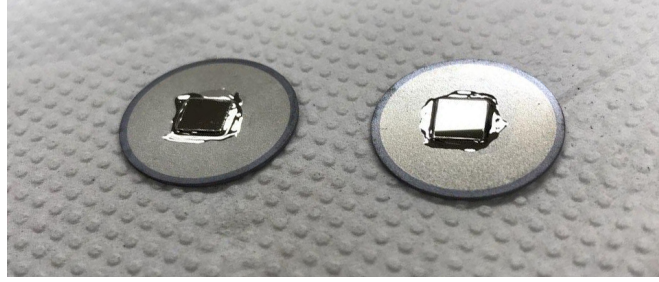
Obrázek 2.1: Schéma řezání waferu. a) Schematická ukázka jednotlivých vzorků, b) poloha fazety relativně k poloze stran.

## 2.1.2 Příprava elektrických kontaktů

Jednou z nejdůležitějších částí této práce byla příprava elektrických kontaktů. Bez kvalitního kontaktu není možné správně definovat měření elektrických vlastností krystalu karbidu křemíku. Předpokladem jsou nízkoodporové, spolehlivé a teplotně stabilní ohmické kontakty. Hlavní metodou přípravy kontaktů bylo napařování (angl. Physical Vapor Deposition, PVD). Je to proces depozice tenkého filmu, při kterém se atomy nebo molekuly materiálu odpařují z pevného zdroje ve vysokém vakuu a kondenzují na substrátu.

Pro přípravu kontaktů byl použit vakuový experimentální systém LEYBOLD UNIVEX 450 s turbomolekulární pumpou, kde bylo možné dosáhnout hodnoty vakua  $1 - 3 \cdot 10^{-6}$  mbar. Vzorky byly přilepeny na podložky pomocí fotorezistu (viz obrázek 2.2), který se po napaření byl odstraněn v acetonu. Pro přípravu kontaktů bylo použito zlato, nikl, chrom a titan čistoty 5N. Za účelem porovnání byly některé kontakty připravené v rámci spolupráce na pracovišti AVČR v Praze, v laboratoři CEITEC v Brně a v Národní univerzitě v Chernovcích na Ukrajině.

Celkem během vypracování diplomové práce bylo vyrobeno více než 40 kusů vzorků, připravenými na pracovišti MFF UK, AVČR v Praze, sdílených laboratorních CEITEC v Brně a ČNU v Černovcích (Ukrajina). Na jednotlivých vzorcích byla testována příprava různých typů elektrických kontaktů a povrchové úpravy. Zkoumala se také adheze kontaktů. Byl proveden adhezní test pomocí lepicí pásky (podobně jako ve standardizovaném testu ASTM D3359). Ukázalo se, že čisté Au a Ni kontakty mají nízkou adhezi a kontakty Au/\*SiC/\*Au, kde \* je Ni, Ti nebo Cr ukázaly vysokou adhezi.



Obrázek 2.2: Snímek vzorků po procesu napařování kovového kontaktu. Vzorky jsou přilepeny na podložkách.

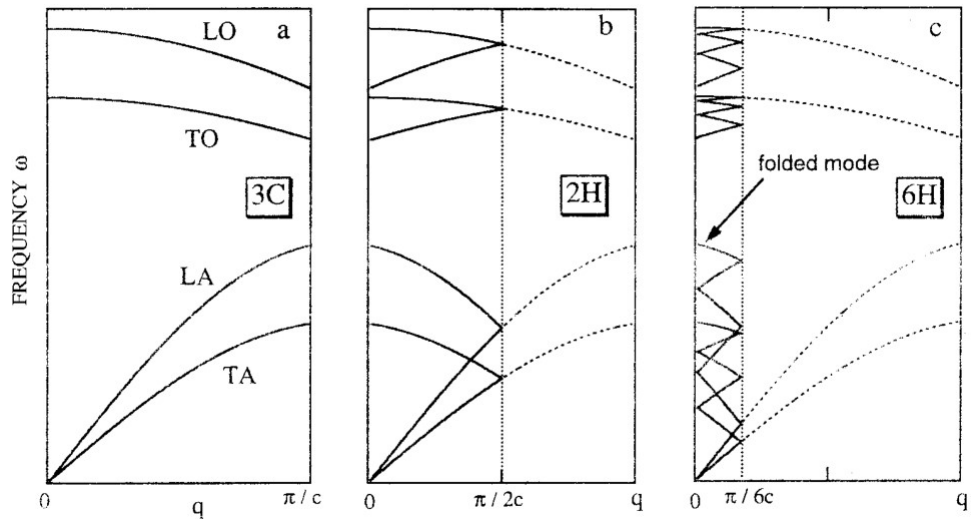
Dále byla odzkoušena možnost vytvořit jako elektrický kontakt vodivý grafen na povrchu monokrystalického karbidu křemíku. Vzorky s grafenovými kontakty byly připraveny v laboratoři našeho oddělení na MFF UK v Troji. Vrstva grafenu byla na povrchu SiC vytvořena interkalací vodíku [13],[1]. Vodíková interkalace indukuje přeměnu monovrstvého grafenu a oddělovací uhlíkové vrstvy na dvouvrstvý grafen bez této vrstvy. Po napaření kontaktů byly vzorky sundané z podložek a nalepené pomocí vysoce odporového laku na plošné spoje kompatibilní s měřicí aparaturou. Metalické elektrické kontakty na vzorku a na plošném spoji byly propojeny stříbrnými dráty o průměru 0,05 mm, které byly přilepeny stříbrnou vodivou lepidlovou pastou Alfa Aesar.

## 2.2 Charakterizační metody

### 2.2.1 Ramanova spektroskopie

Existuje velké množství polytypů SiC, u nichž jsou sekvence skladování dvojitých atomových rovin Si-C podél směru  $c$  odlišné. Tyto polytypy jsou považovány za přírodní supermřížky. Nejjednodušší polytyp s nejkratší periodou je 3C polytyp (typ  $\beta$ ), který má sfaleritovou strukturu. Krystaly SiC typu  $\alpha$  jsou reprezentovány počtem dvojitých vrstev Si – C v jednotkové buňce a je přidáno písmeno H nebo R pro určení typu mřížky. Primitivní jednotková buňka  $nH$  nebo  $3nR$  polytypů obsahuje  $n$  jednotkových jednotek (Si – C). Jednotková délka buněk polytypů podél osy  $c$  (odpovídající směru (111) sfaleritové struktury) je  $n$ -krát větší než délka základního polytypu (3C polytyp)[14]. V souladu s tím je Brillouinová zóna ve směru  $\Gamma$ –L redukována na  $1/n$  základní Brillouinové zóny polytypu 3C ( $\Gamma$  bod je střed Brillouinové zóny,  $\Gamma$ – L je vzdálenost od středu Brillouinové zóny k centru hexagonální stěny L) [14].

Disperzní křivky fononových módů šířících se ve směru  $c$  ve vyšších polytypech se aproximují složenými disperzními křivkami v základní Brillouinové zóně, jak je schématicky znázorněno na obrázku 2.3. Fononové módy vznikající při skládání zón se nazývají “složené módy”(angl. folded modes).

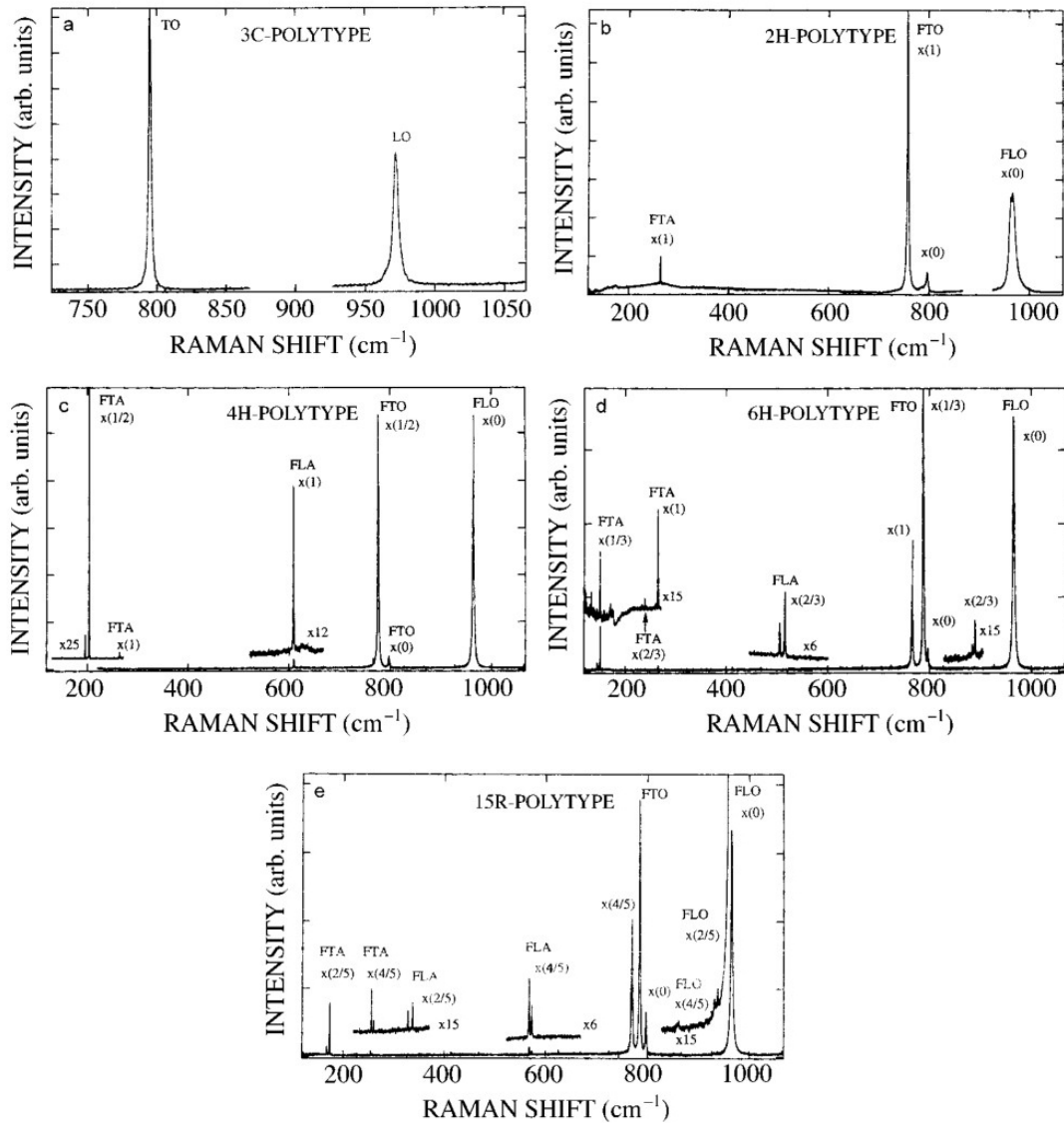


Obrázek 2.3: Disperze fononu pro různé polytypy SiC a) 3C, b) 2H a c) 6H. Disperzní křivky pro 2H a 6H polytyp jsou aproximované ze složených disperzních křivek 3C polytypu[14].

Polytypy SiC jsou jednoosé (hexagonální nebo rhombohedrální) s výjimkou víceosého 3C-SiC. Vytvoření homogenního polytypu během růstu krystalů je velmi důležité, protože energie zakázaného pásu a elektrické vlastnosti se u různých polytypů liší. Měření Ramanova rozptylu je výkonnou technikou pro charakterizaci krystalografických vlastností SiC vzorků, protože je nedestruktivní a nevyžaduje žádnou speciální přípravu vzorků. Kromě toho je účinnost Ramanova rozptylu tohoto materiálu vysoká z důvodu silné kovalentní vazby. Parametry Ramanova rozptylu, jako je intenzita, šířka, maximální frekvence a polarizace Ramanových pásů, poskytují informaci o kvalitě krystalu. Fononový Ramanův rozptyl je studován pro různé polytypy, a výsledky těchto studií ukazují, že je možná identifikace polytypů SiC Ramanovým rozptylem [14][15]. Naše experimentální aparatura se skládá z WITec Alpha 300RSA konfokálního Ramanova mikroskopu v kombinaci s AFM zobrazovací a skenovací optickou mikroskopií blízkého pole (SNOM), což je vhodné pro charakterizaci SiC s vysokým rozlišením s dostupnými excitačními délkami 442 nm, 532 nm, 633 nm, 785 nm a 830 nm. Aparatura je vyobrazena na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: WITec Alpha 300RSA konfokální Ramanuv mikroskop.



Obrázek 2.5: Ramanova spektra měřená pomocí kvazi-zpětné rozptylové geometrie pro polytyp a) 3C, b) 2H, c) 4H, d) 6H a e) 15R [14].

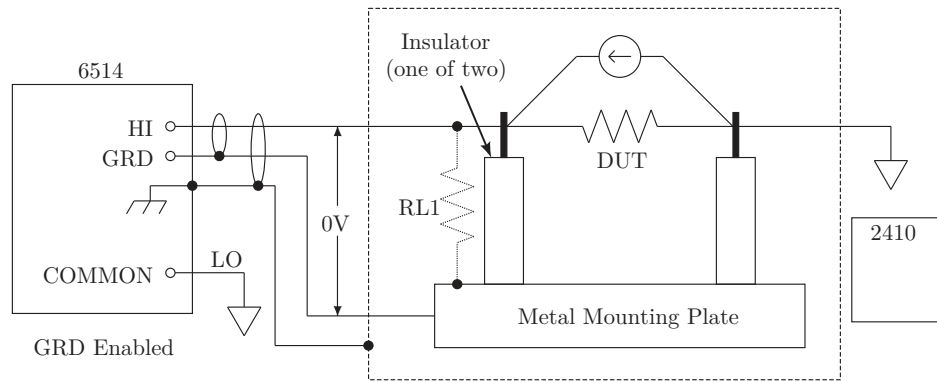
Na obrázku 2.5 jsou znázorněná Ramanova spektra pro polytypy 3C, 2H, 4H, 6H a 15R změřená ve zpětně-rozptylové geometrii. Je vidět, pro polytyp 3C se objevují pouze základní příčné akustické a optické TA a TO módy (angl. transverse acoustic a transverse optic) a pro vyšší polytypy se intenzivně objevují složené módy příčných akustických (angl. folded transverse acoustic - FTA), příčných optických (angl. folded transverse optic - FTO) větví a složené módy podélných optických (angl. folded longitudinal optic - FLO) větví. Jakmile délka jednotkové buňky polytypu je vyšší, zvyšuje se počet pozorovatelných složených módů [14].

U polytypů  $nH$  a  $3nR$  jsou složené módy klasifikovány podle redukovaného vlnového vektoru přiřazeného k těmto režimům ( $x = q/q_B = 2m/n$ ), protože složený mód odpovídá fononovému módu v redukovaném vlnovém vektoru  $q/q_B$  v Brillouinové zóně polytypu 3C. V nízkofrekvenční oblasti pod  $266 \text{ cm}^{-1}$  pozorujeme ostré pruhy, které odpovídají fononovým módům ve větvích TA. Doubletové struktury jsou pozorovány pro režimy FTA s výjimkou pro fononový režim při  $266 \text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá těm v okraji základní Brillouinové zóny.

Abychom mohli identifikovat základní polytypy s krátkou periodicitou je nutné získat přesné hodnoty frekvence FTA a FTO módů - získáme periodicitu, pak získáme folded módy, které mají maximální intenzity. Existuje jednoduché pravidlo, že vlnový vektor folded módu s maximální intenzitou  $x = q/q_{max}$ , tato hodnota je identická hexagonálně polytypů. Pomocí tohoto měření lze snadno rozpoznat polytyp SiC. Studium Ramanových spekter SiC krystalu je také možná identifikace poruchy ve skládání vrstev  $Si - C$  a přechody mezi jednotlivými polytypy. Je to snadno viditelné z FTA módu [14].

## 2.2.2 Měření volt-ampérových charakteristik

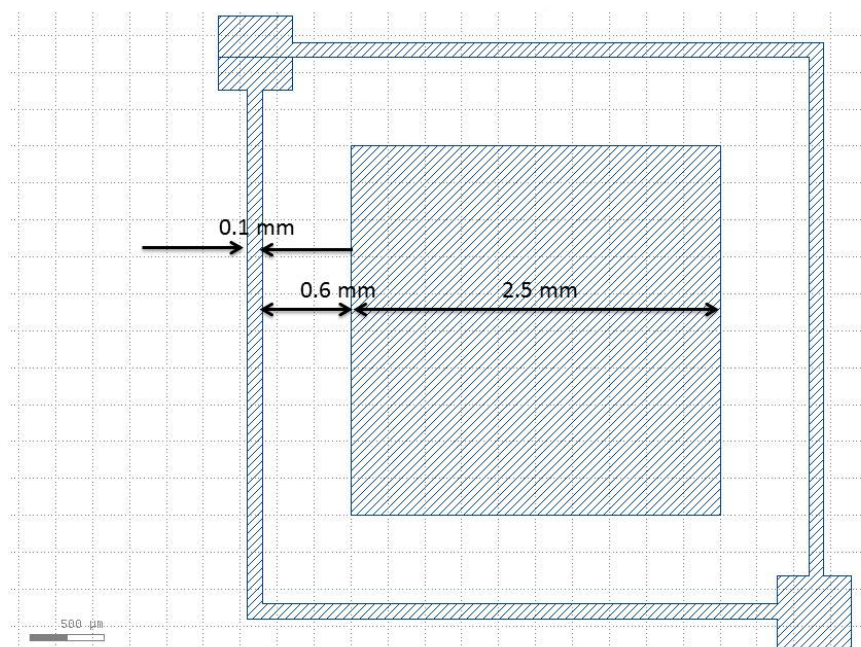
Jednou z důležitých metod pro měření elektrických vlastností polovodičového materiálu a ohodnocení kvality připravených elektrických kontaktů je měření volt-ampérových charakteristik. Jedná se o měření závislosti proudu protékajícího vzorkem na napětí přiloženém na jeho svorkách (dále V-A měření). V našem měřícím zařízení se neměřil přímo protékající proud vzorkem, ale spád napětí na odporu zapojeném sériově s příslušnou elektrodou na vzorku. Protékající elektrický proud se vypočítá podle známé hodnoty elektrického odporu.



Obrázek 2.6: Schéma měření volt-ampérových charakteristik [16],[17].

Pro účely měření V-A charakteristik vysokoodporového SiC bylo vyvinuto a

postaveno testovací zařízení, jehož principiální schéma je znázorněno na obrázku 2.6. Sestava se skládá z elektrometru Keithley 6514 (dvou elektrometrů v případě tříbodového měření se strukturou Guard Ring), měřícího boxu a zdroje napětí Keithley SourceMeter 2410. Toto zapojení má velkou výhodu v odstranění parazitních proudů a ztrát, provádí se tzv. guardované měření. Měřící box je propojen s elektrometry a zdrojem pomocí triaxiálních kabelů. Triaxiální kabely jsou použité pro přesná měření nízkého proudu, kde by svodový proud přes izolátor mezi jádrem a stíněním byl srovnatelný s měřeným proudem. Jádro a vnitřní stínění jsou udržovány na přibližně stejném elektrickém potenciálu pomocí vyrovnávací paměti (sledovače napětí), takže svodový proud mezi nimi je nulový, navzdory možným nedokonalostem izolace. Místo toho svodový proud teče mezi vnitřním a vnějším stíněním a nemá vliv na měřenou hodnotu proudu. Tato technika umožňuje zajistit téměř dokonalé odstranění svodového proudu.



Obrázek 2.7: Struktura Guard Ring.

Spolu s dvoubodovou metodou měření byla také použita tříbodová metoda, kde byla použita metoda ochranné elektrody (angl. Guard Ring, dále GR). Struktura GR, která je zobrazena na obrázku 2.7 byla vytvořena pomocí elektronové litografie na vzorcích  $5 \times 5 \text{ mm}$ . Struktura se skládá z vnitřní elektrody a ochranné vnější tenké elektrody. Na ochranné i vnitřní elektrodě je stejný potenciál, a proto mezi těmito elektrodami neteče žádný proud, podobně jako u triaxiálního kabelu. Tímto oddělíme proud tekoucí skrz vzorek a tzv. svodový proud, který teče po povrchu.

Použitím termálně – emisně – difúzní teorie z kapitoly 1.2 a vztahu 1.25 pro celkovou hustotu proudu, dostaneme podle metody popsané v [11] a [18] a s

podmínkou, že  $U > 3k_B T/e$  pro proudovou hustotu vztah

$$J = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{e(\phi_B - \Delta\phi_B)}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

kde  $\Delta\phi_B$  je snížení Schottkyho bariéry, které je definováno takto

$$\Delta\phi_B = \sqrt{\frac{e\mathcal{E}_m}{4\pi\varepsilon_s}}, \quad (2.2)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $\varepsilon_s = \varepsilon \cdot \varepsilon_0$  je permitivita polovodiče a  $\mathcal{E}_m$  je maximální elektrické pole, které se dá vyjádřit vztahem

$$\mathcal{E}_m = \sqrt{\frac{2eN_D}{\varepsilon_s} U} \quad (2.3)$$

Rovnici 2.1 potom můžeme upravit do tvaru

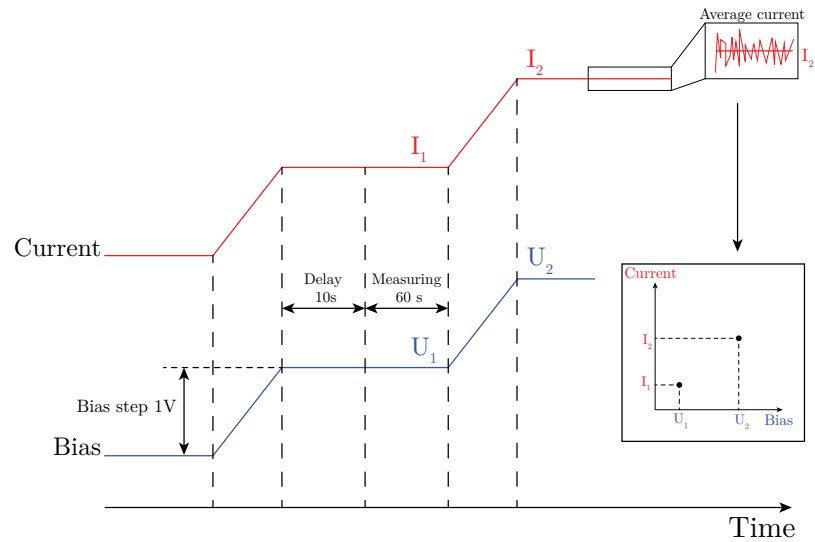
$$\ln(J) = \sqrt[4]{\frac{e^7 N_D}{8\pi^2 k_B^4 T^4 \varepsilon_s^3}} \cdot \sqrt[4]{U} + \frac{k_B T (\ln A^{**} + 2 \ln T) - e\phi_B}{k_B T}, \quad (2.4)$$

který představuje rovnici přímky ve tvaru  $y = ax + b$ . Ze směrnice této přímky dostaneme koncentrace dopování  $N_D$  a z průsečíku přímky s osou  $y$  výšku bariéry  $\phi_B$ . Příslušné vztahy pro vyhodnocení jsou

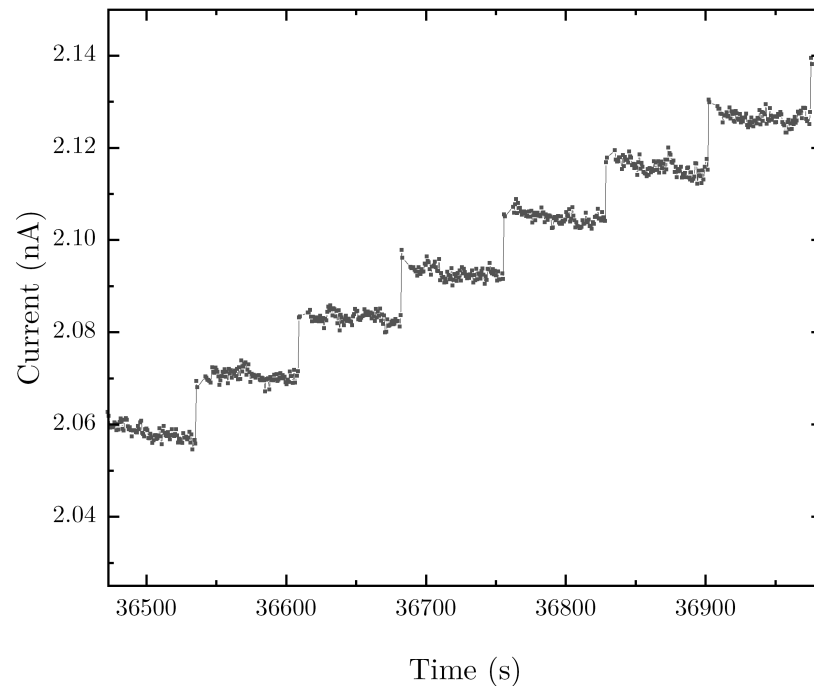
$$\phi_B = \frac{k_B T (-b + \ln(A^{**}) + 2 \ln(T))}{e} \quad (2.5)$$

$$N_D = \frac{8a^4 k_B^4 \pi^2 T^4 \varepsilon_s^3}{e^7} \quad (2.6)$$

Při měření V-A charakteristik se zjistilo, že temný proud vzorkem při nulovém napětí relaxuje do rovnovážné hodnoty podobně jako proud po skokové změně napětí. To je pravděpodobně způsobeno generací nabitých defektů okolním světlem při přípravě případně při skladování vzorků. Proto před měřením V-A charakteristik vzorek relaxoval po dobu 1 hodiny v temném měřicím boxu při napětí 0V a po relaxaci bylo měření V-A charakteristiky provedeno podle schématu ukázaného na obrázku 2.8. Po každém napěťovém skoku o 1V se čekalo 10s, pak se měřilo po půl sekundě 120 hodnot proudu. Průměrná hodnota proudu byla zanesena do V-A charakteristiky. Po doběhnutí měření v jedné polaritě bylo přiloženo na vzorek opět napětí 0V, kde se čekalo 1 hodinu a pak se měřila opačná polarita. Takový postup byl použit proto, aby hodnoty proudu ve V-A charakteristice byly z ustálených v čase hodnot. Časový průběh měření proudu při napěťovém skoku 1V je ukázán na obrázku 2.9.



Obrázek 2.8: Schematické znázornění měření V-A charakteristik.



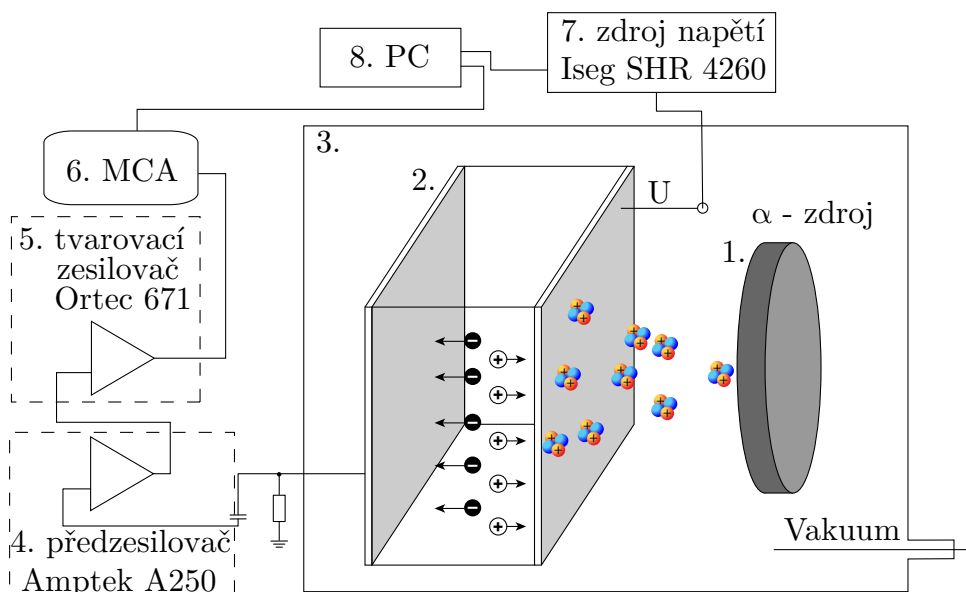
Obrázek 2.9: Časový průběh proudu s napěťovým krokem 1V.

### 2.2.3 Spektroskopická měření

Spektroskopickým měřením, použitým v této práci, rozumíme spektrální analýzu záření alfa, které dopadá na detektor SiC. Jako zdroj záření byl použit  $\alpha$ -zářič  $Am^{241}$  (energie hlavní linie 5480 keV, aktivita 8,4kBq). Radiační detektory pracují nejčastěji v pulzním režimu, ve kterém detektor zaznamenává každé jednotlivé kvantum záření, které vygenerovalo páry elektronů a děr uvnitř detektoru. Schéma spektroskopického měření je na obrázku 2.10. Experimentální uspořádání se skládá z planárního detektoru – 1 se dvěma protilehlými rovinnými elektrickými kontakty, který je umístěn ve stínící vakuové komoře – 3, aby se zabránilo



ztrátě energie dopadajícího záření. V komoře je umístěn i zdroj záření alfa směřující na katodu. Na detektor se přikládá napětí pomocí vysokonapěťového zdroje Iseg SHR 4260 – 7. Každý dopadlý kvant záření zdroje vytváří proudový skok, který je integrován do sebraného náboje  $Q$  a zesílen v interně vytvořeném nábojově citlivém předzesilovači – 4 založeném na předzesilovači Amptek A250, což vytváří napěťový skok  $V_{max}$  úměrný  $Q$ . Signál je dále zpracován a zesílen pomocí tvarovacího zesilovače Ortec 671 – 5, který převádí napěťový skok s variací  $\delta V$  na centroid se středem  $V_{max}$  s pološířkou v polovině maxima  $FWHM = \delta V$ . Výstup tvarovacího zesilovače je poté zpracován ve vícekanálovém analyzátoru – 6 (angl. Multi Channel Analyzer, MCA) a zaznamená se do počítače 8.



Obrázek 2.10: Schéma aparatury na měření radičních spekter.

Spektroskopická měření silně absorbujícího záření (adsorbovaného těsně pod kontaktem detektoru) se často hodnotí pomocí Hechtovy relace [19]:

$$Q(U) = Q_0 \frac{\mu_e \tau U}{L^2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-L^2}{\mu_e \tau U}\right) \right], \quad (2.7)$$

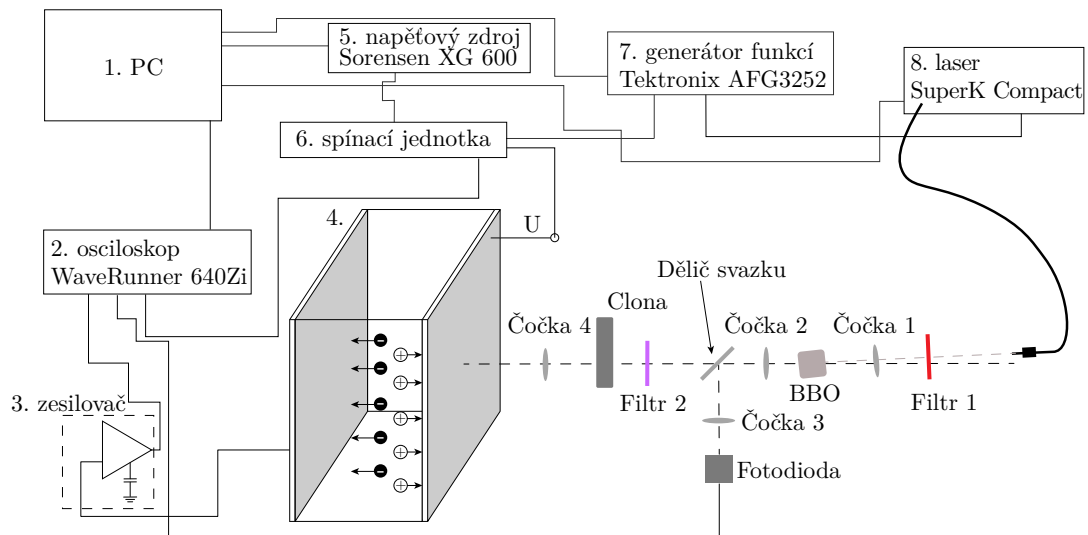
kde  $Q_0$  je generovaný náboj,  $U$  aplikované napětí a  $\tau$  doba života elektronu. Relace 2.7 se často nazývá jednočásticová (elektronová). Efektivita sběru náboje (angl. charge collection efficiency, CCE) je definovaná jako

$$CCE(U) = \frac{Q(U)}{Q_0} \quad (2.8)$$

Hechtova relace ve tvaru 2.7 obsahuje mimo tloušťky detektoru  $L$  pouze jednu materiálovou veličinu (součin pohyblivosti a doby života nosičů náboje  $\mu_e \tau$ ) a konstantu  $Q_0$ . Pokud vnitřní elektrické pole detektoru není konstantní, tzn. detektor je polarizovaný přítomností prostorového náboje, je nutná korekce Hechtovy relace [20].

## 2.2.4 Měření tranzientních proudů indukovaných laserem L-TCT

Metoda L-TCT (angl. Laser-induced Transient Current Technique) je založena na pulzním laserovém osvětlení s vlnovou délkou, která je silně absorbována v SiC. Laserový puls se používá jako generátor elektron-děrových párů (e-h) blízko pod osvětlenou elektrodou. Generované e-h páry jsou roztrženy elektrickým polem a unášeny směrem k odpovídajícím elektrodám. Vzorek má dvě rovinné protilehlé elektrody (stejná geometrie se používá při spektroskopických měřeních). Elektronový pohyb indukuje elektrický proud sběrnou elektrodou, který je zesílen pomocí proudově citlivého zesilovače a měřen na digitálním vzorkovacím osciloskopu. Možnost spouštění (triggerování) na laserovém pulzu výrazně snižuje šum ve srovnání se zdrojem alfa částic, protože pro zpracování pulzů musí být nashromážděno mnoho událostí a provedeno průměrování.



Obrázek 2.11: Schéma aparatury na L-TCT měření.

Experimentální uspořádání je uvedeno na obrázku 2.11. Ze záření superkontinálního bílého laseru NTK Protonics SuperK Compact (číslo 8) je vydělena pomocí pásmového filtru 1 (vlnová délka 670 nm), která je pomocí čočky 1 fokusována na nelineárně-optický krystal  $\beta - BaB_2O_4$  (BBO). Na jeho výstupu dostaneme laserový svazek vlnové délky 335 nm a 670 nm. Laserový svazek je pak rozdělený děličem svazku na dva svazky. První je fokusován čočkou 3 na fotodetektor, který je použit jako trigger pro osciloskop LeCroy WaveRunner 640Zi (číslo 2). Druhý svazek je propouštěn přes filtr 2 (UV) a pomocí čočky 4 fokusován na vzorek. UV laserový svazek vlnové délky 335 nm a  $FWHM = 2nm$  generuje e-h páry, které jsou pak roztrženy přiloženým pulsním napětím přivedeným spínací jednotkou (číslo 6) napojenou na stabilní napěťový zdroj Sorensen XG600. Napěťové a optické pulsy jsou synchronizované pomocí generátoru funkcí Tektronix AFG3252. Osciloskopem pak zaznamenáváme proudové waveformy.

# 3. Výsledky měření a diskuze

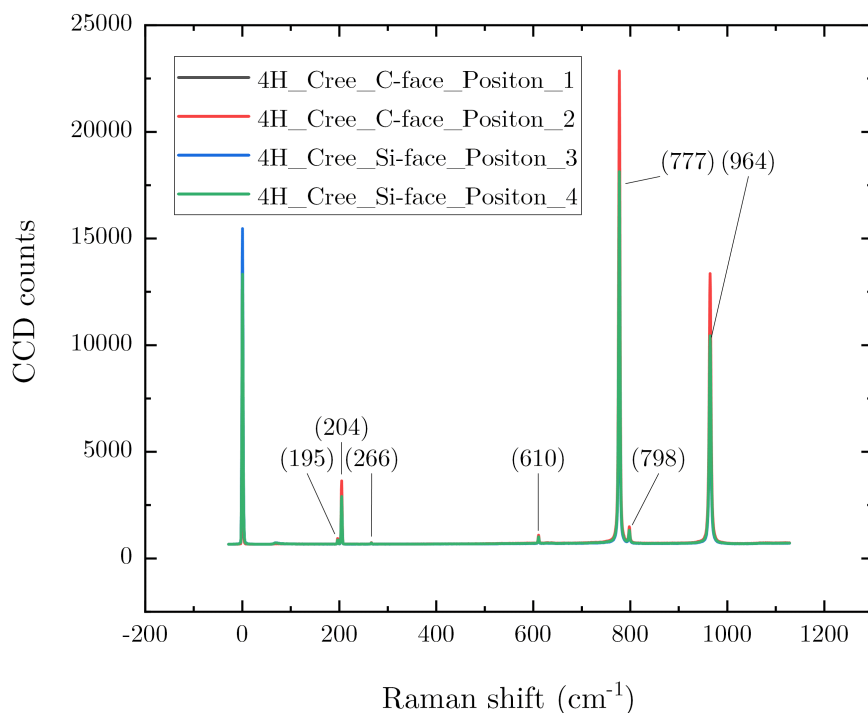
## 3.1 Identifikace polytypů SiC

K identifikaci typu polytypu byl použit konfokální Ramanův mikroskop. K dispozici byly jednotlivé vzorky 4H a 6H polytypů od různých výrobců. Metoda identifikace, která je popsána v kapitole 1.3 byla otestována na vzorcích SiC od firmy Cree a Norstel. K identifikaci byla použita tabulka 3.1, kde jsou uvedeny odpovídající hodnoty emisních píků odpovídající složeným příčným a podélným optickým a akustickým módům pro jednotlivé polytypy.

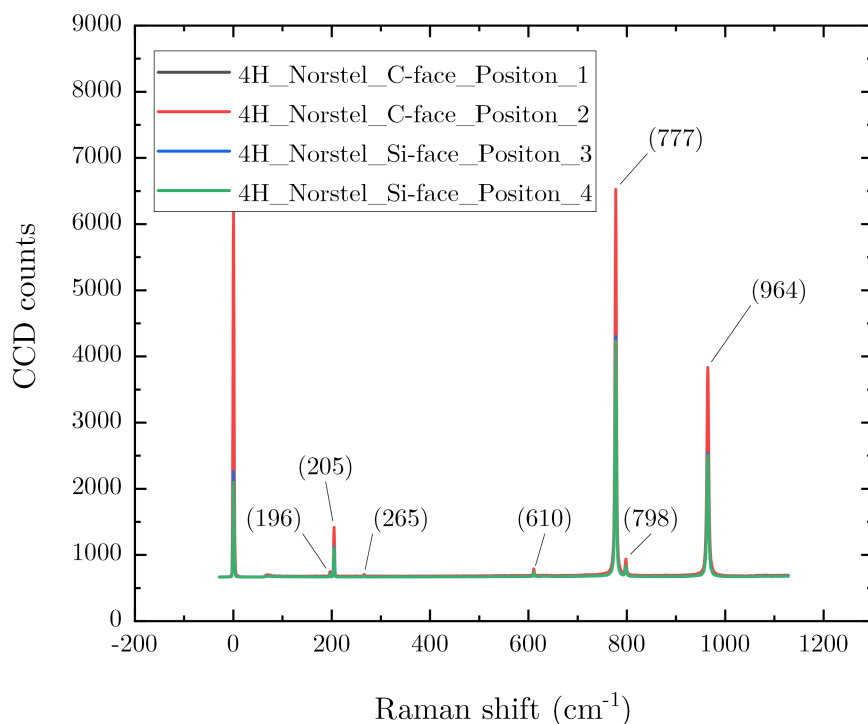
Ramanova spektra, která jsou zobrazená na obrázcích 3.1 a 3.2, byla změřena z obou stran ve středu vzorku (pozice 1 a 2) a s posunutím na  $2000 \mu\text{m}$  k okraji (pozice 3 a 4). Polohy jednotlivých piků byly identifikované a porovnané s odpovídajícími módy podle tabulky 3.1. Jak lze pozorovat, polohy jednotlivých piků odpovídají polytypu 4H, což souhlasí s poskytnutou informací od výrobce.

Polytyp	frekvence, $\text{cm}^{-1}$				
	$x = q/q_B$	FTA	FTO	FLA	FLO
3C	0	–	796	–	972
4H	0	–	796	–	964
	2/4	196, 204	776	–	–
	4/4	266	–	610	838
6H	0	–	797	–	965
	2/6	145, 150	789	–	–
	4/6	236, 241	–	504, 514	889
	6/6	266	767	–	–
15R	0	–	797	–	965
	2/5	167, 173	785	331, 337	932, 938
	4/5	255, 256	769	569, 577	860

Tabulka 3.1: Ramanova frekvence složených módů pro různé polytypy SiC [14].

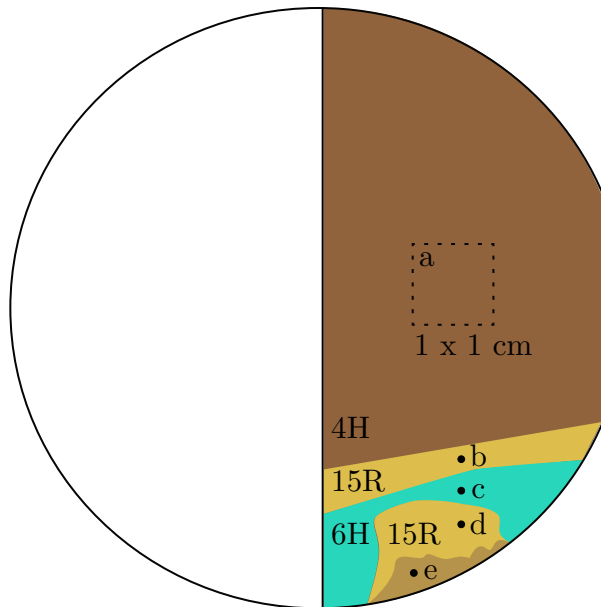


Obrázek 3.1: Spektra 4H-SiC od firmy Cree.



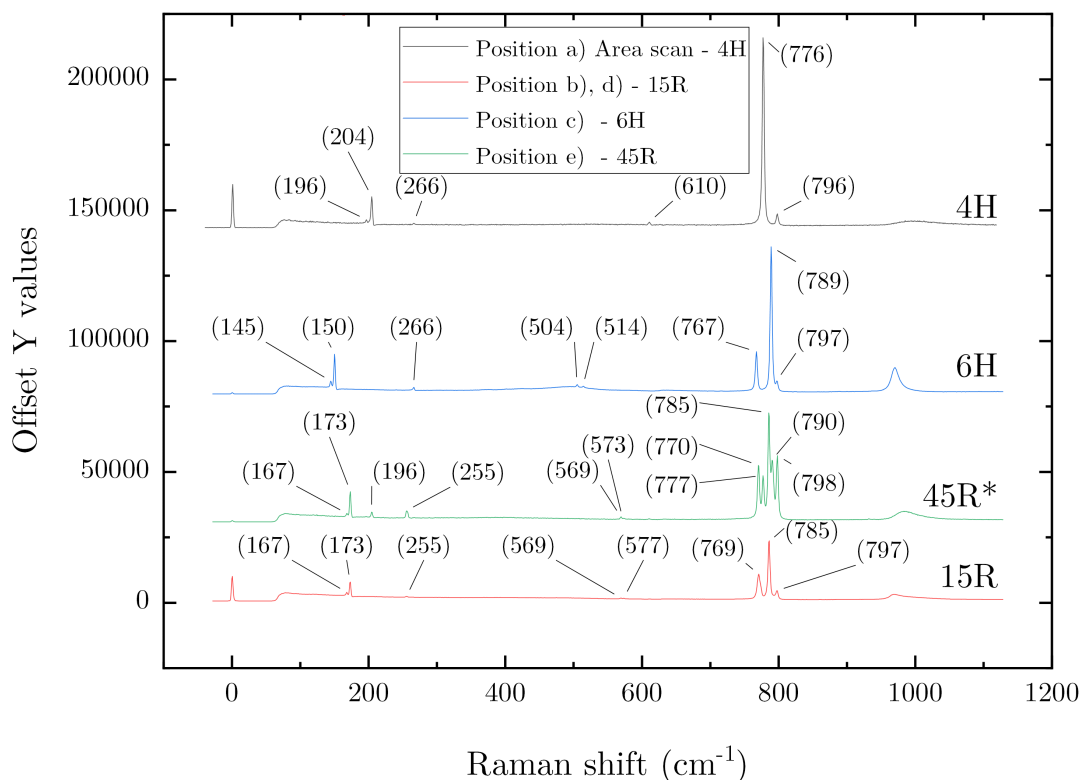
Obrázek 3.2: Spektra 4H-SiC od firmy Norstel.

Dalším úkolem bylo identifikovat homogenitu polytypů na waferu TW1 daného v rámci spolupráce s Taiwanskou univerzitou. Na obrázku 3.3 je vidět schematické znázornění waferu. Ke zkoumání byla použita pravá půlka waferu. Na průhledu bylo vidět různé zbarvení, což ukazovalo na oblasti s různým polytypem SiC.



Obrázek 3.3: Schematické znázornění zkoumaného waferu TW1. Barevně jsou označené různé polytypy, tečkami jsou označené body měření.

Pro každou ze čtyř barevných oblastí na obrázku 3.3 byly změřené Ramanova spektra v místech označených tečkami. Spektra jsou znázorněna na obrázku 3.4. Identifikace polytypů byla provedena za pomoci porovnání poloh jednotlivých piků s hodnotami v tabulce 3.1. Velkoplošné měření s krokem  $100 \mu m$  v oblasti velikostí  $1 \times 1 \text{ cm}$  vyznačené na obrázku 3.3 čárkovanou čarou ukázalo, že odpovídá homogennímu 4H polytypu podle tabulky 3.1 a [21].



Obrázek 3.4: Ramanova spektra pro různé pozice na waferu TW1.

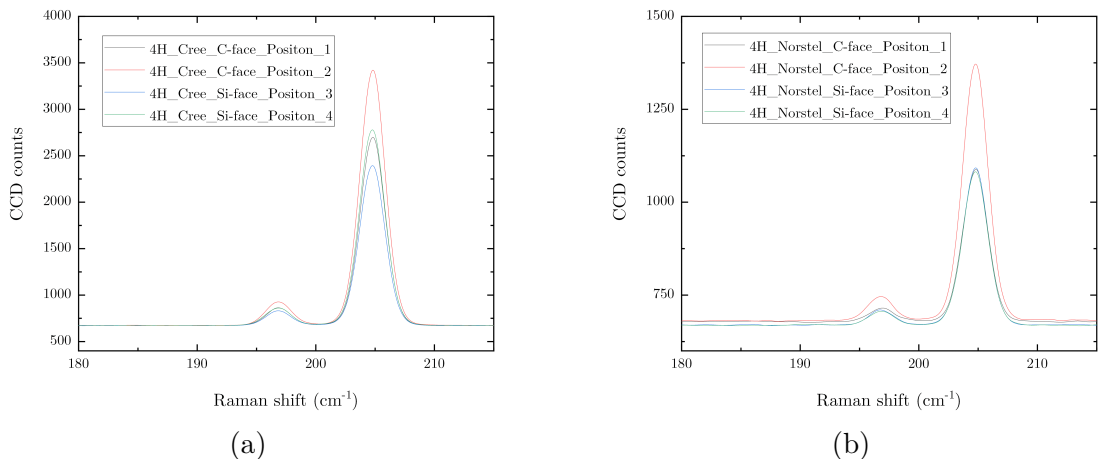
Oblast e) na obrázku 3.3 představuje mnohem komplikovanější strukturu než 4H, 6H a 15R polytypy. Skupina FTO módů 770, 777, 785, 790, 798  $cm^{-1}$  a FTA módů 196, 204, 255, 266  $cm^{-1}$  podle výpočtu z [14] s velkou pravděpodobností odpovídá 45R polytypu SiC, avšak to ne vysvětluje pozorované módy 167, 173, 569  $cm^{-1}$ , odpovídající 15R polytypu. Jedním z možných vysvětlení je bezprostřední blízkost k oblasti 15R polytypu.

## 3.2 Identifikace Si a C strany SiC

Pro identifikaci Si a C strany monokrystalického SiC byla využita metoda popsaná v [22]. Tato metoda je založená na porovnání intenzit FTA módu 205 a 197  $cm^{-1}$  pro Si a C strany monokrystalického SiC.

Na obrázku 3.5 jsou zobrazeny FTA módy pro 4H-SiC od firmy Cree a Norstel. Obrázek 3.5 je detailem spekter na obrázcích 3.1 a 3.2. Je vidět, že dublet piku 205 a 197  $cm^{-1}$  je bez pozadí, které bylo pozorováno v [22], což ukazuje na dobrou kvalitu testovaných waferů. Avšak porovnání intenzit nevykazuje stejnou závislost jako v [22], a proto tato metoda se nedá použít pro identifikaci Si a C strany. Metoda, která byla použita pro odečtení pozadí v práci [22], mohla vést k systematické chybě v metodě identifikace.

Existuje metoda identifikace strany po růstu grafenu, která je podrobně popsána v [13] a [1] podle polohy G a 2D píků grafenu. Tato metoda je však nevhodná pro identifikaci as-grown SiC substrátu, protože je nutné vytvořit na povrchu grafenovou vrstvu za vysoké teploty.



Obrázek 3.5: Ramanova spectra pro FTA módy změřené v pozicích 1-4; a) Wafer od firmy Cree, b) wafer od firmy Norstel.

### 3.3 Chemická analýza vzorků

Chemické složení jednotlivých waferů bylo analyzováno pomocí Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS) a výsledky jsou znázorněny v tabulce 3.2. GDMS analýza byla provedena společností CMK s.r.o. na Slovensku. Podlé analýzy je možné udělat několik závěrů:

- Při výrobě waferů D1, N1, C1 byla použita kompenzační akceptorová příměs  $Al$ ,
- C1 vzorky můžeme považovat za nejčistší,
- D1 vzorky obsahují 430 ppba vanadu, který může tvořit jak akceptor, tak donor, a vytváří hluboké rekombinační centrum [23],
- N1 vzorky obsahují 760 ppba mědi, která vytváří rekombinační centrum.

Pak byla připravena sada vzorků velikostí  $5 \times 5 \text{ mm}$  z waferů C1, C2, D1, D2, N1. Jednotlivé vzorky byly po řezání umyté v ultrazvukové pračce v acetonu, metanolu a isopropanolu, a byly napařené zlaté planární elektrické kontakty za jeden cyklus napařování. Pak vzorky byly nalepené pomocí laku na nevodivé držáky, kompatibilní s měřicí aparaturou. Po provedení spektroskopického měření bylo zjištěno, že vzorky D1, D2, C2 nejsou schopné detekovat záření  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$ , N1 vzorek neukázal stabilní signál. Vzhledem k těmto výsledkům bylo rozhodnuto se v další práci zaměřit na vzorky C1 od firmy Cree. Byl objednan další wafer od Cree (už od Wolfspeed A Cree company) s průměrem 100mm (předchozí wafer měl průměr 76,2mm) a větší tloušťkou ( $500 \mu\text{m}$  proti  $375 \mu\text{m}$ ) vzorky, ze kterých byly vyrobené detektory bohužel nemohly detekovat alfa záření. Velkým zklamáním bylo to, že výrobce nechtěl spolupracovat a vysvětlit zřejmé odlišnosti.

Prvek	D1	N1	C1
Li	< 20	< 20	< 20
B	150	260	120
Na	130	280	210
Al	<b>≤1100</b>	<b>≤1000</b>	<b>≤890</b>
P	<30	130	<30
S	180	630	410
Cl	≤500	≤500	≤900
K	<50	<50	<50
Ca	<300	<300	<300
Ti	<20	<20	<20
V	<b>430</b>	<5	<5
Cr	<80	<80	<100
Mn	<5	<5	<5
Fe	<30	<30	<30
Co	<5	<5	<5
Ni	<10	<10	<10
Cu	≤320	<b>≤760</b>	<20
Zn	≤100	≤310	≤80
Zr	<20	<10	<10
W	<5	<5	<5

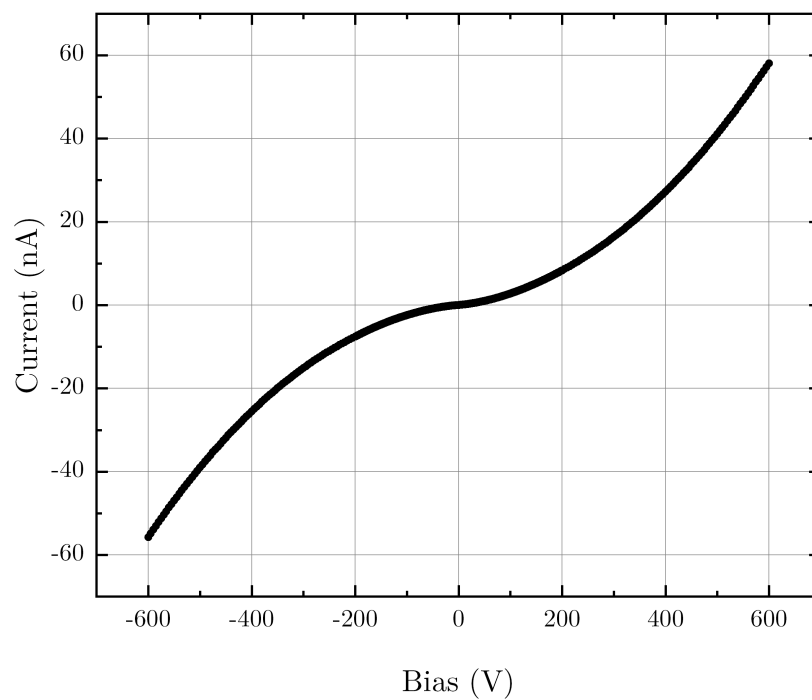
Tabulka 3.2: GDMS analýza vzorků SiC provedená společností CMK s.r.o. Hodnoty jsou v ppba (particles per billion atomic) a relativní standardní odchylka je méně než 30 %.

### 3.4 Volt-ampérové charakteristiky

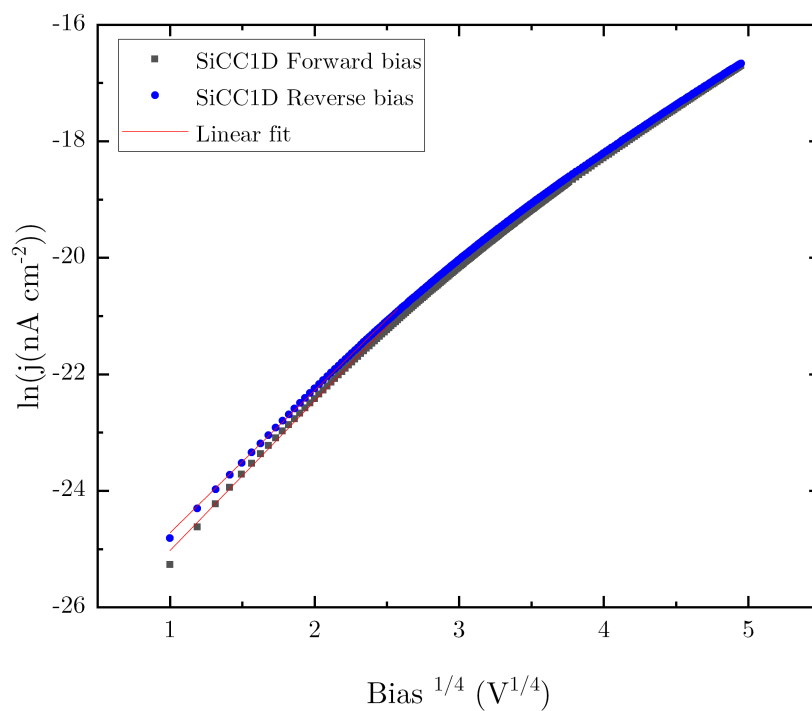
Použitím metody popsané v kapitole 2.2.2 byly změřeny volt-ampérové charakteristiky jednotlivých vzorků a provedeno vyhodnocení parametru výšky bariéry podle vztahu 2.5 a koncentrace dopování podle vztahu 2.6. Při vyhodnocení byla použita hodnota Richardsonové konstanty  $A^{**} = A^* = 148 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$  podle práce [24] a permitivita pro 4H-SiC  $\varepsilon = 9,66$  byla vzata podle práce [25]. Teplotu považujeme konstantní a 300 K.

Na obrázcích 3.6, 3.8, 3.10 jsou ukázané typické volt-ampérové charakteristiky vzorků od firmy Cree s různými elektrickými kontakty. Na obrázcích 3.7, 3.9, 3.11 jsou znázorněné normované V-A charakteristiky podle vztahu 2.4 a červenou čarou označeny lineární fity jednotlivých úseků, ze kterých získáváme hodnotu výšky bariéry a koncentraci dopování. Fit byl proložen měřenými body pouze v nejnižší napětích. Vyhodnocení výšky bariéry  $\phi_B$  a koncentraci  $N_D$  pro některé jsou uvedené v tabulce 3.3.

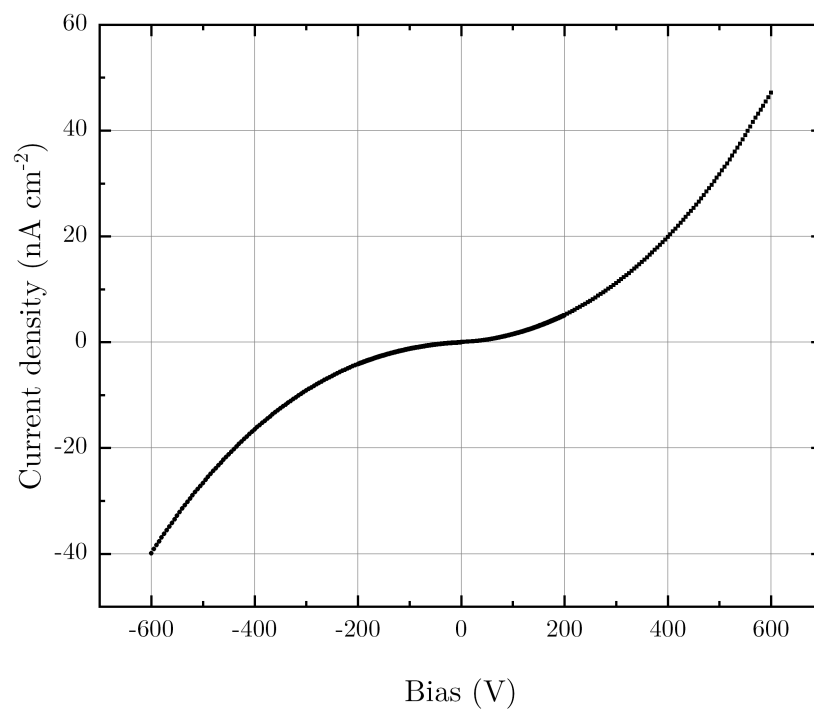




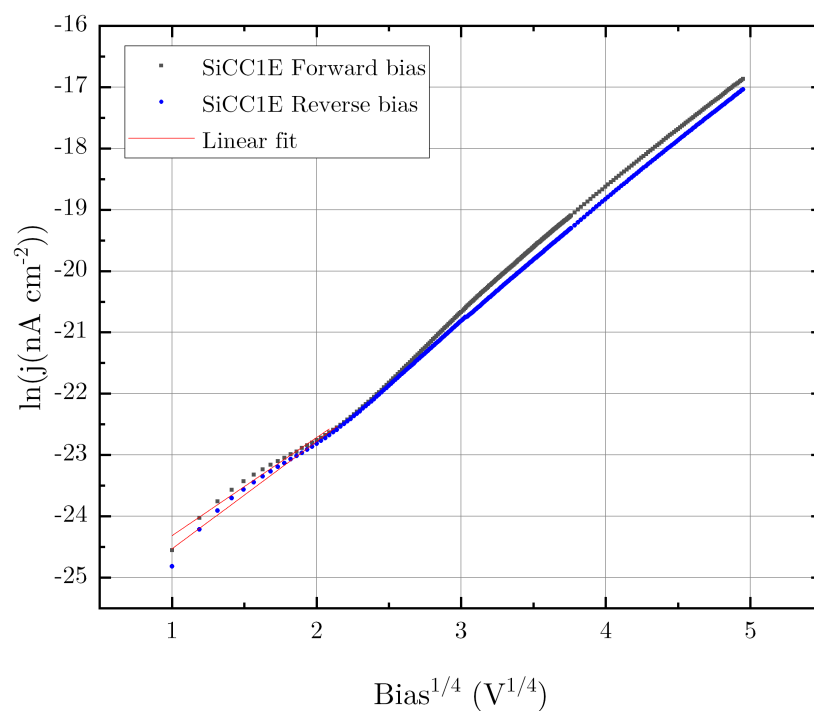
Obrázek 3.6: Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1D s Ni/SiC/Ni kontaktem.



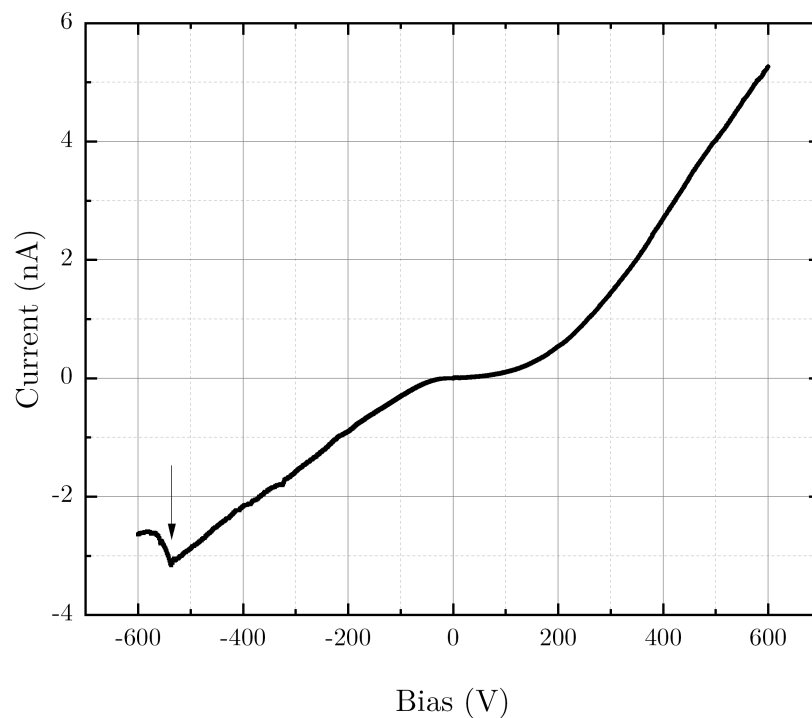
Obrázek 3.7: Normovaná volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1D z obrázku 3.6. Červená přímka představuje fit podle vztahu 2.4.



Obrázek 3.8: Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1E s AuCr/SiC/CrAu kontaktem.

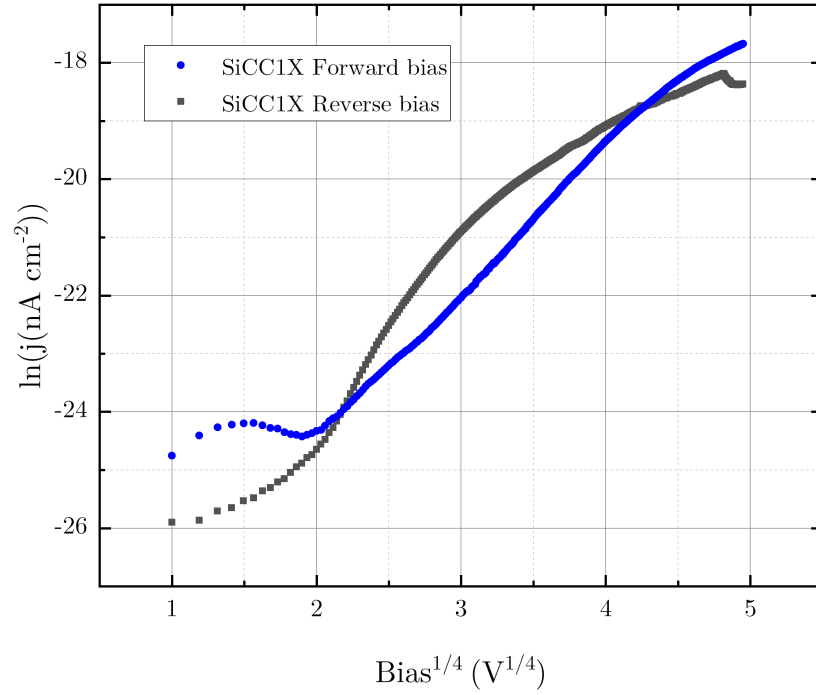


Obrázek 3.9: Normovaná volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1E z obrázku 3.8. Červená přímka představuje fit podle vztahu 2.4.



Obrázek 3.10: Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1X s Au-Cr/SiC/Cr-Au kontaktem.

Na obrázku 3.10 je šipkou ukázána změna proudu, kterou podle práce [26] lze vysvětlit lavinovým průrazem v oblasti krystalového defektu (mikrotrubičky). Podle obrázku 3.11 je vidět složitý charakter protékajícího proudu, který obecně nelze vyhodnotit pomocí klasické teorie. Podobný charakter V-A charakteristiky je publikován v pracích [27] a [28]. Kde byl průběh vysvětlen proudem omezeným prostorovým nábojem, tunelováním nosičů skrz bariéru a záchytem nosičů na pastích.

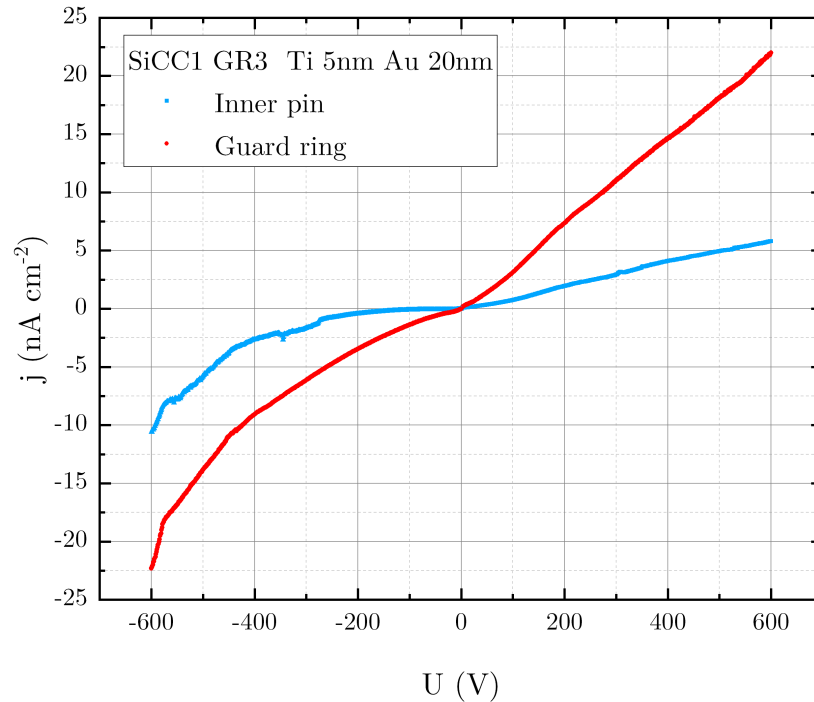


Obrázek 3.11: Normovaná volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1X z obrázku 3.10.

Vzorek	Kontakt	Forward Bias		Reverse Bias	
		$N_D, cm^{-3}$	$\phi_B, eV$	$N_D, cm^{-3}$	$\phi_B, eV$
SiCC1E	CrAu	$9 \cdot 10^{16}$	1,12	$8 \cdot 10^{16}$	1,12
SiCC1D	Ni	$1,9 \cdot 10^{17}$	1,13	$2,3 \cdot 10^{17}$	1,14
SiCC1GR3	TiAu	$3,5 \cdot 10^{16}$	1,31	$2,5 \cdot 10^{16}$	1,33
SiCC1\$K	TiAu	$3,3 \cdot 10^{15}$	1,06	$1,4 \cdot 10^{17}$	1,22

Tabulka 3.3: Výška bariéry  $\phi_B$  a koncentrace dopování  $N_D$  vypočtená z fitu V-A charakteristik.

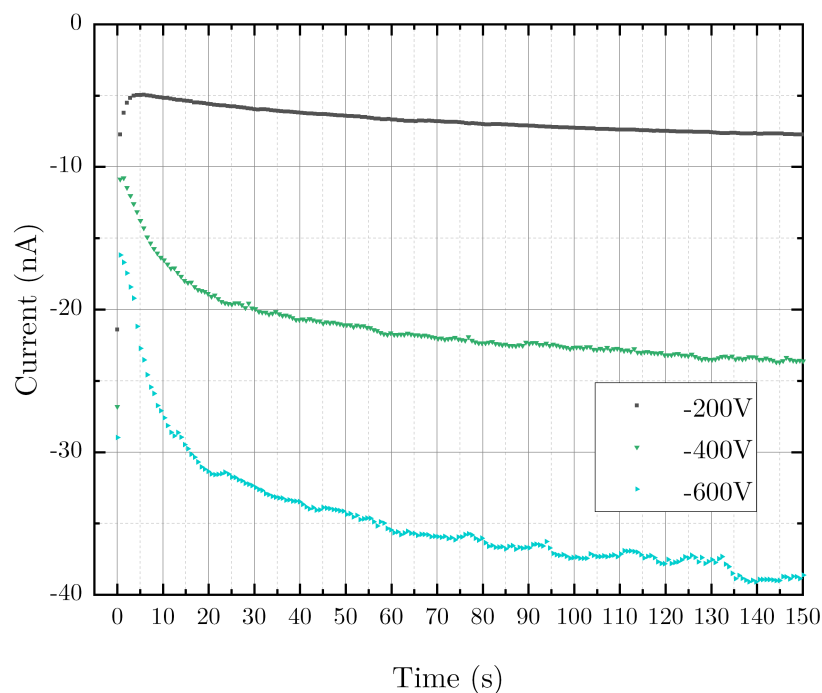
Hodnoty výšky bariéry  $\phi_B$  a koncentrace  $N_D$  uvedené v tabulce 3.3 jsou blízké hodnotám získaným v článku [29]. Odlišnosti od této práce jsou pravděpodobně spojené s odlišnostmi elektrických kontaktů a přítomnosti prostorového náboje. Odlišný tvar V-A charakteristiky pro vzorky SiCC1X a SiCC1E se stejnými kontakty je s největší pravděpodobností možné vysvětlit nehomogenitou jednotlivých vzorků.



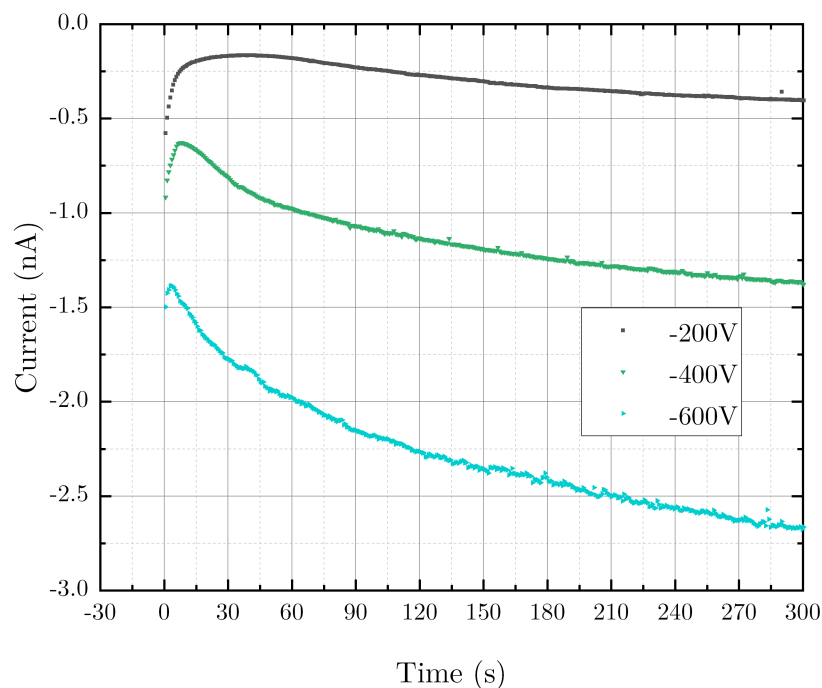
Obrázek 3.12: Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1GR3 s Ti 5nm Au 20 nm kontakty a strukturou GR.

Na obrázku 3.12 jsou zobrazeny V-A charakteristiky SiC vzorku s kontaktem Ti/Au a s kontaktní strukturou GR popsanou v části 2.2.2. Naše zapojení umožnilo měřit odděleně proud tekoucí vnitřní a ochranou elektrodou. Modrá křivka na obrázku 3.12 představuje V-A charakteristiku vnitřní elektrody a červená křivka je spojena s vnější ochranou elektrodou. Je vidět, že proudová hustota je pro ochranu elektrodu 2 krát větší než pro centrální elektrodu, což odpovídá přítomnosti relativně malých povrchových svodových proudů. Hodnota výšky bariéry  $\phi_B$  pro vzorek SiCC1GR3 s Ti/Au kontakty je vyšší než pro vzorek SiCC1\$K se stejnými kontakty. Toto můžeme vysvětlit tím, že část nosičů nepřispívá k objemovému proudu, ze kterého je pak vypočtena hodnota výšky bariéry  $\phi_B$ , ale přispívá k povrchovému proudu, který uměle snižuje výšku bariéry.

Prezentované V-A charakteristiky se měřily s malým krokem napětí 1V podle metodiky ukázané na obrázku 2.8 aby byly získány relaxované hodnoty proudu. Pro skok napětí 1V proud nabývá stacionárních hodnot během několika sekund. Pro charakterizaci záchytu a uvolnění nosičů na hlubokých pastech bylo naopak zvoleno měření časového vývoje (relaxace) proudu po velké skokové změně napětí 0V-200V, 0V-400V a 0V-600V, kde polarita napětí je záporná. Průběhy časového vývoje proudu pro dva různé typy kontaktů jsou zobrazeny na obrázcích 3.14 a 3.13.



Obrázek 3.13: Časový vývoj proudu vzorku SiCC1S s Au/SiC/Au kontaktem po skokové změně napětí.



Obrázek 3.14: Časový vývoj proudu vzorku SiCC1X s Au-Cr/SiC/Cr-Au kontaktem po skokové změně napětí.

Z těchto měření je vidět, že dosažení stacionárních hodnot proudu není okamžité. Pro skok 0V-600V trvala relaxace proudu více než 1 hodinu, pro skok 0V-400V přibližně 2000 s, a pro skok 0V-200V 15 až 100 s. Obrázky jsou prezentovány v časovém intervalu, v kterém je dobře vidět relaxace proudu těsně

při přiložení napětí. Proto pouze proud po skoku 0V-200V je na obrázcích plně relaxovaný. Charakter relaxace proudu pro všechna napětí se zachovával při opakovaném měření. Z obrázků je patrné, že na počátku relaxace těsně po přiložení napětí proud okamžitě naroste a postupně klesá do minima, z kterého opět pomalu stoupá. Čím je přiložené napětí vyšší, tím je doba dosažení minima kratší. Podle [30] pomalý růst proudu do relaxované hodnoty je termické uvolnění zachycených nosičů. Doba relaxace proudu je přímo úměrná průřezu pasti pro volné elektrony, které jsou natlačené do krystalu. Čím vyšší bude hodnota napětí, tím rychleji se vytvoří prostorový náboj pod katodou, a tím dříve se začnou uvolňovat nosiče do objemu krystalu (aneb se začne pohybovat prostorový náboj do objemu krystalu). Z porovnání obrázků 3.14 a 3.13 je vidět, že pro vzorek SiCC1S dochází u všech napětí k výraznějšímu nárůstu počátečního proudu a zároveň k rychlejšímu poklesu proudu do minima a poté k rychlejšímu nárůstu do saturované hodnoty.

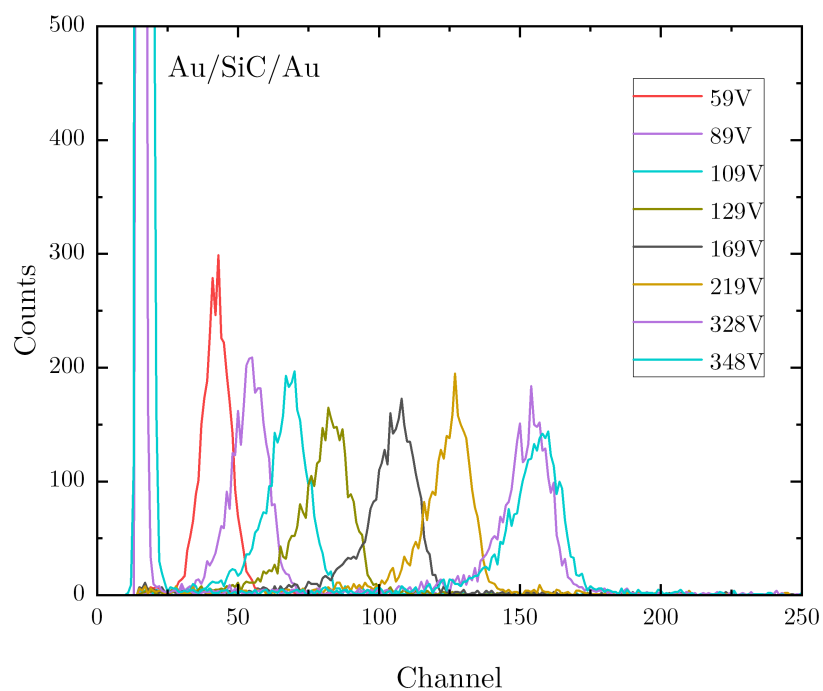
### 3.5 Spektroskopická měření

Spektroskopická měření byla provedena pomocí aparatury popsané v 2.2.3 s použitím  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  (energie hlavní linie 5480 keV, aktivita 8,4kBq). Měří se pouze signál elektronů pro vzorky s různými kontakty, protože v případě děr nebyl detekován žádný signál. Závislost  $\alpha$ -spekter na přiloženém napětí je znázorněná na obrázcích 3.15 – 3.21 pro různé typy kontaktů. Šum, který pozorujeme pro vyšší napětí na vzorku je propojený s nestabilitou proudu protékajícím vzorkem. Tento efekt nezávisí na druhu kontaktu ani na jeho kvalitě. Jelikož tyto vzorky jsou vyrobené z jednoho waferu výrobce Cree, který neuvádí informace o rozložení defektů, budeme pro vzorky s větším šumem při vysokém napětí předpokládat vyšší koncentraci těchto defektů.

Pro vyhodnocení efektivity sběru náboje jednotlivých detektorů byla použita jednočásticová Hechtova relace podle vztahu 2.7 popsaná v kapitole 2.2.3. Pro vyhodnocení polohy maxima byla alfa spektra pro každé napětí aproximována Gaussovou funkcí. Na obrázku 3.22 je zobrazena napěťová závislost účinnosti sběru náboje pro prezentované detektory, která byla získána podle vztahu 2.8. Tyto závislosti jsou aproximované jednočásticovou Hechtovou relací pro elektrony. Shrnutí výsledků je uvedeno v tabulce 3.4. Hodnota součinu pohyblivosti a doby života se vzorek od vzorku značně liší. Proto na stejných vzorcích (SiCC1C a SiCC1D) byly připraveny nové odlišné kontakty a změřena opět efektivita sběru náboje. Z tabulky je vidět, že se v rámci chyby se hodnoty prakticky neliší. Z těchto měření jsme udělali závěr, že dodaný wafer je bohužel plošně nehomogenní, což se ukazovalo již při měření V-A charakteristik.

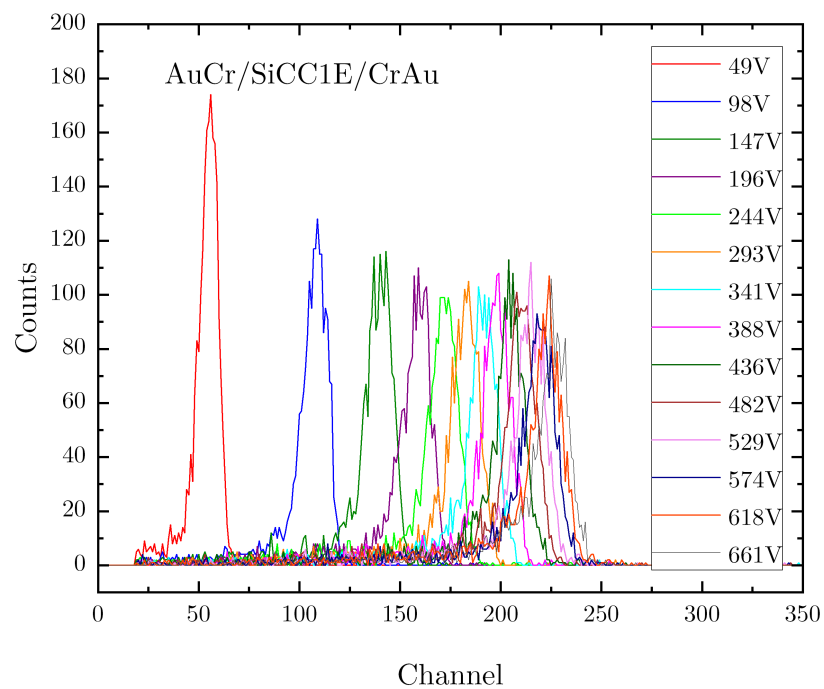
Vzorek	$\mu\tau, cm^2/V$	Kontakt
SiCC1X	3,34E-06	Au on Cr
SiCC1S	1,70E-06	Au
SiCC1T	1,81E-06	Ni
SiCC1\$G	4,70E-06	Au 30nm on Cr 4nm
SiCC1\$F	6,66E-06	Au 70nm on Cr 5nm
SiCC1\$N	2,02E-06	Au on Ti
SiCC1\$K	5,40E-06	Au on Ti
SiCC1\$C	2,12E-06	Au 20nm on Ni 5nm
SiCC1D v.2	4,60E-06	Ni
SiCC1D v.1	4,50E-06	Au
SiCC1B	5,65E-06	Au
SiCC1C v.1	6,27E-06	Ni 10nm
SiCC1C v.2	5,77E-06	Cr
SiCC1E	1,19E-05	Au 10nm on Cr 1nm
SiCC1\$A	3,83E-06	Au

Tabulka 3.4: Hodnoty  $\mu\tau$  pro vzorky SiC C1 s různými kontakty. V tabulce v.1, v.2 popisuje stejné vzorky s různými variantami kontaktů.

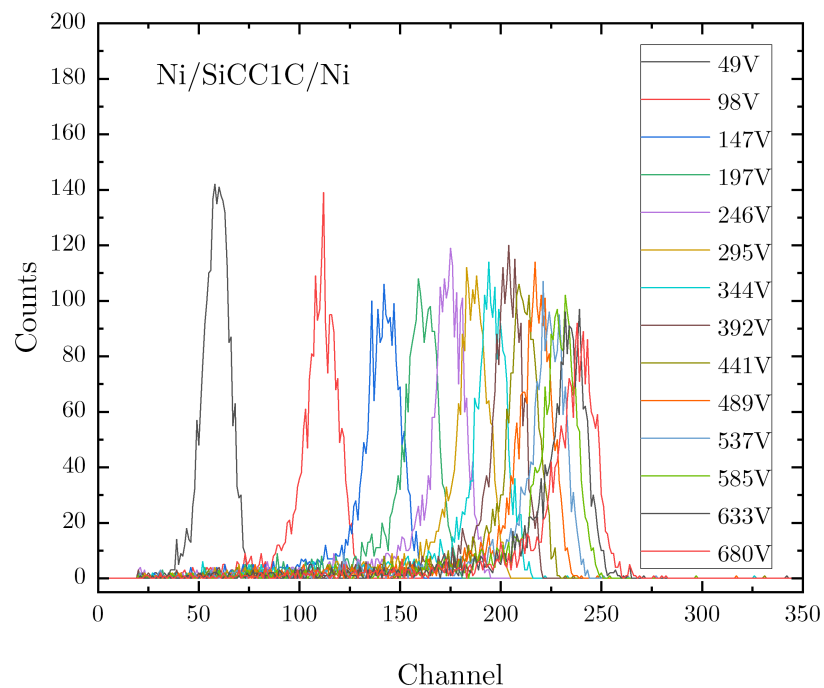


Obrázek 3.15: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1\$A s Au/SiC/Au kontaktem.

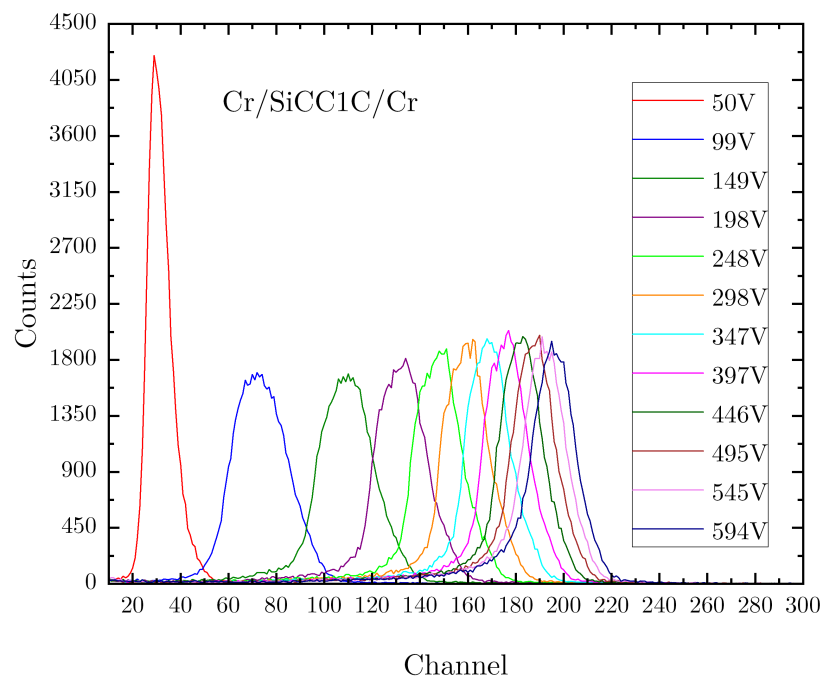




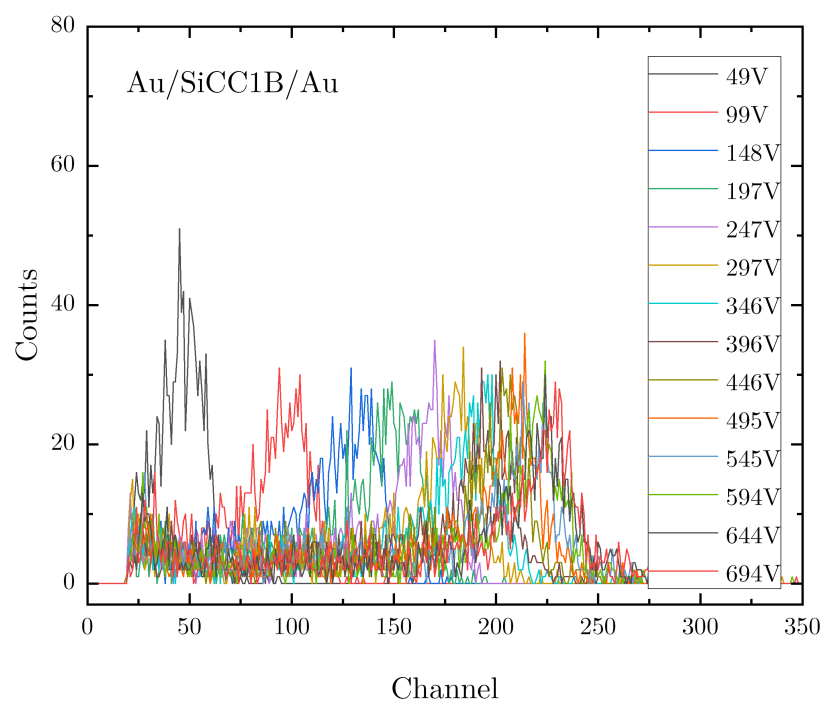
Obrázek 3.16: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1E s AuCr/SiC/CrAu kontaktem.



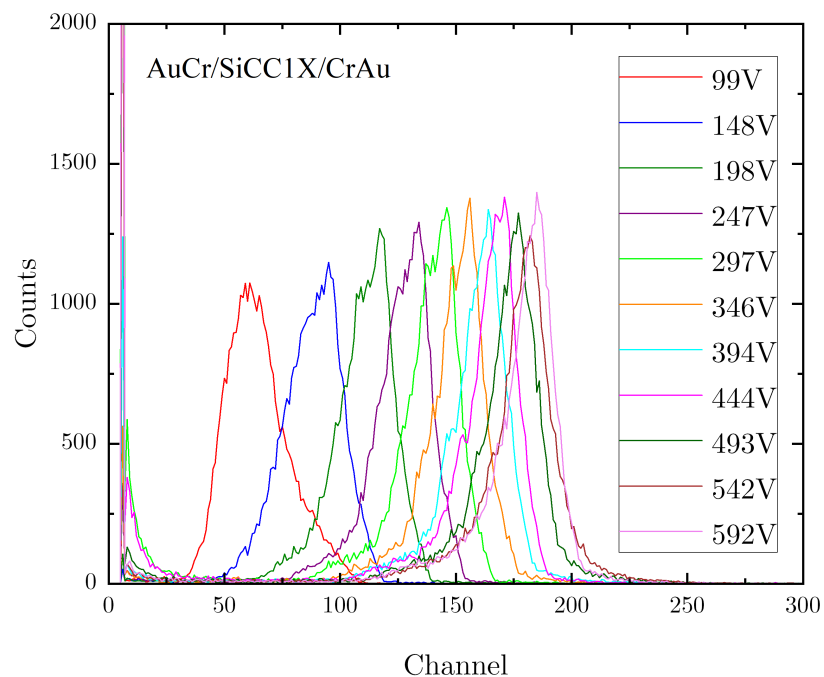
Obrázek 3.17: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1C s Ni/SiC/Ni kontaktem.



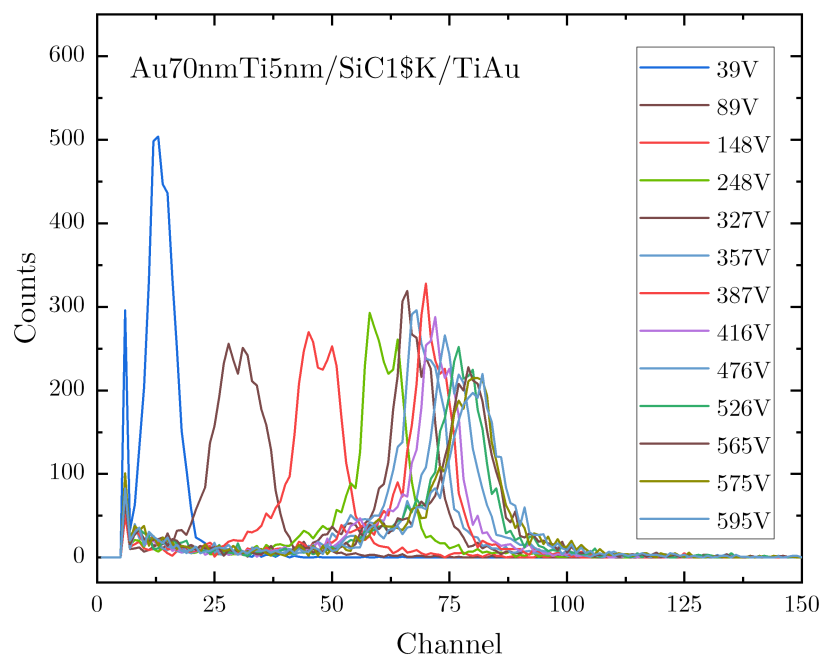
Obrázek 3.18: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1C s Cr/SiC/Cr kontaktem.



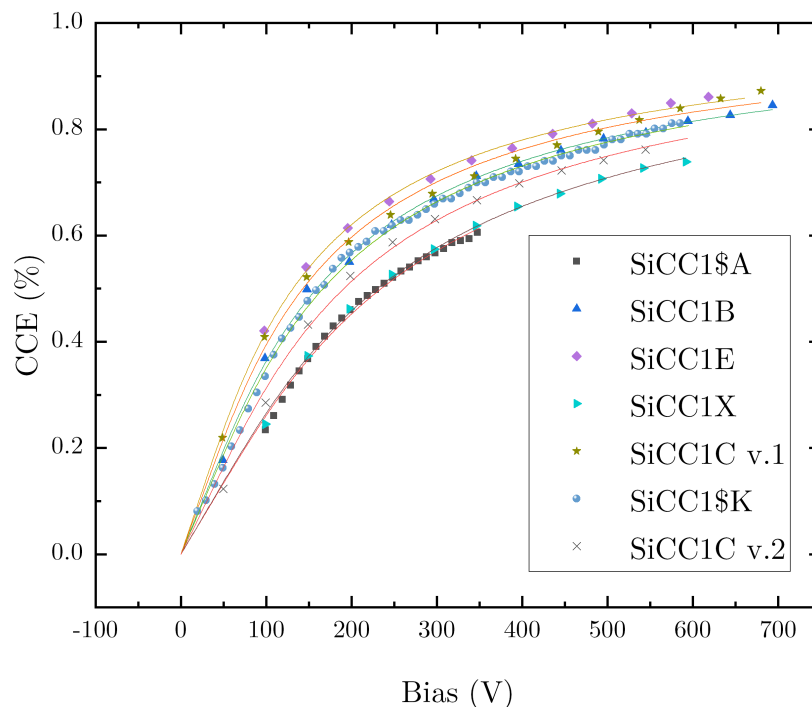
Obrázek 3.19: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1B s Au/SiC/Au kontaktem.



Obrázek 3.20: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1X s AuCr/SiC/CrAu kontaktem.



Obrázek 3.21: Spektrum  $\alpha$ -zářiče  $Am^{241}$  pro SiCC1\$K s AuTi/SiC/TiAu kontaktem.



Obrázek 3.22: Závislost efektivity sběru náboje na přiloženém napětí. Křivky představují fity jednočásticovou Hechtovou relací.

### 3.6 Měření tranzientních proudů indukovaných laserem L-TCT

Měření L-TCT je popsáno v kapitole 2.2.4. Proudové waveformy byly změřeny pouze v konfiguraci pro měření elektronů, protože pro díry nebyl získán žádný signál. Vzorek se nacházel v elektricky izolovaném a zatemněném měřicím boxu, kde byla osvětlena pouze malá centrální oblast kontaktu (o průměru cca  $3 \text{ mm}^2$ ). Při měření byla zjištěna rychlá časová degradace proudové waveformy při přiložení konstantního stejnosměrného napětí vlivem formování prostorového náboje uvnitř detektoru. Proto se dále měření provádělo s přiloženým pulzním napětím [31][32], kde se využila časová korelace napěťového a optického pulzu. Bylo použito zpoždění laserového pulsu  $80 \mu\text{s}$ , protože bylo zjištěno, že při tomto zpoždění ještě nedochází k formování prostorového náboje uvnitř vzorku. Napěťové závislosti proudových waveform měřených v pulzním režimu L-TCT pro vzorky s různými kontakty jsou znázorněny na obrázcích 3.23 - 3.25. Sebraný náboj pro jednotlivá napětí získáme časovou integrací proudové waveformy.

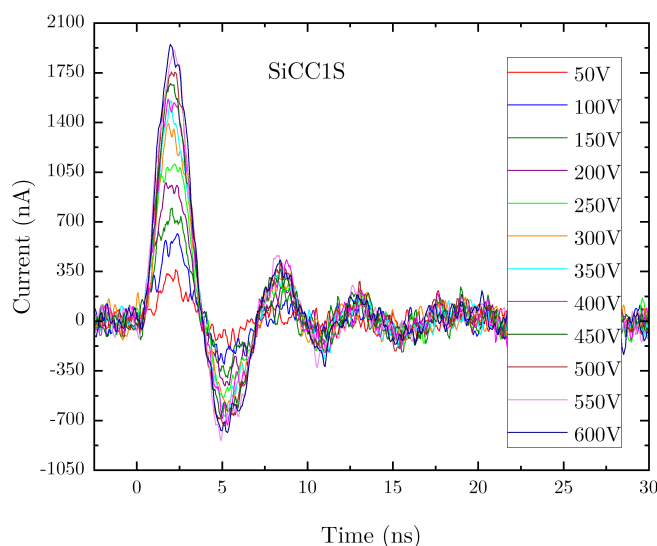
Z obrázků je vidět, že jednotlivé změřené waveformy v závislosti na přiloženém napětí mají charakter tlumených kmitů, které se ve směru časové osy nemění (mají stále stejný uzel), pouze se mění jejich amplituda. Toto anomální chování je způsobeno velmi krátkou dobou života nosičů ( $\tau \sim 1 \text{ ns}$ ), kdy ve waveformě převládá vliv tlumeného kmitání RLC obvodu z připojené elektroniky. Proto z napěťové závislosti nelze vyhodnotit žádné transportní vlastnosti (není vidět transit time) jako driftovou pohyblivost nebo tvar vnitřního elektrického pole. Můžeme však předpokládat, že zvyšování amplitudy v závislosti na přiloženém napětí je způsobeno množstvím sebraného náboje. Proto sebraný náboj pro jednotlivá napětí

můžeme získáme časovou integrací proudové waveformy.

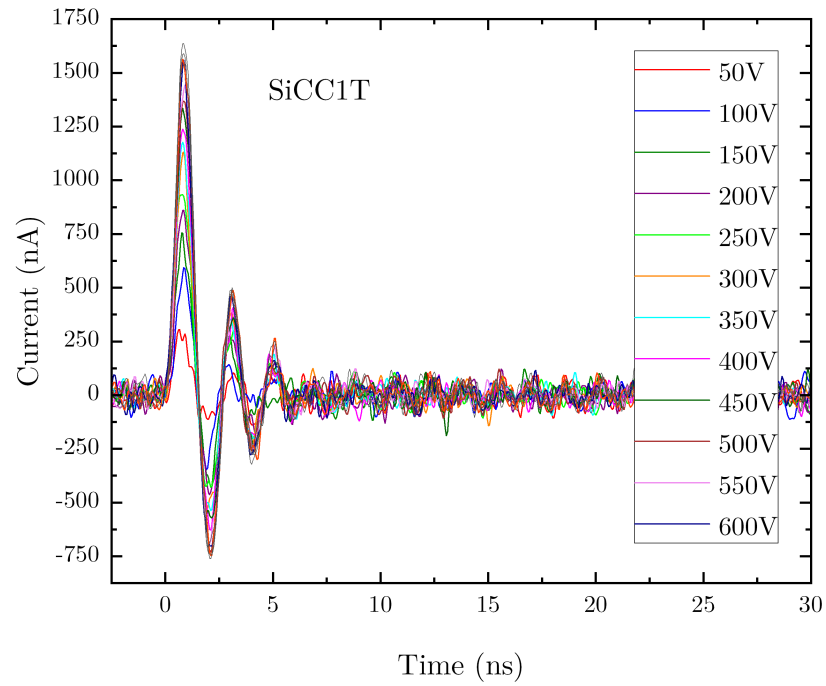
Na obrázku 3.26 je zobrazena napěťová závislost účinnosti sběru náboje pro prezentované detektory, která byla získána podle vztahu 2.8. Tyto závislosti jsou aproximované jednočásticovou Hechtovou relací pro elektrony. Shrnutí výsledků je uvedeno v tabulce 3.5. Bylo zjištěno, že hodnota součinu pohyblivosti a doby života se pro měřené vzorky neliší od hodnot získaných z alfa spektroskopie.

Vzorek	$\mu\tau, cm^2/V$	Kontakt
SiCC1T	2,78E-6	Ni
SiCC1S	2,39E-6	Au
SiCC1X	4,33E-6	CrAu

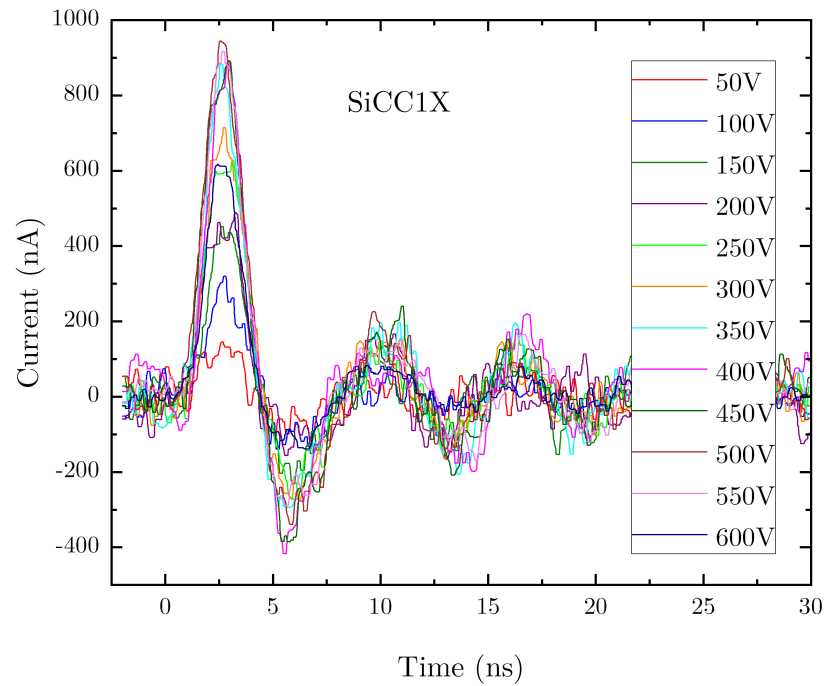
Tabulka 3.5: Hodnoty  $\mu\tau$  pro vzorky SiC s různými kontakty vyhodnocené z pulzního L-TCT měření.



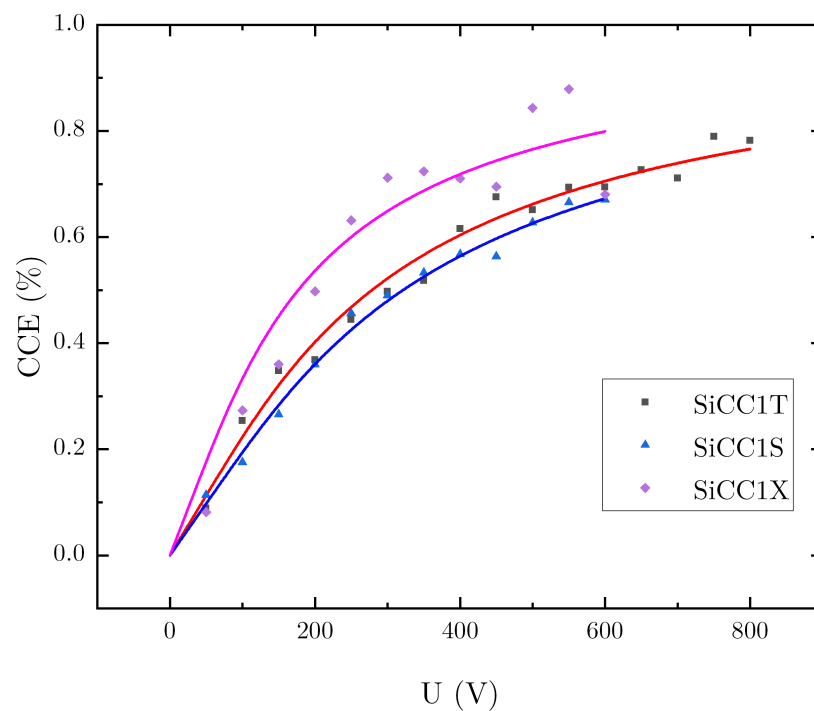
Obrázek 3.23: Napěťová závislost elektronových proudových waveform měřená v pulsním režimu L-TCT na SiCC1S vzorku s Au kontakty.



Obrázek 3.24: Napěťová závislost elektronových proudových waveforem měřená v pulsním režimu L-TCT na SiCC1T vzorku s Ni kontakty.



Obrázek 3.25: Napěťová závislost elektronových proudových waveforem měřená v pulsním režimu L-TCT na SiCC1X vzorku s CrAu kontakty.



Obrázek 3.26: Závislost efektivity sběru náboje na přiloženém napětí. Křivky představují fit pomocí jednočásticové Hechtovy relace.

# Shrnutí a závěr

Cílem této práce bylo porovnání elektrických, optických a spektroskopických vlastností objemových substrátů (waferů) monokrystalického karbidu křemíku, získaných od různých světových dodavatelů. Dále bylo cílem zvládnutí přípravy elektrických kontaktů vhodných pro přípravu kvalitních radiačních detektorů na bázi SiC. Na dodaných substrátech byla provedena chemická analýza metodou GDMS. Bylo zjištěno, že materiál of firmy Cree obsahuje nejméně nečistot, a že wafer od firmy II-VI obsahuje výrazné dopování vanadem.

Pomocí konfokálního Ramanového mikroskopu byla provedená identifikace typu polytypu dodaných waferů. Bylo zjištěno, že typ polytypu odpovídá deklarované hodnotě od výrobce. Pouze u waferu SiC TW1 získaného z Tajwanské university bylo zjištěno, že větší jeho část odpovídá deklarovanému polytypu 4H, ale na okraji waferu byla potvrzena i přítomnost polytypů 6H, 15R a 45R. Byla také otestována publikovaná metoda [22] identifikace stran Si a C v SiC pomocí měření Ramanových spekter podle intenzit FLA módu  $205\text{ cm}^{-1}$  a  $197\text{ cm}^{-1}$ . Získané výsledky ukázaly, že tato metoda je nevěrohodná a nelze jí proto doporučit.

Pro testování vlastností elektrických kontaktů bylo připraveno více než 40 vzorků s různými kovovými kontakty. Pro jednotlivé vzorky byla testována adheze metodou lepicí pásky a bylo zjištěno, že kombinace Cr-Au, Ni-Au a Ti-Au prokazuje nejlepší výsledky a vysokou odolnost při opakovatelných testech. Při měření V-A charakteristik bylo zjištěno, že dodané wafery jsou plošně nehomogenní a vliv jednotlivých kontaktů je menší než vliv kvality samotného vzorku. Přesto lze říci, že Ni a Ti-Au kontakty vytvářejí nejnižší Schottkyho bariéru. Byla také provedena na dodaných vzorcích spektroskopická měření s použitím alfa zářiče. Bylo zjištěno, že 4H-SiC a 6H-SiC vzorky od výrobce II-VI nejsou schopny detekovat alfa záření pravděpodobně vlivem přítomnosti rekombinační hladiny tvořené vanadem a vzorky 4H-SiC od firmy Norstel detekovali záření alfa velmi špatně (aproximace Hechtovy relace nekonverguje se závislostí efektivity sebraného náboje). Pouze vzorky of firmy Cree vykazovali uspokojivé detekční vlastnosti. Ze spektroskopických měření těchto vzorků byl vyhodnocen součin doby života a pohyblivosti nosičů  $\mu\tau$  pro různé kontakty. Ukázalo se, že tento součin se relativně hodně liší vzorek od vzorku. Nejvyšší hodnota  $\mu\tau = 1,2 \cdot 10^5\text{ cm}^2/V$  byla zjištěna u vzorku s Cr-Au kontakty. Proto byly na dvou vzorcích připraveny po sobě dva různé kontakty. Bylo zjištěno že získaný součin  $\mu\tau$  se v rámci chyby měření neliší. Tento výsledek vede opět k závěru, že plošná homogenita dodaných waferů nebyla dobrá a spíše záleží na kvalitě vzorku než zvolené technologii přípravy kontaktu. Získaná hodnota součinu  $\mu\tau$  byla ověřována pomocí měření metodou L-TCT. Bylo zjištěno že hodnoty získané z alfa spektroskopie jsou o cca 20% vyšší než hodnoty získané pomocí metody L-TCT. Tato odlišnost je pravděpodobně propojená s tím, že v L-TCT metodě bylo použité pulzní měření, při kterém se nestíhá vytvořit prostorový náboj, jak při DC měření alfa spekter. Přítomnost prostorového náboje byla také potvrzena pomocí zkoumání časových relaxací proudu po přiložení DC napětí. V rámci dalšího výzkumu by bylo užitečné provést hlubší analýzu volt-ampérových charakteristik a navrhnout model popisující pozorované nelinearity v proudu a provést žíhání vzorků[33] s kontakty v různých plynech pro dosažení lepší stability vyrobených kontaktů.



# Seznam použité literatury

- [1] G. Rius and P. Godignon. *Epitaxial Graphene on Silicon Carbide: Modeling, Characterization, and Applications*. Jenny Stanford Publishing, 2018.
- [2] N. Wright and A. Horsfall. SiC sensors: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40:6345, 10 2007.
- [3] W. van Haeringen, P. A. Bobbert, and W. H. Backes. On the Band Gap Variation in SiC Polytypes. *phys. stat. sol. (b)*, 202(1):63–79, 1997.
- [4] G.L. Harris. *Properties of Silicon Carbide*. EMIS datareviews series. INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995.
- [5] M. Shur, S. L. Rumyantsev, and M. E. Levinshtein. *SiC Materials and Devices*. World Scientific, 2006.
- [6] Muthu B. J. and G. A. Robert. *SiC Materials and Processing Technology*, pages 33–95. Springer New York, New York, NY, 2011.
- [7] V.A. Salmatov. Point defects in silicon carbide as a promising basis for spectroscopy of single defects with controlled quantum states at room-temperature. *Solid state physics*, 2015.
- [8] T. Kobayashi, K. Harada, Y. Kumagai, F. Oba, and Y. Matsushita. Native point defects and carbon clusters in 4H-SiC: A hybrid functional study. *Journal of Applied Physics*, 125(12):125701, mar 2019.
- [9] A.A. Lebedev. Deep level centers in silicon carbide. *Physics and technology of semiconductors*, 1999.
- [10] N.I. Kuznetsov and A.S. Zubrilov. Deep centers and electroluminescence in 4H-SiC diodes with a p-type base region. *Materials Science and Engineering: B*, 29(1-3):181–184, jan 1995.
- [11] S.M. Sze and K. Ng Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2006.
- [12] D. A. Long. *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Wiley, 2002.
- [13] J. Kunc, M. Rejhon, and P. Hlídaek. Hydrogen intercalation of epitaxial graphene and buffer layer probed by mid-infrared absorption and Raman spectroscopy. *AIP Advances*, 8(4):045015, 2018.
- [14] S. Nakashima and H. Harima. Raman investigation of SiC polytypes. *physica status solidi (a)*, 162(1):39–64, 1997.
- [15] L. Shenghuang, C. Zhiming, L. Lianbi, and Y. Chen. Effect of impurities on the Raman scattering of 6H-SiC crystals. *Materials Research*, 15(6):833–836, sep 2012.

- [16] M. Brynza, E. Belas, P. Praus, J. Pipek, and R. Grill. Electrical and spectroscopic properties of sic detectors. In *2019 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, pages 1–3, Oct 2019.
- [17] Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, U.S.A. *Model 6514 System Electrometer Instruction Manual*, 6514-901-01. edition, May 2003.
- [18] M. Rejhon, J. Franc, V. Dědič, J. Pekárek, U. N. Roy, R. Grill, and R. B. James. Influence of deep levels on the electrical transport properties of CdZnTeSe detectors. *Journal of Applied Physics*, 124(23):235702, dec 2018.
- [19] G. F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley and Sons Inc, 2010.
- [20] Š. Uxa, E. Belas, R. Grill, P. Praus, and R. B. James. Determination of Electric-Field Profile in CdTe and CdZnTe Detectors Using Transient-Current Technique. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59(5):2402–2408, Oct 2012.
- [21] H. Hiroshi, S. Nakashima, and U. Uemura. Raman scattering from anisotropic LO-phonon–plasmon–coupled mode inn-type 4H– and 6H–SiC. *Journal of Applied Physics*, 78(3):1996–2005, aug 1995.
- [22] Y. C. Tseng. Using visible laser-based Raman spectroscopy to identify the surface polarity of silicon carbide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(32):18228–18234, aug 2016.
- [23] J. Schneider and K. Maier. Point defects in silicon carbide. *Physica B: Condensed Matter*, 185(1-4):199–206, apr 1993.
- [24] M. Y. Zaman, D. Perrone, S. Ferrero, L. Scaltrito, and M. Naretto. Evaluation of correct value of richardsons constant by analyzing the electrical behavior of three different diodes at different temperatures. *Materials Science Forum*, 711:174–178, jan 2012.
- [25] W. J. Choyke and Lyle Patrick. Luminescence of donor-acceptor pairs in cubic SiC. *Physical Review B*, 2(12):4959–4965, dec 1970.
- [26] P. G. Neudeck and J. A. Powell. Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers. *IEEE Electron Device Letters*, 15(2):63–65, Feb 1994.
- [27] Z. Ouenoughi, C. Strenger, F. Bourouba, V. Haeublein, H. Ryssel, and L. Frey. Conduction mechanisms in thermal nitride and dry gate oxides grown on 4H-SiC. *Microelectronics Reliability*, 53(12):1841–1847, dec 2013.
- [28] R. W. Smith and A. Rose. Space-charge-limited currents in single crystals of cadmium sulfide. *Physical Review*, 97(6):1531–1537, mar 1955.
- [29] S.A. Reshanov. Effect of an intermediate graphite layer on the electronic properties of metal/SiC contacts. *physica status solidi (b)*, 245(7):1369–1377, jul 2008.

- [30] A. Rose. Space-charge-limited currents in solids. *Physical Review*, 97(6):1538–1544, mar 1955.
- [31] P. Praus, E. Belas, J. Bok, R. Grill, and J. Pekarek. Laser Induced Transient Current Pulse Shape Formation in (CdZn)Te Detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 63(1):246–251, feb 2016.
- [32] K. Suzuki, T. Sawada, K. Imai, and S. Seto. Time-of-Flight Measurements on Schottky CdTe Detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59(4):1522–1525, aug 2012.
- [33] F. Roccaforte. Ohmic contacts to SiC. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, 15(04):781–820, dec 2005.

# Seznam obrázků

1.1	Základní stavební bloky krystalů SiC. . . . .	3
1.2	SiC dvojvrstvá. . . . .	4
1.3	Schematické znázornění standardního PVT reaktoru. . . . .	6
1.4	a) Transmisní optická mikrofotografie kolmého řezu krystalu SiC; b) Schéma supersroubové dislokace . . . . .	8
1.5	Struktury neutrálních intersticiálů Si a C v $k$ - a $h$ - místech. . .	9
1.6	Pásové energetické schéma na hranici kov - vakuum. . . . .	11
1.7	Pásový diagram kontaktu kov - polovodič. . . . .	13
1.8	Rovnovážený pásový diagram kontaktu kov - polovodič. . . . .	14
1.9	Energetické pásové schéma kontaktu kov - polovodič při přiložení vnějšího napětí $U$ v přímém směru. . . . .	16
1.10	Závislost potenciální energie elektronu na vzdálenosti od bariéry kov - polovodič. . . . .	17
1.11	Virtuální přechody elektronů odpovídající Stokesovým procesům a anti-Stokesovým procesům. . . . .	19
2.1	Schéma řezání waferu. a) Schematická ukázka jednotlivých vzorků, b) poloha fazety relativně k poloze stran. . . . .	21
2.2	Snímek vzorků po procesu napařování kovového kontaktu. Vzorky jsou přilepeny na podložkách. . . . .	22
2.3	Disperze fononu pro různé polytypy SiC. . . . .	23
2.4	WITec Alpha 300RSA konfokální Ramanuv mikroskop. . . . .	24
2.5	Ramanova spektra měřená pomocí kvazi-zpětné rozptylové geome- trie. . . . .	24
2.6	Schéma měření volt-ampérových charakteristik. . . . .	25
2.7	Struktura Guard Ring. . . . .	26
2.8	Schematické znázornění měření V-A charakteristik. . . . .	28
2.9	Časový průběh proudu s napěťovým krokem 1V. . . . .	28
2.10	Schéma aparatury na měření radiačních spekter. . . . .	29
2.11	Schéma aparatury na L-TCT měření. . . . .	30
3.1	Spektra 4H-SiC od firmy Cree. . . . .	32
3.2	Spektra 4H-SiC od firmy Norstel. . . . .	32
3.3	Schematické znázornění zkoumaného waferu TW1. . . . .	33
3.4	Ramanova spektra pro různé pozice na waferu TW1. . . . .	34
3.5	Ramanova spectra pro FTA módy změřené v pozicích 1-4; a) Wafer od firmy Cree, b) wafer od firmy Norstel. . . . .	35
3.6	Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1D s Ni/SiC/Ni kon- taktem. . . . .	37
3.7	Normovaná volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1D z ob- rázku 3.6. Červená přímka představuje fit podle vztahu 2.4. . . . .	37
3.8	Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1E s AuCr/SiC/CrAu kontaktem. . . . .	38
3.9	Normovaná volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1E z ob- rázku 3.8. Červená přímka představuje fit podle vztahu 2.4. . . . .	38

3.10	Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1X s Au-Cr/SiC/Cr-Au kontaktem. . . . .	39
3.11	Normovaná volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1X z obrázku 3.10. . . . .	40
3.12	Volt-ampérová charakteristika vzorku SiCC1GR3 s Ti 5nm Au 20nm kontakty a strukturou GR. . . . .	41
3.13	Časový vývoj proudu vzorku SiCC1S s Au/SiC/Au kontaktem po skokové změně napětí. . . . .	42
3.14	Časový vývoj proudu vzorku SiCC1X s Au-Cr/SiC/Cr-Au kontaktem po skokové změně napětí. . . . .	42
3.15	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1\$A s Au/SiC/Au kontaktem. . . . .	44
3.16	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1E s AuCr/SiC/CrAu kontaktem. . . . .	45
3.17	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1C s Ni/SiC/Ni kontaktem. . . . .	45
3.18	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1C s Cr/SiC/Cr kontaktem. . . . .	46
3.19	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1B s Au/SiC/Au kontaktem. . . . .	46
3.20	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1X s AuCr/SiC/CrAu kontaktem. . . . .	47
3.21	Spektrum $\alpha$ -zářiče $Am^{241}$ pro SiCC1\$K s AuTi/SiC/TiAu kontaktem. . . . .	47
3.22	Závislost efektivity sběru náboje na přiloženém napětí. Křivky představují fity jednočásticovou Hechtovou relaci. . . . .	48
3.23	Napěťová závislost elektronových proudových waveforem měřená v pulsním režimu L-TCT na SiCC1S vzorku s Au kontakty. . . . .	49
3.24	Napěťová závislost elektronových proudových waveforem měřená v pulsním režimu L-TCT na SiCC1T vzorku s Ni kontakty. . . . .	50
3.25	Napěťová závislost elektronových proudových waveforem měřená v pulsním režimu L-TCT na SiCC1X vzorku s CrAu kontakty. . . . .	50
3.26	Závislost efektivity sběru náboje na přiloženém napětí. Křivky představují fit pomocí jednočásticové Hechtovy relace. . . . .	51

# Seznam tabulek

1.1	Polytypy, hexagonalita a mřížkové parametry SiC [1]. . . . .	4
1.2	Vlastnosti významných polytypu SiC v porovnání s jinými polovodičovými materiály. . . . .	5
1.3	Energetické hladiny (v eV) intrinzičských bodových defektů v 4H-SiC [8]. . . . .	9
1.4	Parametry a vlastnosti některých příměsových center v 6H a 4H-SiC [9]. . . . .	10
2.1	Parametry waferů SiC . . . . .	20
3.1	Ramanova frekvence složených módů pro různé polytypy SiC [14].	31
3.2	GDMS analýza vzorků SiC. . . . .	36
3.3	Výška bariéry $\phi_B$ a koncentrace dopování $N_D$ vypočtená z fitu V-A charakteristik. . . . .	40
3.4	Hodnoty $\mu\tau$ pro vzorky SiC. . . . .	44
3.5	Hodnoty $\mu\tau$ pro vzorky SiC s různými kontakty kontakty vyhodnocené z pulzního L-TCT měření. . . . .	49

# Seznam použitých zkratek

$Q_{SS}$	Hustota povrchových stavů polovodiče
$E_i$	Ionizační energie
$\chi$	Afinita polovodiče
$\delta$	Tloušťka přechodové vrstvy mezi kovem a polovodičem
$\Delta\phi$	Snížení Schottkyho bariéry
$\mathcal{E}$	Vnější elektrické pole
$\mathcal{E}_V$	Vnitřní elektrické pole
$\mathcal{V}_R$	Rychlost termoelektronové rekombinace
$\mu_e, \mu_h$	Elektronová a děrová pohyblivost
$\phi_0$	Energetická hladina na povrchu polovodiče
$\psi_S$	Povrchový potenciál
$\varepsilon$	Permitivita
$\varepsilon_0$	Permitivita vakua
$A^*$	Richardsonova konstanta
$A^{**}$	Efektivní Richardsonova konstanta
$D_n$	Difúzní koeficient
$e\phi_B$	Schottkyho bariéra
$e\phi_M$	Výstupní práce kovu
$E_c$	Vodivostní pás
$E_g$	Šířka zakázaného pásu energií
$E_P$	Průrazové pole
$E_v$	Valenční pás
$E_{FM}$	Fermiho hladina v kovu
$E_{FS}$	Fermiho hladina v polovodiči
$eV$	Elektronvolt
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$m^*$	Efektivní hmotnost nosiče

$n$	Index lomu
$N_A$	Koncentrace akceptoru
$N_c$	Koncentrace kubických pozic
$N_D$	Koncentrace donorů
$N_h$	Koncentrace hexagonálních pozic
$Q_M$	Hustota povrchového náboje kovu
$Si_i, Si_C$	intersticiál Si a C
$V_D$	Difúzní potenciál
$V_{Si}, V_C$	vakance Si a C
$w$	Šířka OPN
$v_{D,e}^s$	Saturovaná driftová rychlost elektronu
(e-h) par	elektron-děrový par
AFM	Atomic Force Microscopy
AVČR	Akademie věd České republiky
BBO	Barium borate
CCE	Charge Collection Efficiency
CF-PVT	Continuous Feed Physical Vapor Transport
CMP	Chemical mechanical polish
CVD	Chemical vapor deposition
DLTS	Deep-level transient spectroscopy
FTA	Folded transverse acoustic mode
FTO	Folded transverse optic mode
FWHM	Full Width at Half Maximum
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
GR	Guard ring
HPSI	High purity semi insulating
HT-CVD	High Temperature Chemical Vapor Deposition
L-TCT	Laser-Induced Transient Current Technique
LA	Longitudinal acoustic mode



LO	Longitudinal optic mode
LOPC	Longitudinal optical phonon–plasmon coupled mode
MCA	Multi Channel Analyzer
MPD	Micro pipe density
OPN	Oblast prostorového náboje
PL	Photo luminescence
ppba	particles per billion atomic
PVT	Physical Vapor Transport
SNOM	Near Field Scanning Optical Microscopy
TA	Transverse acoustic mode
TO	Transverse optic mode
V-A	Volt-ampérová charakteristika
VPG	Vapor Phase Growth
XRD	X-ray Powder Diffraction
ČNU	Černovická národní univerzita