



Einfluß von Druck- und Temperaturverlauf auf das Ankeimverhalten bei der SiC-Kristallzüchtung

Diplomarbeit

von

Matthias Bickermann

angefertigt am Institut für Werkstoffwissenschaften
– Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik –
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Juni 1998

Betreuer: Prof. Dr. A. Winnacker
Dr.-Ing. D. Hofmann
Dipl.-Ing. E. Schmitt



Inhaltsverzeichnis

0. Zusammenfassung.....	3
1. Einleitung	4
1.1 Bedeutung von SiC als Halbleiter bzw. als Substrat	4
1.2 Herstellungsverfahren für SiC-Einkristalle	5
1.3 Motivation	7
2. Allgemeine Grundlagen.....	8
2.1 Züchtung von SiC aus der Gasphase	
2.1.1 - Stofftransport und Diffusion	8
2.1.2 - Abschätzung der Wachstumsgeschwindigkeit	9
2.2 Struktur und Polytypie von SiC	
2.2.1 - Kristallstruktur	11
2.2.2 - Polytypie und Kristallmodifikationen	12
2.2.3 - Theorien zur Entstehung von Kristallmodifikationen	14
2.3 Beobachtungen zum Kristallwachstum von SiC in der Literatur	
2.3.1 - Beobachtungen zur Morphologie	15
2.3.2 - Beobachtungen zum Dotierstoffeinbau	16
2.3.3 - Beobachtungen zum Auftreten von Kristallmodifikationen	17
2.4 Defektbildung in SiC	
2.4.1 - Mikro- und Makroröhren	19
2.4.2 - Planare Defekte	21
2.4.3 - Fremdphasen	21
2.4.4 - Rekristallisation und Tempervorgänge	22
3. Experimente.....	24
3.1 Der Versuchsaufbau	24
3.2 Die Probenpräparation	25
3.3 Der Züchtungsprozeß	28
3.4 Diskussion der Versuchsbedingungen	29
3.5 Kristallcharakterisierung	31
3.6 Auswertung der experimentellen Daten	33

4. Auswertung und Ergebnisse	35
4.1 Versuchsreihe A: Kristallwachstum bei verschiedenen Züchtungsdrucken	
4.1.1 - Experimentelle Daten	35
4.1.2 - Beobachtungen zum Ankeimverhalten	37
4.1.3 - Beobachtungen zum Kristallwachstum	37
4.1.4 - Bestimmung der Defektdichte durch Mikroröhren-Mapping	38
4.1.5 - Beobachtungen zur Defektbildung	39
4.2 Versuchsreihen B und C: Anfangswachstum bei verschiedenen Abpumpraten sowie Kristallmodifikationen und Polaritäten des Keims	
4.2.1 - Versuchsreihe B: Anfangswachstum auf 6H-Keimen	40
4.2.2 - Versuchsreihe C: Anfangswachstum auf 4H-Keimen	43
4.2.3 - Beobachtungen zum Ankeimverhalten	46
4.2.4 - Beobachtungen zum Kristallwachstum	47
4.2.5 - Bestimmung der Defektdichte durch Mikroröhren-Mapping	48
4.2.6 - Beobachtungen zur Defektbildung	49
4.3 Versuchsreihe D: Kristallwachstum bei verschiedenen Züchtungstemperaturen	
4.3.1 - Experimentelle Daten	51
4.3.2 - Beobachtungen zum Kristallwachstum	54
4.3.3 - Beobachtungen zur Defektbildung	54
4.4 Morphologie der Kristalloberflächen	
4.4.1 - Wachstum auf der Kohlenstoffseite	55
4.4.2 - Wachstum auf der Siliziumseite	56
5. Diskussion	58
5.1 Wachstumsgeschwindigkeiten	
5.1.1 - Abhängigkeit vom Züchtungsdruck (Versuchsreihe A)	58
5.1.2 - Abhängigkeit von der Abpumprate (Versuchsreihen B und C)	59
5.1.3 - Abhängigkeit von der Züchtungstemperatur (Versuchsreihe D)	61
5.2 Defektbildung und -charakterisierung	62
5.3 Das Auftreten bestimmter Kristallmodifikationen	66
5.4 Morphologie der Kristalloberfläche	68
5.5 Dotierstoffeinsatz	69
6. Ausblick	70
Literaturverzeichnis	72
Anhang	
A.1 Bilder von Kristallen, Längsschnitten und Wafern	A-1
A.2 Bilder von Defekten	A-4
A.3 Bilder der Kristalloberfläche	A-9
A.4 Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren	A-13

0. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, durch die systematische Durchführung und Charakterisierung von Kristallzüchtungsversuchen, einen Beitrag zur Verbesserung des Modified-Lely-Züchtungsverfahrens zur Herstellung von Siliziumkarbid-Einkristallen zu leisten. Der Schwerpunkt der Arbeit soll dabei auf das Wachstum zu Züchtungsbeginn (Ankeimphase) gelegt werden. Dazu werden in einer widerstandsbeheizten Hochtemperatur-Züchtungsanlage mehrere stickstoffdotierte Kristalle bei unterschiedlichen Züchtungsparametern gezüchtet. Die Auswirkungen unterschiedlicher Züchtungsdrucke, Abpumpraten und Temperaturen auf das Kristallwachstum werden untersucht. Zusätzlich werden Keimkristalle unterschiedlicher Modifikation und Polarität eingesetzt, um den Effekt der Keimqualität und -struktur auf das Kristallwachstum zu berücksichtigen. Schließlich wird auch die Züchtungszeit variiert, um das Kristallwachstum während einer längeren Züchtungsdauer zu studieren.

Auf diese Weise werden insgesamt 15 SiC-Einkristalle hergestellt, die sich in vier Versuchsreihen gliedern lassen. Die Untersuchung und Charakterisierung der Kristalloberflächen und der angefertigten Längsschnitte erfolgt im optischen Mikroskop. Die Wachstumsgeschwindigkeit, das Auftreten und die Verteilung der Modifikationen im Kristall sowie die Bildung von Defekten in Keim und Kristall werden ausführlich qualitativ und quantitativ untersucht. C(U)-Messungen an angefertigten Wafern zur Bestimmung der Nettodotierung sowie Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen zur eindeutigen Identifikation der auftretenden Modifikationen ergänzen dabei die optische Charakterisierung.

Die Versuche zeigen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt und mit steigendem Züchtungsdruck geringer wird. Eine Abhängigkeit von der vorgegebenen Modifikation und Polarität des Keimes kann nicht beobachtet werden. Das Ansteigen der Kristallhöhe bei einer Zunahme der Abpumpkonstante kann auf ein lineares Wachstum in der Anfangsphase der Züchtung zurückgeführt werden. Hier zeigt sich jedoch eine Abhängigkeit von den Prozeßbedingungen und der Keimvorgabe.

Die Ursachen für das Auftreten und die Dichte unterschiedlicher Defekte in SiC-Einkristallen können in den meisten Fällen auf bestimmte Prozeßbedingungen und Züchtungsparameter reduziert werden. Die unterschiedliche Charakteristik der einzelnen Kristalle kann so in allgemeinere Aussagen überführt werden. Auch die Auswirkung des Anfangswachstums auf die Defektstruktur des Kristalls wird erörtert. Es zeigt sich, daß auf diese Weise auch allgemeine Aussagen über das Auftreten bestimmter Kristallmodifikationen getroffen werden können. Die Diskussion der Oberflächenmorphologie und des Dotierstoffeinkbaus kann dabei zu einem besseren Verständnis der bei der Züchtung auftretenden thermodynamischen und kinetischen Prozesse beitragen.

Die Arbeit endet mit einem Ausblick, der die Ergebnisse nochmals beleuchtet und in einen größeren Zusammenhang stellen soll.

1. Einleitung

1.1 Die Bedeutung von SiC als Halbleiter und Substrat

Siliziumkarbid (chemische Formel: SiC) ist ein Halbleitermaterial, das in den letzten Jahren bei Forschung und Industrie massives Interesse hervorgerufen hat. Grund dafür sind die für die Anwendung in der Halbleiterelektronik herausragenden physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften. Die extrem hohe Härte des Materials (Mohs'sche Härte 9,4), verbunden mit einer exzellenten chemischen und thermischen Stabilität [TAI77], lassen den Betrieb in Einsatzgebieten zu, die der Halbleitertechnik bis jetzt verschlossen geblieben sind. Siliziumkarbid ist als Halbleiter dauerhaft bei 600 °C einsetzbar [CHE97] und arbeitet auch in aggressiver chemischer oder radioaktiver Umgebung stabil.

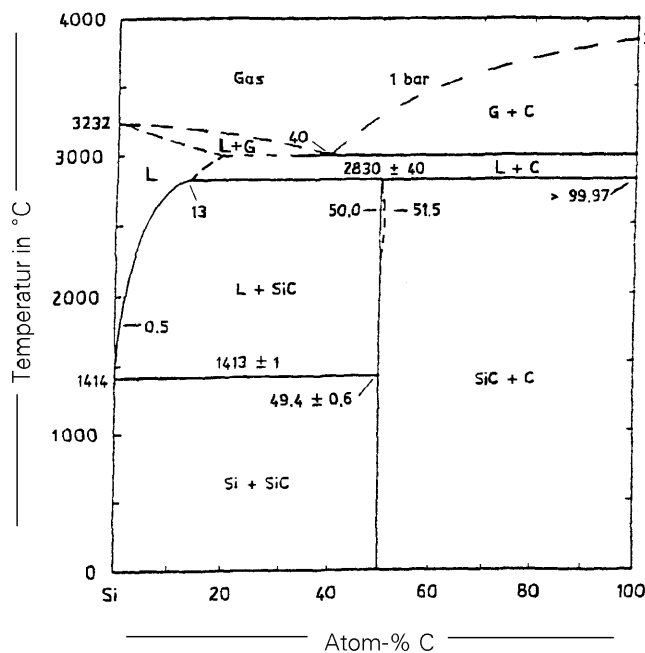


Abb. 1.1: Das binäre Phasendiagramm Silizium-Kohlenstoff nach [KLE93]. Das Diagramm ist für Temperaturen oberhalb 2000 °C umstritten und wird in Details unterschiedlich dargestellt.

Das Phasendiagramm (siehe Abb. 1.1) zeigt die außergewöhnliche Temperaturstabilität von SiC. Es ist die einzige binäre Verbindung von Silizium und Kohlenstoff und zersetzt sich inkongruent bei 2830 °C (die Temperaturangaben differieren, siehe auch [TAI77] und [SCA59]). Im für die Herstellung von SiC relevanten Temperaturbereich zwischen 1500 und 2700 °C liegt SiC als Festkörper im Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff (Graphit) und flüssigem Silizium vor. Außer SiC existieren noch metastabile Verbindungen im Phasensystem wie SiC₂, Si₂C etc., die bei der Züchtung von SiC-Kristallen aus der Gasphase eine wichtige Rolle spielen.

Elektrisch gehört SiC zu den Halbleitermaterialien mit großer Bandlücke (2,4 bis 3,4 eV, je nach Kristallmodifikation). Die Durchbruchfeldstärke ist

mit $4 \cdot 10^6$ V/cm außerordentlich hoch, die Sättigungsdriftgeschwindigkeit der Elektronen von $2 \dots 2,5 \cdot 10^7$ cm/s mit derjenigen von GaAs vergleichbar. Diese Werte führen zu einem ausgezeichneten Schaltverhalten von Bauelementen in der Leistungs- und Mikrowellenelektronik, in dem Siliziumkarbid deutliche Vorteile gegenüber Silizium oder Galliumarsenid besitzt; entsprechende MESFET-Bauelemente auf wurden bereits 1994 vorgestellt [HOB94] und seither laufend verbessert [PAL97, BRY97, MOO97].

Ein weiteres Anwendungsgebiet für SiC ist die blaue Optoelektronik. Obwohl alle SiC-Kristallmodifikationen einen indirekten Bandübergang besitzen und daher als blaue Leuchtdioden nur eine äußerst schlechte Effizienz aufweisen, wurde mangels Alternative die Herstellung von SiC-Leuchtdioden und -Photodioden in den achtziger Jahren erprobt [ZIE83]. Heute sind blaue Leuchtdioden und Laser aus Halbleitern mit direkter Bandlücke wie ZnSe und GaN verfügbar, so daß SiC auf diesem Markt keine Rolle mehr spielt. Allerdings hier auf anderem Wege der Durchbruch für einkristallines SiC gelingen, nämlich als Substrat für InGaN/AlGaN-Heterostukturen für blaue Leuchtdioden und Laser [NAK94]. GaN steht als Substratmaterial nicht zur Verfügung, und SiC hat eine geringere Gitterfehlpassung als die weitere Alternative Saphir (Al_2O_3). Ob sich SiC als Substratmaterial durchsetzt, wird vor allem von der kristallographischen Qualität und vom Preis für SiC-Wafer abhängig sein.

1.2 Herstellungsverfahren für SiC-Einkristalle

Obwohl die ausgezeichneten Eigenschaften des Werkstoffs SiC schon lange bekannt sind, zeichnet sich erst heute der Durchbruch als Halbleiter und Substrat ab. Ein Grund dafür ist die Verfügbarkeit von einkristallinen Scheiben (sog. Wafern) für die Halbleiterindustrie, die erst in den letzten Jahren durch die stetige Verbesserung der Züchtungsverfahren gegeben ist.

Siliziumkarbid, 1830 durch J.J. Berzelius entdeckt, kommt in der Natur nur in Meteoritengestein (sog. *Moissanite*) vor. An einen Mineralabbau ist daher nicht zu denken. E.G. Acheson entwickelte und patentierte 1893 als Erster einen großtechnischen Herstellungsprozeß für Siliziumkarbid, in dem er Quarzsand und Kohlenstoffpulver an Luftatmosphäre auf über 2000°C erhitze [ACH00]. Die Bildung von SiC erfolgt dabei über die Diffusion durch die Gasphase ohne zusätzliche chemische Reaktion, so daß man von einem physikalischen Gasphasentransport (*physical vapor transport*, PVT) sprechen kann. Bei diesem bis heute praktisch unverändert durchgeführten sog. Acheson-Prozeß entstehen Körner, die sehr gute abrasive Eigenschaften besitzen und daher im industriellen Maßstab als Schleifmittel hergestellt werden.

Ein Zusatz von Tonerde (Aluminium) verbessert die selbstschärfenden Eigenschaften der SiC-Körner, führt aber zusammen mit dem hohen Stickstoffeinbau, der aus der Luftatmosphäre stammt, zu einem hohen Kompensationsgrad des Halbleiters. Somit ist das Pulver – auch als Ausgangsstoff für eine Kristallzüchtung – nicht zu gebrauchen. Einzig Kristallplättchen, die in Hohlräumen (sog. Drusen) des Reaktionsmaterials wachsen, sind bei der Kristallzüchtung als Substrat (Keim) von Bedeutung. Diese Acheson-Keime sind Plättchen mit {0001}-Oberflächen, selten größer als $2,5\text{ cm}^2$, hoch aluminium- und stickstoffdotiert und meist in der Kristallmodifikation 6H gewachsen (siehe unten).

Die mangelnde Reinheit der Acheson-Plättchen veranlaßte 1955 den Mineralogen J.A. Lely, ein Verfahren zur hochreinen Darstellung von SiC-Kristallen zu entwickeln [LEL55]. Diese sog. Lely-Verfahren geht von einem dichten Tiegel aus, in dem aus hochreinen, polykristallinen SiC-Stücken ein Hohlraum geformt wird. In dieser Apparatur, die einer Druse nachgebildet ist, erfolgt dann beim Erhitzen auf 2300 bis 2700°C spontane Keimbildung, und es wachsen {0001}-Plättchen in den Hohlraum im Innern des Tiegels. Die Plättchen haben eine gute Kristallqualität, sind jedoch meist sehr klein (unter 1 cm^2 Kristallfläche). Schließlich ist die Ausbeute an guten Lely-Plättchen durch die spontane Keimbildung sehr gering, was die Kristalle sehr teuer macht.

Das originale Lely-Verfahren zur Züchtung von SiC-Einkristallen wurde von Tairov und Tsvetkov 1978 wesentlich verbessert, indem sie das Verfahren so modifizierten, daß das Kristallwachstum auf einem Keim erfolgt (*seeded sublimation growth*, sog. Modified-Lely-Verfahren [TAI78]). Endlich schien die Zeit angebrochen, größere Volumenkristalle (*bulk crystals*) zu züchten und daraus, analog zu den bekannten Halbleitermaterialien Si und GaAs, Halbleiterscheiben zu fertigen. Leider wurde der Vorteil der kontrollierten Kristallisation mit einer deutlichen Erhöhung der im Kristall auftretenden Defekte erkauft. Auch weitere Verbesserungen des Züchtungsaufbaus von Tairov [TAI81], Ziegler et al. [ZIE83], Barrett et al. [BAR91, BAR93] und schließlich Tairov [TAI95] konnten bis jetzt die Defektdichte nur verringern. Das Auftreten von technisch relevanten Defekten, darunter den sog. Mikroröhren, konnte bisher nicht komplett verhindert werden.

Die Modified-Lely-Methode hat sich in den Labors weitgehend durchgesetzt. Durch die Verwendung dieser Technik sind seit 1987 erstmals SiC-Wafer in genügender Anzahl kommerziell verfügbar (z.B. Firma Cree Inc., Durham, NC, USA). Seitdem steigen die angebotenen SiC-Wafer stetig im Durchmesser und weisen weniger Defekte auf. Gab es 1978 nur Kristalle mit einem Durchmesser von 8 mm [TAI78], so werden heute bereits Wafer mit 50 und 75 mm Durchmesser als Labormuster gezeigt. Die Mikroröhrendichte der Kristalle ist im gleichen Zeitraum von 10^5 cm^{-2} auf 10 cm^{-2} gefallen. Heute sind 4H-Wafer mit 35 mm Durchmesser und ca. 50 Mikroröhren pro cm^2 kommerziell erhältlich [TSV98, ECK98].

Die Tatsache, daß Halbleitereinkristalle über die Gasphasenzüchtung hergestellt werden, mag überraschen. Dies liegt aber vor allem daran, daß „konventionelle“ – also bei anderen Materialien erprobte und genau bekannte – Züchtungsverfahren nicht ohne weiteres auf den Werkstoff SiC übertragbar sind. Das Phasendiagramm von SiC (siehe Abb. 1.1) zeigt einen stark inkongruenten Schmelzpunkt, so daß sich bei technisch realisierbaren Temperaturen und Drücken keine Schmelzzüchtung betreiben läßt.

Als weiteres gleichgewichtsnahes Verfahren bietet sich die Lösungszüchtung an. Üblicherweise wird dabei flüssiges Silizium als Lösungsmittel bei 1800 – 2000 °C verwendet [MMÜ98]. Leider ist die Löslichkeit von Silizium in Kohlenstoff sehr begrenzt (bei 2000 °C nur etwa 1 At.-%), so daß die Wachstumsrate von der Löslichkeit begrenzt wird. Außerdem ist der Dampfdruck über dem Lösungsmittel nur schwer beherrschbar. Eine Alternative besteht hier in der Verwendung von Additiven wie z.B. Scandium, die die Löslichkeit stark heraufsetzen und eine Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen zulassen [YAK96]. Doch die dadurch in den Kristall eingebrachten Verunreinigungen machen ihn für die Verwendung als Halbleiter untauglich. Insgesamt ist die Lösungszüchtung von SiC nicht verbreitet und wird für gewöhnlich nur zur Epitaxie angewendet.

Die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) wird ebenfalls hauptsächlich für die Epitaxie verwendet. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen PVT-Verfahren erfolgt hier die Bildung von SiC über dem Keim durch eine chemische Reaktion in der Gasphase bei 1200 – 1600 °C. Für die Züchtung von Siliziumkarbid werden heute meist Propan und Silan verwendet; Wasserstoff dient als Trägergas [LAR97, MAT98, YOS98], seltener wird Trimethylsilan als alleiniger Ausgangsstoff eingesetzt. Auch wenn in letzter Zeit Versuche unternommen wurden, dicke Schichten mittels CVD abzuscheiden, ist diese Methode für die Herstellung von SiC-Einkristallen noch ohne Bedeutung.

1.3 Motivation

Der Erfolg von Siliziumkarbid als Halbleiterwerkstoff wird wesentlich von der erreichbaren Kristallqualität bestimmt. Dabei können sowohl physikalische als auch technologische Ursachen die Kristallqualität in der Gasphasenzüchtung von SiC wesentlich beeinflussen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Auswirkungen verschiedener, für die Züchtung nach dem Modified-Lely-Verfahren wichtiger Versuchsparameter auf die Kristallqualität zu untersuchen. In der Literatur wird unter anderem die Abhängigkeit des Kristallwachstums von Druck und Temperatur während der Züchtung diskutiert. Es liegt also nahe, diese beiden Parameter in einzelnen Versuchsreihen gezielt zu variieren. Die Versuche werden zusätzlich noch mit Keimen unterschiedlicher Polarität und Kristallmodifikation durchgeführt, um die Abhängigkeit des Wachstums und der Kristallqualität von einem vorgegebenen Keim untersuchen zu können. Die übrigen Versuchsbedingungen werden dabei möglichst identisch gestaltet, um eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Züchtungen zu erhalten.

Ein Schwerpunkt der Arbeit soll dabei auf die Untersuchung des Anfangswachstums entfallen. In der Literatur wird dazu angegeben, daß Defekte und Instabilitäten während der Ankeimphase der Züchtung zu einer Verschlechterung der Kristallqualität führen. Es muß also davon ausgegangen werden, daß neben den Materialvorgaben (Keim, Quellenmaterial) und Prozeßbedingungen (Druck und Temperatur) auch noch instationäre Bedingungen gerade zu Züchtungsbeginn Auswirkungen auf die Kristallqualität haben. Diesen instationären Bedingungen soll durch zwei weiteren Versuchsreihen Rechnung getragen werden, in der gezielt das Ankeimverhalten auf verschiedenen Keimen und unter verschiedenen Züchtungsbedingungen untersucht werden soll. Auch die Auswirkungen des Ankeimverhaltens auf das weitere Kristallwachstum soll erforscht werden.

Zuerst werden in Kapitel 2 dieser Arbeit einige physikalische Grundlagen zum Wachstum und zur Struktur von SiC-Kristallen sowie experimentelle Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen vorgestellt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Aufbau der Züchtungsanlage und der Durchführung der Züchtungsversuche einschließlich der Probenpräparation und der Kristallcharakterisierung. Hier werden einzelne Phasen der Züchtung beschrieben und Untersuchungsmethoden für die gezüchteten SiC-Einkristalle erläutert. Die Auswertung der Versuchsreihen ist in Kapitel 4 zusammengefaßt. Die Ergebnisse der Berechnungen der Wachstumsgeschwindigkeit, die Verteilung der Modifikationen und der Dotierstoffeinsparung sind hier dargestellt. Die Oberflächenmorphologie der Kristalle, die Hinweise auf Wachstums- und Defektbildungsmechanismen bietet, wird ebenfalls untersucht. Es schließt sich eine ausführliche Diskussion der vermuteten Abhängigkeiten in Kapitel 5 an, die mit einem Ausblick (Kapitel 6) endet.

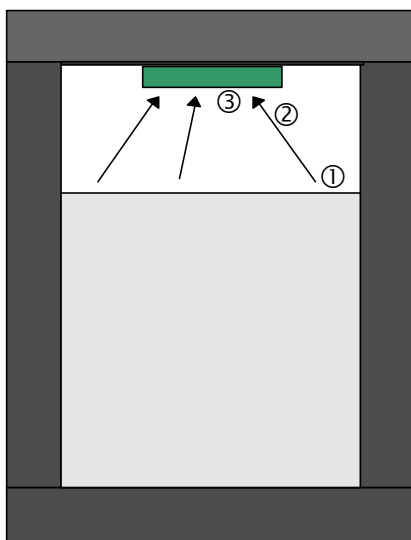
2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Züchtung von SiC aus der Gasphase

2.1.1 Wärme- und Stofftransport

Die Abbildung 2.1 zeigt schematisch einen Tiegel, wie er bei der SiC-Kristallzüchtung nach dem Modified-Lely-Verfahren von Barrett [BAR93] und Tairov [TAI95] vorgeschlagen wird. Im unteren Bereich des – im Idealfall dicht verschlossenen – Tiegels aus Graphit ist ein SiC-Pulvervorrat angebracht. Der Keim ist oben am Tiegeldeckel befestigt; dazwischen befindet sich ein Hohlraum, der während der Züchtung als Diffusionsstrecke der Silizium- und Kohlenstoffspezies dient.

Der Wärmetransport durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion [PON97, HOF97] bestimmt die axialen und radialen Temperaturgradienten im Tiegel während der Kristallzüchtung. In diesem – experimentell nicht zugänglichen – Temperaturfeld wächst der Kristall durch Sublimation und chemische Reaktionen des SiC-Pulvers ①, Transport der entstehenden Spezies durch die Gasphase ② und Kristallisation am Keim ③ (die Nummern sind in Abb. 2.1 eingetragen). Dazu kommen noch Reaktionen an der Tiegelwand. Die überwiegende Zahl dieser Vorgänge wird wechselseitig durch den Wärme- und den Stofftransport bestimmt und durch zusätzliche instationäre Bedingungen zeitlich noch verändert. Insgesamt entsteht so ein äußerst komplexes System aus thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Prozessen [HOF97].



Der Wärmetransport in der Gasphasenzüchtung nach dem Modified-Lely-Verfahren erfolgt bei Züchtungsbedingungen (Temperaturen zwischen 2250 und 2400 °C) fast ausschließlich durch Strahlung im Hohlraum zwischen Kristall und Pulver und durch Wärmeleitung der den Hohlraum umgebenden Materialien. Durch diese Wärmeübertragungsmechanismen [ECK98] wird Wärme vom Kristall durch den Tiegeldeckel abgeführt; gleichzeitig wird über die Tiegelwand der Hohlraum und das Pulver aufgeheizt. Nimmt man an, daß das SiC-Pulver eine wesentlich schlechtere effektive Wärmeleitfähigkeit als der Kristall und die Tiegelwand besitzt, so wird das Kristallwachstum bereits durch den Wärmetransport limitiert [MÜL98]. Mit zunehmender Kristalllänge wird der Wärmetransport durch den Kristall hin zum Tiegeldeckel immer

Abb. 2.1: Schematischer Aufbau eines Züchtungstiegels nach dem Modified-Lely-Verfahren (nach [TAI95]). Im Tiegel aus hochreinem Graphit (dunkelgrau) befindet sich SiC-Pulver (hellgrau), das in verschiedenen Molekülverbindungen hochsublimiert und sich am Kristall niederschlägt. Die Zahlen ①, ② und ③ werden im Text beschrieben.

schwieriger und kommt, wenn die Strahlungswärme und die an der Kristalloberfläche durch den Stofftransport entstehende Sublimationswärme zusammen die in Richtung Tiegeldeckel abgeführte Wärme übersteigen, gänzlich zum Erliegen.

Der Stofftransport läßt sich in drei Teile gliedern: Die Sublimation des SiC-Pulvers, den eigentlichen Transport durch die Gasphase und die Kristallisation am Keim. Massenspektroskopische Untersuchungen haben ergeben [DRO58], daß in der Gasphase bei Züchtungstemperatur vor allem Si, Si₂C und SiC₂ vorliegen; weitere Komponenten wie C, SiC, Si₂, Si₂C₂ etc. sind für den Stofftransport vernachlässigbar.

Weil mit der Tiegelwand noch eine zusätzliche Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht [SAS98], führt dies zum nichtstöchiometrischen Abdampfen (die Abdampfrate der Siliziumatome ist – bezogen auf alle Spezies – höher als diejenige der Kohlenstoffatome) und schließlich zur Graphitisierung des Pulvers. Andererseits ist ein während der Züchtung unvermeidlich auftretender Masseverlust auf die Evaporation von Silizium zurückzuführen, das aufgrund seines hohen Dampfdruckes teilweise aus dem Tiegel entweicht und sich an kälteren Stellen niederschlägt bzw. mit Graphitmaterialien reagiert [SCH96]. Neben der Degradation dieser Graphitmaterialien wird so der Kohlenstoffüberschuß in der Gasphase weiter verstärkt. Man befindet sich also bei der SiC-Gasphasenzüchtung praktisch in einem SiC/C-Materialsystem [MÜL98, VOD97, KAR97].

Im Pulver selbst erfolgt die Sublimation in den Hohlraum über viele kleine Umsublimationen zur Pulveroberfläche [MÜL98c]. Die dabei erfolgende Materialumlagerung führt zu einer zeitlichen Veränderung der Korngröße und der effektiven Oberfläche des Pulvers. Auch chemische Reaktionen oder nichtstöchiometrisches Abdampfen (oberflächliche Graphitisierung der Pulverkörner) können die Evaporationsrate des Pulvers verringern [HEY98]. Man geht davon aus, daß durch die Umsublimationsvorgänge im Pulver der Stofftransport von der Pulveroberfläche zum Kristall zeitlich abnimmt [ECK98].

Der Stofftransport im Temperaturgradienten zwischen Quelle und Keim erfolgt nun diffusiv, mit einem geringeren Anteil an advektivem Stofftransport, dem sog. Stefan-Fluß. Ein konvektiver Anteil kann bei den geringen Züchtungsdrücken vernachlässigt werden [ECK98]. Ursache für eine Abscheidung der Spezies aus der Gasphase und eine Anlagerung am Keim ist die Übersättigung in einer Grenzschicht über dem Keim (thermodynamisch: Ostwald-Miers-Bereich), die durch den Temperaturgradienten an der Keimoberfläche entsteht. Die Moleküle werden hier unter Bildung von Kristallisationsenthalpie an den Kristall gebunden [MÜL98b].

Auf der Keimoberfläche auftreffende Spezies werden mittels kinetisch limitierter Oberflächentransportvorgänge (Oberflächendiffusion) eingebaut. Dabei ist nur durch Simulation bekannt, ob und wie sich die Spezies aus der Gasphase auf der Oberfläche chemisch zersetzen und welche Moleküle konkret als Bausteine für die Kristallisation dienen.

2.1.2 Abschätzung der Wachstumsgeschwindigkeit

Die Wachstumsgeschwindigkeit $R_G(t)$ ist definiert als die Zunahme der Kristalllänge h_{KR} mit der Zeit t . Hier sollen nur integrale Wachstumsgeschwindigkeiten betrachtet werden, die sich über einen langen Zeitraum ergeben, also

$$R_G = h_{KR}/t. \quad (2-1)$$

In diesem Abschnitt soll die Kristallwachstumsgeschwindigkeit für den Fall abgeschätzt werden, daß das Wachstum rein stofftransportlimitiert verläuft. Einflüsse aus thermischen

Randbedingungen bzw. eine Limitierung durch den Wärmetransport werden nicht berücksichtigt. Die Anwendbarkeit dieser einfachen Modellvorstellung auf die Züchtung soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Das Kristallwachstum erfolgt durch den Stofftransport $j(t)$ von der Quelle zum Keim. Wird das Wachstum als rein diffusiv angenommen (keine advektiven Flüsse – diese Näherung gilt für ausreichend hohe Inertgasdrücke), so wird $j(t)$ nach dem Fick'schen Gesetz proportional zum Diffusionskoeffizienten $D(t)$ der am SiC-Stofftransport beteiligten Moleküle Si, Si₂C und SiC₂. Dies läßt sich auch schreiben als

$$R_G(t) \sim D(t), \quad (2-2)$$

wobei die zeitlich abhängige Diffusionskonstante ein Maß für die sich zeitlich ändernden Versuchsbedingungen darstellt.

Die Diffusion der am Stofftransport beteiligten Moleküle Si, Si₂C und SiC₂ durch ein ideales Gas, das nur aus Inertgasmolekülen besteht, wird nach der Boltzmannstatistik [ATK87] exponentiell mit der Temperatur ansteigen:

$$D(T) \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right). \quad (2-3)$$

Dabei ist ΔE_A die Aktivierungsenergie und $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmannkonstante. In der sogenannten Arrheniusdarstellung wird $\ln R_G$ über $1/T$ aufgetragen, so daß die Steigung der Geraden $-\Delta E_A/k$ wird und sich ΔE_A daraus leicht bestimmen läßt.

Nach der kinetischen Gastheorie gilt für die Diffusion im Gasgemisch in erster Näherung:

$$D(p) \sim 1/p \quad (2-4)$$

mit dem Gesamtdruck p , der in diesem Fall näherungsweise gleich dem Inertgasdruck ist. Somit wird die Wachstumsgeschwindigkeit reziprok zum Züchtungsdruck ansteigen. In der doppelt logarithmischen Auftragung $\ln R_G$ gegen $\ln p$ wird in dieser Abschätzung eine Gerade mit der Steigung -1 erwartet.

Bei allen Züchtungsversuchen wird eine exponentielle Abpumprate nach Tairov und Tsvetkov [TAI83, TAI95] eingesetzt. Der zeitliche Verlauf des Drucks in der Abpumpphase (siehe Abbildung 2.2) wird dabei durch die Gleichung

$$p(t) = (p_{\text{Anf}} - p_{\text{End}}) \exp(-t/\tau) + p_{\text{End}} \quad (2-5)$$

vorgegeben. Zusammen mit den Gleichungen (2-4) und (2-2) folgt hieraus

$$R_G(t) \sim \exp(t/\tau), \quad (2-6)$$

d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit exponentiell zu, wenn der Druck exponentiell abnimmt. Voraussetzungen hierfür sind natürlich die oben beschriebenen Modellvorstellungen, also stofftransportlimitiertes Wachstum durch reine Diffusion in einem idealen Gas.

Um den Züchtungsdruck in endlicher Zeit zu erreichen, wird normalerweise der Enddruck in Gleichung (2-5) niedriger als der Züchtungsdruck gewählt. Wenn nach der Abpumpzeit $t_A = n \tau$

; $n \in [0; \infty[$ der Züchtungsdruck erreicht ist, wird der Druck konstant gehalten und die Züchtung gestartet. Die Zahl $n = t_A/\tau$ soll hier als Abpumpzyklenzahl bezeichnet werden.

Schließlich soll noch die durch eine exponentielle Abpumprate in der Abpumpphase entstehende Kristalllänge abgeschätzt werden. Das zeitliche Integral über die Wachstumsge-
schwindigkeit bei einer exponentiellen Abpumprate von 0 bis t_A führt, ausgehend von Gleichung (2-6), auf die während des Abpumpens entstehende Kristalllänge h_{KR} :

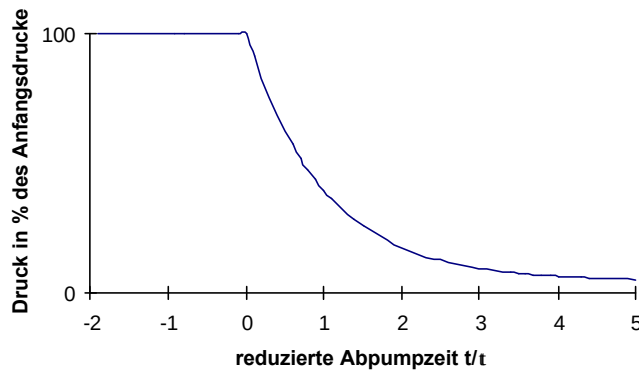


Abb. 2.2: Schematische Darstellung einer exponentiellen Abpumprate als Funktion der reduzierten Abpumpzeit t/τ . Dabei ist τ [min] die Abpumpkonstante.

$$h_{KR}(\tau) \sim \left| \tau \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \right|_{t=0}^{t=n\tau} \Leftrightarrow h_{KR}(\tau) \sim \tau [\exp(n) - 1]. \quad (2-7)$$

Insgesamt erhält man so zu eine lineare Abhängigkeit von der Abpumpdauer $t_A = n \tau$ bei konstanter Abpumpzyklenzahl bzw. eine exponentielle Abhängigkeit von der Abpumpzyklenzahl n bei konstanter Abpumprate.

2.2 Struktur und Polytypie von SiC

2.2.1 Kristallstruktur

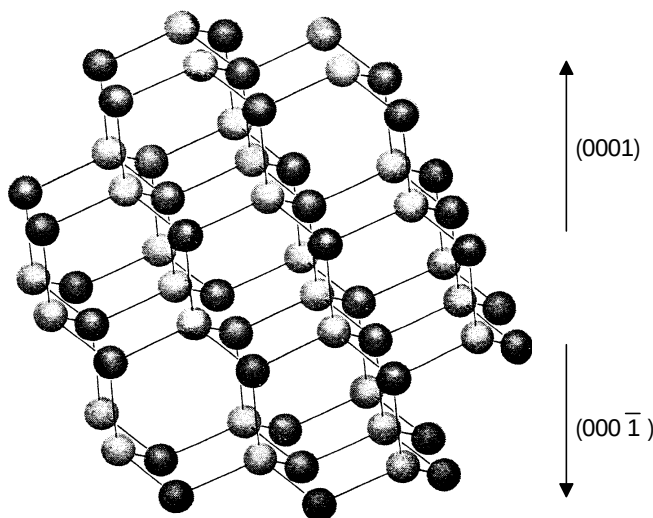


Abb. 2.3: Atomstruktur von SiC (kubische Kristallmodifikation). Man erkennt die gegenseitigen Tetraederbindungen und die relative Position der Siliziumatome (hell) zu den Kohlenstoffatomen (dunkel).

Siliziumkarbid ist nach Tairov und Vodakov [TAI77] eine Verbindung mit sehr hohem kovalenten Anteil. Die vier s- und p-Elektronen der äußeren Schale des C- bzw. Si-Atoms sind sp^3 -hybridisiert und bilden tetraedrische Bindungswinkel für beide Atomsorten, wie in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Da die Lage der Si- und C-Atome in der Nahordnung fest vorgegeben ist, wird im folgenden nur die Stapelfolge der Si-C-Doppellagen betrachtet.

Bei in dieser Arbeit gezüchteten Kristallen erfolgt das Kristallwachstum ausschließlich entlang der c-Achse ([0001]-Richtung). Die c-Achse ist eine polare Achse und hat deshalb zwei

verschiedene Abschlußflächen; man spricht auch von der Polarität der Abschlußflächen. Auf der (0001)-Seite (Siliziumseite) wird die Oberfläche durch Siliziumatome abgeschlossen, auf der (000 $\bar{1}$)-Seite (Kohlenstoffseite) von Kohlenstoffatomen. Die Polarität einer Seite kann nicht geändert werden und bleibt so bei der Kristallzüchtung erhalten. Dabei besitzen die beiden Abschlußflächen eine deutlich unterschiedliche Oberflächenenergie: Es werden 2,2 J/m² für die Siliziumseite und 0,3 J/m² für die Kohlenstoffseite berechnet [KIM95].

2.2.2 Polytypie und Kristallmodifikationen

Polytypie ist physikalisch definiert als die Eigenschaft einer Verbindung, in mehreren Kristallstrukturen aufzutreten, bei denen die Elementarzelle in zwei Dimensionen identisch ist und sich in der dritten Dimension nur durch eine unterschiedliche Anzahl und Folge von Basisseinheiten unterscheidet. Polytypie ist strukturell als eindimensionale Form des Polymorphismus anzusehen. Sie wurde an Siliziumkarbid entdeckt (Baumhauer 1912); mittlerweile sind mehr als hundert Kristallmodifikationen des SiC bekannt und werden seit den vierziger Jahren untersucht [VER66].

Da sich in den Kristallmodifikationen die Bindungen zu den nächsten und übernächsten Nachbarn nicht unterscheiden, sind die Unterschiede in der inneren Energie vernachlässigbar klein. Mehrere Kristallmodifikationen können unter gleichen physikalischen Bedingungen nebeneinander koexistieren, ohne eine Phasenumwandlung erster oder zweiter Art zu erleiden. Denn eine Umwandlung zwischen den Kristallmodifikationen würde eine komplette Bindungsneuordnung und damit eine Rekristallisation erfordern. Solche Festkörperumwandlungen konnten an dünnen Schichten beobachtet werden, sind aber bei SiC-Volumenkristallen aus energetischen Gründen nicht möglich. Viele Kristallmodifikationen treten allerdings nur in Kristallen mit speziellen Herstellungsmethoden auf. Man ist sich heute sicher, daß die Art und die Umstände des Kristallwachstums bei der Bildung bestimmter Kristallmodifikationen eine herausragende Rolle spielen [TAI83].

Bei Siliziumkarbid entsteht die Polytypie durch eine Stapelfolgenvariation von dicht gepackten hexagonalen oder kubischen Strukturen. Das Auftreten unterschiedlicher Kristallmodifikationen ergibt sich unmittelbar aus der Kugeldarstellung mit A-, B- und C-Gitterplätzen, siehe Abbildung 2.4. Wir denken uns dabei für jede Kugel ein Si-C-Atompaar, das diese Kugel als senkrechte Hantel besetzt. Es gibt zwei mögliche Positionen B und C, eine neue Lage über Lage A zu beginnen. Man kommt so beispielsweise zur Aufstellung „A B A B A B“ der hexagonalen Wurzitstruktur (Raumgruppe P6₃mc) und zur Aufstellung „A B C A B C“ der kubischen Zinkblendestruktur (Raumgruppe F $\bar{4}$ 3m). Da die Stapelfehlerenergie von Siliziumkarbid sehr klein ist (ca. 3 eV pro Atom [CHI94]), ist jede beliebige Sequenz aus den Lagen A, B und C denkbar – solange nicht zwei gleiche Lagen aufeinanderfolgen wie z.B. „A A“, denn eine solche Anordnung ist nicht mehr dicht gepackt und somit instabil.

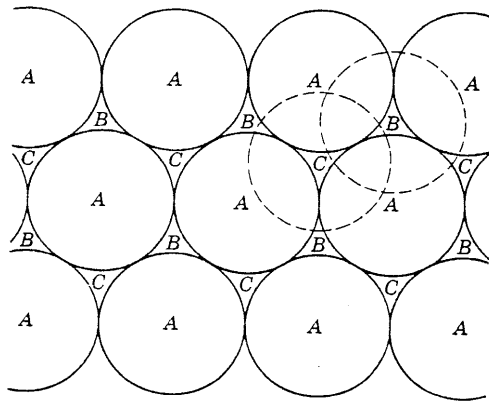


Abb. 2.4: Kugelmodell für dicht gepackte Strukturen. Die Stapelfolgen ergeben sich aus der Abfolge der Besetzung der Lagen A, B und C (nach [VER66]).

Die am häufigsten auftretenden Kristallmodifikationen sind mit den wichtigsten physikalischen Daten in Tabelle 2.1 angeführt. In der Nomenklatur folgt diese Arbeit der gebräuchlichen Ramsdell-Notation [RAM47]. Hier wird die Anzahl der Si-C-Doppellagen bis zur Wiederholung der Struktur angegeben, gefolgt von der Holoedrie des Kristallgitters, (H)exagonal (Raumgruppe $P6_3mc$ oder $P3m1$), (R)homboedrisch (Raumgruppe $R3m$) oder (C)ubisch (Raumgruppe $F\bar{4}3m$). Die häufigsten Kristallmodifikationen in SiC bezeichnet man folglich als 2H, 3C, 4H, 15R, 6H, 21R, etc. Die rhomboedrischen Gittertypen sind deshalb so langperiodisch, da aus Symmetriegründen drei Grundstrukturen versetzt aneinandergefügt sind.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen SiC-Kristallmodifikationen wie Dichte, Härte, mechanische und chemische Stabilität unterscheiden sich meist nur gering voneinander. Interessant sind aber die Abweichungen in den elektrischen Eigenschaften. So besitzen alle Kristallmodifikationen aufgrund ihrer unterschiedlichen Fernordnung eine unterschiedliche Bandstruktur [TAI77]. Alle Kristallmodifikationen von SiC (außer 2H und 3C) besitzen außerdem energetisch unterschiedliche Gitterplätze; wird ein Dotierstoffatom auf einen Gitterplatz eingebaut (z.B. Stickstoff auf einen Kohlenstoffplatz), so führt das bei unterschiedlichen Gitterplätzen zu unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Nach Jagodzinski [JAG49] unterscheidet man quasi-kubische und quasi-hexagonale Gitterplätze. Das Verhältnis der beiden Größen führt zu einer wichtigen Größe, der „Hexagonalität der Kristallmodifikation“ α (quasi-hexagonale Gitterplätze in Prozent der Gesamtgitterplätze).

Tabelle 2.1: Physikalische und elektrische Eigenschaften der wichtigsten Kristallmodifikationen von SiC

Kristallmodifikation	3C	6H	15R	4H
Hexagonalität α [%]	0	33	40	50
kristallographische Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$R3m$	$P6_3mc$
inäquivalente Gitterplätze: quasi-kubisch / quasi-hexagonal	1 / 0	2 / 1	3 / 2	1 / 1
Gitterkonstante (hexagon. Aufstellung) bei 293 K [nm] [TAI83]	a: 0,308269 c: 0,755124	a: 0,308086 c: 1,51174	a: 0,308043 c: 3,78014	a: 0,307997 c: 1,00830
Bandlücke bei 2 K [eV] [TAI77]	2,402	3,090	3,02	3,280
exzitonische Absorptionskante bei 2 K [eV] [TAI77, CHY97]	2,390	3,023	2,986	3,265

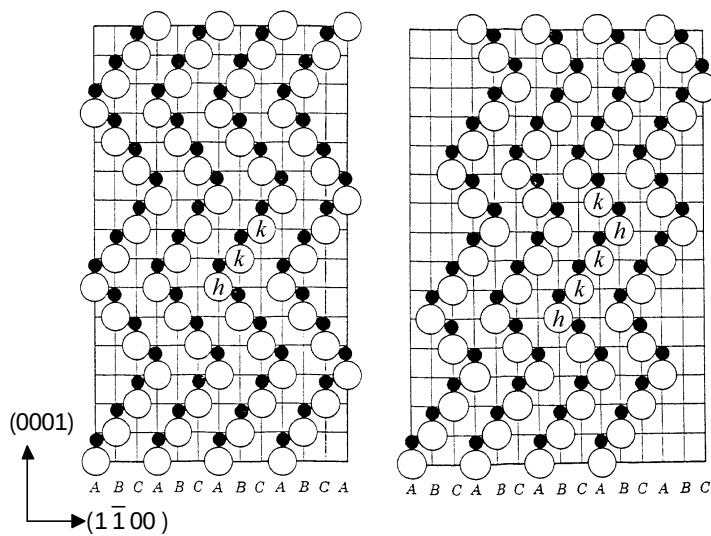


Abb. 2.5: Die „Zickzack“-Struktur der Si-C-Doppellagen in der hexagonalen $(11\bar{2}0)$ -Ebene für die Kristallmodifikationen 6H (links) und 15R (rechts). Weiße Kugeln gehören zu Si-, schwarze Kugeln zu C-Atomen. Man erkennt sofort die quasi-kubischen (k) und die quasi-hexagonalen (h) Gitterplätze (aus [VER66]).

Die energetisch unterschiedlichen Gitterplätze lassen sich sehr schön veranschaulichen, wenn man in der hexagonalen Aufstellung die Struktur in die $(11\bar{2}0)$ -Ebene projiziert (siehe Abbildung 2.5). Man erkennt nebeneinander die Lagen A, B und C, die Struktur der Kristallmodifikationen folgt einem „Zickzackmuster“ [RAM47]. Es ist der Darstellung zu entnehmen, daß die Si-C-Doppellagen an einem „Knick“ (hexagonale Lage) dieses Zickzackmusters eine andere Ordnung zu den übernächsten Nachbarn besitzen als die Si-C-Doppellagen in einer „Geraden“ (kubische Lage). Verschiedene quasi-hexagonale bzw. quasi-kubische Lagen untereinander

unterscheiden sich dagegen nur in den dritt- bzw. viertnächsten Nachbarn, so daß der energetische Unterschied meist vernachlässigbar klein ist.

2.2.3 Theorien zur Entstehung von Kristallmodifikationen

Polytypie ist in ihrem Auftreten und in ihrer Entstehung ein auch heute noch weitgehend unverstandenes Phänomen. Man weiß aus vielen Experimenten, daß Polytypie durch das Kristallwachstum induziert wird. Unterschiedliche Bedingungen bei der Kristallzüchtung fördern oder behindern nachweislich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Kristallmodifikationen. Doch während man 3C-SiC inzwischen den Rang einer metastabilen Phase zugesteht, ist es nicht gelungen, thermodynamische Existenzbereiche der anderen Kristallmodifikationen untereinander abzugrenzen. Das Verständnis der Kristallmodifikationen ist also eng mit dem Verständnis des Herstellungsprozesses und des Wachstumsmechanismus der Kristalle verknüpft.

In seiner Theorie zur Entstehung von Kristallmodifikationen in SiC [FRA51] geht Frank davon aus, daß das Wachstum von SiC durch Schraubenversetzungen auf den Wachstumsflächen senkrecht zur $[0001]$ -Richtung erfolgt. Im Gegensatz zur Bildung einzelner Stufen erfolgt das Wachstum an der Schraubenversetzung stetig in die Höhe, quasi mit immer der gleichen Schicht. Dies bedeutet, daß ein einmal aufgetretener Stapelfehler (aus „ABCABC“ = 3C wird „ABCACB“ = 6H) sich in jeder neuen Schicht fortsetzt – vorausgesetzt, die Versetzung ist wirklich eine Elementarzelle hoch, d.h. der Burgersvektor der Versetzung hat z.B. in der 6H-Modifikation die Höhe von sechs Doppellagen. Eine Stufe einer Wachstumsspirale sollte demnach die Höhe der Elementarzelle besitzen. Versetzungen solcher Stärke sind nicht unüblich und wurden auch an vielen Acheson-Kristallen beobachtet [VER66].

Die Theorie wurde in den fünfziger Jahren generalisiert und erweitert. Mitchell konnte zeigen, daß die komplizierter aufgebauten Strukturen durch eine Kooperation von mehreren Ver-

setzungen ermöglicht werden. Verma übertrug dieses Prinzip auch auf rhomboedrische Strukturen. Dadurch lassen sich – in der Theorie – alle bekannten Kristallmodifikationen aus drei Grundstrukturen (4H, 6H, 15R) und einer oder mehreren Schraubenversetzungen ableiten, 2H und 3C bilden eigenständige Sonderfälle. Eine Zusammenfassung der Frank'schen Schraubenversetzungstheorie findet man in [VER66].

Die Versetzungstheorie wurde durch zahlreiche experimentelle Befunde gestützt. Trotzdem kann sie einige Tatsachen nicht erklären. Zum einen gilt das Auftreten von kompliziert aufgebauten Kristallmodifikationen der Theorie nach als unwahrscheinlich, zum anderen sind bei vielen Kristallmodifikationen nur Wachstumsspiralen zu beobachten, deren Stufenhöhe nicht mit der Höhe der Einheitszelle korreliert ist. Schließlich ist die Bildung von Schraubenversetzungen gegenüber der Bildung von partiellen Stufenversetzungen energetisch benachteiligt. Der große Nachteil der Theorie besteht jedoch darin, daß das Wachstum eines dreidimensionalen Kristalls nicht ausschließlich durch Schraubenversetzungen erklärbar ist. Man nimmt heute an, daß die Spiralen eher die wachsenden Kristallmodifikation wiedergeben, als an seiner Entstehung direkt beteiligt zu sein.

Neben den kinetischen Modellen zur Entstehung von Kristallmodifikationen werden weiterhin auch thermodynamische Modelle in der Literatur diskutiert. In der Betrachtung der Gibbs'schen freien Enthalpie spielt neben der inneren Energie – die bei unterschiedlichen Kristallmodifikationen ja nahezu gleich ist – auch die Entropie des Systems, die Stapelfehler begünstigt, eine wichtige Rolle. Jagodzinski konnte zeigen [JAG54], daß geordnete Strukturen eine größere Vibrationsentropie aufweisen als ungeordnete. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß von Phononen oder der Wechselwirkung zwischen entfernteren Nachbarn [CHI94, BEC97]. Ziel ist es jeweils, Aussagen über die thermodynamische Stabilität einzelner Kristallmodifikationen zu gewinnen.

Ein großes Manko aller thermodynamischen Erklärungsversuche ist, daß sie keine Aussagen über die Entstehung der Kristallmodifikationen machen. Die dazu entwickelten Ansätze wie z.B. der Einbau periodischer Stapelfehler im Kristall aus energetischen Gründen [TAI83, KNI63, JAG54] sind nicht plausibel. Da die Kristallzüchtung nach dem Modified-Lely-Verfahren nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, ist eine Stabilitätsbetrachtung der Kristalle im Gleichgewicht für die Züchtung von nur beschränktem Nutzen.

2.3 Beobachtungen zum Kristallwachstum von SiC in der Literatur

2.3.1 Beobachtungen zur Morphologie

Durch die dicht gepackte Struktur von SiC und die starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften von SiC ergeben sich wichtige Auswirkungen auf das Kristallwachstum, die sich auch auf der Wachstumsoberfläche von gezüchteten Kristallen wiederfinden sollten.

Die [0001]-Richtung ist die dichtest gepackte Richtung und besitzt somit die geringste Wachstumsgeschwindigkeit. Es sollten sich also {0001}-Wachstumsflächen ausbilden. Diese Aussage wird experimentell durch das oft beobachtete Auftreten einer Facette senkrecht zur Wachstumsrichtung gestützt. Auf der Facette selbst erfolgt das Wachstum mit höherer Unterkühlung als auf den anderen, atomar rauen Oberflächen, da die Facette unterhalb der Isothermen für die Kristalloberfläche liegt. Diese hohe Unterkühlung ist notwendig, weil die beim

Wachstum frei werdende Kristallisationsenthalpie auf atomar glatten durch die häufige Flächenkeimbildung größer als auf atomar rauhen Oberflächen ist.

Eine weitere Struktureigenschaft, die Polarität der c-Achse, wirkt sich ebenfalls auf die Oberflächenmorphologie aus. Eine unterschiedliche Oberflächenkinetik (die Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit ist auf der Kohlenstoffseite größer als auf der Siliziumseite) führt zu unterschiedlichen Stufenanordnungen auf den Wachstumsseiten. Es wurde experimentell bestätigt, daß sowohl die Stufenhöhe als auch die Rate der zweidimensionalen Nukleation auf der Kohlenstoffseite viel geringer ist [MAT97]. Somit erfolgt das Wachstum auf der Kohlenstoffseite meist in Spiralen mit Makrostufen, auf der Siliziumseite ist eher terrassenförmiges Wachstum und eine inselartige Abschlußfläche mit extrem flacher Spirale zu erkennen [OHT98, OKA98, YOS98].

In der Literatur wird angegeben, daß durch die Gleichberechtigung der drei hexagonalen Richtungen senkrecht zur c-Achse bei hexagonalen Kristallmodifikationen (z.B. 6H, 4H) eine sechszählige Symmetrie entlang der $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ -Richtungen bzw. der $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen entsteht [MÜL98c]. Dies sollte auf den {0001}-Kristallobereflächen im Idealfall zu anisotropen, sechseckigen Spiralen oder gar zu sechszähligen Kristallmustern (Hexagons) führen, die auch – vor allem auf der Kohlenstoffseite – experimentell beobachtet werden konnten, z.B. bei [OHT98, OKA98, KIM95].

2.3.2 Beobachtungen zum Dotierstoffeinsatz

Der Dotierstoffeinsatz hängt nicht nur von der Art und dem Angebot des Dotierstoffs auf der Kristalloberefläche ab, sondern auch in hohem Maße von der Wachstumsrichtung des Kristalls. Dies wird am Beispiel des Stickstoffs deutlich, der im SiC-Gitter auf einen Kohlenstoffplatz eingebaut wird: Ohtani et al. [OHT98] stellen einen etwa fünf mal höheren Einbau an Stickstoffatomen auf der Kohlenstoffseite fest, verglichen mit der Siliziumseite (siehe Abbildung 2.6). Grund dafür sind die unterschiedlichen Oberflächenenergien (siehe Kapitel 2.2.1), die zu einer unterschiedlichen Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit führen.

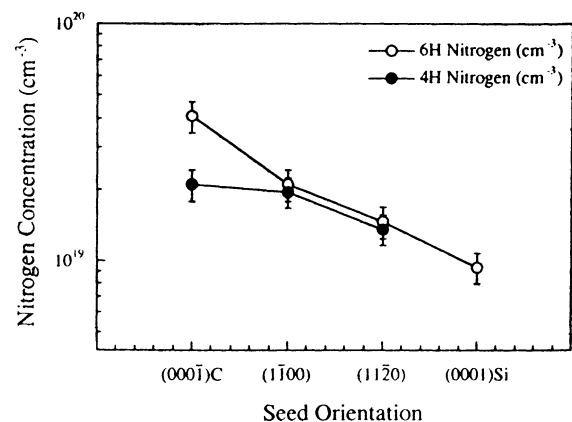


Abb. 2.6: Einbau von Stickstoff auf unterschiedlichen Flächen und für unterschiedliche Kristallmodifikationen (nach [OHT98])

Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Mokhov et al. [MOK97], daß eine Facettierung zu einem erhöhten Dotierstoffeinsatz auf der Kohlenstoffseite führt. Grund dafür ist der bevorzugte Einbau von Stickstoff auf der (0001)-Seite, so daß die Löslichkeit in der Facette höher ist als in den atomar rauhen Seitenflächen. Entsprechend wird auf der Facette der Siliziumseite von Mokhov et al. ein Minimum des Dotierstoffeinsatzes vorgefunden. Ohtani et al. [OHT98] stellt eine Abhängigkeit des Dotierstoffeinsatzes auf der Kohlenstoffseite von der Kristallmodifikation (6H bzw. 4H) fest. Ein unterschiedliches Einbauverhalten auf quasi-kubischen und quasi-hexagonalen Gitterplätzen kann dabei ausgeschlossen werden. Mögliche Erklärungsansätze berufen sich auf eine unterschiedliche Oberflächenkinetik [OHT98] oder auf die unterschiedliche Bandstruktur [CHN97].

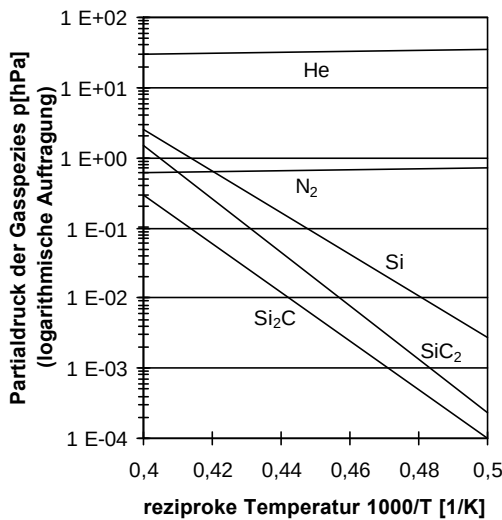


Abb. 2.7: Partialdrücke von Inertgas, Dotiergas und Züchtungsspezies bei verschiedenen Züchtungstemperaturen. Arrheniusauftragung, Daten aus [MÜL98]. Wechselwirkungen der Gasspezies untereinander sind nicht berücksichtigt.

Insgesamt nimmt die Stickstoffdotierung mit zunehmender Temperatur ab [TSV96]. Dies hat seinen Grund darin, daß sich mit zunehmender Temperatur die Zusammensetzung der Gasphase im Reaktor stark ändert. Durch den exponentiellen Anstieg der Partialdrücke der an der Züchtung beteiligten Gasspezies wie z.B. Si, Si₂C und SiC₂ bei näherungsweise konstantem Inert- und Dotiergasfluß (Abb. 2.7) wird der Anteil an Stickstoff gegenüber den an der Züchtung beteiligten Spezies auf der Kristalloberfläche mit steigender Temperatur abnehmen [KÖL96], vorausgesetzt, es findet keine Stofftransportlimitierung statt. Bei einem deutlichen Überangebot an Kohlenstoff kommt es dann zu einem verminderten Einbau von Stickstoff als Dotierstoff in den Kristall.

2.3.3 Beobachtungen zum Auftreten von Kristallmodifikationen

Schließlich sollen noch Veröffentlichungen angesprochen werden, die Voraussetzungen für das Wachstum einzelner Kristallmodifikationen untersuchen. Da es hierzu noch keine aussagekräftige Theorie gibt, ist man zur Herstellung von Kristallen mit ausschließlich einer Modifikation auf empirisch ermittelte Zusammenhänge angewiesen.

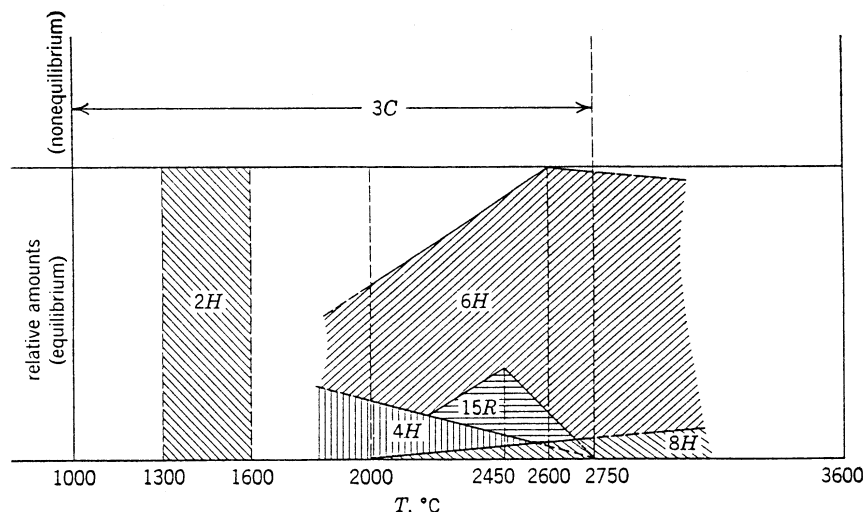


Abb. 2.8: Abhängigkeit des Auftretens verschiedener SiC-Kristallmodifikationen von der Temperatur. Dargestellt ist die relative Häufigkeit der auftretenden Kristallmodifikationen in Acheson-Kristallen (nach [KNI63]).

Knippenberg [KNI63] entwickelte aufgrund experimenteller Daten 1963 ein viel beachtetes Zustandsdiagramm für Kristallmodifikationen (siehe Abbildung 2.8), in dem das Auftreten einer Kristallmodifikation in Abhängigkeit von der Temperatur und der Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet wird. Auch wenn inzwischen als sicher gilt, daß das Diagramm stark vom Züchtungsverfahren und den jeweiligen Züchtungsbedingungen abhängt und somit nicht verallgemeinert werden kann, so gibt es doch einen groben Anhaltspunkt über die Stabilität einzelner Kristallmodifikationen bei verschiedenen Temperaturfeldern. Auch

neuere Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Stabilitätsbereichen einzelner Kristallmodifikationen, so berichten Augustine et al. [AUG97] von einem bevorzugten Wachstum der 4H- bei niedrigen und der 6H-Modifikation bei hohen Temperaturen.

Stein, Lanig und Leibenzeder [STE92] beobachteten 1992 das ausschließliche Wachstum von 6H-Kristallen auf der Siliziumseite auf Keimen mit beliebiger Kristallmodifikation; entsprechend wurden beim Wachstum auf der Kohlenstoffseite ausschließlich 4H-Kristalle vorgefunden. Sie stellten dies in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Oberflächen- bzw. Aktivierungsenergien der beiden Polaritäten. Mittlerweile zeigen Berechnungen, daß die Kristallmodifikation 4H auf der Kohlenstoffseite durch die spezifische Oberflächenkonfiguration praktisch unabhängig von der Kristallmodifikation des Keims bevorzugt wird. Tairov [TAI81, TAI95] schlägt deshalb vor, zur gezielten Herstellung von Kristallmodifikationen einen Keim derselben Modifikation vorzugeben und dabei die Kohlenstoffseite als Wachstumsseite unbedingt zu meiden.

Der Befund von Stein et al. wird – betreffend das Wachstum auf 4H-Kristallen – von vielen Forschergruppen bestätigt [CHO98, OHT98, AUG97, DOR97, HEY97, MAT97]. So sind in der Literatur keine Beispiele für das Wachstum von Kristallen der Kristallmodifikation 4H auf der Siliziumseite dokumentiert. Dagegen entstehen andere Kristallmodifikationen wie 6H und 15R offensichtlich unabhängig von der Keimpolarität und damit auch auf der Kohlenstoffseite von Keimen mit beliebiger Kristallmodifikation. Eine allgemeingültige Aussage zur Abhängigkeit der Kristallmodifikation von der Polarität steht somit noch aus.

Von mehreren Autoren wird eine Abhängigkeit der stabil wachsenden Kristallmodifikation von der Zusammensetzung des Gasphase berichtet. So wird nach Tairov und Tsvetkov [TAI83] ein Kohlenstoffüberschuß die hexagonale Phase, ein Siliziumüberschuß dagegen die kubische Phase stabilisieren. Entsprechend konnten 3C-Einschlüsse in Kristallen beobachtet werden, die in siliziumreicher Gasphase gezüchtet wurden [ANI97, MAD97].

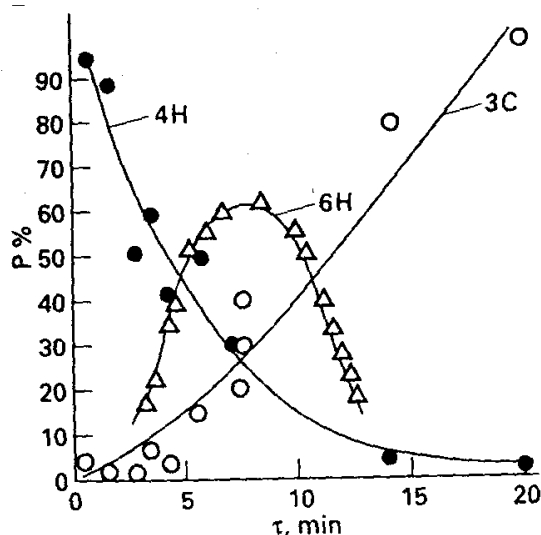


Abb. 2.9: Abhängigkeit der Bildung bestimmter Kristallmodifikationen von der Abpumprate (nach [TAI95]). Nach oben ist die Wahrscheinlichkeit in % für das Auftreten der Kristallmodifikation aufgetragen.

Tairov und Tsvetkov [TAI83, TAI95] geben an, eine Abhängigkeit der entstehenden Kristallmodifikation vom Verlauf des Abpumpvorgangs (siehe Kapitel 3.3) gefunden zu haben. Sie führen dazu bei einer exponentiellen Abpumprate eine Abpumpkonstante τ nach Gleichung (2-5) ein (siehe Kapitel 2.1.2). Bei der Züchtung auf 6H-Achseon-Keimen, (000 $\bar{1}$)-Kohlenstoffseite bei 2220 °C und gesteuertem Abpumpen von 400 hPa auf 10^{-3} hPa Gesamtdruck ermitteln sie für den Volumenanteil der betreffenden Kristallmodifikation einen Übergang von 4H bei schnellem Abpumpen, über 6H nach 3C bei langsamem Abpumpen (siehe Abb. 2.9). Somit wäre die entstehende Kristallmodifikation bereits in der Ankeimphase festgelegt.

2.4 Volumendefektbildung in SiC

Durch die Prozeßbedingungen bei der SiC-Züchtung aus der Gasphase nach dem Modified-Lely-Verfahren entstehen im entstehenden Kristall eine Vielzahl unterschiedlicher Defekten. Auf Punktdefekte, Liniendefekte und Stapelfehler kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Da die Volumendefekte in dem aus der Gasphase gezüchteten Siliziumkarbid derzeit das größte Hindernis für die Anwendung des Halbleiters SiC in der Leistungs- und Hochfrequenzelektronik darstellen, sollen an dieser Stelle die wichtigsten Volumendefekte und die in der Literatur diskutierten Vorschläge zu ihrer Verringerung bzw. Vermeidung vorgestellt werden. Die entsprechenden Bilder sind im Anhang aufgeführt und zeigen Defekte in Kristallen aus den Züchtungsexperimenten dieser Arbeit, die den in der Literatur beschriebenen Defekten zuzuordnen sind.

2.4.1 Mikro- und Makroröhren

Mikroröhren sind dünne, hohle Röhren, die näherungsweise senkrecht zur c-Achse durch den gesamten Kristall bis zur Kristalloberfläche wachsen. Insofern ist das Auftreten von Mikroröhren an eine kristallographische Richtung gebunden [TAK97]. Mikroröhren sind nach Frank [FRA51, VER66] direkt mit den Schraubenversetzungen korreliert, die im Kristall auftreten. Ab einer bestimmten Größe des Burgersvektors in Richtung der c-Achse nimmt das Spannungsfeld in der Umgebung der Versetzung stark zu, so daß es energetisch günstiger wird, eine hohle Röhre zu bilden. Der Radius der Mikroröhre kann dabei auch aus der Stufenhöhe der zugehörigen Spirale auf der Kristalloberfläche bestimmt werden. Dieses Phänomen wird in mehreren Materialsystemen beobachtet [SUN81, TAI83], die eine niedrige Oberflächenenergie und dicht gepackte Ebenen besitzen.

Der Durchmesser der hohlen Röhren wird durch die Frank-Gleichung als Funktion des Burgersvektors der Schraubenversetzung bestimmt. Cabrera und Levine haben die Frank-Gleichung auf den kinetischen Fall erweitert [HEI97, HEI97a]. Viele der in Kristallen auftretende Mikroröhren weisen Durchmesser auf, die durch diese Gleichungen beschrieben werden können. Über die Mindestlänge des Burgersvektors für das auftreten einer hohlen Röhre besteht in der Literatur Uneinigkeit, als wahrscheinlicher Wert [OKA97] gilt 1,5 nm. Die ermittelte Oberflächenenergie für Mikroröhren beträgt $0,14 \text{ J/m}^2$ [HEI97a].

Es können Unterschiede im Auftreten von Mikroröhren im und außerhalb des Facettenbereiches beobachtet werden: Während im ersten Fall keine Abweichung von der c-Achse beobachtet wird, ist das Wachstum auf der nicht-facettierten Wachstumsfläche offensichtlich von dem Auftreten eines Stufenanteils in der Versetzung geprägt, und die Mikroröhre liegt, in Wachstumsrichtung orientiert, schräg zur c-Achse [MÜL98a]. In anderen Arbeiten [AUG97] wird von Mikroröhren berichtet, die schräg zur c-Achse wahllos orientiert im Kristall auftreten, meist sehr kurz sind und einen kleinen Durchmesser besitzen.

Neben Mikroröhren werden auch Makroröhren in der Literatur beschrieben, obwohl im Englischen oftmals das Wort „micropipe“ für beide Röhrenarten benutzt wird. Makroröhren besitzen einen wesentlich größeren Durchmesser als Mikroröhren, eine feste Abgrenzung ist jedoch schwierig. Sie können mit glatter, facettierter oder rauher („ausgefranst“) Oberfläche auftreten und sind nicht an das kristallographische System gebunden, d.h. sie können in belie-

bigen Richtungen wachsen und ihre Richtung auch während des Wachstums ändern (siehe Abb. A.15b).

Ziegler et al. [ZIE83] und Stein [STE93] vermuten, daß Makroröhren durch Umsublimationsvorgänge an Defekten auf der Keimoberfläche entstehen. Hohlräume, Partikel oder Fremdphasen würden nach der Züchtung im Temperaturfeld des Kristalls „hochsublimieren“ und dabei röhrenförmige Hohlräume, die durch den gesamten Kristall führen können, hinterlassen. Von Madar et al. [MAD97] wird eine verbesserte Präparation durch einen in-situ-Ätzschritt auf der Keimoberfläche vorgeschlagen, um die Defektbildung auf der Keimoberfläche wesentlich zu verringern.

Die ebenfalls beobachtete Umsublimation von Hohlräumen an der Grenzfläche zwischen Graphitscheibe und Keim [ANI97, MAD97, TUO97] wird auf eine ungenügende Keimbefestigungstechnik zurückgeführt, die zu Verspannungen im Kristall und damit zu lokalen Hohlräumen führt. Die Umsublimationsvorgänge hinterlassen Makroröhren, die durch den gesamten Keim verlaufen und auch im Kristall wachsen [VOD97, MOK97] (siehe dazu Abb. A.11b und A.11c). Die Röhren wachsen dabei entlang des Temperaturfeldes im Keim hin zur heißesten Stelle, d.h. zur Kristalloberfläche. Lokale Spannungen oder Gitterverzerrungen können jedoch zu Abweichungen von der vorgegebenen Wachstumsrichtung führen.

Nishino et al. [NIS95] gehen davon aus, daß ein an der Kristalloberfläche adsorbiertes Teilchen für Wachstumsstufen wie ein Haftzentrum wirkt. Vor diesem Teilchen wird ein Aufstau der Wachstumsstufen beobachtet, der seitlich durch zwei halbkreisförmige Stufenterrassen begrenzt wird (siehe dazu Bild A.21b). Wenn die Stufenterrassen das Teilchen umschließen, wird die nächste Stufe über das Teilchen wachsen und somit einen Einschluß erzeugen (siehe Abb. A.24b). Wird das Teilchen dagegen immer an der Kristalloberfläche festgehalten, so bleibt bei fortschreitendem Wachstum eine leere Röhre zurück [AUG97]. Diese Teilchen können sowohl aus festen (Kohlenstoffstaub, Verunreinigungen), flüssigen (Siliziumtröpfchen) oder gasförmigen Phasen (Gasblasen) bestehen.

Mokhov et al. beobachtet die Entstehung von Mikroröhren an Änderungen der Modifikation an der Kristalloberfläche [MOK97, VOD97] (analog zu Abb. A.18b). Zuletzt sei noch erwähnt, daß eine Diffusion von Leerstellen hin zu Korngrenzen und Versetzungslinien ebenfalls zur Bildung von Makroröhren oder Tröpfchenformen beitragen kann [AUG97].

Nach Tsvetkov et al. [TSV96, GLA97] kann man die Ursachen für die Bildung von Mikro- und Makroröhren grob unterteilen in wachstumsspezifische und technologische Aspekte. Zu den wachstumsspezifischen Ursachen gehören thermodynamische Aspekte wie die Bildung von Versetzungen; auch eine Abhängigkeit der Mikroröhrenbildung von der Gasphasenzusammensetzung und der Homogenität des thermischen Feldes wird vermutet. Kinetische Aspekte setzen die Bildung von Mikro- und Makroröhren mit der Größe der Übersättigung, der konstitutionellen Unterkühlung und der Oberflächenmorphologie während der Züchtung in Zusammenhang. Als technologische Ursachen werden Prozeßinstabilitäten, Verunreinigungen und mangelnde Keimpräparation genannt.

Mikro- und Makroröhren sind unter dem Mikroskop als dunkle Röhren zu erkennen, die durch den Kristall im Temperaturfeld wachsen. Eine bessere Charakterisierung ist durch die Dekoration in Salzschnmelzen (z.B. KOH bei 500 °C) [YAK97a] oder elektrolytischen Lösungen [YAK97] möglich. Die Identifikation von den Ausstichpunkten der Röhren sowie vorhandener Versetzungslinien wird so vereinfacht; die entstehenden Muster sind – außer vom Ätzprozeß selbst – noch von der Polarität und der Kristallmodifikation der Oberfläche abhängig [MÜL98].

Die Zuordnung zu bestimmten thermodynamischen und kinetischen Ursachen ist bei der Bildung von Mikro- und Makroröhren größtenteils nur grob möglich. Eine Unterscheidung zwischen Röhren, die thermodynamisch generiert, denjenigen, die während der Züchtung auf der Kristalloberfläche mitwachsen, und solchen, die sich sekundär im Volumen z.B. durch Rekristallisation (siehe unten) oder Umsublimationsvorgänge bilden, ist bei der Kristallcharakterisierung schwierig. Dazu tragen auch Prozesse ähnlich dem Tempern von Kristallen bei, die das Aussehen der Defekte bei langer Züchtungsdauer wesentlich verändern können [BAK94].

2.4.2 Planare Defekte

Planare Defekte wurden bereits in Lely-Plättchen nachgewiesen. Es handelt sich um flache Hohlräume mit anisotropen Seitenflächen, meist in der Form von hexagonalen Parallelepipeden [ECK98], die in der {0001}-Ebene liegen und, bei einer Höhe von meist nur wenigen μm , Durchmesser von 50 bis 500 μm erreichen (siehe dazu Abb. A.16b). In der aktuellen Literatur wird davon ausgegangen, daß planare Defekte kein Material enthalten, d.h. daß es sich um wirkliche Hohlräume handelt.

Die Terminierung einer durch Umsublimationen gebildeten Makroröhre erfolgt nach Stein [STE93] sowie Nishino et al. [NIS95] durch eine Aufweitung der an dem Teilchen gebildeten Stufenterrassen, so daß ein großer, flacher Hohlraum über dem Teilchen entsteht, der dann von einer Stufe überwachsen wird. Diese Abschlußflächen werden mit den beobachteten planaren Defekten gleichgesetzt. Auch Glass et al. [GLA97] und Madar et al. [MAD97] beschreiben die Terminierung von Makroröhren im Keim oder im Kristall durch planare Defekte. Verschiedene Arbeitsgruppen vermuten zudem eine Abhängigkeit der Anzahl der gebildeten planaren Defekte von Verunreinigungen [NIS95] bzw. von der Kristallpolarität [HEY96, HEY98].

2.4.3 Fremdphasen

Neben den in der Züchtung auftretenden Verunreinigungen führen vor allem Ausscheidungen von Silizium- und Kohlenstoffverbindungen zur Bildung von Fremdphasen auf der Kristalloberfläche. Die nicht genau bekannte Zusammensetzung in der Gasphase über dem Kristall kann während der Abscheidung auf dem Keim auf mehrere Arten zur Bildung von Fremdphasen beitragen: Neben der Kondensation und Adsorption von festem Kohlenstoff, flüssigem Silizium und Präzipitaten unbekannter Zusammensetzung wird auch die Bildung von Gasblasen auf der Wachstumssoberfläche diskutiert [GLA97].

Auf der Kristalloberfläche werden die Fremdphasen adsorbiert. Oft besteht keine Möglichkeit, sie stöchiometrisch in den Kristall einzubauen, und so werden die Partikel entweder abdampfen oder von Wachstumsstufen überwachsen werden. Letzteres führt zur Bildung von Einschlüssen oder Hohlräumen im Kristall, aus denen durch sekundäre Sublimation Makroröhren und planare Defekte im Kristall entstehen können. Schließlich kann auch eine vorzeitige Nukleation von Siliziumkarbid in der Gasphase oder der transport von Pulverpartikeln dazu führen, daß sich auf der Kristalloberfläche ein SiC-Korn anderer Orientierung und evtl. anderer Kristallmodifikation ausbildet.

Im folgenden sollen die wichtigsten in Modified-Lely-Kristallen auftretenden Fremdphasen kurz besprochen werden. Allgemein sind in der Literatur dazu nur wenige Aussagen verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, die auch bei anderen Arbeitsgruppen gebräuchlichen Namen zur Beschreibung der einzelnen Defekte zu verwenden, auch wenn die chemische Zusammensetzung des Volumendefekts nicht bekannt sein sollte.

Ein Kohlenstoffpräzipitat ist ein dunkler Einschuß mit fusselförmiger Form (siehe Abb. A.17b). Tsvetkov et al. [TSV98] führen diese Einschlüsse auf Prozeßinstabilitäten zurück, die durch instationäre Temperatur- und Druckbedingungen in Verbindung mit einer Limitierung der Oberflächendiffusion entstanden sind. Auch die Adsorption von Kohlenstoffstaub, der bei der Degradation des Tiegels und der Graphitisierung des Pulvers entsteht, wird als Ursache für die Defektbildung angesehen. Vodakov et al. [VOD97] vermuten, daß die Kohlenstoffpräzipitate aus oberflächlich graphitisierten, mikroskopischen SiC-Partikeln bestehen, Glass et al. [GLA97] sehen die Einschlüsse dagegen als Graphitteilchen an. An einzelnen Kohlenstoffpräzipitaten wird die Bildung von Mikroröhren beobachtet [GLA97] (analog zu Abb. A.13a). Zusätzlich wird durch Inomata [INO71] das Auftreten von Kohlenstoffpräzipitaten – bis hin zu Bereichen mit sehr hoher Einschußdichte – bei Zuchtungsversuchen mit einem Siliziumdefizit in der Gasphase beschrieben (siehe dazu Abb. A.17a).

Siliziumtröpfchen werden von Glass et al. [GLA97, TSV98] ebenfalls als Folge von Prozeßinstabilitäten angesehen (analog zu Abb. A.14a). Hier entstehen aus einem flächigen Defekt an der Keimoberfläche Makroröhren durch sekundäre Umsublimationen. Auch Vodakov [VOD97] beobachtet solche Strukturen, will sie aber nur allgemein den Fremdphaseneinschlüssen zuordnen. In der Literatur finden sich jedoch keine Arbeiten zur chemischen Zusammensetzung der Tröpfchenfiguren, so daß es sich bei der Annahme von Siliziumausscheidungen um Spekulation handelt. Inomata [INO71] beobachtet bei sehr hohem Siliziumüberschuß das Auftreten von birnenförmigen Siliziumeinschlüssen mit einem Durchmesser von bis zu einem Millimeter, wie sie auch bei der Lösungszüchtung auftreten [MMÜ98].

Schließlich werden von Glass et al. [GLA97] auch SiC-Einschlüsse beschrieben. Durch zwei- und dreidimensionale Keimbildung wird ein SiC-Fremdkorn erzeugt, das unabhängig vom Züchtungskristall zu wachsen beginnt. Wenn sich das Fremdkorn auf der Kristalloberfläche befindet und nicht vom Kristall überwachsen bzw. rekristallisiert wird, so entsteht eine Korngrenze im Kristall (evtl. zusätzlich mit Änderung der Kristallmodifikation), die zur Defektentstehung beitragen kann [VOD97]. Milita [MIL98, MAD97] kommt durch röntgentopographische Aufnahmen allerdings zu dem Schluß, daß sich nicht orientierte Körner im Laufe der Züchtung an die Keimorientierung angleichen und somit die Korngrenzwinkel abnehmen.

2.4.4 Rekristallisation und Tempervorgänge

Wenn Hohlräume durch sekundäre Umsublimationen in Wachstumsrichtung wandern, so rekristallisiert dieser Kristallbereich hinter dem Hohlraum wieder aus. Triebkraft ist dabei der Temperaturgradient. Im rekristallisierten Bereich ist sowohl eine Änderung der Dotierung als auch eine Änderung der Kristallmodifikation möglich. Mokhov et al. [MOK97]. Beobachtet, daß vor allem Hohlräume an der Grenzfläche zwischen Graphitscheibe und Keimrückseite hochsublimieren und zur Rekristallisation des Keim- und Kristallbereichs führen. Jedoch ist auch eine Umsublimation planaren Defekts oder von Siliziumausscheidungen im Kristall vorstellbar. In jedem Falle werden die rekristallisierten Bereiche von planaren Defekten nach oben abgeschlossen [VOD97]. Diese Defekte können Durchmesser von mehreren Millimetern erreichen und sind dadurch charakterisiert, daß an den Seitenflächen anisotrope vertikale Defekte auftreten (analog zu Abb. A.16a). Auch werden keine Makroröhren in der Mitte des Defekts terminiert.

Zuletzt sei noch die Tempervirkung einer Züchtung angesprochen. Bei langen Versuchszeiten bei hohen Temperaturen erfolgt im bereits gewachsenen Kristallvolumen automatisch ein Diffusionsprozeß zur Minimierung der freien Enthalpie. Dies ist vergleichbar mit einer Tempe-

rung des Kristalls in einem inhomogenen Temperaturfeld. Daraus ergeben sich einige Effekte, die Auswirkungen auf den gezüchteten Kristall haben; entscheidend ist in jedem Fall der mögliche Stofftransport im Defekt, der von der Temperatur und der jeweiligen Diffusionskonstante abhängt.

Die Eigendiffusion von Siliziumkarbid und die Diffusion von Stickstoff im SiC-Festkörper sind auch bei hohen Züchtungstemperaturen und langen Versuchszeiten vernachlässigbar. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminiumverunreinigungen, wie sie z.B. in Acheson-Keimen vorkommen, liegt mit $6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 2300°C (gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff mit ca. $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$) deutlich höher [TAI77], so daß sich mikrometergroße Bereiche mit stark unterschiedlicher Dotierung binnen Stunden durch Diffusion ausgleichen. Wesentlich schneller erfolgt die Diffusion allerdings an der Oberfläche und durch den Hohlraum von Makroröhren. Bakin et al. [BAK94] berechnen hier einen Wert für $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 2300°C bei einer Aktivierungsenthalpie von ca. 400 kJ/mol für Makroröhren mit einem Durchmesser von über $10 \mu\text{m}$.

Entsprechend sollte sich die Form von thermodynamisch ungünstigen Grenzflächen durch Volumen und Oberflächendiffusion bei einer Temperung ausgleichen. Bakin et al. [BAK94] zeigen, daß sich planare Defekte und tröpfchenförmige Hohlräume mit zunehmender Temperatur hin zu anisotropen, hexagonalen Plättchen- und Kristallformen entwickeln. Makroröhren dagegen spalten sich in mehrere Röhrenabschnitte mit tröpfchenförmigen Ende auf und bilden nach genügend langer Temperatur weit verteilte Tröpfchenkettens (analog zu Abb. A.14c) aus. Die Auswirkung einer Temperung auf durch Schraubenversetzungen gebildete Mikroröhren ist in der Literatur nicht dokumentiert.

3. Experimente

3.1 Der Versuchsaufbau

Die bei den Versuchen verwendete Anlage zur Züchtung von Siliziumkarbid aus der Gasphase wurde bereits ausführlich in verschiedenen Diplomarbeiten am Institut besprochen [SCH96, KÖL96]. Die Anlage wurde 1991 von der Firma Siemens AG, Erlangen, als Forschungsreaktor aufgebaut und steht seit 1994 am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Erlangen-Nürnberg. Sie funktioniert nach dem Prinzip der Widerstandsbeheizung, d.h. der Heizer erwärmt sich und seine Umgebung durch die Verlustleistung bei Stromdurchfluß. Auf ein weiteres, heute allgemein in den Züchtungsreaktoren zur SiC-Gasphasenzüchtung verwendetes Konzept der Induktionsbeheizung soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

Die zur Versuchsdurchführung verwendete Anlage besteht aus einem Druckbehälter als Züchtungsreaktor, in dem der Heizeraufbau mit Züchtungstiegel untergebracht ist. Neben der Steuerung der Heizleistung, die durch zwei Thyristorsteller bewerkstelligt wird, sind in der Anlage Regelkreise zur Drucküberwachung (mit mehreren Druckmeßdosen), und zur Messung der aktuellen Heizleistung vorhanden. Die Temperaturmessung der Tiegelaußenseite erfolgt mittels dreier Quotientenpyrometer; die untere Pyrometertemperatur soll den Wert für eine Temperatur am unteren Rand des Pulvervorrats, die mittlere den Wert am oberen Rand des Pulvervorrats und die obere den Wert im Bereich zwischen Keim und Tiegeldeckel repräsentieren.

Der Gesamtdruck im Reaktor kann mittels Gasflußregler über die Zufuhr von Helium als Inertgas und Stickstoff als Dotiergas sowie über ein Pumpensystem mit Drehschieber- und Turbomolekularpumpe frei eingestellt und geregelt werden. Die Reinheit der verwendeten Gase beträgt dabei 6.0 N (das sind 99,9999%). Auch das Evakuieren der Anlage bis ins Hochvakuum (10^{-6} hPa) ist möglich. Alle Regelkreise sind dabei vollautomatisch mittels einer Programmsteuerung ansprechbar. Einzelheiten des Anlagenkonzepts sind in den Arbeiten von Eckstein [ECK98] und Kölbl [KÖL96] detailliert beschrieben.

Alle Teile des Innenaufbaus sind wegen der dort auftretenden hohen Temperaturbelastung aus Graphit gefertigt. Als Konstruktions- und Isolationsmaterialien werden dabei ausschließlich hochreine Graphite oder Kohlenstoff verwendet, um das Einbringen von Verunreinigungen in den Züchtungsaufbau zu vermeiden. Der detaillierte Innenaufbau der Anlage ist in Abb. 3.1 dargestellt. Er wurde mehrfach optimiert, um die Temperaturverteilung im Reaktor sowie die Stabilität und Standzeit des Aufbaus zu verbessern. So wurde erreicht, daß von vorhandenen Strahlungslöchern oder Heizerezuleitungen keine störenden Temperatureinflüsse auf den Tiegel einwirken [SCH96]. Der für die Züchtungsexperimente dieser Arbeit verwendete Aufbau wird ebenfalls ausführlich von Kölbl [KÖL96] beschrieben.

Das verwendete Tiegelkonzept wurde bereits in Kapitel 2.1.1 besprochen. Es folgt dem von Barrett [BAR93] und Tairov [TAI95] vorgeschlagenen Aufbau, in dem über dem SiC-Pulvervorrat der Kristall am Tiegeldeckel befestigt ist. Das für den Stofftransport von der pulverförmigen Quelle zum Kristall benötigte Temperaturprofil wird durch eine geeignete Heizanordnung und einen Kühlkanal über dem Tiegeldeckel realisiert [MÜL98b, HOF97, ECK96]. Alle Tiegelteile sind aus hochreinem und hochdichtem Graphit gefertigt; die Restporosität von ca. 6% ist jedoch ausreichend, um den Tiegel auch geschlossen zu evakuieren oder mit Inert- und Dotiergas zu befluten. Im benutzten Tiegelaufbau ist es möglich, Kristalle mit einer Länge von max. 30 mm bei einem Durchmesser von max. 55 mm herzustellen.

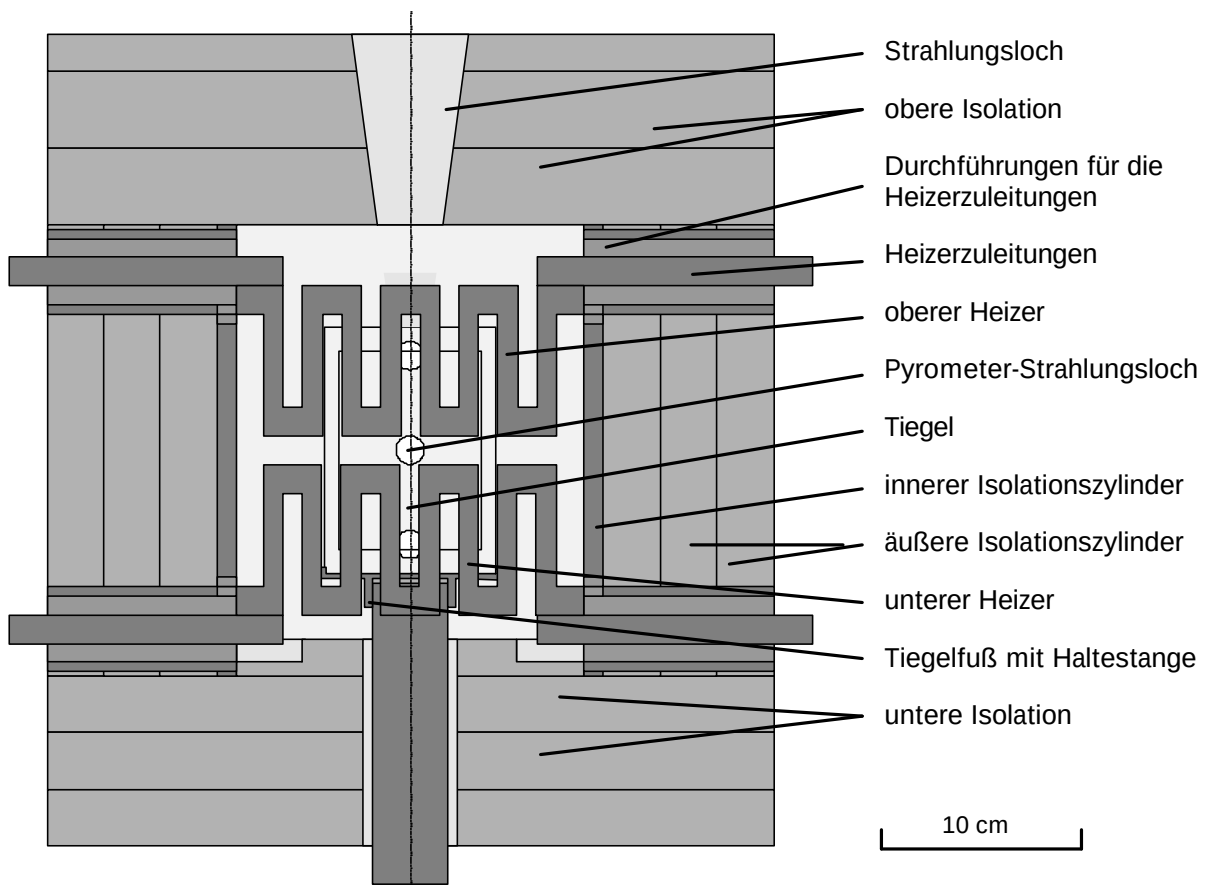


Abb. 3.1: Der Innenaufbau der Züchtungsanlage (maßstabsgetreue Skizze nach [KÖL96]). Alle Teile sind – aufgrund der hohen Temperaturbelastung während der Züchtung – aus hochreinem Graphit gefertigt.

3.2 Die Probenpräparation

In der SiC-Gasphasenzüchtung werden einkristalline SiC-Plättchen aus dem Acheson- oder dem Lely-Prozeß als Keim verwendet. Auch Wafer aus Modified-Lely-Kristallzüchtungen, wie sie am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik durchgeführt werden, finden Verwendung als Keimkristalle. Die Herstellungsmethoden wurden bereits in Kapitel 1.2 dargestellt. Nachteile der Verwendung von Acheson- oder Lely-Plättchen entstehen durch ihre unregelmäßige Form und geringe Größe. Kristalle aus dem Acheson-Prozeß sind darüber hinaus noch mit Alumini-

um verunreinigt und meist von kristallographisch schlechter Qualität. Wafer aus Modified-Lely-Züchtungen weisen dagegen eine größere einkristalline Fläche auf und sind somit für die Züchtung von Kristallen mit großem Durchmesser besser geeignet. Ein herstellungsspezifischer Nachteil der M-Lely-Wafer besteht in ihrer hohen Defektdichte. Mikroröhren und andere Volumendefekte wachsen meist vom Keim in den Kristall weiter und verhindern so, zumindest am Züchtungsbeginn, eine Verbesserung der Kristallqualität. Auch sind nicht alle Wafer frei von parasitären Kristallmodifikationen und Kleinwinkelkorngrenzen.

Bei der Auswahl eines Keims ist besonders darauf zu achten, daß auf der Keimoberfläche möglichst wenig kristallographische Fehler und Defekte sowie keine Änderungen der Kristallmodifikation auftreten. Auch eine an der Keimoberfläche homogene Dotierung und Spannungsverteilung ist wichtig für den Züchtungsprozeß [HEY96].

In den hier beschriebenen Versuchen werden Acheson-Plättchen oder Wafer von am Institut nach der Modified-Lely-Methode gezüchteten Kristallen als Keime verwendet. Lely-Plättchen werden mangels Verfügbarkeit nicht verwendet. Die Keime werden zuerst plan geschliffen und beidseitig auf $\frac{1}{4}$ μm Rauhtiefe poliert, um möglichst glatte und fehlerfreie Oberflächen zu erhalten. Zur Bestimmung der Orientierung der Keime wird von den Mutterkristallen jeweils eine Laue-Aufnahme angefertigt; die Wachstumsfläche liegt bei allen Keimen in etwa senkrecht zur c-Achse [0001].

Falls die Polarität der Keime nicht bekannt ist, wird eine Seitenbestimmung durch feuchte Oxidation [CHR97, HEY97, GÖR96] vorgenommen. Dazu wurden die Keime nach der Politur mit Aceton und Methanol gereinigt und in der institutseigenen Oxidationsanlage fünf Stunden bei 1140 °C in einem an Wasserdampf gesättigten Argon-Gasstrom oxidiert. Da die Oxidationsgeschwindigkeiten für die Seiten (0001)Si und (000 $\bar{1}$)C sich um den Faktor drei bis zehn unterscheiden können [CHR97, MEL97], ist danach eine eindeutige Seitenbestimmung möglich. Meist kann man die Dicken der Oxidationsschichten (typisch für den am Institut durchgeführten Prozeß sind 150 nm für die Siliziumseite und 500 nm für die Kohlenstoffseite) bereits bei Betrachtung unter Lichteinfall erkennen, da die Dicke der optisch durchlässigen Schicht auf der Kohlenstoffseite zu Interferenzen führt und deshalb in einer für die Dicke und den Blickwinkel charakteristischen Farbe reflektiert.

Ist auf diesem Wege eine Polaritätsbestimmung ohne Ergebnis, so besteht die Möglichkeit, jeweils die Hälfte jeder Seite mit einem Spezialharz abzudecken und von der nicht bedeckten Fläche mittels 50%iger Flußsäure die Oxidschicht, die chemisch gesehen aus SiO_2 besteht, zu entfernen. Der Kitt wird anschließend in Aceton aufgelöst. An der Höhe der so entstandenen Stufe zwischen den Bereichen mit und ohne Oxidschicht kann man z.B. im Interferometer die Dicke der Oxidschicht bestimmen und so eine Seitenbestimmung vornehmen [HEY96]. Zur exakten Bestimmung der Dicken ist allerdings entweder das Bedampfen der Flächen mit Gold oder eine aufwendige mathematische Korrektur unter Berücksichtigung der Brechung und Absorption an der Grenzschicht zwischen SiC und SiO_2 notwendig.

Zuletzt sei noch angemerkt, daß auch die Rauigkeit der Flächen nach der Oxidation einen Hinweis auf die Polarität gibt: Während die feuchte Oxidation bei der Kohlenstoffseite die glättende Wirkung einer Politurätze hat (die Oberflächenrauigkeit geht zurück), wird auf der Siliziumseite die Oberfläche an bereits vorhandenen Kratzern weiter aufgeraut, vergleichbar mit einer Strukturätze. Unterschiedliche Oberflächenenergien auf beiden Seiten führen hier zu einer unterschiedlichen Aktivierung der beiden Seitenflächen. Stein et al. geben für diese Aktivierungsenthalpien 110 bis 150 kJ/mol für die Kohlenstoffseite und 355 kJ/mol für die Siliziumseite an [STE92]. Ein weiteres Verfahren zur Polaritätsbestimmung, das Ätzen in einer

Salzschmelze (z.B. KOH bei ca. 500 °C) und Vergleichen der Ätzfiguren auf beiden Seiten [YAK97a], wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt.

Die eigentliche Keimpräparation orientiert sich an der Arbeit von Heydemann [HEY96] und umfaßt folgende Arbeitsschritte: Entfetten durch Abreiben mit Aceton, Kochen in Aceton (5 min.) und anschließend in Methanol (2 min.), Ätzen in konzentrierter Flußsäure (2 min.), Spülen mit deionisiertem Wasser, Kochen in Aceton (5 min.) und zuletzt Kochen in Methanol (2 min.). Zwischen den einzelnen Arbeitsschritten wird der Keim jeweils mit Stickstoff abgeblasen. Durch diesen Präparationsprozeß wird die Keimoberfläche von allen Verunreinigungen, Oxidschichten, Staub und Fett befreit.

Der so behandelte Keim wird auf dem Keimhalter, einer dünnen Graphitscheibe, nach der Methode von Heydemann [HEY96] befestigt. Ein optimaler Kontakt zwischen Graphitscheibe und Keim dabei ist sehr wichtig, da Hohlräume an dieser Stelle zu Verspannungen führen können. Auch Umsublimationen während der Züchtung mit Defektbildung in Keim und Kristall werden auf diese Hohlräume zurückgeführt [MAD97].



Abb. 3.2: Anwendung der Doppelkeimtechnik. In der Mitte durchgesägter und beidseitig aufgeklebter Acheson-Keim (A153).

Bei den in Kapitel 4 beschriebenen Versuchen ist oft von Züchtungsversuchen mit Doppelkeimtechnik die Rede. Hier werden statt einem Keim gleich zwei Keime auf einen Keimhalter aufgeklebt, damit im Versuch zwei Kristalle unter identischen Züchtungsbedingungen gezüchtet werden können. Sinnvollerweise benutzt man als Keime zwei gleich große Halbscheiben oder Acheson-Plättchen (siehe Abb. 3.2), die zentrisch nebeneinander aufgeklebt werden, um die radiale Temperaturverteilung bei beiden Keimen vergleichbar zu halten.

Neben der Keimpräparation ist die Beschaffenheit des eingesetzten SiC-Quellmaterials (siehe Kapitel 2.1.1) ebenfalls von hoher Bedeutung. Hier sind vor allem die benötigten Materialeigenschaften (Korngrößenverteilung, Rohdichte) und die chemische Zusammensetzung (Kristallmodifikation, Stöchiometrie, Reinheit, Fremdphasen) zu berücksichtigen. Die Pulververarbeitung, d.h. das Befüllen des Tiegels mit anschließendem Verdichten, ist nicht prozeßrelevant, kann aber zu einer Vergrößerung des Pulvervorrats beitragen. Die Herstellung von SiC-Pulver als Quellenmaterial erfolgt dabei aus hochreinem Silizium und Kohlenstoff nach einem am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik von Rexer [REX96] entwickelten Pulversyntheseprozess.

Eine Alternative zur Pulversynthese ist die Weiterverwendung von gebrauchtem Pulvervorrat. Dazu wird der Pulvervorrat nach der Züchtung zerkleinert, der Graphit zwölf Stunden bei 1000°C unter Luftzufuhr ausgebrannt und die gebildete Oxidschicht durch einen HF-Ätzschritt beseitigt. Das so gewonnene Pulver ist durch den Gebrauch bei der Züchtung noch reiner als das Ausgangsmaterial [MÜL98c, ECK98]. Mangels Verfügbarkeit konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht auf ein solches Pulver zurückgegriffen werden.

3.3 Der Züchtungsablauf

Nach der Probenpräparation des Keims und des Pulvervorrats wird der Tiegel zusammengesetzt und in die Anlage eingebaut. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Züchtungsablauf. Vom Züchtungsprogramm werden der Gesamtdruck, die Heizleistung und die Gasflußmengen vorgegeben; die Temperatur wird nicht geregelt, sondern nur als Resultat obiger Parameter gemessen. Die Zeitachse ist nicht durchgehend bemaßt, da die Versuche mit z.T. unterschiedlicher Dauer der einzelnen Züchtungsphasen durchgeführt wurden.

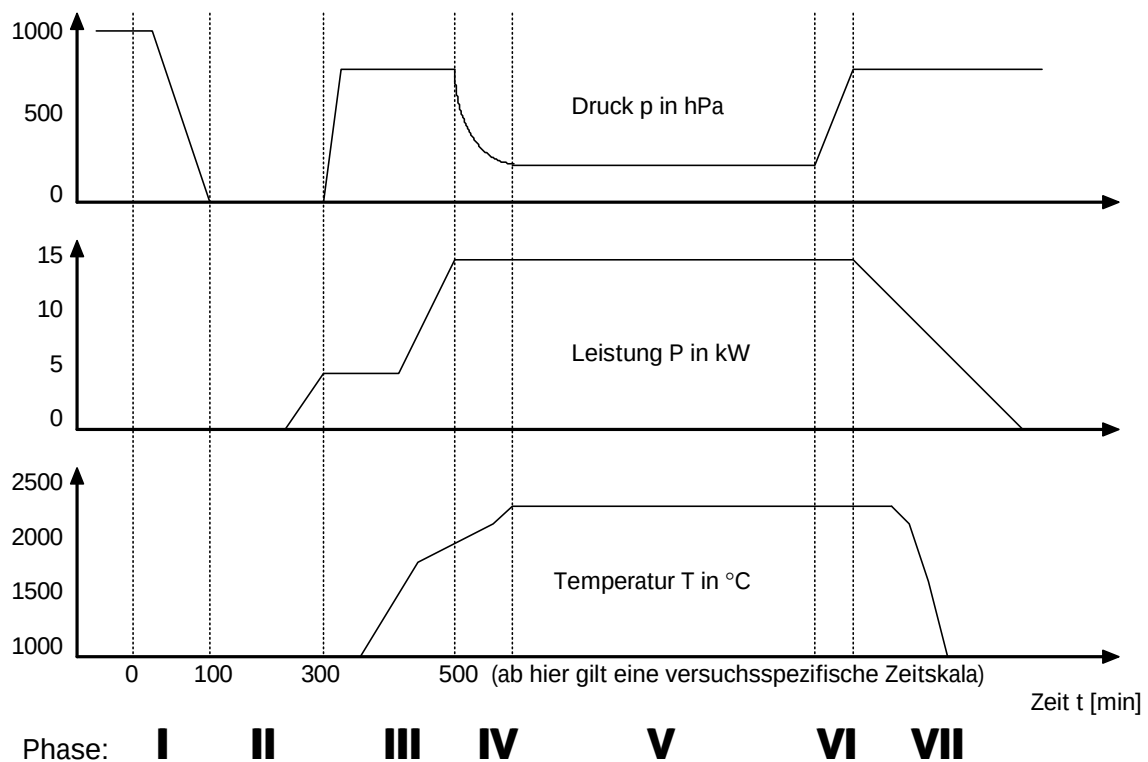


Abb. 3.3: Schematischer Ablauf der Züchtung, dargestellt für den Gesamtdruck, die Heizleistung, die Temperatur am Pyrometer und den Gasfluß des Inert- und des Dotierstoffgases. Der Züchtungsablauf läßt sich in sieben Phasen aufgliedern.

Im folgenden sollen die einzelnen Phasen des Züchtungsprozesses erläutert werden.

- Phase I: Anfangsphase. Der Reaktor wird mit der Vorpumpe langsam abgepumpt. Diese Phase dauert bei allen Versuchen 100 Minuten.
- Phase II: Hochvakuum. Die Turbomolekularpumpe evakuiert 200 Minuten lang den Reaktorraum. Dabei wird ein Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ hPa erreicht. Am Ende der Phase wird die Leistung auf 4 kW hochgeregelt, damit flüchtige Verunreinigungen abdampfen können und so die Reinheit im Reaktor nochmals verbessert wird (analog zu [MAD97, ANI97]).
- Phase III: Leistungsrampe. Der Reaktor wird mit Inertgas und evtl. auch mit Dotiergas bis auf 800 hPa Gesamtdruck beflutet. Dann wird die Leistung langsam auf 16...19 kW hochgefahren, so daß am Ende der Phase nach 200 Minuten etwa 2000 °C an

der Tiegelwand erreicht werden. Der Züchtungsprozeß wird noch durch den hohen Gesamtdruck in der Anlage unterbunden [TAI81, BAR93].

- Phase IV: Abpumpphase. Der Druck im Gasraum von 800 hPa wird in einem kontinuierlichen Abpumpprozeß exponentiell mit der Zeit verringert (siehe Kapitel 2.1.2), bis der Gesamtdruck gleich dem Züchtungsdruck ist. Dabei steigt die Temperatur im Reaktor nochmals um ca. 100°C an; wahrscheinlich nimmt durch eine Vergrößerung der freien Weglänge der Gasspezies die Wärmeleitung durch Konvektion in der Isolation ab (siehe [SCH96]). Die Dauer der Abpumpphase wird bei verschiedenen Züchtungen durch die Wahl unterschiedlicher Abpumpkonstanten zwischen 25 und 195 Minuten variiert. Während der Abpumpphase wachsen die ersten Schichten auf dem Keim auf. Die Untersuchung der Vorgänge in dieser Anfangsphase des Kristallwachstums bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit.
- Phase V: Züchtungsphase. Durch konstante Regelung von Heizleistung und Druck bleibt die Züchtungstemperatur im allgemeinen konstant. Dabei wird ein Dotiergasfluß von 0,3 dm³/h Stickstoff und ein Inertgasfluß von 15 dm³/h Helium zum Austausch der Gasatmosphäre im Reaktor aufrechterhalten. Die Züchtungsdauer variiert bei den durchgeführten Versuchen zwischen 2 und 40 Stunden.
- Phase VI: Beflutung. Die Züchtung wird durch die Erhöhung des Gesamtdrucks auf etwa 500 hPa beendet. Durch diese Maßnahme wird der Stofftransport durch die Gasphase und damit auch das Kristallwachstum stark verringert.
- Phase VII: Züchtungsende. Um thermische Spannungen oder Risse zu vermeiden, wird der Kristall langsam auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Dieser Vorgang dauert in der widerstandsbeheizten Anlage bis zu acht Stunden.

Die Züchtung endet mit dem vollständigen Befluten des Reaktors mit Luft. Danach wird der Reaktor geöffnet, und der Züchtungstiegel mit dem Kristall wird entnommen.

3.4 Diskussion der Versuchsbedingungen

Die obengenannten Meßgrößen Gasfluß, Heizleistung, Gesamtdruck und die pyrometrische Temperaturmessung geben kein vollständiges Bild von den Abläufen während der Gasphasenzüchtung wieder. Deshalb sollen hier die einzelnen Meßgrößen diskutiert und Fehlermöglichkeiten bestimmt werden.

Die zum Erreichen einer bestimmten Temperatur benötigte Heizleistung wird – neben der Abhängigkeit vom Züchtungsdruck – wesentlich von der Degradation der Isolation und vom Zustand der Heizer bestimmt. So führt eine durch Aufnahme von Silizium degradierte Isolation über die erhöhte Wärmeleitung zu Wärmeverlust. Dagegen verursacht die Verwendung degradierter Heizer, die – z.B. durch Kohlenstoffabtrag aufgrund von entweichendem Silizium – eine lokal verminderte Querschnittsfläche aufweisen, einen erhöhten elektrischen Widerstand und damit höhere Temperaturen im Innenaufbau. Im Extremfall kommt es zum Durchschmelzen des Heizers, d.h. durch den lokal erhöhten Widerstand erhitzt sich die abgetragene Stelle immer weiter und es verdampft Kohlenstoff, bis sich der Heizer komplett einschnürt und ausfällt. Die Stunden bzw. Minuten vor einem solchen Ausfall sind durch ein stark asymmetri-

sches Temperaturfeld im Reaktor geprägt, das die Züchtungsbedingungen wesentlich verändern und so z.B. zu lokaler Graphitisierung führen kann.

Insgesamt ist das Temperaturfeld im Tiegel durch axial und radial unterschiedliche Temperaturgradienten aufgrund der Degeneration von Isolation und Heizelementen nicht exakt homogen. Auch bei einer genauen Positionierung des Tiegels im Züchtungsaufbau ist so die Temperatur im Tiegel lokal unterschiedlich und zusätzlich instationär. Dazu kommt, daß die genauen Temperaturen während der Züchtung nicht meßbar sind [SCH96]; zum einen ist die Messung mit Quotientenpyrometern selbst fehlerbehaftet, da das Meßergebnis von der Emissivität des Materials und der Form der optisch zu messenden Oberfläche abhängt. Zum anderen gibt die Temperatur an der Tiegelaußenwand nur einen Anhaltspunkt für das im Tiegel auftretende Temperaturfeld wieder. Es existieren diverse globale Modelle zur Berechnung der Temperaturverhältnisse im Tiegel während der Züchtung [HOF97, KAR97, MÜL98b], die diese Lücke in der Prozeßkontrolle schließen wollen.

Potentielle Verunreinigungen können aus dem Synthesepulver, aus den Tiegelteilen, vom Isolationsmaterial und von der Einleitung des Inert- und des Dotierstoffgases herrühren. Adsorbate und leichtflüchtige Verbindungen werden dagegen während der Hochvakuumphase aus dem Reaktor entfernt. Massenspektrometrische Untersuchungen an SiC-Pulver, das mit dem institutseigenen Syntheseprozess hergestellt wurde, ergaben eine äußerst niedrige Konzentration an elektrisch aktiven Verunreinigungen im Material [MÜL98c]. Durch die mehrmalige Verwendung von Tiegel- und Isolationsteilen, die entsprechend oft ausgeheizt wurden, sollten die darin enthaltenen Verunreinigungen ebenfalls keine Rolle für den Züchtungsprozess mehr spielen.

Einen Spezialfall der Verunreinigungen stellen Kohlenstoffstaub und -Präzipitate dar (nicht zu verwechseln mit molekular gebundenem Kohlenstoff als Stofftransportspezies in der Gasphase). Solche Präzipitate entstehen durch die Degradation der Heizer, des Tiegels und des Innenaufbaus. Solche Stäube wurden bisher nicht im Gasraum nachgewiesen, sie könnten aber die Ursache für Kohlenstoffeinschlüsse im Kristall darstellen (siehe Kapitel 2.4.3). Es wird vermutet, daß Stäube sich im Gasraum des Tiegels relativ lange halten können, da eine Diffusion der Teilchen aus dem Tiegel in den Reaktor durch die offene Porosität des Tiegels begrenzt ist.

Die Gasphasenzusammensetzung im Tiegel wird auf Änderungen der Züchtungsbedingungen, z.B. Zuschalten von Dotierstoffgas, nur mit einer bestimmten Trägheit ansprechen. Ursachen sind die bei Züchtungsdruck stark eingeschränkte Konvektion im Reaktor und der hochdichte Graphittiegel. Versuche von Eckstein [ECK98] und Müller [MÜL98a] mit intermittierendem Stickstoffeinlaß zeigen jedoch, daß sich abrupte Änderungen in der Dotierstoffkonzentration bereits nach wenigen Minuten in der Gasphase im Tiegel bemerkbar machen; die Porosität des Tiegels ist also für einen Gasaustausch ausreichend.

Instationäre Züchtungsbedingungen können starke Auswirkungen auf den Züchtungsprozess haben. Der Einfluß der zunehmenden Kristalllänge auf das Temperaturfeld im Gasraum mit zunehmender Wärmetransportlimitierung der Kristallwachstums wurde bereits in Kapitel 2.1.1 untersucht. Der hohe Dampfdruck von siliziumreichen Spezies wie Si, Si₂ und Si₂C bei den während der Züchtung herrschenden Temperaturen führen zu einem Siliziumverlust mit zunehmender Versuchsdauer. Hier spielt auch die Porosität des Tiegels eine entscheidende Rolle. Eine Degradation der Tiegelmaterialeien kann zu einer Veränderung der Porosität führen, die sich wieder auf die Züchtungsbedingungen auswirkt.

Durch chemische Reaktionen dieser Spezies mit dem Tiegelmateriale wird zusätzlich noch Kohlenstoff in den Diffusionsraum eingebracht, so daß die Züchtungsatmosphäre zunehmend an Silizium verarmt. Dies führt zu einer Graphitisierung des Pulvers und somit – z.B. aufgrund einer Änderung der Aktivierungsenergie für die Sublimation des Pulvers – zu einer Änderung des Stofftransports im Tiegel. Es wird daher erwartet, daß die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Züchtungsdauer abnimmt [ECK98]. Im Extremfall graphitisiert das Pulver vollständig, und schließlich dampft auch Silizium vom Kristall ab, was zu einer Graphitisierung des Kristalls führt.

3.5 Kristallcharakterisierung

Die in der Züchtung gewonnenen Kristalle werden charakterisiert, um Einblick in die während der Züchtung ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Dies wird mittels Mikroskopie der Kristalloberfläche und des angefertigten Längsschnittes durchgeführt. C(U)-Messungen zur Bestimmung der Nettodotierung und Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen zur Identifizierung von Kristallmodifikationen werden unterstützend hinzugezogen.

Die gezüchteten Kristalle geben bereits durch ihre Form Auskunft über wichtige Züchtungsbedingungen. Die Länge der Kristalle wird zur Bestimmung der integralen Wachstumsgeschwindigkeit herangezogen. Die makroskopische Wölbung der Oberfläche spiegelt die Form der Phasengrenze am Züchtungsende wieder und ist damit ein Hinweis auf die axialen und radialen Temperaturgradienten während der Züchtung: Konvexe Kristalle entstehen in einem Temperaturfeld, das im Kristallzentrum die kälteste Stelle hat, konkave Oberflächen deuten auf eine verstärkte Kühlung am Rande des Kristalls hin.

Ein wesentlich genaueres Bild von der Oberfläche bietet die Betrachtung der Kristalloberfläche mit dem Auflichtmikroskop. Hier können Wachstumsmorphologien, -stufen und -spiralen beobachtet und Kleinwinkelkorngrenzen sowie Defekte an der Oberfläche (z.B. Ausstichpunkte von Mikroröhren, Fremdphasen) identifiziert werden. Als vorteilhaft zeigt sich die Verwendung eines Polarisations-Phasenkontrastes, das einen sehr guten Stufenkontrast erzeugt und damit auch noch sehr flache Objekte wie z.B. Wachstumsspiralen tiefe aufgelöst erscheinen läßt. Daher werden alle Oberflächenaufnahmen mit Polarisations-Phasenkontrast durchgeführt.

Von den gezüchteten Kristallen wird außerdem ein Längsschnitt angefertigt. Dazu wurde eine ca. 1 mm dicke Kristallscheibe parallel zur Wachstumsrichtung [0001], möglichst durch die Kristallachse verlaufend, aus dem Kristall mit einer diamantbesetzten Innenlochsäge herausgesägt und anschließend beidseitig poliert. Der Längsschnitt bildet eine Ebene senkrecht zur c-Achse ab, auf eine genaue Orientierung des Längsschnittes wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Der Vorteil der Untersuchung eines Längsschnittes besteht in der Möglichkeit der gleichzeitigen Beobachtung aller Wachstumsstadien vom Keim bis zur Kristalloberfläche. Somit kann die Bildung und Terminierung von Defekten, Fremdphasen, Kristallmodifikationen, Dotierstoffstreifen etc. in Abhängigkeit vom Wachstumsstadium verfolgt und ausgewertet werden. Die Auswertung erfolgt zweckmäßigerweise unter einem Durchlichtmikroskop, da die Kristalle hier auch mit hoher Stickstoffdotierung noch gut transparent sind und das Licht nur wenig streuen. Durch geeignete Fokussierung können auch kleine Objekte im Längsschnitt noch

scharf dargestellt werden. So ist es sogar möglich, bei bekannter Dicke des Längsschnittes an horizontal verlaufenden Linien Flächendichten von Defekten o.ä. auszuzählen. Kristallmodifikationen zeigen sich im Längsschnitt durch ihre charakteristische Farbgebung:

- 3C-SiC: leuchtend gelb
- 4H-SiC: rot bis rötlich-braun, in geringer Dotierung grau-bläulich
- 6H-SiC: grasgrün
- 15R-SiC: bläulich gelb bis hellgelb

Dotierstoffkonzentrationen lassen sich grob über die Intensität der Färbung und die Absorption im Durchlicht abschätzen. Um die Dotierung genauer bestimmen zu können, werden bei einigen Kristallen aus den nach dem Längsschnitt verbleibenden Halbstücken Wafer (Kristallscheiben) mit Oberflächen senkrecht zur Wachstumsrichtung herausgeschliffen. Die etwa 0,75 mm dicken Halbscheiben stammen jeweils aus einem definierten Kristallabschnitt. Insgesamt fünf solcher Wafer-Halbscheiben wurden so hergestellt, beidseitig poliert und vom polykristallinen Rand befreit.

Die so präparierten Halbscheiben werden am Lehrstuhl für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg mit Kontaktmasken bedampft und die vorliegende Nettodotierung über Tieftemperatur-C(U)-Messungen bestimmt. Dabei wird im Wechselfeld die periodische Änderung der Dicke der Raumladungszone gemessen, die sich in einer lateralen MIS-Halbleiterstruktur in der Probe ausbildet. Für die Messung wurden Kontaktdurchmesser von 0,5 mm und eine Meßfrequenz von 1 MHz verwendet. Eine genaue Beschreibung der C(U)-Meßmethode findet man z.B. in der Arbeit von Hirt [HIR94].

Eine weitere Meßmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit angewandt, um die exakte Kristallmodifikation einer Schicht sicher zu bestimmen. Mittels eines UV-Lasers werden im Siliziumkarbid-Festkörper Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt und fallen nach der Rekombinationszeit wieder ins Valenzband zurück. Letzteres geschieht aufgrund von strahlender Rekombination unter Aussendung eines charakteristischen Wellenlängenspektrums. Diese Erscheinung wird als Photolumineszenz (PL) bezeichnet.

Der Nachweis einer bestimmten Kristallmodifikation erfolgt durch die Detektion seiner charakteristischen stickstoffgebundenen Exzitonübergänge. Eine sehr hohe Dotierung führt allerdings zu einer nachlassenden Lumineszenz der stickstoffgebundenen Exzitonen [MÜL98] – als Ursache wird die Delokalisierung der exzitonischen Zustände vermutet. Bei tiefen Temperaturen (TTPL, weniger thermische Störeffekte) kann man eine Abhängigkeit des ausgestrahlten Spektrums von der vorherrschenden SiC-Kristallmodifikation beobachten, da die Bandlücke verschiedener Kristallmodifikationen verschieden groß ist, und sich damit auch das Spektrum der Rekombinationsstrahlung verschiebt.

Die Aufnahme der TTPL-Spektren erfolgt an dem von St. Müller am Lehrstuhl aufgebauten Photolumineszenzmeßplatz. Details des Aufbaus werden in [MÜL98] beschrieben. Als Resultat der Photolumineszenzmessung erhält man eine charakteristische Kurve, deren Verlauf – über einen Vergleich mit Referenzmessungen – Auskunft über die vorliegende Kristallmodifikation gibt. Eine genaue Beschreibung der Tieftemperatur-Photolumineszenz verschiedener SiC-Kristallmodifikationen findet sich in der Arbeit von Peppermüller [PEP97].

3.6 Ermittlung der experimentellen Daten

Die in der Kristallcharakterisierung gewonnenen Daten sind oftmals noch nicht aussagekräftig. Zur Bestimmung wichtiger Parameter des Kristallwachstums müssen sie gewichtet und gemittelt werden. Auch eine Fehlerabschätzung ist notwendig. Diese Berechnungen werden hier vorgestellt – die Ergebnisse der Auswertung sind im folgenden Kapitel ausführlich dargestellt.

Die maximale Kristallhöhe wird an einer Stelle im Längsschnitt mikroskopisch gemessen, hilfsweise mit dem Meßschieber am Kristall selbst. Für den Fehler wird die Genauigkeit dieser Längenmessung angenommen. Alle anderen Höhen h werden an Stützstellen im Längsschnitt vermessen, die typischerweise im horizontalen Raster von $\Delta x = 2 \text{ mm}$ angelegt werden. Dabei werden nur diejenigen Stützstellen ausgewertet, die auch durch den Keimkristall verlaufen. Die Meßwerte werden sodann arithmetisch gemittelt, der Fehler nach der Standardabweichung berechnet:

$$h = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N h_n \quad \Delta h = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (h_n - h)^2} . \quad (3-1)$$

Die integralen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten werden aus der im Längsschnitt gemessenen Höhe der Schicht und der dazu gehörigen Zeitspanne ermittelt. Für ΔR_G^{US} ist also die Abpumpzeit t_a zu verwenden, für ΔR_G^{KR} entsprechend die Züchtungszeit t_z . Die Fehlerrechnung erfolgt nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung mit Δh aus Gleichung (3-1) und dem relativen Fehler $\Delta t/t = 0,05$:

$$\begin{aligned} R_G &= \frac{h}{t}, \quad \Delta R_G = \sqrt{\left(\frac{\partial R_G}{\partial h} \Delta h \right)^2 + \left(\frac{\partial R_G}{\partial t} \Delta t \right)^2} \\ &= \frac{1}{t} \sqrt{\Delta h^2 + R_G^2 \Delta t^2} = \frac{1}{t} \sqrt{\Delta h^2 + 0,0025 h^2} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Die Kristalloberfläche wird am Kristall mit dem Meßschieber abgenommen. Da die Facette wie auch der einkristalline Bereich nicht exakt rund sind, wird kann hier nur ein ungefährer Wert angegeben werden. Hinzu kommt, daß die Grenze zwischen einkristallinem Bereich und den parasitär am Kristallrand gebildeten polykristallinen Körnern nicht immer eindeutig auszumachen ist. Meist wurde in solchen Fällen ein Bereich schlechter Kristallqualität an der Oberfläche nicht mehr zum „einkristallinen Bereich“ gerechnet.

In den gezüchteten Kristallen der Versuchsreihen treten unterschiedliche Kristallmodifikationen in variierenden Volumenanteilen auf. Die qualitative Bestimmung der Kristallmodifikationen im Längsschnitt erfolgt dabei durch eine Einteilung aufgrund der charakteristischen Farbgebung im Durchlichtmikroskop. Die Modifikationen 4H (rot bis braun), 6H (grün), 15R (blaßgelb, hellgelb) und 3C (leuchtend gelb) werden so eindeutig unterschieden, eventuelle Mischungen oder Bereiche mit abweichender Farbgebung werden diesen vier Modifikationen möglichst anteilig zugeschlagen. Die Angabe einer bestimmten Kristallmodifikation für einen Bereich ist daher nur als Anhaltspunkt für die an dieser Stelle hauptsächlich vorliegende Modifikation anzusehen.

Die Verteilung der Kristallmodifikationen wird durch die Höhe der einzelnen Kristallmodifikationen im Kristall an den oben erwähnten Stützstellen ermittelt. Hier werden alle Stützstellen

im Kristall vermessen, polykristalline Bereiche jedoch nicht mit einbezogen. Man erhält so für jede Stützstelle x aus den Höhen der Bereichen einzelner Kristallmodifikationen eine prozentuale Verteilung der Modifikationen (P_{3C} ; P_{4H} ; P_{6H} ; P_{15R}) mit

$$\sum_{i \in \begin{Bmatrix} 3C, 4H, \\ 6H, 15R \end{Bmatrix}} P_i(x) = 1. \quad (3-3)$$

Bei der Auswertung geht man von einem radial homogenen Kristall aus und berechnet aus den beiden Längsschnitt-Hälften eine Verteilung der Kristallmodifikationen im gesamten Kristall. Dies wird durch eine zylindrische Gewichtung (Abhängigkeit vom Abstand x des jeweiligen Stützpunkts zur Kristallachse) gewährleistet:

$$P_i = \frac{\sum_{x=-m}^m P_i(x) \xi(x)}{(2m+1) \sum_{x=-m}^m \xi(x)} \quad \text{mit} \quad (3-4)$$

$$\xi(x) = x^2 - (x + \Delta x)^2 = \Delta x^2 + 2x \Delta x. \quad (3-5)$$

Indem x von $-m$ bis m läuft, werden beide Hälften des Längsschnittes in die Rechnung einbezogen; entsprechend muß zur Normierung $(2m+1)$ im Nenner von Gleichung (3-4) stehen. $\xi(x)$ ist die Wichtungsfunktion und entspricht – bis auf den Vorfaktor π – der Fläche zwischen zwei konzentrischen Kreisen mit dem Radius x und $(x+\Delta x)$.

Der Fehler in der Berechnung der Verteilung entsteht – neben der Modellvorstellung des radial homogenen Kristalls – daher, daß allein über die makroskopische Färbung eines Bereichs auf die Kristallmodifikation geschlossen wird. Eventuelle mikroskopische Anteile anderer Modifikationen sowie das Verhältnis der Kristallmodifikationen in instabilen Wachstumsgebieten werden nur grob abgeschätzt und führen so zu einer Verfälschung des Ergebnisses.

Bei den Kristallen der Versuchsreihe A wird noch die Abpumpzyklenzahl $n = t/\tau$ angegeben. Pumpt man bis zu einem bestimmten Züchtungsdruck $p_Z > p_{\text{End}}$ mit exponentieller Abpumprate ab und steigt dann aus dem Abpump-Programm aus, so kann man mit Hilfe von Gleichung (2-5) die Abpumpzyklenzahl berechnen zu

$$n = \ln \left(\frac{p_Z - p_{\text{End}}}{p_{\text{Anf.}} - p_{\text{End}}} \right), \quad (3-6)$$

die Werte sind für $p_{\text{Anf.}} = 800$ hPa und $p_{\text{End}} = 35$ hPa entsprechend angegeben.

4. Auswertung und Ergebnisse

Mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Züchtungsprozeß werden insgesamt vier Versuchsreihen durchgeführt und ausgewertet. In jeder Versuchsreihe werden jeweils unterschiedliche Parameter verändert und die Auswirkungen auf die gezüchteten Kristalle – unter besonderer Berücksichtigung des Anfangswachstums – untersucht. Die Versuchsreihen A bis D bestehen jeweils aus 3 bis 5 Kristallzüchtungsversuchen und variieren das Kristallwachstum bei verschiedenen Züchtungsdrucken, Abpumpraten zu Züchtungsbeginn und Züchtungstemperaturen. Durch die Anwendung der Doppelkeimtechnik werden zusätzlich verschiedene Polaritäten bzw. verschiedene Kristallmodifikationen bei ansonsten identischen Züchtungsbedingungen vorgegeben.

Die Auswertung ist im folgenden nach Versuchsreihen gegliedert, da die Ergebnisse der Versuche so am besten miteinander zu vergleichen sind. Kristallbilder und mikroskopische Aufnahmen sind der besseren Übersichtlichkeit wegen im Anhang zusammengefaßt.

4.1 Versuchsreihe A: Kristallwachstum bei verschiedenen Züchtungsdrucken

4.1.1 Experimentelle Daten

In der Versuchsreihe A wird das Kristallwachstum bei hohen Züchtungsdrucken untersucht. Dazu werden drei Versuche mit jeweils unterschiedlichem Züchtungsdruck durchgeführt. Allen Versuchen gemeinsam ist die Züchtung auf rundgeschliffenen Acheson-Keimen der Modifikation 6H (siehe Abb. A.1a). Die Züchtungsdauer (also die Zeit in der Züchtungsphase) beträgt bei allen Versuchen 20 Stunden; die experimentellen Daten der Versuche sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Stickstoff als Dotiergas schaltet sich jeweils erst in der Züchtungsphase zu, so daß noch undotiert abgepumpt wird und das hier bereits einsetzende Wachstum einen undotierten Kristallbereich entstehen läßt.

Die unterschiedlichen Abpumpzeiten entstehen durch die Verwendung einer einheitlichen Abpumpkonstante bei unterschiedlicher Abpumpzyklenzahl n (siehe Kapitel 2.1.2), so daß ein niedrigerer Züchtungsdruck erst nach längerer Abpumpzeit erreicht wird. In der Tabelle sind weiterhin die am mittleren Pyrometer gemessenen Temperaturen sowie die gemessenen zeitlichen und axialen Temperaturänderungen angegeben. Die Polarität des Keims (Wachstumsseite) ist bei keinem der drei Versuche bekannt; auf eine Seitenbestimmung wird verzichtet. Abb. A.1b zeigt exemplarisch den bei einem Druck von 150 hPa gezüchteten Kristall A148.

Tab. 4.1: Experimentelle Daten zu den Züchtungsversuchen der Versuchsreihe A.

Versuchsreihe A

	A147	A149	A148
Keim: Kristallmodifikation, Herkunft, Durchmesser d	6H Acheson Ø 15 mm	6H Acheson Ø 10 mm	6H Acheson Ø 10 mm
Wachstumsseite	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Abpumpkonstante τ [min]	ca. 35	ca. 35	ca. 35
Züchtungsdruck p [hPa]	75	100	150
Züchtungsdauer t_z [h] (jeweils dotiert)	20	20	20
Abpumpzeit t_A [min] (jeweils undotiert)	95	70	58
Heizleistung P pro Heizer [kW]	8,8	8,8	8,8
Temperatur am mittleren Pyrometer T_A, T_E [°C] ⁽¹⁾	Anf.: 2382 Ende: 2411	2370 2410	2358 2389
Zeitliche Temperaturdifferenz Anfang zu Ende ΔT_t [K] ⁽²⁾	min: 21 max: 29	38 42	31 32
Axiale Temperaturdifferenz am Züchtungsende ΔT_x [K] ⁽³⁾	M-O: 71 M-U: 49	64 43	(92) 51

(1) Angegeben ist die Temperatur zu Anfang und am Ende der Züchtungsphase.

(2) Angegeben ist die minimale und die maximale Differenz der oberen, Unteren und mittleren Pyrometertemperatur zwischen Anfang und Ende der Züchtungsphase. Diese Werte sind positiv, wenn die Temperaturen vom Anfang zum Ende der Züchtungsphase hin zunehmen.

(3) Angegeben ist die Differenz der Pyrometertemperaturen Mitte zu Oben (M-O) bzw. Mitte zu Unten (M-U). Dieser Wert ist automatisch positiv, da die Tiegelmitte immer am meisten geheizt wird.

Tab. 4.2: Ergebnisse der Auswertung der Längsschnitte der Versuchsreihe A.

Versuchsreihe A

	A147	A149	A148
Kristallwachstum:			
Abpumpzyklenzahl $n = t_A/\tau$ [-]	1,89	2,47	2,95
Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	$0,67 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$
Länge der undotierten Schicht im Längsschnitt h_{US} [mm]:	$0,56 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
max. Länge des dotiert ge- wachsenen Kristalls h_{KR} [mm]:	$11,3 \pm 0,50$	$9,82 \pm 0,05$	$7,85 \pm 0,05$
integrale KWG ⁽¹⁾ im undotierten Bereich R_G^{US} [mm/h]:	$0,35 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$
integrale KWG ⁽¹⁾ im dotierten Kristallbereich R_G^{KR} [mm/h]:	$0,56 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,02$
Kristalloberfläche:			
Durchmesser Ø des einkri- stallinen Bereichs [mm]:	25	10...13	10...13
Durchmesser Ø der Facette [mm]:	–	–	4,5
Kristallmodifikationen:			
Anteile 4H [%]	– ⁽²⁾	–	–
6H [%]	72 ⁽²⁾	96	98
15R [%]	28 ⁽²⁾	4	2

(1) KWG: Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

(2) Verteilung in den ersten 5 mm über dem Keim und nicht im gesamten Kristall.

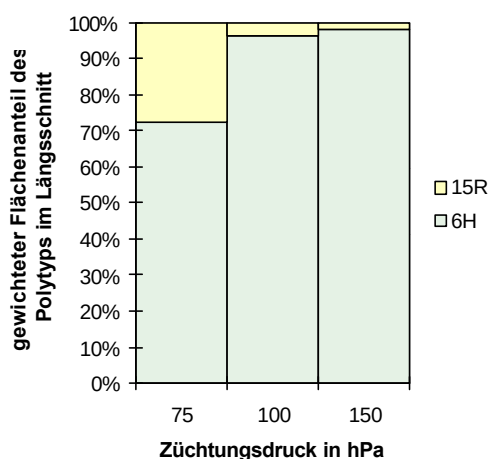


Abb. 4.1: Die in Tabelle 4.2 ermittelte Verteilung der Kristallmodifikationen für die Kristalle der Versuchsreihe A.

Von allen Versuchen wird ein Längsschnitt angefertigt, Abb. A.2 zeigt exemplarisch den Längsschnitt von Kristall A148. Die Höhe des undotierten Bereichs und die Verteilung der Kristallmodifikationen werden ausgewertet, die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 angegeben. Abb. 4.1 zeigt die Verteilung der Kristallmodifikationen als Grafik. Es treten im einkristallinen Bereich ausschließlich die Modifikationen 6H und 15R auf. Die Berechnung und die Fehlerbetrachtung zu den in Tabelle 4.2 dargestellten Werten ist im Kapitel 3.6 hergeleitet worden.

4.1.2 Beobachtungen zum Ankeimverhalten

Bei den Kristallen A148 und A149 ist eine undotierte Schicht über dem Keim gewachsen. Sie besteht nur über dem Keim – wächst also nicht parasitär auf dem Graphit auf – und besitzt eine ebene Abschlußfläche (Abbildung A.9b). Der Kristall A147 zeigt keinen solchen undotierten Bereich; offensichtlich war Stickstoff bereits beim Abpumpen in der Atmosphäre vorhanden. Ein Abpumpbereich läßt sich dennoch abschätzen, da sich über dem Keim eine Schicht ohne Kohlenstoffeinschlüsse befindet; der restliche Kristall zeigt dagegen eine gleichmäßige Einschlusdichte.

Die untersuchten Kristalle unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Defektbildung über dem Keim. Bei Kristall A148 entstehen an der Grenzfläche zwischen Keim und undotierter Schicht und auch im oberen Bereich der undotierten Schicht viele Kohlenstoffpräzipitate mit einem Durchmesser im μm -Bereich. Hier bilden sich an den Einschlüssen einige dünne Mikroröhren aus (analog zu Abb. A.12). Der Kristall A149 hat dagegen eine Ankeimfläche ohne Kohlenstoffeinschlüsse, jedoch ebenfalls mit geringer Mikro- und Makroröhrenbildung auf der Kristalloberfläche.

Im Gegensatz zu diesen beiden Versuchen besitzt der Keim von Kristall A147 eine hohe Dichte an Makroröhren, die sich auch im Kristall fortsetzen und dort zu einer hohen Defektdichte führen. Bei einer Häufung dieser Makroröhren ist der Kristall oftmals – wenn auch nicht immer – in Keimnähe bläulich-dunkel gefärbt, der dunkelblau-undurchsichtige Keim darunter zeigt dagegen im Umfeld der Makroröhren hellere Stellen (siehe Abbildung A.9a; die Farbe ist grünlich, evtl. bläulich, konnte aber nicht genau bestimmt werden). Dieses Verhalten soll hier als Ausdiffusion bezeichnet werden, eine Diskussion erfolgt in Kapitel 5.

4.1.3 Beobachtungen zum Kristallwachstum

Bei der Betrachtung der Längsschnitte (siehe Abb. A.2 für Kristall A148) fällt zuerst auf, daß alle Kristalle mehrheitlich die Modifikation 6H zeigen. 15R-Bereiche treten im Längsschnitt als Zacken auf, die in den Kristall hineinwachsen, nach kurzer Zeit aber wieder in 6H umschlagen. Offensichtlich nimmt dabei der Volumenanteil der 15R-Bereiche mit zunehmendem Züch-

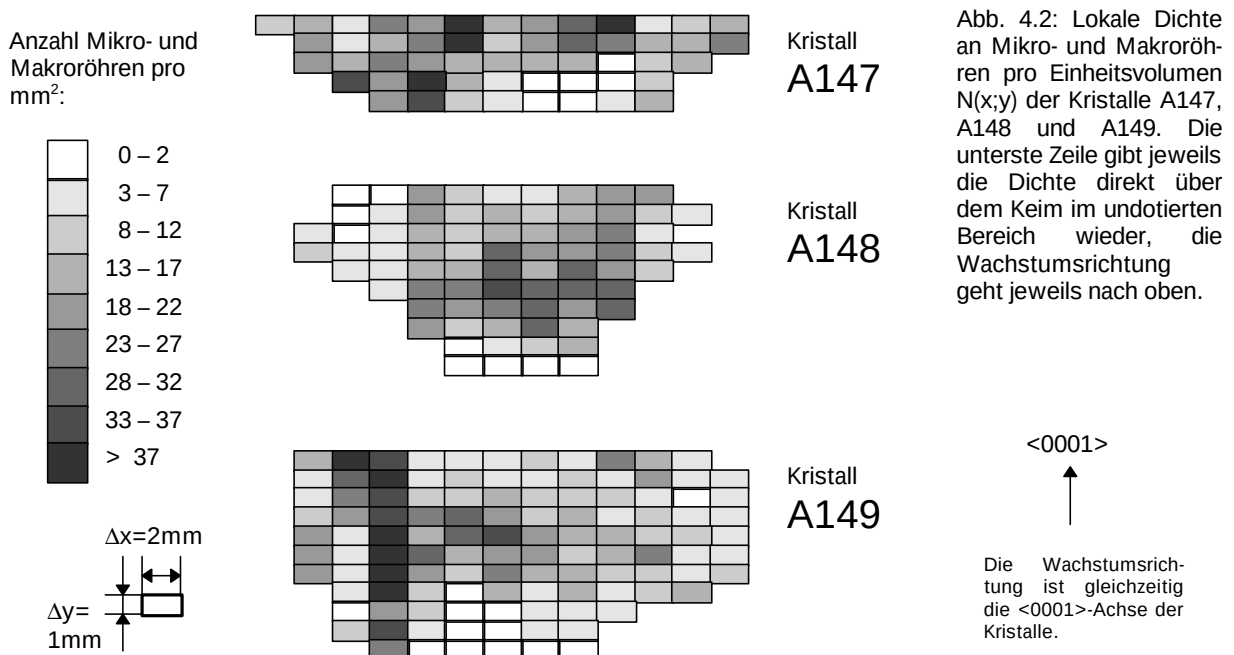
tungsdruck ab (siehe Tabelle 4.2). Bereiche mit anderen Kristallmodifikationen treten nicht auf. In der undotierten Schicht sowie in den ersten 300 μm des dotierten Kristalls werden keine Änderungen in der Kristallmodifikation beobachtet, das Wachstum erfolgt ausschließlich in der 6H-Modifikation.

Die Dotierung der Kristalle scheint (bei Betrachtung der Farbintensität im Durchlicht) homogen zu sein, dunkle Streifen in der Mitte des Längsschnitts von A148 zeigen, daß die Facette des Kristalls instabil gewachsen und mehrere Male verschwunden ist. Jedoch kann zumindest an der Oberfläche des gezüchteten Kristalls eine Facette beobachtet werden. Bei den anderen beiden Kristallen sind weder an der Kristalloberfläche noch im Längsschnitt Spuren einer Facettenbildung zu erkennen.

4.1.4 Bestimmung der Defektdichte durch Mikroröhren-Mapping

Zusätzlich zur Defektcharakterisierung wird bei der Versuchsreihe A ein Mikroröhren-Mapping vorgenommen, um die Defektdichte in Abhängigkeit der lateralen und axialen Entfernung von der Keimmitte erfassen zu können. Gezählt werden Mikro- und Makroröhren im gesamten einkristallinen Bereich entlang von horizontalen Linien im Längsschnitt im Abstand von $\Delta y = 1 \text{ mm}$ und $\Delta x = 2 \text{ mm}$. Dabei werden alle Röhrendefekte, die entlang der Meßbreite Δx_m diese Linie überschreiten, ausgezählt.

Die Abbildung 4.2 zeigt die Dichte an Mikro- und Makroröhren schematisch in der Silhouette der Längsschnitte. Man erkennt, daß der Kristall A148 auch im mittleren Bereich, wo sich die Facette befinden müßte, nicht frei von Mikroröhren ist. Weiter zeigt sich, daß in allen Längsschnitten die Mikroröhrendichte ca. 1-2 mm über dem Keim stark zunimmt und darüber, besonders in der Kristallmitte, moderat abfällt (dies ist bei Kristall A147 nicht mehr zu sehen, da hier nur die untersten 5 mm des Kristalls ausgewertet werden).



Die Anzahl der Mikro- und Makroröhren pro Einheitsvolumen $N(x;y)$ ergibt sich, wenn man die absolute Anzahl im Beobachtungsfeld $n(x;y)$ durch die Meßbreite der Beobachtungs-Linie Δx_m und die Dicke des Längsschnitts d_{LS} teilt:

$$N(x;y) = \frac{n(x;y)}{\Delta x_m d_{LS}}. \quad (4-1)$$

Um zu einer mittleren Mikroröhrendichte für den gesamten Kristall zu kommen, müssen die einzelnen Werte gewichtet und gemittelt werden. Dazu wird der Kristall als radial homogen angenommen, so daß aus zwei Längsschnitt-Hälften auf die Verteilung im gesamten Kristall geschlossen werden kann. Dies wird durch eine zylindrische Gewichtung in Abhängigkeit vom Abstand x des Zählbereichs zur Kristallachse erreicht:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{x=-m}^m \sum_{y=1}^n N(x;y) \xi(x)}{n \sum_{x=-m}^m \xi(x)}. \quad (4-2)$$

Die Wichtungsfunktion $\xi(x)$ ist identisch mit derjenigen aus Gleichung (3-5). Dabei ist n die Anzahl der Meßstellen in y -Richtung und m die Anzahl der Meßstellen in x -Richtung, von der Kristallachse aus gesehen. Indem x von $-m$ bis m läuft, werden beide Hälften des Längsschnittes in die Rechnung einbezogen.

Auf eine Fehlerbetrachtung wird verzichtet, da sich der Fehler hauptsächlich aus der Annahme radialer Homogenität ergeben dürfte und deshalb schwer zu fassen ist. Weil der Längsschnitt nur einen kleinen Volumenbereich des Kristalls repräsentiert und der Kristall sehr inhomogen aufgebaut ist, wird der durch die Rechnung eingebrachte Fehler besonders in den Außenbereichen sehr groß. Für eine einfache Abschätzung mag diese Betrachtung jedoch genügen.

Insgesamt findet man folgende mittlere Mikro- und Makroröhrendichten:

$$\begin{aligned} \text{Kristall A147 (75 hPa):} \quad & \bar{N} = 1539 \text{ cm}^{-2} \\ \text{Kristall A149 (100 hPa):} \quad & \bar{N} = 1398 \text{ cm}^{-2} \\ \text{Kristall A148 (150 hPa):} \quad & \bar{N} = 1015 \text{ cm}^{-2} \end{aligned} \quad (4-3)$$

Eine Vergleichsmessung an einem anderen, analog zu A149 mit einem Züchtungsdruck von 100 hPa gezüchteten Kristall ergab eine mittlere Röhrendichte von $\bar{N} = 11,07 \text{ mm}^{-2}$ für den gesamten Kristall. Die Auswertung der Mikroröhrendichte einer Kristallscheibe des gleichen Kristalls in 6 mm Höhe über dem Keim erbrachte dagegen eine Mikroröhrendichte von $\bar{N} = 6,5 \pm 0,5 \text{ mm}^{-2}$. Dies läßt darauf schließen, daß die subjektive Auswertung durch manuelles Zählen am Mikroskop zu Ergebnissen führt, die stark von der verwendeten Meßmethode abhängen.

4.1.5 Beobachtungen zur Defektbildung

Im Kristall A147 wachsen sehr viele Makroröhren aus dem Keim weiter (siehe Abb. A.9a). Die Makroröhren beginnen dabei meist an der Grenzfläche Keim zu Graphitscheibe und führen zu einer hohen Makroröhrendichte im gesamten Keim. Allerdings gibt es die Tendenz, Makroröhren durch einen planaren Defekt zu beenden, was zu einer großen Anzahl dieser Defekte

im Keim führt. Kohlenstoffpräzipitate und Änderungen der Kristallmodifikation beeinflussen die Mikro- und Makroröhrendichte im Kristall nicht wesentlich.

Bei den Kristallen A148 und A149 wurden im Kristall über dem Keim keine Makroröhren gefunden. Allerdings wird der Kristallbereich am seitlichen Keimrand durch Makroröhren begrenzt, die senkrecht nach oben durch den Kristall wachsen und eher selten durch planare Defekte beendet werden (siehe Abbildung A.16b); so kommt es zu keiner nennenswerten Vergrößerung des Kristalldurchmessers während der Züchtung. Beide Kristalle haben im Volumen Mikroröhren, allerdings keine planaren Defekte; alle Mikroröhren wachsen bis zur Kristalloberfläche weiter. Dazu kommt eine hohe Dichte an Kohlenstoffeinschlüssen (siehe Abbildung A.17b), die auch zum Züchtungsende hin nur leicht abnimmt. An solchen Präzipitaten wird beobachtet, daß sich Mikroröhren aufspalten und als Agglomerat von vier bis sechs Mikroröhren weiterwachsen (analog zu Abb. A.15a). Die Bildung neuer Mikroröhren erfolgt jedoch nicht vorrangig an den Kohlenstoffpräzipitaten, sondern vornehmlich an Umschlägen in der Kristallmodifikation von 15R nach 6H und umgekehrt (analog zu Abb. A.18b).

4.2 Versuchsreihen B und C: Anfangswachstum bei verschiedenen Abpumpraten sowie Kristallmodifikationen und Polaritäten des Keims

4.2.1 Versuchsreihe B: Anfangswachstum auf 6H-Keimen

In der Versuchsreihe B werden Versuche in Doppelkeimtechnik durchgeführt. Hier wird die Abhängigkeit des Kristallwachstums von der Abpumprate (siehe dazu Kapitel 2.1.2) bei unterschiedlicher Keimpolarität untersucht. Als Keim finden beidseitig polierte Acheson-Plättchen der Kristallmodifikation 6H Verwendung. Bei der Präparation wird eine Polaritätsbestimmung durchgeführt. Dann wird der Keim auseinander gesägt, eine Seite umgedreht und beide Keimhälften auf der Graphitscheibe aufgeklebt. Dadurch werden Kristalle mit beiden Polaritäten – die (0001)-Siliziumseite und die $(000\bar{1})$ -Kohlenstoffseite – gleichzeitig gezüchtet. Abbildung A.3 zeigt den Acheson-Keim einmal vor, einmal nach der Befestigung auf der Graphitscheibe, sowie den damit gezüchteten Kristall. Insgesamt werden fünf Versuche in Doppelkeimtechnik mit jeweils unterschiedlicher Abpumprate durchgeführt.

Die Züchtungszeit kann mit zwei Stunden entsprechend kurz gewählt werden, da sich unterschiedliche Abpumpraten bereits in der Ankeimphase der Züchtung auf das Kristallwachstum auswirken. Weiter sind die Heizerleistungen, der Züchtungsdruck (35 hPa) und die Abpumpzyklenzahl $n = 5$ bei allen Versuchen identisch, um vergleichbare Bedingungen zu erhalten. In dieser Versuchsreihe wird bereits mit Dotierstoff beflutet (ab Phase III), so daß im Anfangswachstum kein undotierter Bereich, sondern eher eine anfänglich erhöhte Dotierung auftritt. Die Züchtungsparameter der Versuchsreihe B sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Bei den Versuchen treten am Züchtungsbeginn unterschiedliche Temperaturen auf: Je schneller abgepumpt wird, desto niedriger ist die Züchtungstemperatur bei Erreichen des Züchtungsdrucks. Grund hierfür ist die Trägheit des Züchtungsaufbaues. Mit sinkendem

Tab. 4.3: Experimentelle Daten zu den Züchtungsversuchen der Versuchsreihe B.

Versuchsreihe B

	A160	A152	A150	A153	A154
Keim: Kristallmodifikation, Herkunft	6H Acheson	6H Acheson	6H Acheson	6H Acheson	6H Acheson
Wachstumsseite	beide Polaritäten	beide Polaritäten	beide Polaritäten	beide Polaritäten	beide Polaritäten
Abpumpkonstante τ [min]	2,5⁽⁴⁾	5	10	20	40
Züchtungsdruck p [hPa]	35	35	35	35	35
Züchtungsdauer t_z [h] (jeweils dotiert)	2	2	2	2	2
Abpumpzeit t_A [min] (jeweils dotiert)	20	35	55	95	190
Heizleistung P pro Heizer [kW]	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Temperatur am mittleren Pyrometer T_A, T_E [°C] ⁽¹⁾	Anf.: 2092 Ende: 2231	2230 2340	2273 2370	2286 2333	2321 2336
Zeitliche Temperaturdifferenz Anfang zu Ende ΔT_t [K] ⁽²⁾	min: 127 max: 139	106 110	95 97	47 49	13 15
Axiale Temperaturdifferenz am Züchtungsende ΔT_x [K] ⁽³⁾	M-O: 43 M-U: 39	25 20	(-) (50)	17 13	18 13

(1, (2, (3 siehe Anmerkungen bei Tabelle 4.1.

(4 Unterhalb 200 hPa. Im oberen Druckbereich wird die Abpumprate etwas geringer gehalten, um den Tiegelaufbau nicht zu gefährden.

Tab. 4.4: Ergebnis der Auswertung der Längsschnitte der Versuchsreihe B.

Versuchsreihe B

	A160	A152	A150	A153	A154	
Silizium-Seite	Kristallwachstum:					
	Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	n. bek.	1,26 ± 0,01	0,88 ± 0,01	0,88 ± 0,02	0,76 ± 0,04
	max. Länge des Kristalls (ohne Keim) h_{KR} [mm]:	n. bek.	1,30 ± 0,02	1,88 ± 0,02	1,89 ± 0,02	2,93 ± 0,02
	Kristalloberfläche:					
	Ausdehnung des einkristallinen Bereichs [mm]:	7 x 5	9 x 9	3,5 x 7	5 x 3	13 x 12
	Ausdehnung der Facette [mm]:	–	–	–	–	–
	Kristallmodifikation:					
	Anteile 4H [%]	n. bek.	–	–	–	–
	6H [%]	n. bek.	98	68	65	33
	15R [%]	n. bek.	2	32	35	67
Kohlenstoff-Seite	Kristallwachstum:					
	Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	n. bek.	1,34 ± 0,03	0,88 ± 0,01	0,85 ± 0,02	0,71 ± 0,04
	max. Länge des Kristalls (ohne Keim) h_{KR} [mm]:	n. bek.	1,41 ± 0,02	1,88 ± 0,02	2,16 ± 0,02	2,95 ± 0,02
	Kristalloberfläche:					
	Ausdehnung des einkristallinen Bereichs [mm]:	6 x 5,5	9 x 7	9 x 9	16 x 10	12 x 12
	Ausdehnung der Facette [mm]:	–	7 x 5,5	5 x 4	5 x 4	4 x 3
	Kristallmodifikationen:					
	Anteile 4H [%]	n. bek.	82	14	–	–
	6H [%]	n. bek.	–	81	98	88
	15R [%]	n. bek.	18	6	2	12

n. bek. = Nicht bekannt, da kein Längsschnitt vorhanden.

Druck nimmt die Temperatur grundsätzlich zu (siehe Kapitel 3.3), bei schnellen Druckänderungen geschieht dies jedoch zeitlich verzögert. Nach einer Stunde Züchtungsdauer haben sich die Temperaturen in jedem Fall wieder angeglichen. Die zeitliche Temperaturdifferenz ΔT_t zwischen Anfang und Ende der Züchtung nimmt entsprechend mit zunehmender Abpumpkonstante ab. Zusätzlich ist festzustellen, daß Kristall A160 aufgrund seiner niedrigeren Züchtungstemperatur nur bedingt mit den anderen Versuchen der Versuchsreihe vergleichbar ist.

An Längsschnitten der Kristalle aus dieser Versuchsreihe (siehe den Längsschnitt von Kristall A153 in Abb. A.4) werden die exakte Kristalllänge und die Verteilung der Kristallmodifikationen ermittelt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.4 gezeigt, die Verteilung ist als Diagramm in Abb. 4.3 dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe ist, bedingt durch die Dotierung ab Züchtungsbeginn, ein Wachstum in der Abpumpphase von demjenigen in der Züchtungsphase mittels optischer Auswertung nicht unterscheidbar. Da aufgrund der kurzen Züchtungszeit die Abpumpzeit einen maßgeblichen Einfluß auf die Kristalllänge besitzt, ist an dieser Stelle keine integrale Wachstumsgeschwindigkeit angegeben.

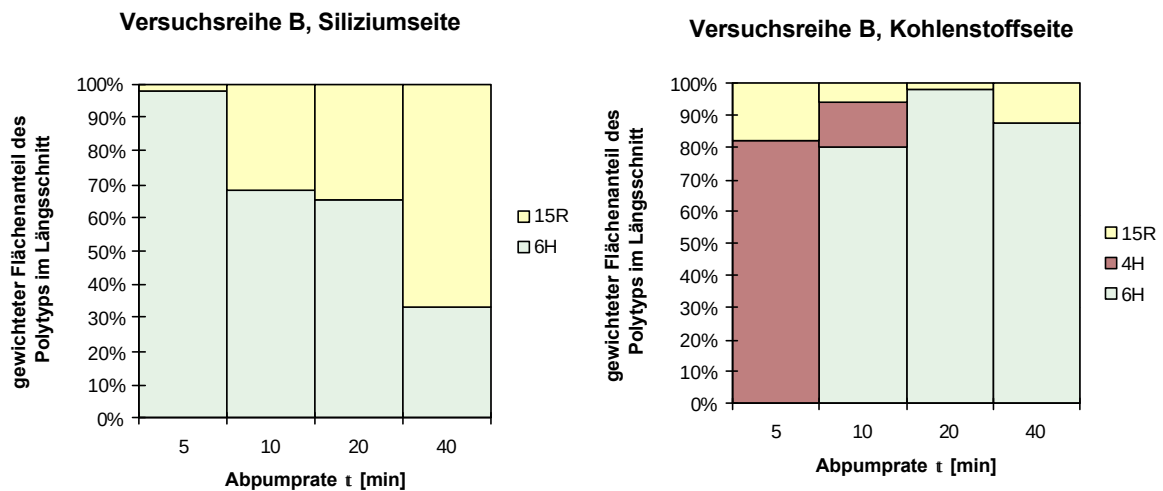


Abb. 4.3: Verteilung der Kristallmodifikationen nach Flächenanteil im Längsschnitt, gewichtet und auf den gesamten Kristall extrapoliert. Versuchsreihe B. Linkes Diagramm: Keimhälften mit Siliziumseite, rechtes Diagramm: Keimhälften mit Kohlenstoffseite als Wachstumsseite. Von Kristall A160 ($\tau = 2,5$ min.) ist die Verteilung nicht verfügbar, da kein Längsschnitt angefertigt wurde.

Von Kristall A160 wird aufgrund seiner geringen Länge kein Längsschnitt angefertigt; deshalb ist die Verteilung der Kristallmodifikationen und die Länge des Keimkristalls hier nicht angegeben. Eine qualitative Bestimmung der Kristallmodifikation der einkristallinen Bereiche erfolgt jedoch über die Tieftemperatur-Photolumineszenz (TTPL); zur Meßmethode siehe Kapitel 3.5. Mittels TTPL-Spektren kann gezeigt werden, daß die einkristallinen Bereiche an der Oberfläche die Modifikation 6H besitzen, und zwar sowohl auf der Siliziumseite als auch auf der Kohlenstoffseite. Die TTPL-Spektren des Kristalls A160 sind im Anhang in Abb. A.25 gezeigt.

Die ausgeprägte Photolumineszenz in der Probe bei 414,2 nm und 414,5 nm – auf beiden Polaritäten – stimmt ausgezeichnet mit den beiden stickstoffkorrelierten Nullphononlinien R_0 und S_0 für 6H [PEP94] überein. Anteile anderer Kristallmodifikationen werden nicht beobachtet. Eine Kompensation der Proben resultiert in einem hohen Donator-Akzeptor-Paarübergang, wie er im Spektrum oberhalb etwa 420 nm beobachtet wird. Die Tatsache, daß die Photolu-

mineszenz auf der Kohlenstoffseite wesentlich schwächer und deshalb auch mehr verrauscht ist, kann auf eine höhere Dotierung zurückzuführen sein (siehe unten), die eine exzitonische Lumineszenz wesentlich behindert (siehe Kapitel 3.5).

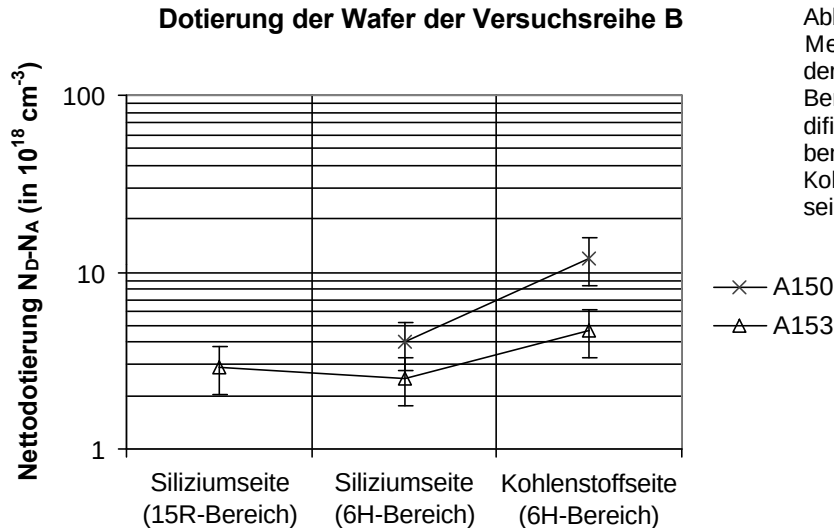


Abb. 4.4: Ergebnisse der C(U)-Messungen. Dotierung der Wafer der Kristalle A150 und A153 für Bereiche verschiedener Kristallmodifikationen (in Klammern angegeben) auf der Siliziumseite bzw. der Kohlenstoffseite als Wachstumsseite.

Des weiteren werden C(U)-Messungen an den Kristallen A150 und A153 durchgeführt, um die Nettodotierung zu bestimmen (siehe dazu auch Kapitel 3.5). Die Messungen sind in Abbildung 4.4 zusammengefaßt. Dazu ist anzumerken, daß sich die Meßpunkte von Kristall A150 auf den Facettenflächen befinden, diejenigen von Kristall A153 jedoch nur im einkristallinen Bereich in der Nähe der Facette. Anscheinend ist die Nettodotierung auf der Kohlenstoffseite immer höher als auf der Siliziumseite. Abb. A.5 zeigt exemplarisch den Wafer A150 mit den beiden Meßpunkten.

4.2.2 Versuchsreihe C: Anfangswachstum auf 4H-Keimen

Versuchsreihe C knüpft eng an die Versuchsreihe B an und wiederholt die Züchtungsversuche mit unterschiedlicher Abpumprate und Keimpolarität. Auch die Versuchsparameter, insbesondere die Züchtungstemperatur, werden möglichst analog zur Versuchsreihe B gehalten. Nur werden jetzt 4H-Keime eingesetzt, die als Wafer aus Züchtungen nach dem Modified-Lely-Verfahren am Institut hergestellt werden. Somit ist durch die Versuchsreihen B und C eine direkte Vergleichsmöglichkeit der Ankeimbedingungen in Abhängigkeit von der Abpumprate, der Polarität und der Kristallmodifikation des Keims gegeben. Tabelle 4.5 zeigt die Versuchsparameter der Versuchsreihe C. Auch hier liegen die gemessenen Temperaturen zu Züchtungsbeginn bedingt durch die Trägheit des Züchtungsaufbaus bei kürzeren Abpumpzeiten niedriger und gleichen sich erst während der Züchtung an die Endtemperaturen an.

Bei dieser Versuchsreihe wird kein Versuch mit $\tau = 2,5$ min. (in Analogie zu Kristall A160) durchgeführt. Man kann der Tabelle 4.5 entnehmen, daß die Endtemperatur T_E und die zeitliche Temperaturänderung ΔT_t sehr gute Übereinstimmung zeigen, lediglich die axiale Temperaturdifferenz ΔT_x unterscheidet sich deutlich von den Werten der Versuchsreihe B. Diese Nichtübereinstimmung kann entweder durch einen realen Unterschied der beiden Versuchsreihen oder durch ein Artefakt der Temperaturmessung (z.B. unterschiedliche Positionierung der Pyrometer) entstanden sein.

Tab. 4.5: Experimentelle Daten zu den Züchtungsversuchen der Versuchsreihe C.

Versuchsreihe C

	A157	A156	A158	A159
Keim: Kristallmodifikation, Herkunft	4H M-Lely Wafer	4H M-Lely Wafer	4H M-Lely Wafer	4H M-Lely Wafer
Wachstumsseite	beide Polaritäten	beide Polaritäten	beide Polaritäten	beide Polaritäten
Abpumpkonstante τ [min]	5	10	20	40
Züchtungsdruck p [hPa]	35	35	35	35
Züchtungsdauer t_z [h] (jeweils dotiert)	2	2	2	2
Abpumpzeit t_A [min] (jeweils dotiert)	35	55	95	190
Heizleistung P pro Heizer [kW]	8,5	8,5	8,5	8,5
Temperatur am mittleren Pyrometer T_A, T_E [°C] ¹	Anf.: 2208 Ende: 2318	2246 2333	2287 2339	2320 2342
Zeitliche Temperaturdifferenz Anfang zu Ende ΔT_t [K] ²	min: 101 max: 110	84 87	48 52	22 23
Axiale Temperaturdifferenz am Züchtungsende ΔT_x [K] ³	M-O: 58 M-U: 46	51 48	59 56	58 50

(1, (2, (3 siehe Anmerkungen bei Tabelle 3.1.

Tab. 4.6: Meßwerte aus der Untersuchung der Längsschnitte der Versuchsreihe C.

Versuchsreihe C

	A157	A156	A158	A159
Silizium-Seite	Kristallwachstum:			
	Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	0,35 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,34 ± 0,01
	max. Länge des Kristalls (ohne Keim) h_{KR} [mm]:	1,99 ± 0,02	2,20 ± 0,02	2,92 ± 0,02
	Kristalloberfläche:			
	Ausdehnung des einkristallinen Bereichs [mm]:	20 x 10	17 x 7,5	17,5 x 9,5
	Ausdehnung der Facette [mm]:	–	5 x 5	–
	Kristallmodifikationen:			
	Anteile 3C [%]	74	–	31
	4H [%]	13	5	15
	6H [%]	8	64	44
	15R [%]	5	31	9
Kohlenstoff-Seite	Kristallwachstum:			
	Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	0,35 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,33 ± 0,01
	max. Länge des Kristalls (ohne Keim) h_{KR} [mm]:	1,71 ± 0,02	2,20 ± 0,02	2,99 ± 0,02
	Kristalloberfläche:			
	Ausdehnung des einkristallinen Bereichs [mm]:	21 x 11,5	17 x 7,5	18 x 10
	Ausdehnung der Facette [mm]:	7,5 x 4	6 x 3	6 x 4,5
	Kristallmodifikationen:			
	Anteile 4H [%]	100	99,9	100
	6H [%]	–	0,1	–
	15R [%]	–	–	–

Die Auswertung der Kristalllänge und der Verteilung der Kristallmodifikationen erfolgt analog zur Versuchsreihe B an den Längsschnitten der Kristalle (als Beispiel dient der Längsschnitt des Kristalls A156 in Abb. A.6). Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.6 dargestellt, Abb. 4.5 zeigt graphisch die berechnete Verteilung der Kristallmodifikationen für die einzelnen Züchtungsversuche.

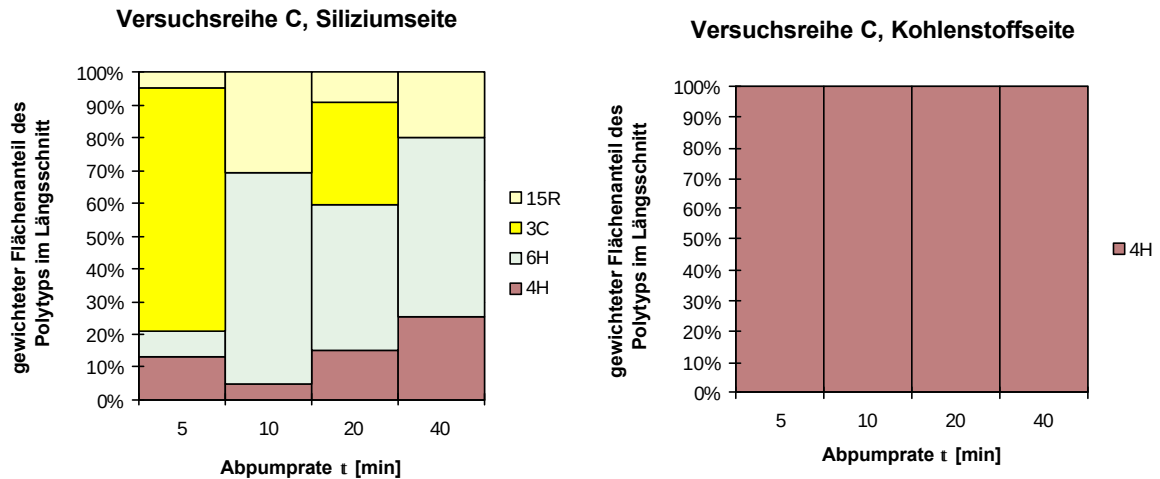


Abb. 4.5: Verteilung der Kristallmodifikationen nach Flächenanteil im Längsschnitt, gewichtet und auf den gesamten Kristall extrapoliert. Versuchsreihe C. Linkes Diagramm: Keimhälften mit Siliziumseite, rechtes Diagramm: Keimhälften mit Kohlenstoffseite als Wachstumsseite.

Um eine Vorstellung zu erhalten, inwieweit die – durch den Farbeindruck im Längsschnitt qualitativ bestimmten – Modifikationen mit den tatsächlichen Verhältnissen im Kristall im Einklang stehen, werden verschiedene Bereiche des Längsschnitts und der Oberfläche des Kristalls A157, Siliziumseite, mittels Tieftemperatur-Photolumineszenz untersucht. Die so gewonnenen Spektren sind im Anhang in Abb. A.26 und Abb. A.27 dargestellt. Die Auswertung der Linien erfolgt nach der Arbeit von Peppermüller [PEP94], zur Meßmethode siehe Kapitel 3.5.

Der Kristall wird an drei TTPL-Meßstellen ausgewertet. Direkt über dem 4H-Keim können in einem roten Gebiet mit Photolumineszenz nur 4H-charakteristische Linien aufgelöst werden. Also ist dieser Bereich stark von der 4H-Modifikation dominiert. In einem leuchtend gelben Gebiet, das als „3C-Bereich“ ausgewertet worden ist, zeigt das Spektrum neben einer Photolumineszenz, die nur von 3C-SiC herrühren kann, noch wesentliche Anteile der anderen Modifikationen 4H, 6H und 15R. Somit ist dieser Bereich nicht 3C-dominiert, sondern wächst instabil in verschiedenen Modifikationen. Knapp unterhalb der Kristalloberfläche ist über dem „3C-Bereich“ polykristallines Wachstum erfolgt. Das Spektrum zeigt 6H- und 15R-Lumineszenz ohne 3C- oder 4H-Anteile. Man kann folgern, daß das Wachstum hier wieder stabil erfolgt. Allerdings ist die Ankopplung an den Keim – und damit auch das einkristalline Wachstum – verlorengegangen.

Auch bei den Kristallen A158 und A159 werden an Wafern C(U)-Messungen durchgeführt, um die Nettodotierung im Kristall zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 aufgetragen. A159 wird nur auf der Kohlenstoffseite vermessen, bei A158 werden auf jeder Seite zwei Messungen an verschiedenen Stellen durchgeführt. Die Messung erfolgt jeweils im einkristallinen Bereich der Wafer, jedoch nicht im Facettenbereich. Wieder zeigt sich auf der Kohlenstoffseite eine höhere Nettodotierung als auf der Siliziumseite.

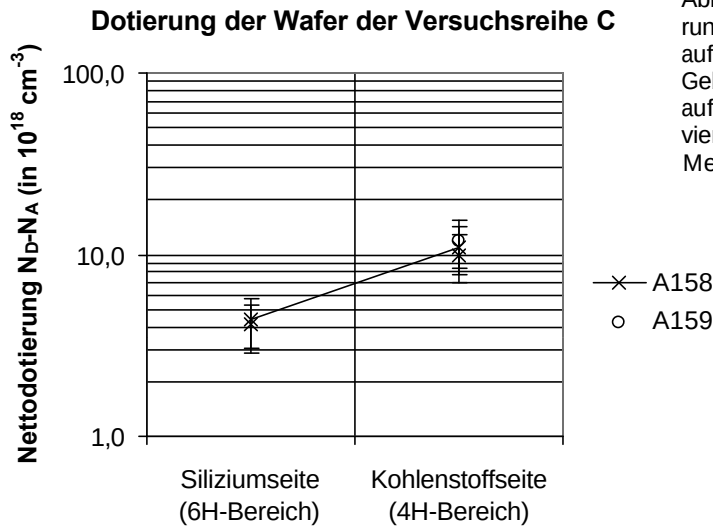


Abb. 4.6: Ergebnis der C(U)-Messungen. Dotierung der Wafer der Kristalle A158 und A159 auf der Siliziumseite (Messung auf einem 6H-Gebiet) und auf der Kohlenstoffseite (Messung auf einem 4H-Gebiet). Kristall A158 wurde an vier Meßpunkten, Kristall A159 an einem Meßpunkt ausgewertet.

4.2.3 Beobachtungen zum Ankeimverhalten

Die Acheson-Keime der Versuchsreihe B sind auch nach erfolgter Züchtung frei von Mikro- und Makroröhren. Es kann – im Gegensatz zu Kristall A147 – an keinem Kristall eine „Ausdiffusion“ der Keimdotierung beobachtet werden. Die in der Versuchsreihe C als Keime verwendeten M-Lely-Wafer weisen dagegen Mikro- und Makroröhren auf, die durch den Keim verlaufen. Diese Defekte können auch nach der Züchtung im Längsschnitt der Keime beobachtet werden. Es zeigt sich, daß die Mehrzahl der im Keim vorhandenen Röhren im Kristall weiterwächst (siehe Abb. A.10a und A.10b). Somit wird die Defektdichte des Keims in erster Näherung in den Kristall übertragen.

An der Grenzfläche zwischen Graphitscheibe und Keim sind bei den Kristallen A156, A158 und A159 Unebenheiten und Hohlräume im Keimkristall zu erkennen, die bis zu 50 µm Höhe in Wachstumsrichtung aufweisen. An diesen Hohlräumen erfolgt jedoch keine weitere Defektbildung. Bei Kristall A156 sind zusätzlich die Makroröhren im Keim an der Keimrückseite, d.h. an der Grenze zur Graphitscheibe, im Durchmesser verbreitert, was auf ein Wachstum ausgehend von der Graphitscheibe schließen läßt.

Einige wenige Mikroröhren des Keims werden terminiert – an einem planaren Defekt auf der Oberfläche oder im Inneren des Keims (analog zu Abb. A.11b), seltener ohne sichtbaren Abschluß – und wachsen nicht in den Kristall. Die Neubildung von Mikroröhren auf der Oberfläche des Keims wird dagegen bei fast allen untersuchten Kristallen beobachtet. Sie erfolgt überwiegend ohne sichtbaren Defekt an der Oberfläche des Keims und führt dort zu einer leichten Erhöhung der Mikroröhrendichte. An zwei Kristallen (A150, Siliziumseite und A158, Siliziumseite) kann eine starke lokale Mikroröhrenbildung direkt auf der Oberfläche des Keims beobachtet werden, die Entstehung erfolgt an feinverteilten Tröpfchen auf der Keimoberfläche (Prozeßinstabilität, siehe Abb. A.11d). Die betroffenen Gebiete sind jedoch sehr klein (Durchmesser etwa 500 µm).

Ansonsten wird auf der Keimoberfläche und im ersten Kristallwachstum über dem Keim (etwa 200 µm) in keinem Kristall die Bildung von Mikroröhren an Tröpfchen oder planaren Defekten (z.B. in A153, A154 und A158, jeweils Siliziumseite) beobachtet. Auch in Gebieten mit einem ständigen Wechsel der Kristallmodifikation direkt über dem Keim (z.B. Kristall A153,

Siliziumseite: instabiles Wachstum zwischen 6H und 15R) und an kleineren Kohlenstoffpräzipitaten, die knapp über der Keimoberfläche bereits eine hohe Dichte im Kristall erreichen (z.B. Kristall A153, Kohlenstoffseite), wird keine Bildung von Mikroröhren vorgefunden. Dagegen treten bei einigen Kristallen (z.B. A150, Kohlenstoffseite und A152, Kohlenstoff- und Siliziumseite) in einer bestimmten Höhe über dem Keim mehrere große Kohlenstoffeinschlüsse (Durchmesser größer als 10 μm) auf; hier entsteht an jedem dieser Einschlüsse eine Mikroröhre (siehe Abb. A.12).

In der Anfangsphase wächst die Modifikation des Keims auch im Kristall weiter – dies wird bei allen untersuchten Kristallen der Versuchsreihen B und C vorgefunden. Es kann keine Relation der Defektentstehung in der Anfangsphase des Kristallwachstums mit der vorgegebenen Abpumprate oder der Polarität und Kristallmodifikation des Keimes festgestellt werden.

4.2.4 Beobachtungen zum Kristallwachstum

Im Gegensatz zum Defektverhalten hängt das Kristallwachstum bei den betrachteten Versuchen stark von der vorgegebenen Polarität und Kristallmodifikation des Keims ab. Grundsätzlich tritt bei Keimen der 6H-Modifikation (Versuchsreihe B) ein 6H-Kristallwachstum mit einigen 15R-Bereichen auf. Auf der Siliziumseite sind dies auch die einzigen beobachteten Kristallmodifikationen. Auf der Kohlenstoffseite kann die 6H-Kristallmodifikation zusätzlich in 4H umschlagen und wächst dann als 4H-Kristall ohne 15R-Bereiche stabil weiter (z.B. Kristall A150, A152). Bei Kristall A152 könnte das Verhalten allerdings auf eine 4H-Oberfläche des Keims zurückzuführen sein; die Färbung der Keimoberfläche im Längsschnitt ist diesbezüglich nicht eindeutig.

In allen Keimen der Kristallmodifikation 4H (Versuchsreihe C) tritt auf der Kohlenstoffseite ausschließlich 4H-Wachstum auf. Dagegen ist diese Modifikation bei den Keimen mit Siliziumseite offensichtlich instabil – nach 100 μm (Kristall A156) bis 1500 μm (Kristall A159) Kristalllänge geht das 4H-Wachstum vollständig in ein einkristallines Wachstum der 6H- und 15R-Modifikationen bzw. in ein polykristallines 3C-Wachstum über. In jedem Fall ist die Qualität des Kristalls nach dem Umschlagsgebiet äußerst schlecht und von dicken Röhren und Hohlräumen geprägt, auch wenn die polykristallinen Bereiche zu einem späteren Zeitpunkt der Züchtung verschwinden und das Wachstum wieder einkristallin verläuft.

Die Änderung der Kristallmodifikation zwischen 15R und 6H erfolgt – analog zu den Kristallen der Versuchsreihe A – in schmalen horizontalen Einschüben, die von den polykristallinen Seitenbereichen aus in den Kristall hineinwachsen (z.B. Längsschnitt A153, Abb. A.4). 15R-Bereiche in der Mitte des Längsschnitts werden ebenfalls beobachtet, typisch für einen solchen Kristallbereich ist die flache Dreiecksform im Längsschnitt (beobachtbar z.B. bei den sehr kleinen Umschlägen in Kristall A153, Kohlenstoffseite). Die Änderung der instabilen 4H-Modifikation auf der Siliziumseite von Kristallen der Versuchsreihe C setzt dagegen unregelmäßig und mit vielen dünnen Einschüben mit anderer Modifikation ein, die an Volumen zunehmen und schließlich das Wachstum der 4H-Modifikation terminieren. Dabei handelt es sich um einen „schleichenden“ Übergang; bei Kristallen mit größerer Abpumpkonstante τ wird das Verschwinden der 4H-Modifikation im Kristall erst bei einer größeren Kristalllänge beobachtet.

Grundsätzlich erscheinen die Kristalle mit Wachstum auf der Siliziumseite im Durchlicht heller als diejenigen mit Wachstum auf der Kohlenstoffseite. Dies ist sowohl bei 6H-Wachstum als auch bei 4H-Wachstum der Fall. In allen Längsschnitten und Wafern (siehe

Abb. A.4 und Abb. A.5) konnte auf der Kohlenstoffseite außerdem das Facettenwachstum als „stärker eingefärbter Bereich“ nachgewiesen werden. Bei der Siliziumseite gibt es dagegen nur bei Kristall A150 schwache Anzeichen für das Vorhandensein eines dunkleren Facettenbereiches in Längsschnitt und Wafer.

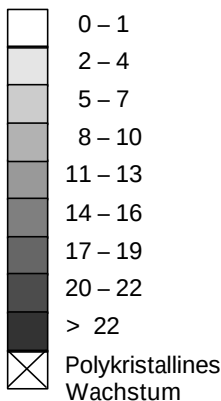
4.2.5 Bestimmung der Defektdichte durch Mikroröhren-Mapping

Abb. 4.7: Lokale Dichte an Mikro- und Makroröhren der Kristalle A150 bis A159. Die Wachstumsrichtung geht jeweils nach oben.

$\Delta x = 2\text{mm}$



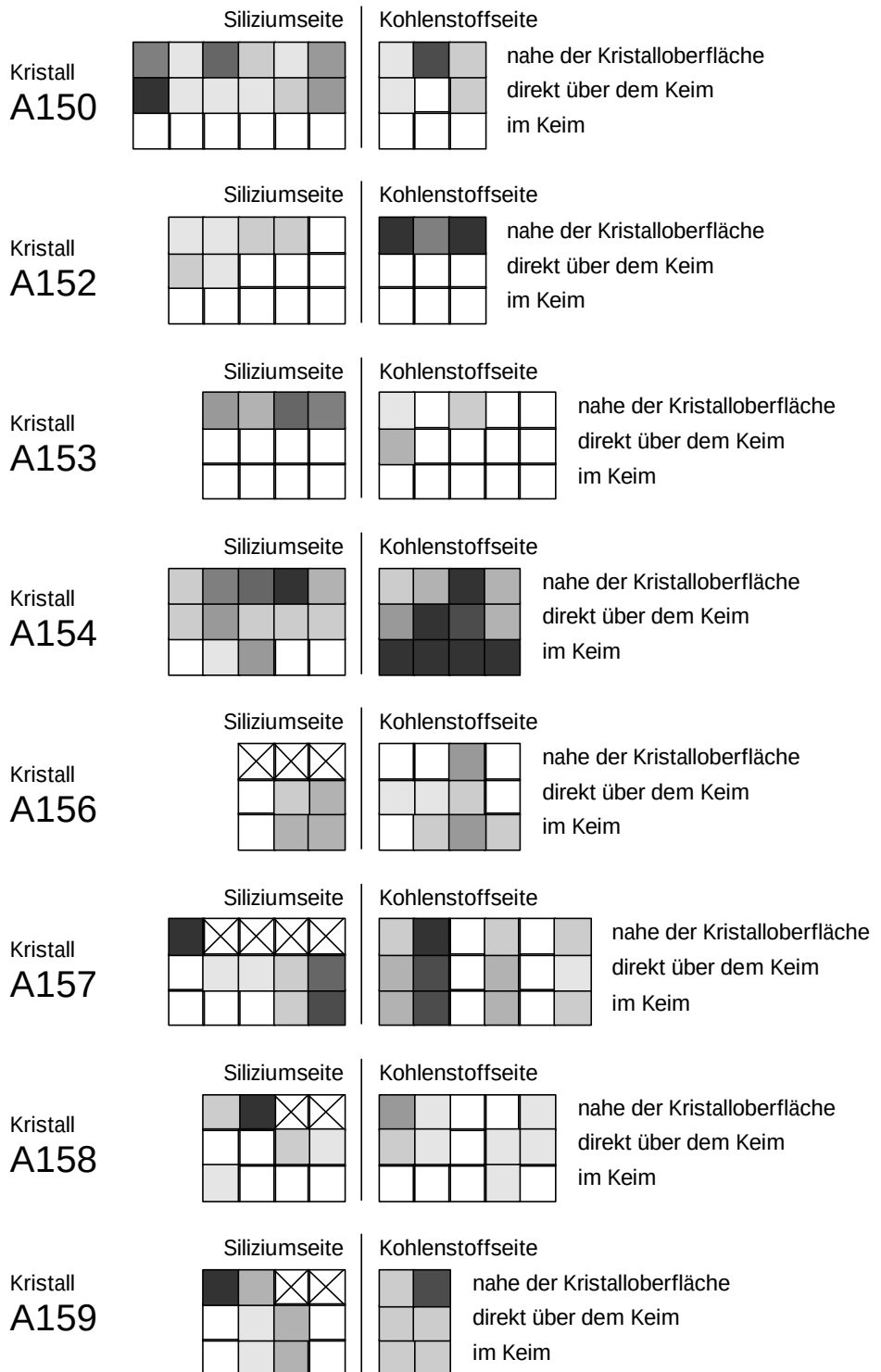
Anzahl Mikro- und Makroröhren pro mm^2 :



$\langle 0001 \rangle$



Die Wachstumsrichtung ist gleichzeitig die $\langle 0001 \rangle$ -Achse der Kristalle.



Auf der Kohlenstoffseite ist bei jedem Kristall, also unabhängig von der Modifikation, ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Dotierstoffüberschuß in Form einer dunkleren Tönung über dem Keim auszumachen. Die Tönung ist dabei mit der dunkleren Tönung im Facettenwachstum vergleichbar. Sie beginnt entweder direkt auf dem Keim, oder es ist ein unscharfer dunkler Streifen knapp 100 µm über dem Keim auszumachen. Die Dotierstoffhöhung über dem Keim scheint nicht mit einer Defektdichte korreliert zu sein. Auf den Siliziumseiten wird in keinem Fall ein dunklerer Bereich über dem Keim beobachtet, der als Dotierstoffüberschuß zu bewerten wäre.

An den Längsschnitten aus den Kristallen der Versuchsreihe B und C wird die Dichte an Mikro- und Makroröhren in drei verschiedenen Bereichen vermessen: Einmal im Keim selbst, einmal ca. 100 µm über dem Keim und einmal ca. 200 bis 500 µm unter der Kristalloberfläche. Die Messung der Mikroröhrendichte erfolgt mikroskopisch an einer 1 mm langen horizontalen Linie und wird nach Gleichung (4-1) in eine Dichte pro 1 mm² umgerechnet. Randbereiche des Keims und polykristallines Wachstum auf der Graphitscheibe neben dem Keim werden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind grafisch in Abb. 4.7 aufgetragen. Die Berechnung einer mittleren Mikroröhrendichte über den ganzen Kristall wie bei Versuchsreihe A erfolgt nicht. Man beachte auch den gegenüber Abb. 4.2 geänderten Maßstab.

Während sich die Dichte der Mikro- und Makroröhren vom Keim zur Kristalloberfläche in den Kristallen der Siliziumseite jeweils deutlich ändert (bis hin zum polykristallinen Wachstum bei den Kristallen der Versuchsreihe C), ist dieser Trend bei den Kristallen der Kohlenstoffseite nicht ausgeprägt. Ausnahmen bilden hier die Kristalle A152 und A150, die beide eine Änderung der Kristallmodifikation von 6H nach 4H erleiden (A150 nur auf der Facette, A152 im ganzen Kristall).

Sind nur sehr wenige oder gar keine Mikroröhren nahe der Kristalloberfläche vorhanden, so findet man im darunterliegenden Kristall- und Keimbereich ebenfalls nur wenige oder keine Mikroröhren vor. Einige, aber nicht alle dieser Bereiche decken sich mit dem Wachstumsbereich der Facette. Dagegen wird die Reduktion einer anfangs vorhandenen Mikroröhrendichte auf Null während des Kristallwachstums nicht beobachtet.

Bei Kristall A154 ist der Keimkristall im Längsschnitt nicht zu sehen, was zu einer hohen Mikro- und Makroröhrendichte im Keim und im unteren Kristallbereich führt. Zur Kristalloberfläche hin bleibt die Mikroröhrendichte praktisch konstant, es erfolgt aber eine Terminierung der meisten Makroröhren.

4.2.6 Beobachtungen zur Defektbildung

Im folgenden Abschnitt soll zum Einen das Verhalten von Mikro- und Makroröhren untersucht werden, die an Defekten sowie an Änderungen der Modifikation und Dotierung generiert und terminiert werden können. Dabei wird in diesem Kapitel konsequent davon ausgegangen, daß die Röhre in Richtung des Kristallwachstums weiterwächst, ihre Entstehung also bzgl. der Kristalllänge unterhalb der Terminierung erfolgt. Zum anderen wird das Auftreten von Kohlenstoffpräzipitaten, Siliziumtröpfchen, Wachstumsinstabilitäten und planaren Defekten näher erforscht.

Das Wachstum und die Dichte von Mikro- und Makroröhren ändert sich häufig an einer Änderung der Kristallmodifikation. So wird bei einem Umschlag von der 6H- zur 15R-Modifikation (seltener im umgekehrten Fall) die Aufspaltung von Makroröhren in mehrere Mikroröhren beobachtet (z.B. in den Kristallen A156 und A158, jeweils Siliziumseite). Auch der Wechsel des

6H-Wachstums zum 4H-Facettenwachstum in Kristall A150, Kohlenstoffseite, oder ein plötzlicher Anstieg der Dotierstoffkonzentration (wie z.B. beim Eintritt in einen Facettenbereich, siehe Abb. A.15a) führen zur Aufspaltung von Mikroröhren. In Kristall A152, Siliziumseite, kann an einem Wechsel der Modifikation von 15R nach 6H auch der umgekehrte Effekt, die Bündelung mehrerer Mikroröhren zu einer Makroröhre, beobachtet werden.

Insgesamt erfolgt in Bereichen mit häufigem Wechsel der Kristallmodifikation zwischen 6H und 15R eine starke Erhöhung der Mikroröhrendichte und eine Bildung von Makroröhren aus Mikroröhren, wie in Abb. A.18b zu sehen ist. Auch im instabilen Bereich des 4H-Wachstums auf der Siliziumseite bei Kristallen der Versuchsreihe C wird dies beobachtet. Die Bildung der Mikro- und Makroröhren erfolgt dabei meist an planaren Defekten oder Tröpfchenansammlungen direkt im Bereich des Modifikationswechsels, bei einem Wechsel der Modifikation zwischen 6H und 15R bevorzugt im 15R-Kristallbereich (siehe Abb. A.18b).

Manchmal ist mit der Änderung der Kristallmodifikation auch eine Änderung der Wachstumsrichtung von Mikro- und Makroröhren verbunden (siehe Abb. A.15b). Die Beobachtung der Mikro- und Makroröhren im Kristallvolumen zeigt, daß dünne Röhren meist geradlinig und in der Wachstumsrichtung des Kristalls verlaufen, dicke Röhren aber von dieser Richtung abweichen können (siehe die Röhren in Abb. A.13a und Abb. A.13b). Außerdem werden Makroröhren sowohl mit unregelmäßigem, ausgefranstem, als auch mit glattem Rand beobachtet, während Mikroröhren immer einen glatten Röhrenrand aufweisen.

Einzelne Kohlenstoffpräzipitate mit einem Durchmesser von über 10 µm können keimnah (Abb. A.12) oder im Volumen als Startpunkt für Mikro- (Abb. A.13a) oder Makroröhren (Abb. A.13b) dienen. Im Gegensatz dazu wird in Bereichen mit hohen und sehr hohen Kohlenstoff-Einschlußdichten (siehe unten) so gut wie keine Neubildung von Mikroröhren beobachtet.

Bei hohen Abpumpkonstanten entstehen die Röhren an einzelnen runden Tröpfchen; die Dichte dieser Tröpfchen im Kristallvolumen und die Anzahl der sich daran bildenden Mikroröhren ist vergleichbar. Einige Tröpfchen mit Makroröhrenbildung sind nicht rund, sondern laufen wie Tropfen nach oben spitz zu (siehe Abb. A.14a). Ein Sonderfall sind die Tröpfchenkette, die im Kristall denselben Verlauf wie Makroröhren (man vergleiche dazu Abb. A.14b und A.14c) nehmen und nur bei Kristallen mit hoher Abpumpkonstante auftreten (beobachtet wurden sie an den Kristallen A153, A154 und A158). Der unterste Tropfen hat dabei einen wesentlich größeren Durchmesser als die darüber liegenden Tropfen. Bei der Ermittlung der Defektdichte wurden Tröpfchenkette zu den Makroröhren gezählt. Sehr selten entsteht an einer Tröpfchenkette eine Mikroröhre (Abb. A.14e).

Wachstumsinstabilitäten werden in 15R-Bereichen der Kristalle A153 und A154, jeweils Siliziumseite, sowie auf der Kohlenstoffseite von Kristall A156 beobachtet. Sie treten lokal auf und führen zu einer dunklen Schicht senkrecht zur Wachstumsrichtung (siehe Abb. A.14a und Abb. A.18b, mitte links). Über dieser Schicht sind feinverteilte Tröpfchen anzutreffen, die mit der Kristalllänge an Größe zunehmen und zur Bildung von Makroröhren führen.

Planare Defekte sind im Längsschnitt als flache Hohlräume sichtbar, deren Abschlußflächen in kristallographischen Richtungen liegen und in die mindestens eine Makroröhre mündet (siehe Abb. A.14b). Seltener wurde die Bildung einer Mikro- oder Makroröhre (mit Wachstumsrichtung zur Kristalloberfläche) an einem planaren Defekt beobachtet. Planare Defekte sind meist breiter als 50 µm und können aufgrund ihrer anisotropen Abschlußflächen als negative Kristalle angesehen werden. Größere planare Defekte sind meist Komplexe aus einem System mehrerer anisotroper Hohlräume und Makroröhren (siehe Abb. A.14a). Kristalle mit hoher Abpumpkonstante zeigen mehr und größere planare Defekte als solche mit niedriger

Abpumpkonstante. Auch in Gebieten mit häufigem Wechsel der Kristallmodifikation sind oftmals planare Defekte beobachtbar; dagegen kann keine Abhängigkeit von der Kristallmodifikation oder der Polarität festgestellt werden.

Ein Vergleich von Makroröhren und planaren Defekten in Kristall A154 zeigt, daß sowohl die großen Makroröhren (Durchmesser größer als ca. 25 μm) als auch planaren Defektstrukturen gleichzeitig 1 mm unterhalb der Kristalloberfläche enden. Dies läßt auf denselben Wachstumsmechanismus für die beiden Defektarten schließen. Die Makroröhren, die in einen planaren Defekt münden, scheinen oftmals völlig spontan zu entstehen; beobachtet werden auch sich in Keimrichtung verästelnde Strukturen (analog zu Abb. A.14d), die aussehen, als würde das Wachstum der Makroröhren am planaren Defekt beginnen und gegen die Wachstumsrichtung des Kristalls erfolgen.

In mehreren Kristallen tritt während der Züchtung spontan eine sehr hohe Dichte an Kohlenstoffeinschlüssen auf (Abb. A.17a) und bildet einen Kohlenstoff-Einschlußbereich. Die Grenze, ab der die Dichte der Einschlüsse zuzunehmen beginnt, kann entweder entlang der aktuellen Wachstumsfront (z.B. bei Kristall A156, Kohlenstoffseite), ab einer konstanten Kristalllänge (z.B. Kristalle A153, beide Polaritäten und A157, Kohlenstoffseite) oder nur lokal (z.B. Kristall A152, Kohlenstoffseite) verlaufen. Die Präzipitatbildung ist nicht an die Polarität gebunden, tritt aber häufiger auf der Kohlenstoffseite des Kristalls auf. In den betroffenen Kristallbereichen bleibt die Präzipitattendichte bis zur Kristalloberfläche konstant hoch; eine Verringerung erfolgt nicht.

Im Kohlenstoff-Einschlußbereich wird die Bildung von planaren Defekten nicht beobachtet. Mikro- und teilweise auch Makroröhren können im Gebiet weiterwachsen, allerdings erfolgt offensichtlich keine Neubildung. Auch bei Änderungen der Kristallmodifikation im Kohlenstoff-Einschlußbereich wird keine Makro- und Mikroröhrenbildung beobachtet; die Röhrendichte nimmt im Kristall sogar leicht ab, da Mikroröhren teilweise an den Kohlenstoffpräzipitaten beendet werden.

4.3 Versuchsreihe D: Kristallwachstum bei verschiedenen Züchtungstemperaturen

4.3.1 Experimentelle Daten

Versuchsreihe D besteht aus drei Versuchen und variiert bei ansonsten identischen Züchtungsbedingungen (Abpumpkonstante $\tau = 20$ min., Abpumpzyklenzahl $n = 5$, Züchtungsdruck 35 hPa) über die Heizleistung die Temperaturen im Tiegel. Die Züchtungsdauer ist mit 40 bzw. 36 Stunden deutlich länger als bei den vorhergehenden Versuchen. Durch Verwendung der Doppelkeimtechnik wird in dieser Versuchsreihe die Kohlenstoffseite eines 6H-Keims und die Kohlenstoffseite eines 4H-Keims gleichzeitig vorgegeben, um die Abhängigkeit von der Kristallmodifikation des Keims in der Ankeimphase beobachten zu können. Die Dotierstoffzugabe beginnt bei den Versuchen mit der Abpumpphase, was zu einer verminderten Dotierung während des Ankeimprozesses führt.

Tab. 4.7: Experimentelle Daten zu den Züchtungsversuchen der Versuchsreihe D.

Versuchsreihe D

	A162	A161	A163
Keim: Kristallmodifikation, Herkunft	6H und 4H Wafer	6H und 4H Wafer	6H und 4H Wafer
Wachstumsseite	Kohlenstoff-seite	Kohlenstoff-seite	Kohlenstoff-seite
Abpumpkonstante τ [min]	20	20	20
Züchtungsdruck p [hPa]	35	35	35
Züchtungsdauer t_z [h] (jeweils dotiert)	40	40	36
Abpumpzeiten t_A [min] (jeweils undotiert)	95	95	95
Heizleistung P pro Heizer [kW]	8,2	8,7	9,1
Temperatur am mittleren Pyrometer T_A, T_E [°C] ⁽¹⁾	Anf.: 2190 Ende: 2240	2216 2301	2308 ⁽⁴⁾ 2358 ⁽⁴⁾
Zeitliche Temperaturdifferenz Anfang zu Ende ΔT_t [K] ⁽²⁾	min: 50 max: 53	83 85	50 ⁽⁴⁾ 50 ⁽⁴⁾
Axiale Temperaturdifferenz am Züchtungsende ΔT_x [K] ⁽³⁾	M-O: 43 M-U: 42	53 43	52 ⁽⁴⁾ 48 ⁽⁴⁾

(1, (2, (3 siehe Anmerkungen bei Tabelle 3.1.

(4 Werte nach 20 Std. Züchtungsdauer (danach instabiles Verhalten der Heizer mit Temperaturerhöhung). Die

in der Auswertung verwendete Endtemperatur beträgt 2400 °C.

Tab. 4.7 zeigt die bei den Versuchen verwendeten Züchtungsparameter. Als mittlere Züchtungstemperatur wird der Mittelwert aus Anfangs- und Endtemperatur definiert. Somit steigt die mittlere Temperatur von 2215°C bei Versuch A162 über 2258°C bei Versuch A161 bis hin zu 2354°C bei Versuch A163 an. Die unerwartet hohe Temperatur des letzten Versuchs wird darauf zurückgeführt, daß die Heizelemente im Reaktor durch die hohe Temperatur degenerierten, sich unter Abdampfen von Graphit zusammenschürten und so immer heißer wurden, bis sie schließlich nach 36 Std. Züchtungsdauer an vier Stellen durchschmolzen. Die axialen Temperaturdifferenzen ΔT_x ist mit denjenigen aus der Züchtungsreihe C vergleichbar; die zeitlichen Temperaturdifferenzen ΔT_t sind doppelt so hoch wie diejenigen aus der Versuchsreihe A, was auf denselben zeitlichen Temperaturgradienten schließen läßt.

Zu den Versuchen wurden ebenfalls die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und die Verteilung der Kristallmodifikationen im Längsschnitt ausgewertet. Auch die integrale Kristallwachstumsgeschwindigkeit wurde berechnet. Zwar ist, analog zu den Versuchsreihen B und C, keine Unterscheidung zwischen Abpumpphase und Züchtungsphase möglich, jedoch ist die Länge des Wachstums in der Abpumpphase gegenüber dem Wachstum während der Züchtung vernachlässigbar. Abb. A.7 zeigt die drei gezüchteten Kristalle, nach Züchtungstemperaturen angeordnet, in Abb. A.8 ist exemplarisch der Längsschnitt des Kristalls A162 zu sehen. Das Ergebnis der Auswertung zeigt Tabelle 4.8, die Verteilung der Kristallmodifikationen ist als Diagramm in Abb. 4.8 aufgetragen.

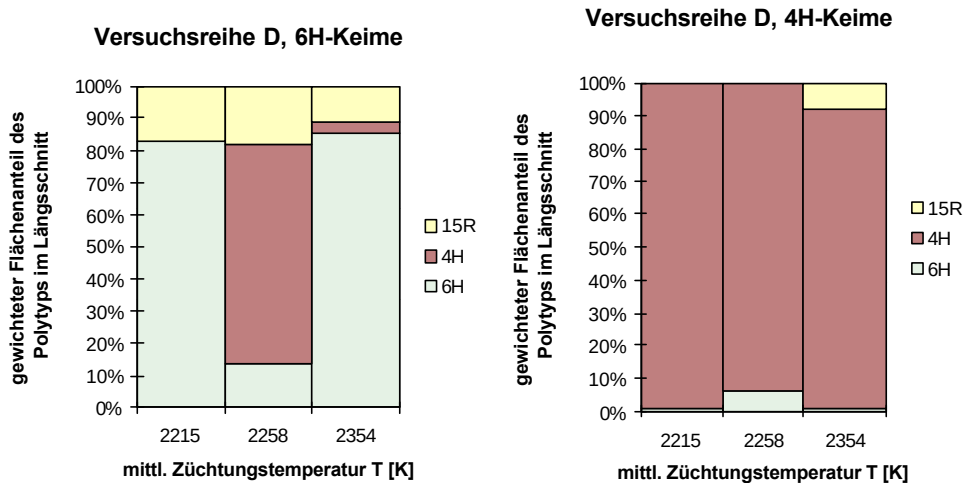


Abb. 4.8: Verteilung der Kristallmodifikationen nach Flächenanteil im Längsschnitt, gewichtet und extrapoliert auf den gesamten Kristall. Versuchsreihe D. Linkes Diagramm: Keimhälften mit der Kristallmodifikation 6H, rechtes Diagramm: Keimhälften mit der Kristallmodifikation 4H.

Tab. 4.8: Meßwerte aus der Untersuchung der Längsschnitte der Versuchsreihe D.

Versuchsreihe D

		A162	A161	A163
4H-Keim, C-Seite	Kristallwachstum:			
	Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	$0,37 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
	max. Länge des Kristalls (ohne Keim) h_{KR} [mm]:	$8,87 \pm 0,08$	$11,46 \pm 0,08$	$21,80 \pm 0,10$
	integrale Kristallwachstumsgeschwindigkeit R_G [mm/h]:	$0,22 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,02$
	Kristalloberfläche:			
	Ausdehnung des einkristallinen Bereichs [mm]:	28 x 20	30 x 16	27 x 25
	Ausdehnung der Facette [mm]:	Ø 7	Ø 13	Ø 7
	Kristallmodifikationen:			
	Anteile 4H [%]	99	94	91
	6H [%]	1	6	1
	15R [%]	–	–	8
6H-Keim, C-Seite	Kristallwachstum:			
	Länge des Keimkristalls im Längsschnitt h_{KE} [mm]:	$0,36 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$
	max. Länge des Kristalls (ohne Keim) h_{KR} [mm]:	$8,04 \pm 0,08$	$11,68 \pm 0,08$	$3,63 \pm 0,03$
	integrale Kristallwachstumsgeschwindigkeit R_G [mm/h]:	$0,20 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$	– ⁽²⁾
	Kristalloberfläche:			
	Ausdehnung des einkristallinen Bereichs [mm]: ⁽¹⁾	21 x 14	21 x 12	–
	Ausdehnung der Facette [mm]:	Ø 16,5	Ø 6	–
	Kristallmodifikationen:			
	Anteile 4H [%]	–	69	4
	6H [%]	83	14	85
	15R [%]	17	18	11

(1 Hier wird nur der einkristalline Bereich gezählt, der keine großen Störstellen und Randeffekte aufweist.

(2 Kristall wurde während der Züchtung komplett überwachsen. Insofern ist keine Angabe der Züchtungszeit möglich und damit auch keine Kristallwachstumsgeschwindigkeit berechenbar.

4.3.2 Beobachtungen zum Kristallwachstum

Die Kristalle A161 bis A163 zeigen ein stark unterschiedliches Verhalten bezüglich der auftretenden Kristallmodifikationen. Bei Kristall A162 (niedrige Temperatur) wächst auf der 6H-Seite die Modifikation 6H mit einigen 15R-Bereichen auf, auf der 4H-Seite wächst rein 4H. Die dunkle Färbung des Längsschnittes (siehe Abb. A.8) läßt auf eine hohe Dotierung schließen. Beide Seiten haben eine Facette, allerdings wurde die 6H-Facette fast vollständig von der 4H-Facette überwachsen. Die Facetten sind als dunklere Färbung gut im Längsschnitt zu sehen und haben offensichtlich zu jeder Zeit der Züchtung bestanden.

Das Wachstum des Kristalls A161 (mittlere Temperatur) schlägt auf der 4H-Seite direkt über dem Keim in die 6H-Modifikation um. Nach einem erneuten Wechsel der Kristallmodifikation etwa 0,5 bis 1 mm über dem Keim wächst die 4H-Modifikation stabil weiter und bildet eine Facette aus. Der 6H-Keim wächst dagegen zuerst in den Modifikationen 6H und 15R weiter, wobei das 15R-Gebiet dominiert. Etwa 3 bis 6 mm über dem Keim erfolgt ein Wechsel zur 4H-Modifikation und die Ausbildung einer Facette, die an der Keimoberfläche die Facette der anderen Keimhälfte zum überwiegenden Teil überwächst.

Im Kristall mit der höchsten Züchtungstemperatur, A163, wachsen zu Züchtungsbeginn auf der 6H-Seite die Modifikationen 6H und 15R (siehe Abb. A.18a) sowie auf der 4H-Seite die Modifikation 4H an. Im Gegensatz zu den anderen Kristallen ist zwischen dem Wachstum auf den beiden Keimhälften kein heller, offenbar niedrig dotierter Trennbereich sichtbar. Acht Millimeter über dem Keim wird das 6H/15R-Gebiet komplett von der 4H-Seite überwachsen. Ab hier wächst nur noch die 4H-Seite in der 4H-Modifikation, mit einigen vom polykristallinen Rand in den Kristall wachsenden 15R- und 6H-Bereichen. Die Farbe des Kristalls ist wesentlich heller als bei den anderen beiden Versuchen, was auf eine geringere Dotierung schließen läßt. Eine auf Facettenwachstum hindeutende dunklere Färbung in der Kristallmitte ist nicht vorhanden.

4.3.3 Beobachtungen zur Defektbildung

Die Kristalle der Versuchsreihe D werden nicht mehr speziell auf Defektbildung und -charakteristik in der Ankeimphase untersucht, so daß an dieser Stelle auch allgemeine Beobachtungen zum Ankeimverhalten zu finden sind.

Auch an den Kristallen der Versuchsreihe D ist zu erkennen, daß bereits im Keim vorhandene Mikro- und Makroröhren an der Keimoberfläche in den Kristall weiterwachsen (analog zu den Abb. A.10a und A.10b). Viele der Makroröhren im Keim beginnen jedoch bereits an der Grenzfläche von der Graphitscheibe zum Keim und bilden im Keim planare Defekte aus. Diese Makroröhren haben sehr unregelmäßige Röhrenwände; sie enden teilweise an den planaren Defekten im Keim (siehe Abb. A.11b), meistens wachsen sie weiter in den Kristall hinein (siehe Abb. A.11c). Die Dichte der Makroröhren im Keim ist dabei lokal stark unterschiedlich (Abb. A.11a).

Auf den Keimen selbst werden offensichtlich nur wenige Mikro- und Makroröhren gebildet. Eine Ausnahme bilden die in Kristall A163 beobachteten Wachstumsinstabilitäten auf der Keimoberfläche (Abb. A.11d). Im Kristall bilden sich die Mikro- und Makroröhren vornehmlich an tröpfchenförmigen Defekten, meist im 15R-Bereich unmittelbar nach der Änderung der Kristallmodifikation. Der Facettenbereich bleibt in allen drei Kristallen weitgehend frei von Mikro- und Makroröhren; seitlich in diesen Bereich vorstoßende Makroröhren werden an kleinen

planaren Defekten terminiert. Es besteht eine Tendenz der Makroröhren, sich mit zunehmender Züchtungsdauer zu großen Agglomeraten aufzufächern.

Alle Kristalle besitzen eine lokal unterschiedliche, hohe Dichte an Kohlenstoffeinschlüssen. Bei Kristall A162 ist auf der 6H-Keimseite die hohe Einschlußdichte auf den Facettenbereich beschränkt. Die hohe Dichte an großen Kohlenstoffpartikeln in Kristall A163, die mit der Züchtungszeit lokal unterschiedlich stark ausgeprägt ist, dürfte dagegen, ebenso wie die asymmetrische Kristallform, auf die während der Züchtung stark degradierenden Heizelemente zurückzuführen sein.

Insgesamt ist eine leichte Zunahme der Defektdichte mit der Temperatur zu beobachten, jedoch ist die absolute Zahl der Mikro- und Makroröhren im Kristall im wesentlichen von der Röhrendichte im Keim abhängig. Weiter wurden in den Kristallen auch planare Defekte, Tröpfchen und einzelne große Kohlenstoffpräzipitate gefunden. Mikro- und Makroröhren bilden sich im Kristallvolumen jedoch überwiegend an Tröpfchen und Wachstumsinstabilitäten in 15R-Bereichen direkt über der Änderung der Kristallmodifikation aus (Abb. A.18a).

4.4 Morphologie der Kristalloberfläche

Die Morphologie der Kristalloberfläche kann wertvolle Hinweise auf den vorherrschenden Wachstumsmechanismus liefern. Allerdings läßt sich damit kein zeitliches Bild des Kristallwachstums gewinnen, sondern der letzte Wachstumszustand liegt „eingefroren“ vor. Die Oberfläche der Kristalle der Versuchsreihen B, C, und D wurde mit einem Auflichtmikroskop mit Interferenzkontrast qualitativ untersucht; auf eine Vermessung der Oberfläche wurde verzichtet. Es zeigt sich, daß die Oberfläche der Kristalle in erster Linie polaritätsabhängig ist. Offenbar wird die Polarität der Wachstumsseite in jedem Fall über den gesamten Kristall beibehalten.

4.4.1 Wachstum auf der Kohlenstoffseite

Erfolgt das Wachstum auf der Kohlenstoffseite, so kann bei jedem Kristall eine Facette auf der Oberfläche beobachtet werden. Diese Facette ist mit dem bloßen Auge als flache Abschlußfläche auf dem konvex gekrümmten Kristall erkennbar. Im Mikroskop stellt sich die Facette als terrassenartige Oberfläche dar. Die Stufen sind bei Kristallen mit kurzer Züchtungsdauer (Versuchsreihe B und C) klar abgegrenzt (siehe Abb. A.20a) und haben unregelmäßige Terrassenbreiten bis zu 20 µm. Dabei nimmt mit zunehmender Abpumpdauer die Stufenhöhe und -breite offensichtlich ab. Bei Kristallen mit langer Züchtungsdauer (Versuchsreihe D) erkennt man dagegen breite Terrassen mit sehr feiner Abstufung zwischen den einzelnen Terrassenstufen (siehe Abb. 20b). Eine Abhängigkeit des Stufenwachstums von der Kristallmodifikation wurde nicht festgestellt.

Die Stufen führen zu einer oder mehreren Abschlußspiralen. Die Spiralen auf der Facette sind meist mehrzählig und besitzen unregelmäßig geformte Ausläufer (siehe Abb. A.19c). In der Mitte der Spirale befindet sich immer ein Loch, das einer oder mehreren Mikroröhren zugeordnet werden kann. Abb. A.19d zeigt einen dreieckigen Ausstichpunkt einer Makroröhre, von der aus zwei gegenläufige Spiralen das Kristallwachstum steuern. Die meisten Abschlußspiralen verlaufen unregelmäßig, es ist aber keine Bevorzugung bestimmter Kristallorientie-

rungen zu erkennen. Anisotrope Abschlußspiralen – sogenannte Hexagons – waren nur bei den Kristallen A150 (Abb. A.19a) und A160 (Abb. A.19b) zu erkennen.

Mikro- und Makroröhren treten auf der Keimoberfläche als Defekte auf. Die Ausstichpunkte auf den Facettenflächen können dabei isotrop (rund) oder anisotrop (z.B. dreieckig; siehe Abb. A.19d) geformt sein. Abgesehen von den Mikroröhren als Zentren der Abschlußspiralen konnten nur selten Makroröhren auf den Facettenflächen beobachtet werden. Mikroröhren wirken als Haftzentren für Wachstumsstufen und hemmen so das Kristallwachstum (siehe Abb. A.20a, mitte unten, und Abb. A.24d, linke Bildhälfte). Auch Fremdkörner und Einschlüsse anderer Kristallmodifikationen hemmen das Wachstum, wie an der Bildung von Wachstumsstufen an den Ecken des Fremdkorns aus Abb. A.21a abgeleitet werden kann. Dies gilt sinngemäß auch für die Siliziumseite (siehe Abb. A.21b).

Der Bereich einkristallinen Wachstums außerhalb der Facette stellt sich im Mikroskop als schräge Wachstumsfläche dar, auf der meist keine Wachstumsstufen erkennbar sind. Der Übergang zur Facette ist im Mikroskop auch aufgrund der größeren Schräge sehr gut sichtbar. Diese schräge Fläche muß makroskopisch nicht unbedingt gleichmäßig sein (siehe Abb. A.24a); in jedem Fall sind auch in der Schräge die Ausstichpunkte der Mikroröhren als Haftzentren für Wachstumsstufen erkennbar (Abb. A.24c): Zwischen zwei Ausstichpunkten beult sich die Wachstumsstufe aus, so daß ein Einschnitt in die Kristalloberfläche auf das Vorhandensein einer Mikroröhre hinweist. Makroröhren sind grundsätzlich genauso identifizierbar, sie hinterlassen ebenfalls deutliche Spuren auf der Wachstumsschräge (Abb. A.24b und Abb. A.24c), da die Stufen erst von der Seite in den Ausstichpunkt hinein laufen und somit das gesamte Kristallwachstum an dieser Stelle zurückbleibt. Die Bilder in Abb. A.24 zeigen schließlich, daß bei längerer Züchtungszeit (Kristall A162, Bilder b und d) die Wachstumsstufen deutlich flacher und homogener werden als bei einer kürzeren Züchtungszeit (Kristall A160, Bilder a und c).

4.4.2 Wachstum auf der Siliziumseite

Auch auf der Siliziumseite ist makroskopisch eine „Facette“ sichtbar. Unter dem Mikroskop zeigt sich jedoch, daß sich diese deutlich von einer Facette auf der Kohlenstoffseite unterscheidet. So ist die makroskopisch beobachtbare „Facette“ nicht von dem Wachstum im restlichen einkristallinen Bereich abzugrenzen. Das Wachstum erfolgt in mehreren großen Stufen mit großen, fast ebenen Terrassenflächen. Stufenhöhen und Terrassenbreiten können dabei durchaus jeweils mehrere hundert μm betragen. Die Stufen werden durch eine Aufschichtung mehrerer kleiner Makrostufen gebildet (siehe Abb. A.23a), die relativ dicht aufeinander folgen. Diese Makrostufen sind bei kurzer Züchtungsdauer und bei kurzer Abpumpdauer wie z.B. beim Kristall A160 offensichtlich stärker ausgeprägt.

Bei hoher Auflösung zeigt sich im Mikroskop, daß die ebenen Terrassenflächen von äußerst flachen Wachstumsspiralen gesäumt werden (siehe Abb. A.22d). Auch wird auf den Terrassenflächen teilweise Inselwachstum beobachtet (siehe Abb. A.23b); es konnte nicht geklärt werden, ob es sich hierbei um echte Flächenkeimbildung oder nur um eine Ansammlung von feinen Wachstumsstufen handelt, die z.B. durch eine flache Wachstumsspirale gebildet wurden.

Die höchste Erhebung auf der Siliziumseite bildet eine Abschlußfläche, die bei jedem Kristall auf der Siliziumseite vorzufinden ist. Die Abschlußfläche, bei der es sich nicht um eine Facette im herkömmlichen Sinn handelt, ist meist nicht einmal $0,5 \text{ mm}^2$ groß und wird durch eine letzte große Stufe gebildet. Es ist nicht ersichtlich, ob die Stufen durch Flächenkeimbil-

dung oder durch Spiralwachstum entstanden sind. Die Abschlußfläche selbst ist immer rundlich und kann eine isotrop-runde, anisotrop-hexagonale oder eine ausgefranst-runde (Abb. A.22a) Form annehmen, auch Zwischenstufen sind möglich (siehe Abb. A.22b). Bei genauer Betrachtung ist auch die Abschlußfläche nicht eben; an einigen Kristallen wird das Auftreten von Makrostufen und mehreren Wachstumsspiralen, in deren Zentrum sich eine Mikroröhre befindet, beobachtet (Abb. A.22c). In jedem Fall kann jedoch mindestens eine Abschlußspirale an einer Mikroröhre auf der Fläche identifiziert werden, die für das Wachstum der Fläche verantwortlich ist. Die Spirale ist nicht immer mehrzählig, dafür meist exakt isotrop geformt (analog zu Abb. A.22d).

Das auf der Siliziumseite der Kristalle der Versuchsreihe C aufgetretene polykristalline Wachstum ist auf der Kristalloberfläche an kristallographisch ausgerichteten trigonalen Kristallnadeln zu beobachten, die die Keimoberfläche überwuchern. Die Morphologie dieser Kristallnadeln wurde nicht weiter untersucht.

5. Diskussion

5.1 Wachstumsgeschwindigkeiten

Ein Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten zeigt, daß weder eine bestimmte Polarität noch eine bestimmte Kristallmodifikation zu einer höheren Wachstumsrate führen. Offensichtlich ist die Wachstumsgeschwindigkeit nicht von der Kristallstruktur oder der Oberflächenkinetik, sondern durch den Stofftransport der Spezies durch die Gasphase bestimmt. Dies rechtfertigt die in Kapitel 2.1.2 beschriebene einfache Modellbildung. Da jede Versuchsreihe einen anderen Züchtungsparameter variiert, kann die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit für jede Versuchsreihe durch eine Auftragung, die der jeweiligen Problemstellung gerecht wird, bestimmt werden.

5.1.1 Abhängigkeit vom Züchtungsdruck (Versuchsreihe A)

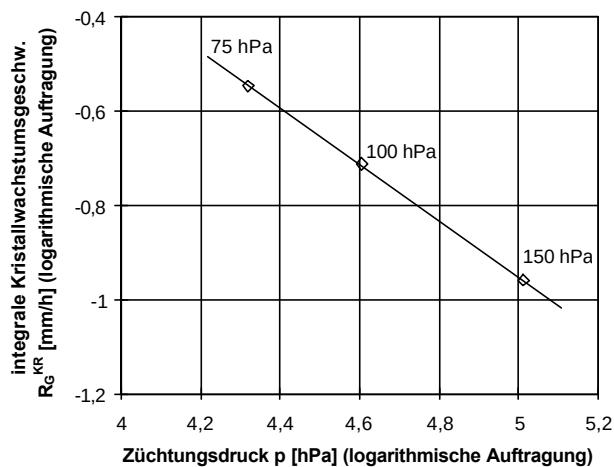


Abb. 5.1: Doppelt logarithmische Auftragung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit über dem Züchtungsdruck bei Kristallen der Versuchsreihe A.

Abbildung 5.1 zeigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten R_G^{KR} der Kristalle der Versuchsreihe A in Abhängigkeit vom Züchtungsdruck. Wie man in der Auftragung gut erkennen kann, ist die gewachsene Kristalllänge – und damit auch die integrale Kristallwachstumsgeschwindigkeit – bei doppelt logarithmischer Auftragung proportional zum Züchtungsdruck. Die Auswertung des Diagramms in Abb. 5.1 ergibt

$$R_G^{KR} \sim 1/p^n$$

$$\Leftrightarrow \ln R_G^{KR} \sim \ln p^n$$

$$\Leftrightarrow n = -0,60 \pm 0,02, \quad (5-1)$$

während für rein diffusionsgesteuertes Wachstum der Exponent $n = -1$ sein

müßte. Die Abweichungen sind durch Stofftransportanteile mittels Konvektion, advective Flüsse etc. zu erklären. Dieser Sachverhalt wird u.a. in [ECK98] genauer betrachtet. Hier werden Steigungen kleiner und größer -1 sowie druckabhängige Steigungen beobachtet (siehe Abb. 5.2), eine Diskussion der Wachstumsmechanismen erscheint bei der geringen Anzahl der verfügbaren Meßwerte jedoch nicht angebracht.

Eine Extrapolation der Gleichung (5-1) auf einen Züchtungsdruck von 35 hPa, wie er bei den anderen Versuchsreihen verwendet wird, ergibt eine theoretische Wachstumsgeschwindigkeit von 0,92 mm/h. Die in den Versuchsreihen B und C berechnete Wachstumsgeschwindigkeit

(siehe Kapitel 5.1.2) während der Züchtung ist mit $0,6 \pm 0,1$ mm/h deutlich niedriger, allerdings werden die Versuche auch bei geringerer Temperatur durchgeführt.

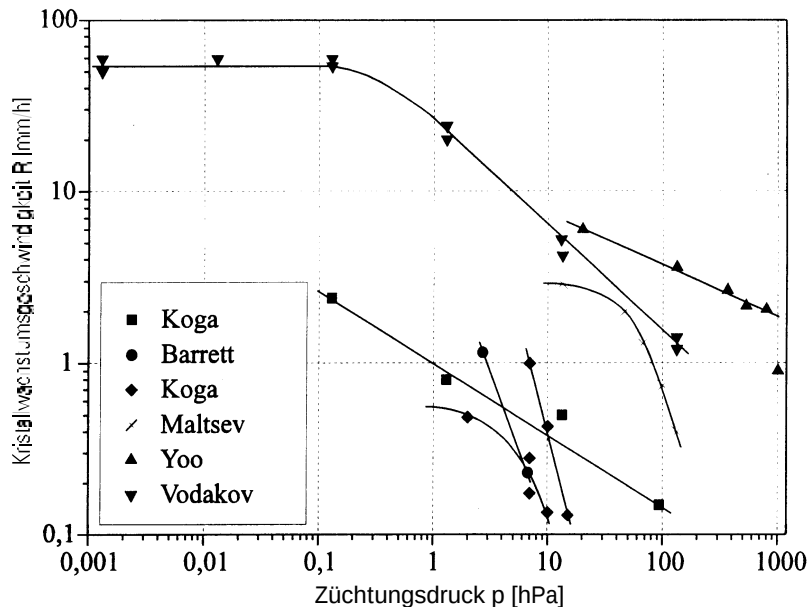


Abb. 5.2: Experimentell von verschiedenen Autoren ermittelte Abhängigkeiten der Wachstumsgeschwindigkeit vom Züchtungsdruck (nach [Eck98]).

Das undotierte Anfangswachstum sollte aufgrund der unterschiedlichen Abpumpdauer (unterschiedliche Abpumpzyklenzahl n) eine in Gleichung (2-7) diskutierte exponentielle Abhängigkeit von n zeigen. Abb. 5.3 zeigt, daß dies nicht alleine aus den Meßpunkten der Versuchsreihe A ersichtlich wird.

Trägt man jedoch zum Vergleich noch den interpolierten Wert des Anfangswachstums h_{US} für Kristall A154 mit ein (wird in Kapitel 5.1.2 hergeleitet), so ist es möglich, eine Gerade mit

$$\ln h_{US} \sim (0,56 \pm 0,09) n \quad (5-2)$$

ins Diagramm zu legen. Der Kristall A154 ist mit $\tau = 40$ min. und $n = 5$ noch am besten mit den Versuchen der Reihe A vergleichbar. Der Wert für A149 (100 hPa) fällt im Diagramm etwas aus der Reihe. Dagegen stimmt der einschlußarme Bereich in Kristall A147 (75 hPa) mit dem Abpumpbereich überein.

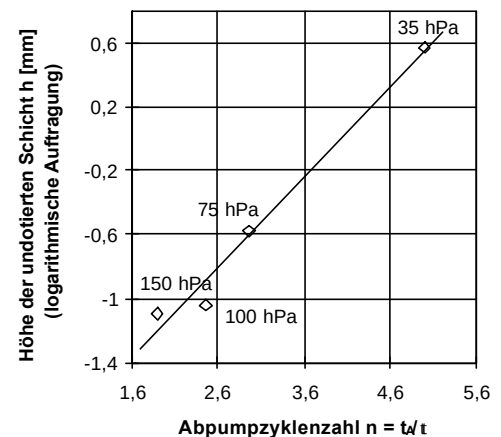


Abb. 5.3: Abhängigkeit der Höhe der undotierten Schicht h_{US} aus dem Wachstum in der Abpumpphase (logarithmische Auftragung) von der Abpumpzyklenzahl n für $\tau = 35$ min.

5.1.2 Abhängigkeit von der Abpumprate (Versuchsreihen B und C)

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, kann bei den Versuchen der Versuchsreihen B und C keine direkte Wachstumsgeschwindigkeit angegeben werden, da das Wachstum in den Abpumpphase nicht direkt von dem Wachstum während der Züchtung unterschieden werden

kann, beide jedoch in derselben Größenordnung liegen. Deshalb wird die Trennung zwischen Abpump- und Züchtungsphase hier rechnerisch vorgenommen.

Nimmt man an, daß die integrale Wachstumsgeschwindigkeit R_G^{KR} und damit auch die Kristallhöhe h_{KR} während der Züchtungsdauer bei allen Versuchen gleich und das Wachstum in

der Abpumpphase h_{US} entsprechend Gleichung (2-7) proportional zur Abpumpdauer t_A ist, so erhält man

$$h = h_{KR} + R_G^{US} t_A \quad (5-3)$$

mit h als der gesamten Höhe des Kristalls und R_G^{US} als der integralen Wachstumsgeschwindigkeit in der Abpumpphase. Somit ist bei einer linearen Auftragung von h über t_A die Steigung der Geraden mit R_G^{US} und der Schnittpunkt mit der x-Achse mit h_{KR} gleichzusetzen. Aus h_{KR} läßt sich schließlich mit Gleichung (2-1) R_G^{KR} berechnen. Auf diese Weise erhält man für die Kristalle der Versuchsreihe B (siehe Abb. 5.4):

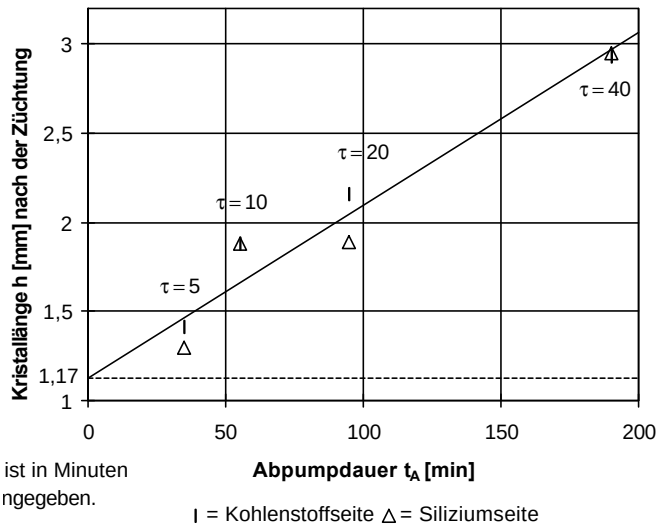


Abb. 5.4: Auftragung der Kristalllänge über die Abpumpdauer für alle Kristalle der Versuchsreihe B. Die Steigung und der Achsenabschnitt (siehe Text) sind eingezeichnet.

$$R_G^{KR} = 0,58 \pm 0,02 \text{ mm/h} \quad (5-4a)$$

$$\text{und} \quad R_G^{US} = 0,56 \pm 0,03 \text{ mm/h.} \quad (5-4b)$$

Damit ist – in diesem Modell – das integrale Wachstum in der Abpumpphase mit demjenigen in der eigentlichen Züchtungsphase vergleichbar. Es ist jedoch zu prüfen, inwieweit das Modell den tatsächlichen Wachstumsgeschwindigkeiten gerecht wird, die während des Abpumpens und der Züchtung auftreten. Dabei wird eine starke zeitliche Abhängigkeit des Wachstums vermutet; vor allem die niedrige Temperatur zu Züchtungsbeginn dürfte eine Rolle spielen. Die etwas höhere Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalls A150 dürfte dagegen aufgrund der um etwa 30°C höheren Züchtungstemperatur entstanden sein.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten unterscheiden sich für die Silizium- und die Kohlenstoffseite nicht wesentlich. Die Tatsache, daß die vier Kristalle der Kohlenstoffseite geringfügig höher gewachsen sind, wird dabei von der Beobachtung überlagert, daß bei zwei Kristallen (A150 und A154) die Facette der Siliziumseite die Facette der Kohlenstoffseite leicht überwachsen hat, bei den beiden Versuchen konnte der umgekehrte Fall beobachtet werden.

Die Ergebnisse aus der Versuchsreihe B sind nicht vollständig auf Versuchsreihe C übertragbar. In jedem Fall muß bei der Betrachtung der Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristall A159 ausgenommen werden, obwohl bei der Versuchsdurchführung (siehe Tabelle 4.5) keine Unregelmäßigkeiten festgestellt werden konnten. Als Resultat der restlichen drei Kristalle jeder Seite ergibt sich bei der Berechnung nach Gleichung (5-3):

$$h_{KR} = 1,19 \pm 0,20 \text{ mm} \quad \Leftrightarrow \quad R_G^{KR} = 0,60 \pm 0,10 \text{ mm/h} \quad (5-5a)$$

$$\text{und} \quad R_G^{US} = 1,14 \pm 0,14 \text{ mm/h.} \quad (5-5b)$$

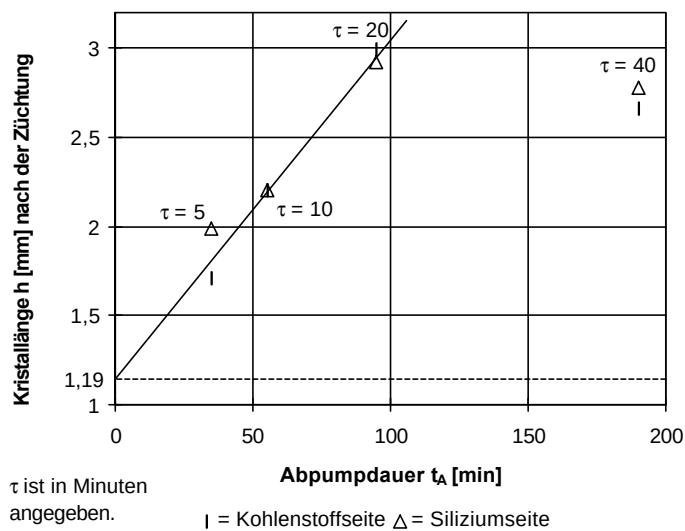


Abb. 5.5: Auftragung der Kristalllänge über die Abpumpdauer für alle Kristalle der Versuchsreihe C. Die Steigung und der Achsenabschnitt sind eingezeichnet.

Die Abweichungen zur Versuchsreihe B bestehen vornehmlich in einer wesentlich höheren Wachstumsgeschwindigkeit in der Abpumpphase, während nach dieser Rechnung das Kristallwachstum für beide Versuchsreihen in etwa konstant bleibt. Die hohe Wachstumsgeschwindigkeit in der Abpumpphase müßte bei $\tau = 40$ min. (Kristall A159) rechnerisch zu einem Wachstum von 3,61 mm in der Abpumpphase führen; dies läßt sich jedoch nicht mit den Ergebnissen von Abb. 5.3 in Einklang bringen. Vermutlich zeigt sich bei dieser Versuchsreihe der zeitliche Einfluß auf das Anfangswachstum deutlicher, so daß das einfache Modell des

linearen Wachstums in der Abpumpphase nicht mehr angewendet werden kann. Auch ist die Basis aus drei Züchtungsversuchen sicherlich zu klein, um eine eindeutige Abschätzung der Wachstumsgeschwindigkeit vorzunehmen; dies zeigt bereits die Standardabweichung in Gleichung (5-5) die bis zu 17% des Meßwertes beträgt.

Auch bei Versuchsreihe C wird keine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Polarität beobachtet. Da auf der Siliziumseite zum überwiegenden Teil 6H und 15R, auf der Kohlenstoffseite aber ausschließlich die 4H-Modifikation wächst, kann auch keine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Kristallmodifikation vorliegen. Die Versuchsreihen besitzen weitgehend identische Versuchsparameter, eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Defektbildung, Keimpräparation und Keimvorgabe bleibt – analog zur Betrachtung der Versuchsreihe B – ausgeschlossen. Der Sachverhalt kann nur durch den Unterschied in den axialen Temperaturgradienten erklärt werden (vgl. Tab. 4.4 und Tab. 4.6). Wird das Modell der Stofftransportlimitierung während der Diffusion durch den Hohlraum verwendet, dann würde ein höherer axialer Temperaturgradient im Tiegel zu einer höheren Wachstumsgeschwindigkeit führen. Zur vernünftigen Abschätzung der Auswirkungen einer Änderung der axialen Temperatur wird allerdings eine Computersimulation notwendig, die den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde.

5.1.3 Abhängigkeit von der Züchtungstemperatur (Versuchsreihe D)

Abb. 5.6 zeigt die in Kapitel 2.1.2 vorgeschlagene Arrheniusauftragung der integralen Kristallwachstumsgeschwindigkeit über der mittleren Züchtungstemperatur. Die Steigung des Arrheniusdiagramms ist mit Gleichung (2-3) gegeben durch

$$R_G^{KR} \sim \exp(-\Delta E_A/RT) \quad \Leftrightarrow \quad \ln R_G^{KR} \sim -\frac{\Delta E_A}{R} \frac{1}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E_A/R = 48,0 \text{ K} \quad (5-6)$$

$$\Leftrightarrow \Delta E_A = 399 \pm 19 \text{ kJ/mol.}$$

Bei Eckstein [ECK98] sind die von verschiedenen Autoren ermittelten Aktivierungsenthalpie zusammengefaßt; für den Züchtungsdruck 35 hPa werden Werte für ΔE_A von 260 bis 560 kJ/mol angegeben. Es wird allerdings auf eine starke Abhängigkeit von den äußeren Züchtungsbedingungen (Dichtheit des Tiegels, Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht etc.) hingewiesen. In diesem Rahmen ist die gefundene Aktivierungsenthalpie ein sinnvoller Wert. Zuletzt ist noch anzumerken, daß die in Gleichung (5-4a) und (5-5a) für die Versuchsreihen B und C berechneten Werte für die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten während der Züchtung sich sehr gut in das Diagramm in Abb. 5.6 einfügen lassen.

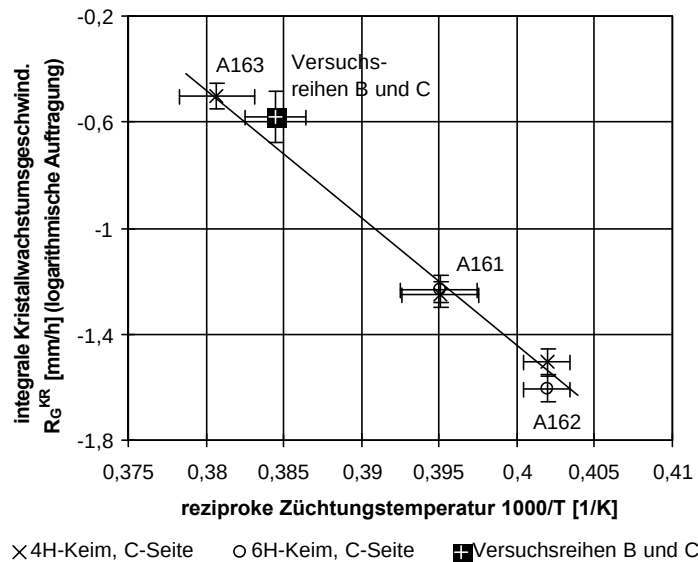


Abb. 5.6 Arrheniusauftragung der Kristalllänge über der Züchtungstemperatur für die Kristalle der Versuchsreihe D. Im Diagramm ist außerdem ein mittlerer Wert für die Versuchsreihen B und C eingetragen ($R_G^{KR} = 0,6 \pm 0,1$ mm/h, $T = 2328 \pm 15$ °C). Dieser wurde jedoch nicht zur Berechnung der Aktivierungsenthalpie herangezogen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Züchtungstemperatur und der Züchtungsdruck wesentlich die erzielbare Wachstumsgeschwindigkeit bestimmen. Es konnten keine weiteren Züchtungsparameter gefunden werden, die die Wachstumsgeschwindigkeit während der Züchtung beeinflussen. Dagegen ist das Wachstum in der Abpumpphase und am Anfang der Züchtungsphase offensichtlich durch die Prozeßbedingungen und den vorgegebenen Keim bestimmt. Direkte Beobachtungsmöglichkeiten der Züchtungsbedingungen und der Wachstumsmechanismen in der Ankeimphase sind nicht möglich. In der nachfolgenden Diskussion wird daher versucht, über das Auftreten charakteristischer Kristallmerkmale, also Defekte, Kristallmodifikationen und Dotierstoffkonzentrationen, eventuell vorhandene unterschiedliche Prozeßbedingungen aufzufinden und zu charakterisieren.

5.2 Defektbildung und -charakterisierung

Die in den untersuchten Kristallen beobachtete Defektbildung in der Ankeimphase und während des Kristallwachstums wurde bereits in Kapitel 4 beschrieben. Auch wenn sich die Kristalle hinsichtlich der Defektbildung und -morphologie teilweise stark unterscheiden, so können doch allgemeine Aussagen über das Auftreten bestimmter Defekte getroffen werden, die im folgenden kurz diskutiert und mit den Erkenntnissen in der Literatur verglichen werden sollen.

Die verwendete Keimbefestigungstechnik führt zu der von Madar et al. [MAD97, ANI97] beobachteten Bildung von Makroröhren und planaren Defektstrukturen an der Grenzfläche zwischen Keim und Graphitscheibe. Durch sekundäre Umsublimationen können diese Defekte

während der Züchtung in den Kristall hineinwachsen. Solche Defekte werden in den Kristallen A147, A161, A162 und A163 beobachtet. Bei den Kristallen der Versuchsreihen B und C ist zumeist keine Defektbildung auf der Graphitscheibe erkennbar, was aber auch an der kurzen Züchtungsdauer und der damit verbundenen geringen Defektsublimation liegen kann. Mit einer optimierten Keimbefestigungstechnik in Kombination mit einer Verringerung der Temperaturgradienten, die auf die Hohlräume zwischen der Graphitscheibe und der Keimrückseite einwirken, sollte die Bildung von Makroröhren verhindert werden können. Eine Rekristallisation von Keimbereichen durch die Umsublimation größerer Hohlräume, wie sie von Vodakov et al. [VOD97, MOK97] beschrieben wird, ist in keinem der untersuchten Kristalle zu beobachten.

Es ist schwierig, Defekte im Keim, die erst während der Züchtung gebildet werden, von jenen zu unterscheiden, die sich bereits vor der Züchtung im Keimmaterial befunden haben. Eindeutig dem Wachstum während der Züchtung zuzuordnen sind dabei Makroröhren, die noch im Keim durch planare Defekte abgeschlossen werden. Bei dem Wachstum auf Acheson-Keimen dagegen wird generell jede Mikro- und Makroröhrenbildung auf den Züchtungsprozeß zurückgeführt, da Acheson-Keime als solche praktisch keine Röhrendefekte aufweisen.

Die von Ziegler et al. [ZIE83] und Stein [STE93] beobachtete Bildung von Makroröhren auf der Keimoberfläche an Verunreinigungen und Korngrenzen wird bis auf eine Ausnahme nur vereinzelt beobachtet (siehe Kapitel 4.3.3). Auch eine Bildung von Hohlräumen direkt auf der Keimoberfläche tritt nicht auf. Es ist anzunehmen, daß die bei den Versuchen dieser Arbeit verwendete Keimpräparation alle Verunreinigungen von der Keimoberfläche entfernen konnte. Die beschriebene Ausnahme (siehe Abb. A.11d) ist vermutlich eine Siliziumkondensation aufgrund von Prozeßinstabilitäten (siehe unten) bei Züchtungsbeginn. Somit handelt es sich hier nicht um einen typischen Ankeim-, sondern um einen Wachstumsdefekt.

Die beobachtete Bildung von einzelnen Kohlenstoffeinschlüssen nahe der Keimoberfläche weist aufgrund der kompakten Form (Abb. A.12 und Abb. A.17b) und dem ausschließlichen Auftreten während einer kurzen Zeitspanne auf eine von Glass et al. [GLA97, TSV98] beschriebene Prozeßinstabilität hin. Vorstellbar wäre hier eine lokale Kohlenstoffausscheidung bzw. Graphitisierung der Kristalloberfläche z.B. durch eine zu hohe Wachstumsrate mit resultierendem Siliziummangel, analog zu den Beobachtungen von Nishino et al. [NIS95]. Dafür spricht vor allem, daß solche Einschlüsse, an denen sehr oft Mikroröhren beginnen, nur bei den Kristallen A150, A152 und A156 beobachtet wurden. Die Züchtung wurde mit einer niedrigen Abpumpkonstante durchgeführt, so daß das Anfangswachstum mit einem hohen Temperaturgradienten im Tiegel (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.2) und einer hohen Übersättigung erfolgt. Unklar ist, ob der Stofftransport von Silizium dabei in der Gasphase oder auf der Kristalloberfläche limitiert wird.

Die Bildung von Bereichen hoher Einschlußdichte an Kohlenstoffpartikeln mit „fusselartiger“ Oberfläche (siehe Kapitel 2.4.3 und Abb. A.17) erfolgt offensichtlich nicht in der Nähe der Keimoberfläche, sondern erst im weiteren Züchtungsverlauf. Der Zeitpunkt und die Form des Auftretens sowie die Dichte an Partikeln sind bei allen Kristallen nicht mit den Züchtungsparametern korreliert. Einzig eine Zunahme der Dichte sowie des mittleren Durchmessers der Kohlenstoffpartikel bei starker Heizerdegradation wird (bei den Kristallen A149 und A163) beobachtet. Vodakov [VOD97] vermutet, daß teilweise oder vollständig graphitisierte SiC-Partikel aus dem Pulver zum Keim transportiert werden. Als Transportmechanismus schlägt er Konvektion vor. Eine Anreicherung von Kohlenstoffstaub in der Gasphase, ausgehend von den degradierenden Tiegelteilen, wird dagegen bei Inomata [INO71] und Nishino et al. [NIS95] diskutiert.

Eine lokal erhöhte Einschlußdichte bleibt im weiteren Wachstum im wesentlichen unverändert erhalten, so daß sich ein annähernd stationärer Fluß an Kohlenstoff- oder SiC-Pulverpartikeln zur Kristalloberfläche ausbilden muß. Die Frage nach der Herkunft der Partikel wird sich erst durch eine genaue Analyse der Zusammensetzung der Einschlüsse klären lassen. Außerdem ist zu prüfen, ob Kohlenstoffpartikel aus dem Innenaufbau (z.B. von degradierenden Heizern) durch die Tiegelwand in den Tiegel gelangen können.

Als Ursache für Siliziumkondensation wird von Glass et al. [GLA97, TSV98] eine Prozeßinstabilität angegeben, in deren Verlauf sich Silizium aus der Gasphase auf der Kristalloberfläche abscheidet. Wenn dieser Defekt von SiC überwachsen wird, so kommt es im Laufe der Züchtung zu Silizium-Umsublimationen. Als Resultat bilden sich Makroröhren an der Defektoberfläche aus, die im Kristall weiter wachsen. Teilweise Rekristallisation über der Siliziumkondensation führt dabei zur Bildung eines tröpfchenförmigen Bereichs über der Ausscheidung mit ausgehenden Makroröhren. Dieses Ablaufschema deckt sich sehr gut mit den beobachteten Defektstrukturen (siehe Abb. A.14a), bedarf jedoch noch einer Verifikation durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung des Materials im Defektbereich und im rekristallisierten SiC-Material auf das Vorhandensein von Siliziumüberschuß. An Siliziumkondensationen wird teilweise eine Änderung der Kristallmodifikation beobachtet (siehe Abb. A.18b).

Die gleiche Morphologie wie eine Siliziumkondensation haben die z.B. bei Kristall A159, Siliziumseite, auftretenden Kristallbereiche mit polykristallinem Wachstum („3C-Bereich“). Zur Zusammensetzung der Kristallmodifikationen in diesem Bereich siehe Kapitel 4.2.2. Höchstwahrscheinlich erfolgt aufgrund einer Kondensation (mit ungeklärter chemischer Zusammensetzung) eine Flächen- oder Volumenkeimbildung über der Ausscheidung. Gleichzeitig erfolgt eine massive Bildung von Makroröhren über der Ausscheidung. Da das Auftreten polykristallinen Wachstums offensichtlich auf das Wachstum auf der Siliziumseite von 4H-Keimkristallen beschränkt ist, kommen nur kinetische Ursachen für die Ausscheidung in Frage. Diese müßten zusätzlich noch abhängig von der Polarität und der Modifikation sein – erwartet wird der Einfluß der Oberflächenenergie.

Mikroröhren, die aufgrund von Schraubenversetzungen ein hohles Zentrum besitzen, bilden sich aufgrund von Spannungen an der Kristalloberfläche, die thermodynamisch und kinetisch bedingt sind. Sie werden an der Oberfläche als Mikroröhren mitwachsen, solange die Schraubenversetzung durch den Kristall läuft, da allein aus thermodynamischen Gründen das Material im Zentrum der Röhre verdampft. In den untersuchten Kristallen kann keine Relation zwischen der Dichte an Mikroröhren und den makroskopisch vorgegebenen Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Abpumprate, Keimpolarität, Kristallmodifikation) gefunden werden, wohl aber die Abhängigkeit vom Auftreten anderer Defekte.

Die Bildung von Makroröhren erfolgt nach Nishino et al. [NIS95] und Augustine et al. [AUG97] an Fremdphasen (siehe Abb. A.21) und Hohlräumen auf der Kristalloberfläche. Stein [STE93] und Vodakov et al. [VOD97] ziehen außerdem noch sekundäre Umsublimationen im Kristall in Betracht, die bewirken, daß Hohlräume und Siliziumeinschlüsse im Temperaturfeld zur Kristalloberfläche wandern und dabei evtl. einen röhrenförmigen Hohlraum hinterlassen. Da in den untersuchten Kristallen Makroröhren sowohl an einem Defekt (z.B. Kohlenstoffpartikel und Siliziumkondensationen, siehe Abb. A.13b bzw. A.14a) als auch spontan im Kristall (siehe Abb. A.14d) entstehen, werden beide Wachstumsmechanismen für wahrscheinlich gehalten. Einen Hinweis auf die für die Makroröhrenbildung verantwortlichen Fremdphasen könnte dabei die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Wände und evtl. des inneren Bereichs der Makroröhren liefern.

Die Makroröhrenbildung und -terminierung erfolgt vornehmlich an Prozeßinstabilitäten und Wachstumsübergängen, z.B. an der Änderung der Modifikation oder am Übergang vom nicht-facettierten zum facettierten Wachstum. Auch eine Aufspaltung (siehe Abb. A.15a) oder Änderung der Wachstumsrichtung (Abb. A.15b) kann beobachtet werden. Diese wird entweder durch eine Änderung der Richtung des Temperaturfeldes oder durch Änderung der kristallographischen Richtung der c-Achse, z.B. durch Eigenspannungen oder Verkipnungen, erzeugt. Die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen und Verkipnungen an den obengenannten Wachstumsübergängen wird von mehreren Autoren [MAD97, ANI97, TUO97] erwähnt und für die Bildung von Mikro- und Makroröhren an den Wachstumsübergängen verantwortlich gemacht. Analog zu den Beobachtungen von Mokhov et al. [MOK97] kann auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristallen eine starke Bildung von Mikro- und Makroröhren an Grenzflächen beobachtet werden, die durch eine Änderung der Modifikation (besonders von 15R nach 6H und von 6H nach 4H) gekennzeichnet sind.

Tröpfchenketten (siehe Abb. A.14a und A.14c) sind durch die Einwirkung der Temperung während der Züchtung (siehe Kapitel 2.4.4) entstandene, gleichgewichtsnähere Formen von Makroröhren anzusehen [BAK94]. Abb. A.14e zeigt dabei eine Mikroröhre, die durch die Tröpfchen hindurchläuft, so daß eine Versetzungslinie im Zentrum der Mikroröhre und damit auch im Zentrum der Tröpfchenkette angenommen werden kann.

Bei der Betrachtung von planaren Defekten muß eine Unterscheidung vorgenommen werden zwischen solchen, in deren Mitte eine Makroröhre mündet (Abb. A.16b), und solchen, die an den Seiten vertikale anisotrope Strukturen besitzen (siehe Abb. A.16a). Planare Defekte des ersten Typs treten nach Nishino et al. [NIS95] ebenso wie Makroröhren durch die Anlagerung von Fremdphasen an der Kristalloberfläche auf. Sie werden ausschließlich zur Terminierung von Makroröhren beobachtet. Dabei weitet sich die Röhre auf und bildet eine anisotrope Abschlußfläche, die schließlich von einer Wachstumsstufe komplett überwachsen wird.

Nach Vodakov et al. [VOD97, MAK97] stellen planare Defekte des zweiten Typs die Abschlußflächen von Rekristallisationsbereichen dar. Diese können aufgrund von sekundärer Umsublimation z.B. von Hohlräumen an der Grenzfläche zwischen Graphitscheibe und Keimrückseite, entstehen. Aber nach Tsvetkov et al. [TSV98] ist auch die Bildung eines Volumenkeims an der Kristalloberfläche durch die Anlagerung eines SiC-Korns möglich. Hier wird das Korn mit dem Kristall mitwachsen, und wenn der Kristall schneller wächst, so wird das Kornwachstum durch Überwachsen gestoppt. Ist die Kristallorientierung und -qualität kann zwischen Korn und Einkristall unterschiedlich, so bleiben vertikale anisotrope Hohlräume mit einer planaren Abschlußfläche zurück. Die durch Rekristallisation und Fremdkornanlagerung entstehenden planaren Defekte sind voneinander nach der Züchtung nicht zu unterscheiden.

Das Kristallwachstum über der Abschlußfläche von planaren Defekten des zweiten Typs verläuft oftmals in einer anderen Kristallmodifikation als das vorhergehende Stufenwachstum (in Abb. A.16a nur schwer zu erkennen). Vor allem der Übergang von 6H nach 15R (siehe Abb. A.18a und A.18b) wird dabei beobachtet. Anscheinend erfolgt entweder bevorzugt Flächenkeimwachstum oder die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen auf der Abschlußfläche des planaren Defekts. Die genaue Ursache ist jedoch nicht bekannt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß eine nicht optimierte Keimbefestigung in der Ankeimphase zur Bildung von Makroröhren auf der Keimrückseite führt, die unter Umständen in den Kristall wachsen. Die verwendete Keimpräparation dagegen trägt dazu bei, daß direkt auf der Keimoberfläche nur vereinzelt Makroröhren beginnen. Eine zu schnelle Wachstumsrate ist Ursache für die Bildung von einzelnen Kohlenstoffpräzipitaten nahe der

Keimoberfläche, an denen Mikroröhren gebildet werden. Die Graphitisierung des SiC-Pulvers oder die Degradation des Tiegelmateriale kann dagegen zu Bereichen hoher Kohlenstoff-Präzipitatdichte ohne Mikroröhrenbildung führen. Ein durch Prozeßinstabilitäten verursachter Siliziumüberschuß in der Gasphase äußert sich in Siliziumkondensationen auf der Keim- bzw. Kristalloberfläche, die auch zu einer Änderung der Kristallmodifikation führen kann. Mikro- und Makroröhren können aufgrund von thermodynamischen, kinetischen oder prozeßorientierten Bedingungen auf der Kristalloberfläche entstehen und wachsen durch sekundäre Umsublimationen in Richtung des Temperaturfeldes weiter. Planare Defekte werden durch Ausweitung von Makroröhren, durch Einschluß und Wachstum von SiC-Körnern oder durch Rekristallisation von Kristallbereichen gebildet; das Überwachsen eines planaren Defekts kann zur Änderung der Kristallmodifikation führen.

Es steht fest, daß die Bildung der meisten im Kristall auftretenden Defekte sowohl von prozeßspezifischen als auch von wachstumsspezifischen Ursachen abhängig ist. Im allgemeinen wird sich eine Änderung der Züchtungsparameter (Druck, Temperatur, Abpumprate) nicht direkt auf die Defektbildung und -dichte auswirken. Vielmehr werden die während der Züchtung auftretenden thermodynamischen (Stofftransport, chemische Zusammensetzung der Gasphase) und kinetischen (Oberflächenmorphologie und -diffusion, Fremdphasenbildung) Bedingungen die Defektbildung steuern. Das Verständnis der Auswirkung der Züchtungsparameter auf die Prozeßbedingungen ist eine wichtige Bedingung für eine vorhersagbare und kontrollierte Defektbildung und -terminierung.

5.3 Das Auftreten bestimmter Kristallmodifikationen

Die Verteilung der Kristallmodifikationen 3C, 4H, 6H und 15R in den untersuchten Kristallen wurde in Kapitel 4 bereits vorgestellt. Die Diagramme zeigen ein höchst unterschiedliches Auftreten von Kristallmodifikationen in den einzelnen Längsschnitten. Trotzdem lassen sich einige Beobachtungen zusammenfassen und verallgemeinern.

Es zeigt sich, daß ein einheitliches Wachstum der Kristallmodifikation 6H über den gesamten Kristall in keinem der untersuchten Kristalle auftritt. Vielmehr ist das Wachstum immer von Kristallbereichen mit 15R-Modifikation begleitet. Auf der Siliziumseite wächst die Modifikation 6H sowohl bei der Vorgabe eines Keimes in der 6H- als auch in der 4H-Modifikation. Anscheinend wird – in Übereinstimmung mit der Arbeit von Stein et al. [STE93] – hier die Modifikation 6H stabilisiert. Ein anfänglich auftretendes Wachstum der 4H-Modifikation auf der Siliziumseite von 4H-Keimen (Versuchsreihe C) ist dagegen instabil und wird in jedem der untersuchten Kristalle durch ein 6H-Wachstum abgelöst. Die Berechnung der gewachsenen Kristalllänge bis zum Ende der Abpumpphase (siehe Kapitel 4.1.2) gibt dabei eine Obergrenze für die Dicke des 4H-Bereichs im Kristall an, d.h. spätestens in der Züchtungsphase wächst die Modifikation 6H (evtl. mit 15R-Bereichen) weiter. Ansonsten wird kein stabiles 4H-Wachstum auf der Siliziumseite während der Züchtungsphase vorgefunden.

Das Wachstum in der Kristallmodifikation 15R wird in den untersuchten Kristallen nur als Beimengung eines Wachstums in der 6H-Modifikation beobachtet; es existieren also, bis auf den Kristall A163, keine 15R-Bereiche als Einschlüsse in einem Wachstum der 4H-Modifikation. Für die Bildung der 15R-Modifikation kann die Unterscheidung in drei Fälle getroffen werden. Sie erfolgt immer entweder von der Kristalloberfläche, von der Oberfläche planarer Defekte oder von parasitär Wachsenden SiC-Kristallen am Keimrand aus (dieses Ver-

halten ist in einem Längsschnitt nicht zu beweisen, kann aber durch die Betrachtung der angefertigten Wafer gestützt werden).

Das Auftreten des ersten Falls wird nur beim Wachstum auf der Siliziumseite beobachtet (Kristalle A152, A153 und A154) und führt dort zu großen 15R-Kristallbereichen, die in der Regel nicht mehr von 6H-Wachstum verdrängt werden. Im zweiten Fall wäre die Bildung von 15R-Bereichen defektkorreliert. Diese Tatsache wird gestützt durch die Beobachtung, daß Kristalle der Versuchsreihen B und C mit hoher Abpumpkonstante sowohl eine höhere Dichte an planaren Defekten (siehe Kapitel 4.2.6) als auch einen höheren Volumenanteil an 15R-Bereichen aufweisen (zumindest bei Versuchsreihe B, das polykristalline Wachstum bei Versuchsreihe C führt zu einer Verfälschung des Ergebnisses). Auch die Bildung großer 15R-Bereiche bei Kristall A147 ist mit der auftretenden hohen Dichte der planaren Defekte erklärbar.

Für den dritten Fall wird angenommen, daß 15R-Bereiche im Kristall durch eine Übernahme der Modifikation eines parasitären Randbereichs in das Kristallwachstum entstehen. Dies wird durch die Beobachtung verstärkt, daß in unmittelbarer Nähe zum einkristallinen Kristallbereich parasitäres Wachstum am weitaus häufigsten in der 15R-Modifikation erfolgt. Die Morphologie eines solchen 15R-Bereichs entspricht dabei einer dünnen, horizontalen Spitze, die weit in den Kristallbereich hineinragt, aber nur eine geringe Höhe aufweist. Das im Einkristall vorherrschende 6H-Kristallwachstum drängt den 15R-Bereich schnell wieder an den Randbereich zurück; dieses Verhalten entspricht der Modellvorstellung des Kristallwachstums mittels Wachstumsstufen, die von der Kristallmitte aus an den Kristallrand verlaufen. Auffallend ist, daß bei dem Wachstum auf der Kohlenstoffseite kein 15R-Bereich bis in den Bereich des Facettenwachstums eindringt.

Auf der Kohlenstoffseite beobachtet man sowohl das Wachstum von Bereichen der 4H- wie der 6H-Modifikation. Anscheinend ist die Modifikation des Keimkristalls von Bedeutung. Ein Trend zeichnet sich besonders bei den Versuchsreihen B und C dahingehend ab, daß die Modifikation des Keimes während des Kristallwachstums beibehalten wird. Das ausschließliche Wachstum der 4H-Modifikation auf der Kohlenstoffseite von 4H-Keimen wird bei allen Versuchen bis auf zwei Ausnahmen beobachtet. In Kristall A162 tritt bei Züchtungsbeginn Wachstum in der 6H-Modifikation auf, und in Kristall A163 treten während des Kristallwachstums 15R- und 6H-Bereiche auf. Es ist bei beiden Kristallen offensichtlich, daß das Wachstum dieser Modifikationen vom Kristallrand aus beginnt und in schmalen Bereichen („Zacken“) in den Kristall hinein fortgeführt wird.

Das Wachstum auf der Kohlenstoffseite bei vorgegebenen 6H-Kristallen verläuft unterschiedlich, beginnt aber immer in der 6H- bzw. der 15R-Modifikation. Bei Kristall A152 ist während der Abpumpphase, bei den Kristallen A150 und A161 während der Züchtungsphase eine Änderung der Modifikation nach 4H zu verzeichnen – wie auch von Stein et al. [STE93] beobachtet. Der Umschlag beginnt dabei immer auf der Facettenfläche und nicht am Kristallrand. Eine Änderung der Modifikation von 4H nach 6H konnte dagegen nicht beobachtet werden. Dies läßt den Schluß zu, daß ein Wechsel in die unter Umständen energetisch günstigere Kristallmodifikation 4H nur auf der Facettenfläche, also auf einer atomar glatten Oberfläche, stattfinden kann.

Ein Vergleich des Wachstums auf der Kohlenstoffseite der Kristalle der Versuchsreihe B mit dem Diagramm von Tairov und Tsvetkov [TAI83, TAI95] (Abb. 2.9) ergibt auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung: Während bei kleiner Abpumpkonstante das Wachstum vorwiegend in der Modifikation 4H verläuft, dominiert bei großen Abpumpraten das 6H-

Wachstum. Die Aussage ist aber in dieser Konsequenz nur schwer haltbar, denn zum einen wurde bei den TTPL-Messungen von Kristall A160 (mit sehr kurzer Abpumprate) kein 4H-Wachstum gefunden, zum anderen beginnt ein 4H-Wachstum in Kristall A150 erst lange nach der Abpumphase, so daß eine Korrelation nicht gerechtfertigt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Auftreten bestimmter Kristallmodifikationen stark von der Polarität und der Modifikation des Keims abhängig ist. Auf der Siliziumseite wird die 6H-Modifikation deutlich bevorzugt, während auf der Kohlenstoffseite, unter leichter Bevorzugung des 4H-Wachstums, die Modifikation des Keimes meist auch im Kristall zu finden ist. 15R-Bereiche können nur als Einschlüsse in der 6H-Modifikation und im nicht-facettierten Wachstum beobachtet und an der Keimoberfläche, an der Oberfläche von planaren Defekten und an parasitären Kristallen im Randbereich gebildet werden. Die Ursache für dieses Verhalten liegen in den unterschiedlichen Aktivierungsenthalpien für die Oberflächendiffusion und in einer unterschiedlichen Oberflächenenergie für Bindung der Teilchen an den Kristall. Eine Temperatur- und Druckabhängigkeit der Bildung spezieller Kristallmodifikationen wird nicht vorgefunden.

5.4 Oberflächenmorphologie

Bei der Untersuchung der Morphologie der Kristalloberflächen wurde eine signifikante Abhängigkeit der Stufen- und Facettenstruktur von der Polarität festgestellt. Die für die beiden Wachstumsseiten in Kapitel 4.4 beschriebenen Beobachtungen sollen hier kurz zusammengefaßt und diskutiert werden.

Es zeigt sich, daß die Morphologie sowohl der facettierten Abschlußflächen als auch der atomar rauhen Wachstumsflächen stark durch die Polarität der Kristalloberfläche bestimmt wird. Der wichtigste Unterschied ergibt sich in der Größe des Bereichs, auf dem facettiertes Wachstum stattfindet. Dabei kann auf der Siliziumseite praktisch nicht von einer „Facette“ gesprochen werden. Die Stufenhöhen auf dem facettierten Wachstum werden nur qualitativ beobachtet – die Makrostufen auf der Facette der Kohlenstoffseite sind sehr viel höher und die Terrassen sind breiter als diejenigen auf der Abschlußfläche der Siliziumseite. Doch bei dem Wachstum auf atomar rauhen Flächen sind für die Kohlenstoffseite im Mikroskop keine Strukturen mehr aufzulösen, während das Wachstum auf der Siliziumseite sich nicht ändert.

Diese Beobachtungen stimmen mit denen von Okamoto et al. [OKA98, KIM95] überein, der das Wachstum der Abschlußflächen ebenfalls qualitativ untersucht hat. Als Ursache für das unterschiedliche Verhalten wird die größere Oberflächenenergie der Siliziumseite gesehen. Dadurch wird auf der Siliziumseite ein Makrostufenwachstum (*step bunching*) mit Stufenansammlungen und Terrassen begünstigt [YOS98], während beim atomar rauhen Wachstum der Kohlenstoffseite ein atomares Stufenwachstum auftritt, das im optischen Mikroskop nicht mehr sichtbar ist. Die Facette der Kohlenstoffseite wächst atomar glatt, doch trotz der höheren Unterkühlung ist die Aktivierung zur Bildung einer neuen Kristallage so hoch, daß das laterale Wachstum sehr schnell ist und zu sehr hohen Makrostufen führt.

Wenn die Höhe der Wachstumsstufen von der Übersättigung über dem Kristall und von der Oberflächenenergie abhängig ist, so wird erwartet, daß sie mit zunehmender Züchtungsdauer abnimmt, bedingt durch die Graphitisierung des Pulvers (Abnahme der Sublimationsrate des Pulvers). Mit steigender Temperatur bzw. mit kürzerer Abpumpkonstante sollte dagegen sie

Übersättigung zunehmen, was zu höheren Wachstumsstufen führt. Alle Abhängigkeiten konnten auch beobachtet werden, vor allem der Einfluß der Züchtungsdauer und der Abpumpkonstante (Siehe dazu Abb. A.20).

Die bei den Kristallen A150 und A160 auf der Kohlenstoffseite auftretende hexagonale Anisotropie der Facette sowie die Bildung von hexagonalen Abschlußflächen bei Kristall A160 auf der Siliziumseite sind jeweils Ausdruck für die auch von anderen Autoren beobachtete sechszählige Symmetrie entlang der $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ - bzw. der $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen. Die Kristallrichtungen wurden allerdings nicht verifiziert, da keine Orientierung des Kristalls senkrecht zur c-Achse z.B. mittels Laue-Aufnahme vorgenommen wurde. Bei den untersuchten Kristallen konnte keine Abhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von der Modifikation oder der Polarität beobachtet werden, was auf eine Stofftransportlimitierung bei der Diffusion der Spezies durch den Hohlraum schließen läßt (die Diskussion ist in Kapitel 5.1.2 erfolgt).

5.5 Dotierstoffeinbau

Die Untersuchung der Nettodotierung $N_D - N_A$ an Halbscheiben der Versuchsreihen B und C hat ergeben, daß in Kristallen, die unter Verwendung der Doppelkeimtechnik gezüchtet werden, die Stickstoffdotierung auf der Kohlenstoffseite höher ist als auf der Siliziumseite, und zwar unabhängig von der Kristallmodifikation. Dies deckt sich mit den Beobachtungen anderer Autoren (siehe Kapitel 2.3.2). Die Ursache für dieses Verhalten liegt nach Ohtani et al. [OHT98], daß auf der Kohlenstoffseite auch auf Terrassen, auf der Siliziumseite jedoch nur in Makrostufen (vor allem in $(1\bar{1}00)$ -Ebenen) der Einbau von Stickstoff erfolgen kann (siehe Abb. 2.6). Dies folgt unmittelbar aus dem Einbau von Stickstoff auf einen Kohlenstoffplatz im SiC-Gitter.

Unterschiede zwischen den einzelnen Kristallmodifikationen, wie von Ohtani et al. [OHT98] angegeben, waren im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Vergleichbarkeit der Versuche weder zu widerlegen noch zu beweisen. Dagegen wurde an den Kristallen A150 und A153 ein erhöhter Stickstoffeinbau auf der Facette der Kohlenstoffseite (gegenüber dem Einbau auf Seitenflächen) nachgewiesen. Diese auch optisch an Längsschnitten und Wafern einfach nachvollziehbare Tatsache beruht auf dem erhöhten Einbau von Stickstoff in der atomar glatten $(000\bar{1})$ -Oberfläche durch das weitgehende Fehlen von mikroskopischen Wachstumsstufen. In jedem Fall ist die dunklere, auf facettierte Wachstum hinweisende Fläche im Längsschnitt bzw. im Wafer mit der an der Oberfläche gebildeten Facette identisch. Auf der Siliziumseite müßte entsprechend die Dotierung auf einer Facettenfläche noch weiter abnehmen, doch wurden dort keine Facettenflächen beobachtet (siehe oben).

6. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die bei der Züchtung von Siliziumkarbid aus der Gasphase beobachteten Kristalleigenschaften mit Literaturangaben zu vergleichen und daraus allgemeine Aussagen abzuleiten. Aus der Vielfalt der möglichen Züchtungsparameter wurden die Versuchsdauer, die Temperatur, der Druck und der Druckverlauf zu Züchtungsbeginn variiert. Die Keimpolarität und die Kristallmodifikation des Keims wurden als weitere Versuchsparameter in die Züchtungsexperimente einbezogen. Und schließlich wurden alle Kristalle auf mögliche Korrelationen, insbesondere der Wachstumsgeschwindigkeit, Defektcharakterisierung und des Auftretens von Kristallmodifikationen, mit diesen Versuchsparametern untersucht. Auch die Oberflächenmorphologie und der Dotierstoffeinbau wurden am Rande diskutiert.

Es konnte gezeigt werden, daß die integrale Kristallwachstumsgeschwindigkeit mittels einfacher Gesetzmäßigkeiten von Druck, Temperatur und Abpumprate abhängig ist. Das Wachstum auf der Kohlenstoffseite erfolgt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Modifikation, die durch den Keim vorgegeben wurde, unter leichter Tendenz zum Kristallwachstum in der 4H-Modifikation. Auf der Siliziumseite wird dagegen offensichtlich immer die Kristallmodifikation 6H stabilisiert. Verschiedene Mechanismen für die Bildung von 15R-Bereichen in Gebieten mit 6H-Kristallwachstum können angegeben werden. Die unterschiedlichen, in Keim und Kristall auftretenden Defekte konnten größtenteils auf einige wenige Prozeßbedingungen zurückgeführt werden. Zuletzt dient auch das Verständnis der unterschiedlichen Oberflächenmorphologie und des unterschiedlichen Dotierstoffeinbaus einer Optimierung der Züchtungsbedingungen im Hinblick auf Defektfreiheit, Homogenität und Kristallgröße.

Es ist klar, daß eine Diplomarbeit kein vollständiges Bild der bei der SiC-Gasphasenzüchtung ablaufenden Prozesse geben kann. Und doch ließen sich bei genauer Betrachtung viele Hinweise auf Verknüpfungen und Ablaufschemata gewinnen. Diese Aussagen können allerdings nur Bestand haben, wenn sie auf eine breitere Datenbasis gestellt werden, als dies in der vorliegenden Arbeit möglich war. Viele Mechanismen sind noch unbekannt und konnten auch in dieser Arbeit nicht eindeutig zugeordnet werden. Deshalb soll hier abschließend versucht werden, Anregungen für weitere Untersuchungen zum Einfluß von Druck und Temperatur auf die Ankeimbedingungen bei der Züchtung von SiC-Kristallen aus der Gasphase zu geben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht verwirklicht werden konnten.

Bei der Betrachtung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit muß zum einen versucht werden, mit besser geeigneten theoretischen Modellen in dieser Arbeit nicht berücksichtigte Effekte wie die Wärmetransportlimitierung, den advektiven Fluß, die Temperaturverteilung und die zeitliche Abhängigkeit der Geschwindigkeit abzuschätzen und gegebenenfalls aufzunehmen. Zum anderen wäre aber auch von Bedeutung, in welchem Rahmen das einfache Modell der Stofftransportlimitierung gilt, und wo es effektiv eingesetzt werden kann. Die in dieser Arbeit gewonnenen Daten werden jedenfalls durch dieses Modell gut beschrieben.

Zur Verteilung der Kristallmodifikationen ist anzumerken, daß bis jetzt alle Versuche, eine experimentell gültige Gesetzmäßigkeit für das Wachstum von Modifikationen aufzustellen, an

der Nicht-Verfügbarkeit der dazu gehörigen Theorie gescheitert sind. Solange theoretisch nicht klar ist, warum sich Modifikationen ausbilden, solange ist das Problem nicht gelöst.

Schließlich zeigt sich bei der Defektbildung ganz offensichtlich, daß man zwar oft angeben kann, warum bestimmte Defekte auftreten, aber nicht, wann diese Defekte nicht mehr auftreten. Hier ist es erst einmal nötig, zu klären, aus welchem Material die einzelnen Defektsorten bestehen, und welcher Mechanismus für ihre Bildung verantwortlich ist. Hier spielen auch experimentell nur schwer bis gar nicht zugängliche Parameter wie die Temperaturverteilung, die Gasphasenzusammensetzung und die Präzipitatbildung im Tiegel eine entscheidende Rolle.

Das Ankeimverhalten ist ein wesentlicher Bestandteil des Züchtungsablaufes. In diesem Züchtungsabschnitt beginnt das Kristallwachstum und geht schließlich in einen annähernd stationären Zustand über. Wenn die Vermeidung einer Defektstruktur während der Ankeimphase gelingt, so gelingt sie sicherlich auch während der Züchtung. Die Untersuchung dieses so sensiblen Bereiches der Züchtung ist noch längst nicht abgeschlossen.

Literaturverzeichnis

- [ACH00] E.G.Acheson, „*On Carborundum*“, Chem. News 68 (1893) 179
- [RAM47] L.S.Ramsdell, „*Studies on Silicon Carbide*“, Am. Mineralogist 32 (1947) 64
- [JAG49] H.Jagodzinski, „*Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen, Teil I*“, Acta Cryst. 2 (1949) 201
- [BUR51] W.K.Burton, N.Cabrera, F.C.Frank, „*The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces*“, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A 243 (1951) 299
- [FRA51] F.C.Frank, „*The Growth of Carborundum; Dislocations and Polytypism*“, Phil. Mag. 42 (1951) 1014
- [JAG54] H.Jagodzinski, „*Fehlordnungerscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Polytypie des SiC*“, Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 3 (1954) 49
- [LEL55] J.A.Lely, „*Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbide und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen*“, Ber. Deutsche Keram. Ges. 8 (1955) 229
- [DRO58] J.Drowart, G.de Maria, M.G.Inghram, „*Thermodynamic Study of SiC Utilizing a Mass Spectrometer*“, J. Chem. Phys. 29 (1958) 1015
- [SCA59] R.I.Scace and G.A.Slack, „*Solubility of Carbon in Silicon and Germanium*“, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1551
- [KNI63] W.F.Knippenberg, „*Growth Phenomena in Silicon Carbide*“, Philips Res. Repts. 18 (1963) 161
- [VER66] A.R.Verma, P.Krishna, „*Polymorphism and Polytypism in Crystals*“, Wiley monographs in crystallography, John Wiley & Sons, New York 1966
- [INO72] Y.Inomata, „*Synthesis of Inclusion-Free SiC Single Crystals*“, J. Cryst. Growth 12 (1972) 57
- [TAI77] Y.M.Tairov and Y.A.Vodakov, „*Group IV Materials (Mainly SiC)*“, in: Topics in Applied Physics, Vol. 17: Electroluminescence, ed. J.T. Pankove, Springer-Verlag, Berlin 1977, p.31 ff.
- [TAI78] Y.M.Tairov and V.F.Tsvetkov, „*Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals*“, J. Cryst. Growth 43 (1978) 209
- [SUN81] I.Sunagawa, P.Bennema, „*Observations of the Influence of Stress Fields on the Shape of Growth and Dissolution Spirals*“, J. Cryst. Growth 53 (1981) 490
- [TAI81] Y.M.Tairov and V.F.Tsvetkov, „*General Principles of Growing Large-Size Single Crystals of Various Silicon Carbide Polytypes*“, J. Cryst. Growth 52 (1981) 146
- [TAI83] Y.M.Tairov and V.F.Tsvetkov, „*Progress in Controlling the Growth of Polytypic Crystals*“, Prog. Cryst. Growth Charact. 7 (1983) 111

- [STE93] R.Stein, „*Formation of Macrodefects in SiC*“, Physica B 185 (1993) 211
- [ZIE83] G.Ziegler, P.Lanig, D.Theis, C.Weyrich, „*Single Crystal Growth of SiC Substrate Material for Blue Light Emitting Diodes*“, IEEE Trans. Electron Devices ED-30 (1983) 277
- [ATK87] P.Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH Verlagsgesellschaft, Weilheim 1987
- [BAR91] D.L.Barrett, R.G.Seidensticker, W.Gaida, R.H.Hopkins, W.J.Choyke, „*SiC Boule Growth by Sublimation Vapor Transport*“, J. Cryst. Growth 109 (1991) 17
- [STE92] R.A.Stein, P.Lanig, S.Leibenzeder, „*Influence of Surface Energy on the Growth of 6H- and 4H-SiC Polytypes by Sublimation*“, Mat. Sci. Eng. B11 (1992) 69
- [BAR93] D.L.Barrett, J.P.McHugh, H.M.Hobgood, R.H.Hopkins, P.G.McMullin, R.C.Clark, „*Growth of Large SiC Single Crystals*“, J. Cryst. Growth 128 (1993) 358
- [KLE93] H Kleykamp, G. Schumacher, „*The Constitution of the Silicon-Carbon System*“, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) 799
- [BAK94] A.S.Bakin, S.I.Dorozhkin, „*Improvements in SiC Defect Structure Control*“, Trans. 2nd Int. High Temp. Electr. Conf. (HiTEC), Charlotte, NC (1994) 169
- [CHI94] F.R.Chien, S.R.Nutt, W.S.Yoo, „*Stacking Fault Energy Calculations in 6H- and 15R-SiC*“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 339 (1994) 399
- [HIR94] G.Hirt, „*Herstellung von semiisolierendem InP durch Tempern - eine Analyse des Kompensationsmechanismus*“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1994
- [HOB94] H.M.Hobgood, D.L.Barrett, J.P.McHugh, R.C.Clark, S.Sriram, A.A.Burk, J.Greggi, C.D.Brandt, R.H.Hopkins, W.J.Choyke, „*Large Diameter 6H-SiC for Microwave Device Applications*“, J. Cryst. Growth 137 (1994) 181
- [NAK94] S.Nakamura, T.Mukai, M.Senoh, „*Candela-Class High-Brightness InGaN/AlGaN Double-Heterostucture Blue-Light-Emitting Diodes*“, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687
- [PEP94] C.Peppermüller, „*Einfluß der Realstruktur von Siliziumkarbid-Kristallen auf die Tieftemperatur-Lumineszenz*“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1994
- [KIM95] T.Kimoto, A.Itoh, H.Matsunami, „*Step Bunching in Chemical Vapor Deposition of 6H- and 4H-SiC on Vincinal SiC (0001) Faces*“, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3645
- [NIS95] S.Nishino, T.Higashino, T.Tanaka, J.Saraie, „*Growth Mechanism and Defects in SiC Produced by Sublimation Method*“, J. Cryst. Growth 147 (1995) 339
- [TAI95] Y.M.Tairov, „*Growth of Bulk SiC*“, Mater. Sci. Eng. B29 (1995) 83
- [ECK96] R.Eckstein, D.Hofmann, Y.Makarov, St.G.Müller, G.Pensl, E.Schmitt, A.Winnacker, „*Analysis of the Sublimation Growth Process of Silicon Carbide Bulk Crystals*“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 423 (1996) 215
- [GÖR96] M.Görisch, „*Thermische Oxidation von Siliziumkarbid*“, Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [HEY96] V.D.Heydemann, „*Sublimationszüchtung und Charakterisierung von 4H- und 6H-Siliziumkarbid-Einkristallen*“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [KÖL96] M.Kölbl, „*Zum Einfluß der Dotierung auf die SiC-Volumenkristallzüchtung aus der Gasphase*“, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996

- [REX96] B.Rexer, „*Untersuchungen zu SiC-Pulver als Quellmaterial für die SiC-Volumenkristallzüchtung aus der Gasphase*“, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [SCH96] E.Schmitt, „*Über den Einfluß der thermischen Randbedingungen auf die Kristallzüchtung aus der Gasphase*“, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [TSV96] V.F.Tsvetkov, S.T.Allen, H.S.Kong, C.H.Carter Jr., „*Recent Progress in SiC Crystal Growth*“, Inst. Phys. Conf. Ser. 142 (1996) 17
- [YAK96] R.Yakimova, M.Tuominen, A.S.Bakin, J.-O.Fornell, A.Vehanen, E.Janzen, „*Silicon Carbide Liquid Phase Epitaxy in the Si-Sc-C-System.*“, Inst. Phys. Conf. Ser. 142 (1996) 101
- [ANI97] M.Anikin, R.Madar, „*Temperatur Gradient Controlled SiC Crystal Growth*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 278
- [AUG97] G.Augustine, H.McD.Hobgood, V.Balakrishna, G.Dunne, R.H.Hopkins, „*Physical Vapor Transport Growth and Properties of SiC Monocrystals of 4H Polytype*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 137
- [BEC97] F.Bechstedt, P.Käckell, A.Zywietz, K.Karch, B.Adolph, K.Tenelsen, J.Furthmüller, „*Polytypism and Properties of Silicon Carbide*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 35
- [BRY97] C.Brylinski, „*Silicon Carbide for Microwave Power Applications*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1405
- [CHE97] V.E.Chelnokov, A.L. Syrkin, „*High Temperature Electronics using SiC: Actual Situation and Unsolved Problems*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 248
- [CHN97] A.-B.Chen, P.Srichaikul, „*Shallow Donor Levels and the Conduction Band Edge Structures in Polytypes on SiC*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 81
- [CHR97] K.Christiansen, S.Christiansen, M.Albrecht, H.P.Strunk, R.Helbig, „*Anisotropic Oxidation of Silicon Carbide*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1467
- [CHY97] W.J.Choyke, G.Pensl, „*Physical Properties of SiC*“, MRS Bulletin 22 No. 3 (March 1997) 25
- [DOR97] S.I.Dorozhkin, D.D.Avrov, V.P.Rastegaev, Yu.M.Tairov, „*Growth of SiC-Ingots with High Rate*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 296
- [GLA97] R.C.Glass, D.Henshall, V.F.Tsvetkov, C.H.Carter Jr., „*SiC Seeded Crystal Growth*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 149
- [HEI97] J.Heindl, H.P.Strunk, V.D.Heydemann, G.Pensl, „*Micropipes: Hollow Tubes in Silicon Carbide*“, Phys. Stat. Sol. (a) 162 (1997) 251
- [HEI97a] J.Heindl, W.Dorsch, R.Eckstein, D.Hofmann, T.Marek, St.G.Müller, H.P.Strunk, A.Winnacker, „*The Kinetic Growth Model Applied to Micropipes in SiC*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1269
- [HEY97] V.D.Heydemann, N.Schulze, D.L.Barrett, G.Pensl, „*Sublimation Growth of 4H- and 6H-SiC Boule Crystals*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1262
- [HOF97] D.Hofmann, R.Eckstein, M.Kölbl, Y.Makarov, St.G.Müller, E.Schmitt, A.Winnacker, R.Rupp, R.Stein, J.Völkl, „*SiC-Bulk Growth by Physical-Vapor Transport and its Global Modelling*“, J. Cryst. Growth 174 (1997) 669

- [KAR97] S.Yu.Karpov, Yu.N.Makarov, M.S.Ramm, „*Simulation of Sublimation Growth of SiC Single Crystals*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 201
- [LAR97] D.J.Larkin, „*An Overview of SiC Epitaxial Growth*“, MRS Bulletin 22 No. 3 (March 1997) 36
- [LEB97] A.A.Lebedev, A.S.Tregubova, V.E.Chelnokov, M.P.Scheglov, A.A.Glagovskii, „*Growth and Investigation of the Big Area Lely-Grown Substrates*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 291
- [MAD97] R.Madar, M.Anikin, K.Chourou, M.Labeau, M.Pons, E.Blanquet, J.M.Dedulle, C.Bernard, S.Milita, J.Baruchel, „*Defects Formation in Sublimation Grown 6H-SiC Single Crystal Boules*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1249
- [MAT97] H.Matsunami, T.Kimoto, „*Surface Polyrity Dependence in Step-Controlled Epitaxy: Progress in SiC Epitaxy*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1276
- [MEL97] M.R.Melloch, J.A.Cooper Jr., „*Fundamentals of SiC-Based Device Processing*“, MRS Bulletin 22 No. 3 (March 1997) 42
- [MOK97] E.N.Mokhov, M.G.Ramm, A.D.Roenkov, Yu.A.Vodakov, „*Growth of Silicon Carbide Bulk Crystals by the Sublimation Sandwich Method*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 317
- [MOO97] K.Moore, R.J.Trew, „*Radio-Frequency Power Transistors Based on 6H- and 4H-SiC*“, MRS Bulletin 22 No. 3 (March 1997) 50
- [PAL97] J.W.Palmour, L.A.Lipkin, R.Singh, D.B.Slater Jr., A.V.Suvorov, C.H.Carter Jr., „*SiC Device Technology: Remaining Issues*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1400
- [PON97] M.Pons, E.Blanquet, J.M.Dedulle, R.Madar, C.Bernard, „*Different Macroscopic Approaches to the Modelling of the Sublimation Growth of SiC Single Crystals*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 308
- [TAK97] J.Takahashi, N.Ohtani, „*Modified-Lely SiC Crystals Grown in [1-100] and [11-20] Directions*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 163
- [TUO97] M.Tuominen, R.Yakimova, E.Prieur, A.Ellison, T.Tuomi, A.Vehanen, E.Janzen, „*Growth-Related Structural Defects in Seeded Sublimation-Grown SiC*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1272
- [VOD97] Yu.A.Vodakov, A.D.Roenkov, M.G.Ramm, E.N.Mokhov, Yu.N.Makarov, „*Use of Ta-Container for Sublimation Growth and Doping of SiC Bulk Crystals and Epitaxial Layers*“, Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 177
- [YAK97] R.Yakimova, T.Yakimov, L.Hitova, E.Janzen, „*Defect mapping of 4H-SiC Wafers*“, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 287
- [YAK97a] R.Yakimova, A.-L.Hylén, M.Tuominen, M.Syväjärvi, E.Janzen, „*Preferential Etching of SiC Crystals*“, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1456
- [CHO98] K.Chourou, M.Anikin, J.M.Bluet, V.Lauer, G.Guillot, J.Camassel, S.Julliaguet, O.Chaix, M.Pons, R.Madar, „*Experimental Investigation of 4H-SiC Bulk Crystal Growth*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 17
- [ECK98] R.Eckstein, „*Untersuchungen zur Gasphasenzüchtung nach dem Modifizierten Lely-Verfahren als herstellungsprozeß für einkristalline SiC-Volumenkristalle*“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998

- [HEY98] V.D.Heydemann, G.S.Rohrer, E.K.Sanchez, M.Skowronski, „*The Structural Evolution of Seed Surfaces During the Initial Stages of Physical Vapor Transport SiC Growth*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 37
- [MIL98] S.Milita, R.Madar, J.Baruchel, A.Mazuelas, „*X-Ray Section Topographic Investigation of the Growth Process of SiC Crystals*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 29
- [MMÜ98] M. Müller, M. Bickermann, D.Hofmann, A.-D. Weber, A.Winnacker, „*Studies on SiC Liquid Phase Crystallization as Technique for SiC Bulk Growth*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 69
- [MÜL98] St.G.Müller, „*Herstellung von SiC im Sublimationsverfahren - eine Analyse der Wachstumsmechanismen und Kristalleigenschaften*“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998
- [MÜL98a] St.G.Müller, R.Eckstein, W.Hartung, D.Hofmann, M.Kölbl, G.Pensl, E.Schmitt, E.J.Schmitt, A.-D.Weber, A.Winnacker, „*Physical Vapor Growth and Characterization of High Conductivity 1.4 Inch 4H-SiC Bulk Crystals*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 33
- [MÜL98b] St.G.Müller, R.Eckstein, D.Hofmann, L.Kandinski, P.Kaufmann, M.Kölbl, E.Schmitt, „*Modelling of the PVT-SiC Bulk Growth Process Taking into Account Global Heat Transfer, Mass Transport and Heat of Crystallization and Results on its Experimental Verification*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 57
- [MÜL98c] St.G.Müller, R.Eckstein, R.F.P.Grimbergen, D.Hofmann, B.Rexer, „*Equilibrium Growth Morphologies of SiC Polytypes*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 425
- [OHT98] N.Ohtani, M.Katsuno, J.Takahashi, H.Yashiro, M.Kanaya, S.Shinoyama, „*Impurity Incorporation During Sublimation Bulk Crystal Growth of 6H- and 4H-SiC*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 49
- [OKA98] A.Okamota, N.Sugiyama, T.Tani, N.Kamiya, „*Step Structures and Structural Defects in Bulk SiC Crystals Grown by Sublimation Method*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 21
- [SAS98] M.Sasaki, Y.Nishio, S.Nishino, S.Nakashima, H.Harima, „*Defect Formation Mechanism of Bulk SiC*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 41
- [TSV98] V.Tsvetkov, R.Glass, D.Henshall, D.Ashbury, C.H.Carter Jr., „*SiC Seeded Boule Growth*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 3
- [YOS98] T.Yoshida, Y.Nishio, S.K.Lilov, S. Nishino, „*Epitaxy of High Quality SiC Layers by CST*“, Mater. Sci. Forum 264-268 (1998) 155

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. A. Winnacker und Dr. D. Hofmann bedanken, für die Möglichkeit, diese interessante Diplomarbeit am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik durchzuführen, und für die Unterstützung in hilfreichen Diskussionen und Gesprächen während der Durchführung dieser Arbeit. Viele Denkanstöße konnten so in der Arbeit verwirklicht werden.

Bei meinem Betreuer möchte ich mich herzlich bedanken für die fachliche und manchmal auch tatkräftige Unterstützung bei der experimentellen Arbeit, für oftmalige, schnelle und unkonventionelle Hilfe bei auftretenden Problemen und für die erstklassige Betreuung durch Ratschläge und Diskussionen.

Einen herzliches Dankeschön geht an alle Mitglieder der Siliziumkarbidgruppe sowie der „SiCrystal-Abteilung“ am Lehrstuhl, namentlich A.-D. Weber, M. Müller, M. Kölbl, T. Straubinger, W. Hartung, R.Eckstein und M. Rasp, für die freundliche und hilfsbereite Zusammenarbeit und die stetige Diskussionsbereitschaft. Ein besonderer Dank geht hier an A.-D. Weber für die Anleitung zur Durchführung der Pholumineszenzmessungen und für stetige und wertvolle Hilfe bei der Reparatur verschiedenster elektrischer Anlagenbauteile.

Weiter bedanke ich mich bei den SiCrystal-Technikern J. Grimm und A. Luttner für die rasche und gewissenhafte Erledigung von Arbeiten, die für das Gelingen der Diplomarbeit sehr wichtig waren, sowie für die gute Zusammenarbeit.

Ein Dank geht auch an alle technischen Angestellten des Lehrstuhls, hier besonders an die Herren Olbricht, Habel und Bedner, für die unkomplizierte und rasche Erledigung von Arbeiten. Weiter danke ich Herrn T. Frank vom Lehrstuhl für angewandte Physik für die freundliche Präparation und Durchführung der C(U)-Messungen sowie allen anderen Personen, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich versichere, daß ich die Arbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe und daß die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat und von dieser als Teil einer Prüfungsleistung angenommen wurde. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Nürnberg, 15. Juni 1998,

.....

Anhang

A.1 Bilder von Kristallen, Längsschnitten und Wafern

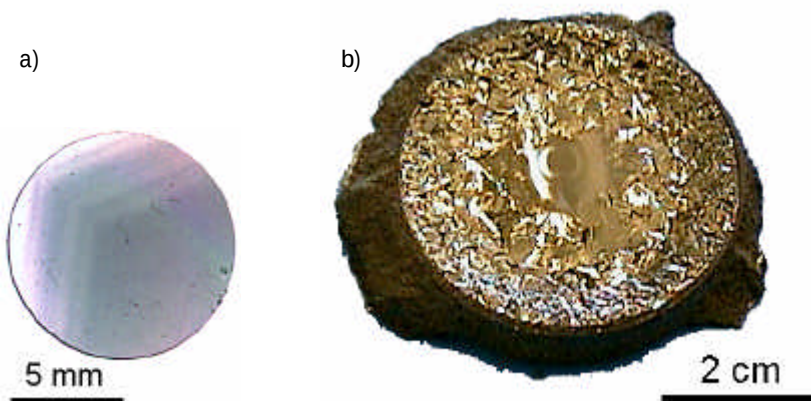


Abb. A.1: Bilder aus der Versuchsreihe A, Kristall A148.
(a) Für die Züchtung verwendeter Acheson-Keim, rundgedreht.
(b) Der gezüchtete Kristall A148. In der Mitte befindet sich die runde Facette, umgeben von einkristallinem Bereich. Am Rand ist parasitäres, polykristallines Wachstum aufgetreten.

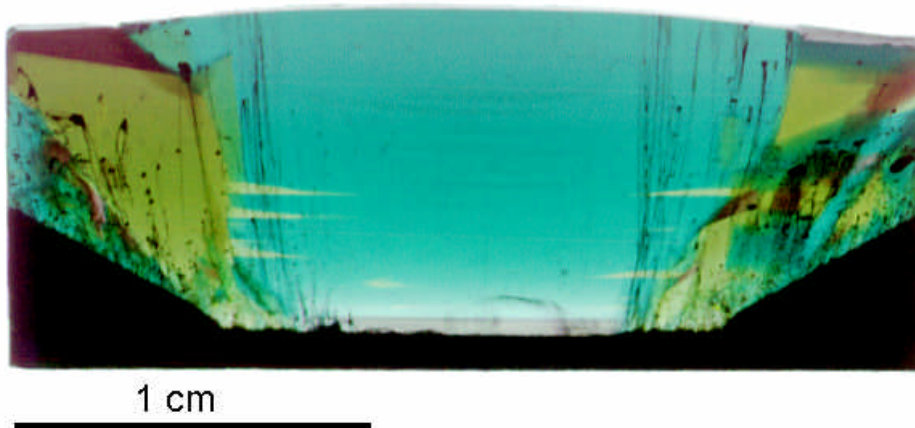


Abb. A.2: Längsschnitt des Kristalls A148 (Versuchsreihe A). Man sieht unten mittig den Keim (hellgrau), darüber die undotierte Schicht (ebenfalls hell) und den Kristall (grün). Dunkle Röhren zu beiden Seiten des kristallinen Bereichs begrenzen die einkristalline Fläche. Links und rechts am Rand befinden sich polykristalline Bereiche (rot und gelb). Gelbe Spitzen (15R-Modifikation) wachsen teilweise in den einkristallinen Bereich hinein.

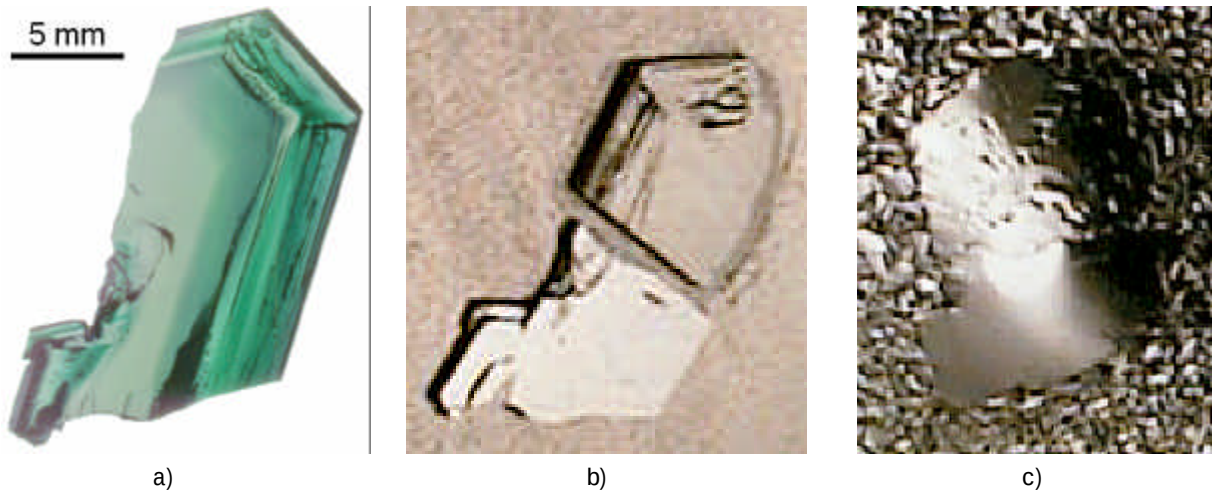


Abb. A.3: Züchtung von Kristallen mittels Doppelkeimtechnik am Beispiel des Kristalls A154 (Versuchsreihe B).
 (a) Grüner Acheson-Keim. (b) Geteilter und aufgeklebter Keim; die obere Hälfte wurde herumgedreht.
 (c) Gezüchteter Kristall. Oben im Bild ist die Siliziumseite, unten die Kohlenstoffseite zu sehen. Man erkennt deutlich die unterschiedliche Morphologie der beiden Kristalloberflächen.

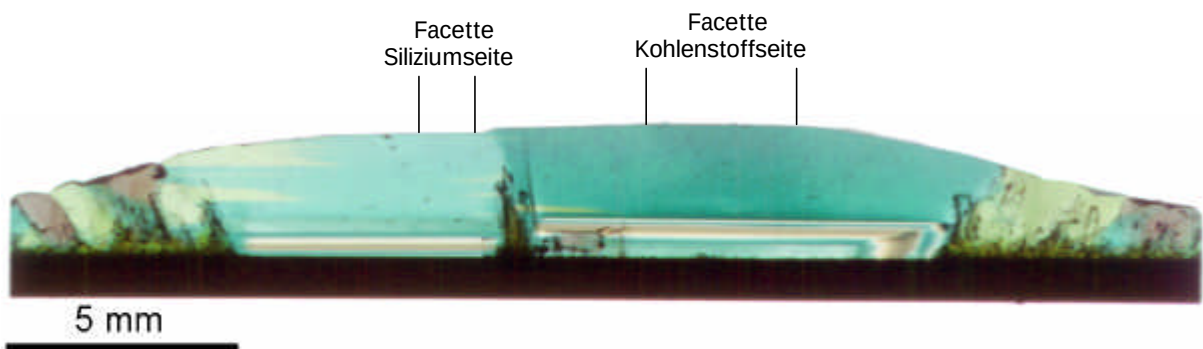


Abb. A.4: Längsschnitt des Kristalls A153 (Versuchsreihe B). Über der schwarzen Graphitscheibe befindet sich der Keim, der aus einer Vielzahl von Schichten unterschiedlicher Kristallmodifikationen besteht. Die Wachstumsseite ist im linken Kristall die Siliziumseite, im rechten Kristall die Kohlenstoffseite. Der Kristall selbst besitzt in beiden Fällen die Kristallmodifikation 6H, auch wenn er links etwas heller erscheint als rechts. Die Facetten sind oben angezeichnet. Der Kristall wird nach außen durch polykristallines Wachstum (rote und gelbe Körner) begrenzt.

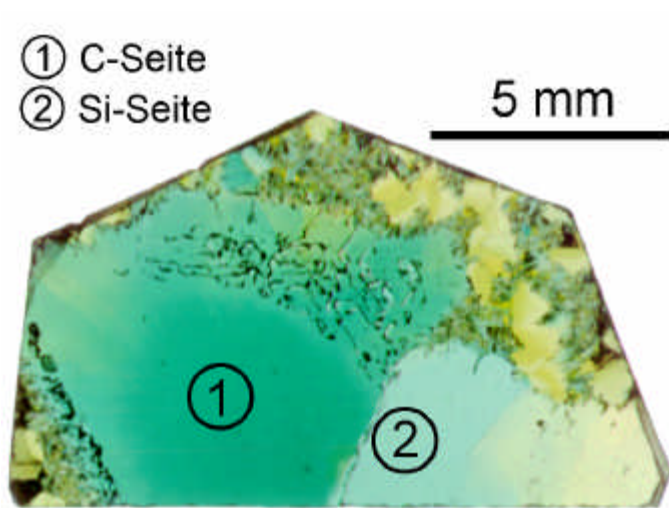


Abb. A.5: Wafer-Halbscheibe des Kristalls A150 (Versuchsreihe B). Sie repräsentiert den Kristall in der Höhe 220 bis 980 µm über dem Keim und ist beidseitig poliert. Die Meßstellen auf der Kohlenstoffseite ① und der Siliziumseite ② für die C(U)-Messung sind eingezeichnet.

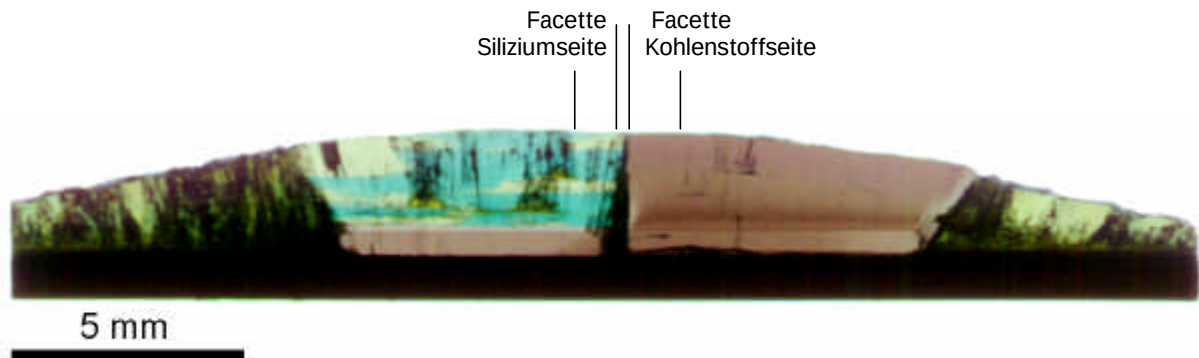


Abb. A.6: Längsschnitt des Kristalls A156 (Versuchsreihe C). Der Keim über der schwarzen Graphitscheibe besteht aus der Kristallmodifikation 4H (rot). Links ist die Siliziumseite Wachstumsseite, rechts die Kohlenstoffseite. Auf der Siliziumseite wächst zuerst 4H (rot), dann 6H (grün) mit 15R-Bereichen (hellgelb) und starken Defekten (dunkle Spuren). Die Kohlenstoffseite zeigt dagegen ausschließlich die Kristallmodifikation 4H. Die Facetten sind oben angezeichnet, am Rand sind polykristalline, gelbliche Bereiche zu erkennen.



Kristall A162

Kristall A161

Kristall A163

Abb. A.7: Die drei Kristalle der Versuchsreihe D, nach Züchtungstemperaturen angeordnet und auf 40 mm Durchmesser rundgedreht. Auf den Kristallen ist jeweils die Orientierung des Längsschnitts angezeichnet.

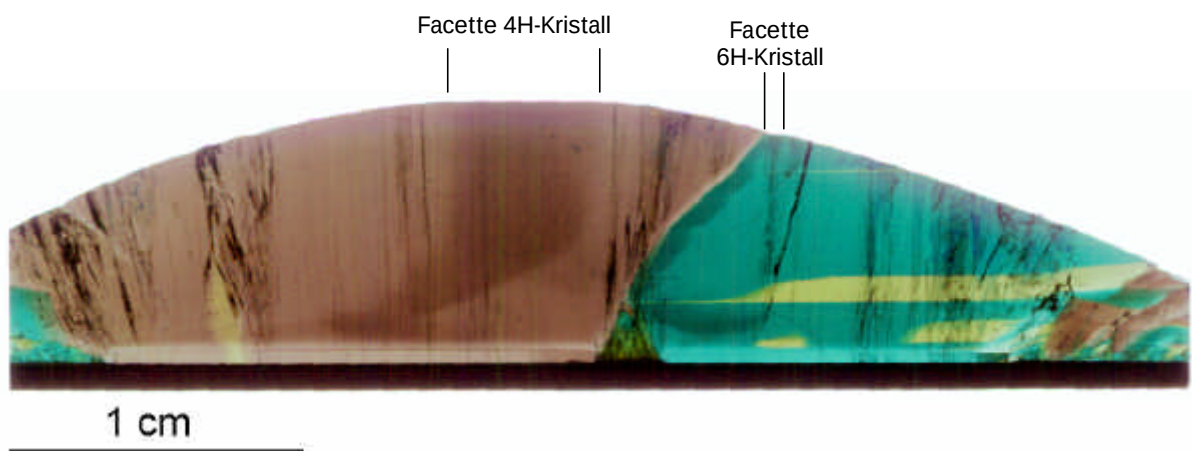


Abb. A.8: Längsschnitt des Kristalls A162 (Versuchsreihe D). Über der schwarzen Graphitscheibe ist in Doppelkeimtechnik links ein Keim der 4H-, rechts ein Keim der 6H-Modifikation angebracht, Wachstumsseite ist jeweils die Kohlenstoffseite. Auf beiden Seiten wird die Kristallmodifikation des Keims auf den Kristall übertragen. Der 4H-Kristall (rot) überwächst dabei teilweise den 6H-Kristall (grün). In der Mitte des linken Kristalls ist das Wachstum der Facette (dunklerer roter Bereich) des 4H-Kristalls zu beobachten, am linken Rand des rechten Kristalls befindet sich die Facette (dunklerer grüner Bereich) des 6H-Kristalls.

A.2 Bilder von Defekten

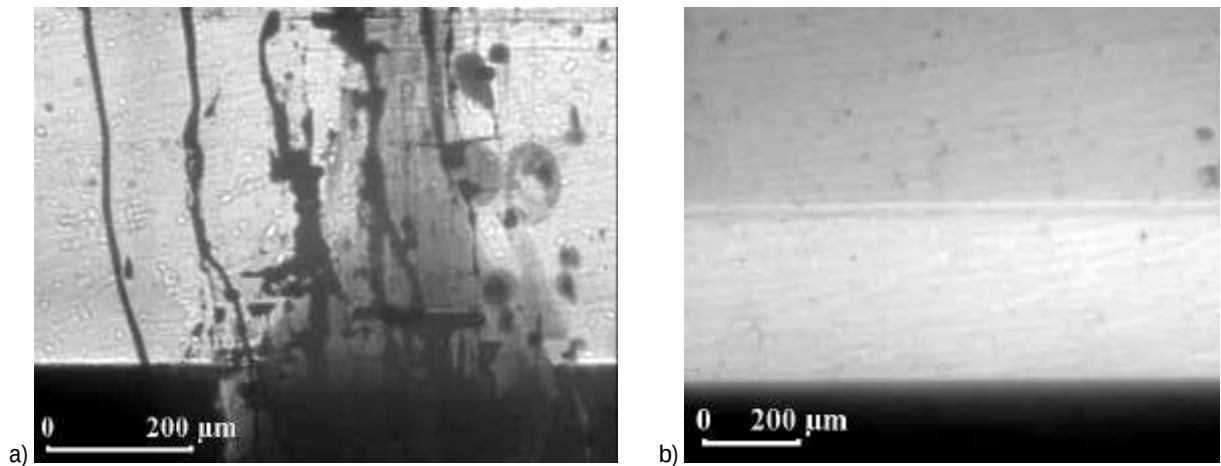
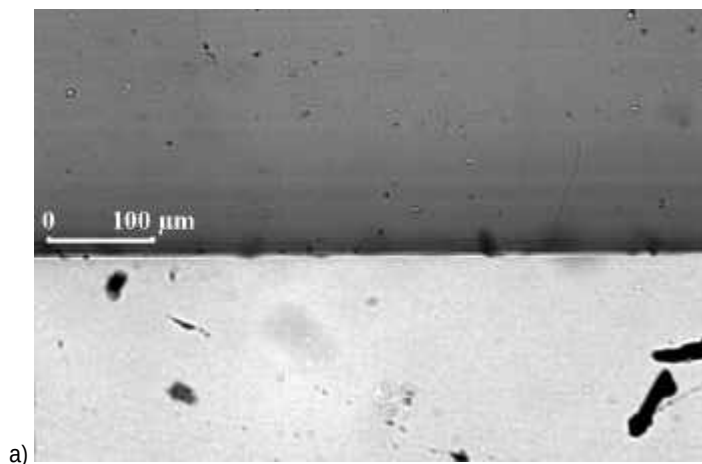
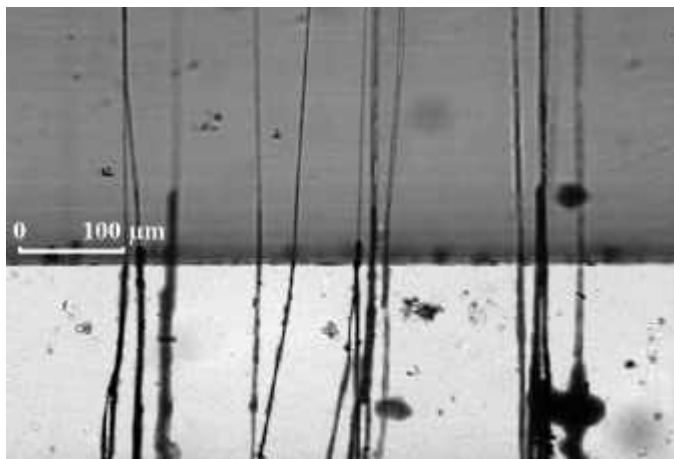


Abb. A.9: Ankeimverhalten in der Versuchsreihe A. In beiden Bildern ist der Keim unten dunkel zu sehen.

- (a) Kristall A147: Starke Veränderung in Keim und Kristall in der Nähe von Makroröhren: Der Keim hat hellere Bereiche, der Kristall färbt sich dunkel („Ausdiffusion“).
- (b) Kristall A149: Ankeimphase mit undotierter Schicht und Kristallbereich: Es ist keinerlei Defektbildung erkennbar.



a)



b)

Abb. A.10: Ankeimverhalten der Versuchsreihen B und C, exemplarisch an Kristall A157, Kohlenstoffseite. Unten im Bild ist der Keim zu sehen, darüber der Kristall (beide zeigen die 4H-Modifikation):

- (a) Wachstum an einer Keimoberfläche ohne Defekte. Der Kristall beginnt ungestört zu wachsen.
- (b) Wachstum an einer Stelle, an der lokal viele Mikroröhren im Keim vorhanden sind. Die Mikroröhren wachsen alle im Kristall weiter. Es kommt aber, analog zu (a), zu keiner Mikroröhrenbildung an der Keimoberfläche.

Anmerkung: Bei allen Bildern ist die Wachstumsrichtung von unten nach oben. Die Wachstumsrichtung ist gleichzeitig die $\langle 0001 \rangle$ -Achse der Kristalle.

$\langle 0001 \rangle$



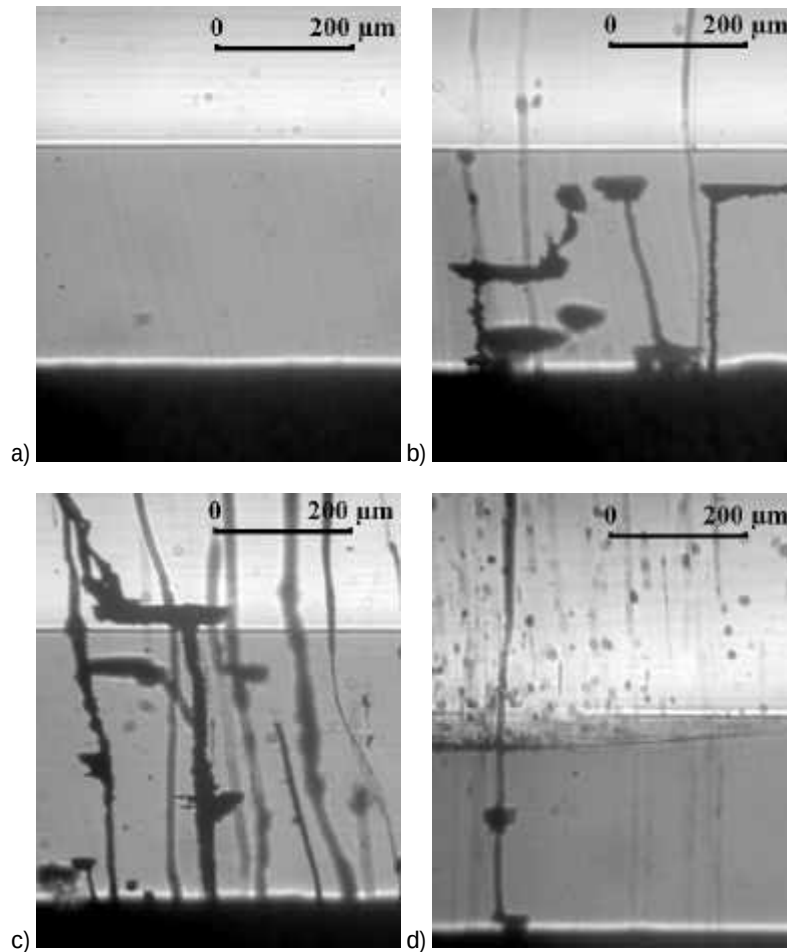


Abb. A.11: Verschiedene Defektbilder im Keimbereich am Beispiel des Kristalls A163 (Versuchsreihe D). Unten (schwarz) befindet sich die Graphitscheibe, in der Mitte (dunkelgrau) der Keim und oben (hellgrau) der Kristall.

- (a) Störungsfreies Ankeimverhalten.
- (b) Defekte im Keim, die nicht nach oben weiterwachsen, sondern durch die Bildung von planaren Defekten bereits im Keim enden.
- (c) Defekte im Keim, die nach oben weiterwachsen.
- (d) Prozeßinstabilität auf der Keimoberfläche, die zu tröpfchenförmigen Ausscheidungen im Kristall führt.

Die Bilder a), b) und d) stammen aus dem Bereich des 6H-Keimkristalls, Bild c) zeigt den 4H-Keim, der etwas höher ist als der 6H-Keim.

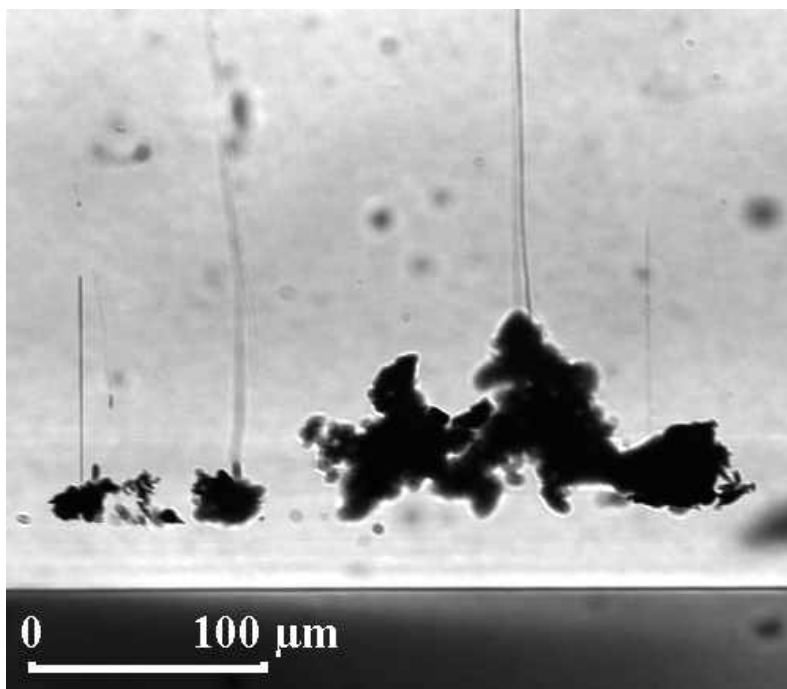


Abb. A.12: Kohlenstoffausscheidungen nahe über der Keimoberfläche (Kristall A152, Siliziumseite, 6H). An den Ausscheidungen entstehen Mikroröhren, die nach oben weiterwachsen. Unten im Bild ist (dunkel) der 6H-Keimkristall zu sehen.

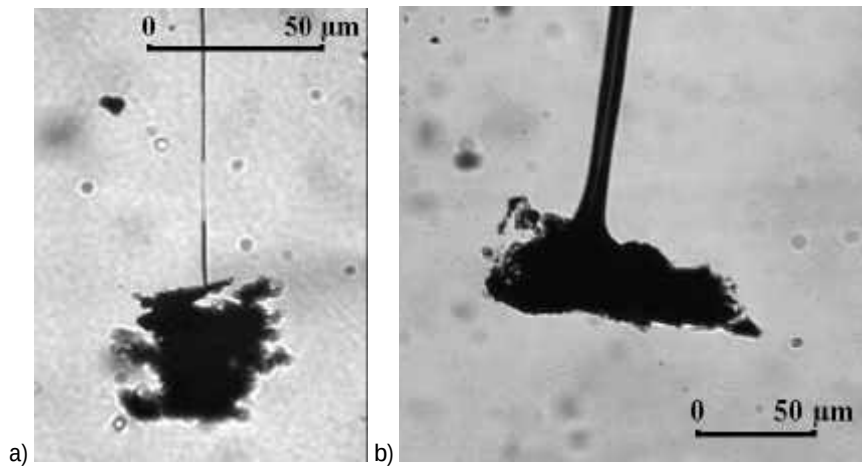


Abb. A.13: Bildung von Mikro- und Makroröhren an Kohlenstoffeinschlüssen im Kristall.

(a) Bildung einer Mikroröhre (Ø ca. 2 µm) im Kristall A152, Siliziumseite, 6H.

(b) Bildung einer Makroröhre (Ø ca. 16 µm) im Kristall A158, Kohlenstoffseite, 4H.

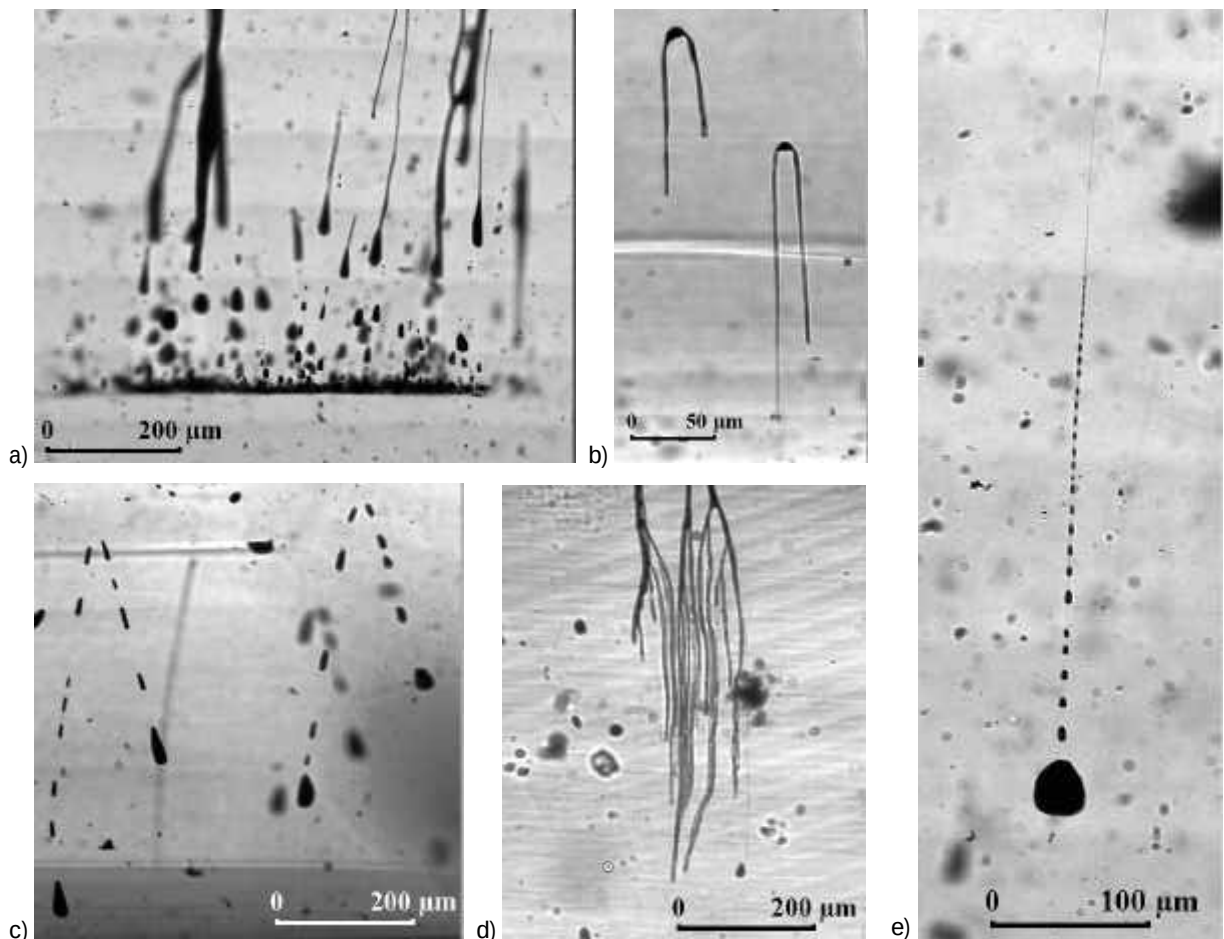


Abb. A.14: Charakteristik verschiedener Mikro-, Makroröhren und tröpfchenförmiger Defekte im Kristall.

(a) Siliziumkondensation aufgrund einer Prozeßinstabilität. Auf der Wachstumsoberfläche bilden sich tröpfchenförmige Ausscheidungen, die nach oben weiterwachsen und schließlich zu Makroröhren werden. Kristall A156, Kohlenstoffseite, 4H.

(b) Tröpfchenförmige Defekte, an denen jeweils zwei Makroröhren enden. Kristall A150, Siliziumseite, 6H.

(c) Ein ähnliches Bild wie (b), nur sind jetzt Tröpfchenformationen an die Stelle der Makroröhren getreten. Der Verlauf der Tröpfchenbahnen läßt auf ein Wachstum nach unten schließen. Kristall A154, Siliziumseite, 6H.

(d) Spontane Bildung eines Netzwerks aus Makroröhren. Kristall A163, Kohlenstoffseite, 4H.

(e) Tröpfchenkette, die oben in eine Mikroröhre übergeht. Kristall A158, Kohlenstoffseite, 4H.

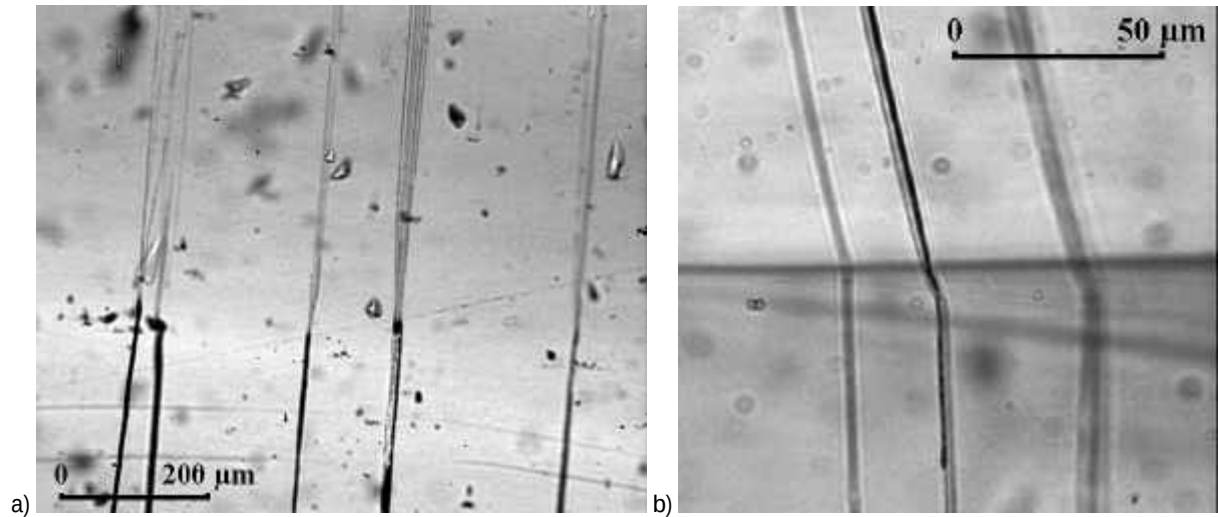


Abb. A.15: Beobachtungen zum Wachstum von Mikro- und Makroröhren durch den Kristall.

- (a) Aufspaltung von Makroröhren in Bündel aus Mikroröhren beim Eintritt in den Facettenbereich (dunklerer Bereich oben im Bild). Kristall A159, Kohlenstoffseite, 4H.
- (b) Richtungsänderung von Mikroröhren am Übergang der Kristallmodifikation von 6H (unten, dunkler) nach 15R (oben, heller). Kristall A154, Siliziumseite.

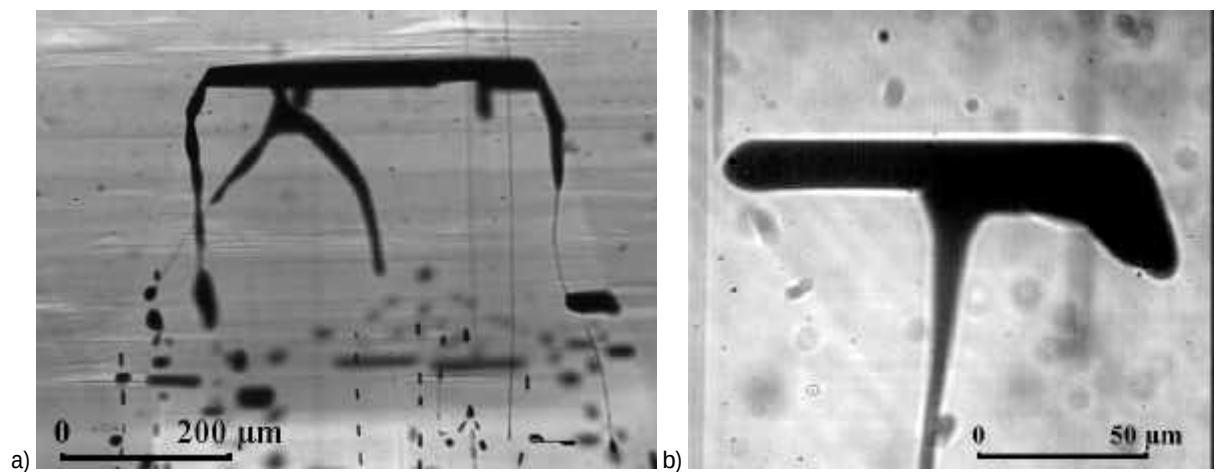


Abb. A.16: Terminierung von Makroröhren an planaren Defekten.

- (a) Sehr großer planarer Defekt mit anisotropen Seitenstrukturen unterhalb des planaren Defekts ist Tröpfchenbildung erkennbar. Kristall A154, Kohlenstoffseite, 6H.
- (b) Planarer Defekt am oberen Ende einer Makroröhre. Kristall A148, 6H, Polarität nicht bekannt.

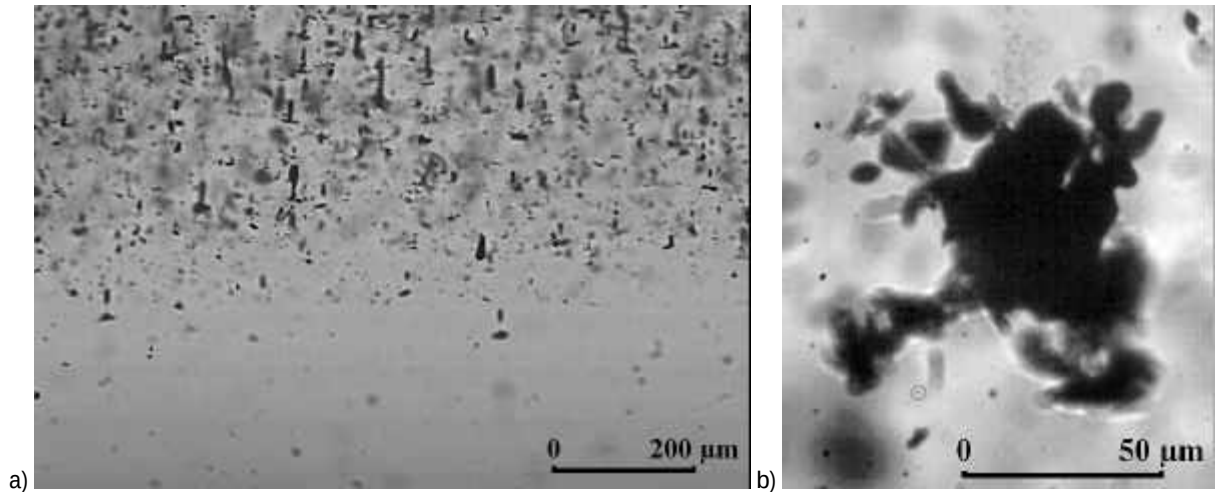


Abb. A.17: Zur Bildung von Kohlenstoffeinschlüssen im Kristall.

- (a) Während der Züchtung erfolgt eine plötzliche Kohlenstoff-Präzipitatbildung. Die Einschlusßdichte bleibt daraufhin bis zum Züchtungsende konstant hoch. Kristall A157, Kohlenstoffseite, 4H.
- (b) Bild eines großen Kohlenstoffpartikels, der sich offensichtlich aus mehreren kleinen Partikel zusammensetzt und sehr unregelmäßig geformt ist. Kristall A149, 6H, Polarität nicht bekannt.

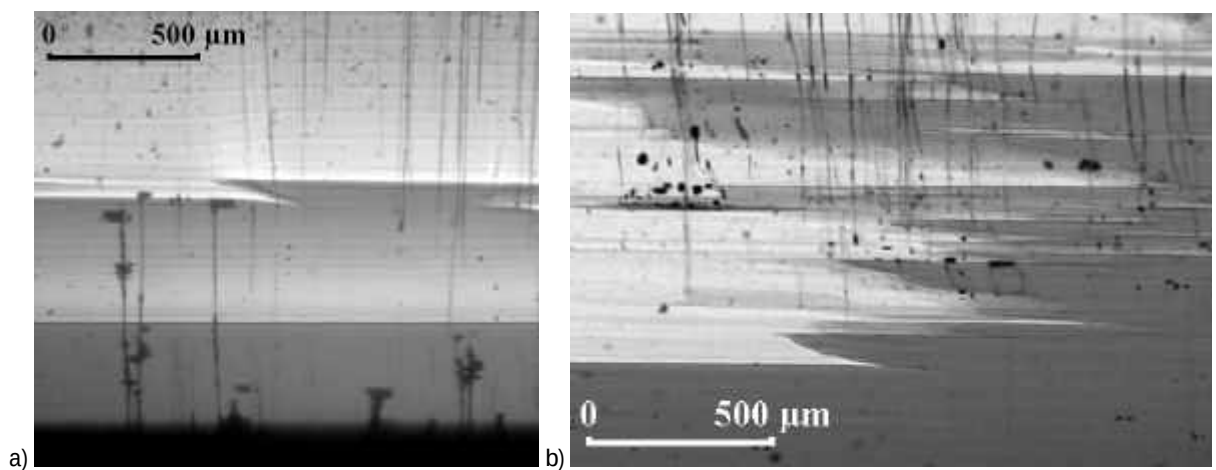


Abb. A.18: Bildung von Defekten im Zusammenhang mit der Änderung der Kristallmodifikation.

- (a) Das Bild zeigt unten schwarz die Graphitscheibe, darüber dunkelgrau den Keim, eine mittelgraue Schicht der Kristallmodifikation 6H und schließlich eine hellgraue Schicht aus 15R. Aus dem Keim wachsen Makroröhren, die zum Teil noch im Keim, zum Teil am Ende der 6H-Schicht in planaren Defekten enden. Mikroröhren wachsen jedoch weiter in das 15R-Gebiet hinein. Man beachte die horizontalen Streifen im Kristall, die die Wachstumsoberfläche zu verschiedenen Züchtungszeiten markieren. Kristall A163, Kohlenstoffseite, Wachstum auf 6H-Keimkristall.
- (b) An einem Bereich des Umschlags der Kristallmodifikation von 6H (unten, dunkler) nach 15R (links und oben, heller) erfolgt eine starke Bildung von Mikro- und Makroröhren. In den 15R-Gebieten kommt es zur Bildung von planaren Defekten, Hohlräumen und Siliziumkondensation (links im Bild). Kristall A154, Siliziumseite.

A.3 Bilder der Kristalloberfläche

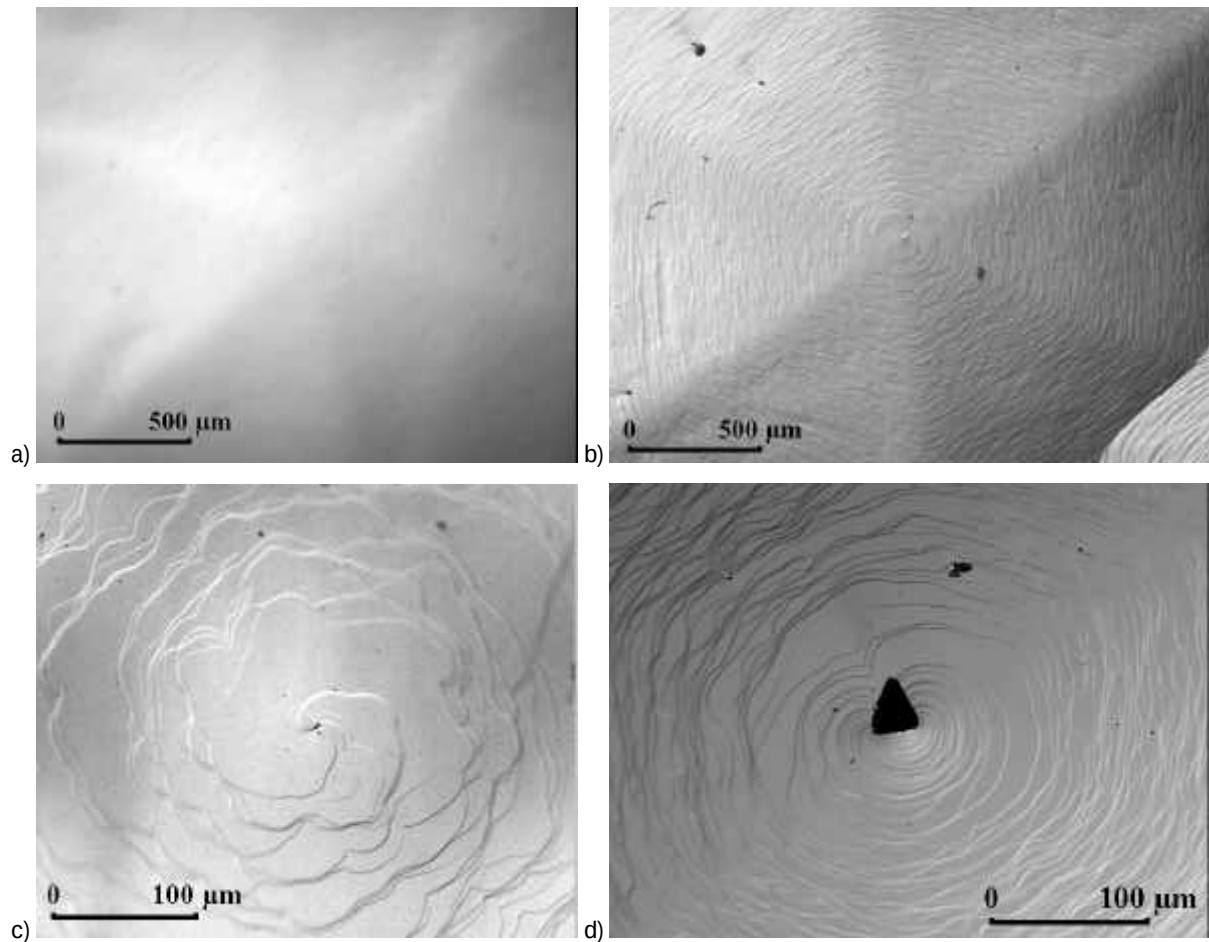


Abb. A.19: Spitze der Facette bei einem Kristallwachstum auf der Kohlenstoffseite.

- (a) Hexagon (hexagonal anisotrope Wachstumsspirale) auf der Facette von Kristall A150. Der Kristall ist in der Modifikation 6H gewachsen, die Facette dagegen in 4H.
- (b) Eines von zwei Hexagons von Kristall A160, 6H-Wachstum. Die Stufenhöhe ist größer als bei (a), deshalb sind die Stufen sehr gut zu erkennen.
- (c) Abschlußspirale der Facette von Kristall A156, 4H-Wachstum. Die Oberfläche des Kristalls zeigt kein Hexagon, die Wachstumsspirale ist von unregelmäßiger Gestalt.
- (d) Abschlußspirale von Kristall A160, 6H-Wachstum. Vergrößerter Ausschnitt aus (b). In der Mitte befindet sich eine Makroröhre mit dreieckigem Ausstichpunkt. Von der Makroröhre aus verlaufen der zwei gegenläufige Wachstumsspiralen.

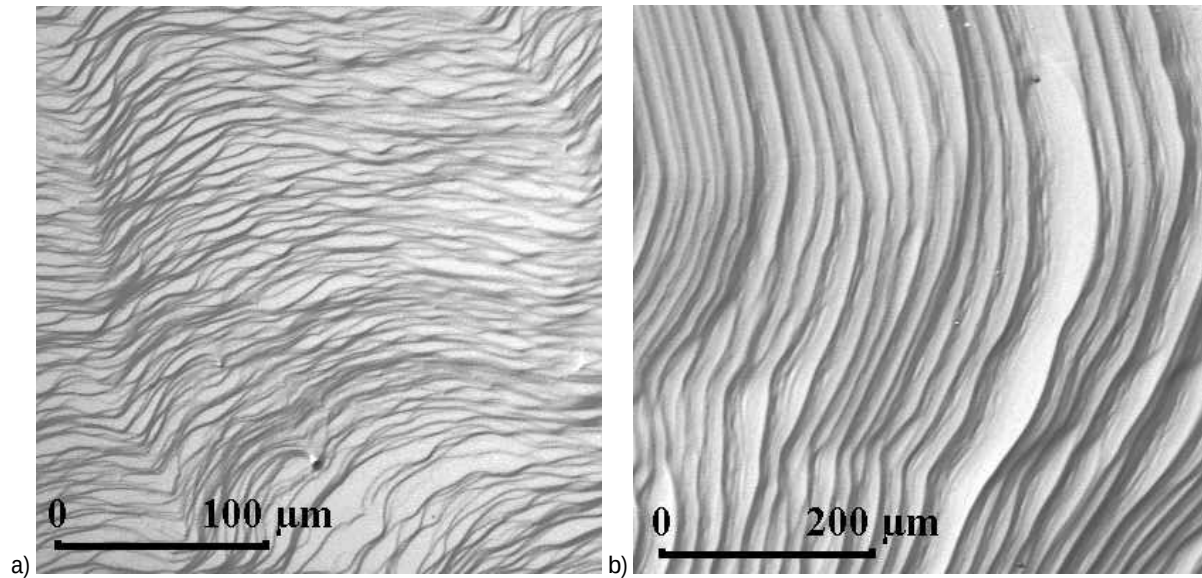


Abb. A.20: Stufen auf der Facette der Kohlenstoffseite von 4H-Kristallen.

- (a) Kristall A157. Man erkennt klare Stufenabgrenzungen (*step bunching*) mit unregelmäßigen Terrassenbreiten. Die Kristallhöhe nimmt von unten nach oben ab.
- (b) Kristall A161, 4H-Wachstum auf dem 4H-Keimkristall. Die Stufen bestehen aus vielen feinen Zwischenstufen, die Makrostufen sind sehr breit – man beachte den zu (a) unterschiedlichen Maßstab! Die Kristallhöhe nimmt von links nach rechts ab.

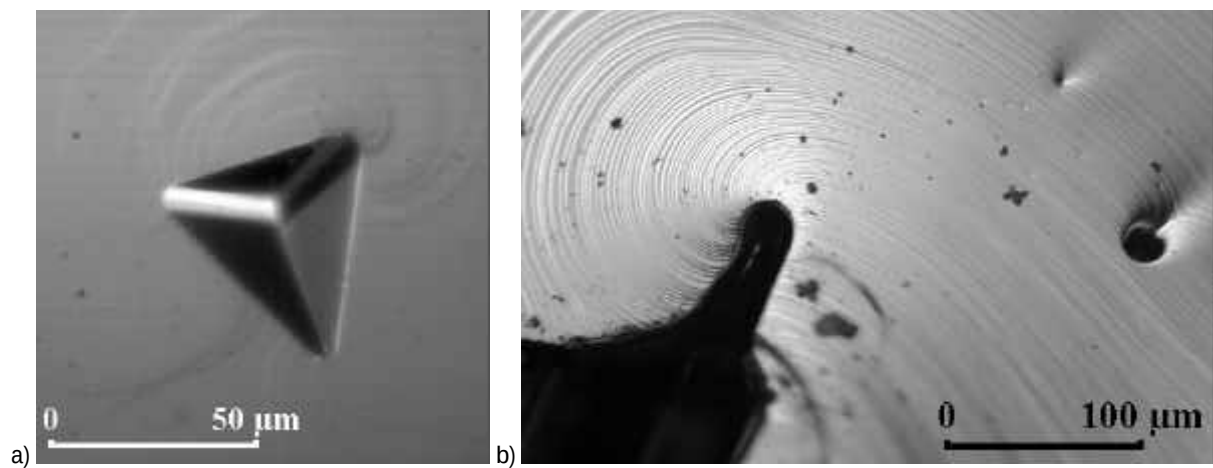


Abb. A.21: Kristallwachstum an Fremdphasen.

- (a) Ein Fremdkorn unbekannter Kristallmodifikation an der Oberfläche des Kristalls A150, Kohlenstoffseite, 6H.
- (b) Kristalle der Versuchsreihe C, Siliziumseite, die in einem Bereich zur Modifikation 3C umschlagen, wachsen dort meist polykristallin weiter. Dies führt zu trigonalen Strukturen auf der Kristalloberfläche. Hier ist exemplarisch am Kristall A158 das Wachstum des 4H-Einkristalls am Rande der polykristallinen, trigonalen Struktur (unten links im Bild) aufgezeigt. Die Kristallhöhe nimmt von unten nach links oben ab.

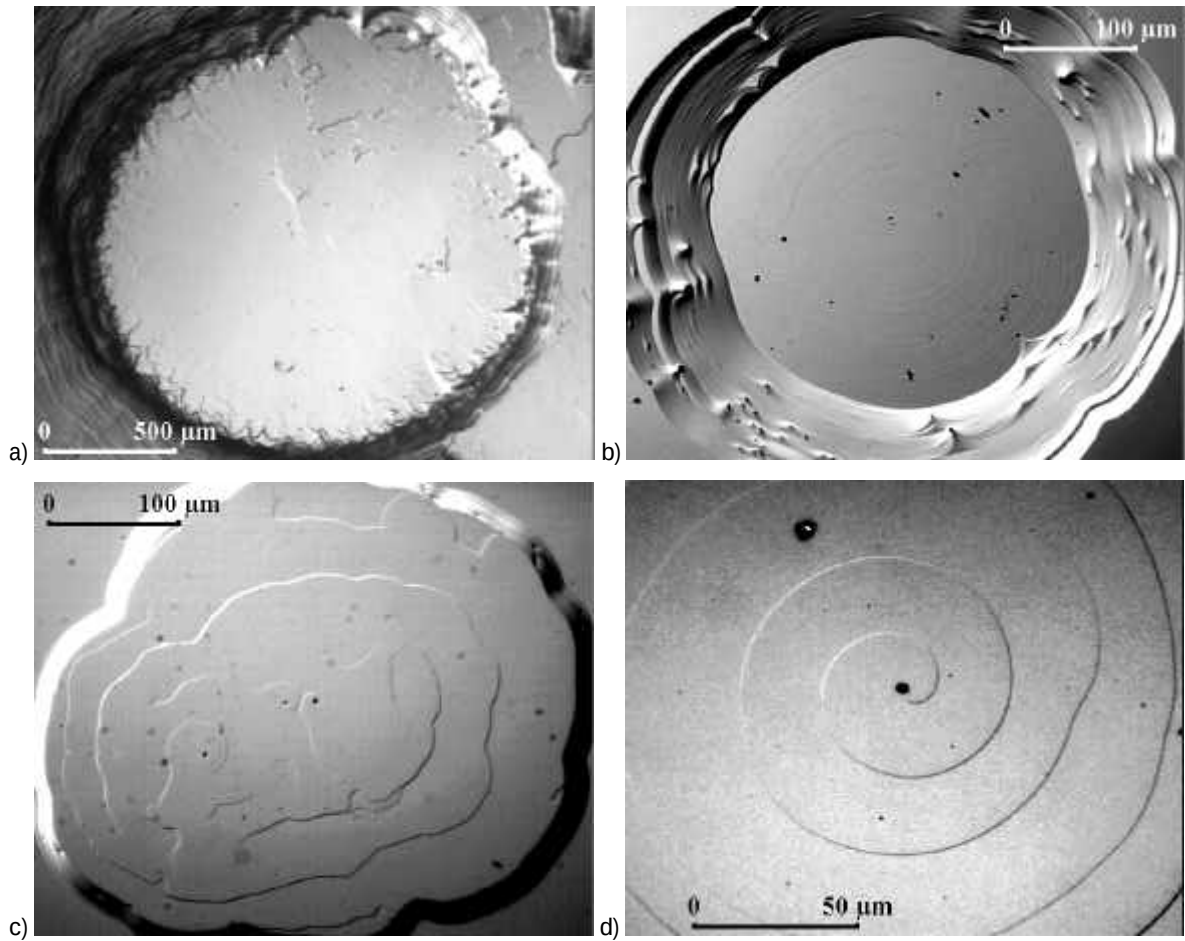


Abb. A.22: Spitze der Facette bei einem Kristallwachstum auf Siliziumseiten.

- (a) Inselartige Abschlußfläche der Facette von Kristall A156, 6H-Wachstum auf einem 4H-Keimkristall. Die Abschlußfläche ist nicht eben, der Rand verläuft sehr unregelmäßig.
- (b) Eine von acht inselartigen Abschlußflächen von Kristall A160, 6H-Wachstum. Eine hexagonale Form deutet sich an, ist aber bei anderen Abschlußflächen des Kristalls A160 teilweise stärker ausgeprägt.
- (c) Abschlußfläche von Kristall A150, 6H-Wachstum. Man erkennt mehrere Spiralen, die im Zentrum eine Mikroröhre besitzen. Ansonsten ist die Abschlußfläche unregelmäßig geformt und nicht eben.
- (d) Sehr regelmäßige, isotrope Spirale auf einer Abschlußfläche des Kristalls A157, 6H-Wachstum auf einem 4H-Keimkristall. Die Abschlußfläche liegt im einkristallinen Bereich am Rande des polykristallinen Wachstums (siehe Abb. A.21b).

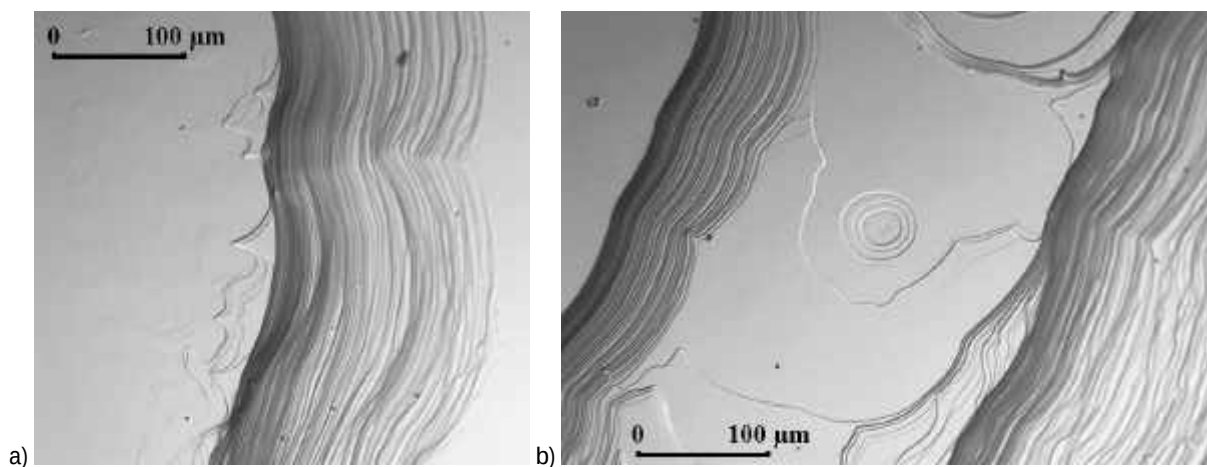


Abb. A.23: Stufen im Gebiet nahe der inselartigen Abschlußflächen von Siliziumseiten am Beispiel des Kristalls A160, 6H-Wachstum. Die Kristallhöhe in den Bildern nimmt jeweils von links nach rechts ab.

- (a) Stufenansammlung am Fuße einer inselartigen Abschlußfläche.
- (b) Stufenansammlung mit Terrasse, auf der Inselwachstum mit Flächenkeimbildung beobachtet werden kann.

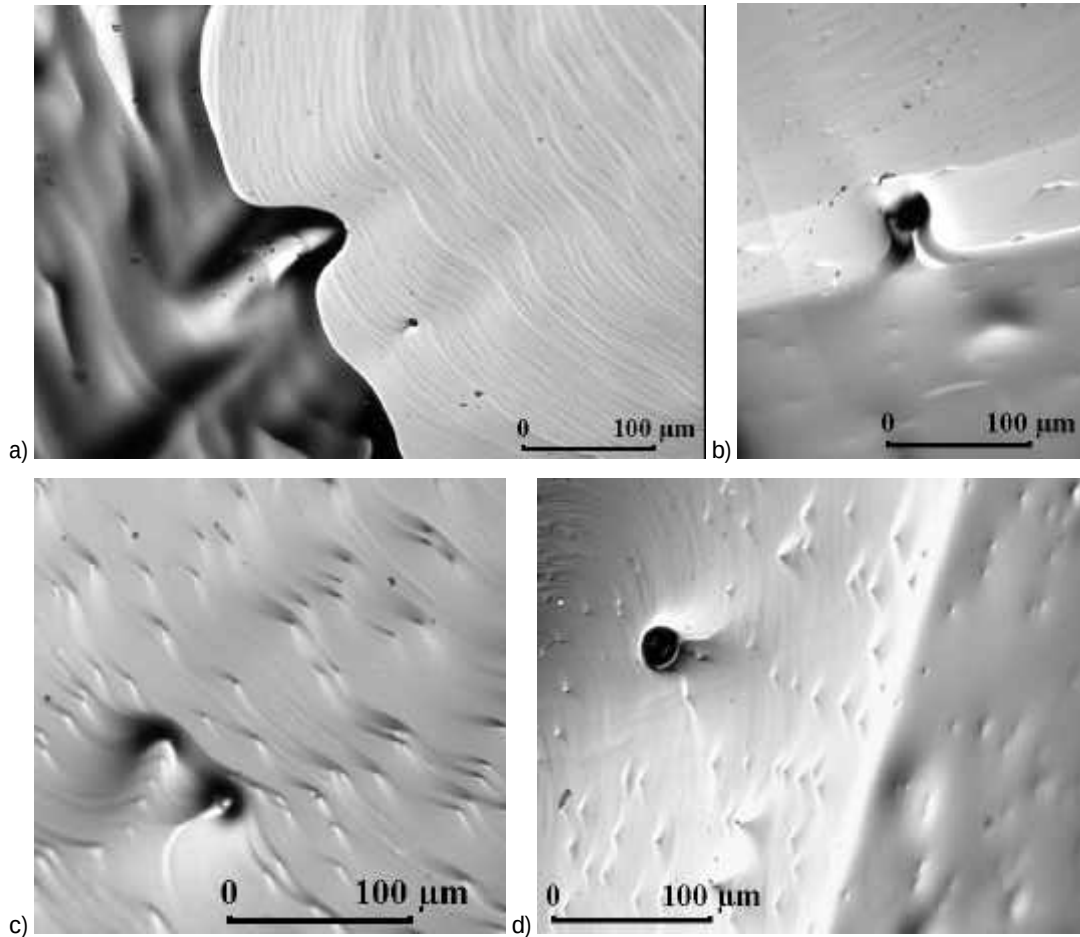


Abb. A.24: Übergang vom Facettenwachstum zum einkristallinen Bereich auf der Kohlenstoffseite sowie Betrachtung der Ausstichpunkte von Mikro- und Makroröhren.

- (a) Übergang von der Facette (rechts oben, heller) zum einkristallinen Bereich (links unten, dunkler). Die Stufen sind im Facettenbereich wesentlich deutlicher zu erkennen. Kristall A160, 6H-Wachstum.
- (b) Übergang von der Facette (oben) zum einkristallinen Bereich (unten). Am Übergang ist die Auswirkung einer Makroröhre auf das Kristallwachstum sichtbar. Kristall A162, 4H-Wachstum.
- (c) Terrassenförmiges 6H-Wachstum im einkristallinen Bereich von A160. Im ganzen Bild sind Mikroröhren zu erkennen, die ein Wachstumshindernis darstellen, unten im Bild sieht man zwei Makroröhren.
- (d) Übergang von der Facette zum einkristallinen Bereich im Kristall A162, 4H-Wachstum. Man sieht deutlicher als in Bild (b) die Ausstichpunkte der Mikroröhren und den Verlauf von Stufen im Facettenbereich. Hier ist außerdem eine Makroröhre zu sehen, die die Ausbreitung der Stufen behindert.

A.4 Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren

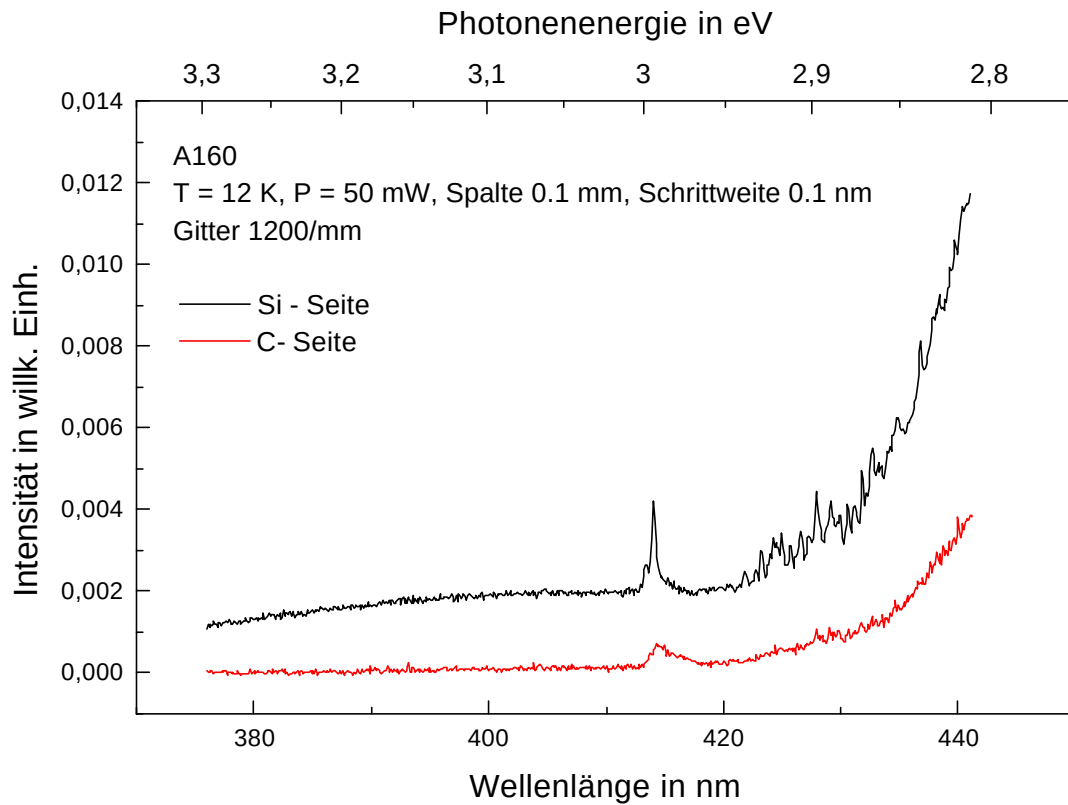


Abb. A.25: Tieftemperatur-Photolumineszenz an der Oberfläche des Kristalls A160. Die rote Linie zeigt das Spektrum für das größere Hexagon auf der Kohlenstoffseite (siehe Abb. A.19b), die schwarze Linie zeigt das Spektrum auf einer Abschlußfläche auf der Siliziumseite (siehe Abb. A.22b). Die Linien sind in der Intensität unterschiedlich skaliert und verschoben. Bei 414,2 nm und besonders bei 414,5 nm ist eine ausgeprägte Photolumineszenz zu verzeichnen, oberhalb von 420 nm beginnt der Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP) stark zuzunehmen. Dies ist nach [PEP94] charakteristisch für stickstoffdotierte 6H-Kristalle.

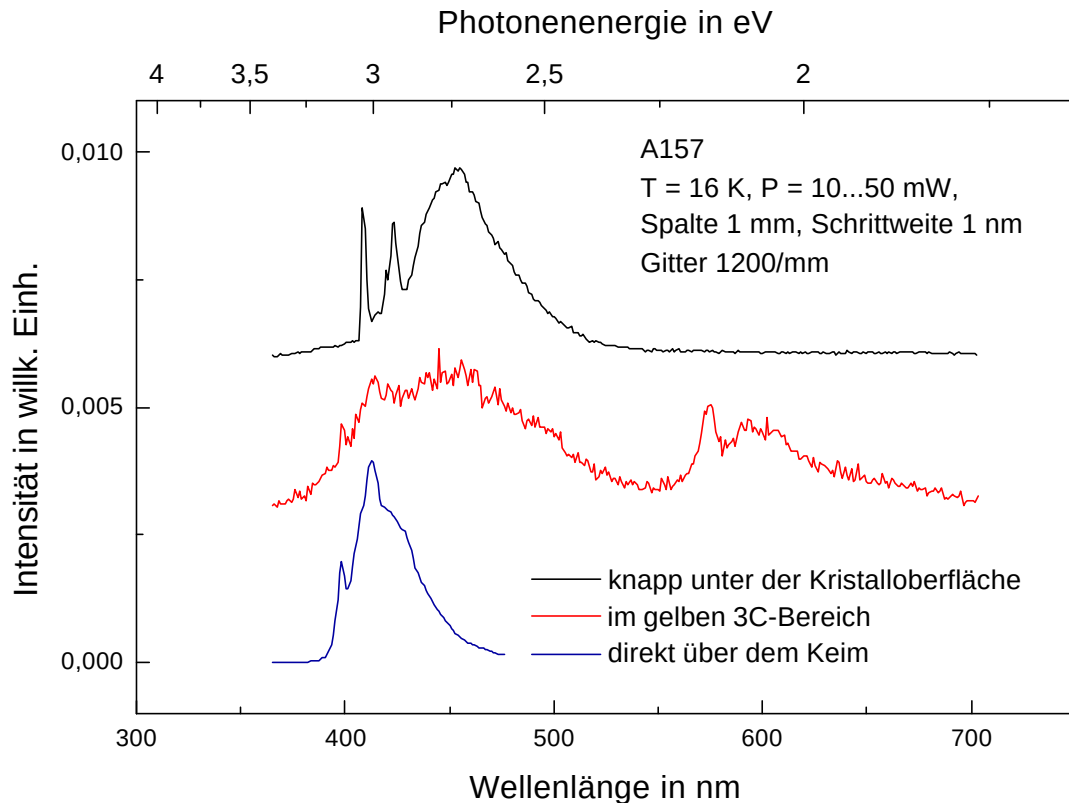
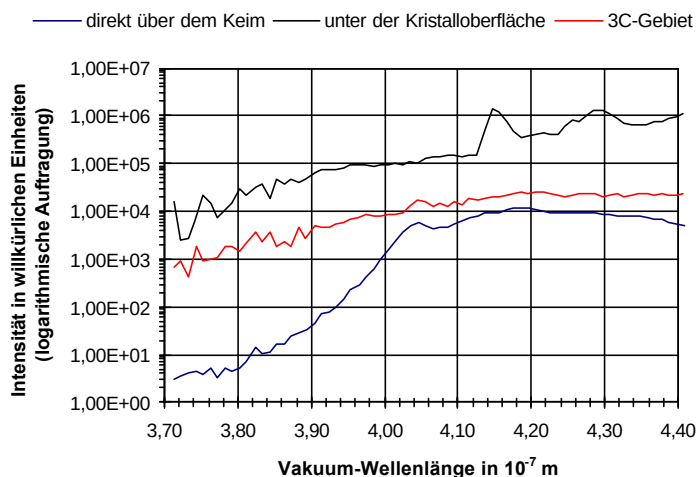


Abb. A.26: Tieftemperatur-Photolumineszenz an verschiedenen Meßpunkten im Kristall A157, Siliziumseite. Die Linien sind in der Intensität unterschiedlich skaliert und verschoben.

- (a) Die blaue Linie zeigt das Spektrum des polierten Längsschnittes in dem 4H-Kristallbereich direkt über dem 4H-Keim. Es ist nur der DAP der Kristallmodifikation 4H nach [PEP94] sichtbar mit dem Spitzen bei 404 nm und 419 nm. Abb. A.27 zeigt außerdem, sehr schwach ausgeprägt, die charakteristische stickstoffgebundene 4H-Nullphononlinie bei 382 nm.
- (b) Die rote Linie zeigt das Spektrum im leuchtend gelben Kristallbereich, der als „3C-Bereich“ ausgewertet wurde. Man erkennt den DAP der 4H-Modifikation wie bei (a), stark verrauscht und überlagert von einem breiten anderen DAP-Hügel, der erst oberhalb 500 nm abklingt und evtl. auf das Vorhandensein von 6H oder 15R hinweist. Bei 580 nm ist eine Photolumineszenz sichtbar, die aufgrund ihrer Lage nur durch einen DAP in 3C-SiC erklärt werden kann [PEP94]. Die bei diesen Wellenlängen nachlassende Empfindlichkeit des Photomultipliers ist für den Rückgang der Intensität über 600 nm verantwortlich.



- (c) Die schwarze Linie schließlich zeigt das Spektrum im trigonalen, polykristallinen Bereich an der Oberfläche über dem „3C-Bereich“. Man erkennt einen deutlichen Peak bei 414 nm (6H-Exzitonen-Übergang, analog zu Abb. A.25), weitere Peaks bei 426 bis 430 nm (evtl. die Phononenspektren von 15R) und einen DAP mit der Spitze zwischen 450 und 460 nm und vorhergehender Stufe, der ebenfalls [PEP94] auf 15R-Beteiligung hindeutet.

Abb. A.27: Logarithmische Auftragung der Spektren von Abb. A.26 im Bereich zwischen 370 und 440 nm zur besseren Identifikation von exzitonen Linien.