

Wachstumsphänomene
und
Stickstoffdotierung
bei der
Sublimationszüchtung von 6H-Siliciumcarbid

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Kristallograph

Detlev Schulz

geboren am 17. Mai 1963 in Berlin

Gutachter : Prof. Dr.-Ing. Winfried Schröder

Gutachter : Prof. Dr. Dieter Schmeißer

Gutachter : Prof. Dr. Wolfgang Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 23. April 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Sublimationszüchtung	5
2.1	Verdampfung des Quellmaterials	6
2.2	Stofftransport durch die Gasphase	8
2.2.1	Dissoziative Sublimation	10
2.2.2	Einfluß von Inertgas	13
2.3	Kondensation	14
3	Eigenschaften und Darstellung von Siliciumcarbid	19
3.1	Wichtige physikalische Eigenschaften	20
3.2	Polytypie	21
3.3	Herstellungsmethoden	23
3.3.1	Das Acheson-Verfahren	24
3.3.2	Einkristallzüchtung aus der Gasphase	26
4	Besonderheiten des modifizierten Lely-Verfahrens	33
4.1	Versuchsaufbau	33
4.1.1	Korngröße des Quellmaterials	36
4.1.2	Befestigung des Keimkristalls	37
4.2	Temperaturfeld	39
4.3	Verhältnisse in der Gasphase	42
4.4	Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Prozeßparametern .	50
5	Morphologie der ersten Wachstumstadien	59
5.1	Keimcharakterisierung	62
5.2	Beginn des Wachstums	66
5.3	Stöchiometrie des Quellmaterials	68
5.3.1	Zusammensetzung der Quelle	69

INHALTSVERZEICHNIS

5.3.2	Oberflächenmorphologie	70
5.3.3	Die Grenzfläche Keim-Kristall	76
5.4	Diskussion	80
6	Stickstoffeinbau in SiC	83
6.1	Ortsaufgelöste Konzentrationsbestimmung	86
6.2	Effektivität der Stickstoffdotierung	88
6.3	Orientierungsabhängigkeit und Einfluß auf die Wachstums- geschwindigkeit	92
6.4	Einbaukinetik	98
7	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	105
	A Symbolverzeichnis	111

Abstract

Since the initial stages of sublimation growth influence the quality of silicon carbide crystals, the morphology of layers was studied with regard to the composition of the source material. Normally, seed surfaces exhibit a surface damage layer caused by the wafer preparation. From this layer additional defects may originate. Investigating the crystal surfaces it could be shown, that only the use of excess silicon in the source material lead to a defect-free growth. Under the present thermodynamic conditions neither a subsequent oxidation of the polished seed nor employing off-oriented substrates prevented the defect formation. This has been proved by optical microscopy and transmission electron microscopy.

Crystal growth was observed at temperatures as low as 1900 °C even under high inert gas pressure.

Furthermore, the nitrogen incorporation has been investigated. In the concentration range of $1 \cdot 10^{18} \leq c_N(\text{cm}^{-3}) \leq 3 \cdot 10^{19}$ nitrogen doped 6H-SiC single crystals were grown on (0001)- or (000 $\bar{1}$)-seeds respectively. In case of nitrogen doping a decrease of the growth rate due to site-competition was observed. The saturation of the nitrogen concentration in the crystal in dependence of the N₂/Ar ratio could be well described by Langmuir's adsorption theory. In conclusion, the thermal dissociation of nitrogen molecules during sublimation growth is unlikely to occur.

An influence of the growth face polarity on the nitrogen incorporation was found. The concentration in crystals grown on the C-terminated face is about twice that grown on the Si-terminated face. On the basis of the observed difference in the surface morphology it is assumed, that the growth mechanism influences the nitrogen incorporation additionally to the polarity.

Keywords: silicon carbide, 6H polytype, single crystal growth, nitrogen incorporation, surface morphology

Kapitel 1

Einleitung

Seit Anfang der 90er Jahre erlebt Siliciumcarbid eine Renaissance - es war nach jahrzehntelangen Bemühungen gelungen, Kristallscheiben kommerziell anzubieten, die einen Durchmesser von 30 mm aufwiesen. Die mit diesem Schritt ausgelöste Entwicklung fand mit der Präsentation einer 100 mm Kristallscheibe durch die Fa. *Cree Inc.* im Jahr 1999 ihren vorläufigen Höhepunkt und ist auf deutliche Verbesserungen der Kristallzüchtungstechnologie zurückzuführen [1].

Die zu Beginn des 20. Jahrhunderts von Round beobachtete Elektrolumineszenz bildete über einen langen Zeitraum die Basis für die einzige Anwendung von SiC in der Elektrotechnik, die Fertigung von blauen Leuchtdioden [2]. Da SiC ein indirekter Halbleiter ist, war die Quantenausbeute gering. Die Bereitstellung von Kristallen hinreichender Qualität eröffnete jedoch weitere Einsatzgebiete für Siliciumcarbid, da erst jetzt die besonderen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe elektrische Durchbruchfeldstärke, auch technisch genutzt werden konnten. Während für die Optoelektronik und speziell für Leuchtdioden Abmessungen von unter 1 mm² je Bauelement ausreichen, benötigt man in der Leistungselektronik aktive Flächen in der Größenordnung von einigen cm², was die Notwendigkeit der Herstellung großer defektarmer Kristalle unterstreicht.

Dotierbarkeit ist aus der Sichtweise der Halbleiterindustrie eine weitere Voraussetzung für technische Anwendungen. In Siliciumcarbid sind beide Leitungstypen verfügbar: für n-Typ-Leitfähigkeit wird die Dotierung fast ausschließlich über den Einbau von Stickstoff realisiert, während p-Typ-Leitfähigkeit größtenteils durch Aluminium erreicht wird. Insofern ist die Fertigung von homogen und reproduzierbar dotiertem Material technologisch hochinteressant. Für die chemische Gasphasenabscheidung wurde diese Aufgabenstellung im wesentlichen durch die Entdeckungen der "site-competition"-Epitaxie und der "step-controlled"-Epitaxie gelöst [3,4]. Durch

Variation der Zusammensetzung der Gasphase und Vorgabe einer definierten Kristallorientierung konnte der Dotierbereich deutlich erweitert und die Einstellbarkeit reproduzierbarer gestaltet werden. Im Gegensatz dazu ist für die Kristallzuchtung mittels physikalischem Gasphasentransport bedingt durch technologische Parameter die aktive Einflußnahme deutlich eingeschränkt, was sich auch auf die Reproduzierbarkeit nachteilig auswirkt. Zusätzlich oder auch aufgrund dieser Schwierigkeiten ist das Verständnis für das zuletzt genannte Verfahren noch unzureichend.

Erschwerend für die Produktion von Bauelementen wirkt das Auftreten von Defekten, die einen Einsatz bei hohen elektrischen Feldstärken unmöglich machen. Diese sogenannten micropipes stellen Hohlräume im Material dar, die sich oftmals in Wachstumsrichtung durch den gesamten Kristall ziehen. Es wurde nachgewiesen, daß bei entsprechenden Feldstärken innerhalb dieser Röhren Mikroplasmen erzeugt werden, die zum Ausfall des Bauelements führen [5]. Nach wie vor sind die Ursachen für die Entstehung der micropipes nicht vollständig erforscht, was ihre Eliminierung erschwert. Für die Herstellung möglichst perfekter Einkristalle ist es daher notwendig, Kristallkeime hoher Qualität zu verwenden und die Entstehung neuer micropipes zu verhindern. Die Bedingungen an der Grenzfläche Keim-Kristall müssen also in der Weise kontrolliert werden, daß sie ein defektfreies Wachstum ermöglichen.

Wie bereits erwähnt, stellt die Verbesserung der Züchtungstechnologien und somit der Kristallqualität eine wesentliche Voraussetzung für die technische Nutzung von SiC dar. Historisch gesehen ist die Kristallzuchtung von Siliciumcarbid aus der Schleifmittelherstellung hervorgegangen. Bis heute wird bei dem sog. Acheson-Verfahren in großen Mengen polykristallines SiC gewonnen, wobei zufällig auch Kristallplättchen bis zur Größe von mehreren Quadratmillimetern entstehen können. Die diesem Verfahren sehr stark entlehnte Lely-Methode bedeutete dann den Übergang zur gezielten Zuchtung von Einkristallen. Mit einigen Modifikationen wird heute nahezu ausschließlich diese Methode zur Volumenkristallzuchtung angewendet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen ausgewählte Aspekte der Siliciumcarbid-Einkristallzuchtung aus der Gasphase erörtert werden. Im Mittelpunkt stehen dabei einerseits Fragen der Stabilität und Morphologie der anfänglichen Wachstumsstadien, sowie andererseits Probleme des Einbaus von Dotierstoffen, insbesondere Stickstoff, unter Berücksichtigung der Verhältnisse in der Gasphase beim modifizierten Lely-Verfahren.

Das Kapitel 2 beschäftigt sich mit den Grundlagen der Kristallzuchtung aus der Gasphase weitgehend ohne materialspezifische Aspekte. Die Zusammensetzung der Gasphase und deren chemische Reaktionen stellen die wesentlichen Diskussionspunkte dar. Außerdem sollen kinetische Probleme des Kristallwachstums kurz beschrieben

werden.

Daran anschließend werden in Kapitel 3 physikalische und kristallographische Eigenschaften von Siliciumcarbid dargestellt. Es werden verschiedene Polytype vorgestellt sowie anwendungsrelevante Eigenschaften genannt. Außerdem erfolgt ein kurzer Abriss der Darstellung von Einkristallen, wobei die auf dem Acheson-Verfahren basierende Lely-Methode eingeführt wird. Anschließend wird das modifizierte Lely-Verfahren (engl.: modified Lely method, MLM) dargestellt.

In Kapitel 4 soll weitergehend auf die Einkristallzüchtung eingegangen werden. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete modifizierte Lely-Verfahren wird diskutiert, hauptsächlich unter den Aspekten Temperaturfeld und Zusammensetzung der Gasphase. Einflüsse auf die Wachstumsgeschwindigkeit werden erörtert.

Kapitel 5 eröffnet den experimentellen Teil der Arbeit. Es sollen Versuche vorgestellt werden, die eine Untersuchung der Wachstumsmodi der ersten Wachstumsstadien ermöglichen. Der Einfluß von Orientierung und Polarität der Keimkristalle auf den wachsenden Kristall wird unter Einbeziehung der Oberflächenqualität diskutiert.

Das Kapitel 6 hat die wichtigsten Abhängigkeiten des Einbaus von Stickstoff über die Gasphase zum Inhalt. Auch hier hat die Orientierung einen großen Einfluß auf die Stickstoff-Konzentration, wie anhand ausgewählter Beispiele gezeigt wird. Andere Einflüsse wie Wachstumsgeschwindigkeit und Temperatur werden diskutiert. Es erfolgt eine Einführung von Modellvorstellungen und die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden mit Daten aus der Literatur verglichen.

Die wichtigsten Ergebnisse werden im letzten Kapitel 7 zusammengefaßt.

Kapitel 2

Grundlagen der Sublimationszüchtung

Kristallzüchtung über die gasförmige Phase ist im allgemeinen durch eine Quelle, den Kristall sowie die korrespondierende Gasphase charakterisiert. In den meisten Fällen wird die zur Kristallisation notwendige Überschreitung mit Hilfe eines Temperaturgefälles, von der Quelle zum Kristall gerichtet, realisiert. Danach vollzieht sich das Wachstum durch Materialtransport von der Quelle zum Kristall über die Gasphase. Der gesamte Prozeß läßt sich in drei Phasen aufteilen:

- I. Übergang der Quellmaterialspezies aus einer kondensierten Phase in die Gasphase
- II. Transport der gasförmigen Spezies durch den Gasraum
- III. Kondensation und Einbau der Spezies in den Kristall

Wenn man, wie z.B. beim SiC, festes Quellmaterial verwendet, bezeichnet man I. auch als Sublimation. Teilprozeß III. nennt man beim Übergang der Spezies einer Gasphase in den Kristall auch Kristallisation. Im folgenden sollen diese drei Prozesse theoretisch kurz diskutiert werden.

Da nur auf ausgewählte, für den Inhalt dieser Arbeit notwendige Aspekte eingegangen werden kann, wird auf die ausführlichen Darstellungen zur Kristallzüchtung aus der Gasphase verwiesen [6–9].

2.1 Verdampfung des Quellmaterials

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Nettorate zwischen Teilchen, die von der kondensierten in die gasförmige Phase und umgekehrt übergehen, konstant. Bei einer gegebenen Temperatur existiert demnach ein Sättigungsdampfdruck p_s , der diesen Zustand beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe wird durch die Gleichung nach Clausius-Clapeyron wiedergegeben, deren Herleitung im folgenden kurz dargestellt wird.

Befinden sich zwei Phasen A und B im Gleichgewicht, so gilt

$$d\mu_A = d\mu_B \quad (2.1)$$

$$d\mu = -S_m dT + V dp \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet μ das chemische Potential, S_m die molare Mischungsentropie, T die Temperatur, V das Volumen und p den Druck. Durch Umformen von (2.1) mit (2.2) erhält man folgenden Ausdruck für die Änderungen beim Phasenübergang von reinen Substanzen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (2.3)$$

Für das Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit der korrespondierenden Gasphase setzt man

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_{m,Verd}}{T} \quad (2.4)$$

mit $H_{m,Verd}$ als molare Verdampfungsenthalpie.

Unter der Annahme, daß die molaren Volumina sich als $\Delta V_{m,Verd} = V_m(\text{gas}) - V_m(\text{flüssig}) \approx V_m(\text{gas})$ beschreiben lassen, d.h. das molare Volumen der kondensierten Phase vernachlässigbar gegenüber dem der Gasphase ist und zusätzlich das Verhalten der Gasphase durch die Gleichung für ideale Gase

$$V_m(\text{gas}) = \frac{R \cdot T}{p} \quad (2.5)$$

erfüllt ist (R als molare Gaskonstante), dann erhält man nach Einsetzen von (2.5) in (2.4) und nachfolgend in (2.3)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m,Verd}}{R \cdot T^2} \quad (2.6)$$

die Clausius-Clapeyron-Gleichung.

Diese Gleichung gilt streng genommen nur für einkomponentige Systeme, da in der Herleitung das chemische Potential μ nur von T und p und nicht von der Gegenwart anderer Phasen abhängig ist. Sie beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes bei Phasengleichgewichten.

Die Sublimation, der direkte Übergang einer festen in eine gasförmige Phase, läßt sich analog darstellen, wobei anstelle der molaren Verdampfungsenthalpie die molare Sublimationsenthalpie $\Delta H_{m,Subl.}$ tritt. Durch Integration von (2.6) unter der Annahme, daß die Sublimationsenthalpie nicht von der Temperatur abhängt, kann man den Druck direkt beschreiben:

$$p = p^* \cdot e^{-\left[\frac{\Delta H_{m,Subl.}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]} \quad (2.7)$$

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen, bei denen der Partialdruck in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden kann, läßt sich mit Hilfe einer logarithmischen Darstellung des Druckes über $1/T$ die entsprechende Sublimationsenthalpie bestimmen.

Eine weitere wichtige Größe für den Phasenübergang ist die Verdampfungsgeschwindigkeit eines Stoffes, da sie sowohl die Transportrate als auch die Perfektion des Kristalls wesentlich beeinflussen kann. Bei konstanter Temperatur beschreibt die Hertz-Knudsen-Gleichung

$$J_{HK} = \frac{\alpha_{Verd} \cdot [p_s - p]}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (2.8)$$

den Fluß J_{HK} der Teilchen, die pro Einheitsfläche und Einheitszeit die Oberfläche der kondensierten Phase in ein Vakuum verlassen (α_{Verd} - Verdampfungskoeffizient, m - Masse, k - Boltzmann-Konstante). Der Verdampfungsmechanismus selbst wird jedoch nicht betrachtet. Diese Formel erhält man auch aus der kinetischen Gastheorie, wenn man die Flüsse von auftreffenden und abgehenden Molekülen voneinander subtrahiert, sie ist also genauer ein Ausdruck für die effektive Verdampfungsgeschwindigkeit. Der Verdampfungskoeffizient α_{Verd} nimmt immer Werte kleiner gleich eins an und ist somit ein Maß für den jeweiligen Mechanismus. Die Gleichung (2.8) ist unter der Annahme einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung anwendbar, d.h. wenn die Geschwindigkeit z.B. über Stöße der Moleküle mit den Gefäßwänden dominiert ist.

Der Einfluß weiterer Parameter auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Stoffen läßt sich analytisch schwer formulieren. Exemplarisch soll dies im für den Fall der Teilchengröße gezeigt werden, wobei die bei der Sublimation auftretenden Besonderheiten in späteren Kapiteln kurz diskutiert werden.

Es gibt eine Formel, die den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck p_R über einer gekrümmten Tropfenoberfläche, dem Tropfenradius R_T und dem Dampfdruck p_0 über einer ebenen Oberfläche des gleichen Stoffes beschreibt. Diese Formel wird als Thomsonsche Gleichung bezeichnet und hat die Form

$$p_R = p_0 \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sigma_o \cdot \Omega_A}{R_T \cdot k \cdot T}\right). \quad (2.9)$$

In dieser Formel treten lediglich zwei Größen in Erscheinung, welche die Stoffeigenschaften charakterisieren - die Oberflächenenergie σ_o und das Volumen Ω_A , das ein Atom einnimmt. Beide sind im allgemeinen kaum experimentell zugänglich und die Atommasse geht in diese Formel nicht ein. Deutlich wird aber, daß ein geringerer Radius wie auch eine höhere Oberflächenenergie (die Ursache wird nicht näher betrachtet) zu einer Erhöhung des Dampfdruckes führen können.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird demnach wesentlich durch die Temperatur, den Umgebungsdruck sowie durch Größen, die die Grenzflächenenergie ändern, bestimmt.

2.2 Stofftransport durch die Gasphase

Der Massetransport bei Gasphasenzüchtungsexperimenten erfolgt durch Advektion, Diffusion sowie Konvektion. Um dominante Transportmechanismen für bestimmte Systeme abschätzen zu können, hat es sich als sinnvoll erwiesen, eine dimensionslose Kennzahl, die Knudsen-Zahl, zur Charakterisierung heranzuziehen. Diese definiert sich aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle λ und einer charakteristischen Dimension d , die z.B. den Durchmesser einer Öffnung (Durchmesser des Züchtungstiegels) beschreibt.

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (2.10)$$

Für den Gasfluß durch Rohre bzw. durch Öffnungen lassen sich somit drei Regime unterscheiden:

- $\lambda \gg d, Kn > 0.5$; Der Gasfluß ist durch Stöße mit der Wandung charakterisiert und die Spezies bewegen sich unabhängig voneinander. Dieser Fall existiert z.B. in der Molekularstrahlepitaxie.
- $\lambda \ll d, Kn < 0.01$; Dieser sog. Kontinuum-Fluß wird durch Gaskollisionen bestimmt und das Gas kann über kollektive Eigenschaften definiert werden, d.h. Eigenschaften, die die Gesamtheit der Teilchen betreffen.
- $0.5 > Kn > 0.01$; Weder der eine noch der andere Mechanismus kann als dominant angesehen werden.

Der Einfluß der Konvektion auf die Gasphasenzüchtung wurde für den Fall einer rechteckigen, horizontalen Tiegelgeometrie in einem horizontalen Temperaturgefälle untersucht [10]. Aus einer näherungsweise, analytischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichung wird ein Ausdruck abgeleitet, der in einfacher Form das Massentransportverhältnis zwischen thermischer Konvektion und Diffusion beschreibt. In der Formel für den konvektiven Anteil K

$$K = 1 / [(Sc \cdot Gr)^{-2} \cdot A + B] \quad (2.11)$$

bezeichnen Sc die Schmidt- bzw. Gr die Grashof-Zahl als dimensionslose Kennzahlen sowie A und B Werte abhängig vom Geometrieverhältnis (Länge zu Durchmesser). Daß der konvektive Anteil K am Transport immer positiv bleibt, beschreibt die experimentelle Erfahrung der Transportbeschleunigung durch Konvektion. Der Gesamtfluß J resultiert dann aus der Summe von advektivem und diffusivem Fluß, multipliziert mit $1+K$.

In einem isothermen System bis zum Aufbau des Gleichgewichtsdrucks, das eine Gasphase (Komponente A in einem Inertgas B) enthält, erfolgt der Materietransport über Diffusion und Advektion. Zu diesem Ergebnis gelangte Stefan, als er die Verdampfung von Flüssigkeiten untersuchte und herausfand, daß die Gasphase nicht allein durch Diffusion transportiert wird [11]. Die Ursache für die Strömungsgeschwindigkeit einer verdampfenden Substanz liegt in der Volumenänderung beim Phasenübergang kondensiert \rightarrow gasförmig. Er fand folgende Gleichung für ein Dampfvolumen, das im Inertgas einen Einheitsquerschnitt in der Einheitszeit durchläuft:

$$V = \frac{D}{P - p} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (2.12)$$

mit P als Gesamtdruck, p als Partialdruck der verdampften Spezies sowie D als Diffusionskoeffizient in der umgebenden Atmosphäre.

2. GRUNDLAGEN DER SUBLIMATIONSZÜCHTUNG

Bezeichnet man die advective Geschwindigkeit mit U , so erhält man die Gleichungen für den Fluß der Spezies A durch ein Inertgas B .

$$J_A = \frac{U \cdot p_A}{RT} - \frac{D_{AB}}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dx} \quad (2.13)$$

$$J_B = \frac{U \cdot p_B}{RT} - \frac{D_{BA}}{RT} \cdot \frac{dp_B}{dx} = 0 . \quad (2.14)$$

Da kein Nettofluß des Inertgases existiert, wird die zweite Gleichung null. Weiterhin wurde der Partialdruck anstelle der Molzahl verwendet, weil die Änderung des Gesamtdruckes P in Abhängigkeit vom Ort x vernachlässigbar sein soll. Addition von (2.13) und (2.14) sowie Substitution mit

$$\frac{U}{RT} \approx \frac{J_A}{P} \quad (2.15)$$

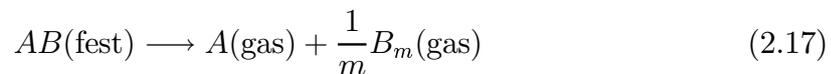
ergibt dann

$$J_A = - \left[\frac{\left(\frac{D_{AB}}{RT P} \right)}{P - p_A} \right] \cdot \frac{dp_A}{dx} . \quad (2.16)$$

Das entspricht Gleichung (2.12).

2.2.1 Dissoziative Sublimation

Wesentlich komplizierter ist die Beschreibung des Stofftransportes für ein Materialsystem, das dissoziativ sublimiert. Vorerst soll noch kein Inertgas vorhanden sein. Der Fall



wurde intensiv von Faktor und Garrett untersucht [7]. Der Fluß jeder Komponente läßt sich einerseits mit (2.13) und andererseits über die Gleichung

$$J_{B_m} = \frac{U \cdot p_{B_m}}{RT} - \frac{D_{BA}}{RT} \cdot \frac{dp_{B_m}}{dx} \quad (2.18)$$

beschreiben. Er ist wie bei der einfachen Sublimation aus advektivem und diffusivem Fluß zusammengesetzt, wenn die Konvektion vernachlässigt wird. Weiterhin soll das System aus einer Quelle der Zusammensetzung AB am Ort $x = l$ und einem wachsenden Kristall bei $x = 0$ bestehen. Die von außen aufgeprägte Temperaturdifferenz

$\Delta T = T(1) - T(0)$ soll klein gegenüber $T(1)$ und $T(0)$ sein. Die Addition von beiden Flüssen mit p als Summe der Partialdrücke führt zu

$$J_A + J_{B_m} = \frac{Up}{RT} . \quad (2.19)$$

Das Verhältnis der Flüsse für einen stöchiometrischen Festkörper muß $J_A = mJ_{B_m} = J$ sein. Dies wäre dann die Wachstumsrate von AB . Gleichung (2.19) läßt sich jetzt als

$$\frac{UP}{RT} = J \cdot \left(1 + \frac{1}{m} \right) \equiv Js \quad (2.20)$$

schreiben, mit s als Größe, die von der Stöchiometrie der Dissoziationsreaktion abhängt. Jetzt lassen sich die Flußgleichungen (2.13) und (2.18) unter Eliminierung von U umschreiben:

$$J = \frac{Js}{P} p_A - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dx} \quad (2.21)$$

$$J = \frac{mJs}{RT} p_{B_m} - \frac{mD}{RT} \cdot \frac{dp_{B_m}}{dx} . \quad (2.22)$$

Diese Gleichungen werden integriert von x bis 1, was besonders einfach wird, wenn die geringfügige Änderung von P mit x vernachlässigt wird. Wenn man weiterhin die sehr geringen Temperaturänderungen vernachlässigt, wird auch der Diffusionskoeffizient temperaturunabhängig. Die Integration ergibt

$$p_A(x) - \frac{P}{s} = \left[p_A(1) - \frac{P}{s} \right] \cdot \exp \left\{ \frac{JsRT}{DP} (x-1) \right\} \quad (2.23)$$

$$p_{B_m}(x) - \frac{P}{ms} = \left[p_{B_m}(1) - \frac{P}{ms} \right] \cdot \exp \left\{ \frac{JsRT}{DP} (x-1) \right\} . \quad (2.24)$$

Es existiert eine einfache exponentielle Abhängigkeit, deren Stärke von J abhängt. Ist die Gasphase über dem Festkörper AB stöchiometrisch, d.h. das Verhältnis $\alpha = p_A/p_{B_m}$ ist gleich m , erhält man:

$$\begin{aligned} p_A &= \frac{mP}{1+m} = \frac{P}{s} \\ p_{B_m} &= \frac{P}{1+m} = \frac{P}{ms} \end{aligned}$$

2. GRUNDLAGEN DER SUBLIMATIONSZÜCHTUNG

Diese Größen sind demnach die Stöchiometrieabweichungen der Gasphase in Gleichung (2.23) und (2.24). Sie ändern sich exponentiell mit x und wachsen monoton mit zunehmender Distanz Quelle-Kristall. Um sich das Zustandekommen der Stöchiometrieabweichungen zu erklären, soll einen Moment lang ein Züchtungsgefäß bei der einheitlichen Temperatur $T(1)$ betrachtet werden, das das Quellmaterial an einer Seite enthält. Die Gasphase steht im Gleichgewicht mit der festen Quelle bei einer Konzentration, die von der Zusammensetzung des Festkörpers und dem Verhältnis zwischen dem Ampullenvolumen und dem Volumen des Festkörpers abhängt. Im allgemeinen wird die Gasphase nicht stöchiometrisch sein, d.h. $\alpha \neq m$.

Fügt man zusätzlich einen Keim bei einer geringeren Temperatur $T(0)$ am Ort $x=0$ ein, dann entfernt der Kristall im Falle des Wachstums A Atome und B_m Moleküle aus der Gasphase, und zwar im Verhältnis $1 : 1/m$. Ein Gasfluß entsteht durch die Verringerung des molaren Volumens bei der Kristallisation und durch die Erhöhung bei der Sublimation; die Spezies der resultierenden Gasphase haben am Keim das Verhältnis α . Da im allgemeinen $\alpha \neq m$, existiert eine Verarmung der einen und eine Anreicherung der anderen Komponente am Keim (z.B. $\alpha > m$ führt zur Anreicherung von A).

Diese am Keim entstehende Zusammensetzungsänderung erzeugt wiederum Diffusionsströme. Im stationären Fall ergeben advektiver und Diffusionsstrom den Nettofluß der beiden Komponenten im Verhältnis m .

Die Wachstumsrate des Festkörpers kann nun durch die Gasphasenzusammensetzung oberhalb der Quelle und des Kristalls berechnet werden. Durch ein Umstellen der Gleichungen (2.23) und (2.24) folgt:

$$J = \frac{DP}{RTsl} \ln \left\{ \frac{p_A(1) - P/s}{p_A(0) - P/s} \right\} = \frac{DP}{RTsl} \ln \left\{ \frac{p_{B_m}(1) - P/ms}{p_{B_m}(0) - P/ms} \right\} \quad (2.25)$$

Bei Kenntnis von $p_A(1)$ und $p_A(0)$ kann die Rate ermittelt werden. Um diese Berechnung durchführen zu können, soll angenommen werden, daß sich die Gasphase, sowohl über der Quelle als auch dem Keim, bei den Temperaturen $T(0)$ bzw. $T(1)$ im Gleichgewicht befindet. Weiterhin wird angenommen, daß das Verhältnis $\alpha(1)$ über der Quelle bekannt ist. Die Gleichgewichtsbedingung über der Quelle lautet

$$K_p(1) = p_A(1) [p_{B_m}(1)]^{1/m} \quad (2.26)$$

mit der Aktivität von AB gleich eins. Weiterhin ist

$$\alpha(1) = \frac{p_A(1)}{p_{B_m}(1)} . \quad (2.27)$$

Die Partialdrücke $p_A(1)$ und $p_{B_m}(1)$ können durch Lösen von (2.26) und (2.27) ermittelt werden und der Gesamtdruck ist die Summe. Die Gleichgewichtsbedingung am Kristallende ist

$$K_p(0) = p_A(0) \cdot [p_{B_m}(0)]^{1/m} , \quad (2.28)$$

jedoch mit unbekanntem Verhältnis $\alpha(0)$. Da P als Gesamtdruck bekannt ist, können die Molenbrüche der Gasphase am wachsenden Kristall bestimmt werden. Dies kann durch Änderung des Verhältnisses der Partialdrücke bei konstantem Gesamtdruck erzielt werden.

Als Beispiel berechneten Faktor et al. die Verhältnisse bei der Cadmiumsulfid-Züchtung [7]. Bei 1200 K muß der Cadmiumdruck ca. 0.009 atm (\equiv 882.6 Pa) betragen, um $\alpha(1) = 1000$ zu erreichen. Wenn dieser Partialdruck in einem Ampullenvolumen von z.B. 30 cm³ während der Züchtung existieren soll, so ist ein Überschuß an Cadmium von 0.3 mg in der Ampulle notwendig. Wäre diese Menge anfänglich in einer 30 g Quelle, so wäre lediglich eine Stöchiometrieabweichung von 10 ppm erforderlich. Ähnlich bewirken 10 Oxid-Monolagen auf der Quelle (bilden SO₂ im Gas) einen Cd-Überschuß. Viele binäre Verbindungen weisen viel höhere Stöchiometrieabweichungen auf. Folglich ist die Stöchiometriekontrolle in geschlossenen Ampullen ohne Zusatzquelle nahezu unmöglich.

2.2.2 Einfluß von Inertgas

Die Ampulle soll jetzt A , B_m sowie ein Inertgas Z enthalten. Die Flußgleichungen sind ähnlich (2.13) und (2.18), aber zusätzlich gibt es eine Nullnettoflußbedingung für Z

$$J_A = \frac{U}{RT} p_A - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dx} = J \quad (2.29)$$

$$J_{B_m} = \frac{U}{RT} p_{B_m} - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_{B_m}}{dx} = \frac{J}{m} \quad (2.30)$$

$$J_Z = \frac{U}{RT} p_Z - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_Z}{dx} = 0 \quad (2.31)$$

Die Addition führt zur Eliminierung des Diffusionsterms

$$J_s = \frac{UP}{RT} \quad (2.32)$$

mit $s = 1 + 1/m$. Wieder kann U durch J ausgedrückt und integriert werden, um die Änderung der Gaszusammensetzung über der Quelle zu erhalten, und zusätzlich zu den Gleichungen (2.23) bzw. (2.24) ist

$$p_Z(x) = p_Z(1) \exp \left\{ \frac{JsRT(x-1)}{DP} \right\} \quad (2.33)$$

Die Rate in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzungen über Quelle und Keim kann wieder mit Gleichung (2.25) beschrieben werden. Der einzige Unterschied existiert im Gesamtdruck $P = p_A + p_{B_m}$. Er muß jetzt durch $p_A + p_{B_m} = P - p_Z$ ersetzt werden. Man erkennt, daß aufgrund von Gleichung (2.33) der Gesamtdruck exponentiell variiert.

Daraus ergeben sich zwei Effekte: Wenn $\alpha(1) \rightarrow m$, wächst die Rate nicht mehr ohne Grenze (s. Gleichung (2.23) und (2.24)). Durch den Vergleich ohne und mit Anwesenheit eines Inertgases ist zu erkennen, daß für alle $\alpha(1)$ die Rate reduziert ist. Dieser Effekt ist am stärksten für $\alpha = 2$ und nimmt nach beiden Seiten hin ab. Außerdem wird die morphologische Stabilität der Phasengrenze beeinflusst.

2.3 Kondensation

Der Übergang aus einer fluiden in eine feste Phase, im vorliegenden Fall: Kristallisation, wird von mehreren Prozeßparametern beeinflusst. Zuerst soll die Problematik des Wachstums auf mikroskopischer Ebene betrachtet werden.

Man stelle sich einen Keimkristall vor, der eine bestimmte kristallographische Orientierung aufweist. Während frühe Modelle noch von einer notwendigen zweidimensionalen Keimbildung ausgegangen waren, zeigte sich, daß die Mehrheit der Materialien eine ausreichend hohe Anzahl von Kristalldefekten aufweist. Diese Defekte können als Stufenquellen dienen, an denen sich das Material ohne Keimbildung anlagern kann. Dabei treten oftmals Spiralen als Stufenquelle auf.

Für Halbleiterkristalle findet sich eine umfassende Beschreibung dieser Phänomene z.B. bei Bauser et al., worauf im folgenden kurz eingegangen werden soll [12]. Makroskopisches Längenwachstum vollzieht sich aus der Anlagerung von Molekülen an Stufen. Diese Stufen bewegen sich im Verband lateral, annähernd parallel zur Wachstumsfront. Die Überlagerung dieser lateralen Bewegungen führt dann zum senkrechten Wachstum.

In Abhängigkeit von den anfänglich vorhandenen Stufenkonfigurationen können noch weitere Wachstumsmechanismen unterschieden werden. Insbesondere für einen perfekten Einkristall bestimmt die Orientierung der Oberfläche maßgeblich das

Wachstum. Das Wachstum singulärer Flächen, Facetten, kann hier nur über zweidimensionale Keimbildung erreicht werden, die wiederum eine höhere Übersättigung erfordert. Als Nachweis kann man den inhomogenen Fremdstoffeinbau bei der Kristallzuchtung aus der Schmelze (z.B. versetzungsfreies Silicium) betrachten, wo im allgemeinen gekrümmte Phasengrenzen auftreten. Existieren Defekte auf den singulären Flächen, welche als Stufenquelle dienen, können häufig Wachstumsspiralen beobachtet werden. Diese Spiralen oder auch Schleifen zeichnen sich durch regelmäßige Abstände und eine hohe morphologische Stabilität aus, die in der Epitaxie über mehrere μm dicke Schichten erhalten werden können. Ab einer off-Orientierung des Keims von $> 0.1^\circ$ findet der Übergang zum Terrassenwachstum statt. Die Höhe und gegenseitigen Abstände der Stufen sind zufällig verteilt, was sog. step-bunching begünstigt. Bei diesem Prozeß werden in einem Verband sich lateral bewegender Stufen eine oder wenige Stufen durch Hindernisse in ihrer Geschwindigkeit herabgesetzt, so daß Stufen auflaufen und sich Makrostufen bilden. Wie auf Facetten ist auch hier mit Inhomogenitäten im Fremdstoffeinbau zu rechnen.

Als Konsequenz ergibt sich, daß eine ausreichende Anzahl bzw. Dichte sowie regelmäßige Abstände von Stufen für morphologisch stabiles und bezüglich der Dotierung homogenes Wachstum erforderlich sind. Dies läßt sich z.B. durch eine große off-Orientierung erreichen, wobei der Winkel einen kritischen Wert überschreiten muß.

Die Schwierigkeit einer geschlossenen Beschreibung der Kristallisation bzw. des Überganges aus einer fluiden in eine kondensierte Phase, besteht in der Vielzahl der ablaufenden Prozesse. Phänomenologisch wird meist nur der Ausgangs- und Endzustand betrachtet, der eigentliche Übergang erfolgt jedoch stufenweise. Läßt man den Antransport von Spezies einmal außer Betracht, so ist der erste Schritt die Adsorption. Dabei stellt sich bereits die Frage, ob einzelne Atome, Moleküle oder sogar Aggregate in der fluiden Phase vorliegen, die dann adsorbiert werden können. Haben diese Adsorbate die Oberfläche erreicht, existiert eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß diese wiederum desorbieren. Diejenigen, die auf der Oberfläche verweilen, sind nicht sofort ortsgebunden, sondern können diffundieren. Dabei treten sie in Wechselwirkung mit anderen Ad-Spezies, Cluster können entstehen. Die Freiheitsgrade der Adsorbate werden unter bestimmten Voraussetzungen dahingehend eingeschränkt, daß u.U. Nukleationzentren von überkritischer Größe entstehen und sie in den Kristallverband übergehen. Die Größe bzw. Anzahl von Atomen innerhalb der Keime wird von einer Vielzahl von Faktoren abhängen, so auch von der Dichte von sog. Halbkristallagen.

Zusammenfassend lassen sich demnach zumindest vier Teilprozesse benennen, die an der Kristallisation unmittelbar beteiligt sind. Dies sind :

1. Adsorption

2. GRUNDLAGEN DER SUBLIMATIONSZÜCHTUNG

2. Oberflächendiffusion
3. Cluster- oder Keimbildung
4. Einbau in den Kristallverband

Die Prozesse 2-4 sind im allgemeinen experimentell schwer zugänglich. Für Adsorption-Desorption-Gleichgewichte trifft dies nicht zu, wobei die desorbierten Teilchen durchaus bereits andere Stufen (2. bis 4.) durchlaufen haben können. D.h. es wird eine Nettobilanz aufgestellt, um ein phänomenologisches Modell zu erhalten.

Die Wechselwirkungen von Gasen mit Festkörperoberflächen lassen sich in zwei Adsorptionsklassen unterscheiden. Die Physisorption beruht auf van-der-Waals-Kräften und ist demzufolge relativ schwach, kann aber über große Entfernungen wirken. Die dabei frei werdende Energie kann mit der Kondensationsenthalpie verglichen werden und beträgt typischerweise einige $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Chemisorption ist durch einen Austausch von Elektronen zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens gekennzeichnet, eine chemische Bindung ist die Folge. Hier liegen typische Werte um $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und höher.

Desorption erfordert immer eine Aktivierungsenergie, im Gegensatz zur Adsorption.

Wenn sich nun zwischen den adsorbierten Teilchen und den Spezies in der Gasphase ein dynamisches Gleichgewicht einstellen kann, läßt sich die Belegung der Oberfläche in Abhängigkeit von verschiedenen Zustandsgrößen untersuchen. Die Frage, wie die Belegung der Oberfläche vom Druck abhängt, kann durch verschiedene Adsorptionsisothermen beantwortet werden. Einen theoretischen Ansatz veröffentlichte Langmuir im Jahre 1916 und erhielt für seine Arbeiten zur Adsorption den Nobelpreis, jedoch erst 1932. Er fasste dabei Adsorption und Desorption als chemische Reaktionen auf und stellte dementsprechend die Gleichungen für die Zeitabhängigkeit auf.

Zunächst wurden von Langmuir die folgenden Randbedingungen bzw. Vereinfachungen festgelegt:

- Die Oberfläche ist homogen (z.B. bezogen auf die Zusammensetzung).
- Die Oberfläche weist eine endliche Zahl von Adsorptionsplätzen N auf, die jeweils nur ein Molekül aufnehmen können. Nur Monolagenadsorption ist zulässig.
- Alle Plätze sind equivalent, woraus sich ergibt, daß keine Wechselwirkung mit anderen bereits adsorbierten Teilchen existiert.

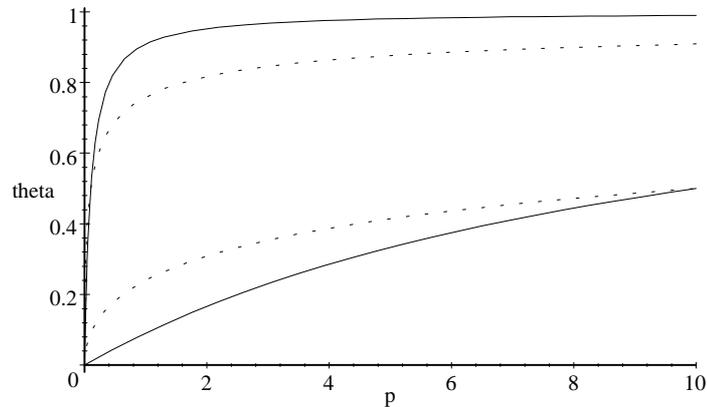


Abb. 2.1: Langmuirsche Adsorptionsisothermen für den nicht-dissoziativen (durchgezogen) und dissoziativen (gestrichelt) Fall (oben $K_{ad} = 10$, unten $K_{ad} = 0.1$)

Jetzt definiert man zwei Geschwindigkeitskonstanten k_a bzw. k_d . Das Verhältnis zwischen den besetzten Adsorptionplätzen und den insgesamt vorhandenen Plätzen N sei ϑ . Die zeitliche Änderung der Belegung wird dann durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \vartheta) \quad (2.34)$$

wobei $N \cdot (1 - \vartheta)$ der Anzahl der freien Plätze entspricht. Die Desorption ergibt sich dann zu

$$\frac{d\vartheta}{dt} = k_d \cdot N \cdot \vartheta \quad (2.35)$$

Wenn diese Prozesse im dynamischen Gleichgewicht stehen, erhält man nach Gleichsetzen von (2.34) mit (2.35) die Langmuirsche Adsorptionsisotherme

$$\vartheta = \frac{K_{ad} \cdot p}{1 + K_{ad} \cdot p} \text{ bzw. } \vartheta = \frac{\sqrt{K_{ad} \cdot p}}{1 + \sqrt{K_{ad} \cdot p}} \quad (2.36)$$

mit $K_{ad} = \frac{k_a}{k_d}$. Die rechte Gleichung beschreibt die Adsorption bei Dissoziation eines Moleküls und weist eine andere Abhängigkeit vom Druck auf (s. Abb. 2.1).

Für eine weitergehende Behandlung dieser Prozesse sei auf die zahlreich vorhandene Literatur zur physikalischen Chemie hingewiesen. Darin lassen sich weitere Adsorptionsisothermen finden, die zusätzlich die von Langmuir geforderte Monolagenadsorption berücksichtigen. Somit ist man in der Lage, die experimentell beobachtete

2. GRUNDLAGEN DER SUBLIMATIONSZÜCHTUNG

Tatsache des weiteren Anstiegs der Belegung bei Druckerhöhung theoretisch zu erfassen.

Kapitel 3

Eigenschaften und Darstellung von Siliciumcarbid

Die Entdeckung von Siliciumcarbid (SiC) wird dem Schweden Berzelius zugeschrieben, der bereits 1810 bzw. 1824 über dessen Bildung berichtete [13]. Die technische Herstellung von SiC gelang jedoch erst Ende des 19. Jahrhunderts dem Amerikaner Acheson, als ein Gemisch von Kokspulver und Ton (Gemenge aus Aluminosilikaten u.a.) in einem Eisentiegel durch elektrischen Strom erhitzt wurde [14]. In der Hoffnung, Diamantkristalle zu erhalten, entdeckte er jedoch harte, bläulich glänzende Kristalle. Da er annahm, eine Verbindung aus Kohle und Korund erhalten zu haben, nannte er diese Carborundum. Siliciumcarbid war das erste synthetische Schleifmittel, das in großtechnischem Umfang hergestellt wurde und das seinerzeit erfundene Herstellungsprinzip wurde bis heute weitgehend beibehalten. Vorteilhaft für den Einsatz als Schleifmaterial ist die hohe Mohs'sche Härte von 9.5 auf der erweiterten Skala, was sich jedoch als nachteilig für die Präparation von SiC-Scheiben für die Halbleiterindustrie erweist. Entgegen der üblichen Reihenfolge wurde Siliciumcarbid als natürliches Mineral erst entdeckt, nachdem die Synthese im Ofen gelungen war. Moissan berichtete 1905 über grüne, hexagonale Plättchen in Meteoriten, die im Canon Diablo in Arizona, USA entdeckt wurden [15]. In Gesteinen vulkanischen Ursprungs wurden zwar ebenfalls Kristalle gefunden, jedoch ist die Verbreitung und Anzahl so gering, daß dem keinerlei technische Bedeutung beikommt.

Hauptabnehmer von SiC ist die Metallindustrie. Die hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Metallen bei der Stahlherstellung und als deren Folge die leichtere Bearbeitbarkeit des Stahls werden genutzt. Außerdem ist die geringe Benetzbarkeit für die Auskleidung von Hochofen-Abstichrinnen vorteilhaft. Als sogenannter Feuerfest-Werkstoff in der Bauindustrie weist SiC mit Abstand die höchste

3. EIGENSCHAFTEN UND DARSTELLUNG VON SILICIUMCARBID

Eigenschaft	Einheit	3C	4H	6H
Gitterkonstante	nm	0.436	a=0.3073 c=1.0053	a=0.3081 c=1.5117
Wärmeleitfähigkeit	$W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	4.9	3.7	4.9
therm. Ausdehnungskoeffizient	$\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$	4.7	5.59 (c)	4.2 (a) 4.68 (c)
Bandabstand	eV	2.39	3.28	3.08
Dichte	$g \cdot cm^{-3}$	3.210		3.211
Sättigungsdriftgeschwindigkeit	$\cdot 10^7 \text{ cm} \cdot s^{-1}$	2.5	2	2
Durchbruchfeldstärke	$\cdot 10^6 \text{ V} \cdot cm^{-1}$	2	2.2	2.5
Beweglichkeit	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$			
-Elektronen		1000	800	90
-Löcher		50	120	50

Tab. 3.1: Physikalische Eigenschaften von Siliciumcarbid bei Raumtemperatur

Temperaturwechselbeständigkeit aller keramischen Materialien auf. Weitere Einsatzgebiete sind z.B. Raketendüsen und die Atomenergieerzeugung. Der durchschnittliche Energiebedarf bei der SiC-Erzeugung beträgt ca. 8 kWh/kg Roh-SiC. Im Jahr 1981 wurden ungefähr 770000 t weltweit erzeugt [16].

Aus der Sicht der Halbleiterindustrie ist Siliciumcarbid ein Material mit besonderen physikalischen Eigenschaften. Dies sind a) die hohe thermische Stabilität, die den Einsatz in Hochtemperaturumgebungen bis zu 600 °C ermöglicht, b) die hohe elektrische Durchbruchfeldstärke, z.B. für die Verwendung in Leistungsschaltern, c) die Ausbildung eines Eigenoxides, was die Integrierbarkeit erleichtert sowie u.a. MOS-Strukturen ermöglicht.

3.1 Wichtige physikalische Eigenschaften

Die Anisotropie läßt sich in der Mehrzahl der physikalischen Eigenschaften wiederfinden. Die für Anwendungen von SiC im Vordergrund stehenden Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgeführt [17].

Auf einen Vergleich mit Silicium oder auch Galliumarsenid wird hier verzichtet, da die Mannigfaltigkeit der Einflußgrößen hinsichtlich der wirtschaftlichen Anwendungen viel zu groß ist. Dennoch sollen die herausragenden Eigenschaften dargestellt werden, um das Anwendungspotential sichtbar zu machen. Die thermomechanischen Eigenschaften machen SiC für Einsatzgebiete interessant, bei denen hohe Temperaturen, aggressive Chemikalien oder auch ionisierende Strahlung (z.B. in Atomkraftwerken)

auftreten. Für diese Anwendungen ist oftmals polykristallines Material, eventuell auch als Compositstoff, wirtschaftlicher als Einkristalle. Die Züchtung von Einkristallen mit definierten elektrischen Eigenschaften zielt jedoch auf die Kommerzialisierung von im wesentlichen drei Anwendungen ab:

- Leistungselektronik
- Optoelektronik (Leuchtdioden, Laser-Dioden)
- Kommunikationselektronik (Hochfrequenzbauelemente)

Je nach Anwendung stehen unterschiedliche Eigenschaften im Vordergrund. Für die Leistungs- und Hochfrequenzbauelemente spielen die elektrische Durchbruchfeldstärke und die Elektronen-Sättigungsdriftgeschwindigkeit die herausragende Rolle. In fast allen Gebieten ist die sehr gute Wärmeleitfähigkeit von Vorteil, die in Zusammenhang mit dem großen Bandabstand und der geringen Eigenleitungskonzentration auch höhere Einsatztemperaturen als vergleichbare Bauelemente aus anderen Materialien bietet. In der Optoelektronik ist der indirekte Halbleiter SiC inzwischen zum Substratmaterial geworden. Die aktiven Schichten werden heute meist aus GaN bzw. GaN-AlN-InN hergestellt.

3.2 Polytypie

Siliciumcarbid tritt kristallin in mehreren Modifikationen auf. Historisch gesehen unterscheidet man die kubische Tieftemperaturform, auch β -SiC genannt, und die hexagonale Hochtemperaturform, auch α -SiC genannt. Beide Strukturen stellen eine Überlagerung von Schichten parallel zu (111) bzw. (0001) dar. Der grundlegende Baustein ist das Tetraeder, wobei entweder 4 Kohlenstoffatome und ein Siliciumatom sp^3 -hybridisiert vorliegen oder umgekehrt. Betrachtet man nun eine der Tetraederflächen waagerecht, so lassen sich leicht Sechseringe identifizieren, die eine Doppelschicht aus jeweils benachbarten Si- und C-Atomen bilden. Die unterschiedliche Stapelfolge dieser Doppelschichten führt dann zur Polytypie. Die wichtigsten Polytype sind nach der Ramsdell-Nomenklatur 3C, 4H, 6H und 15R. Die Zahl bezeichnet die Anzahl der Doppelschichten bis zur Identität und der Buchstabe das Kristallsystem.

Kristallographisch gesehen leiten sich die SiC-Strukturen von den dichtesten Kugelpackungen ab. In Abb. 3.1 sind zwei mögliche Schichtfolgen gezeigt, bei denen bereits zwei Atomsorten vorkommen. Hier ist lediglich die oberste Schicht um 60° gedreht, wie in der rechten Bildhälfte erkennbar. Die Schichtfolgen entsprechen der

3. EIGENSCHAFTEN UND DARSTELLUNG VON SILICIUMCARBID

kubischen bzw. hexagonal dichtesten Kugelpackung. Bei kovalenten bzw. kovalent-ionischen Strukturen bezeichnet man diese auch als Zinblende-Struktur (kubisch) und Wurtzit-Struktur (hexagonal). Im SiC ist ein Atom vom jeweils anderen tetraedrisch umgeben, wobei diese Tetraeder wiederum über Ecken verknüpft sind. Das heißt, an jeder Ecke "besitzen" zwei Tetraeder nur ein gemeinsames Atom.

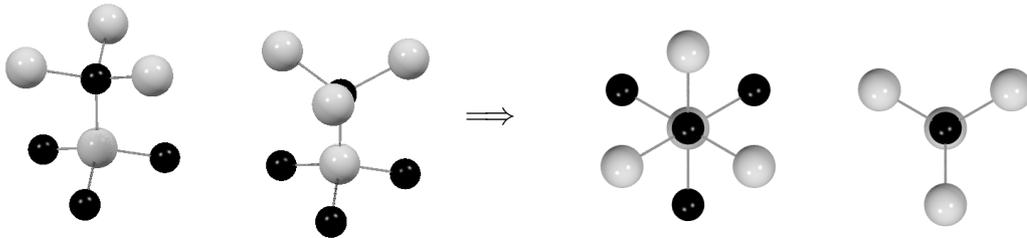


Abb. 3.1: Seitliche (links) bzw. Draufsicht (rechts) der symmetrischen und anti-symmetrischen Anordnung von Atomen in den dichtesten Kugelpackungen (links jeweils kubisch, rechts hexagonal)

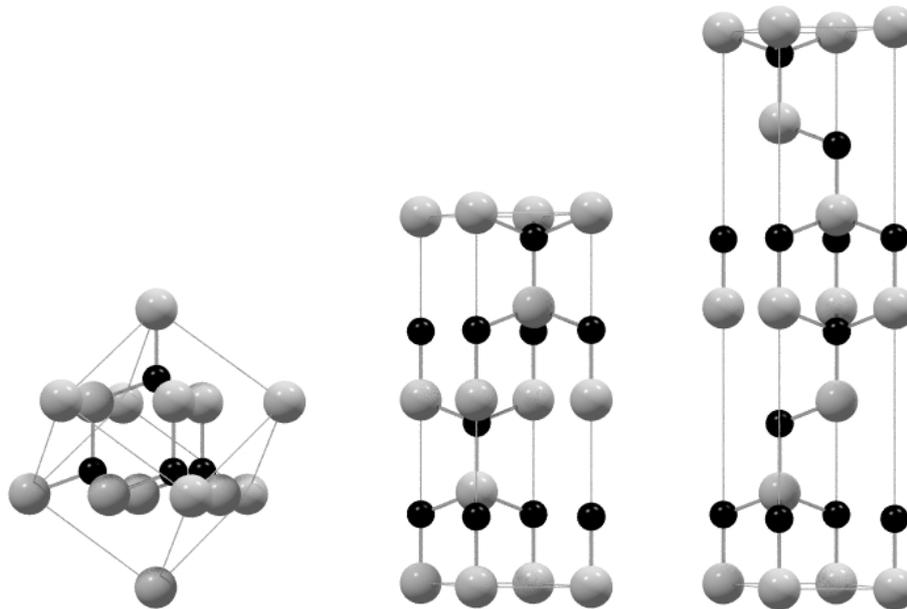


Abb. 3.2: Einheitszellen der Polytype 3C, 4H und 6H

In Abb. 3.2 sind die Einheitszellen für die wichtigsten Polytype dargestellt. Da sich beliebig viele Schichtfolgen der dichtesten Kugelpackungen finden lassen, ist die

Anzahl der Polytype beim SiC größer als 200. Zur besseren Veranschaulichung wurde die 3C-Einheitszelle mit der $\langle 111 \rangle$ -Richtung vertikal gezeichnet. Die Abstände zwischen den Schichten betragen in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung 0.63 \AA ($\equiv 0.063 \text{ nm}$) bzw. 1.89 \AA ($\equiv 0.189 \text{ nm}$) und unterscheiden sich nur gering zwischen den verschiedenen Polytypen. Die "Hexagonalität" ist beim 2H maximal, hier treten noch keine kubischen Symmetrien der Gitterplätze auf, und nimmt mit größer werdender Stapelfolge ab. Im 4H-SiC ist die eine Hälfte der Gitterplätze von kubischer und die andere Hälfte von hexagonaler Symmetrie. Beim 6H-SiC beträgt das Verhältnis kubisch zu hexagonal 2:1.

Deutlich wird für alle Modifikationen, daß die $\{0001\}$ bzw. $\{111\}$ -Flächen nicht äquivalent sind. Die eine Fläche ist von Siliciumatomen begrenzt, die andere hingegen von Kohlenstoff terminiert. Sowohl im kubischen die $[111]$ -Richtungen als auch im hexagonalen Kristallsystem die $\langle 0001 \rangle$ -Richtung sind polar. Diese Anisotropie läßt sich in einer Reihe von Eigenschaften nachweisen, wie z.B. dem Ätzverhalten. Wie später noch zu sehen sein wird, bestimmt die Polarität der Keimfläche auch stark den bei der Kristallzuchtung entstehenden Polytyp. Im weiteren soll die Si-terminierte Fläche auch mit (0001) und die C-terminierte Fläche mit $(000\bar{1})$ bezeichnet werden.

Die Anisotropie wird auch in der richtungsabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit deutlich. Eine SiC-Kugel von 3.5 mm Durchmesser wurde von Christiansen et al. epitaktischem Wachstum bei $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h unterzogen [18]. Entsprechend der 6-zähligen Symmetrie wurden sichtbare "Bänder" entlang der $[1\bar{1}0x]$ -Richtungen gefunden. Aus rasterelektronenmikroskopischen Bildern konnte geschlußfolgert werden, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ über $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ nach $\langle 0001 \rangle$ abnimmt.

Auf die Darstellung von Defekten wird in diesem Zusammenhang verzichtet, da sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinen Schwerpunkt darstellen.

3.3 Herstellungsmethoden

Die Produktion von polykristallinem Siliciumcarbid ist, wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, ein seit langem bekannter und in großem Umfang betriebener Prozeß. Die enge Verbindung der Namen Acheson mit der Erzeugung von Roh-SiC sowie Lely mit der Herstellung von Einkristallen soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden, da die Grundprinzipien beider Verfahren auch heute von großer Bedeutung sind. Für die Herstellung von SiC-Einkristallen überwiegen heute Methoden der Gasphasenzüchtung. Andere Verfahren, wie die Abscheidung von pyrolytischem SiC oder die Herstellung durch Erhitzung von Reisschalen, sollen hier nur erwähnt werden.

3. EIGENSCHAFTEN UND DARSTELLUNG VON SILICIUMCARBID

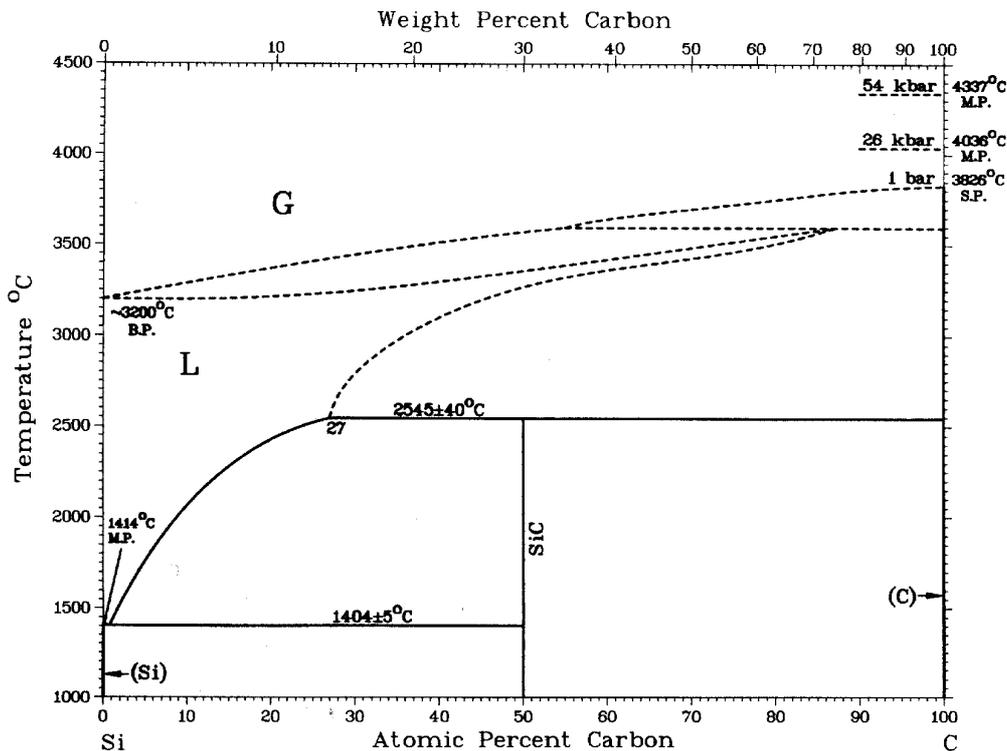


Abb. 3.3: T-x-Projektion des Phasendiagramms nach [19]

Ein Blick auf die T-x-Projektion eines Si-C-Phasendiagrammes in Abb. 3.3 verdeutlicht, warum Methoden zur Kristallzüchtung aus der Schmelze nahezu unmöglich erscheinen. Eine flüssige SiC-Phase wird erst bei einem Druck oberhalb 10^{10} Pa und Temperaturen größer als 3200 °C erwartet, was die Züchtung aus der Schmelze ökonomisch gesehen äußerst fragwürdig macht [20]. An dieser Stelle sei noch darauf verwiesen, daß z.B. bei der Angabe der peritektischen Temperatur oder auch der maximalen Löslichkeit von Kohlenstoff in Silicium in der Literatur große Diskrepanzen existieren und das abgebildete Phasendiagramm (s. Abb. 3.3) die Bedingungen nur schematisch wiedergibt. Für die Kristallzüchtung durch Sublimation ist die Aussagekraft der T-x-Projektion stark eingeschränkt. Von entscheidender Bedeutung ist außerdem, ob entweder im System SiC-C oder SiC-Si gearbeitet wird.

3.3.1 Das Acheson-Verfahren

Als Rohstoffe für die SiC-Herstellung dienen hauptsächlich sogenannter Quarzsand (Quarz im engeren Sinn dient zur Bezeichnung der kristallinen SiO_2 -Phasen), Pe-

trolkoks, Sägespäne, Kochsalz, Stabilisierungszusätze und Rücklaufmaterial (bereits eingesetztes SiC). Als Modifizierungszusatz zur Verbesserung der Härte, Zähigkeit und anderer Eigenschaften hat sich Al_2O_3 bewährt. Das Sand-Kohlenstoff-Gemisch bildet zusammen mit einem stromdurchflossenen Graphitkern einen Ofen, der aus einer Schüttung von bis zu 400 t besteht und bis zu 20 m lang sein kann. Der Ofen wird auf eine Temperatur von ca. 2500 °C erhitzt, um die Reaktion einzuleiten. Nach Prozeßende (Dauer ca. 40 h) bildet das SiC einen zylindrischen Hohlkörper von bis zu 2 m Durchmesser, dabei ist der Hohlraum ca. 1 m im Durchmesser. In diesem Hohlraum befinden sich die Reste der Graphit-Heizelektrode sowie eine Graphitierungsschicht. Außerhalb des reagierten SiC verbleibt eine große Menge an unreaktiertem Schüttgut, das als thermische Isolation dient und bei weiteren Prozessen wiederverwendet werden kann.

Der Acheson-Prozeß erfolgt oberhalb 2000 °C nach der Bruttoreaktionsgleichung:



Diese stark endotherme Reaktion ($\Delta H = 528 \text{ kJ/mol}$) verläuft über eine Reihe von Teilreaktionen, die in [21] beschrieben sind.

Durch eine neuere Technologie kann die enorme beim Acheson-Prozeß freiwerdende Gasmenge fast vollständig aufgefangen werden, wodurch die Umweltbelastung deutlich sinkt [22]. Unterhalb des Ofenbodens wird ein mit porösem Material gefülltes Bett installiert und gleichzeitig der Ofen mit einer Plastikfolie abgedeckt. Mit Hilfe von Ventilatoren wird dann das gesamte Ofengas abgezogen.

Das entstehende SiC hat eine kolumnare Struktur und das mikro- bis polykristalline Material setzt sich größtenteils aus den Polytypen 3C und 6H zusammen. Durch das auftretende Temperaturfeld nehmen der SiC-Gehalt sowie die Korngröße von innen nach außen ab. In besonderen Fällen entstehen während des Prozesses Hohlräume, sogenannte Drusen, aus, in denen plättchenförmige Kristalle bis zu einigen cm^2 gewachsen sind. Diese hexagonalen Kristalle zeigen oft eine kristallographisch sehr gut ausgebildete (0001)-Fläche und nur selten gute C-terminierte Flächen.

Für die Herstellung eines Materials mit definierten Eigenschaften ist beim Siliciumcarbid die Kontrolle des Polytyps notwendig. So unterscheiden sich Eigenschaften wie z.B. Härte oder Spaltbarkeit, die wichtige Parameter für ein Schleifmittel darstellen, stark. Die Polytypverteilung ist im Acheson-Ofen ortsabhängig. Eine relativ umfassende Darstellung zum Siliciumcarbid als sog. Feuerfest-Material erfolgte in [16], wo u.a der Zusammenhang zwischen Aluminiumgehalt und Polytyp untersucht wurde.

3.3.2 Einkristallzüchtung aus der Gasphase

Die gezielte Einkristallzüchtung sollte ab Anfang der 50er Jahre mehrere Probleme lösen und somit eine breite wirtschaftliche Anwendung ermöglichen:

- höhere Reinheit, um die kontrollierte Dotierung auch bei geringen Konzentration zu erreichen
- gezielte Einstellung des Leitungstyps sowie der Dotierungskonzentration (Entwicklung der Verfahren zur Dotierung, z.B. während der Züchtung oder Implantation)
- Kristalle mit definierter geometrischer Form (Scheiben gegenüber hexagonalen Lely-Plättchen bevorzugt)
- Polytypen-Reinheit, wichtig für die Homogenität der elektronischen Eigenschaften

3.3.2.1 Sublimation nach Lely

Die unter dieser Motivation von Lely 1955 publizierte Methode zeigt deutliche Parallelen zum Acheson-Prozeß [23]. Ausgegangen wurde von der Erkenntnis, daß SiC über die Gasphase entsteht und hohe Temperaturen notwendig sind. Dementsprechend wurde auf die Synthese während der Züchtung verzichtet und als Ausgangsmaterial polykristallines SiC eingesetzt. Die konzentrische Anordnung blieb jedoch bestehen, wie in Abb. 3.4 zu sehen ist.

Der Graphittiegel (2), in dem sich das Ausgangsmaterial befand, wurde durch den Heizkörper (4), ein geschlitztes Graphitrohr, erwärmt. Innerhalb des polykristallinen SiC-Schüttgutes (1) existierte ein Hohlraum, der bei Lely ungefähr einen Durchmesser von 25 mm hatte. Dieser Hohlraum wurde durch das Platzieren entsprechender SiC-Stücke realisiert und zeigt gleichfalls die Analogie zum Acheson-Verfahren, bei dem in Hohlräumen Kristalle entstehen. Durch die Öffnung (8) wurde die Temperatur über ein Pyrometer gemessen. Die Eingänge (9) und (10) dienten zur Zuführung von Inertgasen sowie gasförmigen Dotierstoffen. Die Isolationskörper (5) bestanden aus mit Gasruß gefüllten Graphitkörpern. An den Graphitgittern (7) konnte sublimierendes SiC aufgefangen werden.

Die Experimente erfolgten typischerweise bei einem Druck von ca. 10^5 Pa. Als Gase dienten H_2 , Ar oder auch CO. Bei Züchtungstemperaturen um $2500^\circ C$ wuchsen dann im Innenraum oder/und an der Graphitwand die sogenannten Lely-Platelets. Diese Plättchen entstanden durch spontane Kristallisation an den erwähnten Teilen

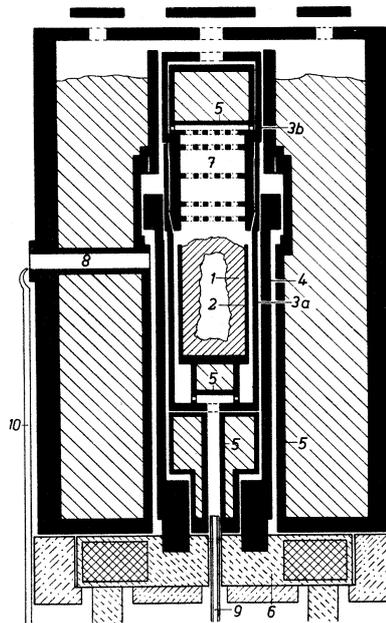


Abb. 3.4: Widerstandsbeheizte Anordnung zur Züchtung von SiC nach [23]

der Anordnung und erreichten eine Größe von bis zu $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Die Dicke betrug bis zu einigen mm, wobei meist eine größere, kristallographisch nahezu störungsfreie Fläche ausgebildet wurde, die in der Mehrzahl der (0001)-Fläche zuzuordnen war. Die gegenüberliegende Fläche war dagegen oftmals gestuft. Die einzelnen Plättchen waren zumeist polytyprein, es wurden jedoch auch mehrere Polytype innerhalb eines Züchtungsversuchs vorgefunden, hauptsächlich 6H, 4H, 3C, 15R und 33R.

In diesen ersten Züchtungsexperimenten wurden bereits p-n Übergänge erzeugt. Durch Beimengung von AlCl_3 zu Argon konnte eine bläuliche Färbung erzielt werden, die bei Ablösung durch N_2 in grün überging. Die Grenze vom p-Leitungstyp zur n-Leitung erwies sich als sehr scharf.

Drei der oben genannten Probleme (s. Abschnitt 3.3.2) wurden somit erfolgreich angegangen, aber die geometrische Form, meist hexagonale Plättchen von bis zu einigen Millimetern Dicke, blieb für die wirtschaftliche Nutzung unzureichend. Immerhin stellte sich später heraus, daß die Kristalle eine geringere Defektdichte aufwiesen als jene nach der modifizierten Variante hergestellten. Außerdem muß kritisch angemerkt werden, daß man zwar polytypreine Kristalle erhalten hatte, die Einstellung des Polytyps jedoch nur unzureichend gelang. Mehrere der Züchtungsparameter wie Temperatur, Druck, Dotierung, oder auch das Quellmaterial beeinflussen den Polytyp deutlich.

3. EIGENSCHAFTEN UND DARSTELLUNG VON SILICIUMCARBID

Diese Arbeiten wurden von Knippenberg fortgeführt und seine umfangreichen Untersuchungen in [24] publiziert. Eine wesentliche Modifikation bestand darin, daß der Züchtungsraum nun aus zuvor gesintertem SiC bestand. Zu diesem Zweck wurden SiC-Körner von 1 mm Größe bei einer Temperatur von 2300 °C erhitzt. Das Material war so angeordnet, daß ein Zylinder entstand. Bei der nachfolgenden Züchtung wuchsen die Kristalle dann an dessen Innenwand. Durch diese Maßnahmen wurde nicht nur die Reproduzierbarkeit erhöht (Verbesserung des Temperaturfeldes etc.), sondern auch die Größe der Platelets erhöht. Es entstanden planparallele, hexagonale Kristalle mit bis zu 15 mm Durchmesser und 0.01 bis 2 mm Dicke.

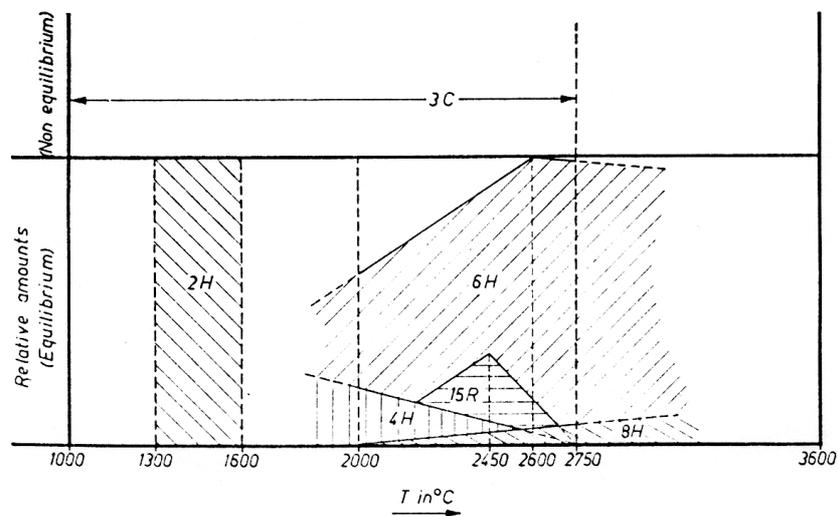


Abb. 3.5: Polytypenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur nach [24]

Weitere wichtige Resultate ergaben sich aus den Untersuchungen der Polytypenbildung. Bis dahin gab es lediglich die Erkenntnis, daß die Polytype 4H, 6H und 15R bei Zugabe von Aluminium (Al-Gehalt 0 bis 0.25 %) ihre Auftretswahrscheinlichkeit unterschiedlich ändern [25]. Im Gegensatz dazu fand Knippenberg einen Zusammenhang zur Züchtungstemperatur. Die kubische Modifikation, zu diesem Zeitpunkt fälschlicherweise als Tieftemperaturmodifikation bezeichnet, konnte auch bei über 1000 °C nachgewiesen werden. Kristalltemperaturen oberhalb von 2000 °C führten dann zu einer Phasenumwandlung von kubisch zu hexagonal, wobei die Geschwindigkeit durch Oberflächendifusionsprozesse bestimmt war. Daraus und aus weiteren Beobachtungen wurde geschlußfolgert, daß 3C-SiC die metastabile Modifikation verkörpert. In Abb. 3.5 ist die Beziehung zwischen der Kristallstruktur und der Temperatur dargestellt. Demzufolge ist bei den verwendeten Züchtungstemperaturen im wesentlichen

mit der Modifikation 6H zu rechnen. Heute ist hingegen bekannt, daß eine Reihe von weiteren Faktoren die Ausbildung von Polytypen beeinflussen.

Für Grundlagenuntersuchungen war es notwendig geworden, reine Kristalle herzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Heizart auf induktiv geändert. Die Vorteile waren die verringerte Masse und Volumen an notwendigem Graphit für Tiegel und Isolation [26]. Außerdem wurden die Reinigung stark vereinfacht sowie Quellen für Verunreinigungen minimiert. Für undotierte Kristalle wurden Graphittiegel verwendet, die mit einer Schicht aus pyrolytischem Graphit versehen waren. Die erhaltenen Kristalle waren stark kompensiert mit Konzentrationen an freien Elektronen von weniger als 10^{15} cm^{-3} bei Raumtemperatur. Selbst in den mit Stickstoff dotierten Kristallen ($c_N \approx 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) überstieg die Akzeptorkonzentration nicht einige 10^{16} cm^{-3} . Zusammenfassend wurde jedoch konstatiert, daß trotz der chemischen Reinheit die kristallographische Perfektion nicht ausreichend war. Strukturelle Baufehler wie Koaleszenz von Polytypen, Korngrenzen parallel zur c-Achse, Lamellenwachstum u.ä. wurden als der Züchtungsmethode inhärent eingestuft.

Die extremen Züchtungsbedingungen geben immer wieder Anlaß zur Suche nach alternativen Verfahren. Will man z.B. die Züchtungstemperatur senken, erkennt man aus dem Phasendiagramm (s. Abb. 3.3), daß die Lösungskristallisation prinzipiell möglich ist. In neuerer Zeit gewinnt dieses Verfahren wieder an Bedeutung, da man nachweisen konnte, daß ein Teil der micropipes durch Flüssigphasenepitaxie geschlossen wird. Kritisch anzumerken ist hierbei, daß bei der Kristallzüchtung aus Schmelzlösungen der Einbau des Lösungsmittels meist nicht zu verhindern ist. Nach dem heutigen Erkenntnisstand gibt es jedoch noch keine Alternative zur Sublimationszüchtung. Da auf die Lösungskristallisation hier nicht weiter eingegangen werden kann, wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [27, 28].

3.3.2.2 Das modifizierte Lely-Verfahren

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, ließ sich die von Lely eingeführte Methode zur Herstellung von Einkristallen auf das Acheson-Verfahren zurückführen. Ein entscheidender Nachteil, der nach wie vor bestand, war jedoch die Zufälligkeit der Kristallform und außerdem die Polytypauswahl und -stabilität. Da die Kristallisation auf Graphit erfolgte, führte das Fehlen einer Gitterinformation zur spontanen Nukleation mehrerer Keime gleichzeitig. Demnach mußte ein Keimkristall verwendet werden. Diese Notwendigkeit hatte zur Folge, daß die Kristallisation auch räumlich kontrolliert werden mußte. Dieser Ansatz wurde erstmals 1978 publiziert und wird bis heute mit dem Namen modifiziertes Lely-Verfahren (MLM, engl.: modified Lely method) bezeichnet [29]. Bei der vorgestellten Variante entstehen nun nicht mehr

3. EIGENSCHAFTEN UND DARSTELLUNG VON SILICIUMCARBID

radial angeordnete Kristallplättchen, sondern wächst ein einzelner Kristall auf der Symmetrieachse der Anordnung.

Um das Quellmaterial vom wachsenden Kristall räumlich zu trennen, wurde zu- meist ein Rohr eingefügt, vorzugsweise auch aus porösem Graphit. Von Potter et al. wird erstmals die induktive Heizform in Zusammenhang mit der SiC-Züchtung er- wähnt, während bis dahin die Widerstandsheizung dominierte [30]. Die Verwendung der induktiven Heizung hat im wesentlichen Auswirkungen auf die geometrische Aus- führung der Züchtungsanlage und damit gekoppelt auf das Temperaturfeld (s. Abb. 3.6). Weitere Vorteile sind die einfachere Heizergeometrie (vgl. [31]), eine deutliche Senkung des Energiebedarfs und die Erhöhung der Standzeit verschiedener Teile der Apparatur.

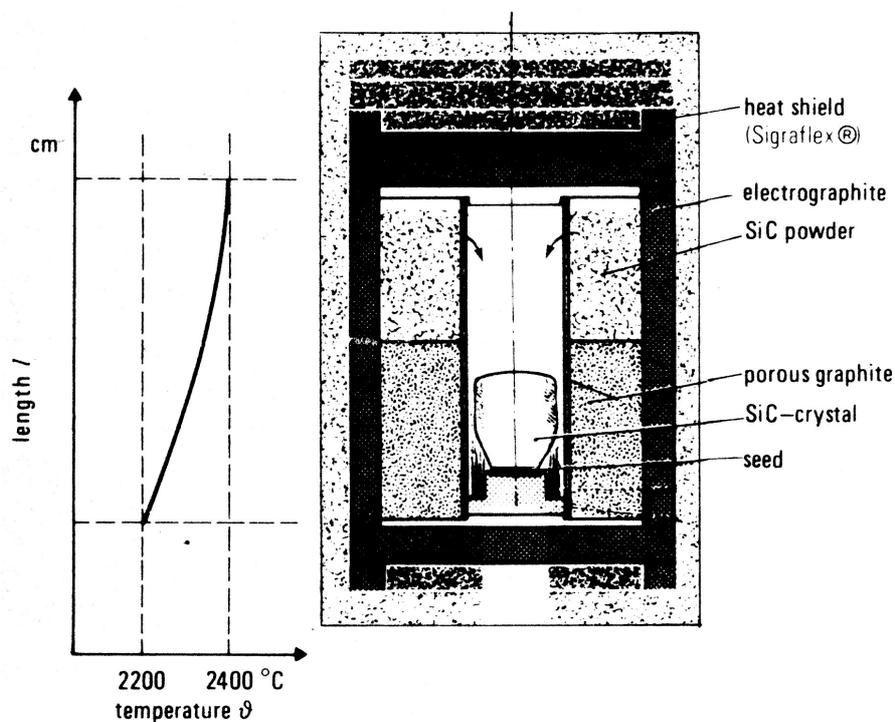


Abb. 3.6: Modifiziertes Lely-Verfahren nach Ziegler [32]

Die in Abb. 3.6 nicht enthaltene Spule zur Erzeugung des Wechselfeldes wird in der Literatur oftmals fälschlich als Hochfrequenz-Spule bezeichnet, auch wenn die von Ziegler et al. verwendeten 4 kHz zumindest im technischen Sinn als Niederfrequenz einzustufen sind. Eine weitere Besonderheit besteht in der Anordnung des Keimes im unteren Teil des Züchtungsgefäßes. Dadurch wurde die thermodynamische Stabilität des Systems erhöht (Temperaturgefälle in Richtung der Schwerkraft), aber es wurde

wiederholt von das Kristallwachstum negativ beeinflussenden Partikeln berichtet. Es wurde angenommen, daß die Partikel Teile der Graphitaufbauten waren, die auf die Kristalloberfläche fielen.

Für die Demonstration von blauen Leuchtdioden wurden mit Aluminium dotierte Kristalle gezüchtet. Da normalerweise undotierte SiC-Pulver, geliefert durch Fa. *ESK Kempten GmbH*, eingesetzt wurden, mußte für das Erreichen einer p-Typ Leitfähigkeit zusätzlich Al-dotiertes Pulver desselben Herstellers zugesetzt werden. Mit SiC-Pulver, das ca. 0.3 Masse-% Aluminium enthielt, wurden Nettoakzeptorkonzentrationen von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erzielt. Gleichzeitig sank die Transparenz der Kristalle deutlich.

Um eine Kristallisation eines nicht erwünschten Polytyps bei tiefen Temperaturen zu verhindern, wurde während der Aufheizphase mit einem Argondruck von 1 atm ($\equiv 1013 \text{ hPa}$) gearbeitet. Mit Erreichen der Züchtungstemperatur von $T_{Keim} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde dann der Druck auf 2 mbar ($\equiv 2 \text{ hPa}$) abgesenkt, um die Kristallisation zu initiieren. Die Wahl des Druckes ist auf Dampfdruckkurven gemäß [24] zurückzuführen, wonach der Gesamtdruck im System SiC-C ca. 1 mbar ($\equiv 1 \text{ hPa}$) beträgt. Gleichzeitig konnten die auftretenden Verluste über Gaslecks reduziert werden.

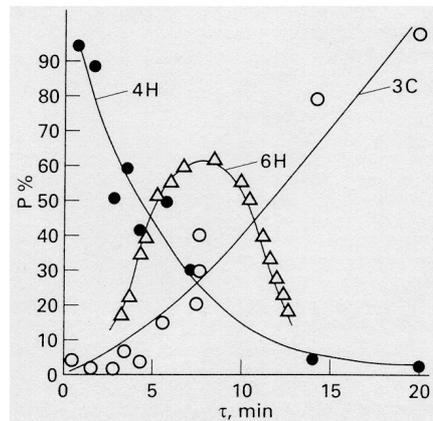


Abb. 3.7: Abhängigkeit der Polytyphäufigkeit (Flächenhäufigkeit) von der Zeitkonstante des Abpumpzyklus nach [33]

Typische Versuchsbedingungen wurden mit $T_{Quelle} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Keim} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem axialen Temperaturgefälle von 10 K/cm bis 25 K/cm angegeben, womit Wachstumsgeschwindigkeiten bis zu 4 mm/h erzielt wurden. Die Kristalle hatten einen nutzbaren Durchmesser von 14 bis 20 mm und waren immer von polykristallinem Material umgeben, wobei die Kristalle zu 85 % den 6H-Polytyp aufwiesen. Die Länge betrug nach 8 h Prozeßdauer bis zu 24 mm. An axialen Kristallschnitten wurde

festgestellt, daß eine große Anzahl von Poren existiert, die an ihren Ende sogenannte Blasen aufweisen. Als Ursache wurde der Keim (Acheson-Material) angegeben, der eine Reihe von Oberflächendefekten bis hin zu kleinen Löchern aufwies. Im Verlauf der Züchtung wurden diese zwar teilweise überwachsen, jedoch bewegen sich Hohlräume durch den Kristall aufgrund von Temperaturgradienten. Zur Lösung dieser Probleme wurde die Verwendung von defektarmen Keimen und der Wachstumsstart bei kleinen Temperaturgradienten vorgeschlagen.

Nach Tairov et al. hat die Wahl der Abpumpgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß auf die Entstehung eines bestimmten Polytyps [34]. In Abhängigkeit von der Abpumprate wurde eine Häufigkeitsverteilung von Polytypen publiziert, die in Abb. 3.7 gezeigt ist. Die Abpumpgeschwindigkeit wurde durch einen exponentiellen Abfall mit der Zeitkonstante τ beschrieben.

Das modifizierte Lely-Verfahren bildet folglich eine Ausgangsbasis, um die in Abschnitt 3.3.2 aufgelisteten Anforderungen zu erfüllen. Die meist zylindrischen Einkristalle können mit guter chemischer Reinheit gezüchtet werden und die Dotierung erfolgt zumeist über die Gasphase. Im folgenden sollen Probleme dieser Züchtungsvariante aufgezeigt und die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Anordnung kurz skizziert werden.

Kapitel 4

Besonderheiten des modifizierten Lely-Verfahrens

Vorbemerkung: Eine Darstellung der geometrischen Parameter ist nur eingeschränkt möglich, da die Untersuchungen in enger Zusammenarbeit mit der Industrie durchgeführt wurden und diese Daten daher vertraulich sind. Dies gilt ebenfalls für den technologischen Ablauf des Züchtungsprozesses.

4.1 Versuchsaufbau

Grundsätzlich werden eine Quelle aus SiC (Pulver, Polykristalle oder Einkristalle) sowie der SiC-Keim in einem Züchtungsgefäß angeordnet. Der gesamte Aufbau wird bei Verwendung eines Inertgases auf die gewünschte Temperatur erhitzt und im sich einstellenden Temperaturfeld findet dann der Stofftransport statt. Einige der vorhandenen Freiheitsgrade sind: Material und Geometrie des Tiegels, die absolute Temperatur, das Temperaturfeld, der Systemdruck und die Zusammensetzung der Quelle. Die Entkopplung dieser Einflußgrößen stellt ein Problem dar, das bis heute nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte.

Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit einer induktiv beheizten Anordnung gearbeitet. Ein weiterer Vorteil neben den zuvor beschriebenen (s. Abschnitt 3.3.2.2) ist dabei die Möglichkeit, die Induktionsspule außerhalb der eigentlichen Züchtungskammer anzuordnen. Da die Spule in der Regel hohl ausgeführt ist, um Kühlwasser durchzuleiten, entfallen z.B. aufwendige Wasserdurchführungen und -dichtungen im Vakuumbereich. In Abb. 4.1 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Die Züchtungskammer (4), die Quellmaterial (6) und Keim bzw. den wachsenden Kristall (5) enthält, ist von Isolationsmaterial (3) umgeben,

4. BESONDERHEITEN DES MODIFIZIERTEN LELY-VERFAHRENS

das aus Graphit hoher Porösität besteht. Der Züchtungsaufbau befindet sich innerhalb eines wassergekühlten Vakuumgefäßes (2). An der Ober- und Unterseite sind definierte Meßstellen (7) für die pyrometrische Temperaturkontrolle. In vorgenannter Abbildung dient der Graphittiegel (4) gleichzeitig als Heizer, eine Trennung von Heizer und Tiegel ist jedoch grundsätzlich möglich.

Wie im Abschnitt 3.3 bereits gezeigt wurde, sind für eine wirtschaftliche Kristallzüchtung Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium notwendig. Aufgrund der hohen Reaktivität von flüssigem als auch von gasförmigen Silicium ist die Materialauswahl für den Versuchsaufbau beschränkt. Geht man für die Sublimationszüchtung von Temperaturen $> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus, wird die Materialpalette zusätzlich eingeschränkt. Aus diesen Gründen ist heute Kohlenstoff unterschiedlicher Herstellungsformen das am häufigsten verwendete Material. In erster Linie kommen Feinkorngraphite in Frage, die großtechnisch in hoher Reinheit und mit guter elektrischer Leitfähigkeit hergestellt werden. Dabei ist es als Vorteil zu werten, daß Siliciumcarbid Kohlenstoff enthält und Fremdphaseneinschlüsse über Tiegelmateriale fast ausgeschlossen sind. Weiterhin muß die Porösität von Graphit erwähnt werden, die auch bei hochdichten Sorten herstellungsbedingt nicht wesentlich unter 10 % absinkt.

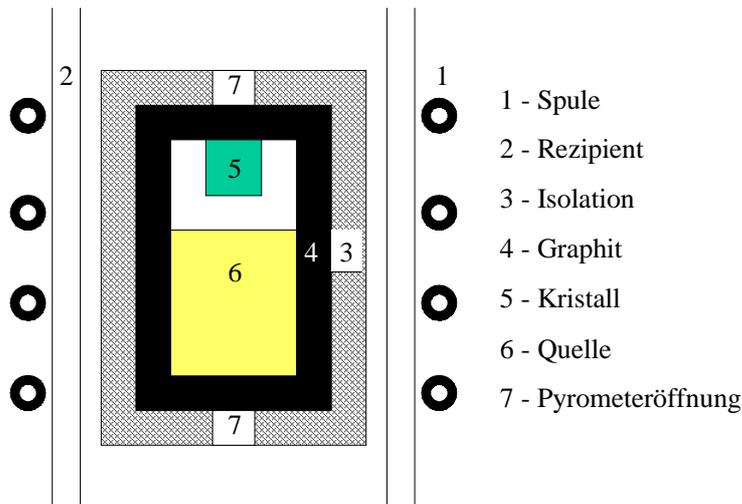


Abb. 4.1: Anordnung zur Sublimationszüchtung von SiC-Einkristallen (schematisch)

Als Isolationsmaterial wird häufig ebenfalls Kohlenstoff verwendet. Für die Erzielung guter Wärmedämmeigenschaften werden Graphitfasern geringer Dimension (\varnothing wenige μm) verwendet. Diese Fasern werden dann zu einem Körper zusammengefügt, der eine sehr hohe Porösität (bis zu 50 %) besitzt. Der resultierende Wärmestrom ist so gering, daß Temperaturunterschiede bis zu 1000 K/cm gemessen werden.

Um den Abtransport der Wärme zu gewährleisten, wird die Züchtungsanordnung in einem wassergekühlten Rezipienten untergebracht. Als Material hoher Temperaturwechselbeständigkeit eignet sich SiO_2 -Glas.

Als nahezu einzige Alternative zu Graphittiegeln wird in der Literatur Tantal diskutiert [35–37]. Wesentliche Vorteile sind einerseits die Dichteit und andererseits die Fähigkeit, Kohlenstoff aufzunehmen. Wird Tantal in Anwesenheit von Graphit erhitzt, so entsteht Tantalcarbid TaC. Die Umwandlung dickwandiger Ta-Körper, z.B. Rohre, ist durch Diffusion begrenzt, da sich sehr schnell eine oberflächliche TaC-Schicht bildet, die eine Reaktion des weiter innen liegenden Ta mit C verlangsamt. Die Folge ist, daß noch über mehrere Stunden Kohlenstoff aus dem System entfernt wird und somit eine Graphitierung sowohl der Quelle als auch des Keimes verhindert werden kann. Während die Züchtung im Graphitgefäß im System SiC-C abläuft, können sich die thermodynamischen Bedingungen bei Verwendung von Ta bzw. TaC nach SiC-Si verschieben. Somit läßt sich durch die Wahl des Tiegelmaterials die Zusammensetzung der Gasphase verändern.

Zur aktiven Beeinflussung des Temperaturfeldes während der Züchtung kann eine Relativbewegung von Spule und Züchtungsgefäß erfolgen. Dadurch wird die Wärmequellendichte (s. Abschnitt 4.2) im Heizelement geändert und somit auch die Temperaturverteilung in Züchtungsraum.

Die sehr hohen Temperaturen sowie die Reaktionsfreudigkeit von Silicium erschweren den meßtechnischen Zugang zu züchtungsrelevanten Größen. Zur Temperaturmessung wurde deshalb auf Pyrometer zurückgegriffen. Damit kann die Temperatur z.B. am Boden der Anordnung oder in der Nähe des Kristalls gemessen und als Regelgröße verwendet werden. Da diese Pyrometer meist außerhalb des Rezipienten angebracht sind, wird als Meßmodus das Zweifarbprinzip angewendet. Dabei wird das eintreffende Licht bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen ausgewertet, um dann daraus das Verhältnis der entsprechenden Intensitäten zu bilden. Die Temperatur kann unter der Annahme einer konstanten Emissivität der Strahlungsquelle bei diesen beiden Wellenlängen ermittelt werden. Somit kann eine Intensitätsschwächung durch z.B. das Beschlagen von Fenstern (Kondensation von Verunreinigungen) eliminiert werden. Alle Angaben, die in der Literatur zu Züchtungstemperaturen gemacht werden, sind aus o.g. Gründen oftmals lediglich Meßgrößen und sagen nur bedingt etwas über die Verhältnisse im Züchtungsraum aus.

Der Rezipient ist mit einem Drucksystem verbunden, das ein Evakuieren, die Verwendung von Inertgasen sowie die Einleitung von Dotiergasen während der Züchtung ermöglichen soll.

4.1.1 Korngröße des Quellmaterials

In Abschnitt 2.1 wurde erwähnt, daß die geometrische Form des zu verdampfenden Materials einen großen Einfluß auf die Verdampfungsgeschwindigkeit ausüben kann. Die Krümmung der Oberfläche wird durch die Auswahl der Korngröße bestimmt. Tatsächlich ergeben sich beim SiC-Quellmaterial auch in Abhängigkeit vom Polytyp unterschiedliche Partialdrücke der Spezies. So findet man bei 3C-SiC eine geringere Sublimationsenthalpie und einen höheren Anteil von C-tragenden Spezies in der Gasphase als bei anderen Polytypen [24, 38]. Betrachtet man nur einen Polytyp, so erhöht sich das Si/C-Verhältnis mit abnehmender Korngröße (s. Abb. 4.2). Dieser Effekt wird von Tairov et al. auf die erhöhte Oberflächenenergie zurückgeführt, da durch die längere Bearbeitungszeit (Zerkleinern von grobkristallinem Material) die Defektdichte an der Oberfläche steigt [33]. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung des Gesamtdruckes über dem Quellmaterial festgestellt. Dies ist insofern zu erwarten, als die Oberflächenenergie aufgrund nicht abgesättigter Bindungen zunimmt.

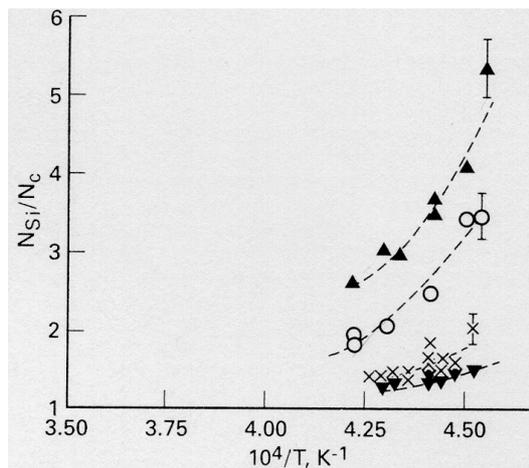


Abb. 4.2: Temperaturabhängigkeit des Si/C-Verhältnisses für unterschiedl. Korngrößen des Quellmaterials (▲ 0.065-0.2 mm, ○ 0.2-1 mm, × 1-2 mm, ▼ 2-3 mm) [33]

Die Verwendung einer grobkörnigen bis einkristallinen Quelle ermöglicht das Wachstum von SiC unter einer Gasphasenzusammensetzung mit geringerem Si-Überschuß. In Abhängigkeit vom konkreten Temperaturfeld tritt im SiC-C-System häufig der Fall ein, daß zusätzlich zur Graphitierung des Quellmaterials ein Stofftransport im Quellmaterial selbst existiert. Dieser Transport führt im Verlauf des Züchtungsprozesses zu einer starken Änderung der Kornstruktur. Es entsteht grobkri-

stallines SiC. Die obigen Betrachtungen sind nur eingeschränkt gültig, da sie zeitliche Änderungen nicht berücksichtigen.

Die Bestimmung des Verdampfungskoeffizienten α_{Verd} stellt eine Voraussetzung dar, um das Quellpulververhalten quantifizieren zu können. Für 1850 K ergibt sich im System SiC-C $\alpha_{Si} = 3.3 \cdot 10^{-2}$ [39]. Ein Vergleich von verschiedenen Resultaten zeigt, daß diese Ergebnisse stark von der verwendeten Methode (Effusion oder sog. Langmuir-Verdampfung) abhängig sind und sich um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden. Aus Langmuir-Experimenten ermittelten Behrens et al. einen Koeffizienten von $\approx 10^{-4}$ bei 2498 K, der mit der Versuchszeit auf $2.5 \cdot 10^{-5}$ abfiel [40]. Gleiches trifft für den Vergleich zwischen Pulver und Einkristall zu, was die Erkenntnisse von Tairov et al. bestätigt. Grundsätzlich sind Werte aus Langmuir-Experimenten kleiner, da der Si-Fluß wegen der Diffusion durch die Kohlenstoffschicht deutlich verringert wird.

4.1.2 Befestigung des Keimkristalls

Ein ernsthaftes Problem der Kristallzüchtung aus der Gasphase bei hohen Temperaturen ist die Befestigung des Keimes. Die für das Wachstum notwendige Überschreitung wird in der Regel durch das Aufprägen eines Temperaturgefälles von der Quelle zum Keim hin eingestellt. Das hat zur Folge, daß der Wärmefluß durch den Keim hindurch erfolgt und dieser selbst eine Temperaturdifferenz zwischen der Vorder- und Rückseite erfährt. Die Rückseite des Keims ist mit dem Tiegelmateriale assoziiert. Diese Verbindungsstelle soll im folgenden Keimhalter genannt werden. Im einfachsten Fall gibt es eine sog. mechanische Keimbefestigung, wobei ein bestimmtes, vom Keim verschiedenes Material direkt mit diesem in Kontakt steht.

Als alternative Methode zur mechanischen Keimfixierung werden Varianten diskutiert, die einen Formschluß zwischen Keim und dahinter befindlichem Material herstellen können. Ein einfaches Verfahren ist die Klebung mit Zucker. Erschwerend wirkt, daß während der Carbonisierungsphase von den Kohlenwasserstoffen sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff abgespalten werden, die unvollständig und inhomogen entweichen. Im Ergebnis entstehen dann oftmals Klebeschichten mit einer großen Anzahl von Hohlräumen.

Ein Vergleich von mechanischer Keimbefestigung und Klebung mit Zucker findet sich bei Chourou et al. [41]. Obwohl durch die mechanische Befestigung die Makrodefektdichte nahezu auf Null gesenkt wurde, erhöhte sich die Dichte an micropipes. Als Ursache dafür wurden mechanische Spannungen genannt. Um den Einfluß von Inhomogenitäten durch Klebung zu verringern, wurde eine um 150 K verminderte

Keimtemperatur verwendet. Um die ebenfalls sinkende Verdampfungsgeschwindigkeit zu kompensieren, mußte simultan der Druck von 20 (\equiv 26.6 hPa) auf 5 Torr (\equiv 6.66 hPa) gesenkt werden. Der Kristall wies zwar weiterhin eine Anzahl von Makrodefekten auf, aber deren Vordringen in Wachstumsrichtung deutlich reduziert war, was das Resultat des verminderten Temperaturgradienten ist.

Über die Existenz von Hohlräumen bei Verwendung geklebter SiC-Keime wurde ebenfalls durch Sanchez et al. berichtet [42, 43]. Es konnte nachgewiesen werden, daß in Gebieten mit fehlender Klebeschicht der Keimkristall in Richtung Keimhalter verdampft, um sich dort polykristallin abzuscheiden. Um diese Zersetzung zu verhindern, wurde eine dünne Graphitschicht auf die Keimrückseite aufgebracht und anschließend bei 2300 °C getempert. Da die Schicht nach einer Stunde noch stabil blieb, wird geschlußfolgert, daß die Rückseitenverdampfung effektiv durch eine Diffusionsbarriere verhindert werden kann. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Tuominen et al., die durch entsprechendes Tiegeldesign (Verringerung der T-Gradienten) bzw. durch Erhöhung des Inertgasdrucks die Rückseitenverdampfung nahezu vermieden [44].

Für die mechanische Keimbefestigung ist von großer Bedeutung, wie die Grenzfläche zwischen Keim und Keimhalter beschaffen ist. Aufgrund von Rauigkeit und anderen geometrischen Oberflächenfaktoren wird dieser Kontakt niemals ideal sein können. Die Folge ist, daß der Keim an einigen Stellen Kontakt zum Keimhalter hat und an anderen Stellen nicht. Es existieren Hohlräume, in denen im Temperaturgefälle der Keimkristall als Quelle wirkt und das verdampfende Material sich auf dem Keimhalter abscheidet. Das Keimhaltermaterial weist nicht die gleiche Strukturinformation auf wie das zu züchtende Material, d.h. es wird sich polykristallines Material abscheiden und/oder Material durch die poröse Unterlage diffundieren. Dieser Prozeß wird simultan zum Einkristallwachstum während der gesamten Züchtungsdauer ablaufen. Als Resultat finden sich Hohlräume im Kristall (s. Abb. 4.3). Diese Anpassungsprobleme steigen mit zunehmendem Kristalldurchmesser. Es sei noch angemerkt, daß in dem Fall, wenn der Keimkristall bereits ausgedehnte Hohlräume enthält, es unmöglich ist, diese während der Sublimationszüchtung zu schließen.

Die bei der SiC-Züchtung notwendigen hohen Temperaturen forcieren diese Probleme. Wiederholt wurde in der Literatur darüber berichtet, daß die Hohlräume große Teile des Kristalls zerstören können [45]. Charakteristisch für diese Makrodefekte, auch hollow pipes genannt ($> 10 \mu\text{m}$ Durchmesser), ist ein kristallographisch begrenztes Ende, sofern das hollow pipe im Kristall endet. Von oben lassen sich dann meist hexagonal geformte Gebiete erkennen, die mehrere 100 μm Durchmesser aufweisen können. Das Verhältnis von hollow-pipe-Länge zur Kristalllänge ist sowohl durch den Durchmesser des Hohlraumes als auch durch das aufgeprägte Tempera-

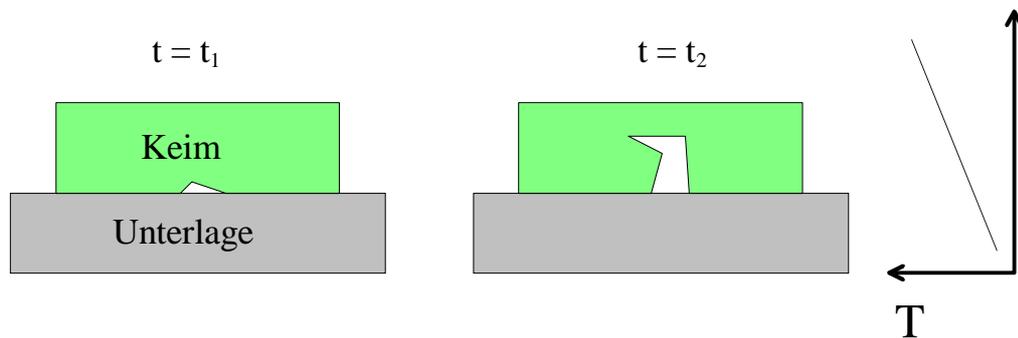


Abb. 4.3: Hohlraum zwischen poröser Unterlage und Keim in versch. Stadien des Züchtungsprozesses mit $t_1 < t_2$

turfeld bestimmt. Demzufolge sollte es durch Senkung des Temperaturgradienten im Keimkristall zu einer drastischen Reduzierung der Hohlraumlänge kommen, womit in der Praxis jedoch oftmals eine Verminderung des Temperaturgradienten im Wachstumsraum gekoppelt ist, was wiederum zu einer Senkung der Rate führt und damit unerwünscht ist.

Das Verfahren der Keimhalterung durch Klebung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit getestet, führte jedoch zu einer geringen Reproduzierbarkeit. Alle getesteten Substanzen, wie z.B. Zucker, bestehen jedoch aus Kohlenwasserstoffen, die beim Erhitzen gasförmige Elemente abgeben. Demzufolge war es nicht möglich, eine gleichmäßige und geschlossene Schicht zwischen Keimhalter und Keim zu erzielen. In einigen Fällen war die Haftung sogar so gering, daß der Keim während der Züchtung vom Keimhalter fiel. Aus diesem Grund wurde die mechanische Keimbefestigung bevorzugt.

4.2 Temperaturfeld

Da eine direkte Temperaturmessung bei der SiC-Züchtung aufgrund der hohen Temperaturen fast ausgeschlossen ist, wird meist auf (räumlich gesehen) indirekte Meßmethoden zurückgegriffen, von denen die Pyrometrie an erster Stelle steht. Die Verwendung von Graphittiegeln macht gleichzeitig den Einblick in den eigentlichen Züchtungsraum unmöglich. Der fehlende Zugang zum Züchtungsraum, die Reproduzierbarkeit von Pyrometern, und deren absolute Meßfehler machen es erforderlich, numerische Methoden für die Ermittlung der Temperaturfeldes einzusetzen. Da andere Meßgrößen ähnlichen Restriktionen unterliegen, stellt die numerische Simulation der Transportvorgänge in der Gasphase und des Kristallwachstums ein wichtiges Werk-

zeug für die Optimierung des Verfahrens und somit für defektärmere und größere Kristalle dar.

In erster Linie wird das Temperaturfeld durch die Art der Wärmequellenerzeugung sowie den geometrischen Aufbau bestimmt. Die induktive Heizung erfolgt über ein niederfrequentes Feld, das in geeignetem Material, z.B. Graphit, Ringströme erzeugt. In Abhängigkeit von der verwendeten Frequenz und der Wandstärke des Heizers erreicht man Eindringtiefen von mehreren Millimetern, die eine effektive Erzeugung von Wärmequellen ermöglichen. Die Eindringtiefe δ kennzeichnet den Abstand von der Oberfläche, bei dem der Strom auf $1/e$ des Oberflächenwertes abgeklungen ist. Entsprechend

$$\delta = \sqrt{\rho/\pi \cdot \mu_0 \cdot \mu_{rel} \cdot \omega} \quad (4.1)$$

(ρ - spez. elektr. Widerstand, μ_0 , μ_{rel} - Permeabilitätskonstante bzw. relative Permeabilität, ω - Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$, f - Frequenz des Wechselfeldes)

ergibt sich für Graphit ein Wert von ca. 8 mm bei Raumtemperatur. Das heißt, daß der Teil des Aufbaus, welcher zur Erzeugung der Wärmequellen dient (Heizer), nicht wesentlich dicker sein muß. Über die axiale Variation der Wanddicke des Heizers kann demnach bei konstanter Spulenposition die Wärmequellendichte beeinflusst werden.

Zur Berechnung der räumlichen Verteilung des Wechselfeldes wurde ein kommerzielles Programm der Fa. *Ansoft Corp.* verwendet, das elektromagnetische Fragestellungen lösen kann. Das Programm Maxwell 2D basiert auf der Lösung der Maxwell-Gleichungen nach der Finiten-Elemente-Methode. Wegen der Symmetrie der Züchtungsanordnung wurde die mathematische Formulierung auf eine axisymmetrische Aufgabe reduziert, was die Rechenzeit drastisch verringert. Durch die Relativbewegung von Spule und Züchtungsgefäß wird das Wärmequellenfeld zusätzlich beeinflusst. Es zeigte sich jedoch, daß ein Rückschluß aus der Quellendichteverteilung auf das resultierende Temperaturfeld nicht ohne weiteres möglich ist, da z.B. elektrisch inaktive Hohlräume stark auf das Temperaturfeld einwirken.

Die Verteilung der Wärmequellen wird dann als Eingabedatei für die Temperaturfeldberechnung genutzt. Für die Beurteilung der Temperaturverteilung wird auf Ergebnisse zurückgegriffen, die im Rahmen einer Promotionsarbeit erarbeitet werden. Das Temperaturfeld wurde unter Verwendung des kommerziellen Softwarepaketes *CapSim*, Fa. *Cape Simulations Inc.*, modelliert [46]. Zur Lösung des Systems von partiellen Differentialgleichungen wird ebenfalls die Finite-Elemente-Methode benutzt, wobei außer der Wärmeleitung auch der Transport durch Strahlung berücksichtigt wird. Grundsätzlich muß die Wärmestrahlung im vorliegenden Temperaturbereich als ein dominanter Mechanismus zum Wärmetransport angesehen werden. Ein Er-

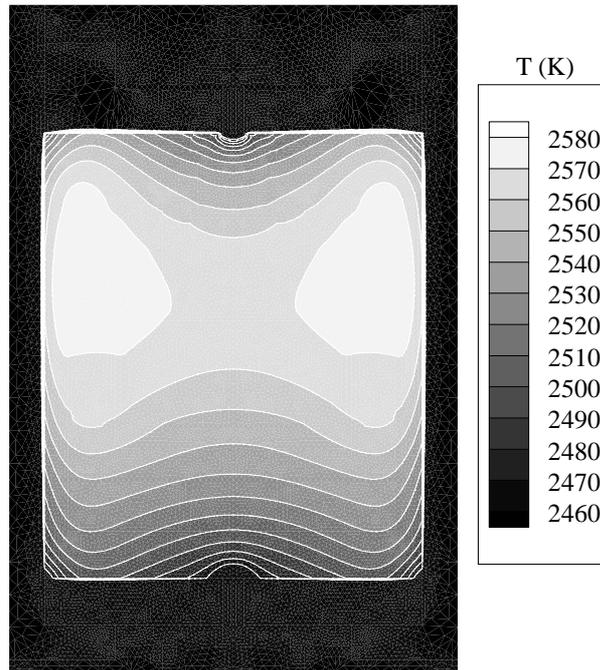


Abb. 4.4: Temperaturfeld einer SiC-Züchtungsanordnung ähnlich Abb. 4.1

gebnis der numerischen Simulation ist in Abb. 4.4 für eine Beispielgeometrie erfaßt. Es wurde das Isothermenbild herausgegriffen, wobei Temperaturen kleiner 2460 K der Anschaulichkeit wegen ausgelassen wurden. Die Isothermendichte ist wegen der effizienten Isolation sehr hoch, so daß am Außenmantel Temperaturen < 1200 K existieren. Verglichen mit dem schematischen Aufbau in Abb. 4.1 ist der starke Wärmestrom in Richtung beider Pyrometeröffnungen (oben und unten) zu erkennen. Die heißesten Stellen liegen - axial gesehen - zum Keim hin verschoben und es ergibt sich ein konvexer Isothermenverlauf für den Kristall. Inwiefern die Wachstumsphasengrenze diesem Verlauf entspricht oder durch andere Einflüsse determiniert ist, soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Ein Problem numerischer Simulationen stellt die Zuverlässigkeit von Materialdaten dar. Während für Graphit aufgrund der Herstellung sowie der breiten Anwendung bei hohen Temperaturen eine Reihe von Daten verfügbar sind, ist dies für SiC nur bedingt der Fall. Große Unsicherheiten ergeben sich nach wie vor aus der Porosität des Quellmaterials und deren zeitlicher Änderung. Versuche zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurden zwar durch Müller et al. vorgenommen, sind aber im Temperaturbereich eingeschränkt [47]. Weiterhin ist es kaum möglich, die zeitliche Dichte- und/oder Polytypänderung des Quellmaterials sinnvoll zu quantifizieren. Auch hier

wird die hohe Reaktivität von Silicium zum Nachteil, da direkte Meßverfahren bisher mangels einer stabilen Sonde unmöglich sind. Dennoch ist die Simulation in der Lage, zumindest Trendaussagen z.B. hinsichtlich der Wirkung von Geometrieänderungen zu treffen und das physikalische Verständnis der Prozesse zu erweitern.

Weitergehende Berechnungen wurden in der Literatur vor allem zum Stofftransport, zur Kristallisation und zur Spannungsberechnung im Kristall angegeben, die Ergebnisse werden jedoch meist auf eine einfache Tiegelgeometrie abgebildet, so daß kaum Rückschlüsse für andere Anordnungen möglich sind. Übereinstimmend wird allerdings grundsätzlich auf die Berücksichtigung der Konvektion als Wärmetransportmechanismus verzichtet.

Die Angabe einer Züchtungstemperatur ist somit nicht nur aufgrund der Vorbemerkungen zu diesem Kapitel nicht möglich, sondern in den meisten Fällen auch nicht realistisch. Die in der Literatur angegebenen Werte repräsentieren nur die Werte an den Meßpunkten und es erfolgt keinerlei Angabe darüber, in welcher Entfernung sich der Keim befindet und welche Materialien eventuell dazwischen liegen. Dies gilt gleichermaßen für Angaben zur Temperaturdifferenz oder gar zum Temperaturgradienten.

Das Auftreten von Temperaturdifferenzen im Züchtungstiegel (vgl. Abb. 4.2) ist einerseits für den Stofftransport eine notwendige Voraussetzung, andererseits werden dadurch Temperaturgradienten hervorgerufen, die sich negativ auf die Kristallqualität auswirken können. Bei zu hohem axialen Gradienten kann eine kritische Übersättigung erreicht werden, die z.B. 3D-Wachstum hervorruft. Radiale Gradienten dienen meist der Durchmesserergrößerung (von Keim zu Kristall). Diese Temperaturinhomogenitäten führen zwar zu den oftmals gewünschten, konvexen Phasengrenzen, erhöhen jedoch die Gefahr von mechanischen Spannungen. A priori können keine Angaben zu kritischen Werten gemacht werden. Zu diesem Zweck sind numerische Simulationen im Zusammenhang mit Experimenten notwendig.

4.3 Verhältnisse in der Gasphase

Die Gasphase ist beim modifizierten Lely-Verfahren durch Temperatur, Druck sowie Zusammensetzung bestimmt. Zuerst soll der Gasphasentransport untersucht werden, der zusätzlich durch dimensionslose Kennzahlen charakterisiert werden kann (siehe Abschnitt 2.2). Zu diesem Zweck wird die mittlere freie Weglänge λ berechnet, die sich aus der Formel

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot p} \quad (4.2)$$

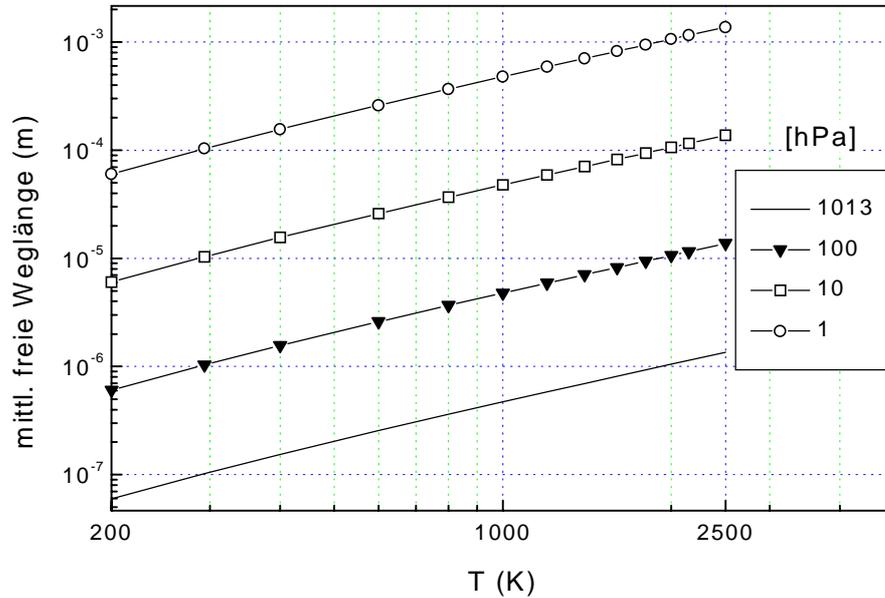


Abb. 4.5: Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge für Argon bei verschiedenen Drücken nach Gleichung (4.2)

ergibt. Der kugelförmige Moleküldurchmesser d_M kann aus der dynamischen Viskosität η bestimmt werden und diese wiederum aus dem Stoßintegral Ω . Dann läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bis zu einem Druck von ca. 100 kPa als

$$\eta = 0.026689 \cdot \sqrt{M \cdot T} / [\sigma^2 \cdot \Omega(T^*)] \quad (4.3)$$

schreiben. Sowohl für T^* , woraus dann das Stoßintegral Ω ermittelt werden kann, als auch für den Stoßquerschnitt σ lassen sich tabellierte Werte finden [48]. Der Moleküldurchmesser $d_M = 2 \cdot r_M$ selbst berechnet sich gemäß

$$r_M = \sqrt{\frac{\sqrt{m \cdot k \cdot T}}{6 \cdot \pi^{3/2} \cdot \eta}} \quad (4.4)$$

mit $m = k \cdot M_m / R$ (M_m -molare Masse, R -Gaskonstante). In Abbildung 4.5 ist die berechnete mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der Temperatur doppelt logarithmisch für Argon dargestellt. Man erkennt für züchtungsrelevante Drücke zwischen 1 und 10 hPa, daß die Moleküle im Durchschnitt Strecken < 1 mm ohne Stoß zurücklegen können. Folglich ist die Knudsen-Zahl Kn (s. Gleichung (2.10)) gleich 0.5 für Öffnungsdurchmesser von 2 mm und kleiner 0.01 für Durchmesser größer als 100 mm.

Die mittlere freie Weglänge ist mindestens eine Größenordnung geringer als typische Tiegelabmessungen. Die Werte lassen den Schluß zu, daß sowohl die Stöße der

Moleküle untereinander als auch Stöße mit dem Züchtungsbehälter eine Rolle bei der SiC-Züchtung spielen.

Auf Grundlage der Viskosität ließen sich auch Stoffgemische berechnen. Da jedoch keine Daten vorliegen und, wie im folgenden zu zeigen ist, mit mehr als zwei Komponenten gerechnet werden müßte, auf die nicht die Vereinfachung der verdünnten Lösungen anwendbar ist, bleiben die Betrachtungen auf Argon beschränkt. Grundsätzlich läßt sich aus Gleichung (4.2) erkennen, daß bei größerem Moleküldurchmesser die mittlere freie Weglänge abnimmt.

Die Abschätzung des dominanten Transportmechanismus durch die in Abschnitt 2.2 eingeführte Klose-Zahl K ist für die SiC-Sublimationszüchtung nicht sinnvoll, da die in der Herleitung gemachten Annahmen nicht zutreffen. Dabei wurde von einer horizontalen Geometrie mit einer dominierenden Konvektionsrolle ausgegangen. Um dennoch Aussagen über Transportmechanismen treffen zu können, sollen andere dimensionslose Kennzahlen betrachtet werden. Die Grashof-Zahl Gr gibt das Verhältnis zwischen der Auftriebskraft und der Reibungskraft an. Wenn eine kritische Größe überschritten wird, bedeutet dies den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung. Da die Prandtl-Zahl Pr für Gase in der Nähe von 1 liegt, ist es hinreichend, die Grashof-Zahl anstelle der, für die Züchtung aus Schmelzen üblicheren, Rayleigh-Zahl $Ra = Gr \cdot Pr$ zu verwenden. Danach erhält man entsprechend

$$Gr = \frac{\beta \cdot g \cdot \Delta T \cdot d^3}{\nu} \quad (4.5)$$

einen Wert von $4 \cdot 10^{-4}$ für $\Delta T = 1$ K bei 2500 K bzw. $4 \cdot 10^{-2}$ für $\Delta T = 100$ K bei 2500 K (β -Ausdehnungskoeffizient, g - Fallbeschleunigung, d - Durchmesser, ν - kinematische Viskosität). Daraus resultiert, daß die Strömung laminar ist und konvektive Einflüsse zumindest auf den Wärmetransport vernachlässigt werden können.

Siliciumcarbid ist eine inkongruent verdampfende Verbindung und es wird angenommen, daß nur diese feste Verbindung im System Si-C existiert. Schon früh wurde festgestellt, daß bei der Sublimation von SiC festes Graphit zurückbleibt. Die ersten Dampfdruckmessungen erfolgten unter der Annahme, daß die Gasphase nur aus SiC und Si besteht. Dennoch wurde für das System SiC-C der Gesamtdruck ermittelt [51]. Erste massenspektrometrische Untersuchungen folgten dann durch Drowart et al. Ende der 50er Jahre [49, 52]. Als Hauptspezies wurden Si, SiC₂ und Si₂C für das System SiC-C identifiziert. Außerdem wurden Si₂, SiC, Si₂C₂, Si₃, Si₂C₃ sowie Si₃C festgestellt. Die Messungen wurden meist in einer Knudsen-Anordnung (kleine Öffnung im Verhältnis zur Oberfläche des zu verdampfenden Stoffes) bzw. bei zusätzlichen Experimente mit Langmuir-Verdampfungen (freie Evaporation in ein Vakuum) durchgeführt.

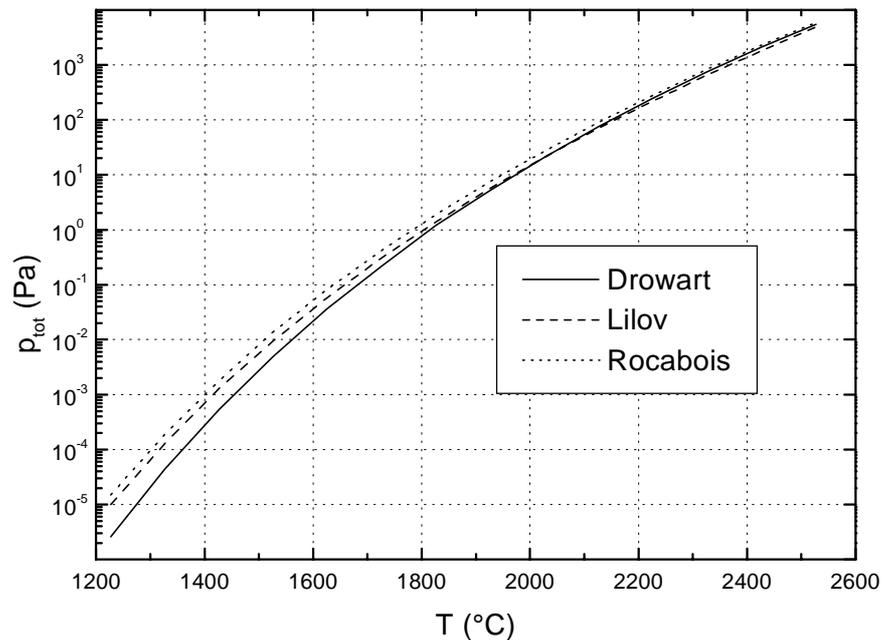


Abb. 4.6: Gesamtdruck im System SiC-C nach [38, 49, 50]

Es soll hier mit der Darstellung des Gesamtdruckes begonnen werden, da diese Messung mit relativ einfachen Mitteln durchgeführt werden konnte. Die Zusammensetzung der Gasphase zu ermitteln erforderte jedoch aufwendigere Messungen und gleichzeitig die theoretische Beschreibung. In Abb. 4.6 ist ein Vergleich der ermittelten Gesamtdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Knippenberg führte Messungen des Gesamtdruckes durch, wobei er jeweils 0.1 mol SiC-Pulver von 100 μm Korngröße verwendete [24]. Das Material wies hauptsächlich den 6H-Polytyp auf. Die genannte Menge wurde dann in Graphit-Tiegeln von 35 mm Durchmesser und 35 mm Höhe bei 0.1 atm ($\equiv 9.807 \cdot 10^3$ Pa) bzw. 1 atm ($\equiv 9.81 \cdot 10^4$ Pa) untersucht. Vor und nach jedem Experiment wurden die Massen des Gesamtkohlenstoffs (incl. Tiegel) sowie des Gesamtsiliciums und das Si/C-Verhältnis in der Gasphase aus dem Verlust an Silicium bzw. Kohlenstoff bestimmt. Im Gegensatz zu Drowart et al. hatte Knippenberg geschlußfolgert, daß die Gasphase immer reich an Silicium ist. Unterstützt wurde die Annahme dadurch, daß nach Züchtungsexperimenten mit hoher Abkühlgeschwindigkeit Silicium auf den SiC-Lamellen zu finden war.

4. BESONDERHEITEN DES MODIFIZIERTEN LELY-VERFAHRENS

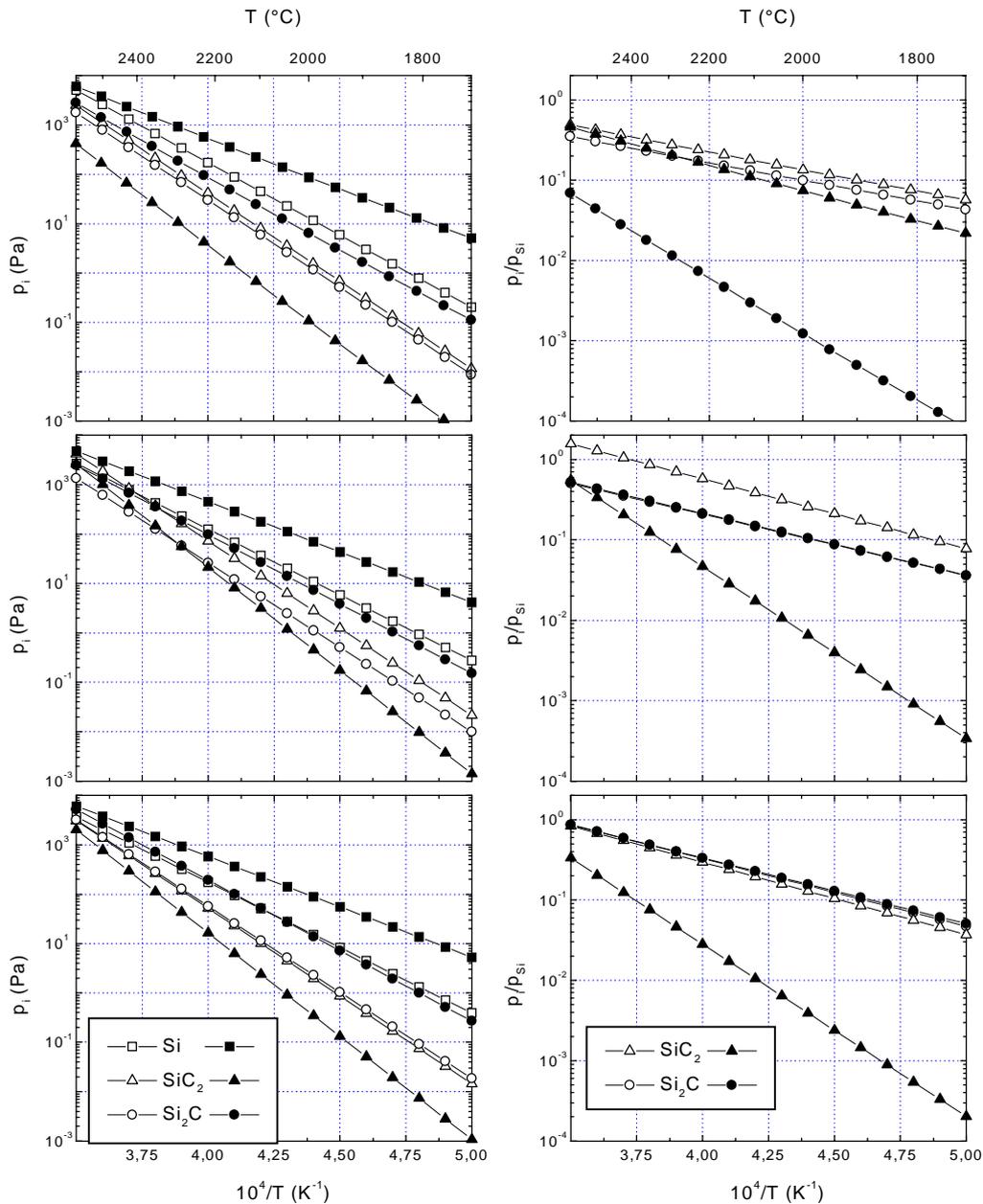


Abb. 4.7: Partialdruckkurven und Verhältnis von p_{Si_2C} bzw. p_{SiC_2} zu p_{Si} nach versch. Autoren (offen: SiC-C, geschlossen: SiC-Si), v.o.n.u.: a) [52], b) [38], c) [50]

Spätere Analysen der Gasphasenzusammensetzung wurden durch Lilov et al. sowie Rocabois et al. publiziert [38, 50]. Im letzteren Fall erfolgte eine genaue massenspektrometrische Untersuchung der Systeme SiC-C und SiC-Si mit Darstellung der Ergebnisse, während bei Lilov lediglich die Partialdrücke der Hauptspezies berechnet

und unter verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert werden. Es erfolgte zwar eine Quellenangabe, jedoch nicht der detaillierte Verweis für jede einzelne Spezies. Weiterhin sind nur die Partialdampfdrücke der Hauptspezies angegeben, was jedoch in Abhängigkeit vom Polytyp (6H, 3C) geschieht. Die im Bereich der Züchtungstemperaturen existierenden Abweichungen sind relativ gering und sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Lediglich die Messungen von Ruff et al. weisen eine - wahrscheinlich meßtechnisch bedingt - zu große Abweichung auf und sind deshalb nicht in die Abbildung aufgenommen worden [51]. Bei Temperaturen zwischen 2000 und 2400 °C ist der Gesamtdruck demnach im Bereich von einigen 10^1 bis zu einigen 10^3 Pa.

Für die Kristallzüchtung relevanter ist die Frage nach der Zusammensetzung der Gasphase. Wie bereits ausgeführt, lassen sich mit massenspektrometrischen Methoden die einzelnen Spezies in der Gasphase identifizieren. Im System SiC-C sind dies Si, Si₂C sowie SiC₂, für das System SiC-Si kommt noch Si₂ hinzu.

In welchem thermodynamischen System, SiC-C oder SiC-Si, die Züchtung erfolgt, wird in der Regel auch durch die Wahl der Tiegelmaterien determiniert (siehe Kap. 4.1). Die Frage, ob sich SiC und C oder aber SiC und Si im Gleichgewicht befinden, wird deutlich in den Partialdrücken widerspiegelt. Die Partialdrücke der Hauptspezies in der Gasphase über SiC sind in Abb. 4.7 dargestellt.

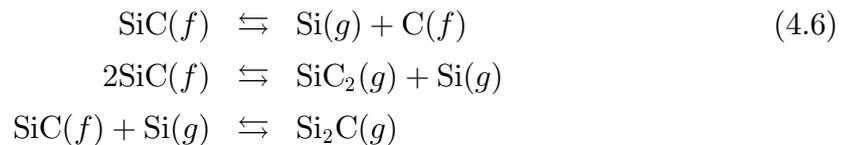
Für den hier dargestellten Temperaturbereich ist der Partialdruck von Silicium immer am größten. In allen drei Fällen sind große Unterschiede zwischen den beiden Grenzen des Zustandsgebietes zu erkennen. Während für das Gleichgewicht SiC-C der Unterschied zwischen Si₂C und SiC₂ gering ist, nimmt im System SiC-Si der Partialdruck von Si₂C zu, da auch p_{Si} ansteigt. Mit zunehmender Temperatur wird der Abstand zwischen p_{Si} und den anderen Spezies immer kleiner, der relative Überschuß von Silicium in der Gasphase nimmt ab. Nur in Abb. 4.7(a) existiert ein deutlicher Unterschied von SiC₂ zu den anderen Komponenten, auch noch bei hohen Temperaturen.

In Zusammenhang mit den Ausführungen zur dissoziativen Sublimation in Abschnitt 2.2 wird klar, daß die Züchtung nach der modifizierten Lely-Methode durch eine starke Abweichung der Zusammensetzung der Gasphase von der stöchiometrischen Kristallzusammensetzung gekennzeichnet ist. Eine unmittelbare Folge ist, daß überschüssiges Silicium von der wachsenden Phasengrenze wegtransportiert werden muß, bzw. die C-haltigen Spezies durch diese Überschußschicht diffundieren müssen, um ein Kristallwachstum zu ermöglichen. Gleiches gilt selbstverständlich für vorhandene Verunreinigungen. Unter diesen Voraussetzungen ist im geschlossenen System die Kontrolle des Kristallwachstums eingeschränkt, wenn nicht sogar unmöglich. Die Verwendung einer Zusatzquelle bietet z.B. die Möglichkeit, die Zusammensetzung der

Gasphase aktiv zu beeinflussen.

Außerdem kann selbst bei der SiC-Züchtung im geschlossenen System die Graphitierung der Quelle oder des Keimes kaum völlig verhindert werden. Im System SiC-Ta kann dies nur über die Getterung von Kohlenstoff ermöglicht werden. Im System SiC-C wird oftmals versucht, die Graphitierung durch die Zugabe von Sili- cium zur SiC-Quelle zu verzögern. Unter Berücksichtigung dieser Probleme ist der Umstand, daß ein geschlossenes System bei Temperaturen $> 2000\text{ °C}$ fast unmöglich ist, als Vorteil hinsichtlich der Kontrolle des Wachstums zu sehen.

Die bis hierhin diskutierten massenspektrometrischen Analysen entsprechen nur annähernd den Bedingungen bei der Einkristallzüchtung. Deshalb muß versucht wer- den, eine Korrelation zu Züchtungsdaten herzustellen. Zu diesem Zweck kann von den ablaufenden chemischen Reaktionen ausgegangen werden. Grundsätzlich ist es sinnvoll, sich auf die Darstellung der wesentlichen Reaktionen zu beschränken [49]. Die wichtigsten Reaktionen mit zugehörigen Reaktionskonstanten beim Übergang des Quellmaterials in die Gasphase sind:



$$\begin{aligned} K_1 &= p_{\text{Si}} & (4.7) \\ K_2 &= p_{\text{SiC}_2} \cdot p_{\text{Si}} \\ K_3 &= p_{\text{Si}_2\text{C}}/p_{\text{Si}} \end{aligned}$$

Reaktionen mit der Tiegelwandung werden nicht betrachtet. Die Gleichgewichts- konstanten sollten in Abhängigkeit der Lage im System SiC-C-Si unterschiedlich sein. Dazu sind K_2 und K_3 in Abb. 4.8 dargestellt.

Für K_3 weisen die Ergebnisse der unterschiedlichen Autoren eine gute Überein- stimmung auf [38, 50, 52]. Für K_2 läßt sich gleiches sagen, bis auf die Messung von Drowart et al. im System SiC-Si, die wahrscheinlich mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Besonders interessant ist, daß die Gleichgewichtskonstanten dieser Re- aktionen anscheinend nicht vom thermodynamischen System abhängig sind. Die Zu- sammensetzung der Gasphase ($N_{\text{Si}}/N_{\text{C}}$) ist demnach stärker durch den Si-Partialdruck selbst bestimmt. Außerdem erkennt man, daß o.g. Reaktionen tatsächlich vorliegen. Die in Abb. 4.8 dargestellten Kurven sind aus den entsprechenden Partialdrücken be- rechnet. Einzig in [38] finden sich Angaben zu den Reaktionskonstanten. Als Werte

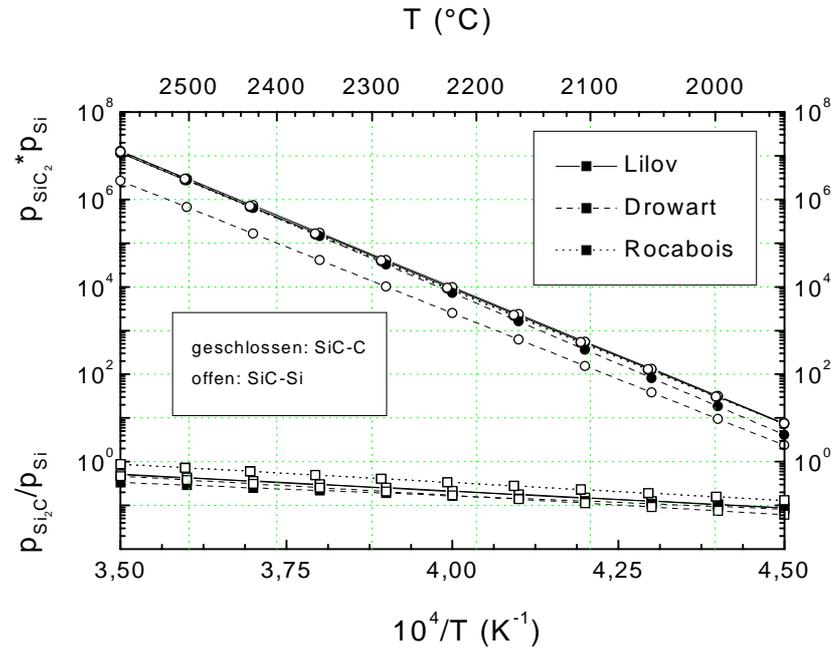


Abb. 4.8: Darstellung der Reaktionskonstanten nach Gleichungen (4.6) bzw. (4.7) (Kreise: K_2 , Quadrate: K_3)

werden

$$K_2 = 9.41 \cdot 10^{28} \cdot e^{\left(\frac{14.35 \cdot 10^4}{T}\right)}$$

$$K_3 = 2.85 \cdot 10^2 \cdot e^{\left(\frac{1.79 \cdot 10^4}{T}\right)}$$

angegeben.

Das Si/C-Verhältnis in der Gasphase läßt sich über die Partialdrücke berechnen.

$$N_{\text{Si}}/N_{\text{C}} = \frac{p_{\text{Si}} + 2 \cdot p_{\text{Si}_2\text{C}} + p_{\text{SiC}_2}}{2 \cdot p_{\text{SiC}_2} + p_{\text{Si}_2\text{C}}} \quad (4.8)$$

Der Zugang zur Kristallzüchtung wird z.B. durch die Messung des verbleibenden Kohlenstoffs in einer anfänglich stöchiometrischen Quelle möglich.

$$N_{\text{Si}}/N_{\text{C}} = \frac{(\Delta m_{\text{transport}} + m_{\text{C}})/M_{\text{SiC}}}{(\Delta m_{\text{transport}} + m_{\text{C}})/M_{\text{SiC}} - m_{\text{C}}/M_{\text{C}}} \quad (4.9)$$

$\Delta m_{\text{transport}}$ beschreibt die Massendifferenz an Vorratsmaterial, vor bzw. nach dem Versuch. Da sich dieser Unterschied aus der Summe von verdampftem und wieder kristallisiertem SiC sowie dem Verlust von Si und SiC ergibt, muß der Masse noch die entsprechende Kohlenstoffmasse m_{C} zugerechnet werden. m_{C} erhält man z.B. durch

Wägung des restlichen Quellmaterials vor bzw. nach dem Erhitzen an Luft. Der freie Kohlenstoff wird oxidiert und als Gasphase abgeführt. Stellt man Gleichung (4.8) mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante um, so erhält man:

$$p_{\text{Si}} = \sqrt{\frac{K_3 \cdot (1 - 2 \cdot N_{\text{Si}}/N_{\text{C}})}{K_2 \cdot (N_{\text{Si}}/N_{\text{C}} - 2) - 1}} \quad (4.10)$$

Mit Hilfe der experimentell ermittelten $N_{\text{Si}}/N_{\text{C}}$ kann man den Si-Partialdruck berechnen. In Gleichung (4.10) ist über die Partialdrücke und die Reaktionskonstanten die Temperaturabhängigkeit enthalten. Grundsätzlich lassen sich demnach Erkenntnisse über die Züchtungstemperatur gewinnen, wenngleich Züchtungsparameter wie Druck und Temperaturgefälle unberücksichtigt bleiben. Es wurde versucht, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit o.g. Formel zu beschreiben. Jedoch ist das Verhältnis $N_{\text{Si}}/N_{\text{C}}$ von verschiedenen Faktoren beeinflusst, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Die Beschaffenheit des Quellmaterials spielt dabei eine wesentliche Rolle. Es konnte festgestellt werden, daß mit zunehmender Quellmaterialmasse, die vor dem Versuch eingewogen wird, der Siliciumanteil in der Gasphase zunimmt. Das mittlere Verhältnis wurde gemäß Gleichung 4.9 zu $1.2 \leq N_{\text{Si}}/N_{\text{C}} \leq 1.4$ bestimmt. Da außerdem die zur Berechnung der Reaktionskonstanten notwendige Temperatur nicht tatsächlich bekannt ist, kann nur festgestellt werden, daß der Gleichgewichtsdampfdruck von Silicium ungefähr den Werten entspricht, die nach Gleichung 4.10 berechnet werden können. Das Si/C-Verhältnis aus den Gleichgewichtswerten soll deshalb in Abb. 4.9 nochmals dargestellt werden.

Die Abbildung zeigt, daß die Änderungen des Si/C-Verhältnisses im System SiC-C kleiner sind als im System SiC-Si. Dies unterstreicht nochmals die Schwierigkeit, bei nicht hinreichend genau bekanntem $N_{\text{Si}}/N_{\text{C}}$ auf die Züchtungstemperatur rückschließen zu können.

4.4 Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Prozeßparametern

Da Arbeiten zu den nun folgenden Fragestellungen den Rahmen der vorliegenden Untersuchungen gesprengt hätten, sollen die Ergebnisse aus der Literatur diskutiert werden, was jedoch unter besonderer Berücksichtigung der eigenen Resultate erfolgt. Diese Erörterungen sind für eine eingehende Darstellung in den nachfolgenden Kapiteln erforderlich.

Zuerst soll die Gasphasenzusammensetzung während der Kristallzüchtung näher betrachtet werden. Die massenspektrometrischen Untersuchungen hatten gezeigt, daß

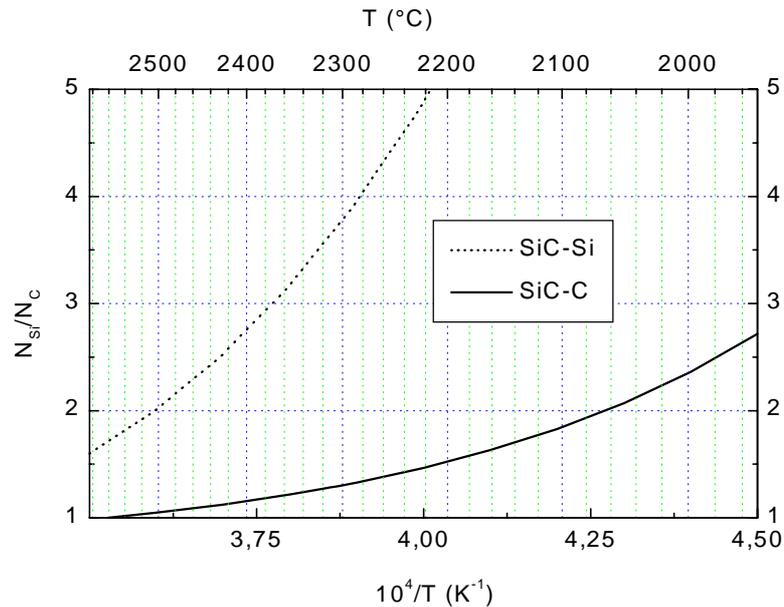


Abb. 4.9: Si/C-Verhältnis berechnet aus Partialdrücken nach [38]

im Gleichgewicht ein relativer Überschuß an Silicium existiert. Da der Aufwand zur Realisierung einer definierten Zusammensetzung der Quelle (z.B. Vorsublimation, CVD-Quellmaterial) nicht vertretbar ist (Überschußkomponenten, Einfluß von Verunreinigungen, etc., vgl. Abschnitt 2.2), muß die Zusammensetzungskontrolle, falls möglich, auf anderem Weg vorgenommen werden. Ein wesentlicher Einflußfaktor ist hier das verwendete Tiegelmaterial. Da im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit ausschließlich Graphit zum Einsatz gekommen ist, muß von einem halboffenen System ausgegangen werden. Das bedeutet in der Züchtungspraxis, daß ein Teil des Si bzw. SiC aus dem System entfernt wird. Dieser Zustand ist prinzipiell mit dem Konzept der "perforated capsule" nach Faktor et al. vergleichbar [7]. Dort hatten Analysen gezeigt, daß die Kontrolle der Gasphasenzusammensetzung sowie die Entfernung von flüchtigen Verunreinigungen notwendige Voraussetzungen für ein kontrolliertes Wachstum darstellen. Zu diesem Zweck wurde ein kleines Loch in der gasdichten Tiegelwandung angebracht. Durch die Wahl eines geeigneten Durchmessers, der Lochlänge und des äußeren Druckes konnten jetzt flüchtige Verunreinigungen und Überschlußkomponenten entweichen, wobei nur geringfügige Mengen an Quellmaterial verloren gingen.

Wie bereits erwähnt, ist durch den Herstellungsprozeß von Fein- bzw. Feinstkorngraphiten eine offene Porösität nicht vermeidbar (Entweichen von Bindemittel bei der Temperaturbehandlung). Ein Nettostrom von Sublimationsspezies aus dem Züch-

tungsgefäß heraus ist die Folge. Der Einfluß auf die lineare Wachstumsgeschwindigkeit wurde durch Nishino et al. dargestellt [53]. Es wurden drei verschiedene Graphitsorten untersucht, die eine unterschiedliche Dichte sowie unterschiedliche Korngrößen aufwiesen. Bei allen untersuchten Züchtungstemperaturen zeigte sich die höchste Rate bei Verwendung des Graphites mit der geringsten Dichte. Es wurde geschlußfolgert, daß eine höhere Konzentration an C-Spezies bereitgestellt wird und in einem Experiment ohne SiC gezeigt, daß der Tiegel eine effektive Kohlenstoffquelle darstellt. Nach 3 h Züchtungsdauer war eine Graphitschicht von 0.3 mm an der Stelle entstanden, wo sonst der Keim befestigt wurde. Eine eingehendere Untersuchung wurde von Rohmfeld et al. vorgenommen, die Quellmaterial verwendeten, das durch Sintern von Silicium mit isopenangereichertem Kohlenstoff (99% ^{13}C) hergestellt wurde [54]. Mittels Raman-Spektroskopie wurde die Konzentration von ^{13}C in axialer Richtung im Kristall bestimmt. Während für den Keim entsprechend der natürlichen Häufigkeit des Isotops ein Wert von ca. 1 % ermittelt wurde, stieg die ^{13}C -Konzentration innerhalb der ersten 300 μm auf 40 % an. In den folgenden 1.2 mm sank diese Konzentration auf ca. 27 % ab. Diese Ergebnisse verdeutlichen den Einfluß des Wandmaterials auf das Kristallwachstum. Innerhalb der ersten Wachstumsstadien wird der Kohlenstoff zu einem großen Teil aus der Tiegelwand geliefert. Dieser nimmt zwar im weiteren Züchtungsverlauf ab, erreicht jedoch anscheinend nie den Wert der Quellzusammensetzung.

Nishino et al. hatten festgestellt, daß die Temperaturabhängigkeit mit kleiner werdender Tiegelgraphitdichte abnimmt [53]. Als Ursache wurde die zusätzliche Bereitstellung von C-tragenden Spezies und damit die Änderung der Gasphasenzusammensetzung angegeben.

Ähnliche Resultate wurden bereits von Tairov et al. berichtet [34]. Durch Änderung des Abstandes Quelle-Keim konnte aus gaskinetischen Betrachtungen geschlußfolgert werden, daß erst bei Abständen < 10 mm der Hauptteil des Kohlenstoff-Masseflusses durch die Quelle realisiert wird.

In der Praxis hätte dies zur Folge, daß in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis (Querschnitt der Wachstumsfläche zum Abstand Quelle-Keim) wesentliche Massenteile aus der Graphitwandung in den Kristall übergehen. Dies wird in der Tat beobachtet, jedoch ist der Anteil geringer, als man nach den obigen Experimenten erwarten müßte. Die Tiegelwand würde sich sonst bei längeren Experimenten zur Züchtung großer Einkristalle auflösen.

Als nächstes sollen Fragestellungen nach dem Einfluß der Prozeßparameter erörtert werden. Für die Kristallzüchtung aus der Gasphase existieren mehrere Möglichkeiten, das Wachstum zu beeinflussen. Im Vordergrund stehen die Züchtungstemperatur, die

Temperaturdifferenz, der Züchtungsdruck und der Abstand zwischen Quellmaterial und Keim. Barrett et al. untersuchten die Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion von Temperatur und Druck bei der Sublimationszüchtung von 6H-SiC mit einem Durchmesser von 25 mm [55, 56]. Bei 2 Torr ($\equiv 266.6$ Pa) wurde kein Unterschied im Wachstum auf der Si-Fläche oder C-Fläche festgestellt. Die Raten lagen im logarithmisch über $1/T$ aufgetragenen Plot auf einer Geraden und im Bereich zwischen 0.5 und 1.5 mm/h. Bei 2100 °C sank die Wachstumsgeschwindigkeit um ca. eine Größenordnung, wenn der Gesamtdruck auf 5 Torr ($\equiv 666.5$ Pa) erhöht wurde. Weiterführende Untersuchungen ergaben, daß ab 20 Torr ($\equiv 26.6$ hPa) konvektive Prozesse beim Stoff- und Wärmetransport eine wachsende Rolle spielen. Dies führte u.a. zu einer größeren Streuung der Rate in Abhängigkeit von der Temperatur. Im unteren Druckbereich wird das Wachstum als diffusionsdominiert angesehen. Ähnlich drastische Auswirkungen auf die Rate hatte der Abstand Quelle-Kristall. Der anfängliche Abstand, der wegen des Kristalllängenzuwachses im Verlauf der Züchtung abnimmt, wurde im Bereich von 20 bis 46 mm variiert. Bei der Änderung von großen zu kleinen Abständen wuchs die Rate von ca. 0.2 mm/h auf ca. 1.1 mm/h bei einem Druck von 20 Torr ($\equiv 2.66 \cdot 10^3$ Pa). Die Geschwindigkeit wurde in Abhängigkeit vom Abstand aufgetragen und man erhielt nahezu eine Gerade, d.h. die Rate war dem Abstand direkt proportional. Dies stimmt nicht vollständig mit den Aussagen in Abschnitt 2.2.1 überein, da der Teilchenfluß umgekehrt proportional zum Abstand sein sollte. Diese Diskrepanz könnte auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen sein.

Eine weitere Darstellung zum Stofftransport findet sich bei Tsvetkov et al. [57]. Für die Züchtungsbedingungen bei der Fa. *Cree Inc.* (2200-2500 °C, 4-15 Torr ($\equiv 5.33$ -20 hPa)) wird ebenfalls diffusiv-viskoser Stofftransport angenommen. Pauschal wird angegeben, daß die Diffusionsschicht eine axiale Ausdehnung von ca. 20-25 mm erfährt. Die Schicht existiert aufgrund des Si-Überschusses, der vor der Phasengrenze Kristall-Gasphase aufgestaut wird. Übersteigt die Wachstumsgeschwindigkeit einen kritischen Wert und ist der Rücktransport von Si (von der Phasengrenze weg) nicht mehr effektiv, so wird der Sättigungsdampfdruck überschritten und es kann zur Ausbildung von Si-Droplets auf der Kristalloberfläche kommen. Der Stofffluß kann nach Tsvetkov et al. als

$$J \cong -D \cdot \Delta N / \delta \cong -(D/RT) \cdot (\Delta p_{\text{SiC}} / \delta) \cong D \cdot p_{\text{SiC}} / \delta \quad (4.11)$$

geschrieben werden. $\Delta N / \delta$ ist der Gradient der SiC-Gasphasenkonzentration in der Grenzschicht δ und $\Delta p_{\text{SiC}} / \delta$ der Gradient des Dampfdruckes. Die durchschnittliche Diffusivität D ist umgekehrt proportional zum Gesamtdruck $D \sim 1 / (p_{\text{SiC}} + p_{\text{Ar}})$, wor-

aus dann die Gleichung

$$J = E \cdot p_{\text{SiC}} / (p_{\text{SiC}} + p_{\text{Ar}}) \quad (4.12)$$

entsteht, mit E als einer schwach temperaturabhängigen Konstante. Über den physikalischen Hintergrund der Konstante werden keinerlei Angaben gemacht. Durch Umformung ergibt sich die Form

$$\frac{p_{\text{SiC}}}{J} = \frac{p_{\text{SiC}}}{E} + \frac{p_{\text{SiC}} \cdot p_{\text{Ar}}}{E \cdot p_{\text{SiC}}} \quad (4.13)$$

die nach Auftragen von p_{SiC}/J über $p_{\text{Ar}}/p_{\text{SiC}}$ mit experimentellen Daten zu einer Geraden führt, was die Modellvorstellungen bestätigt. Die Abszisse nimmt Werte von 0.13 bis 0.95 an. Das heißt, der Inertgasdruck liegt zwar in derselben Größenordnung, jedoch unter der Summe der SiC-Partialdrücke.

Untersuchungen der verschiedenen Einflußgrößen sind oftmals von deren Überlagerung beeinflusst. Ändert sich z.B. der Abstand Quelle-Keim, so wird zwangsläufig nicht nur die Temperaturdifferenz, sondern auch der Temperaturgradient geändert. Gleichfalls üben Druckänderungen einen Einfluß auf das Temperaturfeld aus. Aus diesem Grund liegen für das Sublimations-Sandwich-Verfahren eingehendere Untersuchungen vor. Bei dieser Methode wird der Abstand Quelle-Keim so weit reduziert, daß die Knudsen-Zahl $Kn > 0.5$ wird, d.h. der Stofftransport erfolgt aufgrund der großen mittleren freien Weglänge (in Abhängigkeit vom Druck) direkt. Außerdem wird der Einfluß der Wandmaterialien vernachlässigbar.

Für diese Nahabstands-Methode findet man schließlich auch, daß $v_g \sim 1/P$ ist [58]. Dies ist ein weiteres Indiz für diffusionskontrolliertes Wachstum. Der Diffusionskoeffizient ist nämlich u.a. umgekehrt proportional zum Druck, wie auch Gleichung 4.17 zeigt. Wird nun der Druck weiter gesenkt, bis die Rate konstant bleibt (ca. 50 $\mu\text{m/h}$ bei 1850 °C) und somit unabhängig vom Druck wird, setzt eine andere Limitierung für das Wachstum ein. In diesem Fall sollte die Einbaukinetik die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmen. Auch bei Vodakov et al. findet sich eine nur sehr geringe Abhängigkeit der Rate von der Kristallorientierung [58]. Neben Si- und C-terminierten Substraten wurde auch die (12 $\bar{1}$ 0)-Fläche in die Untersuchungen einbezogen. Für die Temperaturabhängigkeit wird $\log v_g \sim 1/T$ gefunden. Daraus läßt sich eine Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum von (148 \pm 5) kcal/mol ermitteln, wobei Änderungen des Temperaturgefälles zwischen Quelle und Keim ($1 \leq \Delta T$ (K) ≤ 6) keine Auswirkungen zeigten. Es wird darauf hingewiesen, daß nur, wenn die Masse der Wachstumszelle während der Züchtung konstant bleibt, diese Aktivierungsenergie gilt. Eine Voraussetzung war, daß der Abstand zwischen Quelle und Keim L klein war und $L/d < 0.2$ erfüllt blieb (mit d als kleinster linearer Abmessung in der Ebene

senkrecht zum Abstand). Dieses Ergebnis unterstreicht nochmals den großen Einfluß der Tiegelwandung auf die Zusammensetzung der Gasphase.

Die Vielzahl der ablaufenden chemischen Reaktionen erschwert die Modellbildung der SiC-Züchtung. Trotzdem wird oftmals versucht, anhand vereinfachter Modelle z.B. die Wachstumsgeschwindigkeit berechnen zu können. Die Vereinfachungen geben außerdem einen Einblick in dominante Transportmechanismen. Für das Wachstum unter Vakuumbedingungen kann von der Hertz-Knudsen-Gleichung (2.8) ausgegangen werden, wogegen die Züchtung mit Inertgas durch Diffusion bestimmt ist. Die Gasphase über SiC ist in einem großen Temperaturbereich durch den Si-Partialdruck dominiert und bei üblichen Züchtungstemperaturen liegt dieser ungefähr eine Größenordnung über dem der anderen Spezies. Da jedoch ein stöchiometrischer SiC-Kristall wachsen soll, ist Kohlenstoff notwendig und somit sind die C-tragenden Spezies die wachstumsbestimmenden Gaskomponenten. Der Transportfluß J_{SiC} läßt sich dementsprechend als

$$J_{\text{SiC}} = 2 \cdot J_{\text{SiC}_2} + J_{\text{Si}_2\text{C}} = 2 \cdot I_{\text{SiC}_2} \cdot \Delta p_{\text{SiC}_2} + I_{\text{Si}_2\text{C}} \cdot \Delta p_{\text{Si}_2\text{C}} \quad (4.14)$$

darstellen mit I_i als Transportkoeffizient der i-ten Spezies und Δp_i als deren Druckdifferenz zwischen Quelle und Keim [59]. Da der Transport in Anwesenheit eines Inertgases durch Diffusion bestimmt ist, nimmt der Transportkoeffizient die Form

$$I_i = \frac{D_i}{RT \cdot L} \quad (4.15)$$

an. Jetzt kann man Gleichung 4.14 umformen

$$\begin{aligned} J_{\text{SiC}} &= \frac{2 \cdot D_{\text{SiC}_2}}{RT \cdot L} \cdot \Delta p_{\text{SiC}_2} + \frac{D_{\text{Si}_2\text{C}}}{RT \cdot \Delta x} \cdot \Delta p_{\text{Si}_2\text{C}} \quad (4.16) \\ &= \frac{2 \cdot \Delta p_{\text{SiC}_2}}{R(T_{\text{Keim}} + T_{\text{Quelle}}) \cdot L} \cdot \left(2 \cdot D_{\text{SiC}_2} + \frac{\Delta p_{\text{Si}_2\text{C}}}{\Delta p_{\text{SiC}_2}} D_{\text{Si}_2\text{C}} \right) \\ &= \frac{2 \cdot \Delta p_{\text{SiC}_2}}{R(T_{\text{Keim}} + T_{\text{Quelle}}) \cdot L} \cdot (2 \cdot D_{\text{SiC}_2} + P^* \cdot D_{\text{Si}_2\text{C}}) \\ &= \frac{2 \cdot \Delta p_{\text{SiC}_2}}{R(T_{\text{Keim}} + T_{\text{Quelle}}) \cdot L} \cdot D_{\text{ges}} \\ &= \frac{1}{M_{\text{SiC}} \cdot A_w} \cdot v_g \end{aligned}$$

Es wurde $P^* = \frac{\Delta p_{\text{Si}_2\text{C}}}{\Delta p_{\text{SiC}_2}}$ eingeführt sowie der Bezug zu den züchtungstechnologischen Werten wie A_w -Wachstumsquerschnittsfläche und v_g -Wachstumsgeschwindigkeit hergestellt. Für T wurde die mittlere Temperatur zwischen Quelle und Keim angenommen. Demnach kann man eine Gesamtdiffusionskonstante erhalten

$$D_{\text{ges}} = 2 \cdot D_{\text{SiC}_2} + P^* \cdot D_{\text{Si}_2\text{C}} = \frac{R(T_{\text{Keim}} + T_{\text{Quelle}}) \cdot L}{2 \cdot M_{\text{SiC}} \cdot A_w \cdot \Delta p_{\text{SiC}_2}} \cdot v_g \quad (4.17)$$

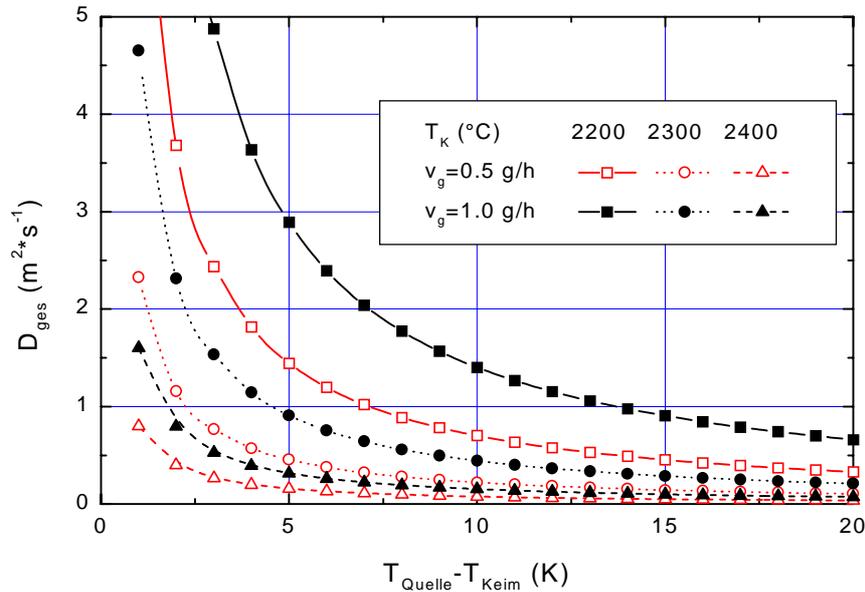


Abb. 4.10: Gesamtdiffusionskoeffizient als Funktion der Temperaturdifferenz gemäß Gleichung (4.17)

Der physikalisch nicht unbedingt sinnvolle Ausdruck der Gesamtdiffusivität ergibt sich aus dem Fehlen der tatsächlichen Werte. Binäre Diffusionskoeffizienten lassen sich zwar näherungsweise beschreiben, es fehlen jedoch Angaben zu den entsprechenden Stoßquerschnitten bzw. Stoßintegralen. Prinzipiell ist der Diffusionskoeffizient ungefähr proportional zu $T^{3/2}$ (abhängig vom Temperaturbereich) und umgekehrt proportional zum Druck [60]. Verschiedene Ansätze wurden aus experimentellen Daten abgeleitet, von denen in der Kristallzüchtung die Gleichung von Gilliland die gebräuchlichste ist [61]. In die meisten dieser Gleichungen gehen molare Volumina oder Stoßquerschnitte bzw. -integrale ein, die den materialspezifischen Bezug liefern. Demzufolge sind diese Daten notwendig, wenn zusätzlich die Multikomponenten-Diffusionskoeffizienten ermittelt werden sollen, was z.B. für numerische Simulationen unerlässlich ist. In Ermangelung solcher Daten wird oftmals auf Analogieschlüsse ausgewichen.

Für die Berechnung von Gleichung (4.17) sollen typische Werte der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Für die Ermittlung der Druckdifferenz Δp_{SiC_2} kommen die thermodynamischen Daten nach Lilov et al. in Betracht, der den Ausdruck

$$p_{\text{SiC}_2} = 10^{(15.98 - 3.53 \cdot 10^4 / T)} \quad (4.18)$$

angibt. Das Aspektverhältnis L/d_w (d_w -Durchmesser des Wachstumsraumes) nimmt Werte ≥ 1 an. In Abb. 4.10 ist die Abhängigkeit der Gesamtdiffusivität von der Tem-

peraturdifferenz für verschiedene Keimtemperaturen und Wachstumsgeschwindigkeiten dargestellt.

Es läßt sich also feststellen, daß überwiegend, wie im Rahmen dieser Arbeit, in einem Druckbereich gearbeitet wird, in dem die Diffusion den Stofftransport dominiert. Aus der Hertz-Knudsen-Gleichung (s. (2.8)) geht hervor, daß Temperatur und Druckdifferenz einen wesentlichen Einfluß auf die Verdampfungsgeschwindigkeit und somit auf die mögliche Wachstumsgeschwindigkeit haben. Befinden sich die Spezies in der Gasphase, findet der Stofftransport durch Diffusion statt.

Kapitel 5

Morphologie der ersten Wachstumsstadien

An der Kristalloberfläche sind die Voraussetzungen für die sich in drei Dimensionen wiederholende Struktur nicht länger gegeben. Es treten sog. dangling bonds, nicht gesättigte Bindungen auf, die je nach Material und Umgebung zur Umorganisation dieser Oberfläche führen. Wie in Abschnitt 3.3.2.2 dargelegt wurde, ist der Einsatz eines Keimkristalls bei der SiC-Züchtung eine notwendige Voraussetzung. Dies wiederum bedeutet, daß ein Einkristall so präpariert werden muß, daß einkristallines, defektfreies Wachstum ermöglicht wird. Die zur Scheibenherstellung eingesetzte Kristallbearbeitung erzeugt aufgrund hoher mechanischer Kräfte eine zusätzliche, oberflächennahe Störung des Kristalls, eine sog. Störschicht. Diese Schicht ist von ihrer räumlichen Ausdehnung her um ein Vielfaches größer als die o.g. Umorganisation der obersten Atomlagen. Als Störschicht soll demnach ein oberflächennaher Bereich gekennzeichnet werden, in dem die Gitterinformation weitgehend zerstört ist. Diese Schicht ist nahezu unabhängig von der geometrischen Oberflächenrauigkeit. Mechanische Kräfte auf die Oberfläche bewirken z.B. das Auftreten von Versetzungen, die in das Kristallvolumen eindringen können und andererseits bei sehr hoher Dichte zur Amorphisierung oberflächennaher Bereiche führen. Dieser Zustand muß also durch geeignete technologische Schritte bereits während der Bearbeitung verhindert oder aber danach wieder rückgängig gemacht werden. Eine Möglichkeit für die Erzielung nahezu defektfreier Oberflächen stellt das Spalten dar.

In allen Varianten der Kristallzüchtung wird dem Übergang Keim-Kristall eine hohe Bedeutung beigemessen. Oftmals lassen sich Defekte, die bereits im Keim vorhanden sind, nur schwer oder aber gar nicht eliminieren. Einen Vergleich zwischen mechanisch polierten und H₂-geätzten Proben gaben Sanchez et al. [62]. Durch Ra-



Abb. 5.1: Längsschnitt (Lichtmikroskop, Durchlicht) mit Grenzfläche und diversen Kristallfehlern

sterkraftmikroskopie (AFM, engl.: atomic force microscopy) konnte gezeigt werden, daß Versetzungen und micropipes bevorzugt an tiefen Kratzern, die durch mechanische Bearbeitung induziert wurden, entstehen.

Während sich in der CVD (chemische Gasphasenabscheidung, engl.: chemical vapour deposition) die H_2 -Ätzung zur Erzielung ungestörter Oberflächen als Verfahren etabliert hat, werden in der Sublimationszüchtung wiederholt unterschiedliche Methoden vorgestellt. Als Beispiel soll hier das sog. Sublimations-Ätzen genannt sein, das vor allem bei Forschergruppen in Frankreich Anwendung findet [63–65]. Die Schwierigkeit dieses Verfahrens besteht in der Aufrechterhaltung des Sättigungsdampfdrucks über dem Keim. Durch gezieltes Aufprägen (ca. 3 min bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$) einer über der Quelltemperatur liegenden Keimtemperatur werden ca. $40\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ vom Keim abgetragen. Ist der Si-Partialdruck zu gering, setzt eine Graphitierung des Keimes ein, da nun das fehlende Si durch den Keim bereitgestellt werden muß. Es wurde festgestellt, daß eine massive Quelle im Gegensatz zu Pulver zu einer Verbesserung der Oberflächenmorphologie führt.

Bei den folgenden Betrachtungen wird die Polarität der Wachstumsfläche (vgl. Abschnitt 3.2) nicht behandelt, da es sich ausschließlich um Si-terminierte Substrate handelt. Dennoch sollen hier kurz einige Charakteristika genannt werden, da sich auch die Morphologie beider Flächen stark unterscheidet. Orientierungsabhängige Unterschiede ergeben sich z.B. bei der Ätzgeschwindigkeit, der Oxidation, der Reaktivität, der Graphitierung und auch der Wachstumsgeschwindigkeit. Aufgrund der höheren freien Oberflächenenergie der (0001)-Fläche lassen sich unterschiedliche Adsorptions- und Diffusionsenergie erwarten [66]. Anhand von CVD-Experimenten wurde z.B. eine Diffusionsaktivierungsenergie von -55 kcal/mol auf der (0001) und -65 kcal/mol

auf der $(000\bar{1})$ -Fläche gefunden [4]. Ob dieser geringen Differenz zeigen sich große Unterschiede in der Keimbildungswahrscheinlichkeit und Wachstumsgeschwindigkeit. Die resultierende um eine Größenordnung höhere Keimbildungsdichte auf der C-terminierten Fläche hat die Tendenz zur Polytypinstabilität. Ein einfaches Modell der Vorgänge an der Oberfläche zeigte, daß eine kritische Überschreitung existiert, unterhalb derer Stufenfluß dominiert und oberhalb derer zweidimensionale Keimbildung das Wachstum bestimmt. Wiederum sind die Werte für die C-terminierte Fläche deutlich kleiner, was die experimentelle Beobachtung der höheren Keimbildungsdichte bestätigte.

Wie durch eine unzureichende Oberflächenbehandlung können durch eine nicht optimierte Prozeßführung an der Grenzfläche Keim-Kristall bereits neue Defekte entstehen, die den gesamten Kristall für die Anwendung unbrauchbar machen (s. Abb. 5.1). Der Keim erscheint aufgrund des geringeren Stickstoffgehaltes heller und kurz oberhalb der Keimes befinden sich häufig wechselnde Polytype. Am Übergang Substrat-Kristall ist eine Vielzahl von dunklen Punkten sichtbar, von denen ebenfalls micropipes ausgehen. Die Kontrolle des Anwachsverhaltens ist demnach für die Kristallqualität von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund galt es zu evaluieren, wie bei der Sublimationszüchtung von SiC das Wachstum startet. Untersucht werden dabei Einflüsse der Temperatur, der Stöchiometrieabweichung sowie deren Auswirkungen auf topologische Eigenschaften der zuerst entstehenden Schichten.

Muehlhoff et al. haben an 6H-SiC-Oberflächen die Segregation, d.h. Veränderungen in der Zusammensetzung der Oberfläche, in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht [67]. Auf der $(000\bar{1})$ -Fläche beobachteten sie eine Kohlenstoffanreicherung im Temperaturbereich zwischen 900 und 1300 K. Dieser Prozeß 1 genannte Schritt kann jedoch nicht ausschließlich mit dem Entweichen von Si erklärt werden, da dessen Verlust höchstens 2.7 Monolagen beträgt. Oberhalb 1300 K, mit dem Einsetzen von Prozeß 2, unterliegt dann auch die (0001) -Fläche der Graphitierung, die ein wesentlich stärkeres Ausmaß zeigt als im Prozeß 1.

Neuere Untersuchungen der Oberflächen von 4H-SiC im Temperaturbereich von 300 bis 1400 K zeigen ebenfalls, daß weit unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Temperaturen die Stöchiometrie drastischen Veränderungen unterliegt [68]. Bei 1300 K führt der hohe Si-Partialdruck zu einer Graphitierung der Oberfläche, wobei die C-terminierte Fläche eine höhere Zersetzungsrate zeigt. Bei 1400 K beträgt die Dicke der Graphitierungsschicht ca. 0.8 nm.

Atomare Struktur (Orientierung, Defekte) und Oberflächenmorphologie des Keimes beeinflussen wesentlich die Entstehung von Defekten an der Grenzfläche Keim-Kristall. Atomare Untersuchungsmethoden zeigen, daß eine Rekonstruktion der Ober-

fläche bereits bei geringen Temperaturen (< 1000 K) erfolgt [69]. Sasaki et al. untersuchten den Einfluß von überschüssigem Si in der Quelle auf die Morphologie von 6H-Oberflächen [70]. Für $b = 0.012$ (s. Gleichung (5.1)) zeigte die Oberfläche eine homogene Morphologie und die Defektdichte war reduziert. Gleiches gilt im Bereich von $0.002 \leq b \leq 0.02$. Bei weiterer Erhöhung nahm die Defektdichte zu.

Durch Garcon et al. wurde die Wachstumsgeschwindigkeit in Funktion der Stöchiometrie der Quelle (1-5 % Si-Überschuß) ermittelt [63]. Bei mehreren Wachstumstemperaturen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Rate und Überschuß gefunden, wobei die Rate mit zunehmendem Überschuß sinkt. Eine Diskussion dieses Ergebnisses fehlt jedoch. In erster Linie dient der Silicium-Überschuß zur Verhinderung der Graphitierung des Keimes. Über den Einfluß des Si-Partialdruckes auf die kristalline Perfektion berichteten erstmals Inomata et al. [71]. Bei Si-Überschuß wurden Si-Droplets in den Kristallen beobachtet, während bei nicht ausreichendem Si-Partialdruck eine Vielzahl von Kohlenstoffpartikeln zu finden war.

Es wird klar, daß eine Reihe von Untersuchungen existiert, die unter verschiedenen Voraussetzungen z.T. widersprüchliche Ergebnisse liefern. Insofern war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit notwendig, die ersten Stadien des Kristallwachstums unter möglichst züchtungsnahen Bedingungen zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden in der beschriebenen Sublimationsanordnung Kurzzeitversuche durchgeführt, die verschiedenen Methoden untersucht wurden. Im Mittelpunkt standen hierbei Versuche zum Einfluß der Quellzusammensetzung.

5.1 Keimcharakterisierung

Eine wesentliche Voraussetzung für die nachfolgenden Untersuchungen stellt die Kenntnis der Beschaffenheit der Keimoberfläche dar. Makroskopisch gesehen bestimmen Parameter wie Durchbiegung, Planparallelität, Ebenheit oder auch mittlere Rauigkeit die geometrischen Eigenschaften der Kristallscheibe. Vorausgesetzt, daß diese Eigenschaften bestimmte kritische Werte nicht überschreiten, sind die Züchtungsbedingungen für ein defektfreies Ankeimen zu finden. In den Abbildungen 5.2-5.4 sind TEM- (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) Aufnahmen zu sehen, die unterschiedliche Schritte der mechanischen Kristallbearbeitung dokumentieren. Diese Untersuchungen wurden am *Labor für Elektronenmikroskopie in Naturwissenschaft und Medizin*, Halle/S. von Herrn Dr. Richter durchgeführt. Um die Erhaltung des Oberflächenzustandes während der notwendigen Präparation zu gewährleisten, wird ein Draht auf die Probe aufgebracht (Klebung), der als Oberflächenschutz dient. Anschließend wird die Probe auf das erforderliche Maß abgedünnt (Ionenätzen) und

seitlich durchstrahlt. Bei großen Schichtdicken ist dieses Verfahren nicht mehr anwendbar, da nur bis zu einer Tiefe von einigen μm abgedünnt werden kann. Daher werden dickere Proben mit Hilfe der face-to-face-Technik präpariert, wobei zwei Probenstücke gegeneinandergeklebt werden und danach ein Loch an der Klebestelle erzeugt wird. An den Rändern des Loches kann die Probe dann durchstrahlt werden.

Die Kontraste in Abb. 5.2-5.4 resultierten aus Beugungs- und Spannungsanteilen. Durch geeignete Versuchsführung wird der Beugungsanteil reduziert. Deshalb sind auch nur ungefähre Angaben zur Störtiefe zulässig, da auch der Begriff selbst nicht exakt definiert werden kann. Die Oberfläche der gesägten Probe (Trennvorgang erfolgt mittels Innenlochsäge) ist stark zerklüftet. Die dunkle Linie etwa $1\ \mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche ist eine präparationsbedingte Abdünnstufe. Nach dem Lappen ist die Rauigkeit stark reduziert und es werden zusammengelagerte Defekte (Versetzungen) beobachtet. Die polierte Probe weist nur noch leichte Spannungskontraste auf.

Die Störtiefe kann im Verlauf der mechanischen Bearbeitung deutlich reduziert werden. Als Richtwerte dienen: Sägen $\leq 1\ \mu\text{m}$, Lappen ≈ 0.5 bis $1\ \mu\text{m}$, Polieren ≈ 10 bis $30\ \text{nm}$ [72]. Einfachheitshalber wurden mehrere Prozeßstufen zusammengefaßt, was die Sprünge in den Störtiefen erklärt.

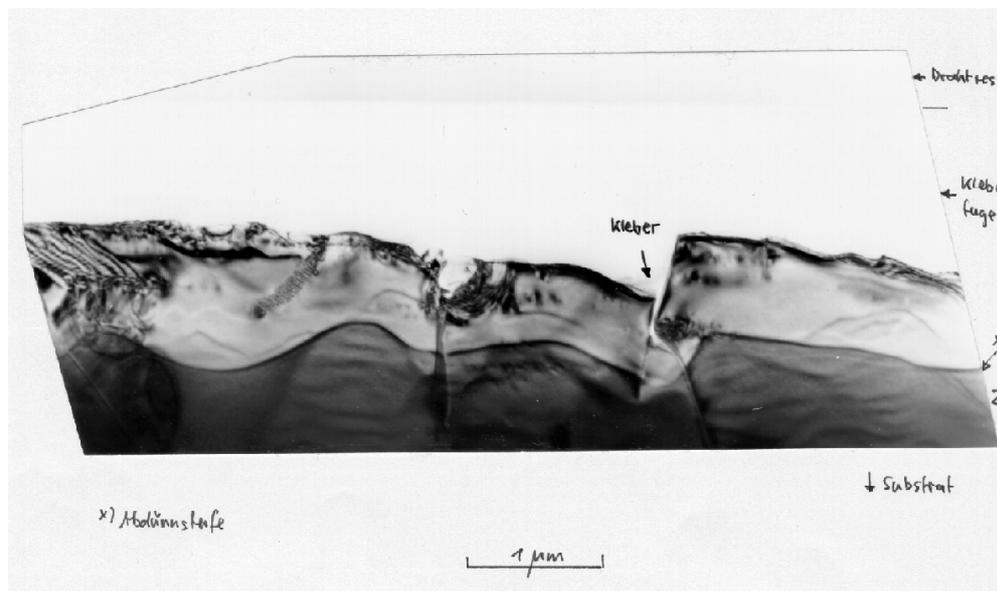


Abb. 5.2: TEM-Aufnahme am Querschnitt einer SiC-Scheibe nach dem Trennen mittels Diamantsäge

Allgemein sind verschiedene Verfahren zur weiteren Reduzierung der Störschicht bekannt. Während für andere Stoffsysteme durchaus Ätzlösungen verfügbar sind, die

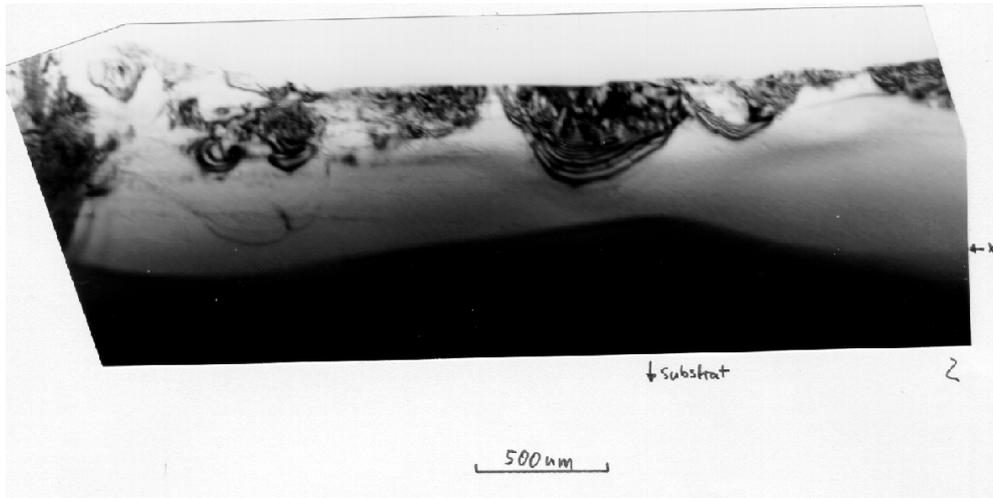


Abb. 5.3: TEM-Aufnahme am Querschnitt einer SiC-Scheibe nach dem Lappen

ein sog. Polierätzen ermöglichen, ist dies für SiC nicht bekannt, da die Ätzraten bei Raumtemperatur zu gering sind. Bei Epitaxieprozessen von SiC wird hingegen oftmals mit Wasserstoff oder Halogen ein Störschichtabtrag vorgenommen, um parasitäre Nukleation an Bearbeitungsartefakten (z.B. Kratzern) zu verhindern [73, 74]. Dieser relativ aufwendige Schritt wäre für eine nachfolgende Sublimationszüchtung nicht sinnvoll.

Wenngleich die mikroskopischen Mechanismen chemo-mechanischer Polituren nicht hinreichend bekannt sind, wurden mit Erfolg Verfahren entwickelt, die eine Reduzierung der Störtiefe erreichen. Dies wurde notwendig, da eindeutige Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von "growth pits" und dem Vorhandensein von Reststörungen gefunden wurde [75]. Auf der Basis von SiO_2 -Kolloiden konnten bei Abtragsraten von ca. 200 nm/h Oberflächen mit deutlich reduzierter Rauigkeit hergestellt werden, an denen keine Störschicht mehr nachweisbar war.

Eine weitere Methode, die Störschichtdicke zu reduzieren, ist die Oxidation. Die SiC-Oberfläche wird bei erhöhten Temperaturen (1000 bis 1400 °C) einer Oxidation unterzogen. Dabei entsteht je nach äußeren Bedingungen (Oxidation in reinem O_2 , durch feuchte Luft, etc.) eine Oxid- bzw. Oxynitridschicht. Aufgrund der hohen Defektdichte an der Oberfläche ist auch eine schnelle Oxidation derselben zu beobachten, wobei die Oxidation des Volumens durch Diffusion gebremst wird. Das oberflächliche Oxid wird danach durch Fluorwasserstoffsäure (HF) abgetragen. Untersuchungen mittels selected area channelling pattern (SACP) am Rasterelektronenmikroskop zeigen, daß eine deutliche Zunahme der Abbildungskontraste zu verzeichnen ist. Bei

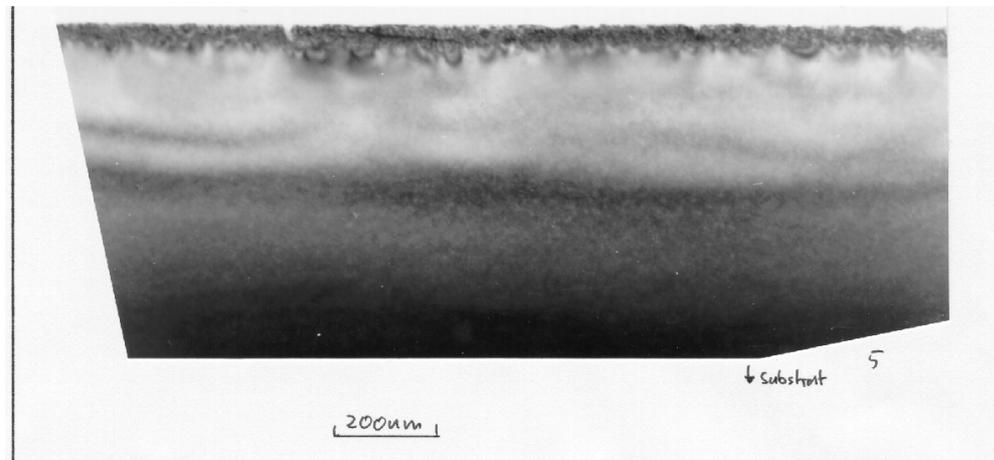


Abb. 5.4: TEM-Aufnahme am Querschnitt einer SiC-Scheibe nach dem Polieren

geeigneter Eichung läßt sich somit die Beurteilung der Oberflächenstörtiefe schnell durchführen [76].

Die Wachstumsgeschwindigkeit des Oxids ist u.a. von der Orientierung der Oberfläche abhängig, was erstmals durch von Münch et al. beschrieben wurde [77]. Die C-terminierte Seite weist eine bis zu 10mal so hohe Oxidationsrate als die Si-terminierte Seite auf. Somit werden Oxiddicken auf der $(000\bar{1})$ -Fläche von 200 bis 400 nm erreicht. Die Oxidation stellt also eine effektive Methode sowohl für die Reduzierung der Defektschicht als auch zur Bestimmung der Polarität dar.

Für die nachfolgenden Experimente wurde überwiegend auf die Oxidation verzichtet, um den Einfluß der Störschicht evaluieren zu können. Diese Versuche wurden auf (0001) -6H-SiC-Keimen vom Durchmesser 25 mm durchgeführt. Als Wachstumsseite kam die Si-terminierte Oberfläche zum Einsatz. Um den Probenzustand vor den Experimenten zu kennzeichnen, wurden außerdem Abbildungen mit dem Rasterkraftmikroskop erstellt. Eine typische Oberfläche der für die Experimente verwendeten polierten Einkristallkeime ist in Abb. 5.5 zu sehen. Die mittlere Korngröße der verwendeten Diamantsuspension betrug für den letzten Polierschritt 250 nm.

Im unteren Teil der Abbildung ist das Profil entlang der eingezeichneten Linie dargestellt. Die mittlere Oberflächenrauigkeit (peak-zu-peak-Verhältnis) kann als $h_{rms} < 30$ nm angegeben werden. Sie wurde nach der mechanischen Bearbeitung bzw. einem zusätzlichen Oxidationsschritt untersucht. In beiden Fällen übersteigt die Rauigkeit der Si-terminierten Seite die der C-terminierten deutlich. Während durch Oxidation h_{rms} auf der $(000\bar{1})$ -Fläche abnimmt, ist auf der (0001) -Fläche eine Zunahme der Rauigkeit zu verzeichnen. Trotz dieser Zunahme auf der Si-terminierten

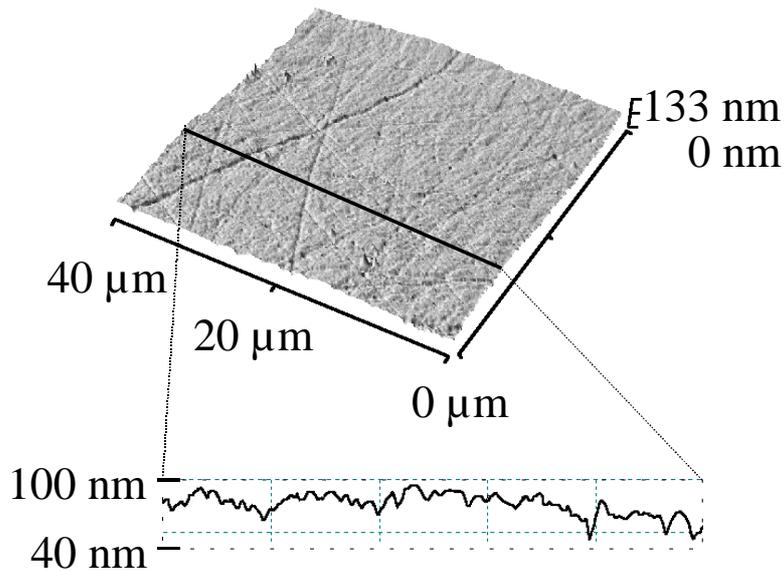


Abb. 5.5: AFM-Bild einer 6H-SiC-(0001)-Oberfläche nach der mechanischen Kristallbearbeitung

Seite ließ sich an thermisch oxidierten Proben im Gegensatz zu nichtoxidierten keine Störschicht mittels TEM nachweisen.

5.2 Beginn des Wachstums

Nach dem Aufheizen unter hohem Ar-Druck wurde das Wachstum durch Evakuieren gestartet. Bei den vorliegenden Versuchen waren bis zum Erreichen von 200 hPa bereits Schichten bis zu $12 \mu\text{m}$ Dicke gewachsen. Während man davon ausgehen kann, daß ein bis zu p_G bzw. 200 hPa geführtes Anwachsen durch schnellen Druckanstieg bei gleichzeitiger Temperaturabsenkung noch eingefroren werden kann, ist dies bei der folgenden Vorgehensweise problematischer. Zur Untersuchung noch früherer Stadien wurde das Wachstum bereits nach Beendigung der Aufheizphase unterbrochen, indem eine schnelle Abkühlung eingeleitet wurde. Dabei kann aber nicht sicher prognostiziert werden, welcher Hochtemperaturzustand nach Beendigung des Versuchs vorliegt. Deshalb wurde die Abkühlrate mindestens um einen Faktor 2 größer als die Aufheizrate gewählt.

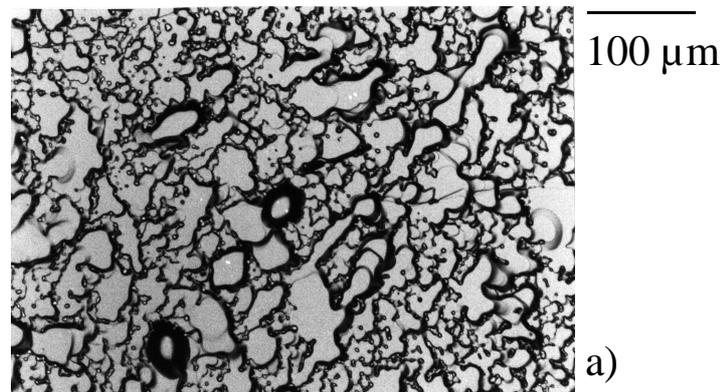


Abb. 5.6: Oberfläche (Lichtmikroskop, Auflicht) nach Wachstumsabbruch bei T_G

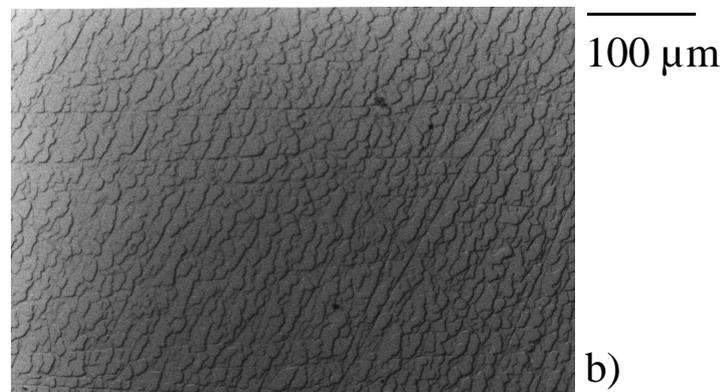


Abb. 5.7: Oberfläche (Lichtmikroskop, Auflicht) nach Wachstumsabbruch bei $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$

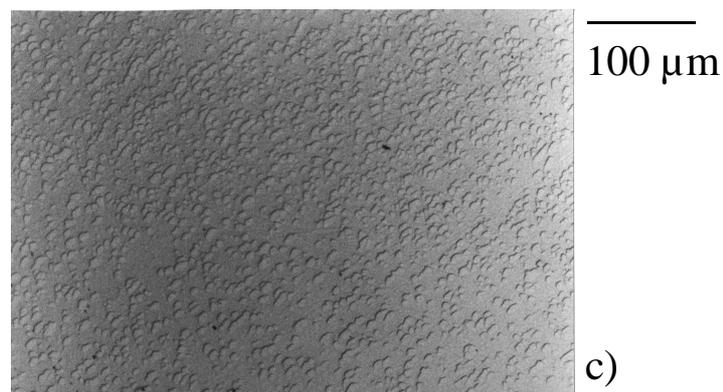


Abb. 5.8: Oberfläche (Lichtmikroskop, Auflicht) nach Wachstumsabbruch bei $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Morphologie der erhaltenen Oberflächen ist in den Abbildungen 5.6-5.8 dargestellt. Dabei wurde die Temperatur von Versuch zu Versuch gesenkt, um die frühestmögliche Wachstumsphase abzubilden. Alle Versuche wurden mit stöchiometrischer Quelle durchgeführt, was zwar zu inhomogenen und rauen Oberflächen führt, aber die dünneren Schichten liefert. So kann man nach dem Aufheizen auf T_G ein Schichtwachstum von ca. $1.5 \mu\text{m}$ beobachten, während bei darunterliegenden Temperaturen höchstens 300 nm erreicht werden. Bereits bei den geringen Schichtdicken ist eine Abweichung der Orientierung von der (0001)-Fläche erkennbar. Es zeigt sich eine Vielzahl von kleinen Terrassen, die eventuell zu Stufen zusammenlaufen können. Aufgrund der geringen Schichtdicke läßt sich der Wachstumsbeginn schwer festlegen. Bei $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ kann man noch von einer geschlossenen Schicht ausgehen, was bei $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr der Fall ist.

Grundsätzlich stimmen diese Resultate mit denen von Heydemann et al. überein, die jedoch im Gegensatz zu den vorliegenden Untersuchungen keine SiC-Quelle im Züchtungsgefäß platziert hatten [78]. Bei einem Argondruck von 650 Torr ($\equiv 866 \text{ hPa}$) zeigten die Oberflächen, die für ca. 15 min auf $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt worden waren, noch keinerlei Änderungen. Erst bei $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab sich eine erste Degradation. Diese vollzog sich nicht über das Abdampfen von Stufen, sondern über die Entstehung von Löchern. In der Argumentation wurde davon ausgegangen, daß die dissoziative Sublimation auf der Keimoberfläche Graphit hinterläßt, da vorrangig Silicium in die Gasphase übergeht. Auf die Ursache der Abdampfstruktur wird nicht eingegangen. Es scheint jedoch plausibel, daß Kristalldefekte (z.B. Versetzungen) aufgrund ihrer höheren Oberflächenenergie bevorzugte Abdampfzentren sind.

Der Gesamtdruck der drei Hauptspezies beträgt bei $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 1 Pa und der Silicium-Partialdruck übersteigt die restlichen Partialdrücke mindestens um den Faktor 10 (vgl. Abschnitt 4.3). Die Ursache für die gefundenen unterschiedlichen Temperaturen liegt nicht allein in der (Nicht)Verwendung einer Quelle. Eine große Rolle spielen gleichfalls die Prozeßparameter ΔT und die Verweildauer bei der entsprechenden Temperatur. Da die Temperaturmessung bekanntlich indirekt erfolgt, wären instationäre Simulationen notwendig, um die thermische Geschichte der einzelnen Proben evaluieren zu können.

5.3 Stöchiometrie des Quellmaterials

Die Entstehung von Makrostufen ist ein Problem der SiC-Züchtung, dessen Ursache noch nicht völlig geklärt ist. Nach Syväjärvi et al. ergibt sich ein Unterschied der freien Grenzflächenenergie von (0001) bzw. (000 $\bar{1}$)-Oberflächen auch für die Flüssig-

phasenepitaxie [79]. In Übereinstimmung mit anderen Autoren wird angegeben, daß die Grenzflächenenergie der Si-terminierten Fläche bei Raumtemperatur ca. dreimal so hoch ist wie die der C-terminierten. Diese hohe Energie kann als Argument für die Bildung einer Mikrofacettenstruktur dienen, die in der Lage ist, die Oberflächenenergie zu minimieren. Als Resultat ergibt sich ein Berg-und-Tal-Bild, das Ausdruck von step-bunching ist. Weiterhin wurde durch Heine et al. gezeigt, daß die Oberflächenenergien selbst für die unterschiedlichen SiC-Doppelschichten verschieden sind [66], so daß bestimmte Doppelschichtenkombinationen eine geringere Energie besitzen als andere. Dies wurde auch experimentell durch die Untersuchungen von Kimoto et al bestätigt [80]. Trotz der Verwendung von 3.5° off-orientierten Substraten (in Richtung $\langle 11\bar{2}0 \rangle$), erhielten sie in der CVD unterschiedliche Verteilungen von Terrassenweiten auf 6H-(0001) bzw. 4H-(0001). Bei 3.5° beträgt die berechnete Terrassenweite unter Annahme einzelner Doppelschichtenstufen 4.1 nm und die experimentellen Durchschnittswerte lagen für 6H bei 12.4 nm (16.8 nm für 4H). Unter diesen Bedingungen waren für 6H 3-Doppelschichtenstufen am stabilsten (4-Doppelschichtenstufen für 4H).

Step-bunching wurde auch für die Nahabstandsmethode untersucht. Nishino et al. berichteten, daß im Bereich von 1900-1970 °C kein Unterschied der Oberflächenmorphologie von 4H-Schichten zu sehen war [81]. Die Wachstumsgeschwindigkeit lag bei einigen 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ und der Druck wurde zwischen 1 und 100 Torr ($\equiv 1.333 \cdot 10^4$ Pa) variiert. Nur bei einem Druck < 40 Torr ($\equiv 5.33 \cdot 10^3$ Pa) konnte step-bunching verhindert werden. Während die Wachstumsgeschwindigkeit für $p \leq 40$ Torr kleiner als 15 $\mu\text{m}/\text{h}$ war, stieg sie bei Druckabsenkung auf Werte ≥ 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ an. Folglich üben sowohl der äußere Druck als auch die Rate einen Einfluß auf das step-bunching-Verhalten aus. Als mögliche Ursache wird die Behinderung des Stufenflusses durch Verunreinigungen oder Defekte angegeben.

5.3.1 Zusammensetzung der Quelle

In den Anfängen der SiC-Kristallzüchtung wurde als Quellmaterial zumeist Acheson-Material verwendet. Ein großer Nachteil ist jedoch die ungenügende Reinheit dieses Quellmaterials bezüglich der Dotierstoffe (Al) und Verunreinigungen, die aus Beimischungen des Herstellungsprozesses herrühren. Diese Verunreinigungen können das Kristallwachstum negativ beeinflussen.

Deshalb wurde für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente eine Synthese direkt aus Kohlenstoff und Silicium vollzogen, wozu Spektralkohlegraphit sowie Halbleitersilicium eingesetzt wurden. Das Graphit wird handels-

üblich als Pulver angeboten (z.B. Fa. *SGL Carbon*), was für Silicium nicht der Fall ist. Das im Handel erhältliche Siliciumgranulat weist eine relativ grobe Kornstruktur auf ($> 150 \mu\text{m}$) und hat einen hohen Gehalt an Sauerstoff, der aus dem Oberflächenoxid herrührt. Deshalb wurde dieses Material nicht verwendet.

In der Silicium-Czochralski-Technologie kommt Bruchmaterial zum Einsatz. Es wird durch thermisches Abschrecken von hochreinen Si-Stäben gewonnen, die nach dem Heißdrahtverfahren über die Gasphase abgeschieden werden. Das Bruchmaterial wird nun verwendet, um Pulver herzustellen, das eine vergleichbare Korngröße wie Spektralkohlegraphit besitzt. Dabei wird in einer Kugelmühle pulverisiert sowie mittels Sieben klassifiziert. Das erhaltene Pulver wird dann mit dem Graphitpulver gemischt und bis über den Schmelzpunkt von Silicium erhitzt, um die Synthese einzuleiten. Es entsteht ein gelbliches Pulver, das überwiegend aus 3C besteht [82].

Die Reinheit der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte wurde in [83] untersucht. Es zeigte sich, daß aufgrund der Zerkleinerung des Silicium ein Anwachsen der Verunreinigungskonzentration (hauptsächlich Fe) existiert. Im gewachsenen Kristall liegt diese dann unterhalb 10^{16} cm^{-3} .

Für die Herstellung von stöchiometrischem SiC-Pulver wurde die Synthese mit gleichen Massenanteilen von Si und C durchgeführt. Ein Überschuß einer Komponente nach der Synthese konnte nicht nachgewiesen werden, folglich wird davon ausgegangen, daß nahezu stöchiometrisches SiC erhalten wurde.

Außerdem wurde Quellmaterial aus SiC-Pulver und Silicium hergestellt. Nach der Formel

$$b = \frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{Si}} + m_{\text{SiC}}} \quad (5.1)$$

wurden Pulver mit $b = 0.01$ und 0.1 erhalten.

5.3.2 Oberflächenmorphologie

Im folgenden soll analysiert werden, welche Auswirkungen die Stöchiometrie der Quelle auf die makroskopische Morphologie der Oberfläche hat. Zu diesem Zweck wurden Proben ausgewählt, die eine typische Störtiefe wie in Abschnitt 5.1 beschrieben aufwiesen. Da TEM-Untersuchungen relativ präparationsintensiv sind und jeweils nur einen geringen Probenausschnitt wiedergeben, wird für die Charakterisierung in der

Hauptsache auf lichtoptische Verfahren zurückgegriffen.

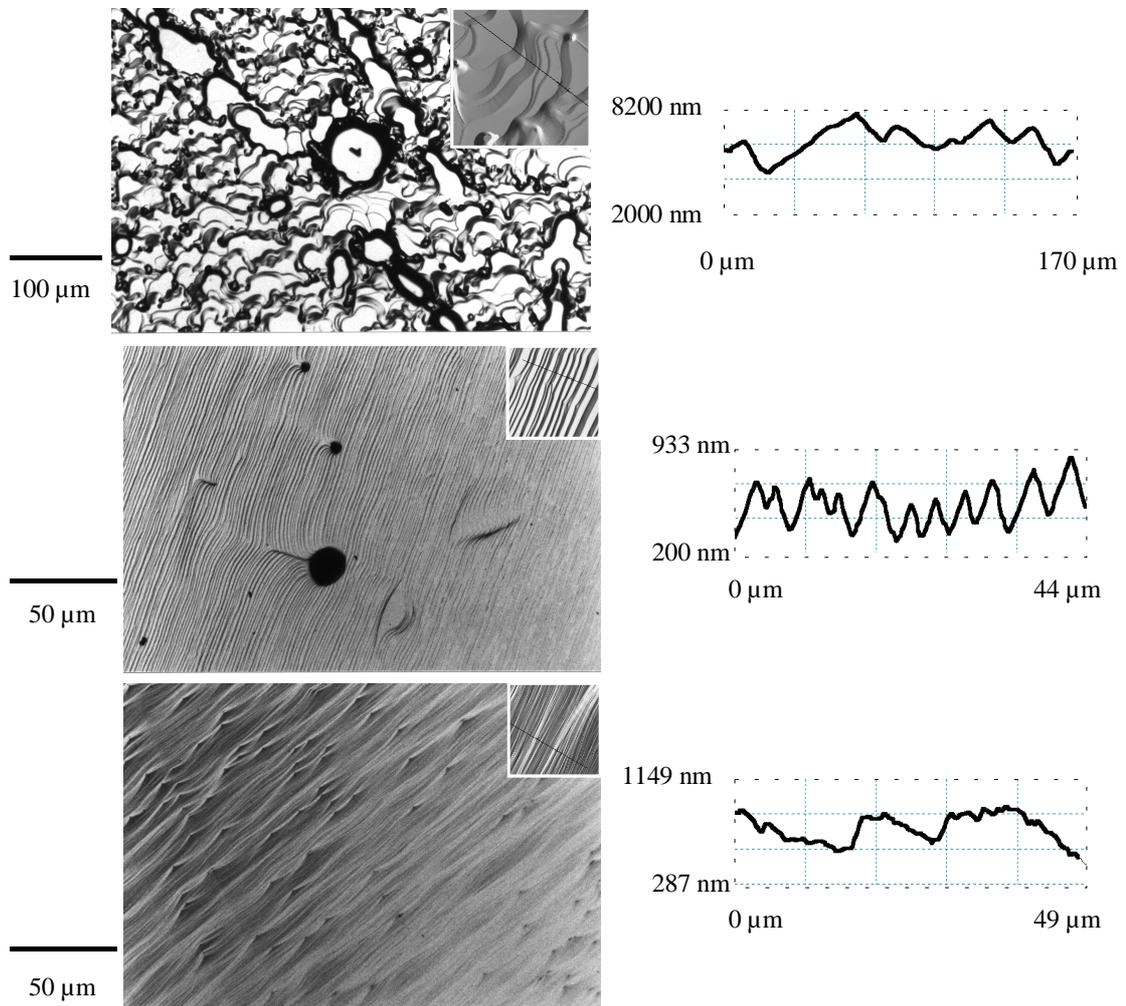


Abb. 5.9: Oberflächenaufnahmen (Lichtmikroskop, Aufsicht) von (0001)-SiC und AFM-Bilder (Bildeinsätze) mit Profilmessung (rechts) in Abhängigkeit von der Quellzusammensetzung (v.o.n.u. $b = 0$, $b = 0.01$, $b = 0.1$)

Im ersten Schritt wurde eine Probe der Züchtungstechnologie unterzogen. Nach Barrett et al. kann man drei Prozeßphasen unterscheiden [56]:

1. Ausheizphase (T_P , p_V); der Züchtungstiegel wird unter Hochvakuum p_V auf Temperaturen $T_P > 1000$ °C erwärmt, um Adsorbate und Verunreinigungen zu entfernen

5. MORPHOLOGIE DER ERSTEN WACHSTUMSTADIEN

2. Temperaturerhöhung (T_G , p_V); nachdem Inertgas zugeführt wurde (ca. 1000 hPa), wird bis zur Züchtungstemperatur T_G geheizt
3. Druckabsenkung (T_G , p_G); für die Initiierung des Wachstums wird der Tiegel nach Tairov et al. auf Züchtungsdruck p_G evakuiert [34]

Wenn nach Schritt 3 das Wachstum durch rasche Erhöhung des Inertgasdruckes und Temperaturabsenkung abgebrochen wurde, betrug die mittlere Schichtdicke bereits 40 μm . Die Oberfläche ist durch 3D-Wachstum gekennzeichnet. Als bevorzugte Nukleationszentren erweisen sich Kristalldefekte und Artefakte der mechanischen Politur. In den dazwischen befindlichen Bereichen sind Makrostufen zu erkennen, die bis zu 2 μm Höhe und bis zu 10 μm Länge erreichen können.

Da eine vergleichsweise dicke Schicht bis zum Zeitpunkt Schritt 3 entstand, wurde bei den folgenden Versuchen das Wachstum nochmals früher unterbrochen. Das Ziel bestand in der unmittelbaren Sichtbarmachung der Grenzfläche Keim-Kristall. Zu diesem Zweck wurde der Schritt 3 nicht bis p_G geführt, sondern bereits bei Erreichen von $p = 200$ hPa abgebrochen.

Die Oberflächen in Abb. 5.9 wurden mit von oben nach unten steigendem Silicium-Überschuß hergestellt. Für $b = 0$ zeigt sich eine inhomogene Morphologie, die von Kristallbearbeitungsspuren und anderen Defekten geprägt ist. Quer über das Bild verlaufen zwei Linien, die eine bevorzugte Kristallisation an Kratzern zeigen. Des Weiteren sind die vorhandenen Stufen unregelmäßig geformt und nicht linienförmig angeordnet. Durch die Zugabe von 1 Masse-% Silicium ändert sich die Morphologie stark. Es sind gleichmäßige Stufen erkennbar sowie Einzeldefekte, die den Stufenfluß behindern. In der Mitte befindet sich ein hollow-pipe und weiter oben zwei micro-pipes. Im unteren Bild ist ein ähnlich homogenes Stufenwachstum ersichtlich. Das Stufenwachstum wird jedoch häufiger als in der mittleren Abbildung gestört (punktförmige Objekte), was zwei Ursachen haben kann: a) Da nicht alle Keime für diese Versuche aus einem Kristall stammten, muß von einer unterschiedlichen Defektdichte, die außerdem radial inhomogen sein kann, ausgegangen werden. Deshalb wird vermutet, daß die Objekte, die ein Auflaufen der Stufen bewirken, in diesem Fall Durchstoßpunkte von Versetzungen darstellen. b) Wesentlich unwahrscheinlicher ist das Auftreten von Si-Tröpfchen, die bei einer hohen Übersättigung in der Gasphase auf dem Keim entstehen können. Das der Quelle zugegebene Überschuß-Si kann mit der Tiegelwand reagieren und folglich die Übersättigung abbauen. Außerdem weisen Si-Tröpfchen, über die in der Literatur berichtet wird, meist einen viel größeren Durchmesser als diese Objekte auf (bis zu 20 μm).

In Abhängigkeit von der unterschiedlichen Zusammensetzung der Quelle ergibt

sich eine abweichende Wachstumsgeschwindigkeit (s. Tab. 5.1). Für den stöchiometrischen Fall ist die Rate in diesem Initialstadium deutlich geringer als bei Si-Überschuß. Ein Anstieg der Rate mit zunehmenden Überschuß steht in Übereinstimmung mit den von Heydemann durchgeführten Untersuchungen [84]. Er argumentiert, daß überschüssiges Silicium als Transportagens wirkt. Dies steht jedoch im Widerspruch dazu, daß im System SiC-C das Kristallwachstum vom Transport der Spezies Si_2C und SiC_2 bestimmt wird, deren Dampfdruck normalerweise um ca. eine Größenordnung unterhalb des Si-Partialdruckes liegt. Wenn man in Betracht zieht, daß Advektion und Diffusion die dominierenden Transportmechanismen darstellen, würde die weitere Zunahme des Si-Partialdruckes auch zu einer zusätzlichen Diffusionsbarriere für die o.g. Spezies führen und folglich den Transport mindern.

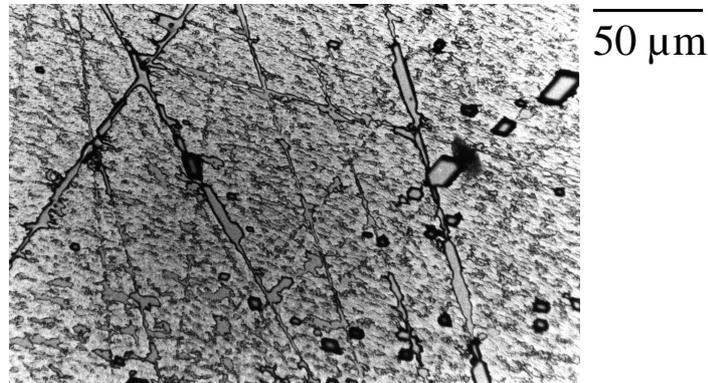


Abb. 5.10: Oberfläche (Lichtmikroskop, Auflicht) gewachsen auf oxidiertem Keim ($b = 0$, A10091)

Geht man davon aus, daß sich an der Grenzfläche Keim-Gasphase ein Gleichgewicht versucht einzustellen, dann muß dies mit dem vorrangigen Übergang von Si aus dem Keim in die Gasphase verbunden sein. Dies würde zur Graphitierung des Keimes führen. Wird nun jedoch dem Quellmaterial zusätzlich Si beigemischt, muß der Si-Partialdruck am Keim nicht mehr durch diesen selbst realisiert werden, was ein schnelleres Wachstum ermöglichen sollte. Gleichzeitig wird durch Si-Überschuß im Quellmaterial bereits in den ersten Wachstumsstadien Silicium bereitgestellt, was Reaktionen mit der Graphitwand eingehen kann und die zum Wachstum notwendigen C-tragenden Spezies als Reaktionsprodukte enthält. Dies wird auch durch die experimentellen Befunde bestätigt (vgl. Abschnitt 4.4). In den ersten Zuchtungsstadien kann der in einem Graphitgefäß vorhandene Si-Verlust durch die Nachführung aus dem Quellmaterial noch ausgeglichen werden, was für spätere Wachstumsphasen nicht mehr der Fall sein muß. Durch die Graphitierung der Quelle muß Silicium

5. MORPHOLOGIE DER ERSTEN WACHSTUMSTADIEN

aus immer tieferen Regionen des Quellmaterials zur Oberfläche diffundieren, um den Gleichgewichtspartialdruck aufrechterhalten zu können.

Für die weitere quantitative Beurteilung wurden AFM-Messungen durchgeführt. Die morphologische Inhomogenität der Schicht mit $b = 0$ widerspiegelt sich auch in der Schichtdicke. Bei einer mittleren Dicke von $3 \mu\text{m}$ können Bereiche lokalisiert werden, die fast kein Wachstum aufweisen. Die in Abb. 5.9 für $b = 0$ gemessenen Terrassen zeigen teilweise ein sehr große Länge ($\leq 10 \mu\text{m}$) mit hohen Stufen ($\leq 2 \mu\text{m}$). Andere Polytype wurden nicht beobachtet. Dies scheint im Gegensatz zur CVD zu stehen, wo oftmals 3C-Einschlüsse an Bearbeitungsdefekten beobachtet worden sind. Als Ursachen sind die unterschiedlichen Züchtungstemperaturen und das unterschiedliche Si/C-Verhältnis zu sehen.

Beim Übergang zum Quellmaterial mit Si-Überschuß wird dann der für das Kristallwachstum günstigere Stufenfluß erzielt. Die Stufen sind sehr gleichmäßig und die Höhendifferenz beträgt nur noch max. 500 nm. Das entspricht dem Wachstumsmodus wie in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Stufenhöhe und -weite ist über große Kristallbereiche stabil. Bei noch höherem Si-Überschuß ($b = 0.1$) wird step-bunching beobachtet.

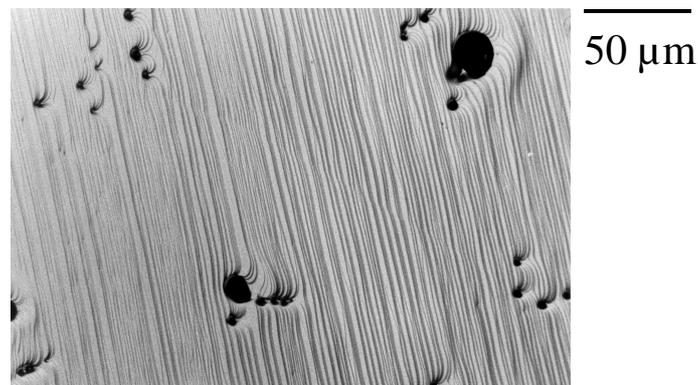


Abb. 5.11: Oberfläche (Lichtmikroskop, Auflicht) gewachsen auf oxidiertem Keim ($b = 0.01$, A10092)

Um den Einfluß der Störschicht von der zufälligen Orientierung zu trennen, wurden Versuche mit zuvor thermisch oxidierten Keimen durchgeführt. Die Prozeßführung wurde bereits nach dem Schritt 2 beendet. Dadurch konnten noch frühere Stadien dokumentiert werden. Überraschend zeigte Versuch A10091 (s. Abb. 5.10) ebenfalls bevorzugte Kristallisation an Bearbeitungsspuren. Wenn man davon ausgeht, daß die Störschicht durch thermische Oxidation entfernt wurde, kann diese nicht weiterhin

Versuch	Keim	p_{end} (hPa)	b	Schichtdicke (μm)	Abb.	Bem.
A10082	A10056/12	p_G	0	40		
A10085	A10070/6	200	0	3	5.9(a)	
A10086	A30034/1	200	0.01	12	5.9(b)	
A10087	A10056/7	200	0.1	12	5.9(c)	
A10088	A10056/1	850	0	1.5	5.6(a)	
A10091	A10070/2	850	0			oxidiert
A10092	A30034/2	850	0.01			oxidiert
A10096	A30029/6	850	0			off-Keim
A10098	A30036/5	850	0	0.3	5.7(b)	2000 °C
A10099	A30036/4	850	0	0.3	5.8(c)	1900 °C

Tab. 5.1: Auflistung von Versuchen zur Oberflächenmorphologie

die Ursache dafür sein. Da die Si-terminierte Fläche nach der Oxidation eine Vergrößerung aufweist, wird die Störschicht zwar abgetragen, aber das Oberflächenprofil noch verstärkt. Insofern bietet eine V-förmige Vertiefung andere Kristallisationsbedingungen als die (0001)-Fläche. Der folgende Versuch A10092 mit Si-Überschuß führte zwangsläufig zum gleichen Ergebnis, wie der Versuch ohne vorherige Oxidation (A10086), obwohl die Schichtdicke auf Grund des höheren Druckes deutlich unterhalb 1 μm lag (s. Abb. 5.11). Außer den parallelen Stufenbündeln erkennt man eine große Anzahl von micropipes bzw. hollow pipes, die den Stufenfluß behindern. Unter ungünstigen Bedingungen führen diese zur Ausbildung von verschwenkten Kristallbereichen, da die sich nach dem Defekt wiedervereinigenden Stufen z.B. Gitterfehl-anpassung aufweisen können.

Der Orientierungseinfluß wurde ohne Si-Überschuß überprüft, d.h. definiert fehl-orientierte Keime wurden im Gegensatz zu unorientierten Keimen verwendet. Die Verwendung eines off-orientierten Keimes führt zu einer erhöhten Dichte an Wachstumsstufen, die ein stabiles Kristallwachstum sichern sollen. Die Verkipfung wurde in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtung (größte Kristallisationsgeschwindigkeit) gewählt. Der Winkel betrug ca. 3°, wie er häufig in CVD-Prozessen zum Einsatz kommt [4]. Wie zu erwarten, ist die Morphologie durch Stufenfluß gekennzeichnet. Jedoch zeigt sich eine Welligkeit der Oberfläche verbunden mit Kristallisation an Kratzern (s. Abb. 5.12). Diese Störungen verursachen ein starkes step-bunching und führen somit nicht zum erwünschten Wachstumsmodus.

Die Morphologie der Grenzfläche Keim-Kristall zeigt für Versuche ohne Si-

Überschuß, daß der Einfluß einer Störschicht auf das Kristallisationsverhalten überwiegt. Auch nach einer Oxidation weist die Oberfläche noch eine Vielzahl von Störungen auf, die einen Stufenfluß verhindern. Die Verwendung einer off-Orientierung führte ebenfalls nicht zum erwünschten Ergebnis. Einzig durch die Zugabe von Si zum SiC-Quellmaterial wird eine Rekonstruktion der Oberfläche erreicht, die ein homogenes Wachstum über die gesamte Probenoberfläche ermöglicht.

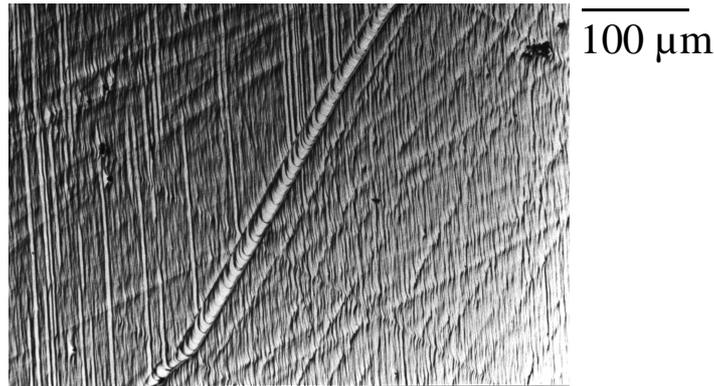


Abb. 5.12: as-grown Oberfläche (Lichtmikroskop, Aufsicht) gewachsen auf 3.5° off-orientiertem Keim ($b = 0$, A10096)

Die vorliegenden Versuche wurden unter jeweils möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt. Es wurde jedoch festgestellt, daß bei Veränderung eines Wachstumsparameters die Anwachsverhältnisse stark beeinflußt werden können. Dies ist im wesentlichen auf die thermischen Bedingungen zu Beginn des Wachstums zurückzuführen, da sich zu diesem Zeitpunkt noch kein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

5.3.3 Die Grenzfläche Keim-Kristall

Um die Grenzfläche Keim-Kristall unter den Bedingungen verschiedener Zusammensetzungen des Quellmaterials besser untersuchen zu können, wurden von ausgewählten Kristallen, die eine volle Züchtungszeit durchliefen, axiale Schnitte angefertigt und analysiert. Dies ermöglicht, zwischen im Keim bereits vorhandenen Defekten und solchen, die an der Grenzfläche entstanden sind, zu unterscheiden. Im Vordergrund stehen dabei micropipes und Einschlüsse bzw. Ausscheidungen.

In Abb. 5.13 sind zwei Längsschnitte im Durchlicht zu sehen, deren Züchtungsbedingungen sich in der Zusammensetzung der Quelle unterscheiden. Die unterschiedliche Färbung (dunkelgrün-hellgrün, 6H) ergibt sich aus den unterschiedlichen Stickstoffgehalten, der dunklere Keim besitzt jeweils die höhere Stickstoffkonzentration.

Im linken Bild wird die inhomogene Oberflächenmorphologie wiedergespiegelt, wie sie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Es ist eine Reihe von Einschlüssen zu erkennen, von denen mehrfach Hohlräume generiert werden. In der linken Hälfte dieses Bildes befindet sich außerdem ein Polytypeinschluß. Im Gegensatz dazu ist die Grenzfläche im rechten Bild nahezu frei von Defekten und Einschlüssen.

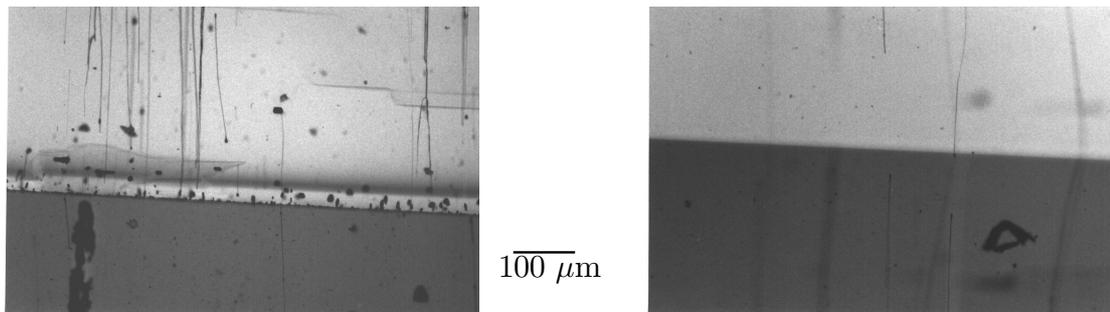


Abb. 5.13: Aufnahmen der Grenzfläche Keim-Kristall (Lichtmikroskop, Durchlicht) (links: $b = 0$, rechts: $b = 0.01$)

Längsschnitte von Parallelversuchen (größere Schichtdicke) wurden im REM mittels Kathodolumineszenz (CL, engl.: cathodo luminescence) analysiert (s. Abb. 5.14). Die unterschiedliche Stickstoffkonzentration Keim-Kristall wird auch in der Lumineszenz sichtbar. Die sehr hellen Gebiete im linken Bild sind jedoch auf einen Polytypwechsel, in diesem Fall 15R, zurückzuführen. Ebenso lassen sich in der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche häufige Polytypwechsel erkennen. Bei Verwendung von Quellmaterial mit $b = 0.01$ entsteht ein 6H-Kristall frei von Polytypeinschlüssen.

Die Grenzfläche von Probe A10085 wurde mittels TEM untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Schichtdicke an den präparierten Stellen nur 0.9 bis 1.6 μm betrug. Dies widerspiegelt die rauhe Oberfläche. Auffällig war, daß die Schicht deutlich schneller als der darunterliegende Keim abgetragen wurde, was auf höhere mechanische Spannungen in der Schicht hinweist. Wie Abb. 5.15 zeigt, liegen an der Oberfläche Spannungen vor (5 nach oben gerichtete Pfeile). Da dieser Bereich sehr dünn ist, wird angenommen, daß die Beendigung des Züchtungsprozesses (durch schnellen Druckanstieg) zu einer thermischen Belastung der zuletzt gewachsenen Schichten führt. Der zum Substrat zeigende Pfeil innerhalb der Schicht kennzeichnet eine Abdünnstufe. Die Grenzfläche selbst ist durch eine geringe Welligkeit charakterisiert. Es lassen sich jedoch keine Störungen identifizieren. Vielmehr ist eine dicht unterhalb der Grenzfläche befindliche Schicht zu erkennen, die starke Spannungen aufweist (2 Pfeile). Die Dicke der ungestörten Grenzschicht ist, wie auch die Gesamtdicke der

5. MORPHOLOGIE DER ERSTEN WACHSTUMSTADIEN

Schicht, nicht konstant und somit liegt der gestörte Bereich in unterschiedlichen Tiefen. Im vorliegenden Ausschnitt beträgt diese Tiefe 200-400 nm, in anderen Bereichen der Probe reicht sie sogar bis an die Grenzfläche heran. Die Ursache liegt darin, daß die vor der Züchtung vorhandene Störschicht zum einen inhomogen in ihrer Tiefe ist und zum anderen unter den vorliegenden Züchtungsbedingungen nur ein Teil dieser Schicht rekonstruieren kann. Auf dem Substrat selbst lassen sich Spuren von Kratzern nachweisen.

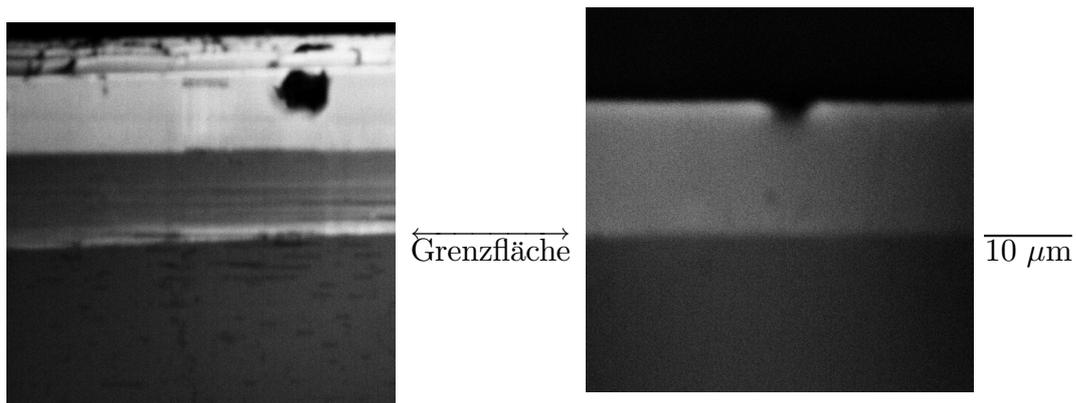


Abb. 5.14: CL-Bild an Längsschnitt (links: $b = 0$, A10082, rechts: $b = 0.01$, A10087)

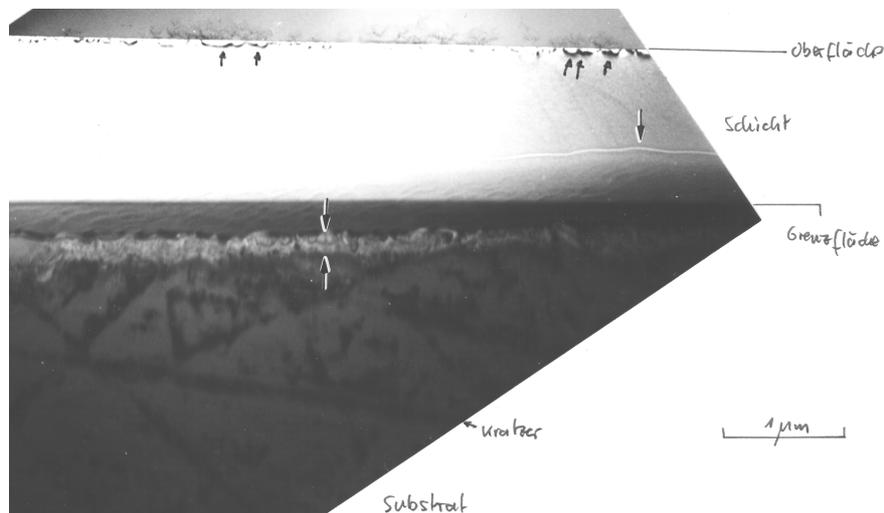


Abb. 5.15: TEM-Aufnahme an Längsschnitt von A10085 ($b = 0$)

Die Tatsache, daß im Elektronenmikroskop nur sehr kleine Probenbereiche un-

tersucht werden und damit die Aussagekraft u.U. eingeschränkt wird, führte für den Versuch A10086 zu keinem Ergebnis. Trotz hohem präparationstechnischen Aufwand gelang es nicht, eine Grenzfläche zu identifizieren. Dies gilt auch unter der Annahme, daß während der Präparation keine Teile der Schicht abgetragen worden sind. Es wird geschlußfolgert, daß eine sehr gute Anpassung der Schicht an den Keim vorliegt und Restspannungen sowie eine gestörte Schicht nicht erkennbar sind.

Die in der Probe aus stöchiometrischer Quelle ($b = 0$) vorhandene gestörte Schicht konnte bei $b = 0.1$ nicht gefunden werden. In Abb. 5.16 ist sowohl die Grenzfläche als auch das darunterliegende Substrat störungsfrei. Jedoch finden sich im Substrat (wie bereits bei A10085) Streifenstrukturen, die weder auf Biegekonturen noch auf andere Kontrastphänomene zurückgeführt werden können. Die Ursache der Streifen ist weitestgehend unbekannt. In der gewachsenen Schicht findet sich eine Reihe von Versetzungen. Wie höheraufgelöste Aufnahmen zeigen, liegen diese Versetzungen überwiegend parallel zur Grenzfläche, jedoch nicht zur Probenoberfläche, woraus ein "Zick-Zack"-Kontrast entsteht. Es wird angenommen, daß die punktförmigen Kontraste an den Versetzungen von Ausscheidungen bzw. Fremdphaseneinschlüssen herrühren.

Analysen einer Parallelprobe zu A10085 hatten unter hochauflösenden Bedingungen (TEM) ebenfalls ergeben, daß die Grenzfläche weder parallel zur Oberfläche noch parallel zu den Netzebenen des Keimes liegt, was auf eine Abweichung von der (0001)-Fläche hinweist. Daraus und aus der Tatsache, daß step-bunching vorliegt, lassen sich die gewinkelten Verläufe ("Zick-Zack"-Kontrast) der Versetzungen erklären. Makrostufen, die durch das gegenseitige Auflaufen entstanden sind, zeigen normalerweise Mikrofacetten, also unterschiedliche Kristallflächen. Gelangt nun eine Versetzung, die nicht senkrecht zur wachsenden Fläche verläuft, an den Übergang von einer Fläche zur anderen, so ändert sich deren Richtung.

Alle TEM-Untersuchungen haben übereinstimmend für die gewachsene Schicht denselben Polytyp wie für den verwendeten Keim identifiziert. Im untersuchten Temperaturbereich scheint demnach das Wachstum auf 6H-Substraten mit einer hohen Stabilität zu 6H-Kristallen zu führen, unabhängig von der Zusammensetzung des Quellmaterials. Die häufig für die CVD beobachtete Nukleation von 3C z.B. an Präparationsartefakten kann für die MLM nicht nachgewiesen werden. Es muß jedoch angemerkt werden, daß sich nicht nur die Temperaturbereiche, sondern auch die Zusammensetzung der Gasphase deutlich voneinander unterscheiden. Die bereits aus der Analyse der Oberflächenmorphologie gewonnenen Erkenntnisse werden durch die TEM-Aufnahmen bestätigt. Durch den Zusatz von Silicium zu einer stöchiometrischen Quelle wird "Ausheilen" der Keimoberfläche beobachtet.

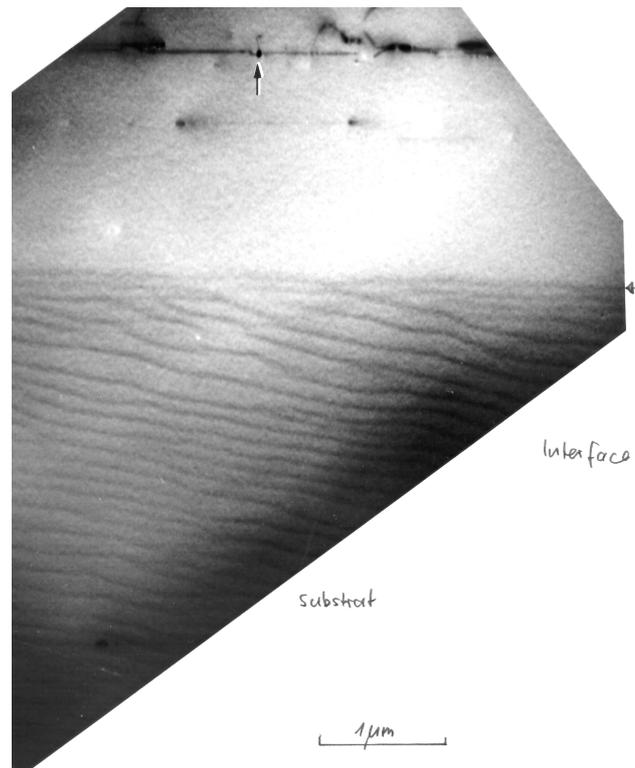


Abb. 5.16: TEM-Aufnahme an Längsschnitt von A10087 ($b = 0.1$)

5.4 Diskussion

Die ersten Stadien des Wachstumsprozesses bei der SiC-Sublimationszüchtung wurden untersucht. Wichtigste Untersuchungspunkte waren der Wachstumsbeginn sowie der Einfluß der Quellstöchiometrie auf die sich ausbildende Oberflächenmorphologie. Die Grenzfläche Keim-Kristall wurde bezüglich der Defekte charakterisiert.

Die Versuche zur Ermittlung der Temperatur des Wachstumsstarts zeigten, daß bereits weit unterhalb der Wachstumstemperatur T_G die Rekonstruktion der Keimoberfläche und das Wachstum einsetzen. Somit steht die Aussage von Tairov et al., der für die Einstellung eines bestimmten Polytyps die Geschwindigkeit von Schritt 3 heranzieht, vollkommen im Widerspruch zu den hier erzielten Resultaten. In Abhängigkeit von der Abpumpgeschwindigkeit sollte die Zusammensetzung der Gasphase an der Keimoberfläche beeinflußt werden und folglich die Stöchiometrie der zuerst gewachsenen Schichten. Bei großem Si-Überschuß würde es nach diesen Aussagen zu einer elastischen Verspannung der Oberfläche kommen, die dann einen bestimmten Polytyp favorisiert. Zumindest für das Wachstum auf 6H-(0001)-Flächen kann diese

Aussage nicht gelten, da in den vorliegenden Versuchen immer der Polytyp 6H als Kristall wuchs. Wahrscheinlich ist, daß bestimmte Verunreinigungen im Quellmaterial einen weitaus größeren Einfluß auf die Polytypstabilität besitzen, als die Abpumprate. Weiterhin muß angemerkt werden, daß aufgrund der Porösität des Wachstumsgefäßes ein bestimmter Wert dp/dt nicht überschritten werden darf. Wenn der Druckunterschied zwischen innen und außen zu stark anwächst, d.h. der Druckausgleich nicht mehr über Diffusion durch die Graphitporen erfolgen kann, führt dies unweigerlich zur temporären Öffnung des Gefäßes. Bei Verwendung von SiC-Pulver als Quellmaterial kommt noch die Partikelbewegung hinzu, die ggf. zur Kontamination der Keimoberfläche führen kann. Durch eine hohe Abpumprate wird auch der Wärmetransport wesentlich beeinflusst und dies kann zu örtlichen Inhomogenitäten führen, die im Keim Spannungen bewirken.

Die Stöchiometrie des Quellmaterials übt einen großen Einfluß auf die Transportmechanismen (vgl. Abschnitt 2.2.1) aus. Der Si-Überschuß bewirkt zumindest in den ersten Stadien einen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit. Der auf Grund des Überschusses existierende gegenüber dem Partialdruck bei stöchiometrischer Quelle höhere Si-Partialdruck führt früher zur Bereitstellung von Wachstumsspezies. Dies ist der Fall, da Si auch mit dem Kohlenstoff des Züchtungsgefäßes reagiert und folglich zusätzlich C-tragende Spezies zur Verfügung stellt. Im weiteren Verlauf einer Züchtung sollte sich ein Si-Überschuß negativ auf die Rate auswirken, da die C-tragenden Spezies bis zur Phasengrenze diffundieren müssen.

Außerdem werden die Kristallisationsvorgänge durch den Si-Überschuß beeinflusst, was die Untersuchungen mit unterschiedlichen Quellzusammensetzungen zeigten. Allgemein waren die Keime durch eine Störschicht gekennzeichnet, welche energetisch unterschiedliche Anlagerungsplätze hinterläßt. Eine bevorzugte Kristallisation fand an Kratzern (Artefakte der mechanischen Oberflächenbearbeitung) statt, was nur durch den Einsatz von überschüssigem Silicium im Quellmaterial verhindert werden konnte. Selbst eine der mechanischen Bearbeitung folgende Oxidation führte nicht zur Eliminierung aller Oberflächenstörungen. Die Störschicht wird zwar abgetragen, aber das Oberflächenrelief wird auf der Si-terminierten Fläche vergrößert.

Ähnliche Ergebnisse ergaben sich für das Wachstum auf fehlorientierten Keimen. Ein weitgehend störungsfreies, über große Gebiete homogenes Wachstum konnte nur mit Hilfe von Si-Zugabe zum Quellmaterial erzielt werden. Die unter diesen Bedingungen prozessierten Proben wiesen zusätzlich den für das Wachstum günstigeren step-flow-Mechanismus auf. Dieser Wachstumsmodus ist durch eine Diffusionslänge der Adatome charakterisiert, die größer ist als der mittlere Terrassenabstand. Die Adatome haben demnach die Möglichkeit, sich an den vorhandenen Stufen (z.B. auf

5. MORPHOLOGIE DER ERSTEN WACHSTUMSTADIEN

Grund von Versetzungen) anzulagern, was eine laterale Verschiebung der Stufen zur Folge hat.

Die Erkenntnisse aus den Versuchen zur Oberflächenmorphologie wurden durch Untersuchungen an axialen Kristallschnitten bestätigt. Die bereits in lichtmikroskopischen Aufnahmen gefundene Defekthäufung an der Grenzfläche Keim-Kristall wurde mit TEM-Bildern untermauert, wobei wiederum der Einfluß der Quellstöchiometrie deutlich wurde. Die Zugabe von reinem Silicium zur stöchiometrischen Quelle führte zu einer erhöhten Polytypstabilität, zur Reduzierung der Störschicht sowie zur Verringerung des Auftretens von Fremdphaseneinschlüssen.

Kapitel 6

Stickstoffeinbau in SiC

Der kontrollierte Einbau von Dotierstoffen stellt eine notwendige Voraussetzung für die Kommerzialisierung elektronischer Bauelemente dar. Dies gelingt nur mit geringen Konzentration an Restverunreinigungen, insbesondere von elektrisch aktiven Dotanden. Im allgemeinen wird aufgrund der Verschiedenheit der technischen Anwendungen von der Kristallzüchtung ein möglichst großer Bereich des Dotierlevels gefordert, wobei die Homogenität eine besondere Rolle spielt, da oftmals verschiedene Einbaumechanismen in axialer bzw. radialer Richtung wirken und berücksichtigt werden müssen.

Die genannten Aufgabenstellungen wurden für die chemische Gasphasenabscheidung bereits eingehend untersucht. Es zeigte sich, daß durch die Einstellung des Verhältnisses von Silicium zu Kohlenstoff in der Gasphase die Dotierung empfindlich beeinflußt wird. Als Modell wurde ein site-competition-Mechanismus vorgeschlagen, mit dessen Hilfe der Stickstoffeinbau auf C-terminierten Flächen erklärt werden konnte [85]. Die vorhandenen Gitterplätze werden dabei entweder regulär durch Kohlenstoff besetzt oder durch Stickstoff. Wird nun das Si/C-Verhältnis in der Gasphase zugunsten des Kohlenstoffs verschoben, kann der Stickstoffeinbau gebremst werden. Dieser Prozeß wird sowohl bei ansteigendem als auch fallendem Si/C-Verhältnis beobachtet und ist folglich reversibel. Diese Entdeckung ermöglichte eine deutliche Ausdehnung des zu erzielenden Dotierbereichs und gleichzeitig konnte die Reproduzierbarkeit erhöht werden - sowohl für 6H als auch für 4H. Für Si-terminierte Flächen ergibt sich zumindest in der chemischen Gasphasenabscheidung ein komplexerer Mechanismus. Offen bleibt, inwiefern sich Informationen zur Zusammensetzung der Gasphase bei der physikalischen Gasphasenabscheidung aus dem Stickstoffeinbau ableiten lassen.

Stickstoff als Element der fünften Hauptgruppe bildet im Siliciumcarbid einen

flachen Donator. Bereits die frühen Untersuchungen von Lely et al. zeigten, daß Stickstoff auf Gitterplätzen eingebaut wird [23]. Anhand elektrischer Messungen hatte Lely eine Überschulleitfähigkeit gefunden. Diese Beobachtungen führten Lely zu der Annahme, daß nur Kohlenstoffplätze für Stickstoff in Frage kommen. Röntgenographische Messungen hatten den Einbau auf Zwischengitterplätzen ausgeschlossen, da hier eine zu starke Vergrößerung der Gitterkonstanten zu erwarten gewesen wäre.

Den ersten Nachweis, daß Stickstoff im SiC Kohlenstoffplätze besetzt, lieferten Woodbury et al. anhand von Elektronenspinresonanzuntersuchungen [86]. Die beobachteten Spektren zeigten, daß Stickstoff im hexagonalen 6H-SiC quasi-kubische bzw. -hexagonale Gitterplätze (vgl. Abschnitt 3.2) besetzt, und zwar im Verhältnis 2:1. Wie auch die Messungen für Bor ergaben, existiert demnach keine Bevorzugung von bestimmten Kohlenstoffplätzen.

Zu Fragen des elektrischen Verhaltens von Stickstoff in Siliciumcarbid wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [87].

Erstmals analysierte Lilov et al. das System SiC-N₂ [88]. Diese sehr detaillierte Arbeit ging von offensichtlich falschen thermodynamischen Daten aus. Das läßt sich z.B. daran erkennen, daß nahezu im gesamten betrachteten Druckbereich (4-1520 Torr ($\equiv 5.33 \cdot 10^2 - 2.03 \cdot 10^2$ Pa)) die Spezies SiC den höchsten Dampfdruck besitzt - im Gegensatz zu den bekannten Ergebnissen massenspektrometrischer Untersuchungen. Folglich müssen auch Werte für andere auftretende Spezies als nicht korrekt angesehen werden.

Für die folgenden Untersuchungen wurde der Stickstoffeinbau durch eine Dotierung über die Gasphase realisiert. Dabei wird dem aus Argon bestehenden Inertgasstrom eine definierte Menge Stickstoff zugesetzt. Dieser gelangt aufgrund des Partialdruckunterschiedes zwischen dem Innenraum des Rezipienten und dem eigentlichen Züchtungsraum an die Wachstumsphasengrenze und kann dann in den Kristall eingebaut werden.

Ohtani et al. untersuchten die Orientierungsabhängigkeit der Dotierstoffkonzentration in 4H und 6H (s. Abb. 6.1). Werte für 4H(0001) fehlen, da für diese Keimorientierung keine 4H-Polytypstabilität existiert [90, 91]. Der untersuchte Konzentrationsbereich lag oberhalb 10^{19} cm^{-3} , sowohl für 6H als auch für 4H (jeweils auf den C-terminierten Seiten gewachsen). In reiner Stickstoffatmosphäre wurden in 6H-Kristallen ca. $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Stickstoffatome direkt unter der (000 $\bar{1}$)-Facette eingebaut. Anhand eines entsprechenden Langmuir-Fit der Stickstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Partialdruck (s. Gleichung (2.36)) wurde festgestellt, daß auf der 4H(000 $\bar{1}$)-Fläche K_{ad} ungefähr doppelt so hoch ist wie auf der 6H(000 $\bar{1}$)-Fläche, d.h. auf 4H-Kristallen existiert ein höherer Bedeckungsgrad. Dieses Ergebnis ist insofern

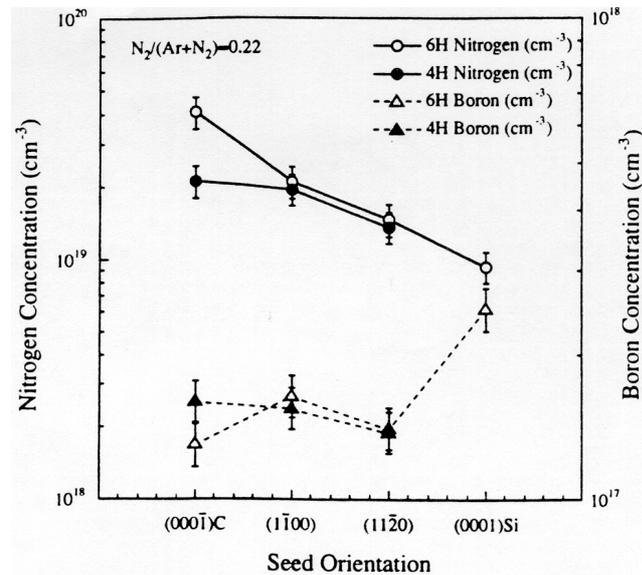


Abb. 6.1: Stickstoff- und Borkonzentration in Abhängigkeit von Orientierung und Polytyp nach [89]

unerwartet, als sich die Struktur und Bindungszustände der Basalflächen von 6H und 4H nicht wesentlich unterscheiden. Anhand des Vergleichs der Ladungsträgerkonzentrationen, gemessen nach Hall bzw. berechnet, wurde nachgewiesen, daß keine Bevorzugung von Gitterplätzen für den Stickstoffdonator existiert. Demnach kann diese Erklärung nicht für die Unterschiede im N₂-Dotierverhalten zwischen 6H und 4H herangezogen werden.

Auf den Bor-Einbau soll hier nicht weiter eingegangen werden, er erfolgt überwiegend auf Si-Plätzen. Für 4H scheint die Orientierungsabhängigkeit generell nicht so stark ausgeprägt zu sein, wie für den 6H-Polytyp. Auf der C-terminierten Seite wurde nach Ohtani et al. beim 6H ca. 4mal soviel Stickstoff eingebaut wie auf der (0001). Zur Erklärung der Orientierungsabhängigkeit wurde auf das folgende Modell zurückgegriffen. Takahashi et al. zeigten, daß das Wachstum von SiC bei der Sublimationszüchtung durch Stufenfluß dominiert ist [92]. Die beobachtete Bevorzugung im Dotierstoffeinbau gibt Hinweise darauf, daß der Einbau auf der obersten Doppelschichtenstufe erfolgt, da die Morphologie der Oberflächen unterschiedlich ist.

Bei den vorliegenden Versuchen wird teilweise von Voraussetzungen ausgegangen, die bereits in der Literatur verifiziert worden sind. Eine dieser Prämissen betrifft die Abhängigkeit des Stickstoffeinbaus von der Wachstumsgeschwindigkeit. Zu diesem Zweck haben Onoue et al. die Konzentration in Abhängigkeit von der Rate unter-

sucht [93]. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß sich im Bereich von $0.41 \leq v_g \leq 1.1$ mm/h die Konzentration fast nicht ändert ($1\text{-}2 \cdot 10^{18}$ cm⁻³). Daraus ergibt sich, daß zu jedem Zeitpunkt ein Gleichgewicht zwischen dem Stickstoffgehalt in der Gasphase und dem im Kristall besteht. Prozesse wie z.B. die Oberflächendiffusion spielen nur eine untergeordnete Rolle. Weiterhin wurde durch Onoue et al. der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit analysiert. Bei konstantem Stickstoff/Argon-Verhältnis wurde der Gesamtdurchfluß zwischen 5 und 640 ml/min variiert, d.h die mittlere Verweildauer eines Moleküls wurde von 2091 auf 16 s gesenkt. Auch hier ergaben sich nur geringe Schwankungen, was die Schlußfolgerung zuläßt, daß einzig der N₂-Partialdruck als Verhältnis von $p_{N_2}/(p_{N_2}+p_{Ar})$ die Konzentration im Kristall bestimmt. Der Verteilungskoeffizient zwischen der Konzentration im Kristall und der in der Gasphase dürfte demnach kleiner als 1 sein.

Ein komplexeres Bild ergibt sich für die Nahabstandsmethode, wo allgemein im Vakuum gezüchtet wird und damit zumindest andere Transportmechanismen vorherrschen. Grundsätzlich ist bei diesem Verfahren die Orientierungsabhängigkeit umso geringer, je höher die Züchtungstemperatur ist. In Abb. 6.2 ist die Stickstoffkonzentration aus experimentellen Daten der Nahabstandsmethode (Punkte und durchgezogene Linien) mit theoretischen Ergebnissen verglichen worden (gestrichelt). In Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit ändert sich für diese Züchtungsbedingungen die Stickstoffkonzentration z.T. deutlich. Zum Modell finden sich keine Angaben, folglich wird auch nicht der Einbaumechanismus diskutiert. Aufgrund der von den vorliegenden Untersuchungen stark abweichenden Züchtungsparameter sowie der unterschiedlichen Zusammensetzung der Gasphase (System SiC-Si auf Grund von Ta-Container) sind die von Onoue et al. erzielten Ergebnisse relevanter. Da die Wachstumsgeschwindigkeit bei den hier vorliegenden Untersuchungen ohnehin geringer ist (ca. 0.2 mm/h) und keinesfalls 0.5 mm/h überschritten hat, lassen sich die o.g. Schlußfolgerungen auf die vorliegenden Untersuchungen anwenden und durch diese fundieren.

6.1 Ortsaufgelöste Konzentrationsbestimmung

Die Stickstoffkonzentration kann u.a. mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bestimmt werden. Bei diesem Verfahren wird ein definiertes Probenvolumen durch Ionenbeschuß in die Gasphase überführt und nach Massen im zu untersuchenden Spektralbereich detektiert. Der Bezug zu absoluten Konzentrationen wird über Eichstandards gebildet, die in der Regel durch Implantation hergestellt werden. Somit hängt die absolute Genauigkeit von der Eichsubstanz ab. Beim Verdampfen entsteht

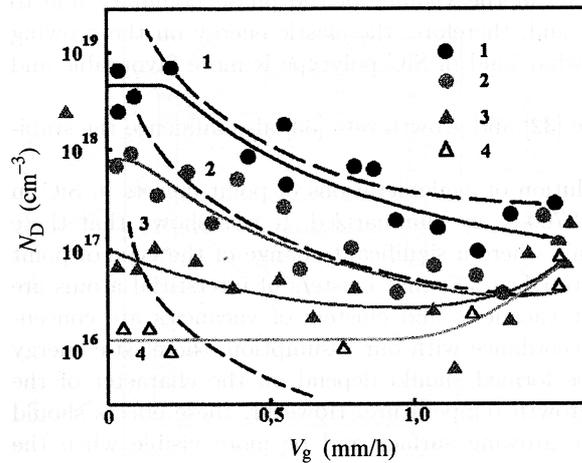


Abb. 6.2: Donatorkonzentration als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit für die Nahabstandsmethode im Ta-Container, Stickstoffkonzentrationen im Quellmaterial: 1) $2 \cdot 10^{19}$, 2) $3 \cdot 10^{18}$, 3) $3 \cdot 10^{17}$, 4) $7 \cdot 10^{16}$, $T=1850$ °C [36]

an der Probenoberfläche eine negative Pyramide mit einer Grundfläche von bis zu $100 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von ca. $2 \mu\text{m}$. Die Messung wird solange durchgeführt, bis Oberflächeneffekte den Meßwert nicht mehr verfälschen. SIMS-Messungen erfolgten durch die Fa. *RTG-Mikroanalyse GmbH*, Berlin.

Damit stellt die SIMS ein Verfahren mit guter lateraler und hervorragender Tiefenauflösung dar. Die Tiefenauflösung bietet große Vorteile für Schichtstrukturen und Grenzflächen. Andererseits ist der technische und finanzielle Aufwand hoch, weshalb nach einer einfacheren Methode gesucht wurde. Die C-V-Methode bietet diese Möglichkeit, indem die Kapazitätsänderung bei verschiedenen Sperrspannungen analysiert wird. Zur Messung der elektrisch aktiven Komponenten wird die Probe beidseitig kontaktiert (z.B. durch Aufdampfen geeigneter Kontaktmaterialien, Au). Unter einem Schottky-Kontakt wird die Kapazität der Raumladungszone variiert. Aus der Spannungsabhängigkeit läßt sich die Konzentration errechnen, wobei eine Nettokonzentration (evtl. Kompensation) bestimmt wird. Die laterale Auflösung ist von der Kontaktgröße abhängig und betrug in den meisten Fällen 300 bzw. $600 \mu\text{m}$. Für die Herstellung geeigneter Schottky-Kontakte muß die Probenoberfläche frei von größeren Defekten sein. Aus diesem Grunde wurden die Proben vor der Kontaktierung oxidiert und nachfolgend in Fluorwasserstoffsäure geätzt.

Ein Vergleich beider Methoden ist in Abb. 6.3 zu sehen. Die kreisförmigen Kontakte wurden in diesen Fall so angeordnet, daß die zuvor erfolgte SIMS-Messung im Zentrum lag.

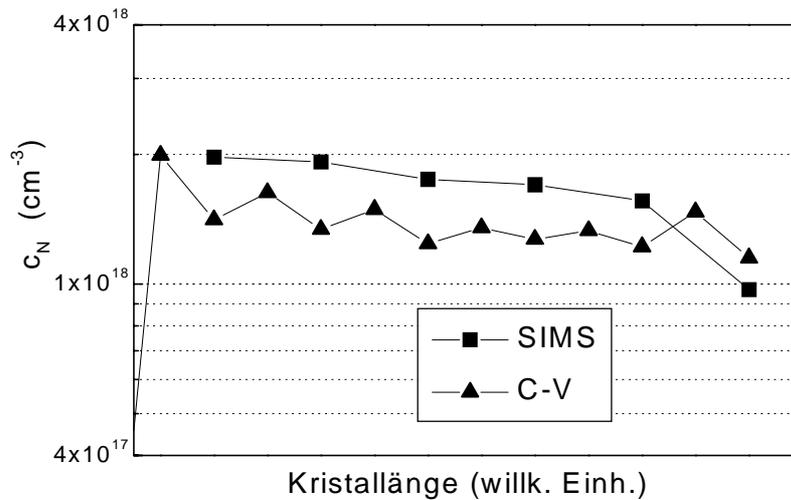


Abb. 6.3: Vergleich zwischen der gemessenen Stickstoffkonzentration (SIMS) und der Donatorkonzentration (C-V) entlang der Wachstumsrichtung (A10170)

Die Übereinstimmung von SIMS und C-V wurde an mehreren Kristallen überprüft. Die C-V-Meßwerte liegen grundsätzlich unterhalb der SIMS-Werte, jedoch ist die Abweichung kleiner als 10 %. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß innerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden die Meßwerte gut übereinstimmen. Aufgrund der Eichung der SIMS ergibt sich der absolute Fehler aus der Genauigkeit des Implantationsstandards, während bei der C-V z.B. die Kontaktdurchmesser schwanken können. Aus der Literatur ist bekannt, daß Stickstoff in dem hier vorliegenden Dotierbereich vollständig elektrisch aktiv ist, was die Schlußfolgerung zuläßt, daß die chemisch eingebaute Konzentration gleich der elektrisch aktiven ist [94]. Kompensationseffekte können zwar nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Da andere Verunreinigungen nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind, können diese jedoch vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 5.3.1).

6.2 Effektivität der Stickstoffdotierung

Wie bereits erwähnt, ist der Partialdruckunterschied zwischen dem Rezipienten und dem Zuchtungsgefäß die Triebkraft für die Diffusion von N_2 in den Tiegel. Die Inertgase werden üblicherweise mit Hilfe von Durchflußreglern in den Rezipienten eingebracht. Diese geeichten Regler stellen eine definierte Menge Gas bei Raumtemperatur bereit (Normbedingungen 101325 Pa und 20°C). Tritt nun dieses Gas durch den Durchflußregler, so erfährt es zuerst eine Expansion aufgrund des Druckunter-

schiedes. Der ausschlaggebende Druckunterschied ist der zwischen Normbedingungen und dem Züchtungsdruck. Da der Gesamtdruck im Rezipienten auf einen konstanten Wert eingestellt wird, erfolgt eine zweite Expansion der Gase aufgrund der hohen Temperaturen. Beide Einflußgrößen ergeben, daß das Volumen eines idealen Gases um das ca. 1000-fache zunimmt. Entspricht der Gesamtdruck nahezu oder ist er größer als die Summe der Partialdrücke der SiC-Komponenten, ändert sich außerdem der Inertgaspartialdruck.

Daraus ergibt sich die Fragestellung, in welcher Zeit Partialdruckunterschiede zwischen dem Rezipienten und der Züchtungskammer ausgeglichen werden können. Für den Druckausgleich muß die entsprechende Gasspezies durch die Wandungen des Versuchsaufbaus diffundieren, was im folgenden für Stickstoff diskutiert werden soll.

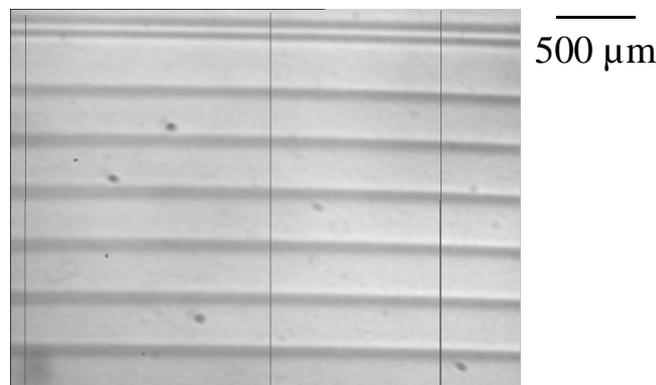


Abb. 6.4: Aufnahme (Lichtmikroskop, Durchlicht) eines Kristallschnittes entlang der Wachstumsrichtung mit mehreren Dotierstoffstreifen

In der Kristallzüchtung aus Schmelzen ist es gängige Praxis, die Phasengrenzform eines gewachsenen Kristalls durch Ätzen axialer Kristallschnitte sichtbar zu machen. Die Ursache dafür, daß sich aus dem Ätzbild die Phasengrenzform erkennen läßt, sind meist auf Dotierstoffinhomogenitäten. Diese Inhomogenitäten sind Ausdruck der sich ändernden Wachstumsbedingungen, in diesem Fall einer Fluktuation der mikroskopischen Wachstumsgeschwindigkeit. Da für Siliciumcarbid solche Ätzverfahren nicht verfügbar sowie die Kristalle für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind, hat es sich durchgesetzt, die Färbung durch Stickstoffdotierung zu nutzen. Zu diesem Zweck kann die Zufuhr von Stickstoff für eine definierte Zeit erhöht oder verringert werden. An axialen Kristallschnitten beobachtet man entsprechende Streifen, die zusätzlich als Zeitmarken dienen.

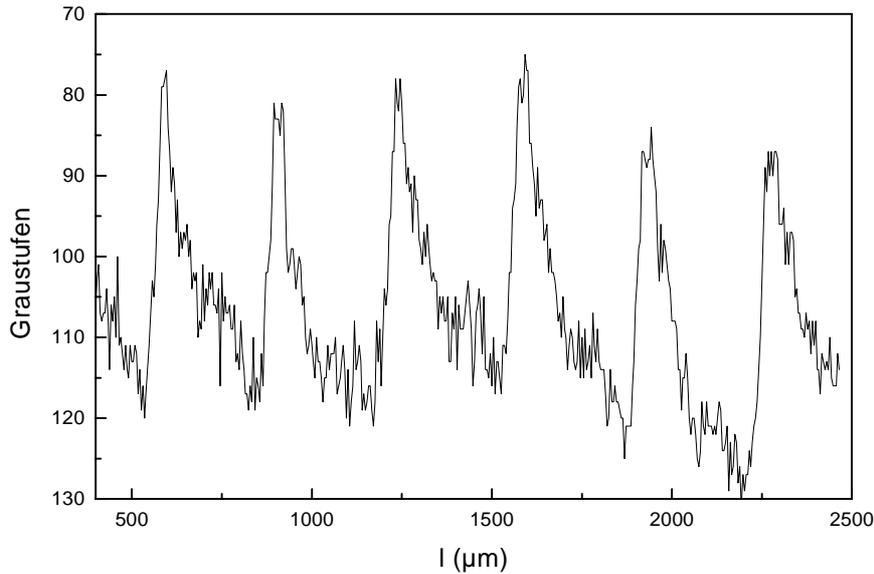


Abb. 6.5: Korrespondierendes Graustufenprofil zu Abb. 6.4

Ein Beispiel dafür ist in Abb. 6.4 dargestellt. Dem undotiert gezüchteten Kristall wurde in regelmäßigen Abständen Stickstoff zugegeben. Der Schnitt wurde mittels Grauwertprofil ausgewertet, um den zeitlichen Verlauf des Stickstoffeinbaus abschätzen zu können. Dazu wurde ein Mikroskopbild abgespeichert. Zuvor wurde das Grauwertprofil ohne Probe aufgenommen und nach beiden Aufnahmen vom Probenprofil subtrahiert, um Ausleuchtungsinhomogenitäten auszuschließen. Um weitere Fehler zu minimieren, wurden drei verschiedene Linien (senkrecht in Abb. 6.4) untersucht. Der qualitative Verlauf war identisch, die Intensität dagegen verschieden.

Der Abstand der Streifen ist sehr homogen und variiert zwischen 308 und 342 μm . Daraus folgt eine relativ konstante Wachstumsgeschwindigkeit, da die Dotierung jeweils im Abstand von einer Stunde erfolgte. Setzt man nun diejenige Zeit, in der Stickstoff zugeführt wurde, ins Verhältnis zur Zeit zwischen zwei Streifen, so erhält man eine mittlere Streifenbreite von 16 μm . D.h., unter der Annahme, daß während der Dotierstoffzufuhr die Wachstumsgeschwindigkeit konstant gegenüber den nichtdotierten Bereichen ist und Stickstoff nur für die Dauer der Ventilöffnung verfügbar ist, muß der Streifen eine Breite von ca. 16 μm aufweisen. Aus Abb. 6.5 ist jedoch zu erkennen, daß das Grauwertprofil nach dem schnellen Anstieg nur einen relativ langsamen Abfall zeigt. Dies erschwert die Breitenbestimmung. Die Breite eines Streifens beläuft sich auf ca. 30 μm , fast doppelt so viel, wie sich aus dem o.g. Verhältnis ergibt. Andererseits muß festgestellt werden, daß Stickstoff sehr schnell durch die porösen Materialien

der Züchtungsanordnung diffundiert und nur eine geringe Akkumulation existiert. Jedoch sind besondere Maßnahmen erforderlich, um die Stickstoffkonzentration unter einen bestimmten Wert abzusenken. Für die im Rahmen der Arbeit verwendete Anordnung liegt demnach der Hintergrundpegel bei einigen 10^{17} cm^{-3} . Schließt man die Verunreinigung der Materialien aus, sind als Ursache für diesen Stickstoffgehalt in erster Linie Kontaminationen sowohl der Tiegel- als auch Quellmaterialien zu nennen. Die außerordentlich große Oberfläche aller porösen Materialien führt zu einer Adsorption von Luft sowie Luftfeuchte, die nur durch aufwendige Maßnahmen verhindert werden kann. Eine grundlegende Vorkehrung sollte z.B. die Arbeit unter Inertgas-Atmosphäre darstellen, um die Adsorbatbildung weitestgehend zu verhindern. Diese Vorgehensweise wird noch wichtiger, wenn man n-Leitfähigkeit geringer Ladungsträgerkonzentration oder/und vernachlässigbarer Kompensation erzielen will. Durch eine weitere Optimierung der ersten Evakuierungsphasen (periodisches Spülen mit Inertgas und Abpumpen) kann außerdem eine Senkung der Adsorbatkonzentrationen erzielt werden. Dabei sollte eine geeignete Temperatur gewählt werden, um eine Desorption der Verunreinigungen von den Gefäßwänden zu ermöglichen.

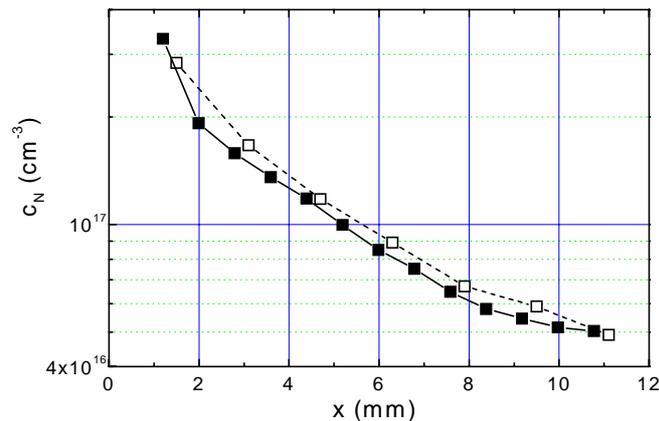


Abb. 6.6: Stickstoffkonzentration entlang $\langle 0001 \rangle$ für zwei nacheinander gezüchtete Kristalle (■ A10228, □ A10229)

Beispiele des Stickstoffgehaltes in unbeabsichtigt dotierten Kristallen zeigt Abb. 6.6. In Keimnähe ist eine relativ hohe Stickstoffkonzentration zu erkennen (ca. $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), die im Züchtungsverlauf deutlich unterhalb 10^{17} cm^{-3} absinkt. Da die Kurven aus zwei direkt aufeinanderfolgenden Versuchen stammen, kann man entnehmen, daß die Quelle zwar einen bestimmten Grundpegel liefert, jedoch ein Großteil des Stickstoffs aus Adsorbaten stammen muß. Käme es zu einer Abreicherung im Quellmaterial, hätte der zweite Versuch ein deutlich reduziertes Stickstofflevel auf-

zeigen müssen. Mehrere Versuche ergaben, daß eine pulverförmige Quelle innerhalb weniger Stunden rekristallisiert ist. Unter Berücksichtigung des Meßfehlers gleichen sich beide Kristalle hinsichtlich der Stickstoffkonzentration. Dieses Ergebnis zeigt, daß eine Hintergrundkonzentration $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden kann und durch oben beschriebene Maßnahmen durchaus Werte unterhalb 10^{16} cm^{-3} möglich sind.

6.3 Orientierungsabhängigkeit und Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit

Wie bereits an mehreren Stellen ausgeführt, ist die geringe Reproduzierbarkeit eines Züchtungsprozesses bei über $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ein großer Nachteil für einen Produktionsprozeß. Ähnliches trifft folglich für Untersuchungen des Wachstums zu. Ein Weg zur Gewinnung einer Vielzahl von Erkenntnissen aus nur einem Versuch ist die sog. Mehrfachkeim-Methode. Dabei wird Keimmaterial unterschiedlicher Parameter (z.B. Dicke, Polytyp, Orientierung) verwendet. Zusätzlich lassen sich Einflüsse auf die Wachstumsstabilität besser untersuchen. Es hat sich als geeignet erwiesen, Keime für dieses Verfahren zu spalten, um Dickenschwankungen verschiedener Keime ausschließen zu können. Aus technologischen Gründen (Keimbefestigung) werden vornehmlich zwei Halbscheiben in einem Versuch verwendet.

Eine Voraussetzung für die Herstellung homogen dotierter Kristalle ist die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Stickstoffkonzentration in der Gasphase und im Kristall. Die Konzentration in der Gasphase wird durch das Verhältnis von Stickstoff zu Argon vorgegeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Systemdruck ausreichend hoch sein muß. Da nur der Totaldruck eingestellt wird, existiert ein von der Züchtungstemperatur abhängiger Gesamtdruck der Sublimationsspezies, welcher bereits einen Beitrag zum Totaldruck liefert. Nur die Differenz ist dann effektiv durch das Inertgas bzw. Gemisch gegeben.

In Abb. 6.7 ist für die Gesamtdrücke nach verschiedenen Autoren (s. Abschnitt 4.3) die Temperatur aufgetragen, bei der die Summe der Partialdrücke der Sublimationsspezies gleich dem Inertgasdruck ist. Wählt man bei einem vorgegebenen Druck eine Züchtungstemperatur, die oberhalb der Linie liegt, so verschiebt sich das Konzentrationsverhältnis zugunsten der Sublimationsspezies. In der Kristallzüchtung aus der Gasphase ist es aus Stabilitätsgründen üblich, den Inertgasdruck in der Größenordnung der Summe der Materialspeziespartialdrücke einzustellen.

Nach diesen Vorgaben wurden eine Reihe von Stickstoff/Argon-Verhältnissen untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Gesamtfluß konstant bleibt, um

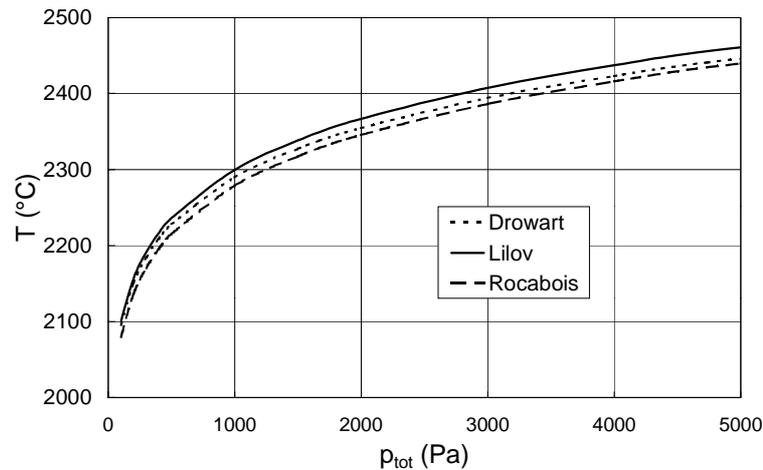


Abb. 6.7: Temperatur gemäß Bedingung $\sum p_{\text{SiC}} = p_{\text{Ar}}$ in Abhängigkeit vom vorgegebenen Gesamtdruck

zusätzliche Strömungen und auch thermische Beeinflussungen zu vermeiden.

Zuerst soll der Fall hoher Stickstoffkonzentration diskutiert werden. In einem Doppelkeim-Versuch wurden fünf verschiedene N_2 -Partialdrücke (einschl. der nicht dargestellten 0-Konzentration) realisiert und diese zeitlich wiederholt (s. Abb. 6.9). Punkte gleichen Partialdrucks sind durch eine Linie verbunden und gleiche Symbole (offen und geschlossen) stehen für die verwendeten Orientierungen.



Abb. 6.8: Aufnahme (Lichtmikroskop, Durchlicht) eines axialen Schnittes durch den Kristall A10130, Wachstumsrichtung nach oben

Aus dem erhaltenen Kristall wurden senkrecht zur Keimoberfläche axiale Schnitte angefertigt und dann mittels SIMS analysiert (Abb. 6.8). Ungeachtet einiger Kristalldefekte, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, zeigt dieser axiale Schnitt

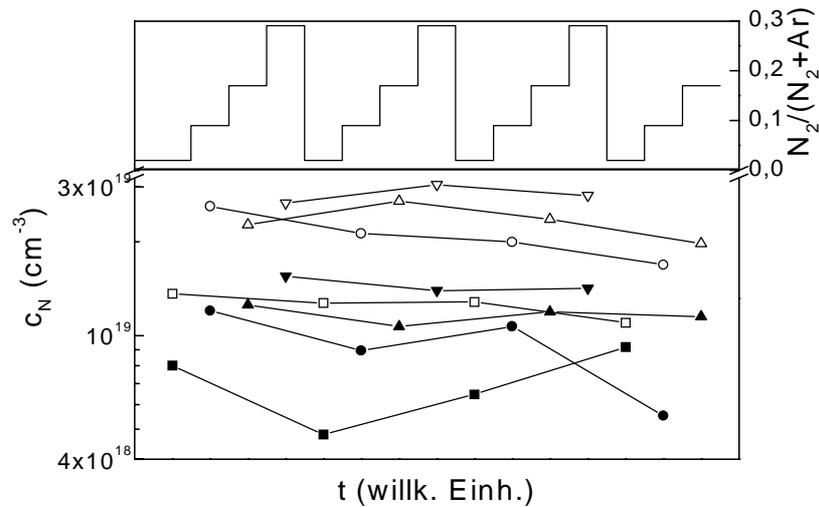


Abb. 6.9: N_2 -Partialdruck und N-Konzentration in Abhängigkeit der Züchtungsdauer (offene Symbole: C-terminierte Fläche, geschl. Symbole: Si-terminierte Seite)

deutlich die unterschiedlichen Keimorientierungen (links: C-terminiert, rechts: Si-terminiert). Die in der Abbildung unten liegenden Keime weisen eine relativ enge Grenze auf, an der sie keinerlei Kontakt hatten. Dieser Bereich kann durch den gesamten Kristall verfolgt werden, und führt wiederholt zu Wachstumsinstabilitäten, was sich vor allem in der Neigung zur Polytypmischung zeigt. Während die Farbe grün bzw. fast weiß dem Polytyp 6H zugeordnet wird, entspricht gelb dem 15R und bräunlich dem 4H. Im auf $(000\bar{1})$ gewachsenen Kristallgebiet sind mehrere gelbe Abschnitte (15R-Einschlüsse) zu erkennen und die 4H-Gebiete gehen ebenfalls von dieser Orientierung aus. Ansonsten wächst auf beiden Keimhälften der 6H-Polytyp. Folglich ist das Wachstum auf der C-terminierten Fläche im untersuchten Temperaturbereich deutlich instabiler (s. Abschnitt 5). In Übereinstimmung mit der Literatur wird schließlich auf dieser Seite eine höhere Stickstoffkonzentration ermittelt, was zu einer dunkleren Färbung der Kristalle führt. Die Konzentration liegt im Bereich von $4.8 \cdot 10^{18} \leq c_N (cm^{-3}) \leq 3 \cdot 10^{19}$. Für nahezu alle N_2/Ar -Verhältnisse ist mit voranschreitender Züchtungszeit ein Abnehmen der Konzentration im Kristall zu erkennen. Da die Hintergrunddotierung vernachlässigbar ist, kommt durch die Konzentrationsabnahme das sich zugunsten des Kohlenstoffs verschiebende Si/C-Verhältnis zum Ausdruck. Mit zunehmender Züchtungsdauer wird die Gasphase C-reicher.

Durch die klar abgegrenzten Dotierbereiche ist zusätzlich die Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit möglich. Zu diesem Zweck wird die jeweilige Phasen-

grenze durch x,y-Koordinaten charakterisiert, die dann eine Abschätzung der Rate zulassen. Da kein wesentlicher Unterschied zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit auf den unterschiedlichen Orientierungen besteht, wird die Phasengrenze über den gesamten Kristall ermittelt. Die etwas geringere Kristalllänge auf der Si-Seite muß eher auf Asymmetrien im Temperaturfeld zurückgeführt werden. Bei der Berechnung der Rate wird weiterhin davon ausgegangen, daß die Phasengrenzen rotationssymmetrisch sind. Die erhaltenen Wachstumsgeschwindigkeiten von der Dimension $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ sind demzufolge nicht so fehlerbehaftet, wie die oftmals in der Literatur aus Anschaulichkeitsgründen anzutreffenden Angaben in mm/h. Bei stärker gekrümmten Phasengrenzen kann diese lineare Wachstumsgeschwindigkeit unterschiedliche Werte im Zentral- bzw. Randbereich des Kristalls annehmen, was zu Fehlinterpretationen führt.

Während die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Züchtungsdauer nur wenig variiert (leichte Abnahme), ist der Einfluß der Stickstoffzufuhr deutlich zu erkennen. Bereits geringe Stickstoffkonzentrationen bewirken einen deutlichen Abfall der Rate (s. Abb. 6.10).

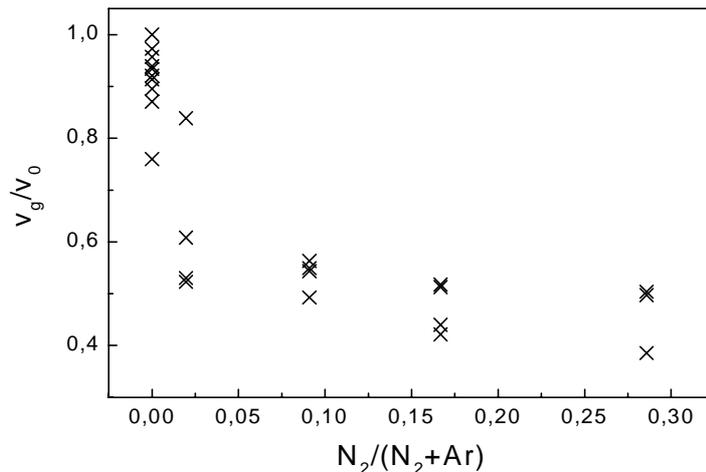


Abb. 6.10: Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom N_2 -Partialdruck (v_0 - höchste ermittelte Rate)

Die relativ große Streuung der Werte kommt durch die Summation über beide Orientierungen zustande. Dennoch läßt sich erkennen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit auf ca. die Hälfte abfällt. Dies steht im Einklang mit dem site-competition-Mechanismus. Wenn Stickstoff Kohlenstoffplätze besetzt, ist der Einbau C-tragender Spezies gebremst, was zur Reduzierung der Rate führt. Leider existieren keine eingehenden Publikationen dazu, da die Wachstumsgeschwindigkeit zu den technologischen

Parametern gezählt wird.

Auf der C-Seite wird mehr Stickstoff eingebaut als auf der Si-Seite. In Abhängigkeit von Polytyp und von den verwendeten Züchtungsbedingungen ergeben sich jedoch Unterschiede das Verhältnis $c_N(000\bar{1})/c_N(0001)$ betreffend. Der Wert 4 von Ohtani et al. ist relativ hoch, dürfte jedoch stark von den Züchtungsbedingungen sowie dem Stickstofflevel abhängen, der bei Ohtani et al. mit $1\text{-}4\cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ leicht über dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bereich liegt. So liegt das Verhältnis der oben dargestellten Versuche zwischen 2 und 2.5, was mit den Ergebnissen von Heydemann vergleichbar ist [84]. Im Bereich von $4.1\cdot 10^{17} \leq c_N(\text{cm}^{-3}) \leq 1.5\cdot 10^{19}$ stellte er fest, daß sich $c_N(000\bar{1})/c_N(0001)$ mit zunehmender Stickstoffkonzentration von 2.2 auf 5 erhöht. Diese Kristalle waren jedoch stark kompensiert. Ein systematischer Gang bzw. eine Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen C- und Si-terminierter Wachstumsfläche von der Stickstoffkonzentration wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gefunden.

Im Dotierbereich $6\cdot 10^{17} \leq c_N \leq 3.5\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ wurden zusätzlich Doppelkeimversuche mit on-orientierten bzw. 3° off-orientierten (0001)-Keimen durchgeführt. Es konnte kein Unterschied hinsichtlich der Stickstoffkonzentration festgestellt werden.

Weiterführend wurden die radiale, also orientierungsabhängige, sowie die axiale Homogenität untersucht. Sieben Scheiben eines 6H(0001)-Kristalls wurden mittels SIMS gemessen. Jede Scheibe wurde an 11 Punkten gemessen, entsprechend der Richtungen $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Eine repräsentative Scheibe ist in Abb. 6.11 herausgegriffen worden.

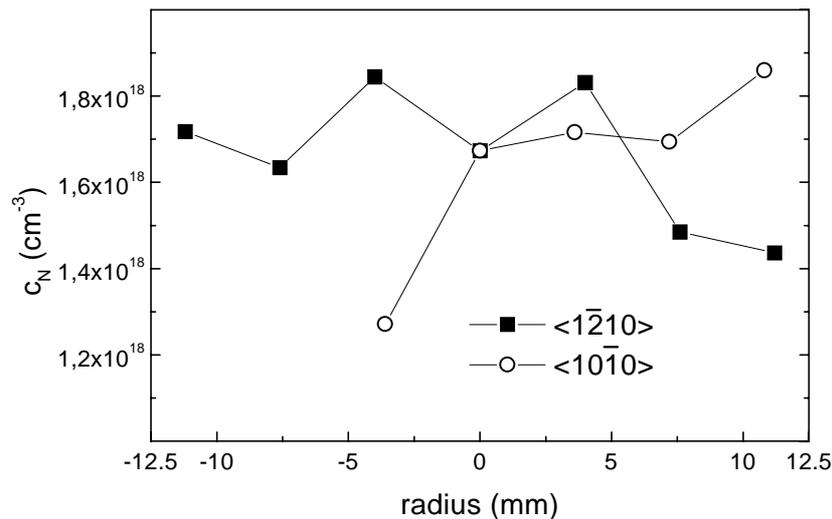


Abb. 6.11: Radiale Stickstoffverteilung über einer Kristallscheibe (A10171)

Aus den Messungen läßt sich kein systematischer Gang erkennen. Die sehr gute radiale Homogenität in diesem Dotierbereich, die Stickstoffkonzentration aller Meßpunkte beträgt $1.2 \cdot 10^{18} \leq c_N(\text{cm}^{-3}) \leq 2.1 \cdot 10^{18}$, wird von der Orientierung nur unwesentlich beeinflusst. Die Standardabweichung ist für den gesamten Kristall $< 16\%$. Auf die Darstellung des axialen Verlaufs wird für diesen Versuch verzichtet, da die Schwankungen noch geringer ausfallen ($1.67 \cdot 10^{18} \leq c_{N,\text{axial}}(\text{cm}^{-3}) \leq 2.05 \cdot 10^{18}$).

Bei unveränderten Kontrollparametern (Züchtungstemperatur, Druck, N_2 -Partialdruck) wurde der axiale Einbau eingehender studiert. Abgesehen von meßtechnischen Schwankungen bei der C-V-Methode aufgrund der Kontaktdurchmesser, nimmt die Stickstoffkonzentration im Kristall mit zunehmender Züchtungszeit ab (s. Abb. 6.12 A10170). Diese Abnahme kann mehrere Ursachen haben. Wenn der Kristall wächst, bewegt sich die Phasengrenze in Gebiete höherer Temperatur, die Phasengrenztemperatur steigt. Einerseits sinkt dadurch der Abstand Quelle-Kristall, wobei dieser Einfluß im diffusionslimitierten Transportregime vernachlässigbar ist, wenn die Abstandsänderung klein im Verhältnis zum Abstand selbst ist. Andererseits nimmt das effektive ΔT ab, d.h. die Triebkraft für den Transport wird kleiner. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls sinkt. Die sich zeitlich ändernde Zusammensetzung der Gasphase (Abnahme der Konzentration von Si bzw. Si-tragenden Spezies aufgrund poröser Tiegelmateriale) müßte zusätzlich eine Ratenabnahme bewirken. Da die Gasphase relativ reicher an C-tragenden Spezies wird, ist nach dem site-competition-Modell mit einem Absinken der Stickstoffkonzentration zu rechnen.

Um die verschiedenen Einflüsse besser beurteilen zu können, wurde im Versuch A10213 die Wachstumstemperatur geändert. Im Gegensatz zum, bei der Temperatur T_G durchgeführten, Versuch A10170 wurde dieser Versuch bei fünf verschiedenen Temperaturen durchgeführt (T_G-40 , T_G-20 , T_G , T_G+20 , T_G+40). Eine räumliche Zuordnung der einzelnen Zeitsegmente ist am Kristall leider nicht möglich, da keine Stickstoffmarken verwendet wurden. Diese Dotierstoffimpulse hätten möglicherweise zu einer Verfälschung des Ergebnisses geführt. Im wesentlichen liegt der Stickstoffgehalt beider Proben in einem engen Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{18}$ und $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (s. Abb. 6.12). Da die Wachstumsgeschwindigkeit in A10213 einen ansteigenden Verlauf aufgrund der ansteigenden Wachstumstemperatur haben müßte (vgl. Abschnitt 4.4), läßt sich in Übereinstimmung mit den o.g. Erkenntnissen kein deutlicher Einfluß der Rate auf die Stickstoffkonzentration nachweisen. Erst in den zuletzt gewachsenen Kristallbereichen (höchste Temperatur) ist ein Absinken der Konzentration zu konstatieren, was mit der sich ändernden Zusammensetzung der Gasphase erklärt werden kann.

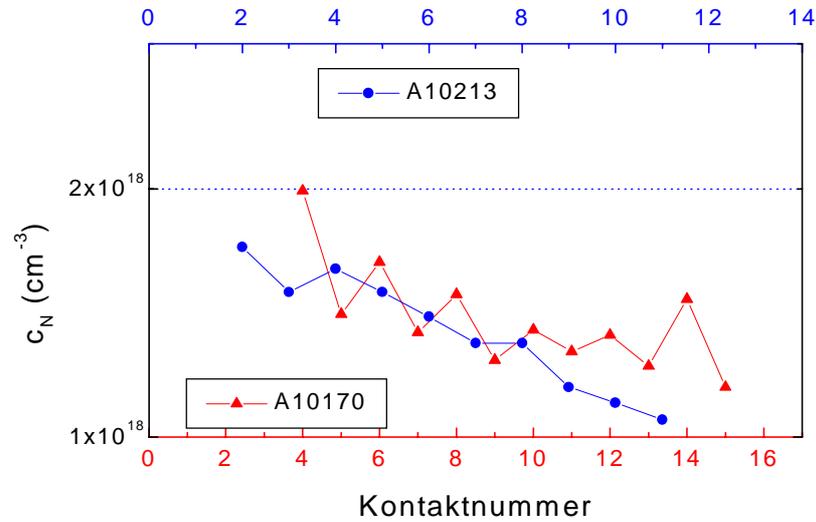


Abb. 6.12: Axiale Stickstoffkonzentration bei konstanter (A10170) und variiertes (A10213, obere x-Achse, s. Text) Züchtungstemperatur

Insgesamt gesehen üben sowohl die Züchtungstemperatur als auch die Wachstumsgeschwindigkeit für den hier untersuchten Bereich einen sehr geringen Einfluß auf die Stickstoffdotierung aus. Folglich sind Rückschlüsse auf den Zahlenwert der Gasphasenzusammensetzung in den verschiedenen Stadien des Züchtungsprozesses kaum möglich.

6.4 Einbaukinetik

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, existiert im Bereich $T_G - 40 \leq T_G(K) \leq T_G + 40$ kein wesentlicher Einfluß der Wachstumstemperatur auf die Stickstoffkonzentration im Kristall. Da sich aber die Wachstumsgeschwindigkeit rund um den Faktor zwei ändert, stehen die Ergebnisse in Einklang mit Onoue et al.. Der Stickstoffeinbau ist demnach im hier untersuchten Temperatur- und Dotierbereich nicht durch oberflächenkinetische Prozesse determiniert.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde diskutiert, daß der Stickstoffpartialdruck sowie das Verhältnis $p_{N_2}/(p_{N_2} + p_{Ar})$ die ausschlaggebenden Größen für $c_{N,Kristall}$ sind. In Abbildung 6.13 sind alle Versuche auf 6H(0001)-Keimen zusammengefaßt. Der Dotierbereich umfaßt die Konzentrationen $5 \cdot 10^{17} \leq c_N \leq 2 \cdot 10^{19}$. Der exponentielle Fit aller Daten zeigt, daß die Stickstoffkonzentration nur ungefähr proportional zur Wurzel des Partialdruckes ist, wie mehrfach in der Literatur beschrieben [23, 95, 96].

Betrachtet man nur die Werte mit $p_{\text{N}_2}/(p_{\text{N}_2}+p_{\text{Ar}}) \leq 0.02$, ist der Exponent sogar noch kleiner. Lely hatte angenommen, daß Stickstoff bei den hohen Züchtungstemperaturen dissoziiert vorliegt und somit die Dissoziationsreaktion die Ursache für die Wurzelabhängigkeit darstellt. Bereits 1912 berechnete jedoch Langmuir aus dem Energieverlust von N_2 an glühenden Wolframdrähten (3500 °C), daß Stickstoff maximal zu 5 % dissoziiert vorliegt [97]. Folglich ist die Konstante des Dissoziationsgleichgewichts $K = c_{\text{N}_2}/c_{\text{N}_2}$ nur $5 \cdot 10^{-10}$ bei 2500 °C [98]. Aufgrund dieser Werte ist eine thermische Zersetzung des äußerst stabilen Stickstoffmoleküls nicht zu erwarten. Dies erklärt auch die Abweichung des Exponenten von $1/2$ (s. Abb. 6.13). Der angegebene Exponent von 0.44 ist mit einem großen Fehler behaftet, da Versuche mit unterschiedlichen Züchtungsbedingungen zu Grunde liegen. Für jeden einzelnen Versuch liegt dieser Wert noch deutlich darunter, zwischen 0.27 und 0.37. Somit kommt der Stickstoffeinbau direkt über eine Dissoziationsreaktion nicht in Frage. Da in der Literatur über eine Clusterung bzw. den Einbau als Molekül N_2 trotz einer Reihe von Untersuchungen bisher nicht berichtet wurde, muß davon ausgegangen werden, daß der Stickstoffeinbau in das Gitter über vorangegangene chemische Reaktionen erfolgt.

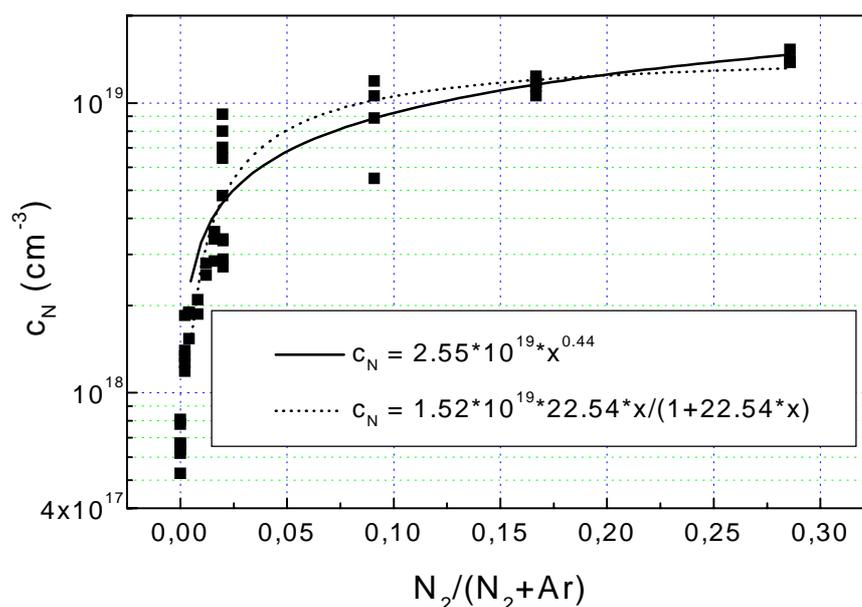


Abb. 6.13: Stickstoffkonzentration als Funktion des Stickstoffpartialdruckes (SIMS-Messungen bzw. Fit)

Die Tendenz der Sättigung der Stickstoffkonzentration mit steigendem Partialdruck kann im Sinne eines Adsorptionsgleichgewichts aufgefaßt werden, was durch Ohtani et al. erfolgte [99]. Dieses beobachtete Verhalten läßt sich durch eine Adsorp-

Orientierung	K_{ad}	Exponent
(0001)	22.5 ± 4.5	1
	0.6 ± 0.4	0.5
nur A10130		
(000 $\bar{1}$)	36.2 ± 9.6	1
	2.5 ± 0.9	0.5
(0001)	46.7 ± 17.2	1
	2.9 ± 1.3	0.5

Tab. 6.1: Fit-Werte für Adsorptionsisothermen

tionsisotherme nach Langmuir beschreiben, die für ein dynamisches Gleichgewicht zwischen adsorbierten und Gasmolekülen gültig ist (vgl. Abschnitt 2.3). Demnach beträgt der kinetische Parameter K_{ad} für die in Abbildung 6.13 dargestellten Versuche ungefähr 22.5. Da mit diesem Parameter das Verhältnis der Reaktionskonstanten von Adsorption bzw. Desorption beschrieben wird, bedeutet ein großes K_{ad} , daß die Moleküle leichter adsorbiert werden bzw. schlechter desorbieren. Folglich ist die Adsorptionsgeschwindigkeit hoch und der Belegungsgrad ϑ erreicht für $N_2/(N_2+Ar) = 0.29$ einen Wert von 0.86. In Tabelle 6.1 sind die Fitparameter angegeben, die der Formel

$$\vartheta = \frac{(K_{ad} \cdot p)^{exp}}{1 + (K_{ad} \cdot p)^{exp}}$$

genügen. Nach der Langmuirschen Theorie kommen als Exponent exp die Werte 1 für den nicht-dissoziativen und 0.5 für den dissoziativen Fall in Frage. Die Berechnungen zeigen, daß für den Exponenten 0.5 der prozentuale Fehler von K_{ad} , wie auch von ϑ , immer größer ist als für die nicht-dissoziative Adsorption. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich demnach besser durch eine Adsorptionsisotherme ohne Dissoziation beschreiben. Da, wie bereits erwähnt, bisher kein Nachweis über die Bindungsverhältnisse von Stickstoff im 6H-SiC existiert bzw. ein molekularer Einbau noch nicht nachgewiesen werden konnte, scheint diese Übereinstimmung der Ergebnisse mit der Adsorptionstheorie zumindest fragwürdig und bedarf zusätzlicher Untersuchungen.

Die aus Tabelle 6.1 zu ersehenden, teilweise hohe Werte für K_{ad} widerspiegeln die im Abschnitt 6.2 phänomenologisch gewonnene Erkenntnis, daß die Methode der zeitlich begrenzten Stickstoffdotierung gut für eine Sichtbarmachung der jeweiligen Position der Phasengrenze geeignet ist. Trotz der hohen Züchtungstemperaturen ist die Diffusion von Stickstoff gering, was in mehreren Versuchen beobachtet wurde.

Da im Versuch A10130 gleichzeitig die Si- und die C-terminierte Seite als Wachstumsfläche zum Einsatz kamen, sind diese Werte gesondert aufgeführt (s. Tab. 6.1).

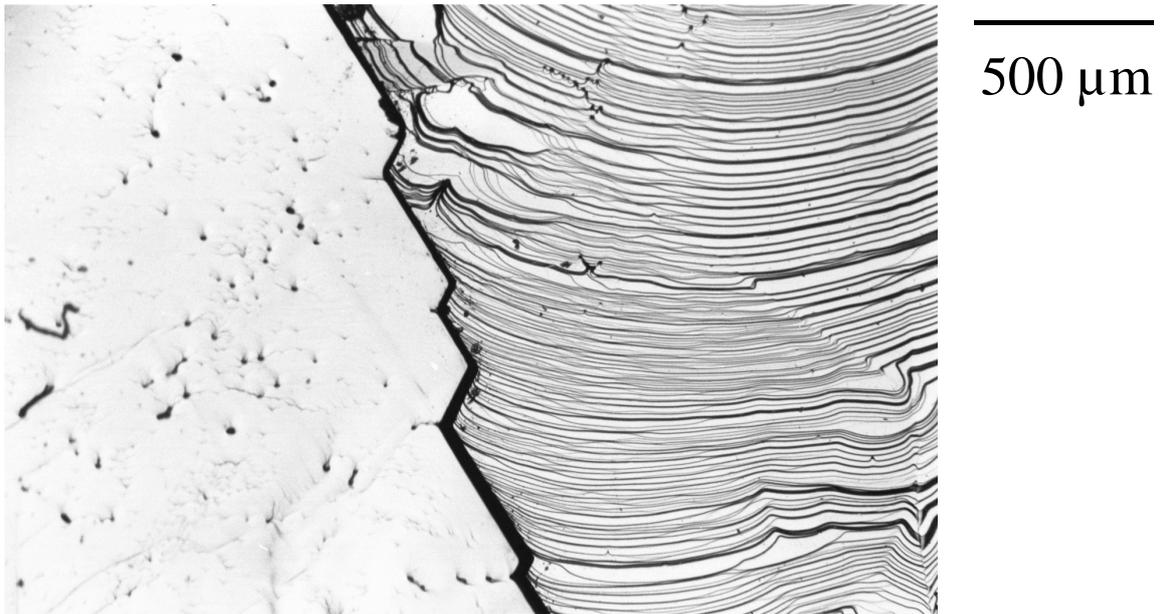


Abb. 6.14: Basalflächen (Lichtmikroskop, Aufsicht) der C-terminierten (links) bzw. Si-terminierten Fläche (A10130)

Einerseits ergeben sich für die Si-Seite größere Parameter K_{ad} im Vergleich zu allen anderen Versuchen, andererseits ist K_{ad} auf der C-Seite geringer als auf der Si-Seite. Dies bedeutet, daß auf der (0001)-Fläche die Sättigung der Oberflächenbelegung schon bei geringeren Partialdrücken einsetzt und somit die Stickstoffkonzentration nicht so hohe Werte wie auf der C-terminierten Seite erreicht. Die Unterschiede in der Stickstoffkonzentration zwischen den beiden Basalebene lassen sich relativ gut verstehen. Die polare Achse beim SiC führt zu verschiedenen Bindungszuständen an den jeweiligen Oberflächen. Im Gegensatz dazu ist die von Ohtani et al. beobachtete Differenz zwischen 6H- bzw. 4H-(000 $\bar{1}$)-Flächen auf kristallographisch äquivalenten Flächen gefunden worden. Da eine Bevorzugung bestimmter Gitterplätze für den Stickstoffeinbau nicht vorlag, wurde die unterschiedliche Oberflächenmorphologie als Ursache angegeben.

Untersucht man die Oberflächen des Doppelkeimversuchs A10130 (s. Abb. 6.14), findet man signifikante Unterschiede zwischen der Si- bzw. C-terminierten Fläche. Die (0001)-Fläche ist durch Makrostufen gekennzeichnet, zwischen denen sich relativ weite Terrassen von ungefähr $30 \mu\text{m}$ befinden. Auf der (000 $\bar{1}$)-Fläche sind keine Stufen erkennbar. Die Oberfläche ist glatt und nur durch Defekte gestört. In Abb. 6.15 sind die Höhendifferenz der Oberflächen entlang ausgewählter Linien dargestellt. Die

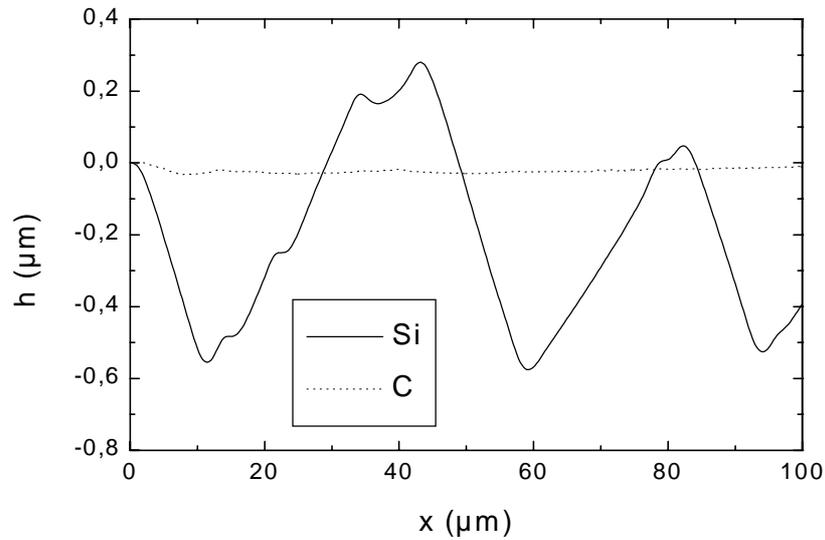


Abb. 6.15: Oberflächenprofil senkrecht zu den Stufen auf der Si- bzw. C-terminierten Wachstumsfläche (A10130, vgl. Abb. 6.14)

Makrostufen auf der Si-Seite erreichen eine Höhe von $1 \mu\text{m}$. Auf den weiten Terrassen können unter dem Mikroskop keine Stufen festgestellt werden. Demzufolge ist der Anteil von Basal- bzw. Vicinalflächen auf der Si-terminierten Fläche geringer als auf der C-terminierten. Daraus kann geschlossen werden, daß nicht nur die chemische Natur der Oberfläche sondern auch die Morphologie einen Einfluß auf den Fremdstoffeinbau ausüben. Der von Takahashi et al. gefundene Nachweis des Morphologieeinflusses beim Vergleich von $4\text{H}(000\bar{1})$ - bzw. $6\text{H}(000\bar{1})$ -Flächen läßt sich erweitern auf Si- bzw. C-terminierte Flächen beim 6H-Polytyp.

Der Stickstoffeinbau nimmt generell zwischen zwei atomar dicht gepackten Flächen zuerst ab und erreicht danach einen weiteren Extrempunkt, was in einer Vielzahl von Versuchen zwischen der (0001) und $(1\bar{1}00)$ beobachtet wurde. Deshalb sind die Verbindungslinien zwischen den Meßwerten für 6H in Abbildung 6.1, insbesondere zwischen (0001) und $(1\bar{1}00)$, nicht zulässig.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Wachstumsphänomene in den frühen Stadien der Volumenkristallzüchtung und das Einbauverhalten von Stickstoff wurden analysiert. Defektarme 6H-Siliciumcarbid-Einkristalle wurden dazu mit dem modifizierten Lely-Verfahren gezüchtet.

Insbesondere der Einfluß der Quellmaterialzusammensetzung auf die Ausbildung der Oberflächenmorphologie und auf die Entstehung von Defekten am Übergang Keim-Kristall wurde studiert. Für Untersuchungen des Einbauverhaltens von Stickstoff wurden Züchtungsversuche auf C- bzw. Si-terminierten 6H(0001)-Keimen durchgeführt.

Bereits in den ersten Stadien des Kristallwachstums muß das Entstehen von Kristalldefekten verhindert werden, die in erster Linie ihre Ursache in der durch die mechanische Keimpräparation hervorgerufenen Störschicht haben. Es konnte gezeigt werden, daß nur durch den Einsatz von Si-Überschuß im Quellmaterial ein ungestörtes Anwachsen möglich ist. Für die in den konkreten Experimenten vorherrschenden thermodynamischen Bedingungen sind weder eine der Keimpräparation nachfolgende Oxidation noch der Einsatz einer definierten Orientierungsabweichung des Keimes in der Lage, störschichtinduzierte Defekte zu verhindern. Dies wurde sowohl durch die Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels optischer Mikroskopie als auch durch Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen.

Wachstum wurde unter Anwesenheit von Quellmaterial bereits bei Temperaturen von ca. 1900 °C und hohem Inertgasdruck beobachtet.

Im Stickstoffkonzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{18} \leq c_N(\text{cm}^{-3}) \leq 3 \cdot 10^{19}$ wurden dotierte 6H-Einkristalle mit guter axialer und radialer Homogenität gezüchtet. Auf Grund des site-competition-Mechanismus sank die Wachstumsgeschwindigkeit bei Zugabe von Stickstoff. Das Sättigungsverhalten der Stickstoffkonzentration im Kristall in Abhängigkeit vom N₂/Ar-Verhältnis ließ sich mit einer Adsorptionisotherme nach

Langmuir beschreiben. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die thermische Dissoziation von molekularem Stickstoff bei der Sublimationszüchtung von SiC nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Anwendung der Langmuir'schen Theorie wurde u.a. dadurch sinnvoll, da Prozesse, wie z.B. die Oberflächendiffusion, bei den verwendeten Züchtungstemperaturen keinen temperaturabhängigen Einfluß auf die Stickstoffkonzentration im Kristall haben. Weiterhin wurde eine starke Orientierungsabhängigkeit des Stickstoffeinbaus beobachtet, wobei die C-terminierte Fläche mehr als doppelt so viel Stickstoff einbaut wie die Si-terminierte Seite. Auf Grund der unterschiedlichen Oberflächenmorphologie der gezüchteten Kristalle besteht Grund zu der Annahme, daß der Wachstumsmechanismus zusätzlich zur Polarität Auswirkungen auf den Einbau von Stickstoff hat.

Weitere Versuche in Verbindung mit thermodynamischen Berechnungen sind erforderlich, um auch die Einflüsse anderer Parameter, wie ΔT und Übersättigung, in die Überlegungen einzubeziehen. Für die Verbesserung der Homogenität ist eine Kontrolle der Phasengrenzmorphologie in Verbindung mit der Eichung der Stickstoffzufuhr notwendig. Obwohl der heutige Erkenntnisstand keine endgültige Erklärung zuläßt, wie Stickstoff aus der Gasphase in die Siliciumcarbidkristalle gelangt, konnten hochwertige 6H-Kristalle mit homogener Stickstoffdotierung reproduzierbar gezüchtet werden. Dies war u.a. eine Folge der Verbesserung des Anwachsverhaltens durch den Einsatz Si-reichen Quellmaterials.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Hobgood, M. Brady, W. Brixius, G. Fechko, R. Glass, D. Henshall, J. Jenny, R. Leonard, D. Malta, St.G. Müller, V. Tsvetkov und C. Carter Jr., *Mater. Sci. Forum* **338-342** (2000) 3.
- [2] H.J. Round, *Electrical World* **19** (1907) 309.
- [3] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J.A. Powell und L.G. Matus, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **137** (1994) 51.
- [4] H. Matsunami und T. Kimoto, *Mat. Sci. Engineer. R* **20** (1997) 125.
- [5] P.G. Neudeck, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **141** (1994) 1.
- [6] A.W. Brinkman und J. Carles, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **37** (1998) 169.
- [7] M.M. Faktor und I. Garrett: *Growth of Crystals from the Vapour* (Chapman and Hall, London, 1974).
- [8] E. Kaldis und M. Piechotka: *Bulk Crystal Growth by Physical Vapour Transport*, in: Handbook of Crystal Growth Bd. 2B (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994).
- [9] K.-Th. Wilke: *Kristallzüchtung* (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988).
- [10] K. Klosse und P. Ullersma, *J. Cryst. Growth* **18** (1973) 167.
- [11] J. Stefan, *Ann. Phys. Chem.* **17** (1890) 550.
- [12] E. Bauser und H.P. Strunk, *J. Cryst. Growth* **69** (1984) 561.
- [13] J. Berzelius, *Ann. Phys.* **1** (1824) 169.
- [14] E.G. Acheson, *Engl. Patent 17911* (1892).
- [15] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci. Paris* **140** (1905) 405.
- [16] E.H.P. Wecht: *Feuerfest-Siliciumcarbid*, in: Applied Mineralogy Bd. 11 (Springer-Verlag, 1977).
- [17] G.L. Harris (Hrsg.): *Properties of Silicon Carbide* EMIS Datareviews Series No. 13 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, UK, 1995).
- [18] K. Christiansen, S. Christiansen, H.P. Strunk und R. Helbig, *Mater. Sci. Forum* **338-342** (2000) 193.
- [19] T.B. Massalski, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **5** (1984).

- [20] H. Kleykamp und G. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 799.
- [21] H. von Zeppelin, *Schweiz. Arch.* **34** (1968) 19.
- [22] Elektroschmelzwerk Kempten GmbH.
- [23] J.A. Lely, *Ber. Dt. Ker. Ges.* **32** (1955) 229.
- [24] W.F. Knippenberg, *Philips Res. Rep.* **18** (1963) 161.
- [25] D. Lundquist, *Acta chem. scand.* **2** (1948) 177.
- [26] C.J. Kapteyns und W.F. Knippenberg, *J. Cryst. Growth* **7** (1970) 20.
- [27] K. Gillesen und W.V. Münch, *J. Cryst. Growth* **19** (1973) 263.
- [28] M. Syväjärvi, R. Yakimova, H.H. Radamson, N.T. Son, Q. Wahab, I.G. Ivanov und E. Janzen, *J. Cryst. Growth* **197** (1999) 147.
- [29] Yu.M. Tairov und V.F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth* **43** (1978) 209.
- [30] R.M. Potter und J.H. Sattelle, *J. Cryst. Growth* **12** (1972) 245.
- [31] Yu.M. Tairov: *Growth of Silicon Carbide Crystals*, in: Growth of Crystals Bd. 6B (Consultants Bureau, New York, 1968) S. 14–18 A.
- [32] G. Ziegler, P. Lanig, D. Theis und C. Weyrich, *IEEE Trans. Electron Dev.* **30** (1983) 277.
- [33] Yu.M. Tairov, *Mat. Sci. Engineer. B* **29** (1995) 83.
- [34] Yu.M. Tairov und V.F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 146.
- [35] D. Hofmann, S.Yu. Karpov, Yu.N. Makarov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, A.D. Roenkov und Yu.A. Vodakov, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142** (1996) 29.
- [36] Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov und Yu.N. Makarov, *phys. stat. sol. b* **202** (1997) 177.
- [37] Yu.E. Egorov, A.O. Galyukov, S.G. Gurevich, Yu.N. Makarov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov, A.S. Segal, Yu.A. Vodakov, A.N. Vorob'ev und A.I. Zhmakin, *Mat. Sci. Forum* **264-268** (1998) 61.
- [38] S.K. Lilov, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 1331.
- [39] C. Chatillon, Ph. Rocabois und C. Bernard, *Key Engineer. Mater.* **132-136** (1997) 1954.
- [40] R.G. Behrens und G.H. Rinehart, *Proc. 10th Mater. Res. Symp. on Charact. of High Temp. Vapors and Gases* (1978) 125.
- [41] K. Chourou, M. Anikin, J.M. Bluët, J.M. Dedulle, R. Madar, M. Pons, E. Blanquet, C. Bernard, P. Grosse, C. Faure, G. Basset und Y. Grange, *Mat. Sci. Engineer. B* **61-62** (1999) 82.
- [42] E.K. Sanchez, V.D. Heydemann, D.W. Snyder, G.S. Rohrer und M. Skowronski, *Mater. Sci. Forum* **338-342** (2000) 55.
- [43] E.K. Sanchez, T. Kuhr, V.D. Heydemann, D.W. Snyder, G.S. Rohrer und M. Skowronski, *J. Electron. Mater.* **29** (2000) 347.

- [44] M. Tuominen, R. Yakimova, A. Vehanen und E. Janzen, *Mat. Sci. Engineer. B* **57** (1999) 228.
- [45] R.A. Stein, *Physica B* **185** (1993) 211.
- [46] T. Müller, D. Schulz, S. Kitanov und E. Buhrig, *BRIDGE, Zeist, Netherland* (1998).
- [47] St.G. Müller, J. Fricke, D. Hofmann, R. Horn, O. Nilsson und B. Rexer, *Mater. Sci. Forum* **338-342** (2000) 43.
- [48] W. Blanke (Hrsg.): *Thermophysikalische Stoffgrößen* (Springer -Verlag, 1989).
- [49] J. Drowart, G. De Maria und M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 1015.
- [50] P. Rocabois, C. Chatillon und C. Bernard, *High Temp.-High Press.* **27/28** (1995/96) 3.
- [51] O. Ruff und M. Kenschak, *Z. f. Elektrochem.* **32** (1926) 515.
- [52] J. Drowart und G. DeMaria: *Thermodynamic Study of the Binary System Carbon-Silicon Using a Mass Spectrometer* in: *Silicon Carbide A High Temperature Semiconductor* (Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1960).
- [53] S. Nishino, T. Higashino, T. Tanaka und J. Saraie, *J. Cryst. Growth* **147** (1995) 339.
- [54] S. Rohmfeld, M. Hundhausen, L. Ley, N. Schulze und G. Pensl, *Mater. Sci. Forum* **338-342** (2000) 579.
- [55] D.L. Barrett, R.G. Seidensticker, W. Gaida, R.H. Hopkins und W.J. Choyke, *J. Cryst. Growth* **109** (1991) 17.
- [56] D.L. Barrett, J.P. McHugh, H.M. Hobgood, R.H. Hopkins, P.G. McMullin, R.C. Clarke und W.J. Choyke, *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 358.
- [57] V.F. Tsvetkov, D.N. Henshall, M.F. Brady, R.C. Glass und C.H. Carter Jr., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **512** (1998) 457.
- [58] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm und A.D. Roenkov, *Krist. und Technik* **14** (1979) 729.
- [59] A.O. Konstantinov: *Sublimation Growth of SiC Properties of Silicon Carbide* (INSPEC, London, 1995) S. 170–203.
- [60] R.C. Reid, J.M. Prausnitz und B.E. Poling: *The Properties of Liquids and Gases* (McGraw-Hill, Inc., New York, 1987).
- [61] E.R. Gilliland, *Industr. Engineer. Chem.* **26** (1934) 681.
- [62] E.K. Sanchez, T.A. Kuhr, G.S. Rohrer, M. Skowronski, V.D. Heydemann und D.W. Snyder, *ICSCRM* (1999).
- [63] I. Garcon, A. Rouault, M. Anikin, C. Jaussaud und R. Madar, *Mat. Sci. Engineer. B* **29** (1995) 90.
- [64] M.M. Anikin, R. Madar, A. Rouault, I. Garcon, L. DiCioccio, J.L. Robert, J. Camassel und J.M. Bluet, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142** (1996) 33.

- [65] B. Pelissier, C. Moulin, E. Pernot, M. Anikin, P. Grosse, C. Faure, B. Ferrand, M. Couchaud, G. Basset und R. Madar, *Mater. Sci. Forum* **338-342** (2000) 47.
- [66] V. Heine, C. Cheng und R.J. Needs, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2630.
- [67] L. Muehlhoff, W.J. Choyke, M.J. Bozack und J.T. Yates Jr., *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2842.
- [68] K.W. Bryant und M.J. Bozack, *Mater. Sci. Forum* **338-342** (1999) 335.
- [69] P. Martensson, F. Owman und L.I. Johansson, *phys. stat. sol. b* **202** (1997) 501.
- [70] M. Sasaki, Y. Nishio, S. Nishino, S. Nakashima und H. Harima, *ICSCIII-N* (1997).
- [71] Y. Inomata, *J. Cryst. Growth* **12** (1972) 57.
- [72] G. Wagner und J. Doerschel, *American Conference on Crystal Growth and Epitaxy-11* (1999).
- [73] F. Owman, C. Hallin, P. Martensson und E. Janzen, *J. Cryst. Growth* **167** (1996) 391.
- [74] V. Ramachandran, M.F. Brady, A.R. Smith, R.M. Feenstra und D.W. Greve, *J. Electron. Mater.* **27** (1998) 308.
- [75] J.A. Powell und D.J. Larkin, *phys. stat. sol. b* **202** (1997) 529.
- [76] J. Doerschel, G. Wagner und U. Juda, *10. Tagung für Festkörperanalytik, Wien, Austria* (5.-7.7. 1999).
- [77] W. von Münch und I. Pfaffeneder, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 642.
- [78] V.D. Heydemann, E.K. Sanchez, G.S. Rohrer und M. Skowronski, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **483** (1998) 295.
- [79] M. Syväjärvi: *High Growth Rate Epitaxy of SiC: Growth Process and Structural Quality*, Dissertation (1999), Linköping University, Sweden.
- [80] T. Kimoto, A. Itoh und H. Matsunami, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3645.
- [81] S. Nishino, K. Matsumoto, T. Yoshida, Y. Chen und S.K. Lilov, *Mat. Sci. Engineer. B* **61-62** (1999) 121.
- [82] H.N. Jayathirtha, M.G. Spencer, C. Taylor und W. Greg, *J. Cryst. Growth* **174** (1997) 662.
- [83] D. Schulz, G. Wagner, J. Dolle, K. Irmscher, T. Müller, H.-J. Rost, D. Siche und J. Wollweber, *J. Cryst. Growth* **198/199** (1999) 1024.
- [84] V.D. Heydemann: *Sublimationszüchtung und Charakterisierung von 4H- und 6H-Siliziumkarbid-Einkristallen*, Dissertation (1996), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [85] D.J. Larkin, *Inst. Conf. Phys. Ser.* **142** (1996) 23.
- [86] H.H. Woodbury und G.W. Ludwig, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1083.
- [87] W. Götz, A. Schöner, G. Pensl, W. Suttrop, W.J. Choyke, R. Stein und S. Leibenzeder, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 3322.

- [88] S.K. Lilov, Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov und B.F. Yudin, *J. Cryst. Growth* **40** (1977) 59.
- [89] N. Ohtani, M. Katsuno, J. Takahashi, H. Yashiro, M. Kanaya und S. Shinoyama, *Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 49.
- [90] R.A. Stein, P. Lanig und S. Leibenzeder, *Mat. Sci. Engineer. B* **11** (1992) 69.
- [91] J. Takahashi, N. Ohtani und M. Kanaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4694.
- [92] J. Takahashi, M. Kanaya und Y. Fujiwara, *J. Cryst. Growth* **135** (1994) 61.
- [93] K. Onoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 2240.
- [94] T. Kimoto, A. Itoh und H. Matsunami, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2385.
- [95] G. Augustine, H.McD. Hobgood, V. Balakrishna, G. Dunne und R.H. Hopkins, *phys. stat. sol b* **202** (1997) 137.
- [96] R.C. Glass, D. Henshall, V.F. Tsvetkov und C.H. Carter Jr., *phys. stat. sol. b* **202** (1997) 149.
- [97] I. Langmuir, *J. Am. Soc.* **34** (1912) 874.
- [98] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* Bd. 4 (Verlag Chemie GmbH, Weinheim und Berlin, 1955).
- [99] N. Ohtani, M. Katsuno, J. Takahashi, H. Yashiro und M. Kanaya, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 4487.

Symbolverzeichnis

b	Silicium-Überschuß im Quellmaterial
c_N	Stickstoffkonzentration im Kristall
d	charakteristische Dimension, z.B. Öffnung eines Rohres
d_M	Moleküldurchmesser
d_w	Durchmesser des Wachstumsraumes
f	Frequenz des Wechselfeldes
g	Fallbeschleunigung
h_{rms}	mittlere Rauigkeit
k	Boltzmann-Konstante
k_a	Ratenkonstante für Adsorption
k_d	Ratenkonstante für Desorption
m	Masse
p	Druck
p_G	Wachstumsdruck
p_V	Ausheizdruck
p_s	Sättigungsdampfdruck
v_g	Wachstumsgeschwindigkeit
x	Ortskoordinate
D	Diffusionskoeffizient
Gr	Grashof-Zahl, Verhältnis von Auftriebs- zu Reibungskraft
$H_{m,Subl.}$	Sublimationsenthalpie
$H_{m,Verd.}$	Verdampfungsenthalpie
J_{HK}	Teilchenfluß
K	konvektiver Anteil am Stofftransport, Klose-Zahl
K_{ad}	Verhältnis der Ratenkonstanten von Adsorption und Desorption
Kn	Knudsen-Zahl
L	Abstand Quelle-Keim
N	Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze
P	Gesamtdruck

SYMBOLVERZEICHNIS

Pr	Prandtl-Zahl, Verhältnis von Impuls- zu Wärmetransport durch Diffusionsprozesse
R	molare Gaskonstante
R_T	Radius eines Tropfens
Ra	Rayleigh-Zahl, Verhältnis von Wärmetransport durch Konvektion zu Wärmeleitung
S_m	molare Mischungsentropie
Sc	Schmidt-Zahl, Verhältnis von Impuls- zu Stoffdiffusion
T	Temperatur
T_G	Wachstumstemperatur
T_P	Ausheiztemperatur
U	advective Geschwindigkeit
V	Volumen
α_{verd}	Verdampfungskoeffizient
β	Ausdehnungskoeffizient
δ	Skintiefe
η	dynamische Viskosität
λ	mittlere freie Weglänge
μ	chemisches Potential
μ_0	Permeabilitätskonstante
μ_{rel}	relative Permeabilität
ν	kinematische Viskosität
ω	Kreisfrequenz
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
σ	Stoßquerschnitt
σ_o	Oberflächenenergie
τ	Zeitkonstante für exponentiellen Abfall des Druckes
ϑ	Belegungsgrad einer Oberfläche
Ω	Stoßintegral
Ω_A	Atomvolumen

Danksagung

Die vorliegende Arbeit war nur möglich, weil mir eine Vielzahl von hilfreichen Kollegen und interessierten Menschen zur Seite standen. Für die Unterstützung möchte ich auch all jenen danken, die sich aus Platzgründen in dieser Aufstellung nicht wiederfinden.

Ich danke herzlich Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Schröder als Direktor des Instituts für Kristallzüchtung, der mir die Möglichkeit zur Mitwirkung bei der SiC-Züchtung gegeben hat und zusätzlich als Betreuer fungierte.

Besonders hervorheben möchte ich Herrn Dr. Dietmar Siche, der mir mit intensiven Diskussionen zur Seite stand und die Arbeiten kritisch begleitete.

Für die schnelle Ausführung und Interpretation der C-V-, DLTS- und EPR-Messungen und die stetige Unterstützung in Grundlagenfragen zu elektrischen Eigenschaften danke ich Herrn Dr. Klaus Irmscher.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich Herrn Dr. J. Doerschel danken, der die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop durchführte.

Herrn Dr. Günter Wagner gebührt Dank für die stetige Motivation und zahlreiche Ratschläge sowie für die Unterstützung bei den Messungen des Oberflächenprofils und Kontaktknüpfung zu anderen Einrichtungen.

Herr Dr. Jürgen Wollweber war in Fragen der Gestaltung der Arbeit mit dem Satzsystem LaTeX ein ständiger Diskussionspartner und Erfahrungsträger.

Für die Ausführung der numerischen Simulationen und Unterstützung hinsichtlich ihrer Interpretation danke ich Herrn Thomas Müller. Ohne diese Hilfestellungen wäre mein Verständnis für die Vorgänge bei der Sublimation nicht auf dem heutigen Stand.

Vielen Dank an Frau A. Gerlitzke für Messungen am AFM.

Umfangreiche Arbeiten wurden dankenswerterweise durch Frau S. Bergmann am Lichtmikroskop durchgeführt. Vor allem durch die Digitalisierung der zahlreichen Phasengrenzen wurde mir bei Untersuchungen zur Wachstumsgeschwindigkeit eine

Menge Arbeit abgenommen.

Abschließend danke ich vor allem meiner Frau Antje für Anteilnahme, Verständnis, Durchsicht des Manuskripts und akribische Suche nach Fehlern.