

15R-SiC W KRYSZTAŁACH 4H- I 6H-SiC OTRZYMYWANYCH METODĄ TRANSPORTU FIZYCZNEGO Z FAZY GAZOWEJ

Emil Tymicki¹, Marcin Raczkiewicz¹, Katarzyna Racka¹, Krzysztof Graszka^{1,2},
Kinga Kościewicz¹, Ryszard Diduszko¹, Krystyna Mazur¹, Tadeusz Łukasiewicz¹

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: emil.tymicki@itme.edu.pl

²Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk,
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Streszczenie: W pracy zaprezentowano wyniki eksperymentów, mających na celu określenie warunków wzrostu kryształów 4H- oraz 6H-SiC wolnych od wtrąceń politypu 15R-SiC. Kryształy SiC otrzymane w procesie krystalizacji metodą transportu fizycznego z fazy gazowej (PVT) zostały zbada- ne przy użyciu metod badawczych takich jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), dyfrakcja elektronów wstecznie roz- proszonych (EBSD), mikroskopia optyczna oraz trawienie chemiczne, pod kątem występowania wtrąceń politypu 15R w strukturach krystalicznych 4H- oraz 6H-SiC. Otrzymane wyniki badań zostały odniesione do parametrów wzrostu tj.: temperatury, ciśnienia, rodzaju materiału wsadowego, oraz jakości i orientacji monokrystalicznego zarodka SiC. Przeprowadzona została dyskusja na temat wpływu warun- ków wzrostu na powstawanie politypu 15R, z której jedno- znacznie wynika, że tworzenie się wtrąceń politypowych 15R w strukturach 4H i 6H wiąże się ze znacznym spadkiem jakości strukturalnej otrzymanych kryształów. Z przeprowa- dzonych badań wynika, że otrzymanie jednorodnych krysz- tałów politypu 6H i 4H bez wtrąceń 15R-SiC metodą PVT jest trudne ze względu na bardzo szeroki zakres warunków, w których polityp 15R występuje.

Słowa kluczowe: SiC, 15R-SiC, wtrącenie politypowe, me- toda PVT

15R-SiC INCLUSIONS IN 4H- AND 6H-SiC CRYSTALS GROWN BY THE PHYSICAL VAPOUR TRANSPORT METHOD

Abstract: In this paper the main problems which have to be resolved to obtain 4H- and 6H-SiC crystals free from 15R- SiC inclusions by the physical vapour transport method (PVT) are presented. The resultant SiC crystals have been investigated using various experimental methods such as X-ray diffraction (XRD), electron backscatter diffraction (EBSD), optical microscopy and KOH etching in order to check the quality of the crystal structure and the amount of the 15R-SiC inclusions. The obtained results have been analysed with reference to the following growth conditions: temperature, pressure, type of the SiC source material and

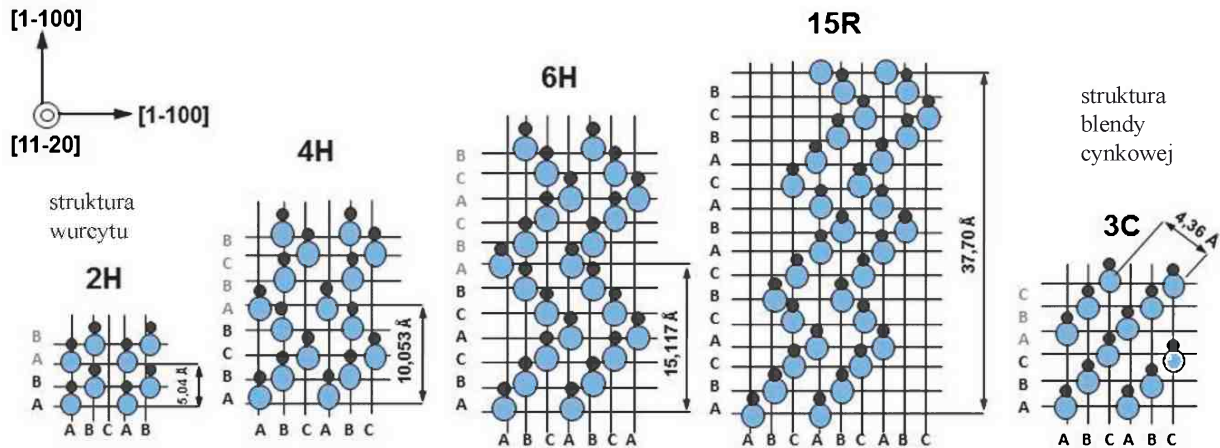
the quality of the crystal seed. The investigations have showed that a serious deterioration of the structural quality is unavoidable when the 15R-SiC polytype occurs in hexagonal polytypes such as 4H- and 6H-SiC. Obtaining homogenous 4H-SiC and 6H-SiC crystals without any 15R-SiC inclusions by the PVT method is difficult due to there being a very wide range of conditions in which the 15R-SiC polytype appears.

Key words: SiC, 15R-SiC, polytype inclusion, PVT method

1. WSTĘP

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie no- wymi materiałami, których właściwości są znacznie lepsze od krzemu dla zastosowań w elektronice. Jednym z takich materiałów jest monokrystaliczny węgiel krzemu (SiC). Jest on znakomitym materia- lem do zastosowań w elektronice dużych mocy i wy- sokich częstotliwości; stosowany jest do konstrukcji diod Schottky'ego oraz tranzystorów typu MOSFET i JFET [1 - 2]. SiC zyskał szczególne znaczenie jako materiał podłożowy do wytwarzania warstw epitak- sjalnych GaN (do produkcji diod emitujących światło niebieskie) [3]. Ponadto, podłoża SiC są najbardziej perspektywnym materiałem do otrzymywania pojedynczych warstw grafenowych, które wykazują wyjątkowe właściwości fizyczne i prognozuje się, że mogą zrewolucjonizować wiele gałęzi przemysłu elektronicznego [4 - 5].

Do wyżej wymienionych zastosowań potrzebny jest SiC w postaci monokrystalicznej. Obecnie są otrzymywane kryształy SiC o średnicy 2-6 cali. Uzyskiwane kryształy mają długość dochodzącą do 50 mm. Jak w każdym rzeczywistym kryształe występują w nich defekty strukturalne - począwszy od błędów ułożenia atomów, poprzez dyslokacje,



Rys. 1. Schemat ułożenia podwójnych płaszczyzn Si-C dla najczęściej występujących politypów SiC [8].
Fig. 1. Scheme of stacking sequences of Si-C bilayers for the most common SiC polytypes [8].

wtrącenia politypowe po defekty w postaci mikrokanalików, biegnących wzdłuż osi wzrostu kryształu oraz heksagonalne pustki. Wtrącenia politypowe i mikrokanaliki odgrywają istotną rolę, gdyż są to defekty znacznych rozmiarów. Przyjmuje się, że płytką wyciętą z kryształu powinna być jednorodna politypowi na obszarze 95 %, a liczba mikrokanalików nie powinna przekraczać 100 cm⁻².

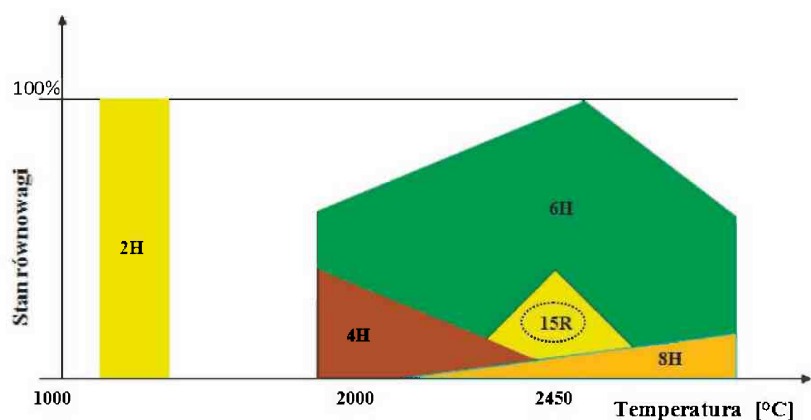
1.1. Politypizm w SiC

Zjawisko politypizmu zostało odkryte przez Baumhauera w 1912 roku. Zaobserwował on, że różne kryształy są zbudowane z tych samych warstw atomowych różniących się jedynie ich ułożeniem [6]. Zjawisko to jest charakterystyczne również dla kryształów SiC i występuje w ponad 230 odmianach politypowych [7]. Najprostszą metodę ich opisu wprowadził Ramsdel; składa się ona z cyfr podających liczbę warstw gęstego ułożenia w okresie identyczności danego politypu oraz litery określającej symetrię komórki elementarnej. Odmianie regularnej odpowiada litera C, heksagonalnej - H, a romboedrycznej - R. Schemat ułożenia poszczególnych warstw dla wybranych politypów pokazano na Rys. 1 [8].

Przyczyna powstawania politypizmu wciąż pozostaje nie w pełni wyjaśniona. Jedni uważają, że zjawisko to wynika z jakości

struktury krystalicznej i stężenia zanieczyszczeń występujących w kryształach, inni, jak np. Knippenberg, uważają, że odmiany politypowe posiadają podobnie jak odmiany polimorficzne określone zakresy trwałości termicznej (Rys. 2) [9].

Ciekawą hipotezę opisującą zależność różnic strukturalnych z krystalizacją SiC na samoodtworzącym się stopniu dyslokacji śrubowej wysunął Frank [10]. Wektor Burgersa dyslokacji śrubowej decyduje o wielkości okresu identyczności, a więc o odmianie politypowej kryształu. Okresem identyczności określa się liczbę podwójnych płaszczyzn SiC, po której sekwencja ich ułożenia zaczyna się powtarzać (Rys. 1). Frank założył, że wielkość wektora Burgersa jest równa, lub stanowi wielokrotność okresu identyczności krystalizującego politypu. W tej prostej formie można wytłumaczyć powstawanie politypów heksagonalnych. Wyjaśnienie krystalizacji politypów



Rys. 2. Stabilność termiczna poszczególnych politypów SiC otrzymywanych w procesie krystalizacji z fazy gazowej [9].

Fig. 2. Thermal stability of different SiC polytypes obtained in the PVT crystallization process [9].

romboedrycznych, w tym 15R-SiC, w których obserwowany jest stopień wzrostu równy $1/3$ okresu identyczności politypu wymaga przyjęcia założenia, że krystalizacja zachodzi na dyslokacji skośnej [11].

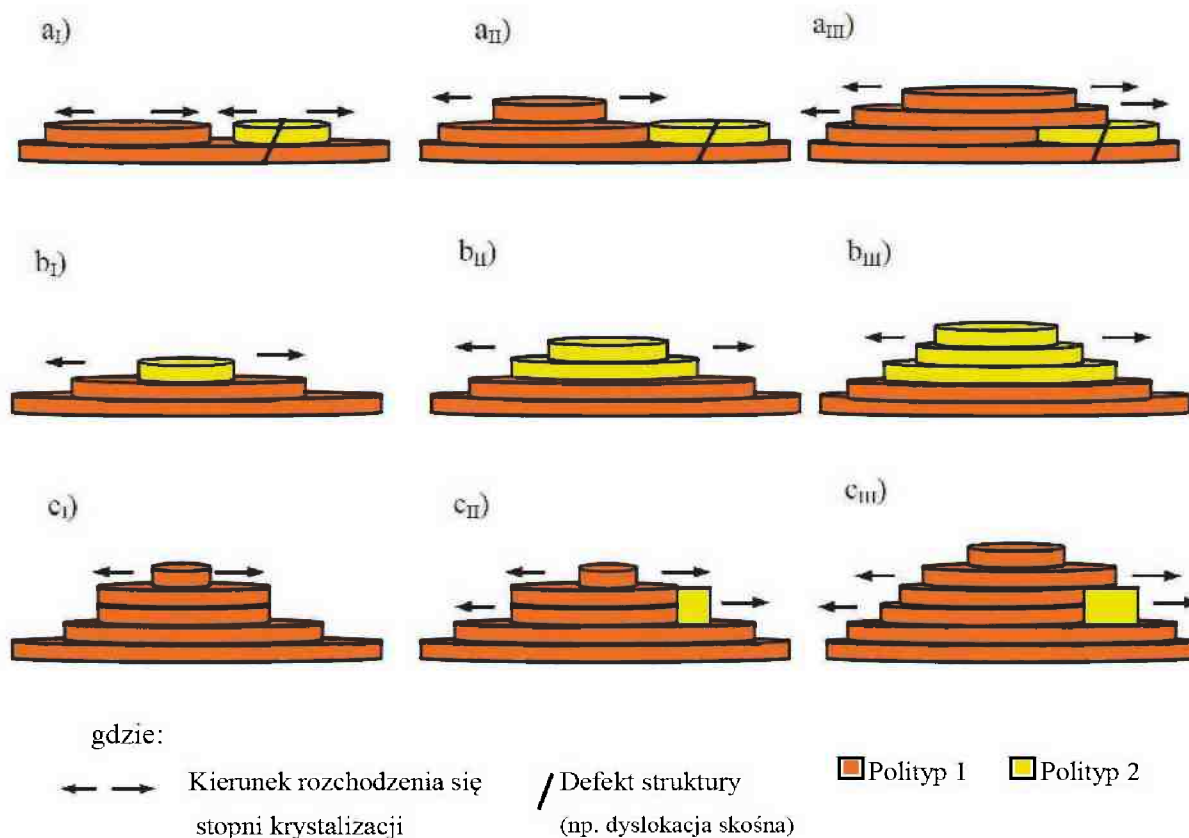
1.2. Wtrącenia politypowe

Wtrącenia politypowe są to trójwymiarowe przeszerzenie w kryształach o innym politypie niż struktura macierzysta. Rozmiar ich może wynosić nawet kilkadziesiąt procent objętości kryształu, ale mogą to być również mikrowtrącenia o rozmiarach pojedynczych warstw atomowych.

Przy wzroście kryształów SiC metodą transportu fizycznego z fazy gazowej (PVT) istnieje wiele różnych parametrów, które wpływają na rodzaj rosnącego politypu. Do ważniejszych z nich można zaliczyć: kierunek wzrostu kryształu (polaryzacja zarodka), proporcję atomów C/Si w komorze wzrostu, temperaturę materiału źródłowego (wsadu), temperaturę kryształu, gradient temperatury w tyglu, ciśnienie i rodzaj obojętnej atmosfery wewnątrz pie-

ca, geometrię komory wzrostu oraz obecność domieszki. Mechanizm powstawania różnych politypów SiC nie został jak dotąd w sposób jednoznaczny wyjaśniony, ale wymienia się trzy główne przyczyny powstawania wtrąceń politypowych w kryształach SiC wytwarzanych metodą PVT [12-14]. Są nimi:

- formowanie heterogenicznych zarodków w otoczeniu defektów istniejących na powierzchni wzrostu kryształu, szczególnie w pierwszej fazie wzrostu (Rys. 3a_{I-III});
- formowanie heterogenicznych zarodków za pomocą nukleacji 2D (Rys. 3b_{I-III});
- grupowanie stopni krystalizacji, szczególnie na krawędzi wierzchołka kryształu (Rys. 3c_{I-III}).



Rys. 3. Możliwe przyczyny formowania wtrąceń politypowych w kryształach SiC otrzymywanych metodą PVT.

Fig. 3. Possible reasons for the formation of foreign polytype inclusions in the SiC crystals obtained by the PVT method.

2. EKSPERYMENT

2.1. Metoda otrzymywania kryształów SiC

Najpowszechniej stosowaną metodą otrzymywania monokryształów SiC jest wzrost metodą transportu fizycznego z fazy gazowej (PVT - *Physical Vapor Transport Method*). Proces wzrostu polega na nagraniu materiału wsadowego SiC (najczęściej w formie proszku polikrystalicznego) do temperatury w zakresie 1900 – 2500°C, w której zachodzi proces intensywnej sublimacji SiC (parowanie i rozkład na: Si, Si₂C, SiC₂, ...). Proces krystalizacji zachodzi na monokrystalicznym zarodku umiejscowionym w chłodniejszym miejscu komory wzrostu [15]. Schemat układu do monokryształizacji SiC przedstawiono na Rys. 4 wraz z przykładowymi parametrami (temperatura, ciśnienie) procesu wzrostu. Proces wzrostu kryształu trwa najczęściej od 50 do 100 godzin, natomiast szybkość wzrostu zazwyczaj zawiera się w przedziale 0,1 – 0,25 mm/h.

Układ do monokryształizacji SiC zbudowany jest z układu tyglowego, w którym znajduje się komora wzrostu oraz układu izolacji. W komorze wzrostu można wyodrębnić trzy strefy: sublimacji, transportu oraz krystalizacji. W strefie sublimacji znajduje się materiał wsadowy SiC. Jest to obszar komory wzrostu o najwyższej temperaturze. Monokrystaliczny zarodek umiejscowiony jest w najzimniejszym miejscu komory - w strefie krystalizacji. Pomiedzy tymi strefami znajduje się strefa transportu. W strefie

tej, na skutek działania konwekcji i dyfuzji następuje przenoszenie odsublimerowanych składników SiC do strefy krystalizacji. Następnie pary SiC osadzają się na zarodku budując kolejne, monokrystaliczne warstwy struktury SiC.

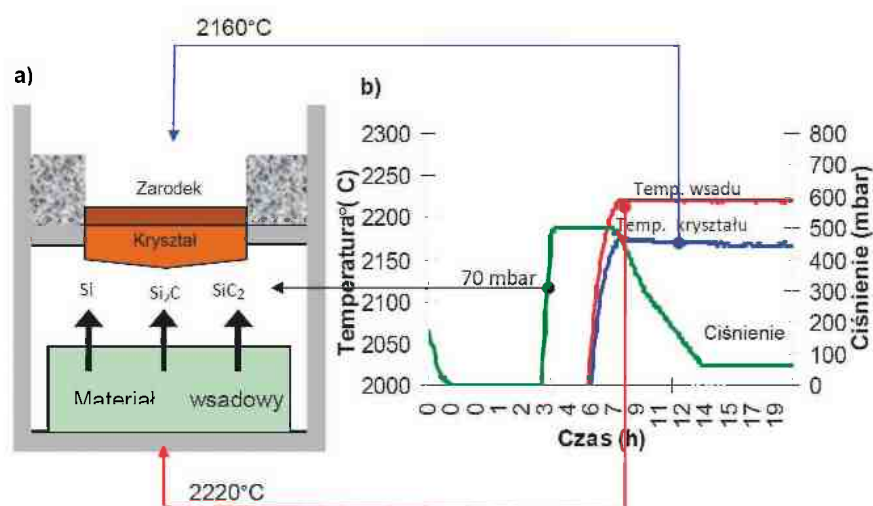
2.2. Kryształy SiC uzyskane w ITME

W ostatnich latach przeprowadzono w ITME wiele procesów krystalizacji mających na celu optymalizację warunków stabilnego wzrostu politypów 6H- i 4H-SiC metodą PVT. Podczas tych badań, w wielu procesach prowadzonych w różnych warunkach, w otrzymanych kryształach pojawiały się wtrącenia o żółtym zabarwieniu, charakterystycznym dla politypu 15R-SiC domieszkowanego azotem. Postanowiono więc zająć się problemem wzrostu politypu 15R i określić warunki w jakich występuje on najczęściej.

W ramach wykonanych eksperymentów zbadano wpływ podstawowych parametrów procesu takich jak: temperatura, ciśnienie, ilość oraz stopień rekrytalizacji materiału wsadowego, orientacja zarodka oraz domieszkowanie, na tworzenie się wtrąceń politypu 15R-SiC. Nie zaobserwowano bezpośredniego wpływu temperatury oraz ciśnienia na tworzenie się wtrąceń politypu 15R. Wtrącenia 15R-SiC powstawały w kryształach otrzymanych w powszechnie stosowanym zakresie temperatur 2100-2300°C oraz ciśnieniu 20-80 mbar. Zaobserwowano jednak wzrost ilości wtrąceń 15R gdy kryształ rósł z większą szybkością (Rys. 5).

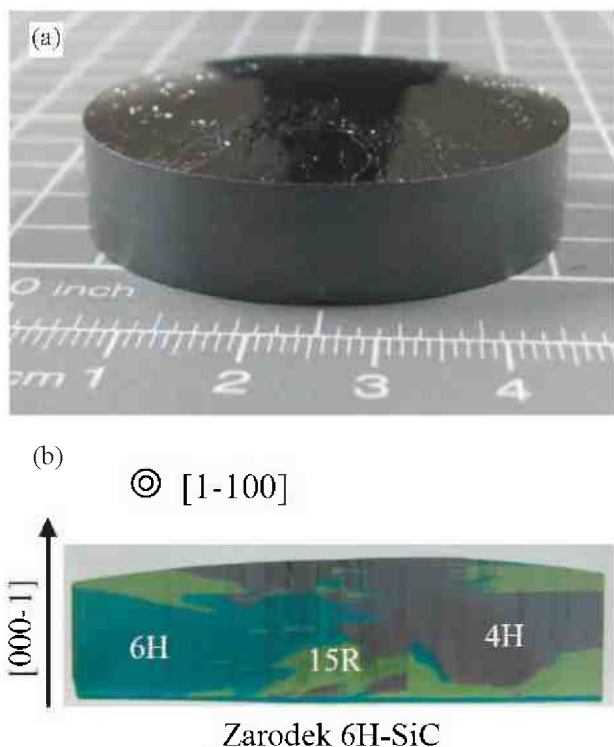
Zwiększoną liczbę wtrąceń politypu 15R-SiC obserwowano również wtedy gdy jako materiału źródłowego używano niewygrzanego materiału wsadowego zamiast spieku polikrystalicznego (uzyskanego po procesie rekrytalizacji w wysokiej temperaturze). Stosując niewygrzany materiał źródłowy obserwowano brak stabilności morfologii powierzchni wzrostu co przejawiało się w występowaniu licznych granic niskokątowych i politypowych (Rys. 6).

Wzrost kryształów SiC z użyciem wygrzanego materiału wsadowego był stabil-



Rys. 4. (a) Schemat układu do monokryształizacji SiC metodą PVT z użyciem monokrystalicznego zarodka. (b) Parametry procesu monokryształizacji.

Fig. 4. (a) Scheme of the experimental setup for growth of SiC by the PVT method with the use of a crystal seed. (b) Main parameters of the crystal growth process.



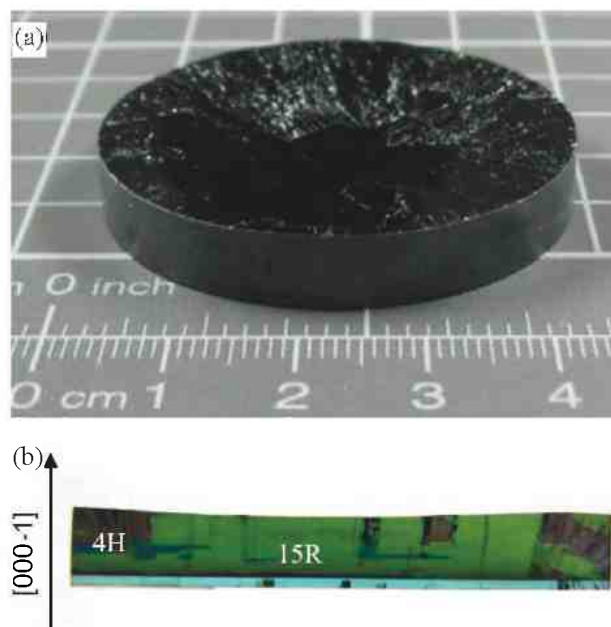
Rys. 5. (a) Kryształ SiC otrzymany z prędkością wzrostu 0,2 mm/h. (b) Przekrój poprzeczny kryształu w płaszczyźnie m (1-100).

Fig. 5. (a) SiC crystal obtained at a growth rate of 0.2 mm/h. (b) Lateral cross section of the crystal; the m -plane (1-100).

niejszy. Powierzchnia wzrostu otrzymanych w tym przypadku kryształów charakteryzowała się większą gładkością, a szybkość ich wzrostu była mniejsza. W takich kryształach ilość wtrąceń politypu 15R była znacznie mniejsza.

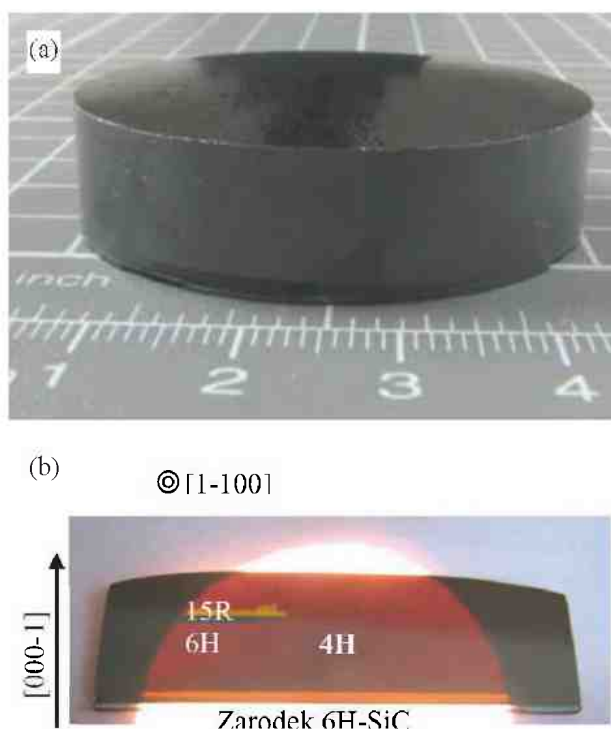
Warto podkreślić fakt, że zaobserwowano bardzo korzystny wpływ domieszki azotu na stabilność wzrostu politypu 4H. Jest to zgodne z danymi przedstawianymi w literaturze [16]. W kryształach SiC, który wzrastał w atmosferze składającej się z 10 % azotu i 90 % argonu zaobserwowano jedynie dwa niewielkie wtrącenia politypu 6H- i 15R-SiC. Powierzchnia wzrostu tego kryształu była pozbawiona granic niskokątowych i charakteryzowała się dużą gładkością (Rys. 7).

W celu zapewnienia większej kontroli nad wzrostem politypu 4H-SiC zastosowano zdeorientowane zarodki 6H-SiC, takie, których oś prostopadła była odchylna od głównej osi krystalograficznej c [0001], o 4° w kierunku a [11-20]. Takie rozwiązanie jest szeroko stosowane w epitaksji cienkich warstw [17 - 18]. W otrzymanym kryształach, przedstawionym na Rys. 8, wtrącenia politypu 15R-SiC pojawiły się jedynie w pierwszej fazie jego wzrostu.



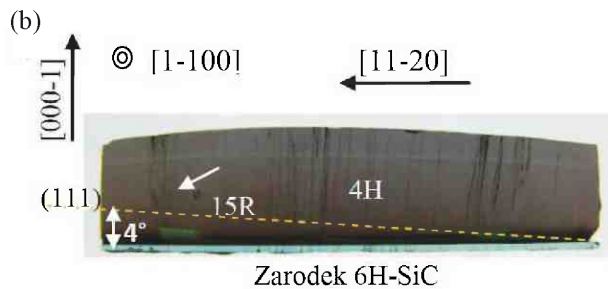
Rys. 6. (a) Zdjęcie kryształu SiC otrzymanego w procesie wzrostu z użyciem świeżego materiału wsadowego. (b) Przekrój poprzeczny kryształu w płaszczyźnie m (1-100).

Fig. 6. (a) SiC crystal obtained in the growth process with the use of a fresh SiC source material. (b) Lateral cross section of the crystal; the m -plane (1-100).



Rys. 7. (a) Kryształ SiC wzrastający w atmosferze argonu z 10 % domieszką azotu. (b) Przekrój poprzeczny kryształu w płaszczyźnie m (1-100).

Fig. 7. (a) SiC crystal grown in the atmosphere composed of argon and nitrogen (10 %). (b) Lateral cross section of the crystal; the m -plane (1-100).



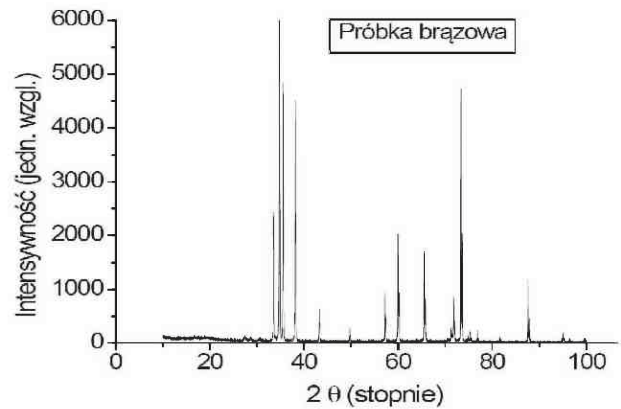
Rys. 8. (a) Kryształ SiC otrzymany na zarodku 6H-SiC odchylonym o 4° od osi c . (b) Przekrój poprzeczny kryształu w płaszczyźnie m (1-100).

Fig. 8. (a) SiC crystal grown on the 4° off-axis 6H-SiC crystal seed. (b) Lateral cross section of the crystal; the m -plane (1-100).

W kolejnej fazie, wzrost politypu 4H-SiC był stabilny. Zaobserwowano natomiast tworzenie się granic niskokątowych i dyslokacji w płaszczyźnie bazowej. Obserwacje te są zgodne z literaturą [19 - 20].

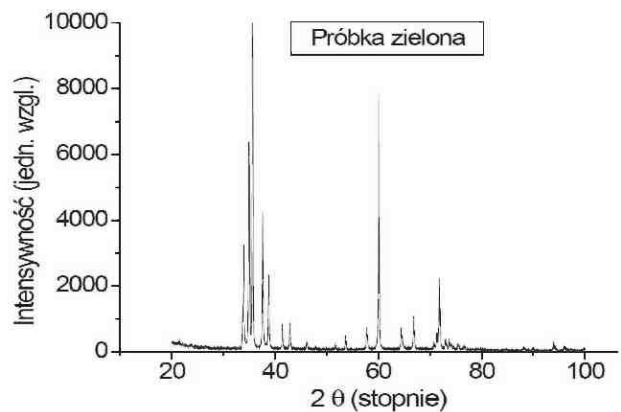
2.3. Charakteryzacja kryształów SiC

Badaniom poddane zostały powierzchnie wzrostu otrzymanych w ITME kryształów SiC oraz płytki wycięte z tych kryształów w płaszczyźnie m (1-100) oraz w płaszczyźnie c (0001). W płytkach wyciętych w płaszczyźnie m (1-100) badano powstawanie i wzrost wtrąceń 15R-SiC, a w płytkach wyciętych w płaszczyźnie c (0001) badano gęstość mikrokanalików i dyslokacji. W przypadku tych ostatnich wycięte zostały także próbki dla których przeprowadzono badania rentgenowskie. Próbki zostały wycięte z obszarów płytek o różnym zabarwieniu (tj. zielonym, brązowym i żółtym) i rozdrobnione z użyciem młynka do postaci proszku w celu wykonania rentgenowskiej analizy fazowej. Uzyskane dyfraktogramy XRD przedstawione na Rys. 9 – 11



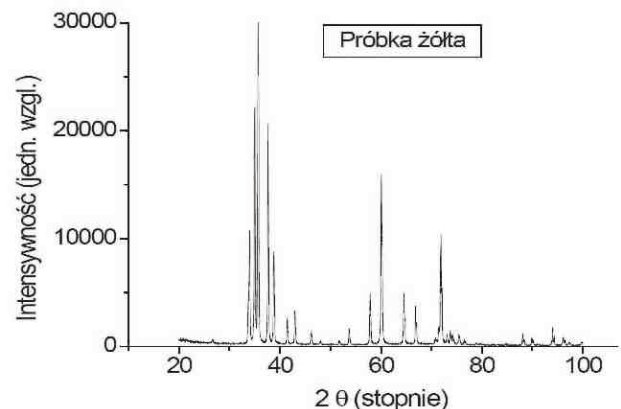
Rys. 9. Widmo XRD uzyskane dla próbki koloru brązowego, charakterystyczne dla politypu 4H-SiC.

Fig. 9. XRD pattern obtained for the sample brown in colour, which is typical of the 4H-SiC polytype.



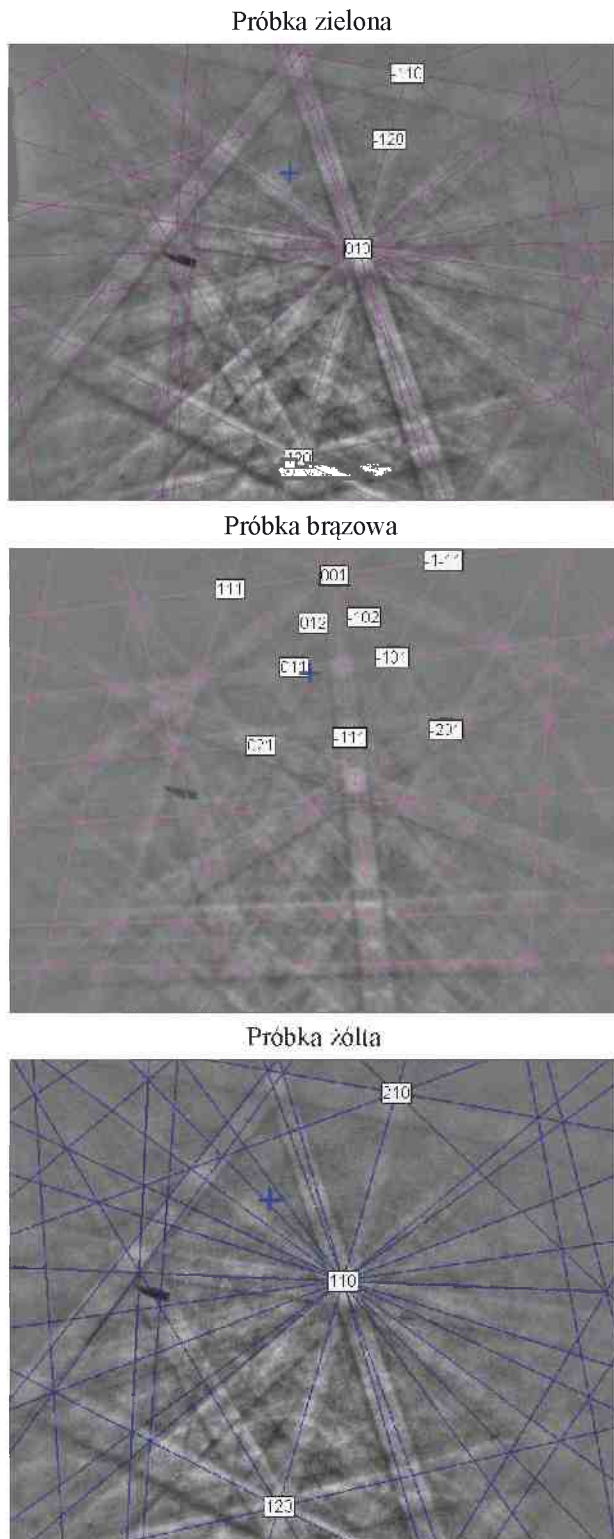
Rys. 10. Widmo XRD uzyskane dla próbki koloru zielonego, charakterystyczne dla politypu 6H-SiC.

Fig. 10. XRD pattern obtained, for the sample green in colour, which is typical of the 6H-SiC polytype.



Rys. 11. Widmo XRD uzyskane dla próbki koloru żółtego, charakterystyczne dla politypu 15R-SiC.

Fig. 11. XRD pattern obtained, for the sample yellow in colour, which is typical of the 15R-SiC polytype.



Rys. 12. Pomiary EBSD – na zdjęciach widoczne linie Kikuchi odpowiadające politypom: 6H-SiC (próbka zielona), 4H-SiC (próbka brązowa) i 15R-SiC (próbka żółta).
Fig. 12. EBSD measurements - in the pictures the Kikuchi lines are visible and correspond to different SiC polytypes: 6H-SiC (the sample green in colour), 4H-SiC (the sample brown in colour) and 15R-SiC (the sample yellow in colour).

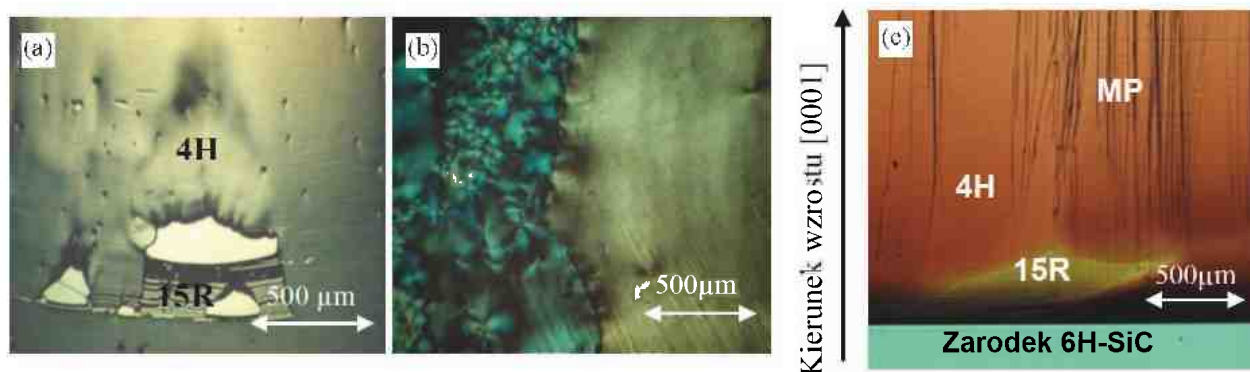
potwierdziły dopasowanie poszczególnych kolorów do odpowiednich politypów SiC. Tak więc linie widmowe uzyskane dla próbki: (1) zielonej - w 99 % odpowiadały wzorcowi struktury 6H-SiC, (2) brązowej - w 99 % odpowiadały wzorcowi struktury 4H-SiC, (3) żółtej - w 98 % odpowiadały wzorcowi struktury 15R-SiC.

Rodzaj politypu w badanych kryształach SiC został również określony za pomocą metody dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Metoda ta znajduje zastosowanie w badaniach struktury powierzchni wzrostu [21]. Na Rys. 12 przedstawiono uzyskane mapy EBSD złożone z linii Kikuchi (linie powstają wskutek rejestracji elektronów wstecznie rozproszonych na płaszczyznach krystalograficznych).

Za pomocą mikroskopu optycznego na powierzchniach wzrostu otrzymanych kryształów obserwowano defekty w postaci: ujść mikrokanalików, dyslokacji oraz granic politypowych i niskokątowych, które tworzyły się podczas wzrostu kryształów (Rys. 13a). Przy użyciu światła spolaryzowanego obserwowano pole naprężeń powstałe w wyniku obecności defektów (Rys. 13b). Z kolei za pomocą mikroskopu optycznego, w którym światło przechodziło przez badane próbki badano przekroje poprzeczne wycięte z kryształów w płaszczyźnie m (1-100). Obserwowano w nich wtrącenia politypu 15R, które często występowały pomiędzy politypami 6H i 4H. Na granicach politypowych 15R/4H oraz 15R/6H tworzyły się defekty w postaci mikrokanalików (ozn. jako MP na Rys. 13c). Granice politypowe stanowiły także barierę dla przemieszczających się mikrokanalików i dyslokacji w wyniku czego defekty te nie były „spychane” do brzegu kryształu, lecz grupowały się w jego wnętrzu (przy granicy oddzielającej politypy) (Rys. 13b).

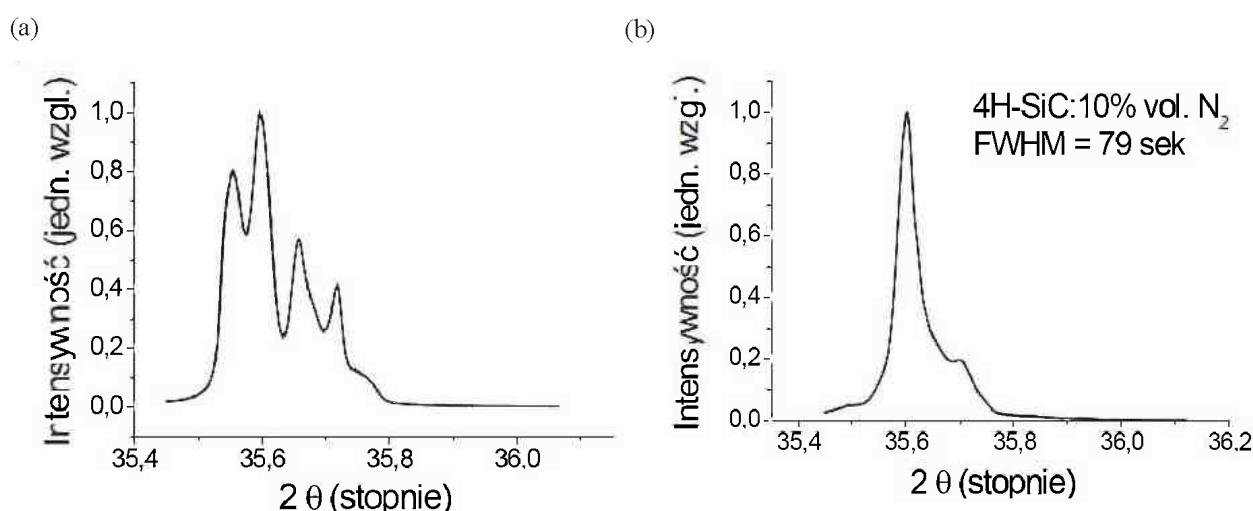
W celu zbadania zdeformowania sieci krystalicznej otrzymanych kryształów wykonano pomiary rentgenowskich krzywych odbić przy użyciu szerokiej wiązki padającej (1 x 8 mm). Pozwoliło to uzyskać miarodajne informacje o znacznym obszarze badanych płytek. Pomiar został wykonany w kilku miejscach na płytce. Badaniom poddano zarówno płytki wycięte z kryształu 4H-SiC, który był jednorodny politypowo, jak również z kryształu 4H-SiC zawierającego wtrącenia politypu 15R-SiC. Uzyskane, przykładowe krzywe odbić zostały przedstawione na Rys. 14.

Pomiary krzywych odbić dla płytki wyciętej z jednorodnego politypowo kryształu 4H-SiC potwierdziły dobrą jakość struktury, porównywalną



Rys. 13. (a) Wtrącenie politypu 15R- w 4H-SiC. (b) Widok granicy politypowej oraz zgrupowanych przy niej defektów strukturalnych. (c) Przekrój poprzeczny kryształu SiC (płaszczyzna (1-100)) - formowanie mikrokanalików (MP) na granicy politypów 15R- i 4H-SiC.

Fig. 13. (a) 15R-SiC polytype inclusion in the 4H-SiC crystal. (b) View of the polytype boundary and a nearby agglomeration of structural defects. (c) Lateral cross section of the SiC crystal (the *m*-plane (1-100)) – the formation of micropipes (MP) at the boundary between the 15R- and 4H-SiC polytype.



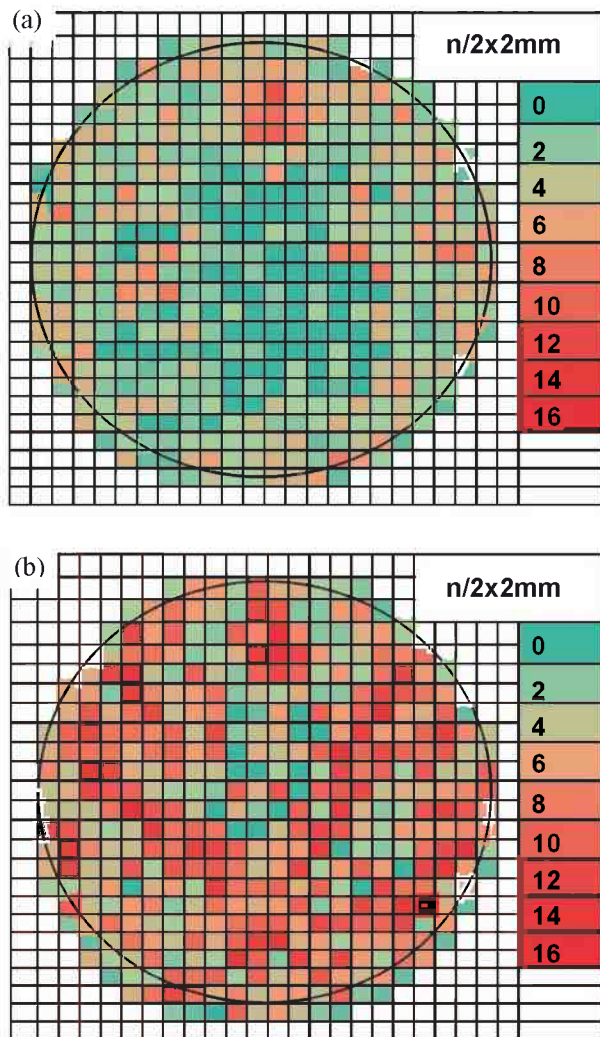
Rys. 14. (a) Krzywa odbić uzyskana dla płytki SiC wyciętej z kryształu niedomieszkowanego azotem, w którym obserwowano liczne wtrącenia politypowe. (b) Krzywa odbić zmierzona dla płytki 4H-SiC, wyciętej z kryształu, który wzrastał w atmosferze argonu wzbogaconej azotem (10 vol. % N₂).

Fig. 14. (a) Rocking curve measured for the SiC wafer which was cut from the undoped crystal with many polytype inclusions. (b) Rocking curve of the 4H-SiC wafer which was cut from the crystal grown in the atmosphere consisting of a mixture of argon and nitrogen (10 vol. % N₂).

z jakością struktury zarodka, na którym otrzymano kryształ. Z kolei w płytce wyciętej z kryształu, w którym znajdowały się wtrącenia 15R-SiC pomiary XRD ujawniły obecność bloków krystalicznych i granic niskokątowych.

Po przeprowadzeniu pomiarów rentgenowskich, opisane powyżej płytki poddane zostały trawieniu chemicznemu w stopionej zasadzie KOH. Miało to na celu ujawnienie defektów strukturalnych w postaci dyslokacji i mikrokanalików. Następnie, przy zastosowaniu mikroskopii optycznej oszacowano gęstość mikrokanalików

w wytrawionych płytkach. Rys. 15 przedstawia sporządzone mapy rozkładu gęstości mikrokanalików na podstawie których można m.in. stwierdzić, że gęstość mikrokanalików w płytce wyciętej z kryształu niezawierającego wtrąceń 15R-SiC (Rys. 15a) była podobna, jak w zarodku SiC, na którym wzrastał kryształ i nie przekraczała 80 cm⁻².



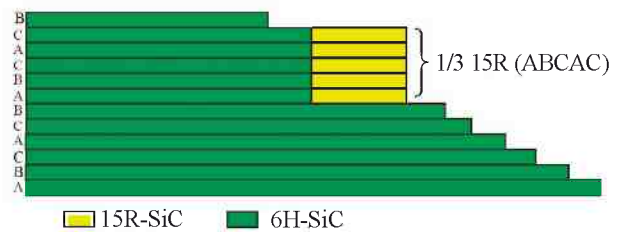
Rys. 15. Mapy rozkładu gęstości mikrokanalików w dwucalowych płytkach SiC, wyciętych z kryształu: (a) 4H-SiC niezawierającego wtrąceń politypu 15R, (b) 4H-SiC zawierającego wtrącenia politypu 15R.

Fig. 15. Maps of the density distribution of micropipes in 2-inch SiC wafers which were cut from: (a) 4H-SiC crystal, which was free of the 15R-SiC inclusions, (b) 4H-SiC crystal with the 15R-SiC inclusions.

3. DYSKUSJA WYNIKÓW

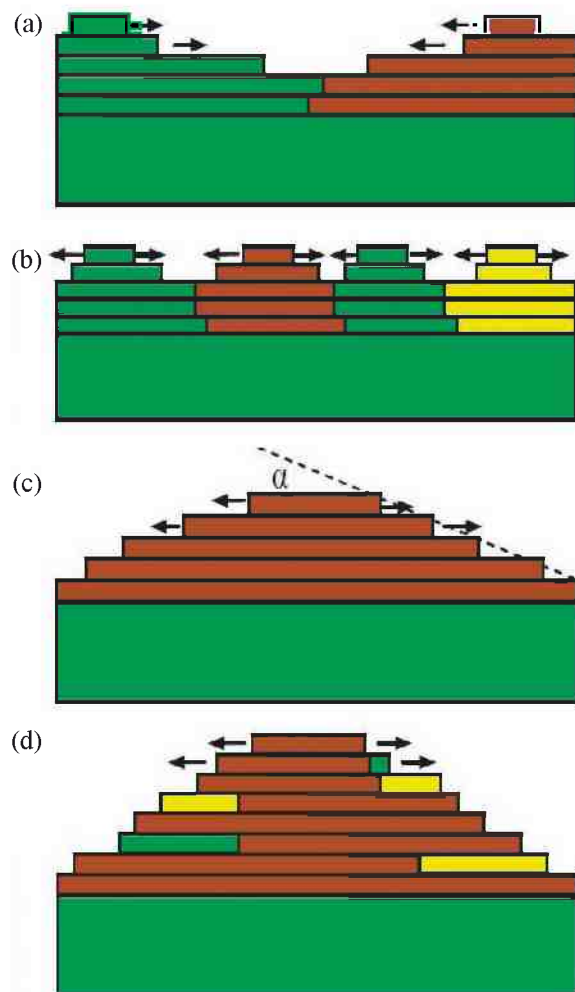
W świetle uzyskanych wyników można stwierdzić, że największe prawdopodobieństwo powstawania politypu 15R-SiC pojawia się przy destabilizacji lateralnego rozrostu stopni krystalizacji politypów 4H- i 6H-SiC. Destabilizacji można uniknąć poprzez obniżenie szybkości wzrostu kryształu co utrudnia grupowanie stopni krystalizacji.

Polityp 15R może inicjować swój wzrost wskutek zgrupowania pięciu warstw Si-C (ABCAC) politypu 6H w jeden stopień krystalizacji (Rys. 16). Sekwencja



Rys. 16. Zmiana politypu z 6H na 15R wskutek grupowania się stopni krystalizacji.

Fig. 16. Transformation from the 6H-SiC polytype to the 15R-SiC polytype due to the step bunching process.



Rys. 17. Wzrost kryształów z różnym kształtem frontu krystalizacji: (a) wklęsły, (b) płaski, (c) wypukły $\alpha \sim 3,5^\circ$, (d) wypukły $\alpha > 4^\circ$.

Fig. 17. Growth of crystals with a different shape of the crystallization front: (a) concave, (b) flat, (c) convex $\alpha \sim 3,5^\circ$, (d) convex $\alpha > 4^\circ$.

ułożenia takich warstw w nowopowstałym stopniu odpowiada 1/3 komórki elementarnej politypu 15R. Ponadto, wzrost politypu 15R odbywa się właśnie poprzez rozrost stopni zbudowanych z pięciu warstw Si-C, m.in. o sekwencji (ABCAC) [14]. Polityp

15R zbudowany jest z 15 warstw Si-C o sekwencji (ABCACBCABACBCB) [7].

Grupowanie stopni krystalizacji, jak i tworzenie nowych centrów krystalizacji na defektach wymaga sprzyjających warunków termodynamicznych. Ważnym czynnikiem jest rozkład pola temperatury w komorze tygla, któremu odpowiada kształt frontu krystalizacji rosnącego kryształu. Na płaskiej powierzchni obserwowana jest tendencja do tworzenia się wielu źródeł wzrostu na defektach w postaci mikrokanalików i dyslokacji [22]. Z kolei na zbyt wypukłym froncie krystalizacji, w sąsiedztwie krawędzi fasetki, obserwowane jest intensywne grupowanie stopni krystalizacji [16]. Na Rys. 17 przedstawiono ideę wzrostu kryształu dla trzech kształtów frontu krystalizacji.

Innym zjawiskiem, powodującym destabilizację lateralnego rozrostu stopni jest powstawanie nowych źródeł krystalizacji, co najczęściej ma miejsce w otoczeniu defektów. W takiej sytuacji, nowe źródło krystalizacji może połączyć się z pobliskimi stopniami, tworząc lokalnie ułożenie warstw odpowiadające politypowi 15R. Tego typu mechanizm powstawania politypu 15R wiąże się z generacją nowych błędów ułożenia struktury ze względu na odmienny charakter komórek elementarnych politypów heksagonalnych (4H, 6H) i romboedrycznego politypu 15R.

4. PODSUMOWANIE

Pojawienie się wtrąceń 15R-SiC prowadzi do powstawania defektów w postaci granic politypowych. Struktura politypu 15R ma budowę romboedryczną i różni się znacznie od heksagonalnych struktur 4H i 6H. Pomiędzy politypami 15R/6H i 15R/4H istnieje niedopasowanie sieciowe, więc w miejscu łączenia się politypów powstają granice fizyczne będące często przyczyną powstawania defektów w postaci mikrokanalików i dyslokacji. Prowadzi to do lawinowej degradacji struktury kryształu, który staje się bezużyteczny pod kątem zastosowania go do produkcji urządzeń elektronicznych.

Nukleacja politypu 15R w skali makroskopowej nosi znamiona procesu o charakterze stochastycznym. Powstawanie tego politypu jest efektem błędów ułożenia sekwencji płaszczyzn politypów 4H i 6H. Zjawisko to najczęściej występuje przy nakładaniu się stopni krystalizacji innych politypów. Warunki, w których prawdopodobieństwo powstawania poli-

typów 4H i 6H jest większe nie wykluczają jednocześnie powstawania źródeł wzrostu politypu 15R.

W celu uniknięcia powstawania wtrąceń politypu 15R należy spełnić szereg warunków począwszy od użycia zarodka o możliwe niskiej gęstości defektów strukturalnych, po utrzymanie lekko wypukłego frontu krystalizacji podczas całego procesu wzrostu. Należy także utrzymywać właściwą prędkość wzrostu kryształu poprzez dobranie odpowiedniej temperatury procesu, szczególnie jej różnicy pomiędzy materiałem wsadowym a kryształem. Prędkość wzrostu kryształu może być również kontrolowana przez ciśnienie gazu obojętnego wewnątrz komory pieca. Użycie materiału wsadowego o odpowiednim stopniu rekrytalizacji może również przyczynić się do obniżenia prawdopodobieństwa powstawania niepożądanych wtrąceń politypu 15R. Ponadto można stwierdzić, że intencjonalne domieszkowanie kryształów SiC azotem stabilizują wzrost politypu 4H. Literatura podaje również, że większą jednorodność politypową można uzyskać stosując zarodki odchylone o kilka stopni od głównej osi c.

Podziękowania

Prace zostały wykonane w ramach projektu: SICMAT współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007 - 2013 (Umowa nr UDA-POIG.01.03.01-14-155/09) oraz przez Europejski Fundusz Społeczny w ramach Projektu Mazowieckie Stypendium Doktoranckie.

LITERATURA

- [1] Peters D., Schoerner R., Friedrichs P., Stephani D.: SiC power MOSFETs - status, trends and challenges, *Mater. Sci. Forum*, 2006, 527-529, 1255
- [2] Malhan R. K., Takeuchi Y., Kataoka M., Mihaila A.-P., Rashid S. J., Udrea F., and Amaratunga G. A. J.: Normally - off trench JFET technology in 4H silicon carbide, *Microelectron. Eng.*, 2006, 83, 107
- [3] Edmond J., Kong H., Suvorov A., Waltz D., and Carter, Jr C. H.: 6H-silicon carbide light emitting diodes and UV photodiodes, *Phys. Stat. Sol.*, (a), 1997, 162, 481
- [4] Kedzierski J., Hsu P. L., Healey P., Wyatt P., Keast C., Sprinkle M., Berger C., de Heer W. A.: Epitaxial graphene transistors on SiC substrates, *IEEE T. Electron Dev.*, 2008, 55, 2078

- [5] Borysiuk J., Bożek R., Strupiński W., Baranowski J. M.: Graphene growth on C and Si-face of 4H-SiC – TEM and AFM studies, *Mater. Sci. Forum*, 2010, 645-648, 577
- [6] Baumhauer H.: Über die Kristalle des Carborundums, *Z. Kristallogr*, 50, 1912, 33
- [7] Verma A. R., Krishna P.: Polymorphism and polytypism in crystals, New York - London - Sydney, J. Wiley and Sons, 1966
- [8] www.iue.tuwien.ac.at/phd/ayalew/img143.png
- [9] Knippenberg W. F.: Growth phenomena in silicon carbide, *Philips Res. Rept.*, 1963, 18, 161
- [10] Frank F. C.: Capillary equilibria of dislocated crystals, *Acta Crystallogr.*, 1951, 4, 497
- [11] Świdorski I.: Badania procesów krystalizacji węgla krzemu, Ośrodek Naukowo - Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych, Warszawa, 1977
- [12] Fissel A.: Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC polytypes, *J. Cryst. Growth*, 2000, 212, 438
- [13] Zhang Yi, Chen H., Choi G., Raghobamachar B., Dudley M., Edgar J. H., Graszka K., Tymicki E., Zhang L., Su D., Zhu Y.: Nucleation mechanism of 6H-SiC polytype inclusions inside 15R-SiC crystals, *J. Electron. Mater.*, 2010, 39, 799
- [14] Heuvel P., Kulakov M. A., Bullemer B.: Stepped morphology on 4H and 15R silicon carbide: modeling by a random walk, *Surf. Sci.*, 1995, 331-333, 965
- [15] Tairov Y. M., Tsvetkov V. F.: Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals, *J. Cryst. Growth*, 1978, 43, 209
- [16] Rost H. J., Doerschel J., Irmscher K., Rozberg M., Schulz D., Siche D.: Polytype stability in nitrogen - doped PVT grown 2" 4H-SiC crystals, *J. Cryst. Growth*, 2005, 275, 451
- [17] Henry A., Leone S., Pedersen H., Kordina O., Janzén E.: Growth of 4H-SiC epitaxial layers on 4° off-axis Si-face substrates, *Mater. Sci. Forum*, 2009, 615-617, 81
- [18] Leone S., Pedersen H., Henry A., Kordina O., Janzén E.: Improved morphology for epitaxial growth on 4° off-axis 4H-SiC substrates, *J. Cryst. Growth*, 2009, 311, 3265
- [19] Yeo I. G., Yang W. S., Park J. H., Ryu H. B., Lee W. J., Shin B. C., Nishino S.: Two-inch a-plane (11-20) 6H-SiC crystal grown by using the PVT method from a small rectangular substrate, *J. Korean Phys. Soc.*, 2011, 58, 1541
- [20] Kościewicz K., Strupiński W., Teklinska D., Mazur K., Tokarczyk M., Kowalski G., Olszyna A.R.: Epitaxial growth on 4H-SiC on - axis, 0.5°, 1.25°, 2°, 4°, 8° off - axis substrates - defects analysis and reduction, *Mater. Sci. Forum*, 2011, 679 - 680, 95
- [21] Kościewicz K., Strupiński W., Wierzchowski W., Wieteska K., Olszyna A.R.: Polytypism study in SiC epilayers using electron backscatter diffraction, *Mater. Sci. Forum*, 2010, 645-648, 251
- [22] Tymicki E., Graszka K., Diduszko R., Bożek R., Gała M.: Initial stages of SiC crystal growth by PVT method, *Cryst. Res. Technol.*, 2007, 42, 1232