



Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

Rozprawa doktorska

**Wzrost politypu 4H na podłożu o strukturze 6H w procesie
monokrystalizacji SiC metodą transportu fizycznego
z fazy gazowej**

mgr inż. Emil Tymicki

Promotor

Prof. nzw. dr hab. Krzysztof Graszka

Warszawa 2011

Podziękowania

Promotorowi pracy
prof. nzw. dr hab. Krzysztofowi Graszy

za wsparcie, opiekę naukową, inspirujące dyskusje oraz krytyczne uwagi podczas wykonywania niniejszej pracy serdecznie dziękuję. Ponadto, dziękuję za wskazanie mi tematyki badań, która stała się tematem niniejszej pracy.

Podziękowania

Dziękuję Dyrektorowi Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) **dr Zygmuntowi Łuczyńskiemu** i Kierownikowi Zakładu Technologii Monokryształów Tlenkowych, ITME, **prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Łukasiewiczowi** za zainteresowanie tematyką niniejszej pracy i okazaną życzliwość podczas jej powstawania.

Serdeczne podziękowania składam **dr Katarzynie Rackiej** za okazaną pomoc i cenne uwagi.

Dziękuję za pomoc w obsłudze układów eksperymentalnych **pracownikom Zakładu Z-18**, szczególnie **Marcinowi Raczkiewiczowi**.

Dziękuję **mgr inż. Maciejowi Gale**, **mgr Halinie Sakowskiej** oraz **Ryszardowi Malinowskiemu** za pomoc w przygotowaniu zarodków i próbek.

Dziękuję **dr inż. Tomaszowi Wejżanowskiemu** i **Januszowi Dagielowi** za wykonanie obliczeń numerycznych.

Dziękuję **dr Ryszardowi Diduszkowi** oraz **mgr inż. Krystynie Mazur** za pomiary dyfrakcji rentgenowskiej.

Dziękuję **mgr inż. Kindze Kościewicz**, **mgr inż. Dominice Teklińskiej**, **dr Annie Piątkowskiej** oraz **dr Rafałowi Bożkowi** za wykonanie pomiarów AFM, SEM, EBSD, EDX oraz E-CV.

Dziękuję **dr Rafałowi Jakiele** za pomiary składu chemicznego techniką SIMS oraz **mgr Mirosławowi Piersie** za wykonanie pomiarów efektu Halla i **prof. Jerzemu Krupce** za wykonanie pomiarów rezystywności metodą bezkontaktową.

Dziękuję **mgr Barbarze Surmie** za pomiary fotoluminescencji oraz **mgr Elżbiecie Jurkiewicz - Wegner** za pomiary transmisji optycznej.

Dziękuję **Bogdanowi Stegner** za pomoc w przygotowaniu elementów grafitowych do budowy układów cieplnych.

Dziękuję również wszystkim **koleżankom i kolegom** oraz **pracownikom** Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych za okazaną pomoc i życzliwość.

Dziękuję mojej żonie **Magdalenie** za wsparcie, pomoc oraz zrozumienie.

*Niniejszą pracę dedykuję córce **Lenie***

Niniejsza praca doktorska była współfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego poprzez promotorski projekt badawczy Nr N N507 466837 oraz Projekt Badawczy Zamawiany PBZ-MEiN-6/2/2006.



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Zaprezentowane w niniejszej rozprawie obliczenia numeryczne zostały wykonane w ramach realizacji 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).



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



W okresie od października 2011 r. do czerwca 2012 r., praca ta współfinansowana jest przez Europejski Fundusz Społeczny w ramach Projektu Mazowieckie Stypendium Doktoranckie.



SPIS TREŚCI

2	Wstęp	8
2.1	Wprowadzenie	8
2.2	Cel, teza i struktura rozprawy	8
3	Stan wiedzy - przegląd literatury	10
3.1	Budowa, właściwości i zastosowanie SiC	10
3.2	Defekty w SiC	14
3.3	Polarność kryształów SiC	17
3.4	Domieszkowanie SiC	18
3.5	Politypizm SiC	20
3.6	Metoda otrzymywania objętościowych kryształów SiC	28
3.6.1	Pole temperatury i wymiana ciepła	31
3.6.2	Sublimacja i przepływ pary SiC	32
3.7	Zarodkowanie i wzrost kryształów SiC	35
4	Część doświadczalna	40
4.1	Stanowisko do monokrystalizacji SiC	40
4.2	Przygotowanie próbek SiC	42
4.3	Metody badawcze zastosowane do charakteryzacji kryształów	43
4.3.1	Pomiary XRD	43
4.3.2	Pomiary EDX i EBSD	44
4.3.3	Mikroskopia optyczna	45
4.3.4	Elektronowa mikroskopia skaningowa	46
4.3.5	Mikroskopia sił atomowych	46
4.3.6	Pomiary SIMS	46
4.3.7	Badanie właściwości elektrycznych	47
4.3.8	Badanie właściwości optycznych	47
4.4	Układ eksperymentalny	48
4.4.1	Projektowanie i budowa układu cieplnego	48
4.4.2	Przygotowanie zarodków 6H-SiC	49
4.4.3	Przygotowanie i badanie materiału wsadowego	53
4.5	Procesy monokrystalizacji	55

4.6	Pierwsza faza wzrostu	58
4.7	Wpływ wybranych parametrów procesu na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC	61
4.7.1	Wpływ temperatury procesu krystalizacji	63
4.7.2	Wpływ ciśnienia argonu w komorze wzrostu.....	68
4.7.3	Wpływ materiału wsadowego.....	72
4.7.4	Charakteryzacja otrzymanych kryształów.....	77
4.7.5	Dyskusja wyników.....	89
4.8	Wpływ domieszek na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC.....	98
4.8.1	Wpływ domieszki azotu	98
4.8.2	Wpływ domieszki ceru.....	100
4.8.3	Charakteryzacja otrzymanych kryształów.....	101
4.8.4	Dyskusja wyników	109
4.9	Wpływ orientacji zarodka 6H-SiC na wzrost politypu 4H.....	111
4.9.1	Charakteryzacja otrzymanych kryształów.....	112
4.9.2	Dyskusja wyników	115
5	Podsumowanie.....	117
6	Bibliografia	119

1 Wykaz skrótów

PVT - metoda wzrostu kryształów z fazy gazowej, (ang. Physical Vapour Transport).

MOSFET - tranzystor polowy ze złączem metal - tlenek - półprzewodnik, (ang. Metal - Oxide Semiconductor Field - Effect Transistor).

JFET - tranzystor polowy ze złączem p-n, (ang. Junction Field - Effect Transistor).

HEMT - tranzystor pracujący z wysokimi częstotliwościami, (ang. High Electron Mobility Transistors).

MP - defekty w postaci mikrokanalików, (ang. Micropipes).

BPD - dyslokacje w płaszczyźnie bazowej, (ang. Basal Plane Dislocation).

SF - błędy ułożenia, (ang. Stacking Fault).

CVD - metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej, (ang. Chemical Vapour Deposition).

AFM - mikroskop sił atomowych, (ang. Atomic Force Microscopy).

SEM - elektronowy mikroskop skaningowy, (ang. Scanning Electron Microscope).

EBSA - pomiar dyfrakcji elektronów rozproszonych, (ang. Electron Backscatter Diffraction).

EDS - spektrometr promieniowania X, (ang. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

XRD - dyfrakcja rentgenowska, (ang. X-Ray Diffraction).

SIMS - spektroskopia mas jonów wtórnych, (ang. Secondary Ion Mass Spectroscopy).

E-CV - elektrochemiczny pomiar charakterystyk pojemnościowo - napięciowych, (ang. Electrochemical Capacitance - Voltage).

MF - pomiar rezystywności bezkontaktową metodą wykorzystującą promieniowanie mikrofalowe.

DAP - przejście typu donor – akceptor, (ang. Donor Acceptor Pair).

2 Wstęp

2.1 Wprowadzenie

Rozwój współczesnej elektroniki i optoelektroniki oparty jest na nowych materiałach, dlatego w ostatnich latach wzrosło nimi zainteresowanie. Poszukiwane są materiały, które mogłyby zastąpić monokrystaliczny krzem do zastosowań w elektronice, a szczególnie w elektronice dużych mocy i wysokich częstotliwości. Jednym z takich materiałów jest monokrystaliczny węgiel krzemu, krystalizuje on w ponad 230 odmianach politypowych [1, 2]. Najczęściej występuje w odmianie 6H, 4H, 15R i 3C [3], (notacje odmian politypowych zostały opisane w podrozdziale 3.5). Z punktu widzenia zastosowania SiC na potrzeby elektroniki wysokiej mocy bardziej pożądanym jest polityp 4H niż polityp 6H czy 15R, ze względu na szerszą przerwę energetyczną, która jest równa: $E_g = 3,26$ eV dla 4H-SiC i $E_g = 3,02$ eV dla 6H-SiC [4]. Istotną barierą w rozwoju technologii SiC są trudności związane z wytwarzaniem dużych monokryształów SiC, które jednocześnie charakteryzowałyby się małą gęstością defektów strukturalnych.

W rozprawie omówiono procesy wzrostu kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC oraz szereg problemów związanych z otrzymywaniem kryształów SiC metodą transportu fizycznego z fazy gazowej PVT (ang. Physical Vapour Transport). Zbadano wpływ warunków krystalizacji na stabilność politypową i jakość strukturalną otrzymanych kryształów SiC. Efektem podjętych badań jest określenie warunków krystalizacji, optymalnych dla wzrostu politypu 4H na zarodkach 6H-SiC.

2.2 Cel, teza i struktura rozprawy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest udowodnienie tezy, że możliwy jest efektywny wzrost kryształów 4H-SiC stosując zarodki 6H-SiC metodą transportu fizycznego z fazy gazowej. Przez efektywny wzrost kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC, autor rozprawy doktorskiej rozumie taki wzrost kryształów 4H-SiC, który jest tak samo stabilny i wydajny, jak w przypadku zastosowania zarodków 4H-SiC. Wzrost kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC jest o wiele trudniejszy niż wzrost na zarodkach 4H-SiC, ale sposób ten pozwala na zastosowanie zarodków wyciętych z kryształów 6H-SiC, które jest łatwiej wytworzyć i są lepszej jakości strukturalnej niż kryształy 4H-SiC. Kryształy 6H-SiC, z których wycięto zarodki zostały otrzymane

na powierzchni zarodka o polarności krzemowej (atomami powierzchniowymi z wolnymi wiązaniami są atomy krzemu), wówczas wzrost jest stabilny i bardziej jednorodny politypowo. Pozwala to na otrzymanie kryształów lepszej jakości strukturalnej niż na polarności węglowej (atomami powierzchniowymi z wolnymi wiązaniami są atomy węgla). Na polarności krzemowej wzrost politypu 4H metodą PVT jest praktycznie nie obserwowany, z tego powodu kryształy 4H-SiC powszechnie są otrzymywane na polarności węglowej.

W ramach rozprawy doktorskiej zbadany został wpływ wybranych parametrów procesu na możliwość krystalizacji politypu 4H na zarodkach 6H-SiC. Badany był wpływ: temperatury procesu krystalizacji, ciśnienia argonu wewnątrz pieca, rodzaju materiału wsadowego i domieszkowania azotem oraz dwutlenkiem ceru. Ponadto, przeprowadzono eksperymenty na zarodkach 6H-SiC, których powierzchnia wzrostu była odchylona o 4° i 8° od głównej osi krystalograficznej c [0001] w kierunku a [11-20].

Charakterystyka otrzymanych kryształów miała na celu określenie rodzaju struktury, oszacowanie gęstości defektów struktury oraz zbadanie właściwości strukturalnych, elektrycznych i optycznych.

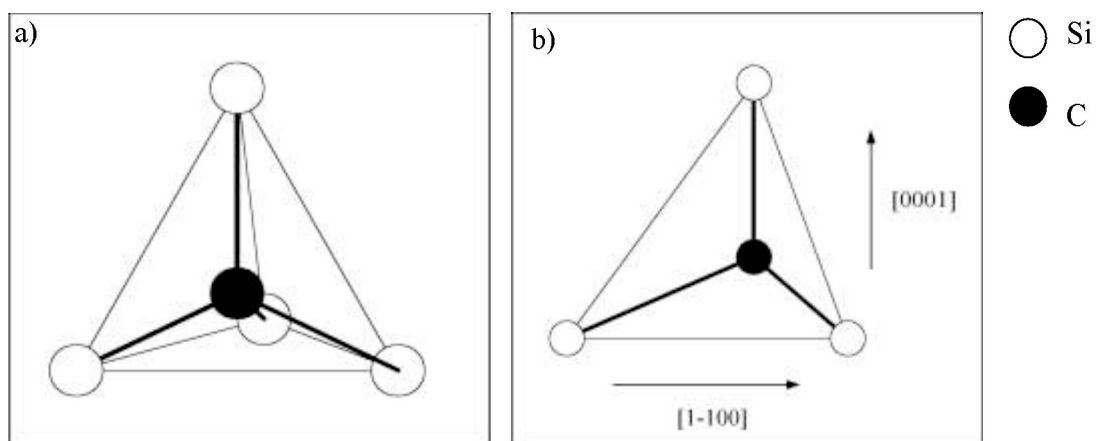
Praca doktorska ma charakter eksperymentalny, łączy zagadnienia z monokrystalizacji SiC i charakteryzacji jego właściwości strukturalnych, elektrycznych oraz optycznych. Treść pracy została podzielona na trzy rozdziały. Rozdział pierwszy zawiera przegląd literatury, który opisuje niezbędne zagadnienia do dalszej lektury pracy. Znajdują się w nim informacje dotyczące budowy, właściwości węgla krzemu, a szczególnie zjawiska politypizmu i krystalizacji SiC z fazy gazowej. W rozdziale drugim zostały zaprezentowane wyniki badań eksperymentalnych oraz obliczeń numerycznych. Przedstawiono eksperymenty wzrostu politypu 4H na zarodkach 6H-SiC w różnych warunkach krystalizacji. W rozdziale tym zostały przedstawione wyniki z charakteryzacji otrzymanych kryształów oraz znajduje się w nim dyskusja otrzymanych wyników badań. Rozprawę doktorską zamyka rozdział trzeci, zawiera on podsumowanie oraz końcowe konkluzje.

3 Stan wiedzy - przegląd literatury

3.1 Budowa, właściwości i zastosowanie SiC

Atomy węgla i krzemu tworzące SiC posiadają na zewnętrznej powłoce 4 elektrony walencyjne: węgiel - $1s^2 2s^2 2p^2$ i krzem - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Elektrony te ulegają hybrydyzacji tetraedrycznej sp^3 [5], co w rezultacie prowadzi do powstania bardzo silnego wiązania kowalencyjnego między środkowym atomem Si, a czterema otaczającymi atomami węgla. Ze względu na różnice elektroujemności ($C = 2,5$; $Si = 1,8 \rightarrow 0,7$ w skali Paulinga) bardziej elektroujemny pierwiastek, tj. węgiel, przyciąga elektrony krzemu, co w rezultacie daje wiązanie o charakterze rezonansowym między homo- a heteropolarnym, a zatem zyskuje składową jonową. Udział charakteru jonowego jest równy 12%. Z takich zależności wynika tetraedryczna koordynacja atomów tworzących związek. Dla sieci krystalicznych o tym rodzaju wiązań koordynacji, typowymi strukturami są: struktura heksagonalna (wurcyt), struktura regularna (sfaleryt, blenda cynkowa) oraz struktura romboedryczna [6].

W strukturze krystalicznej SiC, jak wspomniano atomy rozmieszczone są w sposób tetraedryczny, tzn., że każdy atom węgla umieszczony jest w środku tetraedru w narożach, którego znajdują się atomy krzemu, które są również otoczone czterema atomami węgla (rys. 1). W sposób ten tworzą się jakby dwie struktury tetraedryczne, które się wzajemnie przenikają.



Rys. 1. (a) Podstawowy tetraedr Si₄C, hybrydyzacja sp^3 (Si-C 1.89 Å; Si-Si 3.08 Å), (b) tetraedr Si₄C na płaszczyźnie a (11-20) [7].

Jeżeli w tych strukturach wprowadzi się zaburzenie polegające na wprowadzeniu lub usunięciu jednej podwójnej warstwy Si-C, to doprowadzi to do utworzenia innego typu struktury. Zjawisko to nosi nazwę politypizmu [8] i zostało opisane w podrozdziale 3.5.

Węglik krzemu jest półprzewodnikiem, który posiada doskonale właściwości fizyko - chemiczne, takie jak:

- bardzo dobre przewodnictwo cieplne;
- dobra odporność chemiczna i termiczna;
- szeroka przerwa energetyczna;
- wysoka wartość przebicia pola elektrycznego.

Szczególnie interesujące są jego właściwości elektryczne, które wynikają z szerokiej przerwy wzbronionej (w zależności od politypu jest równa od 2,39 eV do 3,3 eV) [4], dużej prędkości nasycenia nośników i wysokiego elektrycznego pola przebicia. Pozwala to na zastosowanie SiC w przyrządach elektronicznych pracujących w ekstremalnych warunkach pracy. Warto zaznaczyć, że SiC posiada bardzo niski temperaturowy współczynnik zmiany szerokości strefy energii wzbronionych. Właściwość ta zalicza go do półprzewodników wysokotemperaturowych. Jeszcze jedną cechą wpływającą na właściwości wysokotemperaturowe jest dyfuzja własna, która przyjmuje niewielkie wartości, co daje bardzo dużą odporność na pełzanie wysokotemperaturowe.

Podstawowe właściwości węglika krzemu o politypie 4H i 6H przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości węgla krzemu, porównanie politypu 6H i 4H [9-12].

Właściwości SiC	Wartość		Uwagi
	4H	6H	
Stałe sieci	$a = 0,3076 \text{ nm}$ $c = 1,0053 \text{ nm}$	$a = 0,3073 \text{ nm}$ $c = 1,5117 \text{ nm}$	
Struktura	Heksagonalna (ABCB)	Heksagonalna (ABCBCA)	
Gęstość	3,217 g/cm ³		
Twardość	30 GPa		Supertwardy materiał ceramiczny.
Odporność chemiczna	Nie reaguje z kwasami. Jest mniej odporny na zasady i sole, ulega rozpuszczaniu w wyższych temperaturach.		
Przewodność cieplna	3-3,8 W/cmK		SiC jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła. Wykazuje lepszą przewodność cieplną niż niektóre metale.
Przewodność elektryczna	Jest półprzewodnikiem o koncentracji nośników 10 ¹³ - 10 ¹⁹ /cm ³ . W stanie czystym jest izolatorem.		
Przerwa wzbroniona	$E_g = 3,26 \text{ eV}$	$E_g = 3,02 \text{ eV}$	Dzięki szerokiej przerwie wzbronionej przyrządy elektroniczne budowane na bazie SiC mogą pracować w wysokich temperaturach.
Rezystywność	10 ⁻⁴ - 10 ² Ωcm		
Pole przebicia	2,2 x 10 ⁶ V/cm	2,4 x 10 ⁶ V/cm	Możliwość budowy urządzeń wysokich mocy, tj. diody, tranzystory oraz tyrystory.
Prędkość unoszenia elektronów	2 x 10 ⁵ m/s		Duża prędkość unoszenia pozwala na zastosowanie SiC do budowy urządzeń pracujących z wysokimi częstotliwościami.
Stała dielektryczna	9,7		
Temperatura pracy	< 600 °C		

Monokrystaliczny węgiel krzemu ze względu na wspomniane właściwości jest doskonałym materiałem do budowy urządzeń dużych mocy i wysokich częstotliwości, takich jak diody Schottky'ego, tranzystory MOSFET (ang. Metal - Oxide Semiconductor Field - Effect Transistor) [13] oraz tranzystory JFET (ang. Junction Field - Effect Transistor) [14]. Węgiel krzemu jest również bardzo obiecującym materiałem do budowy tranzystora wysokiej mocy pracującego z wysokimi częstotliwościami, typu HEMT (ang. High Electron Mobility Transistors) [15].

Tranzystory i inne urządzenia wykonane z SiC mogą pracować w temperaturze dochodzącej nawet do 600 °C, z częstotliwością przełączania w zakresie od 10 do 100 GHz oraz charakteryzują się dużą gęstością mocy. Mogą być stosowane do celów i w takich warunkach, w jakich urządzenia oparte na krzemie nie mogłyby pracować. Jest to spowodowane specyficznymi właściwościami węgla krzemu.

Zastosowanie w energetyce elementów wysokiej mocy wykonanych z SiC, pozwoli obniżyć straty wynikające z przesyłu i dystrybucji energii elektrycznej. Przewiduje się, że w 2020 roku zastąpienie w energetyce światowej konwencjonalnej elektroniki opartej na krzemie elektroniką opartą na 4H-SiC pozwoliłoby zaoszczędzić 184 TKWh energii elektrycznej, co stanowi równowartość mocy około 50 reaktorów jądrowych [16].

W ostatnim dziesięcioleciu SiC zyskał szczególne znaczenie jako materiał podłożowy do wytwarzania warstw epitaksjalnych GaN, do produkcji laserów i diod emitujących światło niebieskie [17]. Ponadto, podłoża SiC są najbardziej perspektywnym materiałem do otrzymywania pojedynczych warstw grafenowych, które wykazują wyjątkowe właściwości fizyczne. Prognozuje się, że mogą zrewolucjonizować wiele gałęzi przemysłu elektronicznego [18, 19].

W chwili obecnej przyrządy budowane na bazie SiC spełniają już wymagania, by pracować przy dużych prądach i pod wysokimi napięciami. Z powodzeniem są stosowane w energetyce, zwłaszcza wiatrowej, a także w motoryzacji, jako układy rozdzielcze, stanowiąc nierozłączne elementy hybrydowych i elektrycznych pojazdów samochodowych.

W rozwój technologii SiC obecnie zaangażowanych jest wiele firm, między innymi: CREE (USA), SiCrystals (Niemcy), Sixon (Japonia), Okmetic (Finlandia), Norstel (Szwecja), Litton Airtron (USA), Nippon Steel (Japonia), ABB (Szwajcaria), Siemens (Niemcy), podmioty te wyznaczają kierunek rozwoju przemysłu elektronicznego na świecie [20].

Do wyżej wymienionych zastosowań niezbędny jest węgiel krzemu w postaci monokrystalicznej. Obecnie otrzymywane są kryształy o średnicy 2 - 6 cali, dąży się do uzyskania średnicy 8 cali. Otrzymane kryształy mają długość dochodzącą do 60 mm. Niestety, jak w każdym rzeczywistych kryształach występują w nich defekty strukturalne, które są przyczyną awarii urządzeń elektronicznych. W ostatnich kilku latach udało się znacznie poprawić jakość strukturalną wytwarzanych kryształów SiC, co przyczyniło się do szybkiego rozwoju przyrządów elektronicznych budowanych z SiC.

W Polsce, badania nad krystalizacją węgla krzemu prowadzono już w latach siedemdziesiątych, dowodem tego jest praca pt.: „*Badanie procesów krystalizacji węgla krzemu*” (1977 r.) autorstwa I. Świdorskiego [6] oraz liczne prace prof. L. Stobierskiego, między innymi praca pt.: „*Węgiel krzemu. Budowa, właściwości i otrzymywanie*”(1996 r.) [21].

3.2 Defekty w SiC

Podstawowymi defektami struktury krystalicznej SiC są defekty liniowe w postaci mikrokanalików MP (ang. Micropipes) i dyslokacji krawędziowych, śrubowych oraz dyslokacji w płaszczyźnie bazowej BPD (ang. Basal Plane Dislocation) [22]. Dyslokacje śrubowe o dużym wektorze Burgersa mają otwarty rdzeń i stanowią wspomniane defekty w postaci mikrokanalików, biegną wzdłuż kryształu w kierunku [0001] [23, 24]. W kryształach SiC obserwowane są również defekty punktowe, błędy ułożenia SF (ang. Stacking Fault) [23], wtrącenia politypowe, makrodefekty [25, 26] oraz granice politypowe i niskokątowe [23].

Dyslokacje

Dyslokacje stanowią defekty liniowe, które są zaburzeniem prawidłowości struktury krystalicznej wzdłuż linii. Rozmiar poprzeczny dyslokacji nie przekracza kilkunastu odległości międzyatomowych. Długość dyslokacji może odpowiadać długości kryształu. Dyslokacje zaburzają układ atomów sieci krystalicznej, są ośrodkami gromadzenia energii odkształcenia, więc wpływają na procesy dyfuzyjne i przemiany fazowe. Defekty te w kryształach SiC są stabilne, ale mogą się przemieszczać w strukturze krystalicznej kryształu. Obecność dyslokacji ma zasadniczy wpływ na właściwości plastyczne kryształów. Brak dyslokacji krawędziowych uniemożliwia łatwy poślizg dwóch części kryształu względem siebie tzn., że całe

płaszczyzny atomowe muszą się przesuwać zamiast przemieszczania się pojedynczych rzędów atomowych. W półprzewodnikach dyslokacje mają istotny wpływ na właściwości elektronowe i atomowe. Wzdłuż linii dyslokacji zachodzi szybsza dyfuzja, może się to przyczynić do skrócenia żywotności przyrządów elektronicznych [27]. Wpływają również niekorzystnie na jednorodność rozkładu domieszki w kryształach. Gęstość dyslokacji w kryształach SiC zwykle wynosi od 10^3 do 10^5 cm^{-2} . W najdoskonalszych kryształach jest równa 100 cm^{-2} [28].

Dyslokacje można podzielić na dwa podstawowe rodzaje: dyslokacje krawędziowe i śrubowe. Po raz pierwszy dyslokacje krawędziowe zostały opisane w 1934 r. niezależnie przez Taylora [29] i Polanyi [30]. Dyslokacje te powstają przez obecność w przestrzeni krystalicznej dodatkowej półpłaszczyzny obsadzonej atomami. Dowolna krawędź tej półpłaszczyzny jest linią dyslokacji prostopadłą do wektora Burgersa.

Po raz pierwszy dyslokacja śrubowa została opisana przez Burgersa w 1939 roku [31]. Stanowiła ona przesunięcie dwóch części kryształu względem siebie, kierunek i wartość tego przesunięcia opisuje wektor Burgersa. Dyslokacje te mogą być prawo lub lewoskrętne w zależności od kierunku skręcenia ich płaszczyzn atomowych. Jeśli są różnego znaku to się przyciągają, a następnie po spotkaniu ulegają anihilacji, natomiast dyslokacje tego samego znaku się odpychają. Obecność dyslokacji we wzroście kryształów ma bardzo istotne znaczenie, ponieważ są one źródłami zarodków krystalizacji. Na uskoku dyslokacji śrubowej znajdującym się na powierzchni wzrostu dobudowują się atomy tworząc charakterystyczną spirale wzrostu [32].

Dyslokacje w płaszczyźnie bazowej (BPD) powstają w wyniku przecięcia się płaszczyzn poślizgu z główną płaszczyzną $c(0001)$ pod niewielkim kątem. Występowanie dużej gęstości dyslokacji BPD w podłożach SiC stosowanych pod epitaksję jest niewskazane ze względu na fakt, że większość BPD z podłoża przekształca się w dyslokacje krawędziowe w okolicy granicy podłoże - warstwa. Dyslokacje te również są źródłem powstawania błędów ułożenia, które rozszerzają się pod wpływem płynącego prądu i wpływają na obniżenie właściwości materiału (zwiększa to wadliwość urządzeń) [33, 34].

Błędy ułożenia

Błędy ułożenia są to zaburzenia struktury krystalicznej, powstałe wskutek przesunięcia jednej części kryształu względem drugiej o stały wektor. Powoduje to wytworzenie się różnic energetycznych pomiędzy dwoma częściami kryształu. Wyróżnia się dwa sposoby powstania błędów ułożenia. Pierwszy mówi, że błędy ułożenia powstają w czasie procesu krystalizacji, wówczas defekt ten posiada wysoką energię. Drugi sposób mówi, że przyczyną ich powstawania jest rozpad dyslokacji na dyslokacje częściowe, które oddalając się od siebie tworzą błąd ułożenia. Błędy ułożenia zaburzają sekwencje warstw atomowych, w związku z tym są jedną z przyczyn powstawania wtrąceń politypowych [35].

W zależności od struktury krystalicznej błąd ułożenia może wprowadzać różne zmiany do struktury. W strukturze regularnej typu sfalerytu (ABC(ABC)), błędem ułożenia jest wtrącenie warstwy typu wurcytu (ABA), np. ABCABCABACBACBA. Z kolei w strukturze heksagonalnej typu wurcytu (AB(AB)), błędem ułożenia będzie wtrącenie warstwy typu sfalerytu (ABC), np. ABABABABCBCBCBC [36].

Wtrącenia politypowe

Wtrącenia politypowe są to trójwymiarowe przestrzenie wbudowane w kryształ, które są innego politypu niż macierzysty kryształ. Rozmiar ich nawet może wynosić kilkadziesiąt procent objętości kryształu, ale mogą to być również mikro - wtrącenia o wielkości kilku warstw atomowych. Najczęściej spotykanymi wtrąceniami politypowymi w kryształach 4H-SiC są wtrącenia politypu 15R i 6H, rzadziej są obserwowane wtrącenia 3C-SiC czy 21R-SiC [37, 38].

Makrodefekty

Makrodefekty są to trójwymiarowe defekty sieci krystalicznej. W kryształach SiC defekty te są dosyć często spotykane. Ze względu na sposób ich powstawania można je podzielić na dwa rodzaje:

- defekty powstałe na froncie krystalizacji (bloki krystaliczne, wtrącenia węglowe lub krzemowe, granice, inne formy tworzące się na powierzchni wzrostu kryształu);
- defekty powstałe w tylnej części kryształu - od zarodka. Najczęściej są to pustki heksagonalne w postaci zamkniętych jamek, powstałych wskutek trawienia termicznego (wyglądem przypominają mikrokryształki). Zaliczane do nich są również "zwęglone" mikrokanaliki i inne puste przestrzenie.

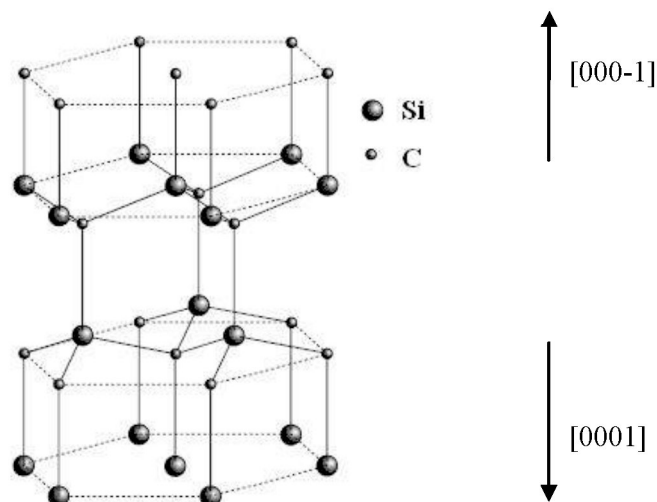
Granice niskokątowe

Granice niskokątowe w SiC są to granice pomiędzy dwoma sieciami krystalicznymi tego samego politypu (w przypadku różnych politypów powstaje granica politypowa), które są obrócone względem siebie pod kątem mniejszym niż 2° [39]. Granice niskokątowe są najczęściej tworzone przez grupy dyslokacji krawędziowych o tym samym znaku. Defekty te są powszechnie obserwowane w kryształach SiC.

3.3 Polarność kryształów SiC

Kryształy SiC wykazują polarność wzdłuż osi c [0001], przyczyną jej jest brak środka symetrii w sieci krystalicznej SiC [40]. Objawia się tym, że jeśli opiszemy pozycje dowolnego atomu współrzędnymi xyz , to nie będzie ona równoznaczna z pozycją $-x-y-z$, a w wyniku inwersji sieci krystalicznej, atomy węgla zamieniłyby się pozycjami z atomami krzemu i odwrotnie atomy krzemu zamieniłyby się z atomami węgla.

Płaszczyzna prostopadła c (000-1) do głównej osi c [0001] jest zakończona atomami węgla i potocznie nazywana jest stroną węglową, natomiast płaszczyzna (0001) jest zakończona atomami krzemu i nazywana jest stroną krzemową (rys. 2) [3].



Rys. 2. Struktura węglika krzemu typu wurcytu, widoczna strona krzemowa (zakończona atomami krzemu) i węglowa (zakończona atomami węgla) [41].

Obie powierzchnie różnią się znacznie właściwościami fizyko - chemicznymi. Obserwowana jest inna morfologia powierzchni wzrostu dla strony węglowej i krzemowej. Na stronie krzemowej źródła wzrostu mają kształt sferycznych pierścieni, natomiast na powierzchni węglowej można zaobserwować na spłaszczeniach płaskie sześciokątne piramidy [38, 42]. Na stronie krzemowanej metodą transportu fizycznego z fazy gazowej (PVT) otrzymywane są kryształy politypu 6H i 15R [37, 38, 43-45], natomiast nie jest obserwowany wzrost politypu 4H. W literaturze jednak można znaleźć przykłady, że taki wzrost jest możliwy w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej [46]. Ponadto, powszechnie otrzymuje się warstwy epitaksjalne politypu 4H na stronie krzemowej [47-49]. Warto jednak zauważyć, że proces epitaksji przebiega w znacznie niższej temperaturze niż wzrost kryształów SiC metodą PVT. W procesie epitaksji stosowane są również niewielkie przesycenia pary SiC.

Na stronie węglowej obserwowana jest większa tendencja do grupowania się stopni krystalizacji w makrostopnie. Obie powierzchnie w inny sposób są również odporne na trawienie chemiczne i termiczne. Powierzchnia węglowa trawi się znacznie szybciej w sposób równomierny, natomiast powierzchnia krzemowa wolniej w sposób selektywny [50]. Należy także wspomnieć, że na obu powierzchniach w wysokiej temperaturze zachodzą procesy rekonstrukcji atomów i uporządkowanie ich jest różne dla obu polarności. Dla powierzchni węglowej obserwowane są struktury: $(2 \times 2)\text{Si}$, (3×3) , $(2 \times 2)\text{C}$ i grafit [51], natomiast dla powierzchni krzemowej struktury: (3×3) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ oraz $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ [52-54].

3.4 Domieszkowanie SiC

Węglik krzemu można domieszkować na typ n i p przewodnictwa elektrycznego. Atomy domieszek mogą podstawiać się za atomy węgla i krzemu. Domieszki typu n są nazywane donorami, natomiast domieszki typu p akceptorami [55, 56].

Węglik krzemu powszechnie jest domieszkowany azotem i fosforem na typ n przewodnictwa elektrycznego oraz borem i glinem na typ p przewodnictwa elektrycznego [57-60]. Domieszka azotu w węgliku krzemu jest jedną z najbardziej znanych domieszek resztkowych, a wprowadzenie jej w sposób kontrolowany, na odpowiednim poziomie, pozwala kształtować właściwości elektryczne i optyczne otrzymanych kryształów SiC. W wytwarzanych metodą PVT kryształach

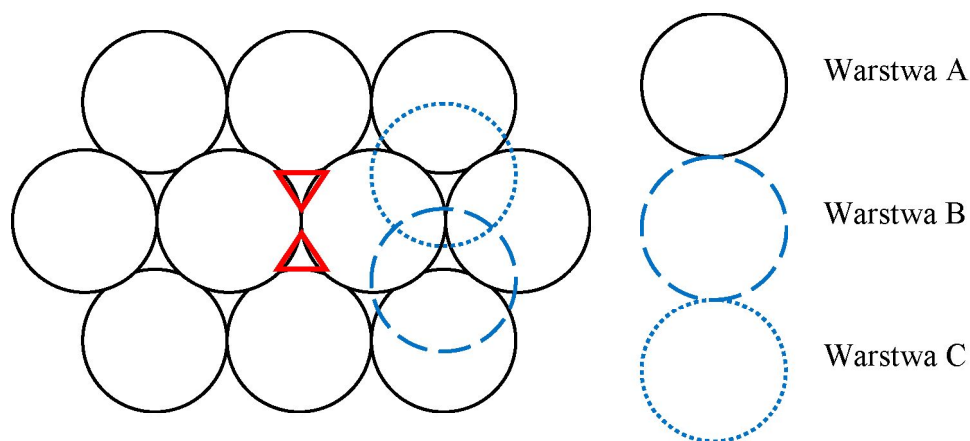
objętościowych SiC:N można uzyskać koncentracje nośników swobodnych w przedziale $n \sim 10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [61]. Informacje zawarte w literaturze wskazują również na to, że domieszka azotu przyczynia się do stabilnego wzrostu politypu 4H, jak również wpływa na morfologię powierzchni wzrostu kryształów (na wysokość i szerokość stopni krystalizacji) [62-64]. Już w 1912 roku Baumhauer odkrywca zjawiska politypizmu badał wpływ zabarwienia kryształów na politypizm [8]. Z kolei Żdanow badał wpływ zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni wzrostu kryształów i stwierdził, że mogą one przyczynić się do zakłócenia wzrostu, a w rezultacie inicjować wzrost innego nowego politypu [65]. Przeprowadzone przez Lundqvist analizy spektrochemiczne kryształów wykazały, że kryształy czyste w większej liczbie były politypu 6H, natomiast kryształy zawierające glin w 85% wszystkich kryształów były politypu 4H [66]. Obserwacje te zostały również potwierdzone przez Hayashi [67], a następnie przez Mitomo, który badał stabilność politypu 4H i 6H w funkcji stężenia glinu. Stwierdził, że kontrolując zawartość glinu można zmieniać polityp z 6H na 4H i odwrotnie [68]. Domieszka glinu powoduje zwiększanie się stałej sieci c , co wywołuje naprężenia i deformacje sieci krystalicznej [69]. Domieszki skandu i boru również wpływały na zwiększenie się ilości kryształów 4H-SiC [69-71]. Warto tutaj wspomnieć jeszcze o domieszce ceru, która istotnie wpływała na stabilizację wzrostu politypu 4H-SiC [72, 73]. W tej pracy (opisanej w rozprawie) został zbadany wpływ domieszki azotu (N_2) i ceru (CeO_2) na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC.

Domieszkę azotu wprowadza się do atmosfery wzrostu w postaci gazu N_2 , natomiast domieszki boru i glinu oraz inne domieszki w postaci stałej, są dodawane do materiału wsadowego. Intensywność domieszkowania zależy od rodzaju domieszki i warunków krystalizacji. Ze wzrostem temperatury domieszkowanie azotem się zmniejsza [64]. Na przyłączanie atomów obcych wpływa również morfologia powierzchni wzrostu, która z kolei jest powiązana z warunkami krystalizacji. Duże znaczenie ma również wybór kierunku wzrostu kryształu, domieszka azotu najłatwiej wbudowuje się w powierzchnie o orientacji: od (000-1)C, (1-100), (11-20) do (0001)Si, natomiast domieszka boru i glinu w kolejności odwrotnej [74].

3.5 Politypizm SiC

Zjawisko politypizmu zostało odkryte przez Baumhauera w 1912 roku. Zaobserwował on, że różne kryształy SiC są zbudowane z tych samych warstw atomowych różniących się jedynie ich ułożeniem [8, 75]. Politypizm jest obserwowany również w wielu nieorganicznych kryształach takich, jak: ZnS, SnS₂, PbI₂, CdI₂, CdBr₂ [76, 77]. Zjawisko to jednak najbardziej charakterystyczne jest dla kryształów SiC, które występują w ponad 230 odmianach politypowych.

Do zrozumienia tego zjawiska można skorzystać z prostego modelu ścisłego upakowania równych kul (rys. 3), w którym pomija się budowę podwójnych warstw Si-C, pozostając przy atomach jednego rodzaju [3, 78]. Jeśli ułożymy na płaszczyźnie ściśle upakowaną warstwę kul, tak że każda z nich styka się z sześcioma sąsiednimi kulami, to wówczas pomiędzy nimi powstaną luki, które mają kształt podobny do trójkątów. Jedne z nich będą skierowane wierzchołkami do dołu, a drugie ku górze. Każda z tych luk jest miejscem gdzie mogą być umieszczone kule następnej warstwy. Jeśli przyjmiemy, że pierwsza warstwa kul znajduje się w położeniu A, to następna warstwa może być położona na lukach skierowanych wierzchołkami ku górze (położenie B) lub ku dołowi (położenie C).



Rys. 3. Sposób ułożenia kul w warstwach w strukturze heksagonalnej, w płaszczyźnie c (0001).

Dla zobrazowania sekwencji układania kolejnych warstw możemy narysować prostokątną siatkę, w której na osi poziomej, przy początku każdej pionowej linii

nawiasie i indeksu usytuowanego u dołu nawiasu. Pierwsza cyfra mówi o ilości atomów danego rodzaju w zygżaku, w jednym kierunku (w lewo lub w prawo), natomiast druga cyfra o liczbie atomów ułożonych w kierunku przeciwnym, np. 4H - (22), 6H (33). W przypadku gdy do zamknięcia periodu zespół dwóch cyfr musi być n - krotnie powtórzony, wówczas ilość tych powtórzeń przedstawiona jest w dolnym indeksie, np. 15R - (32)₃.

W zapisie Jagodzińskiego każda warstwa jest opisana względem położenia dwóch sąsiednich warstw [82]. Jeśli warstwa poprzedzająca i następująca są położone w tej samej orientacji, co warstwa opisywana, to stosuje się wówczas oznaczenie h (np. ABA). W przypadku gdy warstwy ułożone są w jednym kierunku, np. ABC, wówczas opisuje się warstwę literą k . Zgodnie z tym polityp 4H, w którym atomy ułożone są w warstwach B(ABCB)A zapisujemy $hkhk$, upraszczając możemy zapisać $(hk)_2$.

Oprócz wyżej wymienionych sposobów opisu poszczególnych politypów SiC istnieje jeszcze kilka innych notacji, ale są one bardzo rzadko używane, np. zapis Hägga, który opiera się na określeniu kierunku zygżaka i oznaczany jest przez (+ -) [83]. W tabeli 2 przedstawiono wyżej opisane notacje najczęściej występujących politypów SiC.

Tabela 2. Powszechnie używane notacje do opisu politypów SiC [84].

Sekwencja warstwy	Ramsdela	Jagodzińskiego	Żdanowa	Hägga
ABC	3C	c	(∞)	(+)
AB	2H	h	11	+ -
ABCB	4H	hc	22	++--
ABCACB	6H	hcc	33	+++---
ABCBACABACBCACB	15R	$hchcc$	(23) ₃	(++---) ₃

Przyczyna politypizmu wciąż pozostaje niewyjaśniona [21]. Jedni uważają, że zjawisko to wynika z jakości i stężenia zanieczyszczeń występujących w kryształach, a inni, jak Knippenberg, uważają, że odmiany politypowe posiadają podobnie jak odmiany polimorficzne określone zakresy trwałości termicznej. W układzie o ścisłym upakowaniu kul na warstwie wyjściowej istnieją dwie możliwości umieszczenia następnej warstwy. Można więc przyjąć, że dla rzeczywistego kryształu zbudowanego z

n warstw istnieje 2^{n-1} możliwości ułożenia następnych warstw. Jednak w rzeczywistości nie jest obserwowana tak duża liczba politypów. Wydaje się, że ilość struktur jest zależna od zmian kierunku układu warstw, a mianowicie od częstotliwości tych zmian. W rzeczywistości nie obserwuje się dłuższych sekwencji niż cztery [6].

Ciekawą hipotezę wysunął Frank, który opisuje zależność różnic strukturalnych z krystalizacją SiC na samoodtworzającym się uskoku dyslokacji śrubowej. Wektor Burgersa dyslokacji śrubowej decyduje o wielkości okresu identyczności, a więc o odmianie politypowej kryształu. Frank założył, że wielkość wektora Burgersa jest równa, lub stanowi wielokrotność periodu identyczności krystalizowanego politypu. W tej prostej formie można wytłumaczyć powstawanie politypów heksagonalnych. Wyjaśnienie krystalizacji politypów romboedrycznych, w których obserwowany jest stopień wzrostu równy $1/3$ periodu identyczności politypu wymaga przyjęcia założenia, że wzrost zachodzi na dyslokacji skośnej o składowych śrubowej i krawędziowej [6].

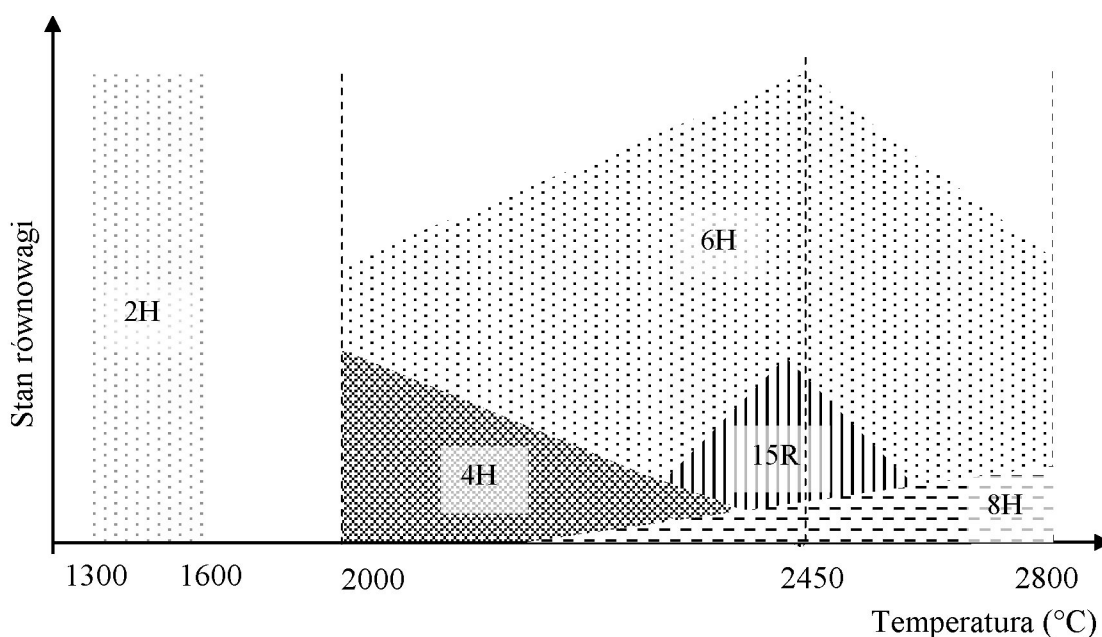
Z kolei Ramsdell i Kohn [85] zaobserwowali zależność pewnych struktur od temperatury i zaproponowali teorię skupisk atomów w fazie gazowej. Twierdzili, że istnieje kilka polimerów, które są stabilne w różnych temperaturach i określili je symbolami Żdanowa: 33, 32, 22, 34, 44. Zakres temperatury dla stabilności poszczególnych polimerów mógł się pokrywać tylko częściowo dla dwóch sąsiadujących polimerów. Kondensacja sąsiadujących polimerów wówczas mogła prowadzić do otrzymania prostych struktur politypowych takich jak: 4H (22), 6H (33), 8H (44), 15R (23), 21R (34). Teoria ta nie wyjaśnia jednak w dostateczny sposób dlaczego, takie skupiska atomów miałyby się tworzyć, nie wykryto również faktu istnienia takich polimerów w fazie gazowej. Zostały odkryte również politypy zbudowane z trzech różnych polimerów, które zgodnie z tą teorią nie powinny istnieć [6].

Politypizm węgla krzemu wciąż jest intensywnie opisywany w literaturze. Występowanie różnych politypów związane jest z warunkami krystalizacji, szczególnie z temperaturą procesu krystalizacji, przesyconiem par SiC nad powierzchnią rosnącego kryształu, kierunkiem wzrostu, proporcją atomów węgla do krzemu C/Si w atmosferze wzrostu oraz obecnością domieszek.

Wpływ temperatury i ciśnienia w komorze wzrostu na rodzaj krystalizowanego politypu na drodze doświadczalnej został przedstawiony przez M. Kanaya et al. [86]. Stwierdzono, że wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC obserwowany był w niższych temperaturach i niskim ciśnieniu atmosfery argonu (wyższe przesyconie). W przypadku

wzrostu kryształu w wysokim ciśnieniu argonu przesycenie par SiC uległo zmniejszeniu i obserwowany był wzrost politypu 6H-SiC. W przeciwieństwie wzrost politypu 4H na zarodku 4H-SiC w małym przesyceniu został zaprezentowany przez M. Anikin et al. [87]. Przy wyższych prędkościach wzrostu obserwowano zmianę politypu z 4H na 6H [88].

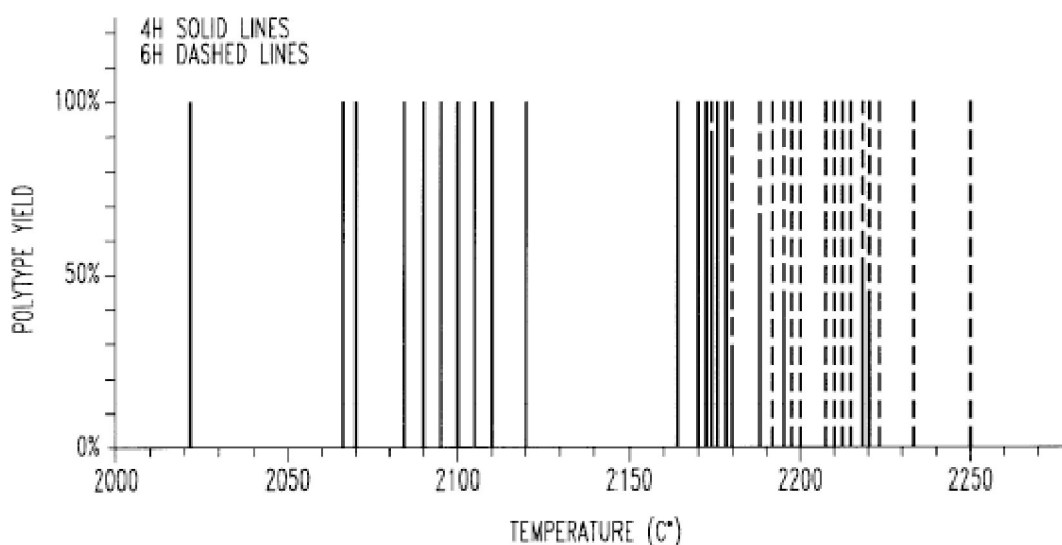
Jagodziński i Arnold badając spontaniczny wzrost kryształów SiC zaobserwowali wpływ temperatury na procentowy udział poszczególnych politypów [89]. Stwierdzili, że w najgorętszej strefie komory wzrostu kryształy politypu 6H stanowiły aż 70% wszystkich kryształów, a pozostałe kryształy były politypu 3C. Przesuwając się ku chłodniejszej strefie komory obserwowali wzrost ilości kryształów politypu 4H i 15R kosztem kryształów 6H-SiC, natomiast w najzimniejszym miejscu komory występowały kryształy 3C-SiC i ich ilość przekraczała 50% wszystkich kryształów. Kluczowe badania wpływu temperatury na politypowość SiC przeprowadził Knippenberg. Określił on granice składu procentowego otrzymywanych kryształów SiC z fazy gazowej w zakresie temperatur 1300 - 2800 °C (rys. 5) [90]. Badania te potwierdziły wcześniejsze obserwacje Jagodzińskiego, że ze wzrostem temperatury tworzy się więcej kryształów 6H, natomiast w niższych temperaturach tworzą się dodatkowo kryształy 4H i 15R. Sytuację tę obrazuje poniższy diagram, który stosowany jest do dnia dzisiejszego.



Rys. 5. Stabilność termiczna poszczególnych politypów SiC otrzymywanych w procesie krystalizacji z fazy gazowej [90].

Inny ciekawy eksperyment przeprowadził Inomata, wygrzewając w jednej komorze kryształy politypu 6H i 15R wraz z niewielką ilością granulatu SiC w temperaturze 2500 °C [91]. Kryształy politypu 15R uległy sublimacji, natomiast kryształy politypu 6H wciąż wzrastały, co potwierdza diagram Knipenberga. W podobny sposób jak poprzednicy ustalili przedziały stabilności dla poszczególnych politypów: 2H (<1400 °C), 3C (1400 - 1600 °C), 4H (1600 - 2100 °C) i 6H (>2100 °C). Uznał także, że dla politypu 15R nie udaje się ustalić granic trwałości. Kryształy te były mało stabilne i powstawały w całym zakresie temperatur [92].

W ostatnich latach wpływ temperatury procesu krystalizacji na wzrost kryształów politypu 4H i 6H został zbadany przez Hopkins et al. [93]. Wykonali kilkadziesiąt procesów krystalizacji w różnych temperaturach i zgodnie zaobserwowali, że w niższych temperaturach powstały kryształy politypu 4H, natomiast w temperaturach wyższych kryształy politypu 6H (rys. 6).



Rys. 6. Wpływ temperatury na wzrost kryształów 4H- i 6H-SiC. Linia ciągłą zaznaczono eksperymenty, w których otrzymano kryształy 4H-SiC. Linia przerywaną, w których otrzymano kryształy 6H-SiC [93].

Doświadczalnie sprawdzono, że kluczowym parametrem jest wybór polarności zarodka, na której będzie rósł kryształ. Wzrost politypu 4H w metodzie PVT obserwowany jest jedynie na stronie węglowej monokrystalicznego zarodka SiC. Na tej polarności możliwy jest również wzrost politypu 6H, jak i 15R. W związku z tym

występuje problem wtrąceń politypowych 6H i 15R w otrzymywanych kryształach 4H-SiC. Z kolei na stronie krzemowej obserwowany jest wzrost politypu 6H z ewentualnymi wtrąceniami politypu 15R. Stein et al. twierdzą, że wpływ polarności zarodka na wzrost określonego politypu ma związek z różną energią powierzchniową dla strony krzemowej i węglowej [94], natomiast Maltsev et al. [95] sugerują, że wzrost politypu 4H na stronie węglowej ma płaski charakter hybrydyzacji węgla sp², który rozbija oryginalną symetrię powierzchni zarodka.

Wiele źródeł literaturowych twierdzi, że proporcja atomów węgla do krzemu C/Si w atmosferze wzrostu ma zasadniczy wpływ na rodzaj krystalizowanego politypu [96-99]. Proporcje C/Si wyraża się równaniem [100]:

$$\frac{N_C}{N_{Si}} = \frac{p_{Si_2C} + 2p_{SiC_2}}{p_{Si} + 2p_{Si_2C} + p_{SiC_2}} \quad (2.1)$$

gdzie:

N_C - ilość atomów węgla;

N_{Si} - ilość atomów krzemu;

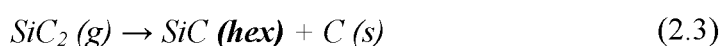
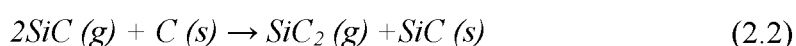
p_{Si} - ciśnienie parcjale par Si;

p_{SiC_2} - ciśnienie parcjale par SiC₂;

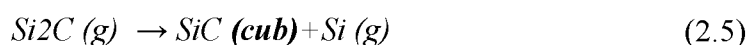
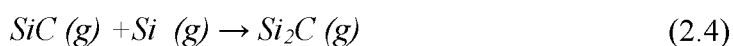
p_{Si_2C} - ciśnienie parcjale par Si₂C.

Omuri et al. [101] twierdzą, że na politypizm nie wpływa bezpośrednio temperatura procesu krystalizacji, lecz skład atmosfery wzrostu. Sugerują, że atmosfera bogata w węgiel sprzyja powstawaniu politypów o strukturze heksagonalnej, a szczególnie 4H-SiC. Z kolei atmosfera bogata w atomy krzemu sprzyja powstawaniu politypów o strukturze regularnej. Zasugerowali następujące równania:

Dla par wzrostu bogatych w węgiel:



Dla par wzrostu bogatych w krzem:



Stopień heksagonalności politypów SiC opisany został przez współczynnik heksagonalności H [102]. Wyraża on proporcje warstw heksagonalnych do kubicznych w jednej komórce elementarnej danego politypu:

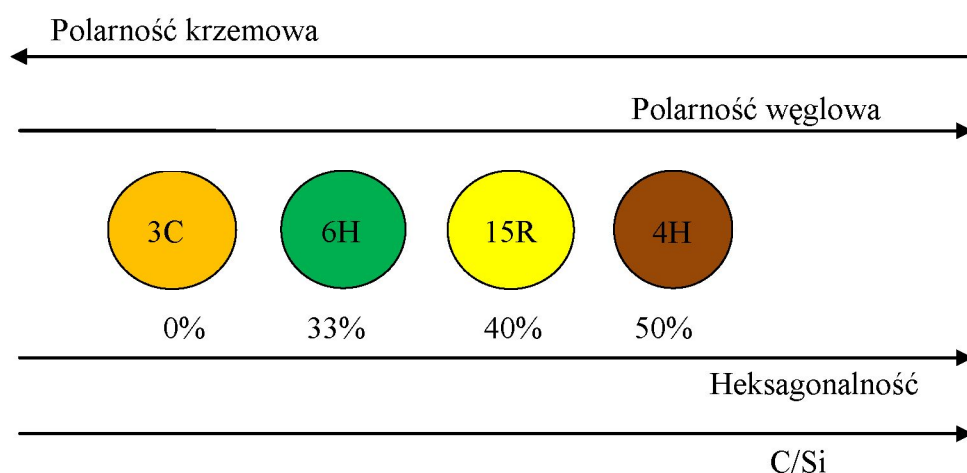
$$H = \frac{N_h}{N_h + N_c} \quad (2.6)$$

gdzie:

N_h - liczba warstw heksagonalnych.

N_c - liczba warstw kubicznych.

Współczynnik heksagonalności dla politypu 4H jest równy $H = 0,5$, natomiast dla politypu 6H, $H = 0,33$ oraz politypu 15R, $H = 0,4$. Polityp 3C zbudowany jest wyłącznie z warstw kubicznych, w związku z tym współczynnik heksagonalności jest równy zero. Z kolei polityp 2H zbudowany jest wyłącznie z warstw heksagonalnych, więc współczynnik heksagonalności jest równy jeden. Na rysunku 7 przedstawiono tendencje tworzenia się różnych politypów w zależności od ich heksagonalności, proporcji C/Si oraz polarności powierzchni wzrostu zarodka [103].



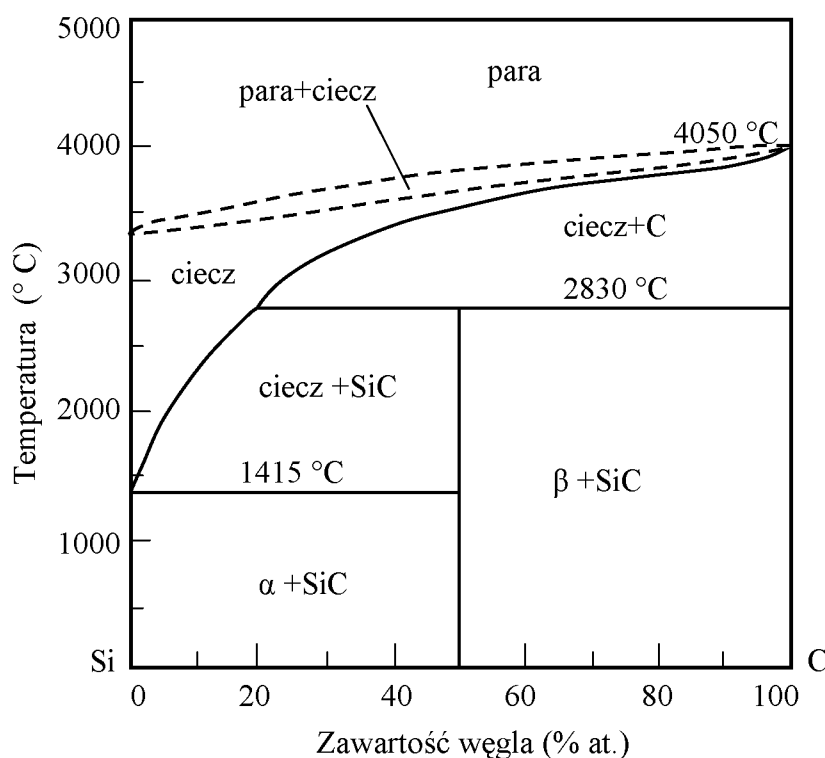
Rys. 7. Tendencje wzrostu politypów o różnej heksagonalności w zależności od proporcji C/Si w parze wzrostu i polarności powierzchni wzrostu zarodka [103].

Większość teorii wyjaśniających powstanie różnych politypów opiera się na temperaturze krystalizacji, proporcji C/Si w atmosferze wzrostu, obecności zanieczyszczeń oraz dyslokacji. Tworzenie się różnych politypów powiązано również z defektami

punktowymi w sieci krystalograficznej SiC [104]. Pomimo faktu, że od wielu lat trwają intensywne badania w dziedzinie krystalizacji SiC, to wciąż brakuje teorii, która w jednoznaczny i rozstrzygający sposób wyjaśniałaby zjawisko politypizmu [105].

3.6 Metoda otrzymywania objętościowych kryształów SiC

Węglik krzemu praktycznie nie występuje w fazie ciekłej, do jego stopnienia potrzebna jest bardzo wysoka temperatura i wysokie ciśnienie. SiC nie posiada również punktu kongruentnego, tzn., że faza ciekła nie jest roztworem stechiometrycznym (rys. 8) [106]. Ponadto, SiC w temperaturach wyższych niż 1800 °C, ulega procesowi intensywnej sublimacji. Stąd objętościowe kryształy SiC są powszechnie wytwarzane z fazy gazowej metodą transportu fizycznego.

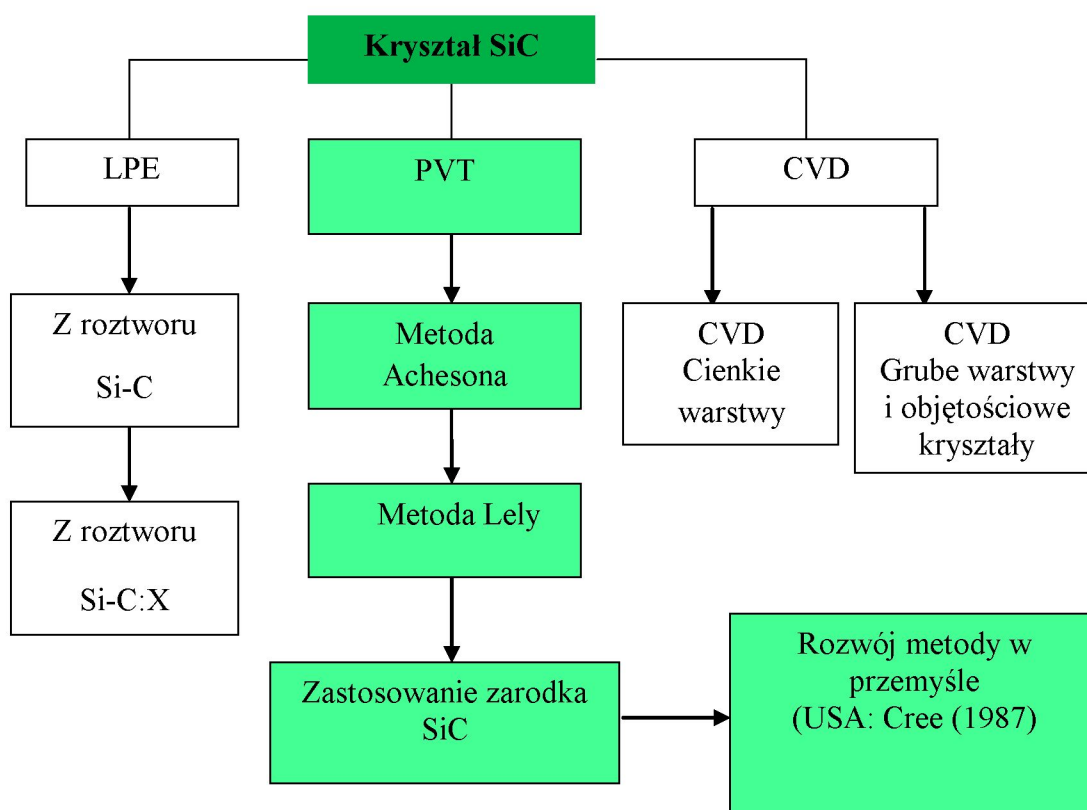


Rys. 8. Wykres fazowy Si-C. Brak punktu kongruentnego [106].

Po raz pierwszy w 1955 roku zdolność sublimacji węglika krzemu wykorzystał Lely i zapoczątkował wzrost objętościowych kryształów SiC z fazy gazowej [107]. Metoda ta opierała się na sublimacji węglika krzemu umieszczonego wewnątrz grzejnika. W strefie cieplejszej grzejnika zachodził proces sublimacji, natomiast w chłodniejszej proces spontanicznej krystalizacji. Metoda ta do dnia dzisiejszego jest stosowana do otrzymywania kryształów węglika krzemu w postaci płytek, których

rozmiar dochodzi do kilkunastu milimetrów. W 1974 roku nastąpił przełom, metoda ta została zmodyfikowana przez Tsvetkova i Tariowa, zastosowali oni monokrystaliczny zarodek w postaci płytki SiC [108]. Rozwiązanie to pozwoliło wytwarzać kryształy o coraz to większych średnicach, co przyczyniło się do dynamicznego rozwoju technologii SiC. Metoda ta w przyszłości również była modyfikowana, ale idea wciąż pozostała taka sama.

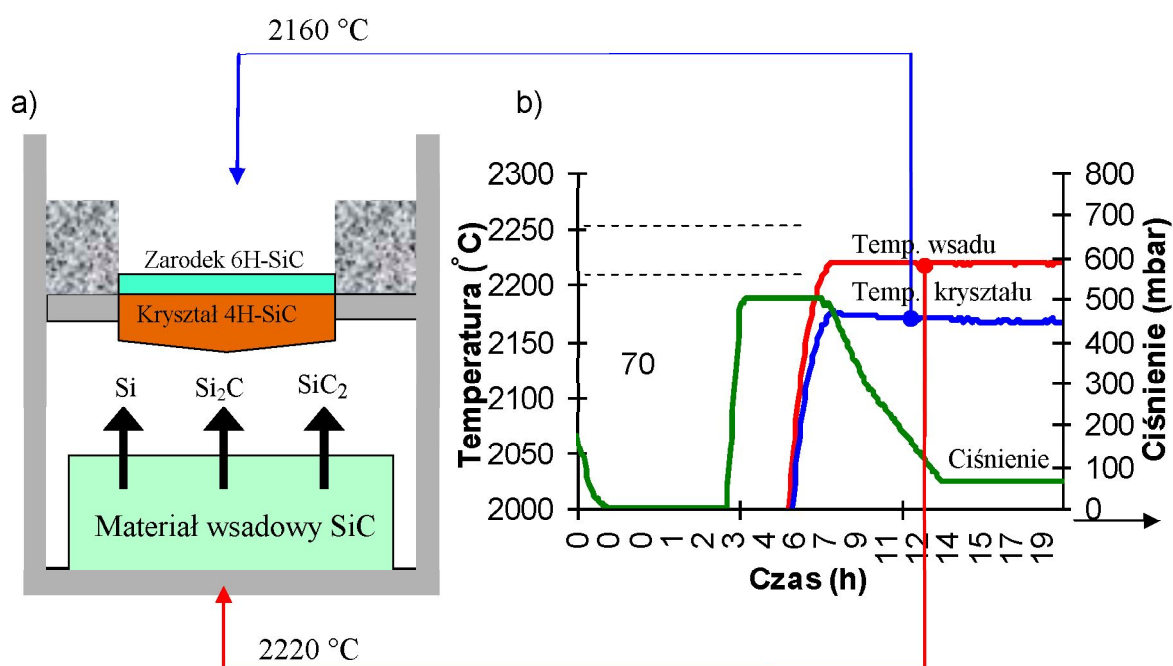
Niektóre kryształy węgla krzemu otrzymywane są również innymi metodami, np. kryształy 3C-SiC, ze względu na to, że nie są stabilne w temperaturze powyżej 1800 °C są otrzymywane z roztworu Si-C w temperaturze 1450 - 1800 °C [109]. Z kolei kryształy o półizolujących właściwościach elektrycznych, tj. o podwyższonej rezystywności, ze względu na zanieczyszczenia jakie są w materiale wsadowym, otrzymywane są metodą objętościowej epitaksji CVD z gazów, np. propanu i silanu o bardzo wysokiej czystości [110]. Na rysunku 9 przedstawiono schemat, na którym pokazano najważniejsze metody wzrostu objętościowych kryształów SiC.



Rys. 9. Metody wytwarzania objętościowych kryształów SiC [107-112].

Zmodyfikowana metoda PVT (ang. Physical Vapor Transport) przez Tairov'a i Tsvetkov'a jest najpowszechniej stosowaną techniką otrzymywania objętościowych

monokryształów SiC [108]. Idea jej opiera się na otrzymywaniu monokryształu z fazy gazowej na monokrystalicznym zarodku. Proces polega na nagraniu materiału wsadowego SiC (proszek lub granulat) powyżej temperatury 2000 °C, w której zachodzi proces sublimacji SiC (parowanie i rozkład na Si, Si₂C, SiC₂ ...) [113]. Proces krystalizacji (kondensacji) zachodzi na monokrystalicznym zarodku, umiejscowionym w chłodniejszym miejscu komory wzrostu. Schemat układu do monokryształizacji SiC przedstawiono na rysunku 10. Proces wzrostu zwykle trwa od 50 do 100 godzin i pozwala on na uzyskanie kryształu o długości od 10 do 50 mm.



Rys. 10. (a) Przekrój komory wzrostu, (b) parametry procesu wzrostu.

Układ do monokryształizacji SiC składa się z tygla i układu izolacji. Wewnątrz tygla znajduje się komora wzrostu, w której wyodrębnia się trzy strefy:

- strefę sublimacji;
- strefę transportu;
- strefę krystalizacji.

W strefie sublimacji umieszczony jest materiał wsadowy SiC, jest to obszar o najwyższej temperaturze i znajduje się w dolnej części tygla. Zarodek w postaci

monokrystalicznej płytki SiC jest umiejscowiony w najzimniejszym miejscu komory, w strefie krystalizacji, w górnej części tygla. Pomiędzy tymi strefami można wyodrębnić strefę transportu, gdzie występuje transport pary SiC od strefy sublimacji do strefy krystalizacji. W wyniku jej kondensacji na monokrystalicznym zarodku powstaje monokryształ SiC.

3.6.1 Pole temperatury i wymiana ciepła

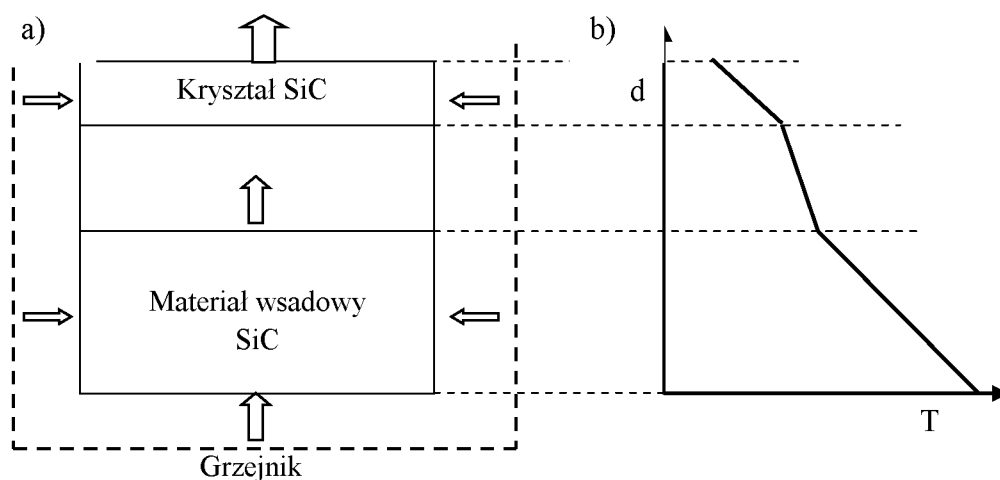
Pole temperatury jest najważniejszym parametrem w metodzie PVT, kształtuje ono rozkład koncentracji pary SiC i kieruje przepływem masy. Kształt otrzymanego kryształu w dużej mierze odzwierciedla kształt pola temperatury.

Pole temperatury opisuje skalarnie temperaturę w zadanym obszarze. Rozkład temperatury i przepływ ciepła w tym obszarze zależy od materii układu, temperatury i procesów termodynamicznych zachodzących w tym obszarze. Wymiana ciepła zawsze przebiega od ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze, zgodnie z drugą zasadą termodynamiki. Wymienia się trzy główne sposoby wymiany ciepła:

- przewodzenie ciepła (kondukcja);
- konwekcje (unoszenie);
- promieniowanie (radiacja).

Źródłem ciepła w procesie krystalizacji SiC metodą PVT jest grafitowy grzejnik, który może być grzany oporowo lub indukcyjnie (rys. 11). Odpowiedni kształt grzejnika i dobór elementów izolacyjnych pozwala uzyskać pożądany kształt pola temperatury wewnątrz grzejnika, w którym umiejscowiona jest komora wzrostu. Drugim źródłem ciepła są przemiany fazowe (sublimacja ↔ krystalizacja SiC) i inne reakcje chemiczne, ale wartość tego ciepła jest śladowa w stosunku do całkowitego ciepła procesu, dostarczanego przez układ grzejny.

Komora wzrostu umiejscowiona jest w polu temperatury, w którym istnieje osiowy i symetryczny radialny gradient temperatury. Gradient osiowy jest równy 10 - 20 °C/cm, natomiast gradient radialny powinien być znacznie mniejszy i być równy 2 - 5 °C/cm. W przypadku układu jedno - grzejnikowego, osiowy gradient jest głównie kontrolowany przez ilość izolacji umieszczonej nad pokrywą tygla, natomiast gradient radialny jest kontrolowany przez kształt pierścieni izolacyjnych, a w szczególności przez ich otwór wewnętrzny.

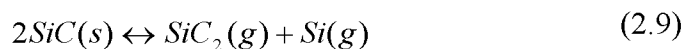
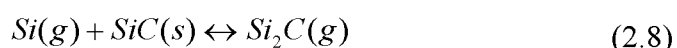
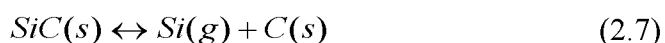


Rys. 11. (a) Przepływ ciepła w komorze wzrostu (kierunek przepływu zaznaczono strzałkami). (b) Profil temperatury.

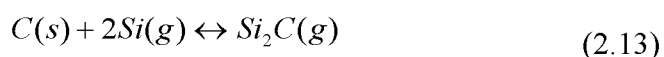
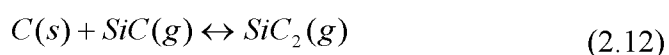
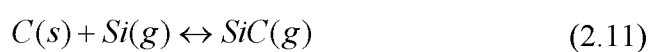
W temperaturze ponad 2000 °C przepływ ciepła jest zdominowany przez promieniowanie. Występuje także wymiana ciepła przez przewodzenie i konwekcję gazu wewnątrz pieca. Wymiana ciepła przez przewodzenie ma miejsce w elementach wykonanych z litego grafitu i większość ciepła procesu tą drogą jest odprowadzana przez kołnierz grzejnika do elektrod zasilających, które są na bieżąco chłodzone wodą chłodniczą.

3.6.2 Sublimacja i przepływ pary SiC

Sublimacja jest przemianą fazową, w której następuje bezpośrednie przejście ze stanu stałego w stan gazowy z pominięciem stanu ciekłego. Warunki sublimacji są określone przez ciśnienie punktu potrójnego. Sublimacja węgliku krzemu zachodzi wówczas, gdy ciśnienie parcjale cząsteczek pary SiC w otoczeniu sublimujących ziaren materiału wsadowego jest niższe od ciśnienia równowagi. Węglik krzemu ulegając sublimacji rozkłada się na cząsteczki wyrażone ogólnym wzorem Si_xC_y , zgodnie z równaniami [113]:



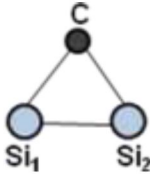
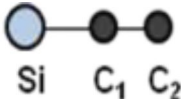
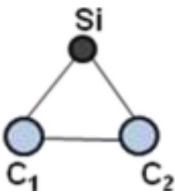
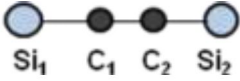
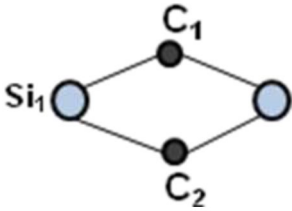
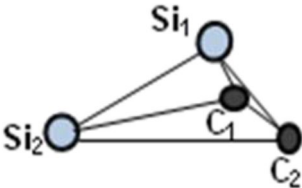
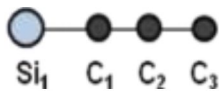
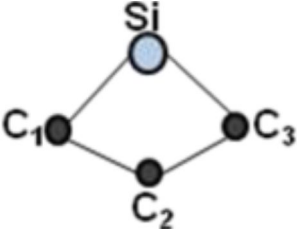
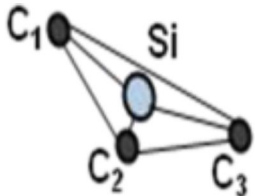


Pary SiC oddziałują chemicznie również ze ściankami grafitowego tygla i pierścienia, który ogranicza kryształ zgodnie z równaniami [114]:



Ze wzrostem temperatury rośnie ciśnienie parcjale poszczególnych cząsteczek Si_xC_y , w parze SiC pojawiają się wówczas cząsteczki o bardziej złożonej budowie. Cząsteczki Si_xC_y o tym samym wzorze mogą tworzyć różne łańcuchy i przyjmować różne figury geometryczne. W tabeli 3 przedstawiono budowę cząsteczkową wybranych cząsteczek Si_xC_y [115, 116]. Mogłoby wydawać się, że geometria cząsteczek powinna mieć wpływ na rodzaj krystalizowanego politypu, ale jak dotąd wykonane obliczenia numeryczne tego nie potwierdziły [117].

Tabela 3. Budowa cząsteczkowa Si_xC_y .

SiC	
Si_2C	 
SiC_2	 
Si_2C_2	  
SiC_3	  

Na intensywność sublimacji SiC wpływa temperatura i ciśnienie atmosfery, w której znajduje się materiał wsadowy SiC . Rozdrobnienie ziarna również zwiększa intensywność sublimacji, także ziarna SiC różnych politypów sublimują z różną szybkością. Kryształki węgla krzemu znajdujące się w materiale wsadowym sublimują w sposób selektywny – w pierwszej fazie intensywniej sublimują miejsca uprzywilejowane energetycznie, takie jak ostre krawędzie, defekty lub rysy. Z tego powodu materiał wsadowy powinien posiadać stałe właściwości, tj. kształt, granulacja, porowatość i przepuszczalność w trakcie trwania całego procesu krystalizacji. Materiał o większym rozmiarze ziarna jest bardziej stabilny termicznie z powodu mniejszej ilości krawędzi poszczególnych ziaren. W celu poprawienia stabilności termicznej materiał

wsadowy poddaje się wstępnej rekrytalizacji poprzez wygrzanie w temperaturze powyżej 2000 °C.

Transport pary SiC zależy od kształtu komory wzrostu i kształtowany jest przez pole temperatury, jakie istnieje w jej wnętrzu. W pracy (opisanej w rozprawie) wzrost kryształów prowadzony był w układzie pionowym, w którym materiał wsadowy umiejscowiony był na dnie komory, a rosnący kryształ w górnej części komory. Są stosowane również układy poziome lub pionowe, w których kryształ znajduje się na dnie komory, a materiał wsadowy w postaci pierścienia umieszczony jest przy bocznej ścianie tygla. Tak więc przy różnych geometriach komory wzrostu transport masy odbywa się w nieco inny sposób.

3.7 Zarodkowanie i wzrost kryształów SiC

Opisując teorie wzrostu kryształów rozpatruje się trzy podstawowe sposoby opisu tego zjawiska [118]. Pierwszym z nich jest podejście termodynamiczne zainicjowane przez Curie i rozwinięte dalej przez Wufla. Gdzie kształt i morfologia powierzchni kryształów rozważana jest w oparciu o właściwości strukturalne i krystalograficzne. Sposób opisu jest rozważany przy użyciu parametrów makroskopowych. Drugie podejście sformułowane przez Volmera (1922 r.), Kossela (1927 r.) i Straskiego (1928 r.), traktuje wzrost kryształu jako proces przyłączania się atomów i cząsteczek do powierzchni wzrostu kryształu. Początkowo w modelu tym wzrost kryształów rozpoczynał się od dwuwymiarowego zarodka. W 1949 roku nastąpił przełom i model został rozwinięty przez Franka, który wskazał rolę dyslokacji śrubowej we wzroście rzeczywistych (niedoskonałych) kryształów. Sposób opisu rozważany jest na poziomie atomowym. Trzeci sposób opisu oparty jest na transporcie substancji krystalizującej w procesie dyfuzji i został przedstawiony w 1897 roku przez Noyesa i Whitney'a.

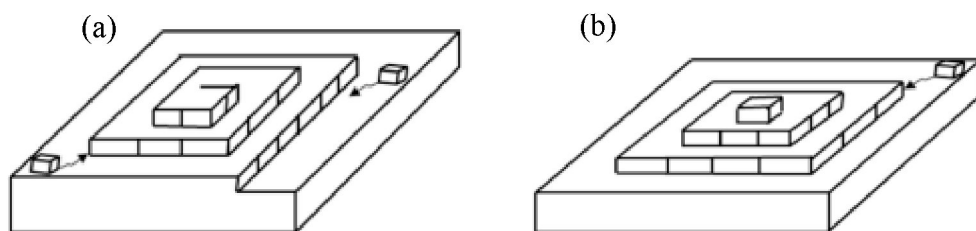
Proces wzrostu kryształów SiC metodą PVT składa się z szeregu etapów, a mianowicie:

- proces sublimacji materiału wsadowego;
- transport pary SiC drogą konwekcji i dyfuzji z materiału wsadowego do powierzchni wzrostu kryształu;
- procesy adsorpcji i desorpcji cząsteczek pary SiC na powierzchni wzrostu kryształu;

- proces zarodkowania oraz tworzenia się stopni krystalizacji wskutek trawienia termicznego;
- dyfuzja powierzchniowa atomów i cząsteczek do krawędzi stopni krystalizacji.

Wzrost kryształu metodą PVT jest złożeniem (połączeniem) zjawisk sublimacji i kondensacji (krystalizacji). Procesy te są odwracalne i występują zarówno w strefie sublimacji (materiał wsadowy), jak i w strefie krystalizacji (powierzchnia wzrostu kryształu). Z tym, że intensywność obu procesów różni się zasadniczo dla obu stref. W strefie sublimacji dominujący jest proces parowania SiC, natomiast w strefie krystalizacji dominującym procesem jest kondensacja pary SiC. Na powierzchni wzrostu kryształu w procesie krystalizacji cały czas przebiega proces adsorpcji i desorpcji atomów i cząsteczek. Jedynie nie wielka ich część zostaje na stałe wbudowana w sieć krystaliczną rosnącego kryształu.

W pierwszej fazie wzrostu kryształu na powierzchni monokrystalicznego zarodka muszą powstać zarodki krystalizacji. Mogą nimi być stopnie krystalizacji powstałe wskutek trawienia termicznego podczas nagrzewania układu oraz uskoki spowodowane ujściem dyslokacji śrubowych (rys. 12 a) lub inne defekty znajdujące się na powierzchni wzrostu. W przypadku gładkich, bezdefektowych powierzchni są to najmniejsze skupiska krystaliczne uformowane z atomów i cząsteczek pochodzących z pary wzrostu, które mogą dalej się rozrastać, podczas gdy mniejsze wyparowują (rys. 12 b). Skupiska te powstają wskutek działania mechanizmu dwu (2D) lub trójwymiarowej (3D) nukleacji.



Rys. 12. Zarodkowanie źródeł wzrostu. (a) Nukleacja na dyslokacji śrubowej, (b) nukleacja za pomocą mechanizmu 2D.

W przypadku wzrostu kryształów SiC metodą PVT z użyciem monokrystalicznego zarodka występuje głównie mechanizm zarodkowania centrów krystalizacji na defektach zarodka. Spowodowane jest to dużą powierzchnią wzrostu, na której znajdują się liczne defekty w postaci mikrokanalików, dyslokacji i innych defektów. Zarodkowanie za

pomocą mechanizmu 2D wymaga również większego przesylenia pary wzrostu, a w procesie krystalizacji SiC metodą PVT są stosowane niewielkie przesylenia.

Markov i Kaishev badali związek pomiędzy przesyleniem, a energią powierzchni SiC [119]. Zaproponowali, że energia potrzebna do wytworzenia na drodze dwuwymiarowej nukleacji zarodka o tej samej strukturze co powierzchnia, na której powstanie zarodek jest wyrażana równaniem:

$$\Delta G_2^* = \frac{b^4 \sigma^2}{\Delta \mu} \quad (2.14)$$

Gdzie:

σ - energia powierzchniowa;

b - stała sieciowa;

$\Delta \mu = kT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ - potencjał chemiczny.

Stosunek $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ jest to współczynnik przesylenia, gdzie p to ciśnienie pary przy powierzchni wzrostu i p_0 , to ciśnienie równowagowe.

W przypadku powstania zarodka o innej strukturze niż macierzysta powierzchnia wzrostu, energia swobodna Gibbsa powstania zarodka na powierzchni (111) lub (0001) jest wyrażona równaniem:

$$\Delta G_2^* = \frac{b^4 \sigma_1^2}{\Delta \mu - \sqrt{\frac{3}{2}} b^2 (\sigma_1 + \sigma_i - \sigma_s)} \quad (2.15)$$

gdzie:

$\sigma_s, \sigma_i, \sigma_1$ - energia swobodna podłoża, interfejsu i warstwy, która w przypadku powstania zarodka 4H-SiC na powierzchni 6H-SiC jest równa $\sigma_s = 1,767$ (J/m²) i $\sigma_1 = 1,800$ (J/m²) [120-122].

Proces zarodkowania jest głównie kontrolowany przez przesylenie i specyficzne powiązanie energii powierzchniowej podłoża i warstwy, a także interfejsu pomiędzy

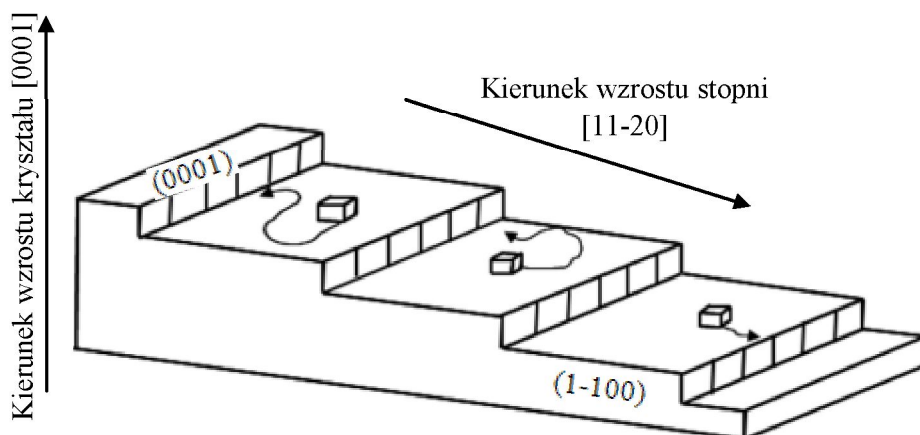
nimi. Przesycenie σ definiuje się jako stosunek aktualnego ciśnienia pary do ciśnienia pary w równowadze z fazą stałą i wyraża się równaniem [123]:

$$\sigma = \frac{p}{p_0} = \frac{p_{SiC} + 2p_{SiC_2}}{p_{0SiC} + 2p_{0SiC_2}} \quad (2.16)$$

gdzie: p_0 oznacza ciśnienie pary w równowadze z fazą stałą przy danej temperaturze, natomiast p jest aktualnym ciśnieniem pary.

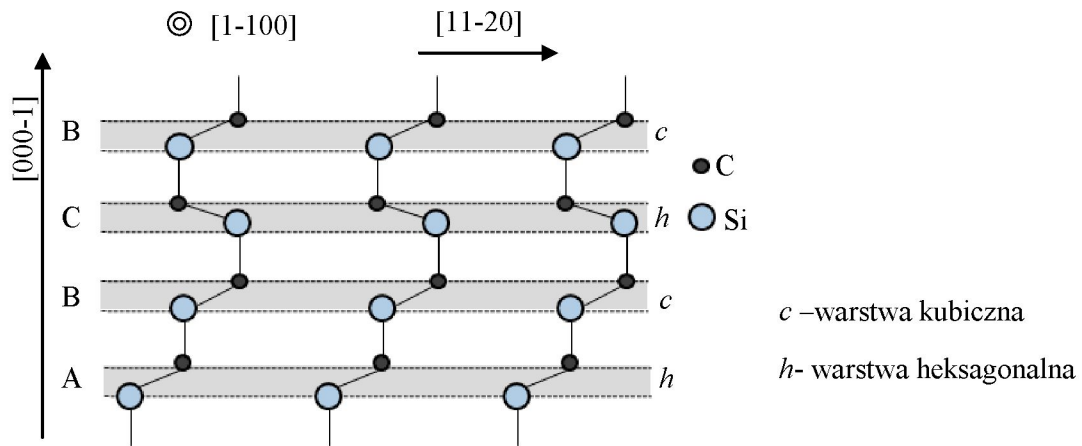
Cząsteczki pary SiC są przenoszone od źródła materiału wsadowego do powierzchni wzrostu na skutek działania mechanizmu konwekcji i dyfuzji. W przypadku gdy na powierzchni wzrostu istnieje niewielkie przesycenie stężeniowe wówczas tylko niewielka część z nich wbudowuje się w strukturę krystaliczną rosnącego kryształu. Pozostałe cząsteczki odbijają się od powierzchni wzrostu wracając z powrotem do atmosfery wzrostu. Uderzające cząsteczki przekazują energię do powierzchni, w związku z czym temperatura powierzchni wzrasta w stosunku do wnętrza kryształu [124]. Wzrost temperatury zwiększa ruchliwość cząstek na powierzchni wzrostu, dzięki czemu zjawisko dyfuzji powierzchniowej jest ułatwione.

Atomy oraz cząsteczki osiadające na powierzchni chętniej wbudowują się w miejscach, w których mają jak największą liczbę atomów w swoim sąsiedztwie. Takimi miejscami są stopnie krystalizacji powstałe w wyniku wzrostu zarodka krystalizacji. Stopnie krystalizacji mogą również ujawnić się wskutek trawienia termicznego (rys. 13).



Rys. 13. Wzrost stopni krystalizacji w kryształach SiC na powierzchni c (0001) w kierunku a [11-20].

Stopnie krystalizacji w SiC, są zbudowane z podwójnych warstw atomowych Si-C. Na rysunku 14 przedstawiono schemat ułożenia warstw Si-C w strukturze 4H-SiC.



Rys. 14. Schemat ułożenia podwójnych warstw w politypie 4H.

Na powierzchni wzrostu politypu 4H obserwowane są stopnie krystalizacji o wysokości komórki elementarnej 4H-SiC i stanowią one ponad 60% wszystkich stopni krystalizacji, około 20% to stopnie krystalizacji, które mają wysokość połowy komórki elementarnej, tj. dwóch podwójnych warstw Si-C. Pojedyncze, dwuwarstwowe stopnie są obserwowane tylko w kilku procentach. Oszacowanie to zostało przeprowadzone dla płaskiej powierzchni wzrostu [125]. Wzrost stopni często jest zakłócany przez kształt powierzchni wzrostu oraz znajdujące się na niej defekty. Do podstawowych defektów na powierzchni wzrostu można zaliczyć ujścia dyslokacji, mikrokanalików oraz granic niskokątowych i politypowych. Defekty te są częstą przyczyną grupowania się stopni krystalizacji i inicjowania wzrostu innego politypu.

4 Część doświadczalna

W niniejszym rozdziale zostały przedstawione rezultaty wykonanych eksperymentów wzrostu politypu 4H na zarodkach 6H-SiC. Eksperymenty zostały przeprowadzone w różnych warunkach krystalizacji. Za pomocą programu *Virtual Reactor* wykonano obliczenia numeryczne, a wyniki ich zostały przedstawione w formie symulacji pola temperatury, pola koncentracji pary SiC oraz pola rozkładu proporcji C/Si. W rozdziale tym zostały również pokazane wyniki z charakteryzacji otrzymanych kryształów i została zawarta dyskusja otrzymanych wyników badań. W pierwszej części rozdziału przedstawiony został również układ do monokrystalizacji SiC oraz wybrane metody charakteryzacji, które były stosowane do badań otrzymanych kryształów SiC.

4.1 Stanowisko do monokrystalizacji SiC

Stanowisko do monokrystalizacji SiC znajdujące się w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) składa się z trzech pieców o grzaniu oporowym (rys. 15), dwa piece wyposażone są w jednosekcyjne grzejniki grafitowe o mocy 20 KW, natomiast trzeci nowo wybudowany piec wyposażony jest w dwa grzejniki o mocy 24 i 16 KW. Piece zasilane są prądem stałym o natężeniu 2000 A i napięciu 10 V, w piecach można uzyskać temperaturę 2500 °C. Pomiar temperatury oraz sterowanie mocą grzania odbywa się za pomocą dwóch pirometrów optycznych. Każdy z pieców wyposażony jest w dwie pompy: pompę wstępną - membranową oraz pompę wysokiej próżni - nowoczesną pompę turbomolekularną (90000 obr/min) za pomocą której można uzyskać podciśnienie rzędu 10^{-5} mbar w czasie 30 minut. Stanowisko jest w pełni zautomatyzowane, procesem monokrystalizacji steruje program komputerowy. Proces monokrystalizacji można podzielić na niezależne etapy czasowe. W każdym etapie można zaprogramować następujące parametry: temperaturę, ciśnienie (przepływ argonu i azotu) oraz czas procesu. Zmiany mogą następować z określoną prędkością w sposób płynny.

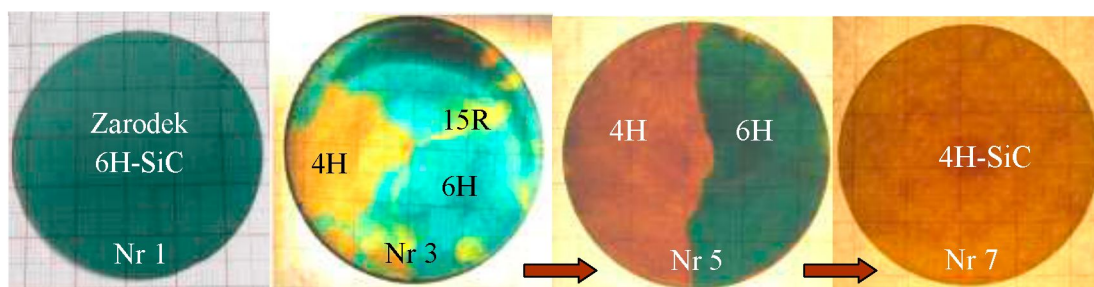


Rys. 15. Stanowisko do monokryształizacji węgla krzemu zlokalizowane w Laboratorium im. Jana Czochralskiego w ITME.

Laboratorium im. J. Czochralskiego, w którym znajdują się piece do monokryształizacji SiC jest nowoczesną pracownią badawczą w dziedzinie monokryształizacji. Hala laboratoryjna jest klimatyzowana, dzięki temu utrzymywana jest w niej stała temperatura i wilgotność powietrza, posiada również instalacje gazów technologicznych. Znajdujące się w niej urządzenia są zasilane energią elektryczną za pomocą układu stabilizacji napięcia oraz są chłodzone wodą o stałej temperaturze. Spełnia to wymagania stawiane nowoczesnym laboratoriom, w których są prowadzone badania w dziedzinie monokryształizacji. Zakład Technologii Monokryształów Tlenkowych, w którym wykonywana była niniejsza praca doktorska posiada również Pracownię Kvarcu i Obróbki Mechanicznej Monokryształów. Wykonywane tam były operacje orientacji i cięcia otrzymanych kryształów SiC, a następnie szlifowania i polerowania wyciętych płytek. Zaprezentowane w rozprawie wyniki obliczeń numerycznych uzyskano w ramach współpracy naukowej oraz realizacji projektu SiCMAT z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (WIMPW) i Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego (ICM). Obliczenia zostały przedstawione w postaci symulacji rozkładu pola temperatury, rozkładu pola ciśnienia parcjalnego głównych par węgla krzemu (takich jak: Si, Si₂C, SiC₂) oraz pola proporcji C/Si w komorze wzrostu.

4.2 Przygotowanie próbek SiC

Z otrzymanych kryształów SiC wycięto płytki w płaszczyźnie c (0001) i m (1-100) oraz próbki z powierzchni wzrostu. Płytki w płaszczyźnie c wycięte zostały prostopadle do kierunku wzrostu kryształów i stanowiły płaszczyznę wzrostu, natomiast płytki w płaszczyźnie m wycięte zostały wzdłuż kierunku wzrostu, przez co odzwierciedlały proces wzrostu kryształów. Powierzchnie płytek zostały wypolerowane i chropowatość ich powierzchni Ra nie przekraczała 5 nm. Z płytek wycięte zostały próbki o określonych kształtach, kształt dobierany był na potrzeby konkretnej metody badawczej. Na rysunku 16 pokazano wybrane płytki (0001) wycięte z kryształu SiC, który rósł na zarodku 6H-SiC. Podczas wzrostu kryształu wystąpiła zmiana politypu z 6H na 4H.



Rys. 16. Dwucalowe płytki wycięte z kryształu SiC w płaszczyźnie c (0001). Zmiana politypu z 6H na 4H podczas wzrostu kryształu (płytki zostały ponumerowane kolejno od zarodka do frontu krystalizacji).

W celu ujawnienia defektów w postaci dyslokacji, mikrokanalików oraz obserwacji granic politypowych i niskokątowych, wybrane płytki SiC poddane zostały trawieniu chemicznemu w stopionej zasadzie KOH [50]. Trawienia przeprowadzono w temperaturze ~ 450 °C, które trwały 20 minut. Trawieniu poddano płytki 6H-SiC stanowiące zarodki i po jednej płytce wyciętej z każdego otrzymanego kryształu.

Proces trawienia w zależności od powierzchni krystalograficznej kryształu SiC przebiega z różną szybkością i ma inny charakter. Powierzchnia (000-1) o polarności węglowej ulega równomiernemu rozpuszczeniu, natomiast powierzchnia (0001) o polarności krzemowej trawi się w sposób selektywny, tzn. rozpuszczeniu ulegają miejsca, które są uprzywilejowane energetycznie, takie jak: defekty w postaci dyslokacji, mikrokanalików oraz granic niskokątowych i politypowych. W wyniku tego powstają charakterystyczne jamki trawienia, których kształt zależy od rodzaju struktury kryształu oraz rodzaju defektu. Jamka trawienia powstała w miejscu wyjścia dyslokacji

śrubowej będzie miała kształt odwróconego sześciokątnego ostrosłupa dla politypu heksagonalnego (np. 4H i 6H), natomiast dla politypu 15R będzie to trójkątny ostrosłup. Dzięki temu można ujawnić i odróżnić istniejące defekty struktury krystalicznej SiC. Trawienie chemiczne jest również najskuteczniejszą metodą, która umożliwia odróżnienie strony krzemowej od węglowej badanej próbki.

4.3 Metody badawcze zastosowane do charakteryzacji kryształów

W celu określenia rodzaju politypu, a także rodzaju i ilości defektów strukturalnych otrzymane kryształy poddane zostały kompleksowej charakteryzacji. Charakteryzacja obejmowała badania próbek wyciętych z wnętrza kryształów oraz ich powierzchni wzrostu. Struktura krystaliczna została określona przy zastosowaniu metod dyfrakcji rentgenowskiej XRD (ang. X-Ray Diffraction) i EBSD (ang. Electron Backscatter Diffraction). Powierzchnie wzrostu kryształów badane były za pomocą mikroskopu optycznego, elektronowego mikroskopu skaningowego SEM (ang. Scanning Electron Microscope) i mikroskopu sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscopy). Za pomocą spektrometru EDS (ang. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) badano obecność wolnego węgla w wygrzonym materiale wsadowym.

Pomiary próbek przy zastosowaniu spektroskopii mas jonów wtórnych SIMS (ang. Secondary Ion Mass Spectroscopy) pozwoliły na oszacowanie koncentracji domieszek resztkowych, znajdujących się w sieci krystalicznej SiC. Ponadto, dla kryształu niedomieszkowanego i kryształów domieszkowanych azotem, koncentracje nośników typu n zostały wyznaczone z pomiarów charakterystyk E-CV (elektrochemiczny pomiar charakterystyk pojemnościowo - napięciowych). Pomiary efektu Halla pozwoliły określić ich typ przewodnictwa elektrycznego oraz oszacować ich rezystywność, koncentrację i ruchliwość nośników swobodnych. Pomiar rezystywności został również wykonany bezkontaktową metodą wykorzystującą promieniowanie mikrofalowe. Wykonano, również pomiary optyczne, które obejmowały pomiar transmisji i fotoluminescencji próbek o różnej koncentracji domieszki azotu.

4.3.1 Pomiary XRD

Dyfrakcja rentgenowska jest techniką powszechnie stosowaną do badania struktury różnych materiałów krystalicznych. Pozwala uzyskać informacje na temat

płaszczyzn krystalograficznych i parametrów sieciowych. Zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na strukturze krystalicznej zachodzi tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek Bragga dla fali padającej na kryształ, który wyraża się równaniem:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

gdzie:

n - liczba naturalna;

λ - długość fali promieniowania;

d - odległość między płaszczyznami;

θ - kąt padania i wiązki.

Zgodnie z równaniem zjawisko dyfrakcji następuje tylko wtedy, gdy wiązka promieni pada na układ równoległych płaszczyzn krystalograficznych pod kątem Bragga, tzn., że różnica dróg między falą ugiętą na dwóch sąsiednich płaszczyznach atomowych musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali. Obserwuje się wówczas wzmocnienie interferencyjne dla wszystkich fal rozproszonych od danej rodziny płaszczyzn.

Ze względu na niewielkie odległości międzyatomowe w sieci krystalicznej badanych materiałów, promieniowanie rentgenowskie stosowane do pomiarów ma długość fali 0,5 - 2 Å. Otrzymuje się je przez hamowanie elektronów na anodzie lampy rentgenowskiej. Pomiary wykonano stosując lampę z anodą miedzianą, której długość fali dla widma charakterystycznego była równa $\lambda = 1,54$ Å. Badanie XRD zostały wykonane w ITME.

4.3.2 Pomiary EDX i EBSD

Za pomocą spektrometru EDS, który stanowi wyposażenie mikroskopu SEM można wykonać mapę składu chemicznego badanej powierzchni. Pomiar polega na rejestracji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego powstałego w wyniku hamowania elektronów w badanej próbce. Technika ta została użyta do jakościowej analizy składu chemicznego materiału wsadowego. Z kolei dzięki zastosowaniu detektora do analizy elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), który jest również elementem wyposażenia mikroskopu SEM, można określać rodzaj struktury badanej powierzchni. Elektrony, które są wstecznie rozproszone na płaszczyznach atomowych

tworzą charakterystyczne linie, które są nazywane liniami Kikuchi. Podczas pomiaru powstaje zbiór linii Kikuchi, gdzie ilość i ich ułożenie względem siebie mówi o rodzaju badanej struktury. Metoda ta jest nieniszcząca. Jej zaletami są również krótki czas trwania pomiaru i możliwość badania obszarów o wymiarach rzędu pojedynczych mikrometrów. Z tego powodu metoda ta została zastosowana między innymi do analizowania powierzchni wzrostu w pierwszej fazie krystalizacji, gdzie tworzyły się źródła wzrostu, których rozmiar nie przekraczał kilkudziesięciu mikrometrów. Pomiar EBSD są coraz częściej stosowane do określania struktury powierzchni wzrostu kryształów i warstw epitaksjalnych SiC [126].

Współpraca spektrometru EDX i detektora EBSD z elektronowym mikroskopem skaningowym umożliwia pełną analizę chemiczną i strukturalną badanej powierzchni. Dużą zaletą tych technik jest możliwość badania powierzchni o bardzo małych obszarach. Pomiar EDX i EBSD zostały wykonane w ITME i na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

4.3.3 Mikroskopia optyczna

Mikroskopia optyczna jest podstawową metodą charakteryzacji morfologii powierzchni wzrostu monokryształów SiC. Metoda ta pozwala w łatwy sposób obserwować i identyfikować jakościowo i ilościowo defekty w postaci mikrokanalików, granic politypowych oraz makrodefektów w postaci jamek trawienia, wydzieleni węglowych i krzemowych. Powierzchnia wzrostu SiC jest bogata w stopnie krystalizacji, spiralne źródła wzrostu, granice niskokątowe i politypowe, a także ujścia mikrokanalików i dyslokacji. Stosując kontrast Nomarskiego w obrazie mikroskopowym można obserwować niewielkie zagłębienia i wypukłości. Rozwiązanie takie umożliwia na prowadzenie obserwacji stopni krystalizacji o niewielkim rozmiarze, a także rys polerskich na polerowanej powierzchni zarodka. Obserwacje w świetle przechodzącym doskonale ujawniają defekty w postaci mikrokanalików, wtrąceń i granic politypowych. W płytkach wyciętych wzdłuż kryształu, tj. w płaszczyźnie m (1-100), ze względu na różne zabarwienie różnych politypów, w łatwy sposób można obserwować zmiany politypowe, które miały miejsce podczas wzrostu kryształu. Z kolei za pomocą mikroskopu optycznego, który jest wyposażony w dwa polaryzatory można obserwować naprężenia sieci krystalicznej SiC i charakterystyczne rozetki powstałe wskutek obecności defektów w postaci mikrokanalików. Warunkiem koniecznym jest,

by badane powierzchnie próbki stanowiły płaszczyznę $c(0001)$ oraz były wypolerowane. Za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, jak i samego polaryzatora badane były naprężenia w zarodkach oraz w płytkach wyciętych z otrzymanych kryształów. Badanie powierzchni wzrostu za pomocą mikroskopii optycznej zostały przeprowadzone w ITME.

4.3.4 Elektronowa mikroskopia skaningowa

Elektronowy mikroskop skaningowy (SEM) umożliwia otrzymać obraz o znacznie większym powiększeniu niż mikroskop optyczny. Uzyskany obraz za pomocą SEM cechuje się również znacznie większą głębią ostrości, pozwala to precyzyjnie charakteryzować powierzchnię rozwiniętą (ujścia mikrokanalików, jamki trawienia). Także SEM posiada znacznie lepszą rozdzielczość, która jest limitowana przez średnicę skupionej wiązki elektronów i wynosi 0,1 nm. Ponadto, elektrony wnikaające w próbkę oddziałują różnie z obszarami o różnej szerokości przerwy wzbronionej, pozwala to na uzyskanie kontrastu dla różnych politypów SiC. Badania powierzchni wzrostu za pomocą SEM zostały przeprowadzone w ITME i na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

4.3.5 Mikroskopia sił atomowych

Mikroskop sił atomowych umożliwia uzyskanie obrazu badanej powierzchni o bardzo dużej zdolności rozdzielczej, tj. rzędu pojedynczego atomu. Pomiar odbywa się za pomocą skanującej sondy, która wykorzystuje siły oddziaływania międzyatomowego. Mikroskopia AFM w badaniu powierzchni wzrostu kryształów i warstw epitaksjalnych pozwala na dokładną interpretację mechanizmu wzrostu kryształu. Ze względu na długi czas pomiaru, metodą AFM analizowane były niewielkie obszary rzędu $50 \times 50 \mu\text{m}$. Obserwowano nanostopnie i liczne źródła wzrostu, które tworzyły się na mikrokanalikach i dyslokacjach śrubowych. Badanie powierzchni wzrostu za pomocą AFM zostało przeprowadzone w ITME i na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

4.3.6 Pomiary SIMS

Metoda SIMS opiera się na detekcji wybitych atomów i cząsteczek z powierzchni próbki przez wiązkę jonów o znacznej energii. Do analizy próbek zostało użyte działo

cezowe bombardujące atomami ^{133}Cs . Metoda ta pozwala określić koncentracje poszczególnych pierwiastków, z których zbudowana jest próbka. Analizie SIMS zostały poddane próbki wycięte z kryształów, które otrzymane były z różną domieszką azotu. Pomiar został wykonany na spektrometrze SIMS IMS6F firmy CAMECA w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

4.3.7 Badanie właściwości elektrycznych

Podstawowym parametrem określającym właściwości elektryczne materiałów półprzewodnikowych, w tym węgla krzemu jest koncentracja nośników i ich rodzaj. Nośnikami prądu mogą być elektrony, dziury, a także jony [127].

Pomiar koncentracji nośników prądu w próbkach wyciętych z kryształów, otrzymanych z różną zawartością domieszki azotu został wykonany techniką E-CV (elektrochemiczny pomiar charakterystyk pojemnościowo - napięciowych). Pomiar ten polegał na trawieniu elektrolitem badanej powierzchni próbki i jednoczesnym pomiarze koncentracji nośników prądu. Ponadto, dla tych samych próbek został wykonany pomiar efektu Halla, z którego został określony rodzaj przewodnictwa, koncentracja i ruchliwość nośników oraz została zbadana rezystywność. Pomiar rezystywności badanych próbek został również wykonany bezkontaktową metodą wykorzystującą promieniowanie mikrofalowe, metoda ta została opracowana przez prof. Jerzego Krupkę z Politechniki Warszawskiej [128]. Pomiar elektryczne zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej (300 K). Badania miały na celu określenie wpływu domieszkowania azotem na właściwości elektryczne otrzymanych kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC. Domieszka azotu wprowadzana do atmosfery miała na celu poprawę stabilności wzrostu politypu 4H.

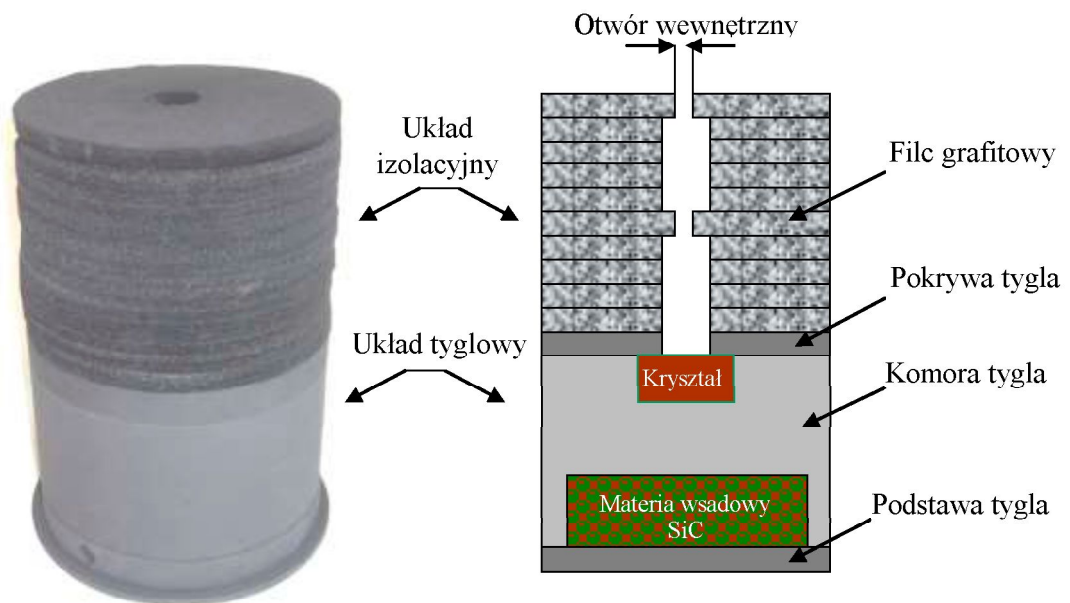
4.3.8 Badanie właściwości optycznych

Pomiary optyczne obejmowały pomiary transmisji i fotoluminescencji. Badane próbki zostały wycięte z kryształu niedomieszkowanego i kryształów otrzymanych z różną domieszką azotu. Pomiar transmisji polegał na pomiarze promieniowania, które przeszło przez badaną próbkę. Pomiary miały na celu zidentyfikować domieszki resztkowe, które zostały wbudowane w sieć krystaliczną SiC.

4.4 Układ eksperymentalny

4.4.1 Projektowanie i budowa układu cieplnego

Przed przystąpieniem do eksperymentów, uwzględniając obliczenia numeryczne zaprojektowano i zbudowano układy cieplne do monokryształizacji SiC (rys. 17). Układy wykonano z elementów grafitowych, w których można wyodrębnić układ tyglowy (komora wzrostu) i układ izolacyjny. Komora wzrostu zbudowana została z tygla o wymiarach $\text{Ø } 163 \times 80 \text{ mm}$ i pokrywy do której mocowany był monokryształiczny zarodek SiC. Tygla i inne elementy konstrukcyjne zostały wykonane z wałków grafitowych oznaczonych symbolem CZ5P5 o czystości P5 (5 ppm zanieczyszczeń) zakupionych w firmie SGL Carbon. Elementy wykonano w Zakładzie Mechanicznym Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.



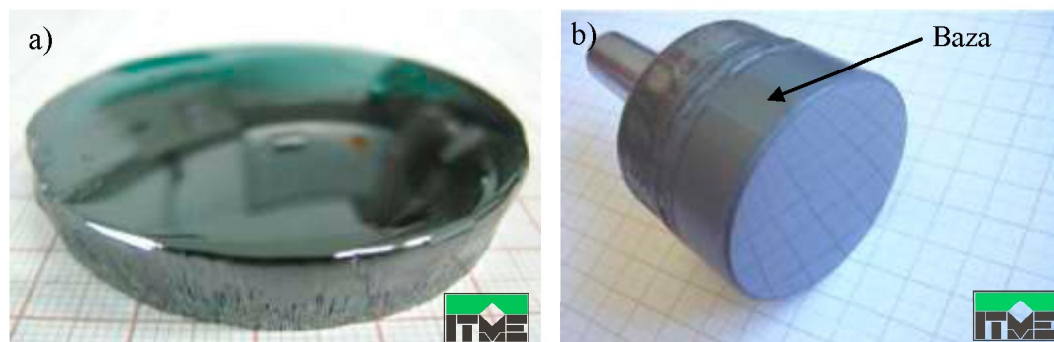
Rys. 17. Widok oraz schemat układu cieplnego do monokryształizacji SiC metodą PVT.

4.4.2 Przygotowanie zarodków 6H-SiC

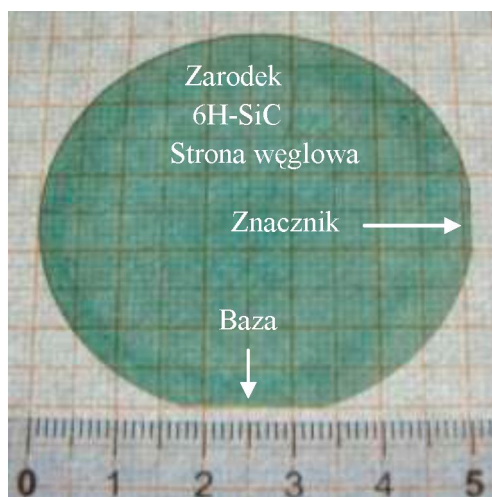
Zarodki do eksperymentów wzrostu politypu 4H wycinane były z dwucalowych kryształów politypu 6H – otrzymanych w ITME. Kryształy 6H-SiC krystalizowane były w warunkach bliskich równowadze termodynamicznej, z małą szybkością wzrostu $<0,1$ mm/h. Umożliwiło to uzyskać kryształy o mniejszym stopniu zdefektowania struktury krystalograficznej [129, 130].

W pierwszym etapie obróbki mechanicznej boczne powierzchnie kryształów 6H-SiC były szlifowane. Celem tej operacji było usunięcie obszaru brzegowego oraz uzyskanie kształtu walca. W kolejnym etapie była frezowana baza na kierunku m [1-100] i znacznik na kierunku a [11-20], wzdłuż bocznej powierzchni kryształu. Zapewniło to orientację krystalograficzną oraz oznaczenie strony węglowej i krzemowej wyciętych płytek SiC. Proces cięcia prowadzony był przy użyciu piły tarczowej z wewnętrznym ostrzem o grubości 0,4 mm. Grubość wyciętych płytek była równa 1mm. Płytki następnie poddane były procesowi szlifowania na szali żeliwnej w zawieszinie diamentowej, w której wielkość ziarna była równa $d = 16 \mu\text{m}$. Kolejną operacją był proces polerowania wstępnego i wykańczającego. Polerowanie wstępne przeprowadzone było na płótnie w zawieszinie diamentowej o średnicy ziarna $6 \mu\text{m}$, a polerowanie wykańczające w zawieszinie o średnicy ziarna $1 \mu\text{m}$. Przed procesem krystalizacji zarodki były myte w wodzie dejonizowanej i alkoholu propylowym. Widok dwucalowego monokryształu 6H-SiC i wyciętej z niego płytki przedstawiono na rysunkach 18 i 19.

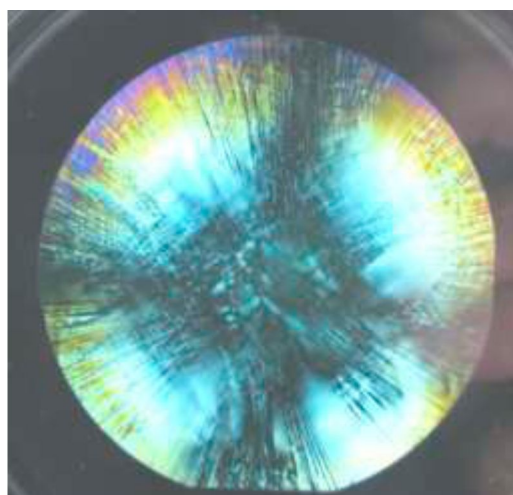
W celu określenia pola naprężeń i obserwacji defektów w postaci mikrokanalików, wtrąceń politypowych oraz granic niskokątowych, każda użyta płytka 6H-SiC, jako zarodek do procesu krystalizacji była obserwowana w świetle spolaryzowanym (rys. 20).



Rys. 18. (a) Dwucalowy monokryształ 6H-SiC. (b) Kryształ zamocowany do uchwytu – po procesie szlifowania i frezowania bazy.

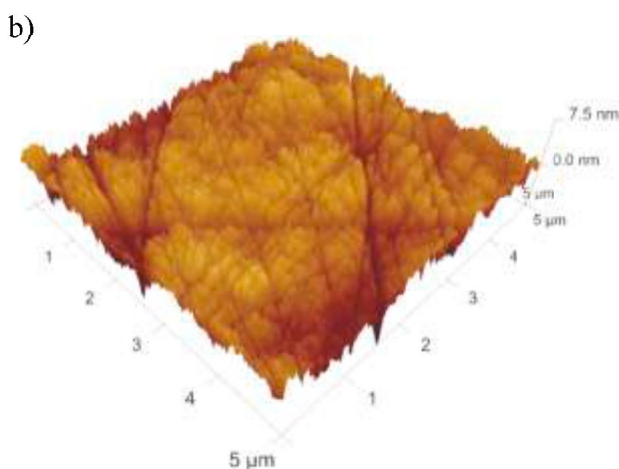
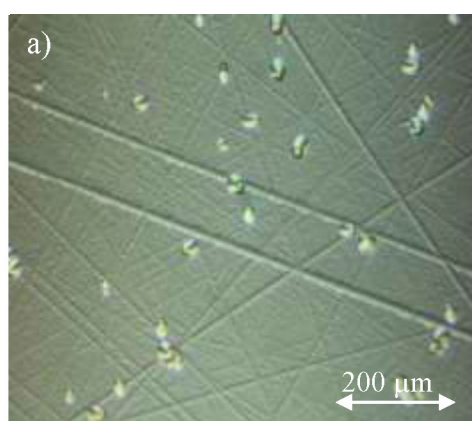


Rys. 19. Dwucalowa płytka 6H-SiC po procesie polerowania stanowiąca zarodek do krystalizacji 4H-SiC.

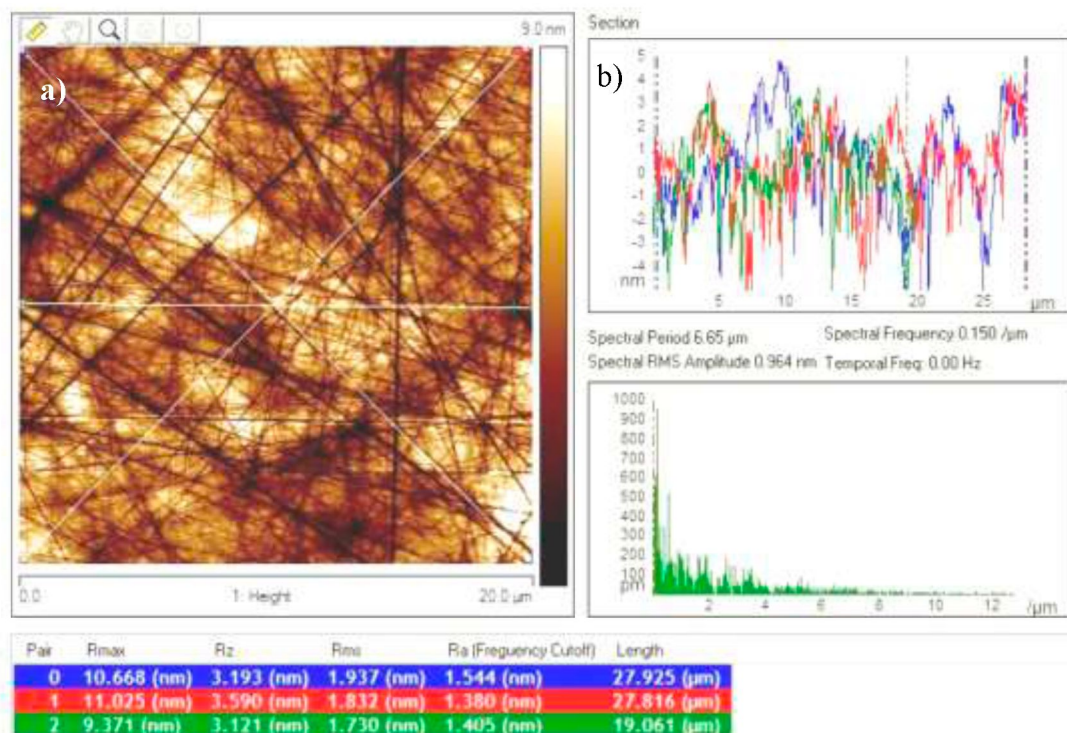


Rys. 20. Dwucalowa płytka 6H-SiC (zarodek), obserwacja w świetle spolaryzowanym – widok pola naprężeń.

Po procesie polerowania zarodków, powierzchnie ich były badane za pomocą mikroskopu z kontrastem Nomarskiego i mikroskopu AFM. W ten sposób badano chropowatość powierzchni. Gładkość powierzchni zarodka ma istotne znaczenie w pierwszej fazie wzrostu, gdy tworzą się zarodki i stopnie krystalizacji. Zbyt duża chropowatość powierzchni jest przyczyną niekontrolowanego zarodkowania i tworzenia się defektów w postaci dyslokacji i mikrokanalików, a nawet wtrąceń politypowych. Na rysunkach 21 i 22 przedstawiono obrazy uzyskane z badań mikroskopowych, na których widoczne są rysy polerskie. Za pomocą mikroskopu AFM zmierzono ich głębokość i nie przekraczała ona 5 nm (rys. 22 b).

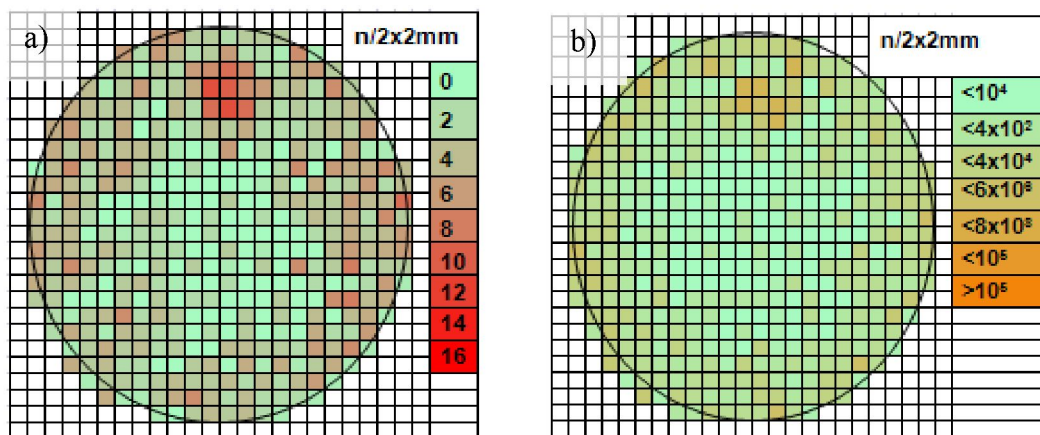


Rys. 21. Powierzchnia po procesie polerowania zawieszoną o rozmiarze ziarna 1 μm . Obraz uzyskany przy użyciu: (a) mikroskopu optycznego z kontrastem Nomarskiego (powierzchnia trawiona w KOH), (b) mikroskopu AFM.



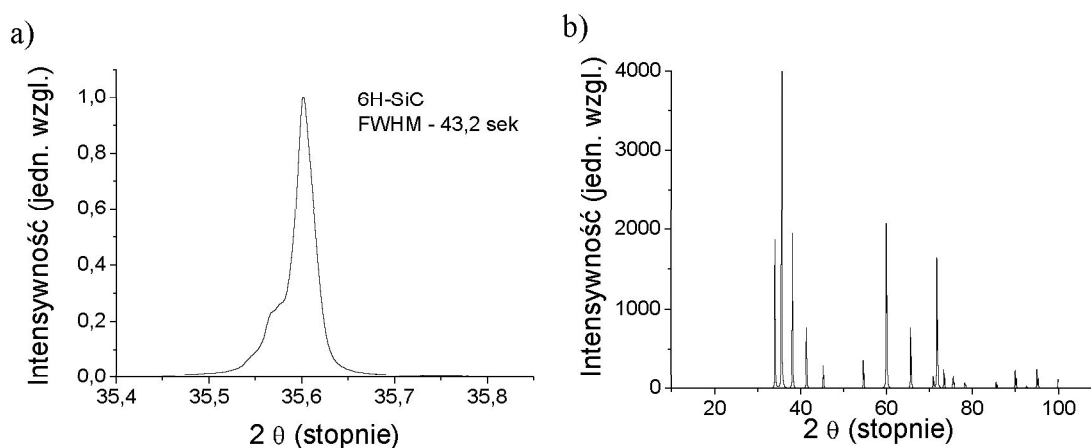
Rys. 22. Powierzchnia po procesie polerowania zawiesziną o rozmiarze ziarna 1 μm.
 (a) Obraz uzyskany przy użyciu mikroskopu AFM, (b) pomiar głębokości rys polerskich.

Z każdego kryształu 6H-SiC, z którego były wycinane zarodki 6H-SiC do wzrostu kryształów 4H-SiC, jedna z wyciętych płytek została poddana badaniom XRD i trawieniu chemicznemu w stopionej zasadzie KOH. Badania te miały na celu oszacowanie gęstości dyslokacji i mikrokanalików w stosowanych zarodkach. Średnia gęstość mikrokanalików była równa $\sim 70 \text{ cm}^{-2}$, natomiast dyslokacji $\sim 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. W części rozprawy doktorskiej opisującej wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC została zbadana w ten sam sposób gęstość mikrokanalików i dyslokacji w otrzymanych kryształach i porównana z użytymi zarodkami. Na rysunku 23 przedstawiono otrzymane mapy rozkładu gęstości mikrokanalików i dyslokacji w wybranej płytce 6H-SiC, która stanowiła zarodek do eksperymentów wzrostu politypu 4H. Z jednego kryształu w zależności od jego grubości uzyskiwano od 6 do 10 płytek - zarodków 6H-SiC.



Rys. 23. (a) Mapa gęstości mikrokanalików i (b) dyslokacji w dwucalowym zarodku 6H-SiC.

W ramach badań XRD wykonano krzywe odbić i zmierzono ich szerokości połówkowe (rys. 24 a). Średnia szerokość połówkowa była równa ~ 45 arc sec, co świadczyło o monokrystalicznej strukturze badanych zarodków. Z zarodka 6H-SiC została również wycięta próbka o rozmiarze $5 \times 5 \times 1$ mm, która została rozdrobniona przy użyciu moździerza na proszek. Z proszku została wykonana rentgenowska analiza fazowa, która potwierdziła obecność fazy 6H-SiC (rys. 24 b). Z pomiaru zostały również wyznaczone stałe sieci krystalograficznej, które były równe: $a = 3.0820 \text{ \AA}$, $c = 15.131 \text{ \AA}$ i odpowiadały strukturze 6H-SiC ($a = 3,078-3,095$), ($c = 15,070 - 15,170$) [3].



Rys. 24. (a) Krzywa odbić dla zarodka 6H-SiC. (b) Dyfraktogram dla próbki 5×5 mm wyciętej z zarodka 6H-SiC.

4.4.3 Przygotowanie i badanie materiału wsadowego

Materiał wsadowy SiC jest źródłem pary SiC, z której następnie, w wyniku jej kondensacji, powstaje monokryształ SiC. W związku z tym jego właściwości makroskopowe i mikroskopowe są bardzo istotne w procesie monkrystalizacji SiC. Do eksperymentów wzrostu użyto świeży oraz w różnym stopniu wygrzany materiał wsadowy SiC. Celem tego rozwiązania było kontrolowanie składu chemicznego atmosfery wzrostu, szczególnie proporcji C/Si, która istotnie wpływa na rodzaj rosnącego politypu, a mianowicie wzrost politypu 4H obserwowany jest gdy atmosfera wzrostu zawiera więcej atomów węgla [101]. Wygrzewanie materiału wsadowego pozwoliło na oczyszczenie go z nadmiarowego krzemu i reszkowych domieszek.

Badania materiału wsadowego miały na celu określenie jego granulacji, czystości oraz struktury politypowej poszczególnych ziaren granulatu SiC. Do analizy użyto świeży oraz wygrzany materiał wsadowy SiC, który został przedstawiony na rysunkach 25 i 26.

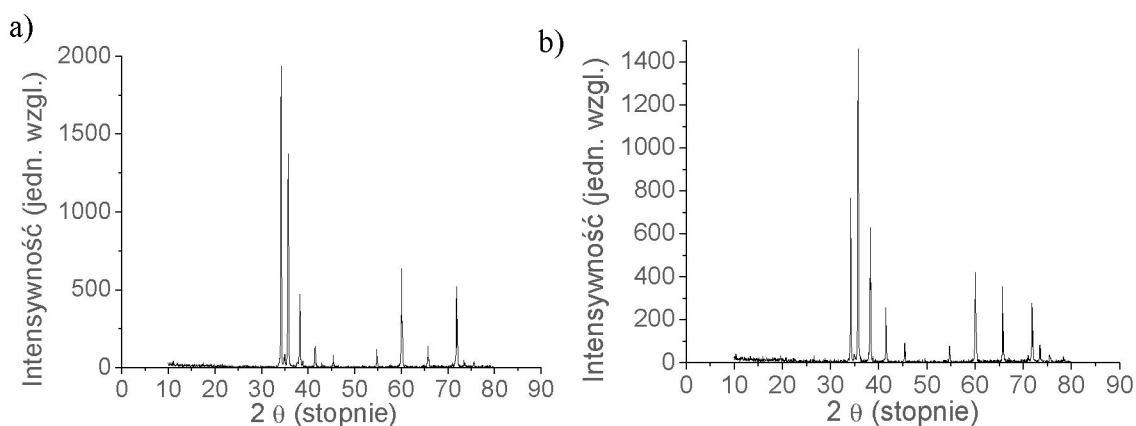


Rys. 25. Świeży materiał wsadowy SiC umieszczony w grafitowym tyglu.



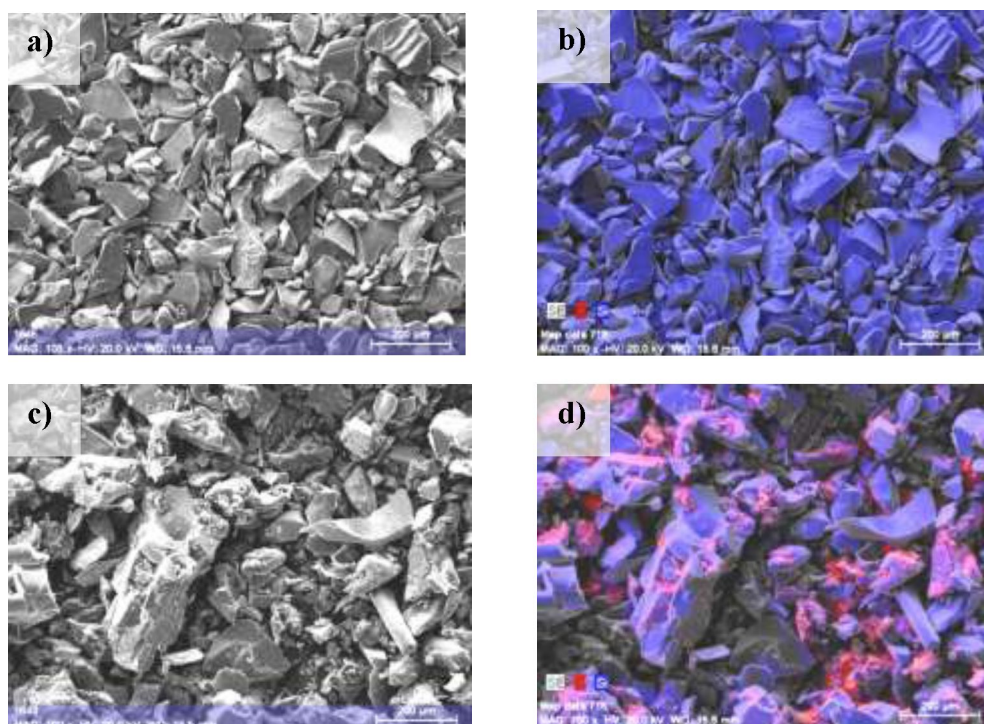
Rys. 26. Wygrzany materiał wsadowy SiC po wyjęciu z tygla.

Za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej określono rodzaj politypu obecnych ziaren w granulacie SiC (świeży materiał). Pomiar został również wykonany dla materiału wygrzanego. Świeży materiał składał się głównie z ziaren politypu 6H, ze śladową ilością ziaren politypu 15R i 3C. Z kolei wygrzany materiał był bardziej jednorodny politypowo, nie zaobserwowano fazy 3C, która jest niestabilna w temperaturze niższej niż 1800 °C, ilość ziaren politypu 15R uległa również zmniejszeniu. Dyfraktogramy z pomiarów XRD zostały przedstawione na rysunku 27.



Rys. 27. Dyfraktogramy dla materiału wsadowego: (a) świeżego i (b) wygrzanego.

Rozmiar i kształt ziaren badany był za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego. Wielkość ziaren mieściła się w zakresie 50 - 150 μm . Procentowy udział ziaren o poszczególnym rozmiarze i ilość zanieczyszczeń przedstawiono w tabeli 4. Za pomocą przystawki do mikroskopu SEM w postaci spektrometru EDX określono mapę składu chemicznego powierzchni świeżego i wygrzanego materiału wsadowego SiC (rys. 28 b, d). Na powierzchni wygrzanego materiału zaobserwowano niezwiązany węgiel, który został zaznaczony kolorem czerwonym.



Rys. 28. Materiał wsadowy SiC. (a,c) Obraz SEM oraz mapa EDX dla (b) świeżego i (d) wygrzanego materiału wsadowego SiC.

Tabela 4. Rozmiar ziaren w świeżym materiale wsadowym SiC i jego skład chemiczny (Certyfikat Saint Gobain, SIKA TECH E - 301).

Rozmiar ziarna [μm]	Udział procentowy [%]	Zanieczyszczenie	Ilość
150	10	Niezwiązany węgiel	0,17%
125	20	Niezwiązany krzem	0,02%
100	21	Glin	53 ppm
75	24	Tytan	4 ppm
50	20	Żelazo	3 ppm
<50	3	Wanad	1 ppm

Proces wygrzewania odbywał się w temperaturze 2300 °C i ciśnieniu 100 mbar przez 50 h. W procesie tym zachodził także proces rekrytalizacji, który doprowadził do ujednoczenia granulacji materiału wsadowego. Po wygrzaniu ziarna materiału wsadowego znajdujące się w cieplejszej strefie (przy dnie i bocznych ściankach tygła) uległy zwęgleniu, natomiast ziarna znajdujące się w chłodniejszej strefie, tj. na powierzchni materiału wsadowego uległy rozrostowi. Ostre krawędzie ziaren również się zaokrągliły.

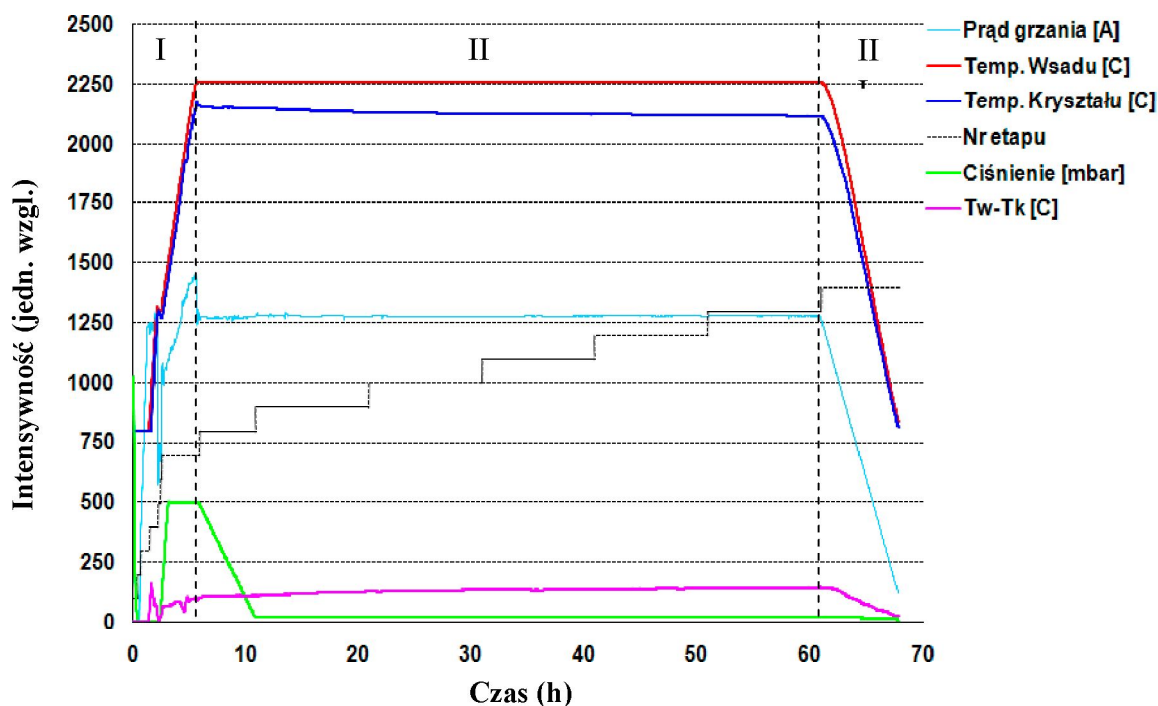
4.5 Procesy monokrystalizacji

W ramach rozprawy doktorskiej wykonano procesy wzrostu kryształów SiC na zarodkach 6H-SiC metodą PVT w różnych warunkach krystalizacji. Eksperymenty miały na celu zbadanie wpływu parametrów procesu na efektywność wzrostu politypu 4H na zarodkach 6H-SiC i określenie optymalnych warunków krystalizacji do wzrostu politypu 4H. Zmieniane były następujące parametry procesu:

- temperatura procesu;
- ciśnienie wewnątrz pieca;
- rodzaj i ilość materiału wsadowego;
- rodzaj atmosfery wzrostu (domieszkowanie azotem i cerem);
- orientacja monokrystalicznego zarodka.

Proces monokrystalizacji składał się z trzech etapów (rys. 29):

- etap nagrzewania I;
- etap krystalizacji II;
- etap studzenia III.

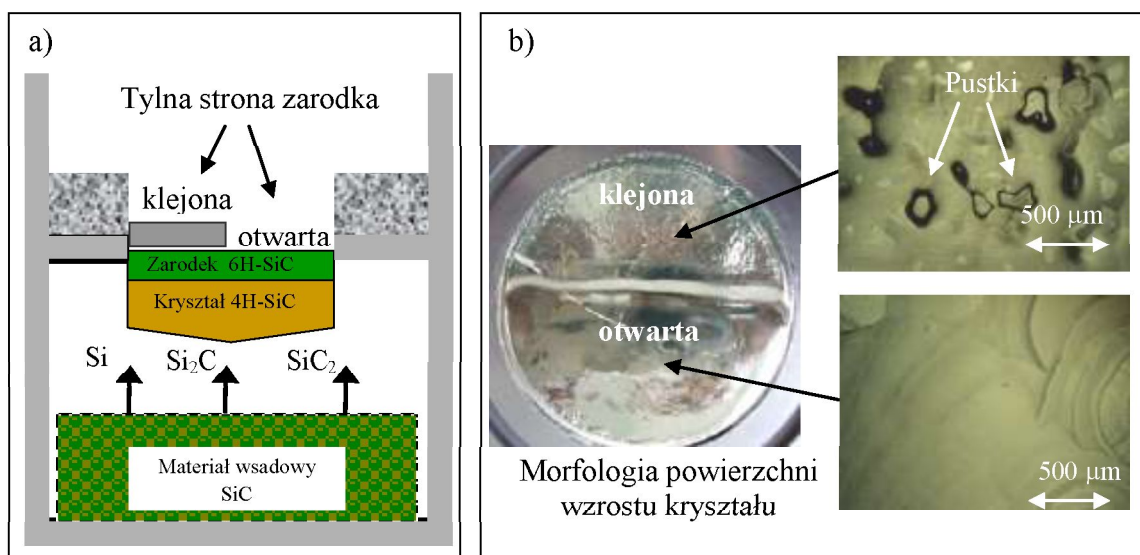


Rys. 29. Proces monokryształizacji SiC z fazy gazowej metodą PVT.

Ze względu na to, że wszystkie elementy układu wykonane są z materiałów grafitowych przed etapem nagrzewania komora pieca była odpompowana do próżni 10^{-5} mbar w celu usunięcia powietrza. Nagrzewanie pieca realizowane było w sposób dwustopniowy - podzielone było na dwa etapy. W pierwszym etapie grzejnik nagrzewany był w sposób jednostajny za pomocą programatora do temperatury 800 °C, w tej temperaturze pojawiało się „świecenie” punktów kontrolnych. Od tego momentu prąd dostarczony do grzejnika był na bieżąco korelowany z odczytem temperatury przez pirometry. Po uzyskaniu temperatury 1300 °C, układ próżniowy był wyłączany i komora pieca była napełniana argonem lub mieszaniną argonu i azotu. Układ napełniany był do ciśnienia 500 mbar, jest to ciśnienie kilkunastokrotnie wyższe niż ciśnienie, w którym przebiega proces krystalizacji. Podwyższone ciśnienie miało na celu spowolnić proces sublimacji SiC i transportu par SiC do momentu, kiedy nie zostanie uzyskana właściwa temperatura krystalizacji. Po uzyskaniu temperatury krystalizacji, tj. 2100 - 2300 °C, ciśnienie w sposób płynny było obniżane z 500 mbar do 20 - 80 mbar. W celu porównania rezultatów badań wszystkie procesy krystalizacji trwały 50 godzin, natomiast proces studzenia trwał 10 godzin.

Wzrost monokryształów SiC opisanych w rozprawie doktorskiej odbywał się na monokrystalicznych zarodkach politypu 6H w postaci dwucalowych płytek SiC w kierunku c [000-1] o gęstości mikrokanalików $\sim 70 \text{ cm}^{-2}$. Temperatura procesu mierzona na dnie grzejnika mieściła się w przedziale 2200 - 2300 °C, natomiast temperatura kryształu mierzona na zarodku była równa 2100 - 2200 °C. Odległość pomiędzy zarodkiem, a materiałem wsadowym w początkowej fazie wzrostu kryształu była równa $\sim 45 \text{ mm}$.

Zastosowano nowy sposób mocowania monokrystalicznego zarodka, który zastąpił klejenie zarodka do płytki grafitowej. Polegał na podwieszeniu zarodka na krawędzi pierścienia grafitowego, wówczas tylna powierzchnia zarodka była odsłonięta. Pozwoliło to wyeliminować proces selektywnego trawienia tylnej części kryształu wskutek niedopasowania powierzchni klejonych. Trawienie to prowadziło do formowania się defektów w postaci pustek heksagonalnych, które następnie przemieszczały się w głąb kryształu – dochodziły nawet do powierzchni wzrostu niszcząc zarazem jego strukturę. W przypadku nowego mocowania zarodka, odsłonięta powierzchnia ulegała równomiernemu zwęgleniu na głębokość 0,1 - 2 mm. Ponadto, nowy sposób mocowania zapewnił uzyskanie bardziej jednorodnego rozkładu temperatury na powierzchni zarodka w pierwszej fazie wzrostu. W przypadku klejenia zarodka do płytki grafitowej istnieje problem dopasowania obu powierzchni względem siebie. W rezultacie prowadzi to do niejednorodnego rozkładu temperatury na powierzchni zarodka, co powoduje powstawanie obszarów o różnej temperaturze na powierzchni wzrostu. W związku z tym, przesylenie pary SiC, z której wzrasta kryształ, nie jest jednorodne na całej powierzchni wzrostu. Powodowało to, że w pierwszej fazie wzrostu często obserwowany był pofalowany kształt powierzchni wzrostu kryształu. Takie warunki są niesprzyjające do stabilnego wzrostu, a także utrudniają przeprowadzenie zmiany rosnącego politypu z 6H \rightarrow 4H w sposób kontrolowany. Opracowana metoda została złożona przez zespół monokrysztalizacji w postaci zgłoszenia patentowego do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej [131] i Europejskiego Urzędu Patentowego [132]. Na rysunku 30 przedstawiono ideę rozwiązania i otrzymany kryształ.



Rys. 30. (a) Komora wzrostu kryształu - porównanie dwóch sposobów mocowania zarodka. (b) Morfologia powierzchni po 3 godzinach wzrostu, połowa zarodka była przyklejona (widoczne defekty w postaci pustek), natomiast druga połowa odsłonięta [133].

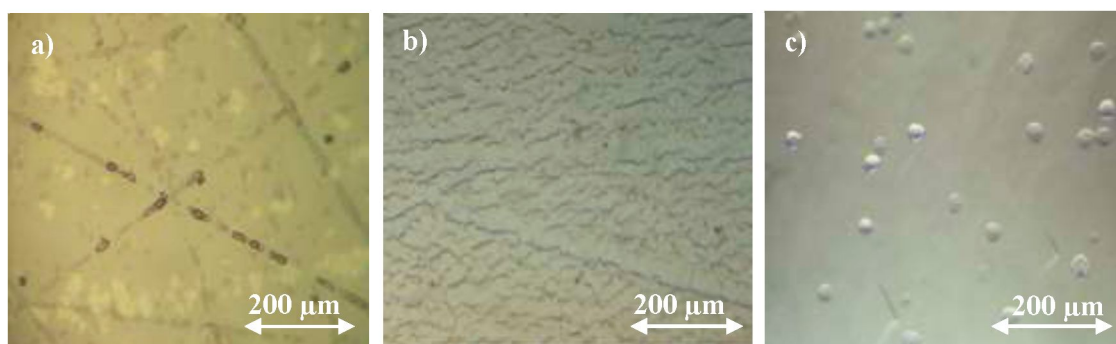
W celu wypracowania wstępnych warunków krystalizacji przed przystąpieniem do procesów wzrostu monokryształów SiC na zarodkach 6H-SiC wykonano procesy krystalizacji stosując, jako zarodek płytkę grafitową. Rozwiązanie takie nie wymagało stosowania monokrystalicznych zarodków SiC, które są kosztowne. Na wypolerowanej powierzchni płytki grafitowej otrzymywane były polikryształy. W sposób ten badano kształt pola temperatury i obserwowano rodzaj politypu ziaren w otrzymanych polikryształach. Ostatecznie wypracowano warunki krystalizacji, które zapewniły wzrost kryształów z wypukłym frontem krystalizacji, a w otrzymanych polikryształach polityp 4H występował w około 30 - 40% ich objętości.

4.6 Pierwsza faza wzrostu

Pierwsza faza wzrostu w monokryształizacji kryształów SiC, a także innych kryształów otrzymywanych na zarodkach, jest decydująca dla stabilnego wzrostu kryształów oraz tworzenia się defektów na granicy: zarodek - kryształ [38, 134, 135]. W fazie tej powstają zarodki krystalizacji, które tworzą się na defektach istniejących na powierzchni wzrostu. W zależności od energii i geometrii defektów, a także warunków termodynamicznych, mogą powstawać zarodki różnych politypów. W konsekwencji prowadzi to do powstawania licznych wtrąceń politypowych, które z kolei są przyczyną

tworzenia się defektów struktury. We wzroście politypu 4H na zarodkach 6H-SiC pożądane jest, by zmiana politypu wystąpiła już w pierwszej fazie wzrostu w sposób kontrolowany. Wówczas wzrost nowego politypu, tj. 4H, odbywa się przez lateralny wzrost stopni krystalizacji, które pochodzą od jednego źródła wzrostu i rozchodzą się na całej powierzchni frontu krystalizacji.

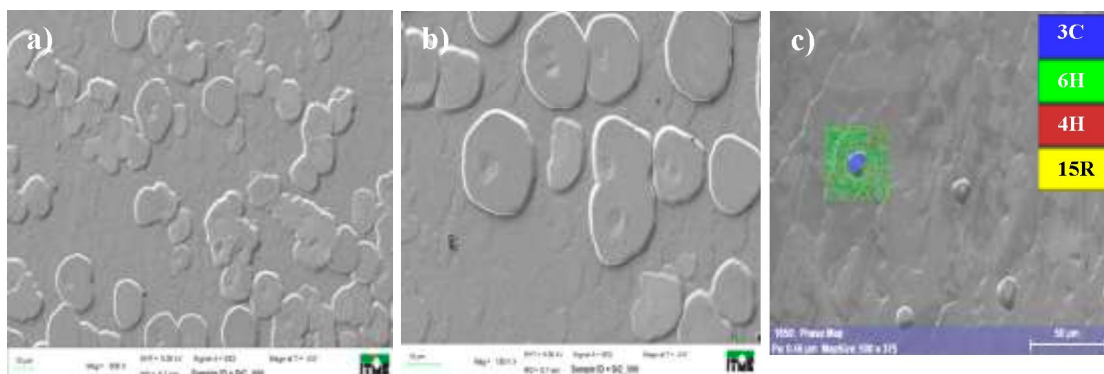
Proces intensywnej sublimacji w metodzie PVT jest obserwowany już powyżej temperatury 1800 °C. Z tego powodu wykonano eksperyment w tej temperaturze stosując ciśnienie atmosfery takie samo, tj. 500 mbar, jakie istnieje podczas nagrzewania komory wzrostu do właściwej temperatury krystalizacji. W ten sposób otrzymane powierzchnie wzrostu powinny odwzorowywać morfologię frontu krystalizacji, jaka istnieje w momencie nagrzewania pieca. Po procesie krystalizacji za pomocą mikroskopu optycznego i mikroskopu SEM zaobserwowano na powierzchni zarodka 6H-SiC tworzenie się pierwszych źródeł wzrostu. Źródła powstawały na rysach polerskich i były niewielkich rozmiarów (rys. 31 a). W celu zbadania dalszej fazy wzrostu przeprowadzono eksperyment w temperaturze wyższej o 100 °C i zaobserwowano pojawienie się stopni krystalizacji i powstanie spontanicznych źródeł wzrostu, które tworzyły się na defektach w postaci dyslokacji śrubowych i mikrokanalików (rys. 31 b i c).



Rys. 31. Pierwsza faza wzrostu kryształu. (a) Zarodkowanie na rysach polerskich, $T_{zarodka} = 1800\text{ °C}$; (b) pojawienie się stopni krystalizacji, $T_{zarodka} = 1900\text{ °C}$; (c) nukleacja źródeł wzrostu, $T_{zarodka} = 1900\text{ °C}$.

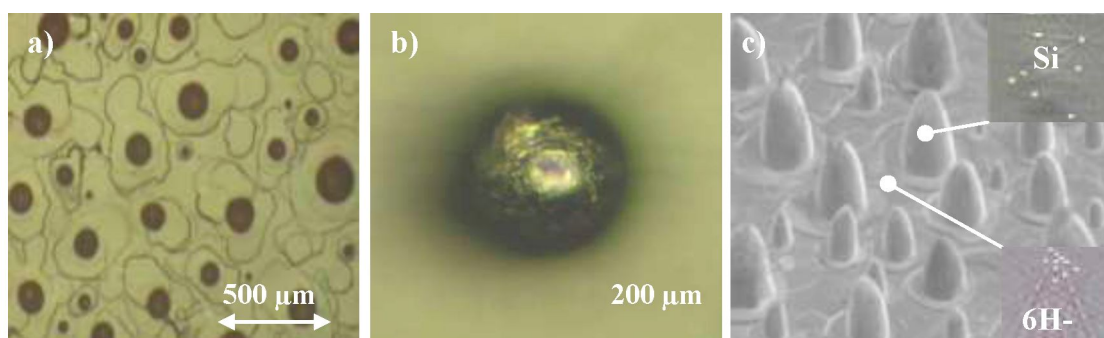
Za pomocą detektora EBSD określono rodzaj struktury powstałych stopni krystalizacji i źródeł wzrostu. Stwierdzono, że powstałe stopnie krystalizacji i źródła wzrostu były w przeważającej liczbie politypu 6H. Zaobserwowano również źródła wzrostu 3C-SiC (rys. 32 c), które najprawdopodobniej powstały podczas studzenia pieca. Polityp 3C jest nie stabilny w temperaturach powyżej 1800 °C, ale w temperaturach niższych kryształy 3C-SiC powszechnie są otrzymywane z fazy gazowej

i roztworu Si-C [109, 136]. Niestety nie zaobserwowano tworzenia się źródeł wzrostu politypu 4H.



Rys. 32. Morfologia powierzchni pierwszej fazy wzrostu kryształu. (a, b) Obraz SEM - widoczne zarodki wzrostu. (c) Pomiar EBSD, kolorem niebieskim znaczone źródło wzrostu 3C-SiC.

Zbadano również wpływ wygrzania materiału wsadowego. Do eksperymentów przedstawionych wcześniej został zastosowany wygrzany materiał wsadowy. W celu porównania w kolejnym eksperymencie został użyty świeży materiał wsadowy. Temperatura procesu była taka sama jak w poprzednim eksperymencie ($T_{zarodka} = 1900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{wsadu} = 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Po procesie wzrostu zaobserwowano liczne krople, których gęstość na powierzchni była równa $\sim 10^3 \text{ cm}^{-2}$ (rys. 33). Za pomocą pomiarów EBSD stwierdzono, że są to krople krzemu (rys. 33 c). Najprawdopodobniej powstały one w momencie studzenia, gdy temperatura powierzchni była równa $1414 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura topnienia krzemu) [137]. Podobne defekty były również obserwowane w literaturze [138]. Eksperyment ten potwierdził również zasadność wygrzewania materiału wsadowego w celu pozbycia się nadmiarowego krzemu.



Rys. 33. (a, b) Obraz z mikroskopu optycznego, widoczne krople krzemu. (c) Obraz SEM i pomiar EBSD.

4.7 Wpływ wybranych parametrów procesu na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC

W części tej omówiono wpływ temperatury procesu, ciśnienia argonu i materiału wsadowego na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC metodą PVT. W pierwszej części rozdziału zostały przedstawione opracowane symulacje w programie *Virtual Reactor* oraz otrzymane kryształy w różnych warunkach krystalizacji. W kolejnej części rozdziału przedstawiono wyniki z charakteryzacji otrzymanych kryształów i została przeprowadzona dyskusja otrzymanych wyników badań.

W celu zminimalizowania ilości potrzebnych eksperymentów z użyciem monokrystalicznych zarodków 6H-SiC, wybrano takie parametry bazowe, które stanowiły warunki odniesienia. Przedstawiały się one następująco:

- temperatura procesu: $T_{kryształu} = 2150 \text{ °C}$, $T_{wsadu} = 2250 \text{ °C}$;
- ciśnienie wewnątrz komory pieca: $p = 40 \text{ mbar}$;
- materiał wsadowy: masa = 1000 g (wygrzany, czas 50 h);
- zarodek: płaszczyzna węglowa (000-1);
- odległość pomiędzy wsadem a kryształem: $d \sim 45 \text{ mm}$;
- domieszkowanie intencjonalne: 0% N₂.

Parametry te zostały dobrane uwzględniając literaturę i dane z procesów przeprowadzonych w ramach wspomnianych eksperymentów z użyciem grafitowych płytek oraz prac badawczych projektu PBZ i projektów statutowych. W ramach tych badań wykonano ponad 400 eksperymentów krystalizacji, w których między innymi prowadzony był wzrost kryształów 4H-SiC na zarodkach 4H- i 6H-SiC. Uzyskane wyniki badań zostały zaprezentowane na konferencjach i opublikowane w periodykach o zasięgu międzynarodowym [133, 139 - 141].

Eksperymenty wzrostu kryształów przedstawione w tej pracy zostały przeprowadzone w zakresie temperatur: $T_{kryształu} = 2100 - 2200 \text{ °C}$ i $T_{wsadu} = 2200 - 2300 \text{ °C}$. Temperatury takie powszechnie są stosowane we wzroście kryształów SiC metodą PVT. W temperaturze niższej od podanego zakresu temperatur, proces sublimacji jest mało wydajny, co przyczynia się do niewielkiej szybkości wzrostu kryształów. Z kolei w temperaturach wyższych intensywnemu wypalaniu ulegają elementy grzejne oraz osłony grafitowe.

Cisnienie argonu, który był gazem obojętnym w komorze pieca zmieniane było w zakresie od 20 do 80 mbar. Argon w komorze tygla stanowi barierę dyfuzyjną dla przemieszczających się cząsteczek pary SiC. W ciśnieniu argonu niższym od podanego zakresu, transport cząsteczek pary SiC jest zbyt intensywny. Przyczynia się do wzrostu przesylenia stężeniowego pary SiC przy powierzchni wzrostu kryształu. Wówczas obserwowany jest brak stabilności morfologii powierzchni wzrostu, który prowadzi do powstawania granic niskokątowych w rosnącym kryształ. Z kolei ze wzrostem ciśnienia argonu, transport cząsteczek pary SiC staje się coraz słabszy. W konsekwencji powoduje to zmniejszenie szybkości wzrostu kryształu, więc w literaturze nie spotyka się informacji o stosowaniu ciśnienia mniejszego niż 10 mbar i większego niż 100 mbar.

Kształt oraz właściwości materiału wsadowego odpowiadają za skład oraz przepływ pary SiC, a także przepływ ciepła od dna tygla i powierzchni materiału wsadowego do powierzchni wzrostu kryształu. W pracy użyto świeży i wygrzany materiał wsadowy.

Wymiary geometryczne tygla zastosowane w tej pracy również nie były przypadkowe. Były dobrane do średnicy kryształu oraz wielkości komory pieca. Szczególnie ważnym dla procesu wzrostu kryształu jest odległość pomiędzy powierzchnią materiału wsadowego a kryształem. Ten parametr bezpośrednio wpływa na szybkość transportu pary SiC między materiałem źródłowym i kryształem. Jego zwiększenie spowalnia dyfuzję i otwiera przestrzeń dla rosnącego kryształu, ale może doprowadzić do zdominowania mechanizmu transportu pary przez konwekcję. Dodatkowo, zwiększenie tej odległości może być przyczyną większej niejednorodności przepływu ciepła przez promieniowanie pomiędzy frontem krystalizacji a jego otoczeniem i utratę kontroli nad kształtem frontu krystalizacji. Zastosowana w tej pracy odległość bazowa równa ~ 45 mm i jest ona wynikiem wypracowanego eksperymentalnie kompromisu polegającego na dążeniu do otrzymania kryształu o jak największej długości w warunkach wysokiej stabilności termicznej i mechanicznej układu wzrostu.

Domieszkowanie azotem lub cerem wpływa na geometrię stopni krystalizacji, która ma kluczowe znaczenie na wzrost kryształów o jednorodnym politypie. Geometrię stopni krystalizacji można również kontrolować przez odchylenie powierzchni wzrostu od głównej płaszczyzny krystalograficznej c (0001). W pracy przedstawiono wzrost na zarodkach odchylanych o 4° i 8° od płaszczyzny c (0001).

4.7.1 Wpływ temperatury procesu krystalizacji

Kryształy węgla krzemu powszechnie otrzymywane są w temperaturze 2100-2400 °C [113, 108]. Temperatura jest podstawowym parametrem procesu krystalizacji. Bezpośrednio wpływa na intensywność sublimacji materiału wsadowego SiC, co z kolei przekłada się na szybkość wzrostu kryształu. Wpływa także na procesy jakie zachodzą na powierzchni wzrostu kryształu. Wraz z jej wzrostem zwiększa się szybkość dyfuzji powierzchniowej i nasilają się procesy desorpcji atomów i cząsteczek z powierzchni kryształu. Pole temperatury kształtuje pole koncentracji par SiC i pole rozkładu proporcji C/Si. Odzwierciedla również kształt powierzchni wzrostu kryształu, który istotnie wpływa na stabilny wzrost kryształu i powstawanie defektów struktury. Wiele źródeł literaturowych wiąże powstawanie różnych politypów z temperaturą krystalizacji twierdząc, że wzrost politypu 4H jest bardziej uprzywilejowany w niższych temperaturach, a krystalizacja politypu 6H w temperaturach wyższych [86, 89, 90, 93].

Z obliczeń numerycznych wykonanych za pomocą programu *Virtual Rector* wynika, że w zakresie temperatur 2100 - 2300 °C kształt izoterm w komorze wzrostu nie zmienia się w istotny sposób. Ze wzrostem temperatury natomiast zdecydowanie rośnie ciśnienie parcjale pary Si, Si₂C i SiC₂. W wyższych temperaturach również jest większa wartość proporcji atomów węgla do krzemu C/Si w atmosferze wzrostu. Oznacza to, że atmosfera wzrostu wraz ze wzrostem temperatury staje się coraz bogatsza w atomy węgla. Wynika to z większego wzrostu ciśnienia parcjalego cząsteczek SiC₂ niż Si₂C, co spowodowane jest oddziaływaniem chemicznym par krzemu z grafitowym tygłem.

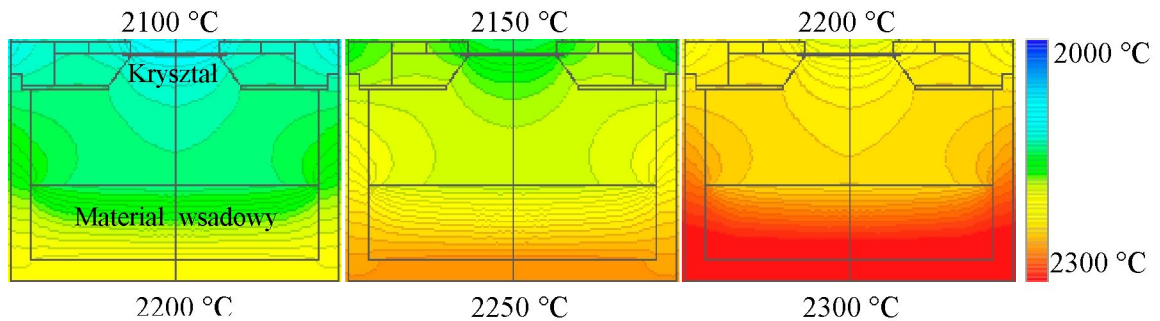
Obliczenia i doświadczalne procesy krystalizacji zostały przeprowadzone w trzech różnych temperaturach:

1. $T_{wsadu} = 2200 \text{ °C}$, $T_{kryształu} = 2100 \text{ °C}$;
2. $T_{wsadu} = 2250 \text{ °C}$, $T_{kryształu} = 2150 \text{ °C}$;
3. $T_{wsadu} = 2300 \text{ °C}$, $T_{kryształu} = 2200 \text{ °C}$.

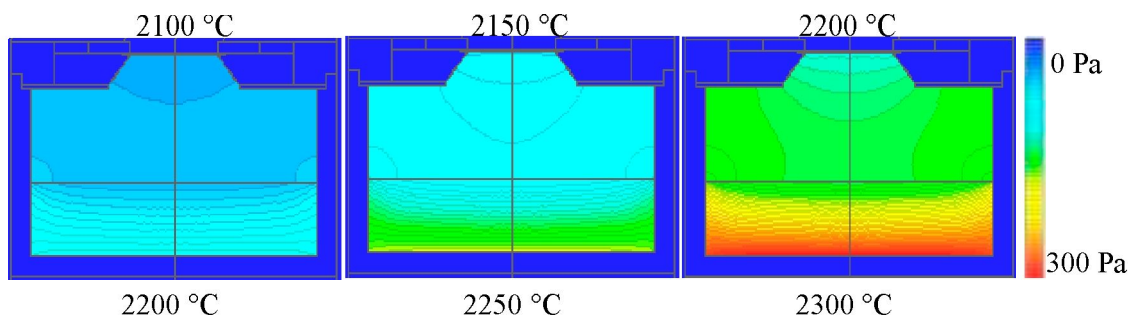
Geometria komory jak i inne parametry były stałe i przedstawiały się następująco:

- ciśnienie wewnątrz pieca, $p = 40 \text{ mbar}$;
- masa wsadu, $m = 1000 \text{ g}$;
- odległość pomiędzy wsadem a kryształem, $d \sim 45 \text{ mm}$.

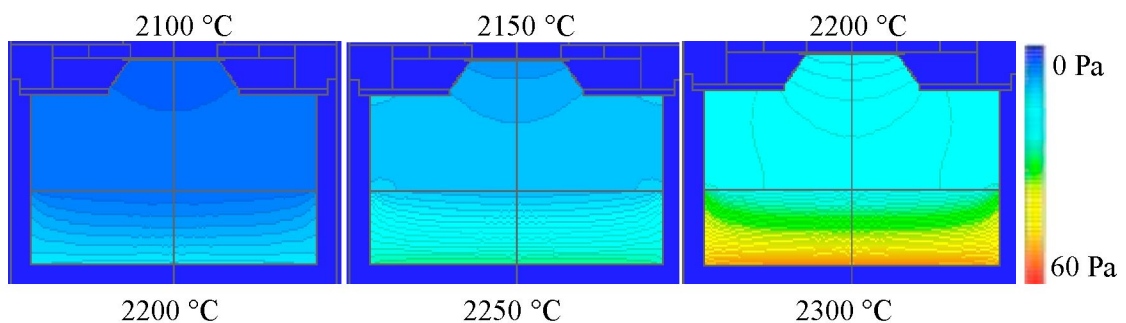
Opracowane symulacje dla trzech różnych temperatur zostały przedstawione na rysunkach 34 - 38.



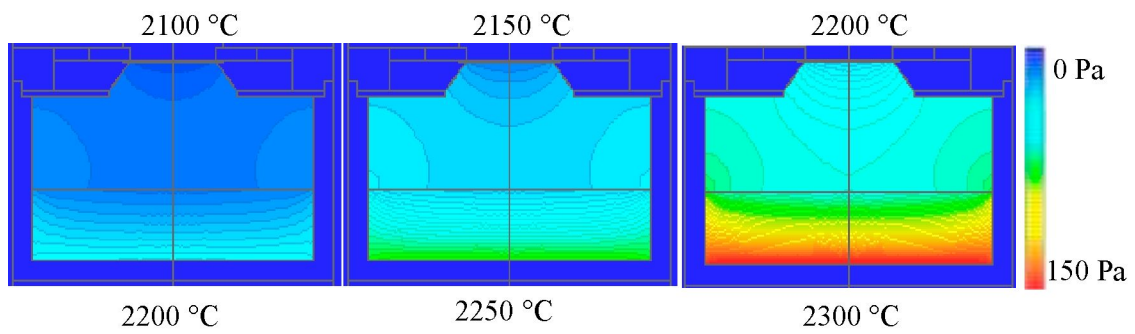
Rys. 34. Rozkład pola temperatury w komorze wzrostu.



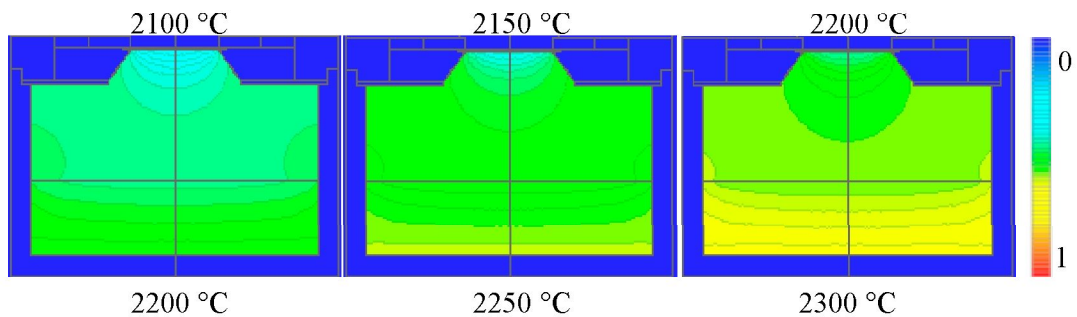
Rys. 35. Rozkład pola ciśnienia parcyjnego par Si w komorze wzrostu.



Rys. 36. Rozkład pola ciśnienia parcyjnego par Si_2C w komorze wzrostu.

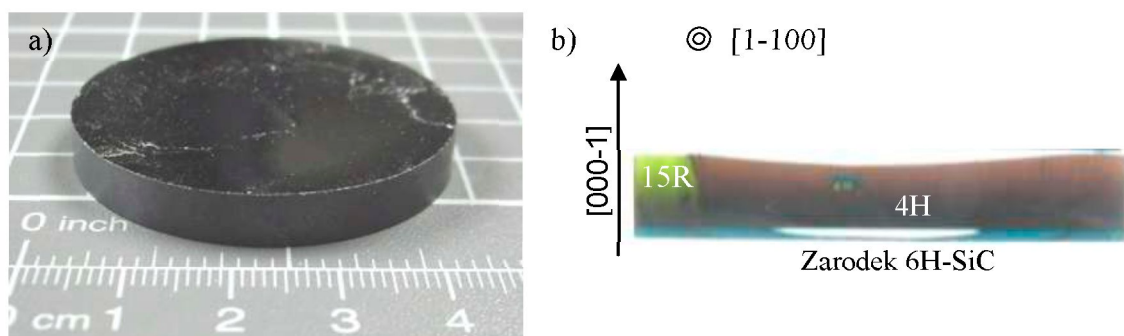


Rys. 37. Rozkład pola ciśnienia par SiC_2 w komorze wzrostu.

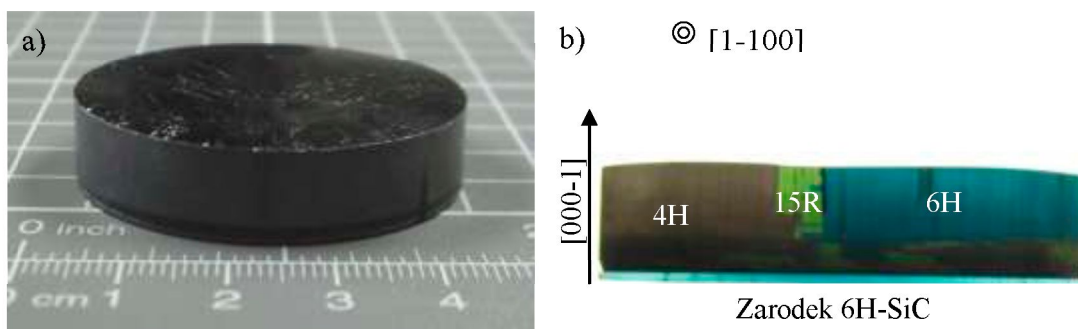


Rys. 38. Rozkład pola proporcji C/Si w komorze wzrostu.

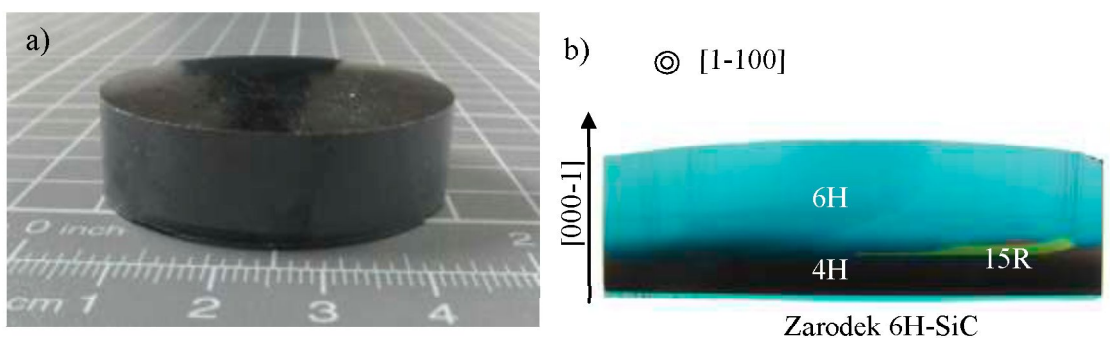
Na rysunkach 39 - 41 przedstawiono zdjęcia otrzymanych kryształów SiC na zarodkach 6H-SiC (000-1) w trzech różnych temperaturach. Z kryształów zostały wycięte przekroje w płaszczyźnie m (1-100), co umożliwiło obserwację zmiany politypu z 6H na 4H i tworzenia się innych wtrąceń politypowych.



Rys. 39. (a) Kryształ otrzymany w temperaturze: $T_{\text{wsadu}} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{kryształu}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$.
(b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

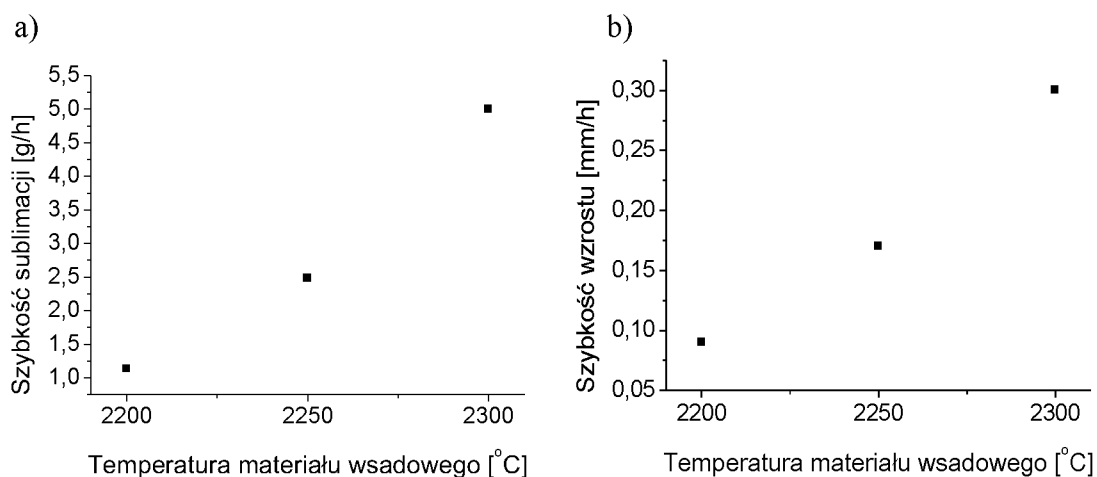


Rys. 40. (a) Kryształ otrzymany w temperaturze: $T_{wsadu} = 2250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{kryształu} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).



Rys. 41. (a) Kryształ otrzymany w temperaturze: $T_{wsadu} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{kryształu} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

Zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem temperatury rosła szybkość sublimacji materiału wsadowego i szybkość krystalizacji (rys. 42). Szybkość sublimacji została określona poprzez zmianę masy materiału wsadowego SiC przed i po procesie krystalizacji, natomiast szybkość krystalizacji została wyznaczona z pomiaru grubości otrzymanych kryształów.



Rys. 42. (a) Szybkość sublimacji materiału wsadowego i (b) wzrostu kryształu w trzech temperaturach: 2200 °C, 2250 °C, 2300 °C. Temperatura mierzona była na dnie grzejnika, w którym znajdował się tygiel z materiałem wsadowym.

W płytkach wyciętych z otrzymanych kryształów w płaszczyźnie m (1-100), obserwowano obszary o trzech różnych kolorach. W celu określenia rodzaju politypu, z tych obszarów zostały wycięte próbki, które zostały poddane rentgenowskiej analizie fazowej XRD. Zgodnie z przewidywaniami kolor zielony odpowiadał politypowi 6H, kolor brązowy politypowi 4H, a kolor żółty politypowi 15R. Zabarwienie kryształów pochodziło od domieszki azotu, która nie była dodana intencjonalnie, lecz najprawdopodobniej pochodziła z materiału wsadowego. Wyniki pomiarów XRD zostały przedstawione w rozdziale 4.7.4.

W przekroju, który został wycięty w płaszczyźnie m z kryształu, który był otrzymany w najniższej temperaturze, tj. $T_{wsadu} = 2200$ °C, $T_{kryształu} = 2100$ °C, zmiana politypu 6H→4H wystąpiła prawie na całej powierzchni. Jedynie na krawędzi kryształu pojawiło się wtrącenie politypu 15R. Zmiana politypu 6H→4H miała również miejsce w kryształach otrzymanych w temperaturach wyższych o 50 °C i 100 °C. Jednak po kilkudziesięciu godzinach procesu krystalizacji w obu kryształach ponownie wystąpiła zmiana politypu, ale w kierunku przeciwnym, tj. 4H→6H. W kryształe rosnącym w temperaturze $T_{wsadu} = 2250$ °C, $T_{kryształu} = 2150$ °C zmiana politypu 4H→6H miała miejsce na połowie kryształu, a w kryształe rosnącym w najwyższej temperaturze na całej powierzchni wzrostu. Kryształ otrzymany w najwyższej temperaturze, w przeciwieństwie do kryształu otrzymanego w najniższej temperaturze, miał wypukły front krystalizacji.

4.7.2 Wpływ ciśnienia argonu w komorze wzrostu

Drugim niezwykle istotnym parametrem procesu wzrostu kryształów SiC metodą PVT jest ciśnienie gazu obojętnego wypełniającego komorę wzrostu, w której rośnie kryształ [86]. Wraz ze wzrostem ciśnienia spada intensywność sublimacji i utrudniony jest transport par SiC od materiału wsadowego do frontu krystalizacji kryształu.

Z obliczeń numerycznych wynika, że wzrost ciśnienia gazu obojętnego, tj. argonu w komorze wzrostu, powoduje zmniejszenie udziału procentowego cząsteczek Si, Si₂C, SiC₂ w stosunku do argonu. Ponadto, wskutek zmniejszenia średniej drogi swobodnej transport cząsteczek Si, Si₂C, SiC₂ od materiału wsadowego do powierzchni rosnącego kryształu jest utrudniony. Przyczynia się to z kolei do zmniejszenia przesylenia stężeniowego pary SiC przy powierzchni wzrostu kryształu, więc ze wzrostem ciśnienia argonu szybkość krystalizacji powinna maleć.

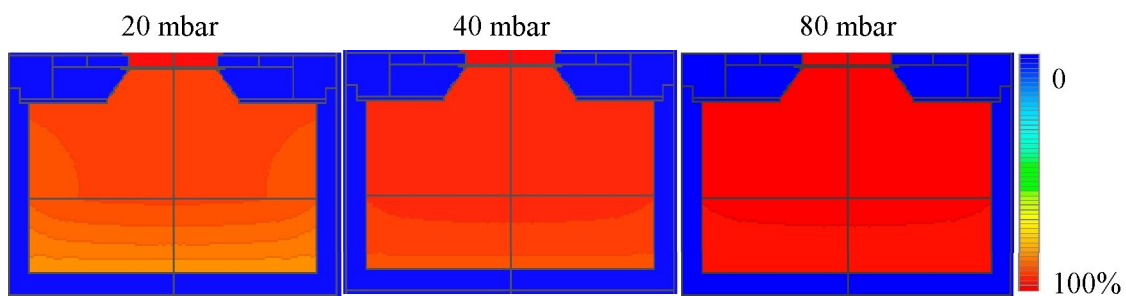
Nie zaobserwowano natomiast wpływu ciśnienia argonu na proporcję C/Si w komorze wzrostu. Obliczenia numeryczne oraz doświadczalne procesy krystalizacji zostały przeprowadzone w trzech różnych ciśnieniach argonu:

1. $p = 20$ mbar;
2. $p = 40$ mbar;
3. $p = 80$ mbar.

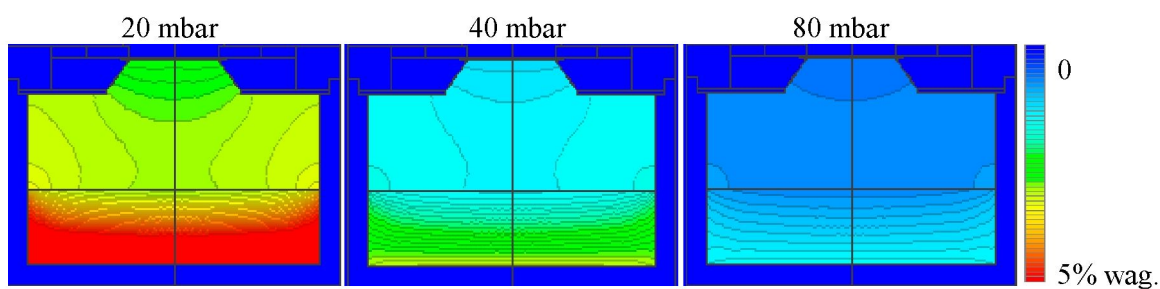
Geometria komory jak i inne parametry były stałe. Przedstawiały się następująco:

- temperatura procesu: $T_{wsadu} = 2250$ °C, $T_{kryształu} = 2150$ °C;
- masa wsadu: $m = 1000$ g;
- odległość pomiędzy wsadem a kryształem: $d \sim 45$ mm;
- domieszkowanie intencjonalne: 0% N₂.

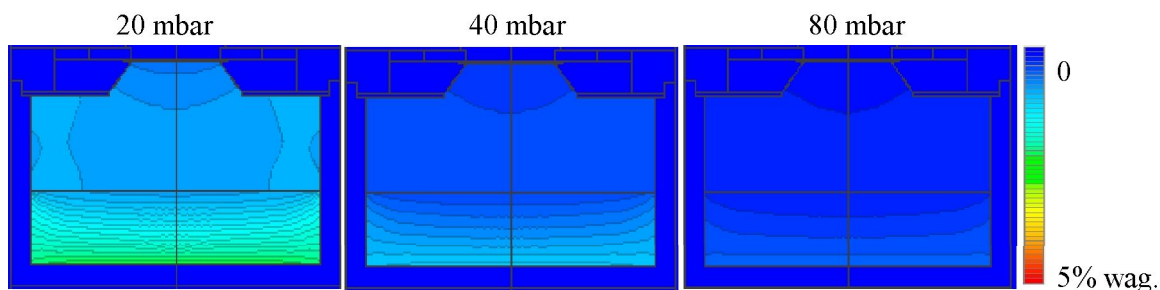
Opracowane symulacje dla trzech różnych ciśnień argonu zostały przedstawione na rysunkach 43 - 47.



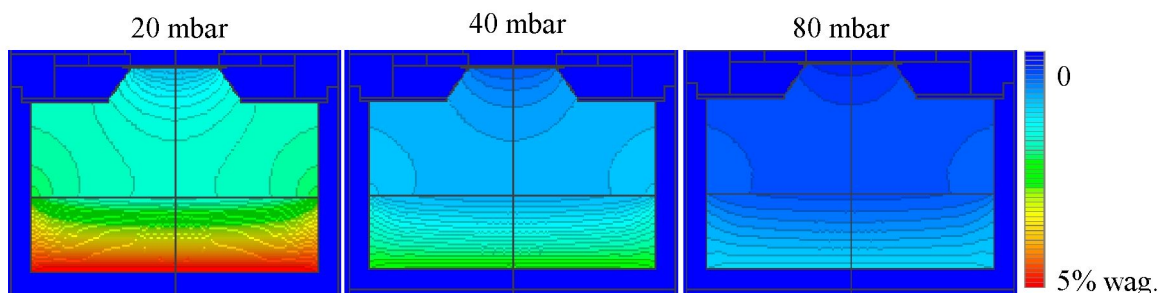
Rys. 43. Rozkład pola koncentracji argonu w tyglu o różnym ciśnieniu argonu.



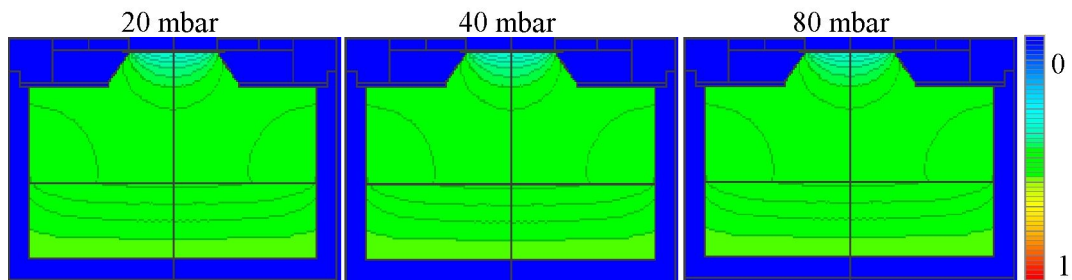
Rys. 44. Rozkład pola koncentracji Si w tyglu o różnym ciśnieniu argonu.



Rys. 45. Rozkład pola koncentracji Si_2C w tyglu o różnym ciśnieniu argonu.

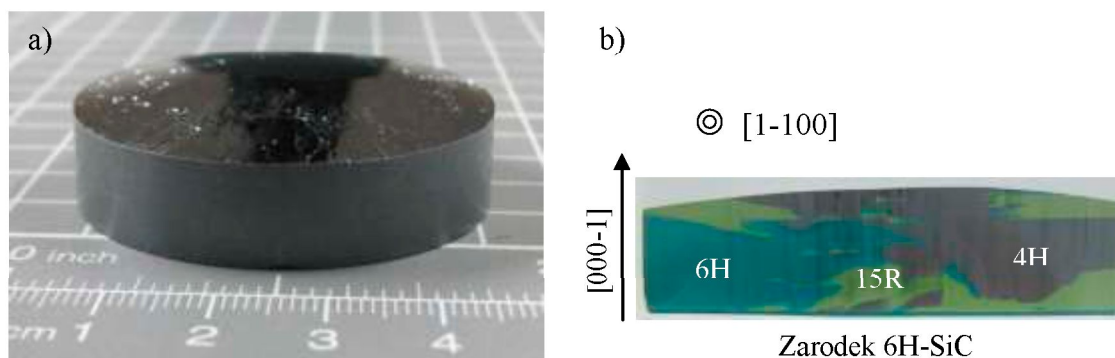


Rys. 46. Rozkład pola koncentracji SiC_2 w tyglu o różnym ciśnieniu argonu.

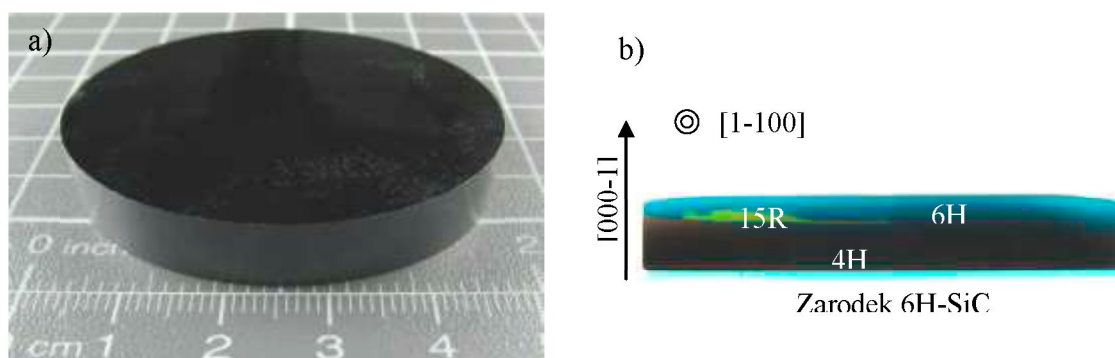


Rys. 47. Rozkład pola proporcji C/Si w tyglu o różnym ciśnieniu argonu.

Na rysunku 48 i 49 przedstawiono zdjęcia otrzymanych kryształów SiC i przekrojów wyciętych w płaszczyźnie m (1-100). Kryształy otrzymane były na zarodkach 6H-SiC (000-1) w ciśnieniu 20 mbar i 80 mbar. Kryształ otrzymany w ciśnieniu 40 mbar został przedstawiony w poprzednim podrozdziale 4.7.1.

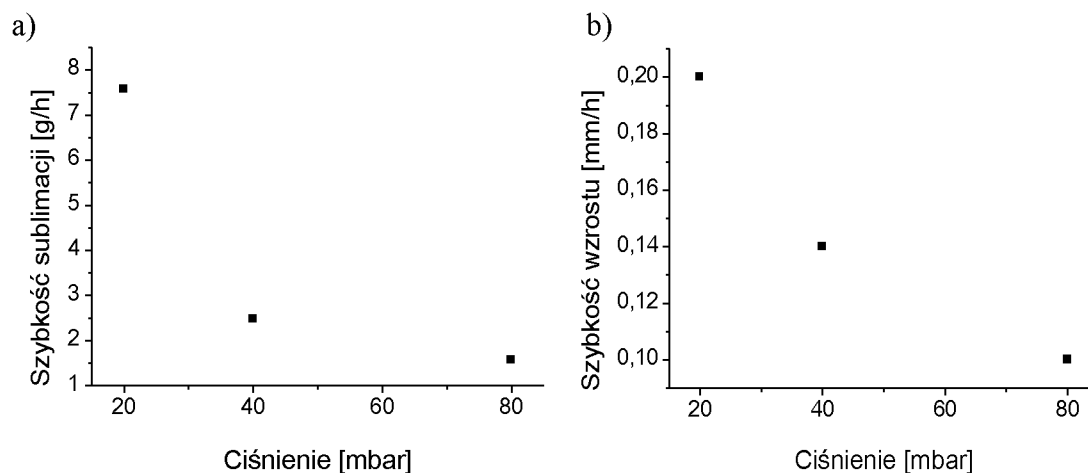


Rys. 48. (a) Kryształ otrzymany w ciśnieniu $p = 20$ mbar. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).



Rys. 49. (a) Kryształ otrzymany w ciśnieniu $p = 80$ mbar. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

Ze wzrostem ciśnienia gazu obojętnego, który wypełniał komorę wzrostu, zgodnie z przewidywaniami zaobserwowano zmniejszenie szybkości sublimacji materiału wsadowego i wzrostu kryształów (rys. 50).



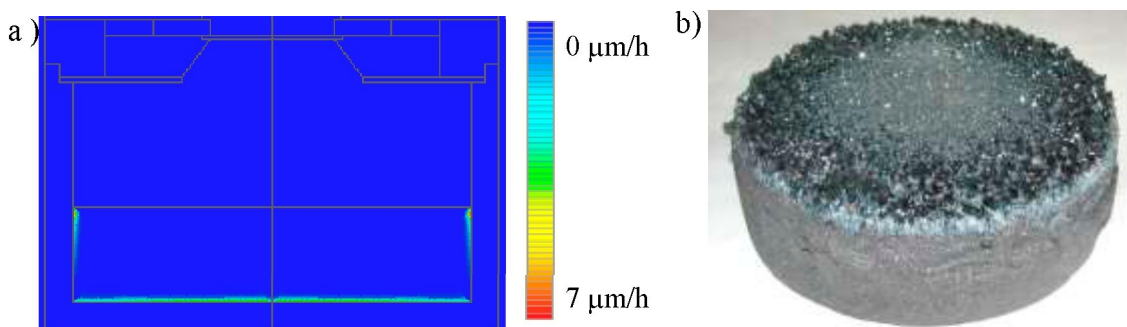
Rys. 50. (a) Szybkość sublimacji materiału wsadowego i (b) wzrostu kryształu w trzech ciśnieniach argonu: 20 mbar, 40 mbar i 80 mbar.

Zmianę politypu 6H \rightarrow 4H podczas wzrostu kryształów obserwowano w trzech kryształach otrzymanych w różnym ciśnieniu argonu. W kryształ otrzymanym w najwyższym ciśnieniu w pierwszej fazie wystąpiła pełna zmiana politypu z 6H na 4H, ale w dalszym wzroście polityp zmienił się z 4H na 6H. Zaobserwowano również niewielkie wtrącenie politypu 15R, które było zlokalizowane pomiędzy politypem 4H, a politypem 6H. W kryształ otrzymanym w najniższym ciśnieniu obserwowano częstą zmianę politypu 6H \leftrightarrow 4H i tworzenie się licznych wtrąceń politypu 15R. Kryształ otrzymany w najwyższym ciśnieniu argonu, tj. 80 mbar, rósł z ponad dwukrotnie mniejszą szybkością (0,09 mm/h), niż kryształ otrzymany w najniższym ciśnieniu, tj. 20 mbar (0,2 mm/h). Powierzchnia wzrostu kryształu otrzymanego w ciśnieniu 80 mbar była gładka, natomiast kryształ otrzymany w ciśnieniu 20 mbar charakteryzował się rozwiniętą powierzchnią wzrostu, na której obserwowano liczne granice niskokątowe i różne formy krystaliczne.

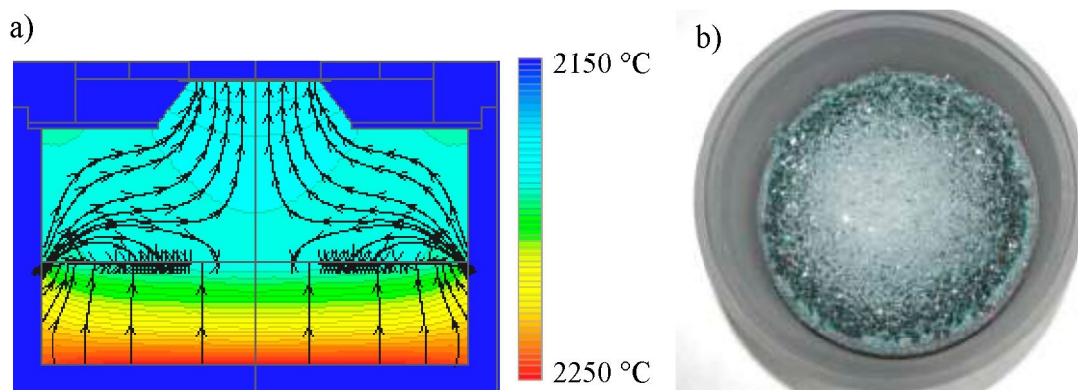
4.7.3 Wpływ materiału wsadowego

Kolejnym bardzo istotnym parametrem w procesie monokryształizacji SiC metodą PVT jest kształt i właściwości materiału wsadowego, tj. ilość, granulacja, porowatość oraz jego przepuszczalność. Wymagane jest, by charakteryzował się wysoką czystością chemiczną, a większość ziaren granulatu SiC była tego samego politypu. Cechy te kształtują proces sublimacji oraz przepływ ciepła i masy. Odpowiednio dobierając materiał wsadowy można w niewielki sposób kontrolować proporcję atomów C/Si w parze wzrostu. Przepuszczalność materiału wsadowego i jego geometria, położenie w tyglu oraz kształt komory wzrostu wpływa na przepływ masy od strefy sublimacji do strefy krystalizacji. Pomiędzy powierzchnią materiału wsadowego a frontem krystalizacji występuje bezpośrednia wymiana ciepła przez promieniowanie. Powierzchnia materiału wsadowego istotnie wpływa na temperaturę i kształt frontu krystalizacji rosnącego kryształu [142]. Pożądane jest, by kształt oraz porowatość materiału nie zmieniała się w istotny sposób podczas trwania procesu krystalizacji. Ewolucja materiału wsadowego w literaturze wymieniana jest, jako jedna z przyczyn niestabilności politypowej podczas wzrostu kryształów [38].

Zgodnie z obliczeniami numerycznymi i wynikami eksperymentalnymi proces intensywnej sublimacji występuje jedynie na dolnej i bocznej powierzchni materiału wsadowego, tj. na dnie tygla i przy jego bocznej ścianie (rys. 51). Przepływ masy od materiału wsadowego do kryształu jest najintensywniejszy w obszarze ścianek grafitowego tygla. Zgodnie z symulacją przedstawioną na rysunku 52 na powierzchni górnej materiału wsadowego przebiegał proces rekryształizacji, który był najintensywniejszy przy jego krawędzi, a w części centralnej wzrost ziaren był najslabszy (rys. 52 b).



Rys. 51. Sublimacja materiału wsadowego SiC w tyglu. (a) Symulacja *Virtual Reactor*, (b) materiał wsadowy po wyjęciu z tygla - widoczna grafityzacja na bocznej powierzchni.

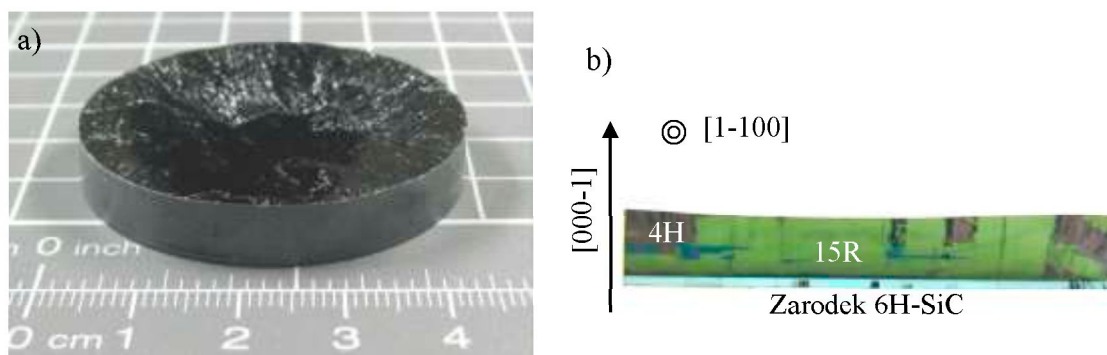


Rys. 52. (a) Przepływ masy w tyglu. Kierunek przepływu zaznaczono strzałkami.
(b) Materiał wsadowy w tyglu grafitowym po procesie krystalizacji.

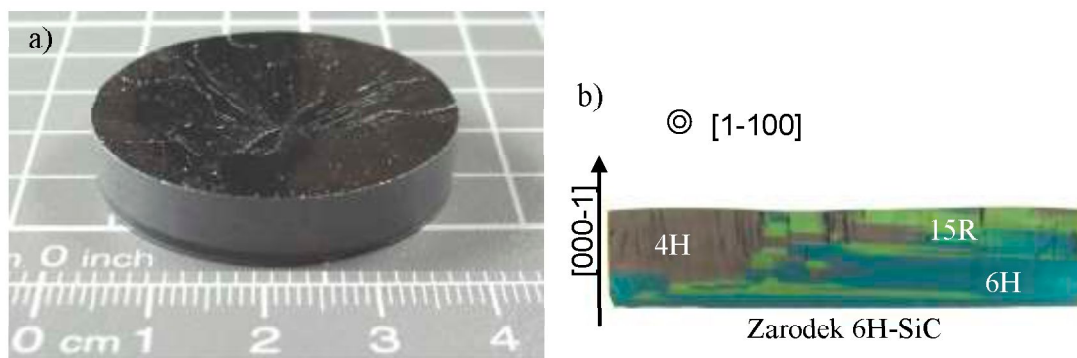
W ramach wykonanych eksperymentów zbadano wpływ ilości oraz stopnia rekrystalizacji materiału wsadowego na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC. Przeprowadzono eksperymenty, w których użyty był świeży materiał wsadowy, wygrzany materiał wsadowy oraz świeży materiał wzbogacony o domieszkę czystego krzemu (3% wag.). Geometria komory, jak i inne parametry były stałe i przedstawiały się następująco:

- ciśnienie procesu: $p = 40$ mbar;
- domieszkowanie intencjonalne: 0% N₂;
- odległość pomiędzy wsadem a kryształem: $d \sim 45$ mm.

Stosując świeży materiał (1000 g) wykonano dwa procesy wzrostu w temperaturze: $T_{kryształu} = 2100$ °C i $T_{wsadu} = 2200$ °C oraz w temperaturze wyższej o 50 °C (rys. 53, 54).



Rys. 53. (a) Kryształ otrzymany ze świeżego materiału wsadowego w temperaturach: $T_{wsadu} = 2200$ °C, $T_{kryształu} = 2100$ °C. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).



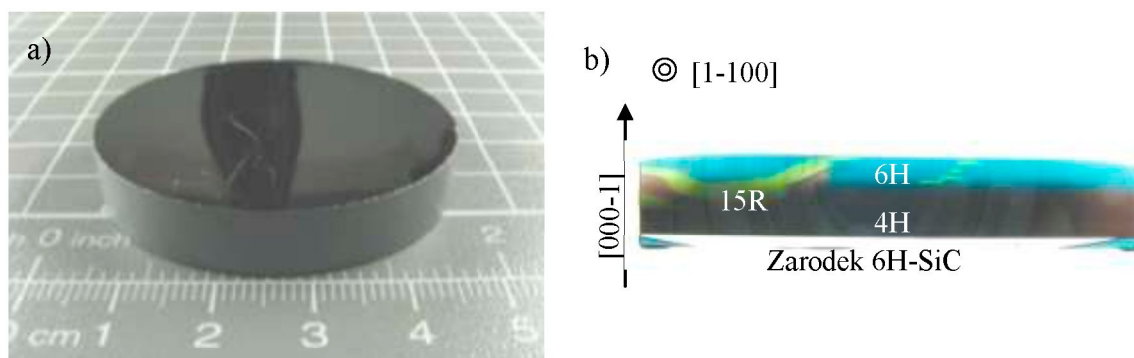
Rys. 54. Kryształ otrzymany ze świeżego materiału wsadowego w temperaturach: $T_{wsadu} = 2250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{kryształu} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

W kryształach otrzymanych ze świeżego materiału wsadowego, wzrost politypu 4H nie wystąpił w pierwszej fazie krystalizacji. W kryształach, który wzrastał w temperaturze $T_{wsadu} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T_{kryształu} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$, wzrost politypu 4H obserwowany był jedynie lokalnie, na niewielkich obszarach. W pierwszej fazie wzrostu na całej powierzchni frontu krystalizacji wystąpiła zmiana politypu z 6H→15R. Polityp 15R obecny w kryształach 4H-SiC lub 6H-SiC jako wtrącenie jest niepożądany i często jest przyczyną tworzenia się defektów w postaci mikrokanalików [143-147], lecz jako jednorodny politypowo kryształ 15R-SiC jest unikatowym i bardzo atrakcyjnym materiałem do zastosowań w elektronice [148]. W drugim kryształach otrzymanym w temperaturze wyższej o $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, wzrost politypu 4H również występował jedynie lokalnie, dominował wzrost politypu 6H oraz 15R. Podobnie, jak w eksperymentach opisanych w podrozdziale 4.7.1, kryształ, który wzrastał w wyższej temperaturze rósł z większą szybkością ($\sim 0,15\text{ mm/h}$). Natomiast kryształ, który rósł z mniejszą szybkością ($\sim 0,10\text{ mm/h}$) i jego grubość nie przekraczała 6 mm charakteryzował się wklęsłym frontem krystalizacji. Na powierzchni wzrostu obu kryształów obserwowano granice niskokątowe i politypowe.

W celu uzyskania atmosfery wzrostu bogatszej w atomy węgla użyto materiału wsadowego, który był wygrzewany przez 200 godzin. Masa materiału wsadowego podczas wygrzewania wskutek sublimacji zmniejszyła się z 1000 g do 600 g.

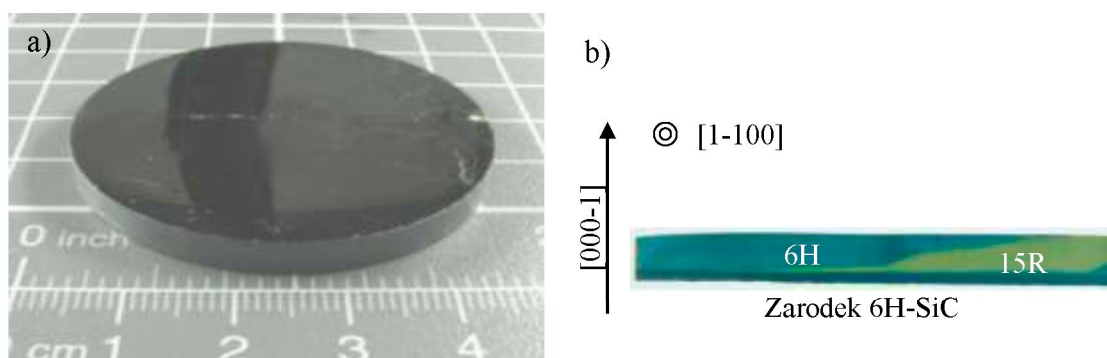
W pierwszej fazie wzrostu zaobserwowano wzrost politypu 4H na całej powierzchni zarodka 6H-SiC (rys. 55). Po około 30 h procesu krystalizacji wystąpiła jednak zmiana politypu z 4H na 6H. Otrzymany kryształ charakteryzował się większą gładkością powierzchni wzrostu, na której nie obserwowano licznych granic

niskokątowych, jak to miało miejsce w eksperymentach, w których został użyty świeży materiał wsadowy.



Rys. 55. (a) Kryształ otrzymany z wygrzanego materiału wsadowego w temperaturach: $T_{wsadu} = 2250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{kryształu} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie $m(1-100)$.

W celu umożliwienia swobodnego przepływu pary krzemu i zmniejszenia jej ciśnienia parcjalego wykonano drugi eksperyment, w którym wygrzany materiał wsadowy został umieszczony w otwartym układzie tygla. W tyglu tym, w jego bocznej ścianie znajdowały się trzy otwory o średnicy $\text{Ø} 3\text{ mm}$. Otwory zlokalizowane były 15 mm nad powierzchnią materiału wsadowego i zostały rozmieszczone co 120° na obwodzie tygla. W kryształ otrzymanym w ten sposób nie zaobserwowano wzrostu politypu 4H (rys. 56).

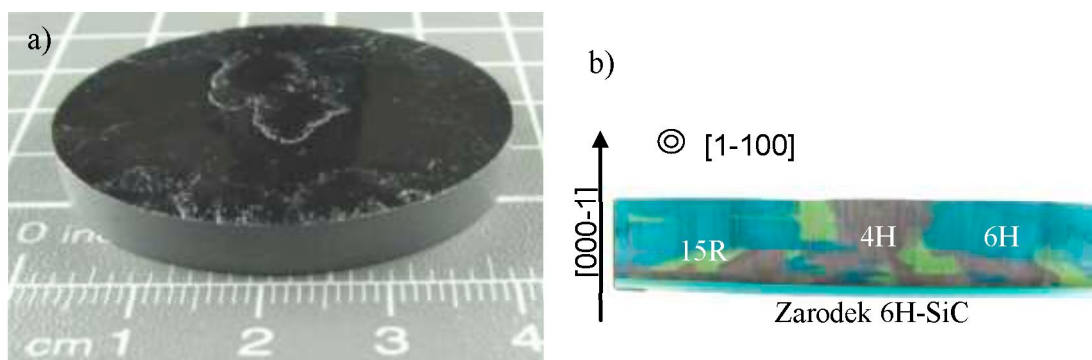


Rys. 56. (a) Kryształ otrzymany z wygrzanego materiału wsadowego, który był umieszczony w otwartym układzie tygla ($T_{wsadu} = 2250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{kryształu} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$). (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie $m(1-100)$.

Szybkość wzrostu kryształu była znikoma ($0,06\text{ mm/h}$), więc można przypuszczać, że było również niewielkie przesycenie pary SiC w komorze wzrostu,

które sprzyja wzrostowi kryształów 6H-SiC [129, 130]. W kryształach zaobserwowano jedno wtrącenie politypu 15R-SiC o rozmiarze około 30% objętości kryształu.

W kolejnym eksperymencie dla porównania wpływu C/Si na wzrost politypu 4H, świeży materiał wsadowy wzbogacono o domieszkę czystego krzemu, który został dodany do świeżego materiału w ilości 3% wagowych. W otrzymanym kryształach wystąpił wzrost trzech politypów: 6H, 4H i 15R (rys. 57). Wzrost kryształu był niestabilny i objawiał się częstymi zmianami politypowymi.



Rys. 57. (a) Kryształ otrzymany ze świeżego materiału wsadowego z domieszką krzemu (3% wag.) w temperaturach: $T_{wsadu} = 2250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{kryształu} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

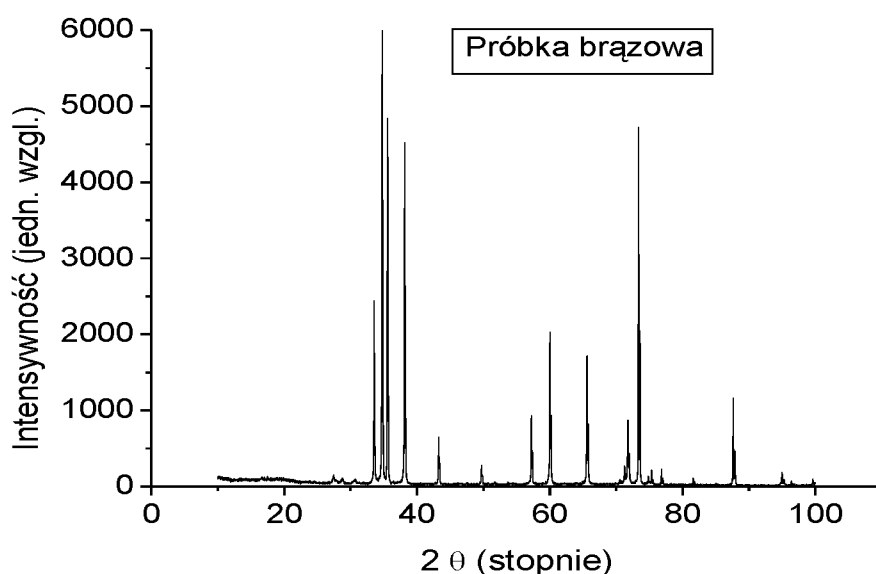
Podczas planowania eksperymentów, które miały na celu zbadanie wpływu materiału wsadowego na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC, spodziewano się, że wzrost politypu 4H chętniej wystąpi, gdy zostanie użyty wygrzany materiał wsadowy. Z kolei stosując świeży materiał z domieszką krzemu przypuszczano, że nie wystąpi wzrost politypu 4H. Wyniki eksperymentów pokazały jednak, że zjawisko tworzenia się różnych politypów jest złożone i wpływa na nie wiele czynników. Spełnienie jednego z nich, atmosfery bogatszej w węgiel, jest niewystarczające. Ponadto, jak wspomniano, bardzo trudno jest kontrolować proporcję C/Si w metodzie PVT. Warto zauważyć, że w trzech przeprowadzonych eksperymentach, w których użyty był świeży materiał wsadowy, w ani jednym kryształach nie wystąpiła kontrolowana zmiana politypu z 6H na 4H. Polityp 4H pojawiał się jedynie, tylko jako wtrącenia politypowe. Natomiast w eksperymencie, w którym użyto wygrzanego materiału wsadowego zmiana politypu z 6H na 4H wystąpiła na całej powierzchni w pierwszej fazie wzrostu (rys. 55). Niestety po około 30 godzinach wzrostu ponownie wystąpiła zmiana politypu, ale już w kierunku przeciwnym, tj. z 4H na 6H. Przyczyną wtórnej zmiany politypu 4H→6H mogło być: wysycenie się domieszki azotu, która znajdowała się w materiale wsadowym, wzrost

temperatury na powierzchni kryształu, jak również zmiana składu atmosfery wzrostu wskutek wysycenia źródła materiału. Wzrost kryształów SiC z materiału wsadowego, który był wstępnie wygrzany był stabilniejszy. Powierzchnia otrzymanych kryształów charakteryzowała się większą gładkością i nie obserwowano na niej granic niskokątowych.

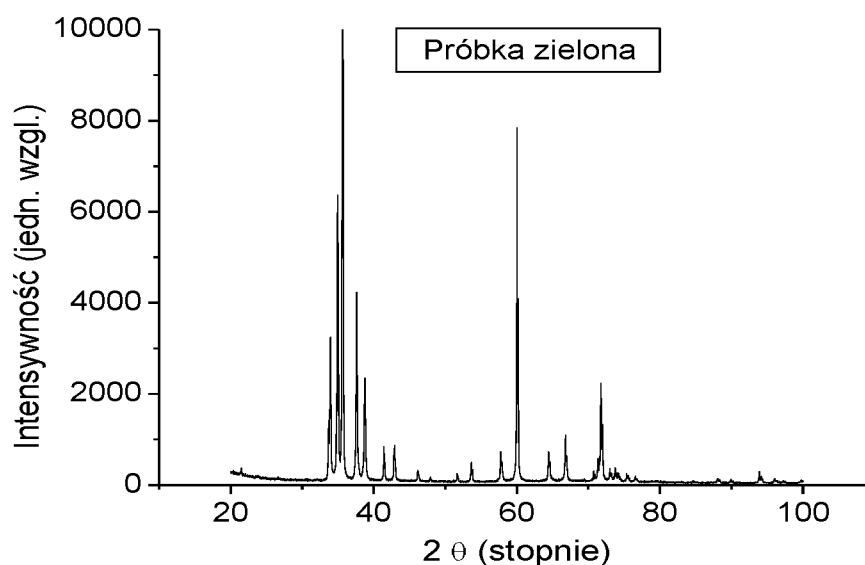
4.7.4 Charakteryzacja otrzymanych kryształów

Badaniom poddane zostały płytki wycięte w płaszczyźnie $m(1-100)$ i płaszczyźnie $c(0001)$ oraz powierzchnie wzrostu otrzymanych kryształów. W płytkach wyciętych w płaszczyźnie $m(1-100)$ odzwierciedlających wzrost kryształów obserwowano zmianę politypu z 6H (kolor zielony) na 4H (kolor brązowy) i wtrącenia politypu 15R (kolor żółty). Z kolei w płytkach wyciętych w płaszczyźnie $c(0001)$ badano gęstość defektów w postaci mikrokanalików i dyslokacji. Z płytek również wycięto próbki do badań rentgenowskich.

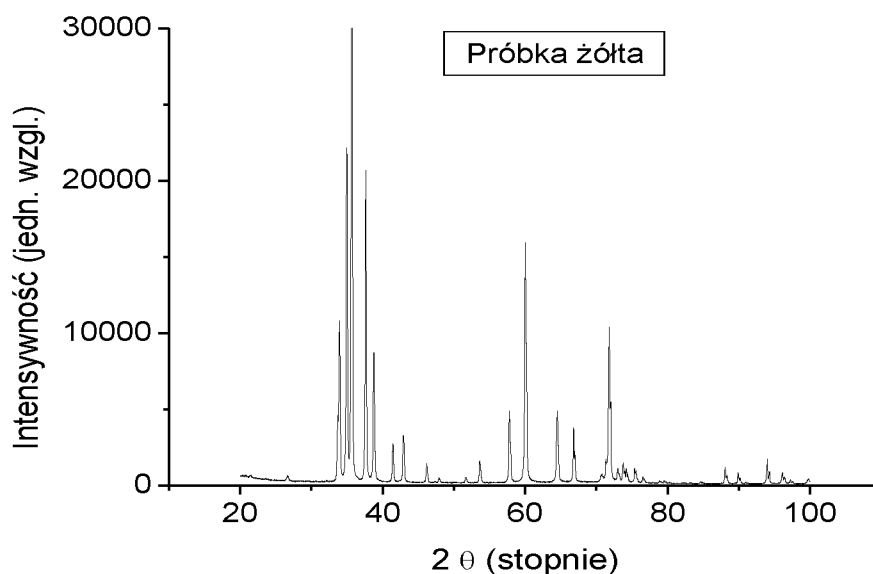
Z obszarów o różnym kolorze wycięto próbki o rozmiarze $5 \times 5 \times 1$ mm, które następnie zostały rozdrobnione za pomocą moździerza na proszek w celu wykonania rentgenowskiej analizy fazowej. Uzyskane dyfraktogramy potwierdziły dopasowanie kolorów do poszczególnych politypów. Linie widmowe odpowiadają wzorcom struktury 6H-SiC w 99% dla próbki zielonej, 4H-SiC w 99% dla próbki brązowej oraz 15R-SiC w 98% dla próbki żółtej. Otrzymane dyfraktogramy zostały przedstawione na rysunkach 58 - 60.



Rys. 58. Dyfraktogram dla próbki brązowej - struktura 4H-SiC.

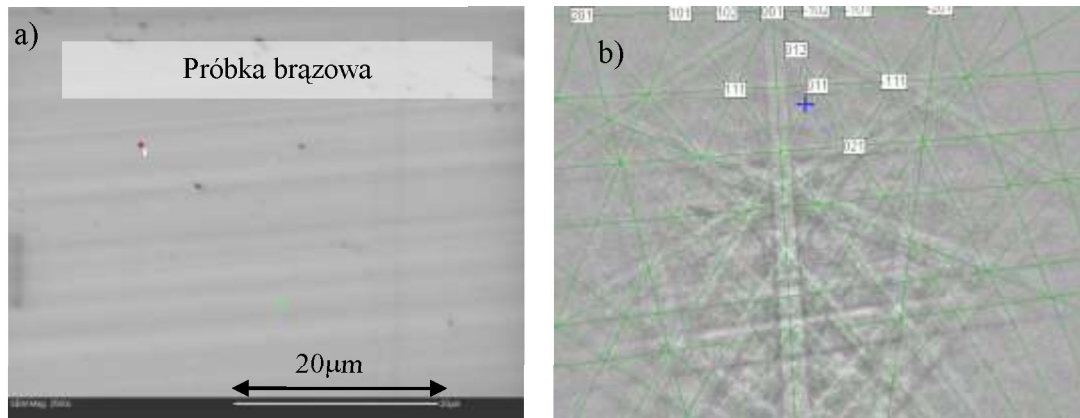


Rys. 59. Dyfraktogram dla próbki zielonej - struktura 6H-SiC.

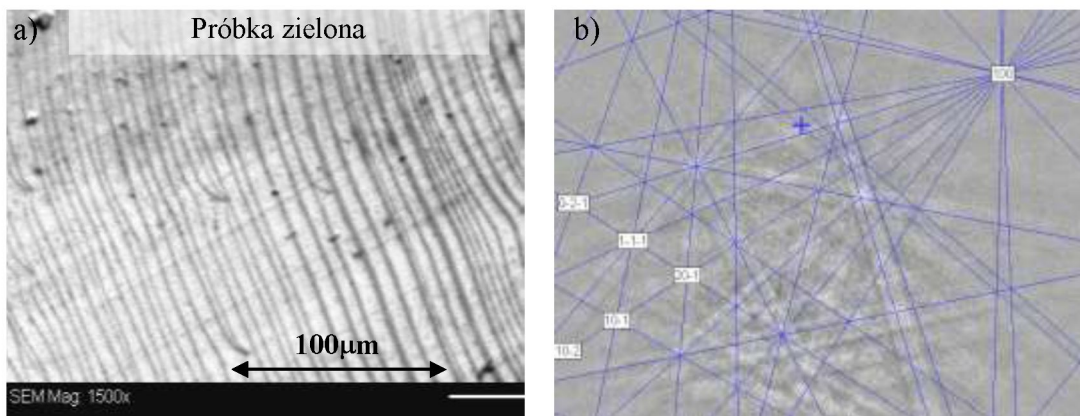


Rys. 60. Dyfraktogram dla próbki żółtej - struktura 15R-SiC.

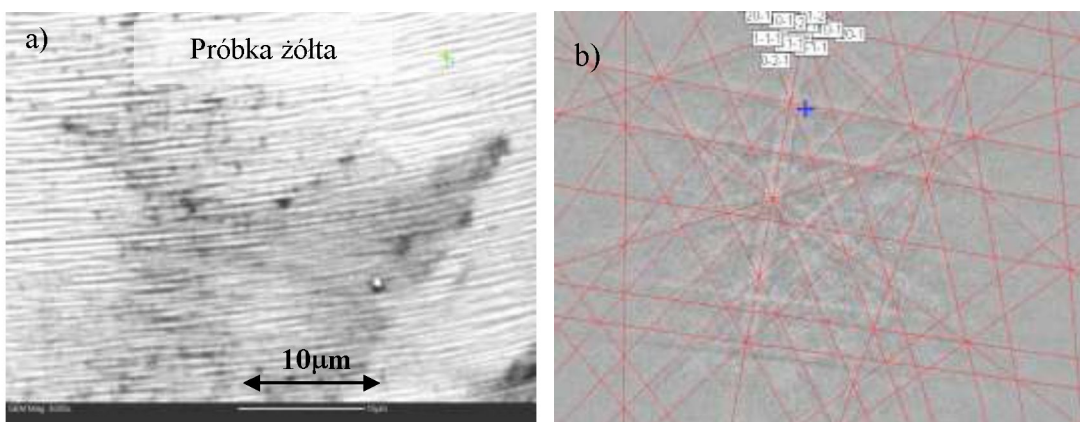
Rodzaj politypu został również określony za pomocą metody EBSD. Technika ta znajduje zastosowanie do badania struktury powierzchni wzrostu. Badane były powierzchnie o różnej morfologii wzrostu i obszary w sąsiedztwie granic politypowych. Na rysunkach 61 - 64 przedstawiono uzyskane obrazy SEM z powierzchni wzrostu kryształów i mapy EBSD złożone z linii Kikuchi.



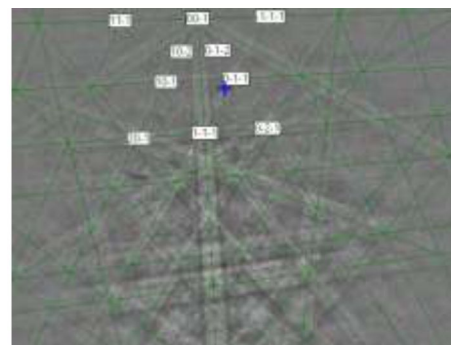
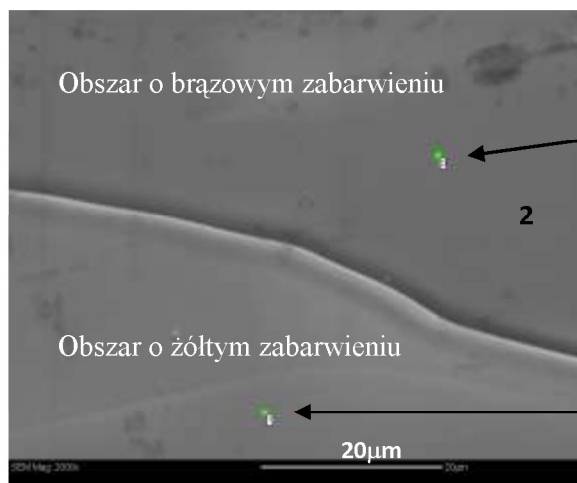
Rys. 61. (a) Obraz SEM analizowanej powierzchni. (b) Linie Kikuchi odpowiadające strukturze 4H (błąd pomiaru = $0,366^\circ$); orientacja: $(177.1, 8.7, 6.5)^\circ$; grupy symetrii: 9, 6/mmm; wielkość komórki: 3.07, 3.07, 10.05 Å; kąty komórki: $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$.



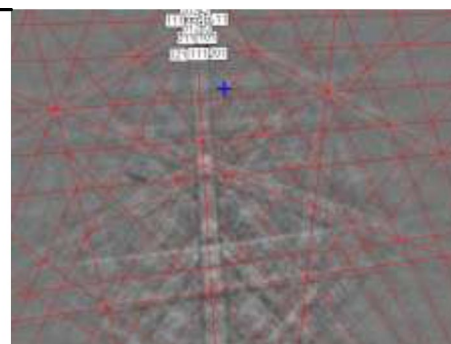
Rys. 62. (a) Obraz SEM analizowanej powierzchni - widoczne stopnie krystalizacji. (b) Linie Kikuchi odpowiadające strukturze 6H (błąd pomiaru = $0,5^\circ$); orientacja: $(141.8, 110.2, 30.3)^\circ$; grupy symetrii: 9, 6/mmm; wielkość komórki: 3.08, 3.08, 15.12 Å; kąty komórki $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$.



Rys. 63. (a) Obraz SEM analizowanej powierzchni. (b) Linie Kikuchi odpowiadające strukturze 15R (błąd pomiaru = $0,291^\circ$); orientacja: $(152.8, 177.9, 10.6)$; grupa symetrii: 3m; wielkość komórki: 3.08, 3.08, 37.82 Å; kąty komórki $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$.



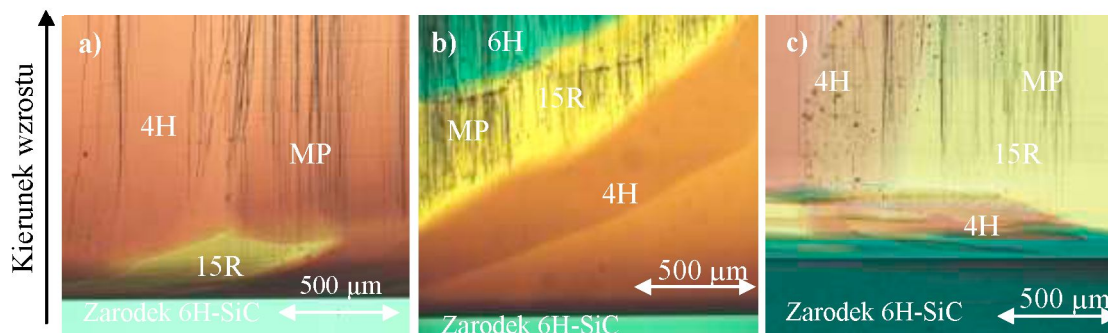
Linie Kikuchi dla politypu 4H (błąd pomiaru = 0,485°); orientacja: (105.9, 172.6, 11.2)°; grupa symetrii: 9, 6/mmm; wielkość komórki – 3.07, 3.07, 10.05 Å; kąty komórki: 90°, 90°, 120°.



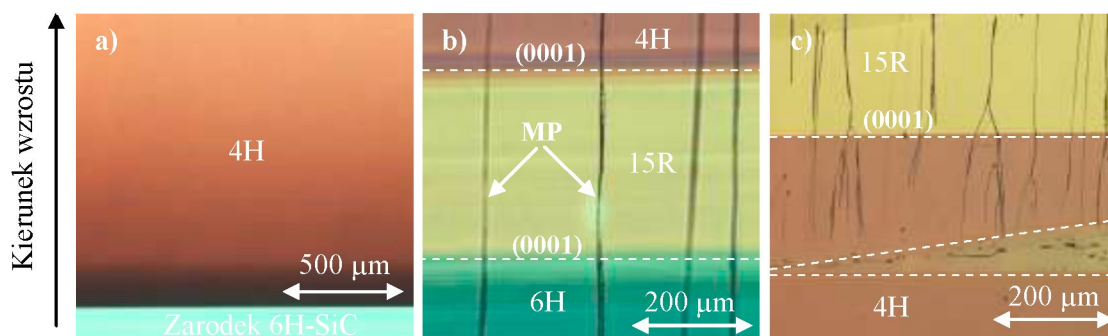
Linie Kikuchi dla politypu 15R (błąd pomiaru = 0,456°); orientacja: (105.7, 172, 11.1)°; grupa symetrii 3m; wielkość komórki: 3.08, 3.08, 37.82 Å; kąty komórki: 90°, 90°, 120°.

Rys. 64. Obraz SEM analizowanej powierzchni, zaznaczone dwa punkty pomiarowe w obszarze granicy politypowej.

Za pomocą transmisyjnego mikroskopu optycznego badano przekroje wycięte z kryształów w płaszczyźnie m (1-100). Obserwowano w nich zmianę politypu z 6H na 4H. Pomiędzy tymi politypami często obecne były wtrącenia politypu 15R, na których tworzyły się defekty w postaci mikrokanalików (MP), (rys. 65). W przypadku, gdy granica politypów była płaszczyzną c (0001), wówczas nie obserwowano tworzenia się mikrokanalików, a nawet ich oddziaływania z interfejsami 15R/4H i 15R/6H (rys. 66 b, c).

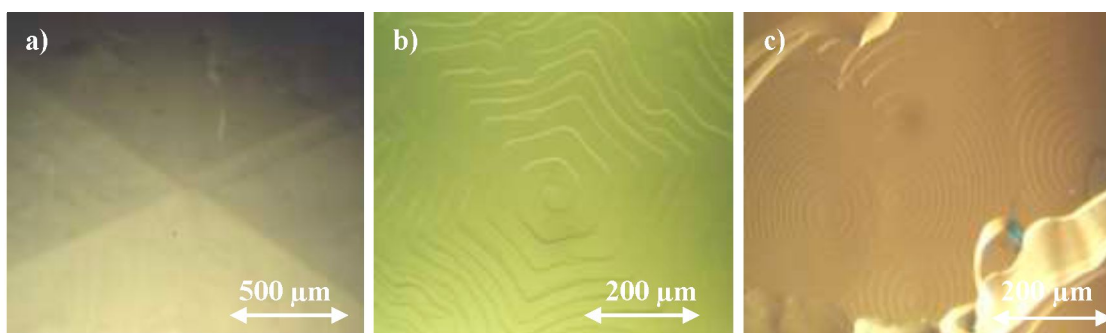


Rys. 65. (a - c) Przekroje poprzeczne w płaszczyźnie m (1-100) z wtrąceniami politypowymi (4H - kolor brązowy, 15R - kolor żółty, 6H - kolor zielony). Formowanie się mikrokanalików (MP) na granicy 15R/4H.



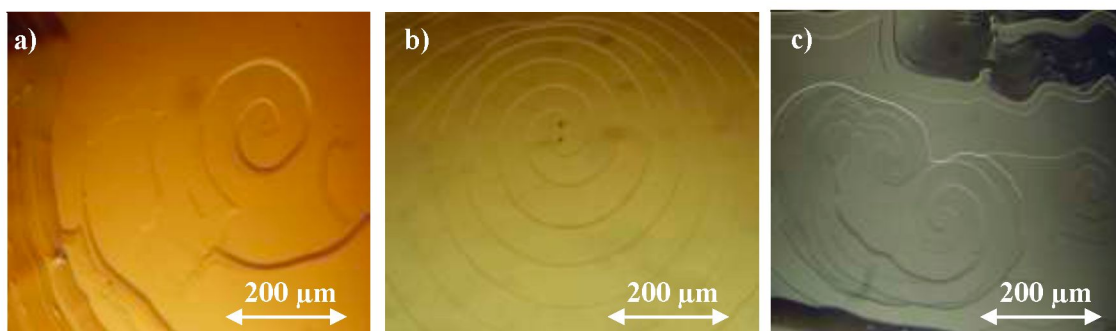
Rys. 66. (a) Bezpośrednia zmiana politypu z 6H na 4H. (b) Brak oddziaływania mikrokanalików z interfejsami 15R/4H i 15R/6H (0001). (c) Formowanie się mikrokanalików na wtrąceniu 15R, brak oddziaływania mikrokanalików z interfejsem 4H/15R (0001).

Na wypukłości frontu krystalizacji kryształu pojawiało się charakterystyczne spłaszczenie, potocznie nazywane fasetką - jest to obszar prawie płaski, na którym obserwowane są drobne stopnie krystalizacji. Kształt fasetek wyglądem przypominał płaskie sześciokątne piramidy. Są one charakterystyczne dla kryształów SiC rosnących na polarności węglowej [38, 42]. Na polarności krzemowej źródła wzrostu zbudowane są z okrągłych pierścieni [38, 42]. Za pomocą mikroskopu optycznego pracującego w świetle odbitym, obserwowano źródła wzrostu, które znajdowały się na fasetkach. Tworzyły się na dyslokacjach śrubowych i mikrokanalikach (rys. 67).



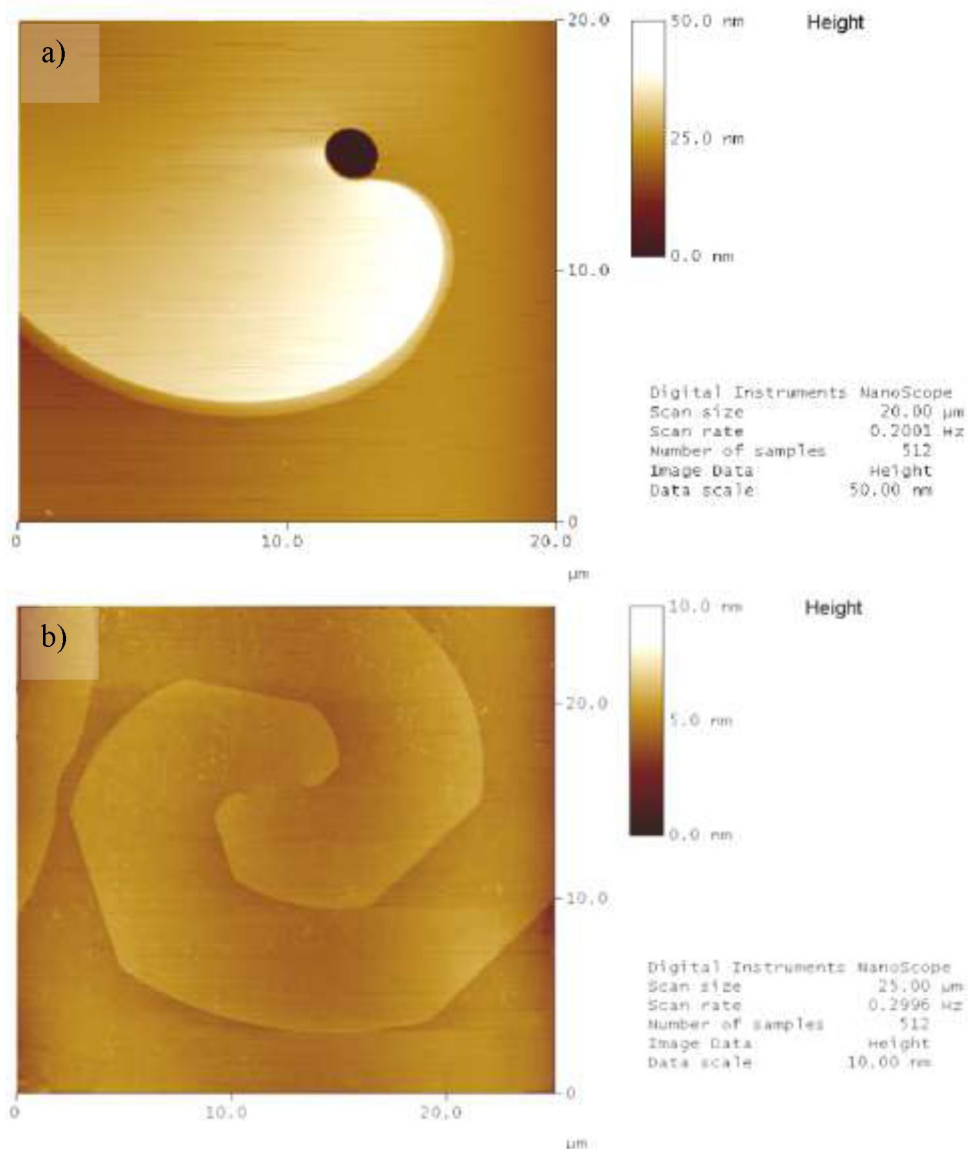
Rys. 67. Morfologia powierzchni wzrostu: (a) fasetka o kształcie płaskiej, sześciokątnej piramidy; (b) nukleacja wzrostu na pojedynczej dyslokacji śrubowej; (c) nukleacja wzrostu na kilku dyslokacjach śrubowych.

W zależności od znaku dyslokacji obserwowano tworzenie się lewo lub prawoskrętnych spiral wzrostu oraz tworzenie się spiral wzrostu dla dwóch sąsiadujących dyslokacji o tym samym znaku lub o znakach przeciwnych (rys. 68).



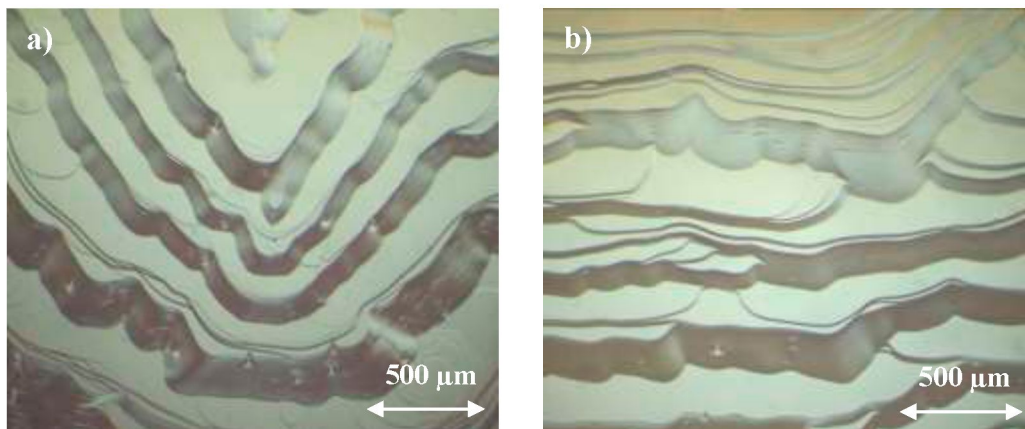
Rys. 68. Nukleacja zarodków wzrostu na płaskich powierzchniach: (a) nukleacja na pojedynczej, lewoskrętnej dyslokacji śrubowej; (b) nukleacja na dwóch dyslokacjach o tym samym znaku, tj. lewoskrętnych; (c) nukleacja na dyslokacjach o przeciwnym znaku, tj. lewo - i prawoskrętnej.

Do badania nanoźródeł i stopni wzrostu, ze względu na ograniczoną zdolność powiększającą i rozdzielczą mikroskopu optycznego został zastosowany mikroskop sił atomowych AFM. Ze względu na długi czas pomiaru analizowane były niewielkie obszary o wymiarach nieprzekraczających $50 \times 50 \mu\text{m}$. W ramach tych badań obserwowano również tworzenie się źródeł wzrostu na defektach w postaci mikrokanalików i dyslokacji (rys. 69).



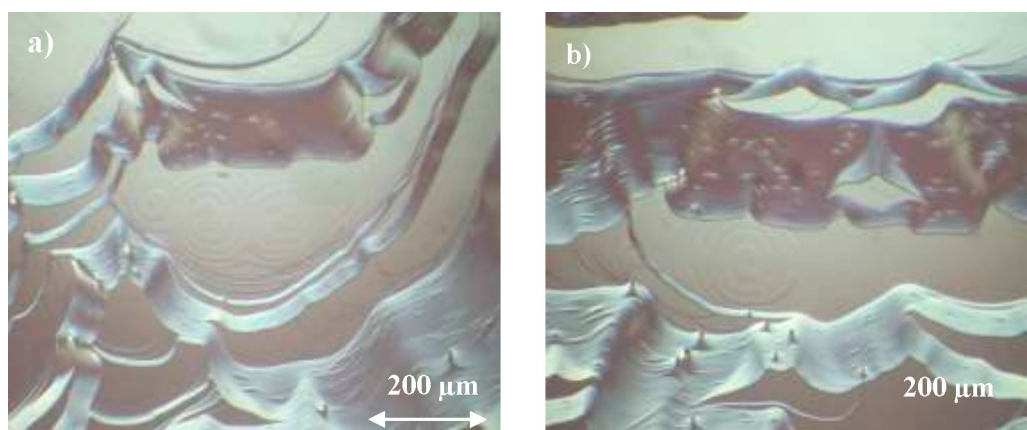
Rys. 69. (a) Spiralne źródło wzrostu powstałe wokół mikrokanalika. (b) Spiralny wzrost na dwóch lewoskrętnych dyslokacjach śrubowych, wysokość stopni odpowiada stałej sieci c dla politypu 4H.

W sąsiedztwie fasetki znajdował się charakterystyczny pierścień zbudowany z makrostopni - jest to miejsce gdzie często grupują się stopnie krystalizacji [62]. We wszystkich otrzymanych kryształach obserwowano w tym miejscu grupowanie się stopni krystalizacji w makrostopnie. Z pomiaru ostrości obrazu oszacowano ich wysokość, która była równa 50 - 200 μm , natomiast odległość pomiędzy nimi była równa 100 - 500 μm (rys. 70).



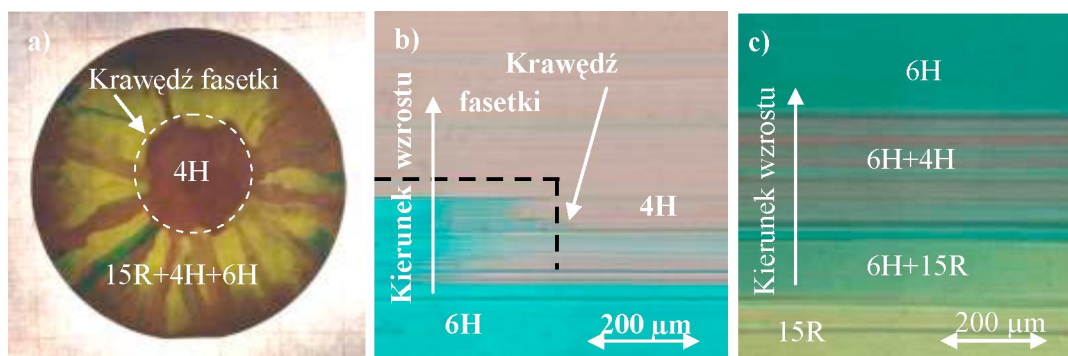
Rys. 70. Grupowanie stopni krystalizacji: (a) krawędź fasetki, (b) makrostopnie w sąsiedztwie fasetki.

Na płaskich obszarach, które znajdowały się między makrostopniami krystalizacji obserwowano tworzenie się źródeł wzrostu na istniejących dyslokacjach (rys. 71). W przypadku gdy, występowało skupisko dyslokacji, źródła wzrostu nakładały się na siebie (rys. 71 a).



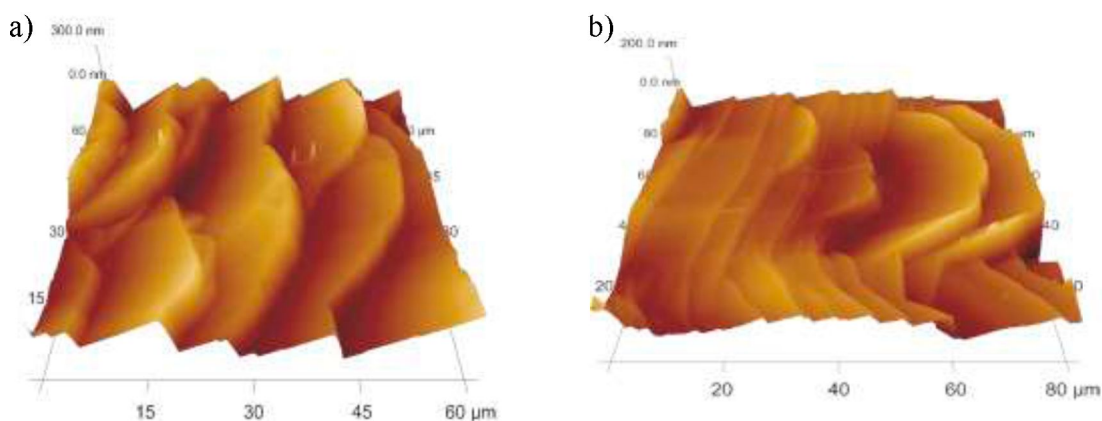
Rys. 71. (a, b) Nukleacja źródeł wzrostu na płaskich powierzchniach znajdujących się pomiędzy makrostopniami.

Grupowanie się stopni krystalizacji na krawędzi fasetki było jedną z przyczyn powstawania nowego politypu (rys. 72 a b). Dokładniejsza interpretacja tego zjawiska została przedstawiona w dyskusji wyników. Niewłaściwa geometria stopni krystalizacji prowadziła również do naprzemiennej zmiany politypu tworząc strukturę typu „sandwich” (rys. 72 c).



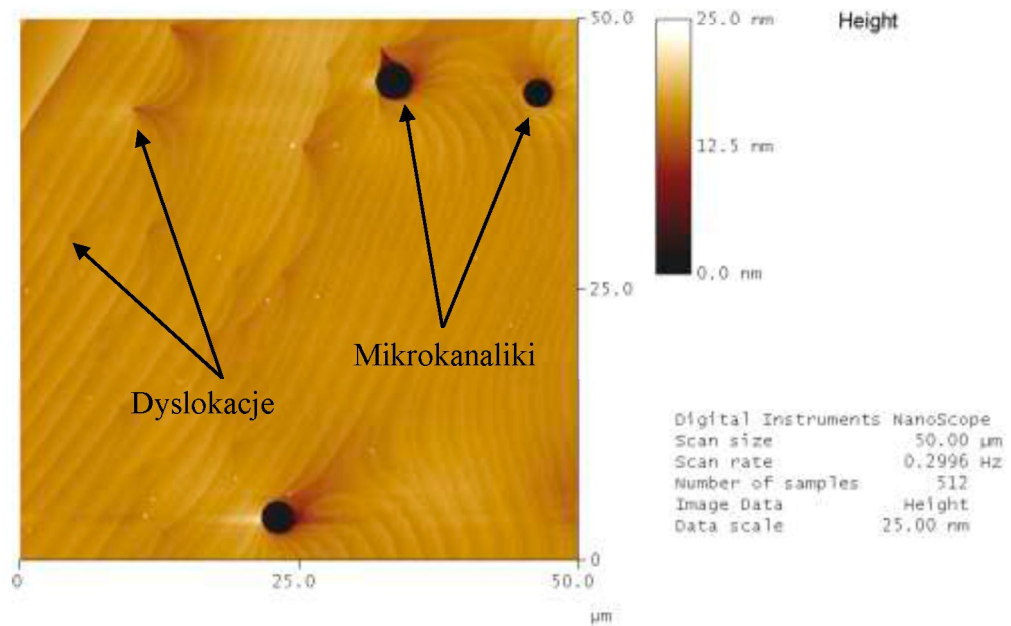
Rys. 72. (a) Płytką 4H-SiC z licznymi wtrąceniami politypowymi powstałymi na krawędzi fasetki. (b) Zmiana politypu z 6H na 4H na krawędzi fasetki. (c) Struktura typu „sandwich”.

Ponadto, obserwowano niekontrolowany wzrost stopni krystalizacji, który objawiał się naprzemiennym zanikaniem i powstawaniem nowych stopni krystalizacji (rys. 73).

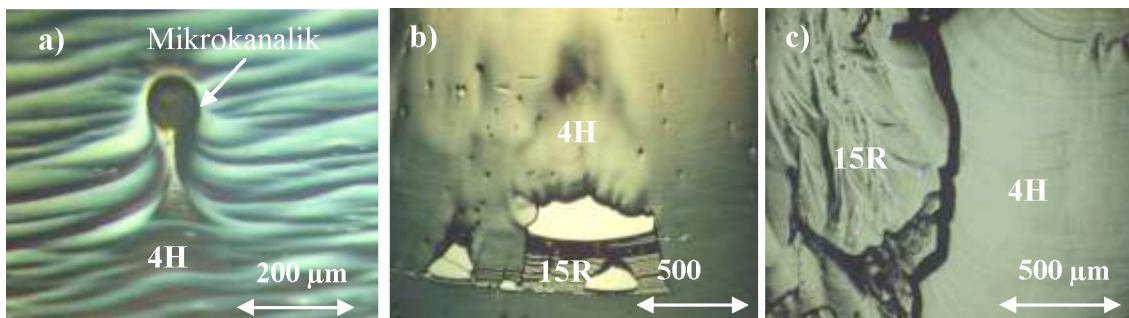


Rys. 73. (a) Naprzemienny wzrost zgrupowanych stopni krystalizacji, (b) niekontrolowany wzrost stopni.

Na powierzchniach wzrostu otrzymanych kryształów za pomocą mikroskopu AFM oraz mikroskopu optycznego, obserwowano defekty w postaci: ujść mikrokanalików, dyslokacji oraz granic politypowych i niskokątowych, które tworzyły się podczas wzrostu kryształów (rys. 74, 75).

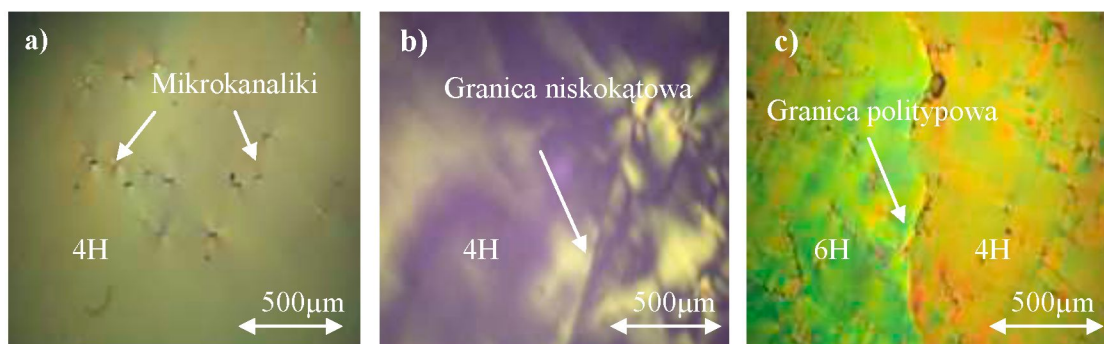


Rys. 74. Obraz AFM, widoczne defekty na powierzchni wzrostu.



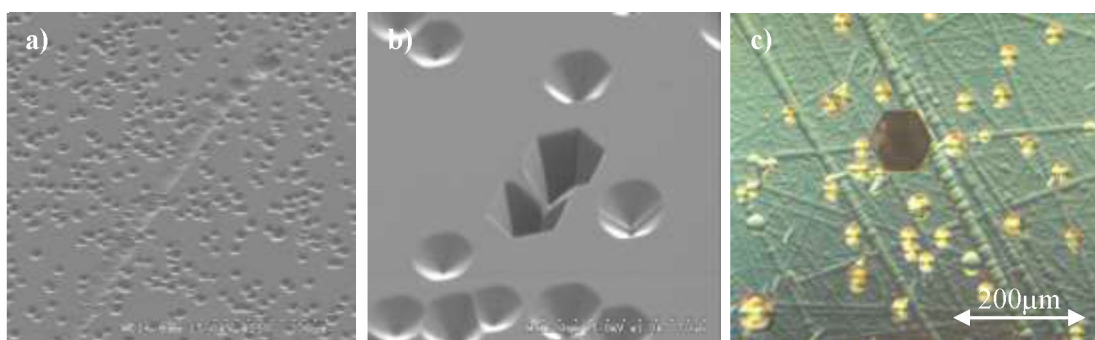
Rys. 75. Defekty obserwowane na powierzchni wzrostu za pomocą mikroskopu optycznego: (a) mikrokanalik, (b, c) wtrącenia politypowe.

Za pomocą optycznego mikroskopu polaryzacyjnego obserwowano pole naprężeń w obustronnie wypolerowanych płytkach (0001). Pochodziło ono głównie od defektów w postaci mikrokanalików oraz granic niskokątowych i politypowych. Obecność mikrokanalików ujawniała się powstaniem charakterystycznych rozetek. Uzyskane obrazy zostały przedstawione na rysunku 76.

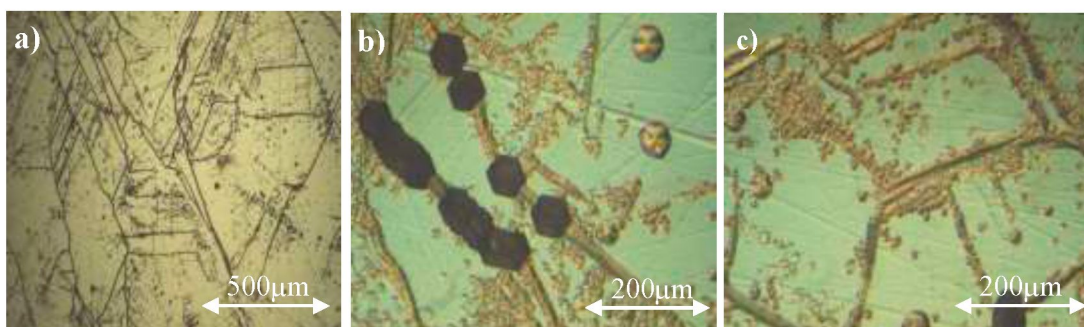


Rys. 76. Obserwacja próbek za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego: (a) widoczne skupisko mikrokanalików, (b) widoczna granica niskokątowa, (c) widoczna granica politypowa.

W celu oszacowania gęstości mikrokanalików i dyslokacji oraz obserwacji granic niskokątowych i politypowych wycięte płytki SiC z otrzymanych kryształów na zarodkach 6H-SiC poddano trawieniu chemicznemu w stopionej zasadzie KOH. Wybrano po jednej płytce z każdego kryształu, która zawierała największą ilość politypu 4H. Proces trawienia umożliwił ujawnienie wspomnianych defektów. Do analizy jakościowej i ilościowej defektów zastosowano mikroskop SEM i mikroskop optyczny (rys. 77, 78).

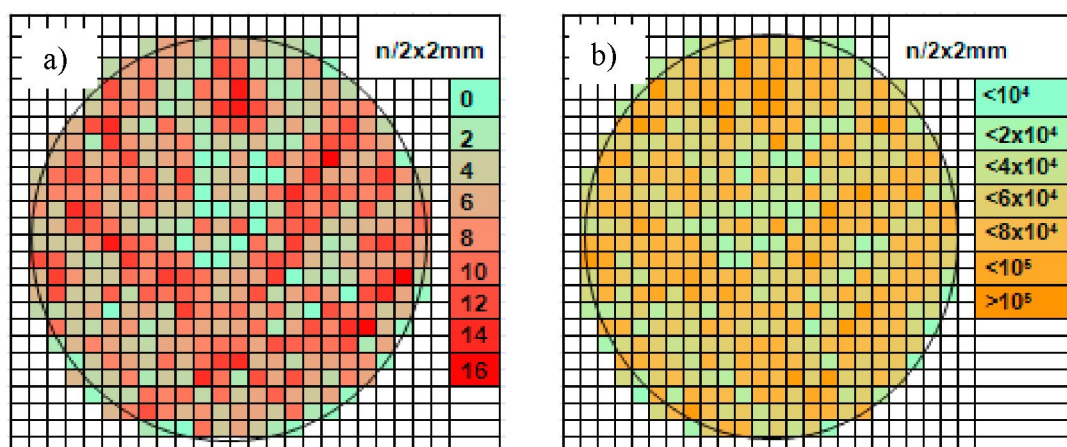


Rys. 77. Powierzchnia 4H-SiC po trawieniu w KOH: (a) obraz SEM (pow. x150); (b) obraz SEM (pow. x1000), widoczne dwie jamki pochodzące od dyslokacji śrubowych w sąsiedztwie jamek pochodzących od dyslokacji krawędziowych; (c) obraz uzyskany za pomocą mikroskopu optycznego, widoczna jamka trawienia pochodząca od mikrokanalika oraz ujawnione rysy polerskie.



Rys. 78. Badanie kryształu 4H-SiC, w którym obserwowano liczne wtrącenia politypowe: (a) obraz powiększony za pomocą obiektywu x10 – struktura mozaikowata; (b) obraz powiększony za pomocą obiektywu x25, mikrokanaliki znajdujące się na granicy niskokątowej; (c) grupowanie się dyslokacji na granicach niskokątowych.

Sporządzono mapy rozkładu gęstości mikrokanalików i jamek dyslokacyjnych dla wybranej płytki SiC wyciętej z kryształu, w którym ilość politypu 4H była największa (rys. 79). W kryształach tym również były obecne wtrącenia politypu 15R i 6H. Gęstość mikrokanalików została oszacowana $< 150 \text{ cm}^{-2}$, a dyslokacji $\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ i była znacznie wyższa niż w zarodku 6H-SiC, na którym wzrastał otrzymany kryształ. Część mikrokanalików i dyslokacji pochodziła z zarodka 6H-SiC. Natomiast nowopowstałe dyslokacje i mikrokanaliki tworzyły się na granicach politypowych, a szczególnie na granicach z politypem 15R (15R/4H i 15R/6H).



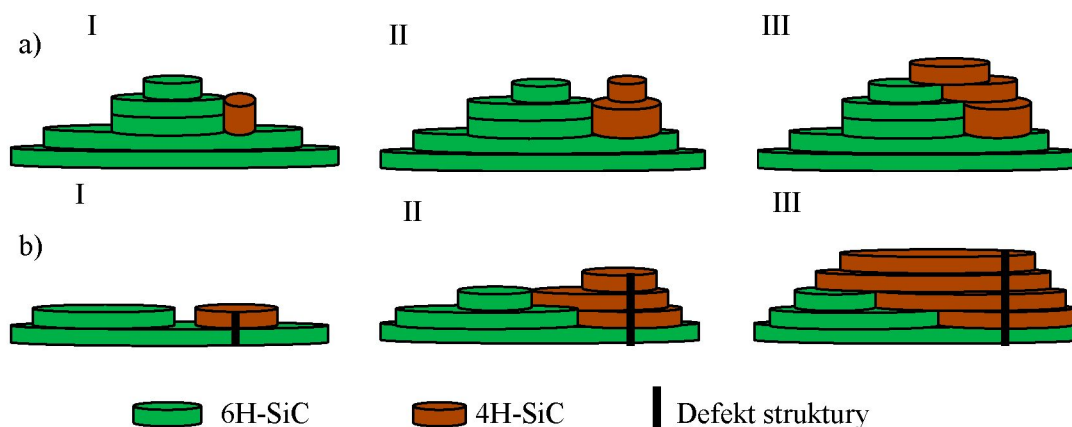
Rys. 79. (a) Mapa gęstości mikrokanalików i (b) dyslokacji w dwucalowej płytce 4H-SiC wyciętej z kryształu otrzymanego na zarodku 6H-SiC. W kryształach obecne również były wtrącenia politypu 15R i 6H.

4.7.5 Dyskusja wyników

Wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC jest powszechnie obserwowany w kryształach SiC rosnących w kierunku c [000-1] (polarność węglowa), ale jest to wzrost niestabilny, z licznymi wtrąceniami politypu 15R i 6H. Otrzymane kryształy zwykle wykazują budowę mozaikową i cechują się niską jakością strukturalną. Warunkiem koniecznym do otrzymania kryształów 4H-SiC wysokiej jakości strukturalnej jest kontrolowana zmiana politypu 6H→4H już w pierwszej fazie wzrostu kryształu. W dalszej fazie wzrostu koniecznym warunkiem do otrzymania kryształu 4H-SiC jednorodnego politypowo i o niskiej gęstości defektów strukturalnych jest spełnienie wszystkich warunków, które mogą wpłynąć na stabilny wzrost politypu 4H [37, 38, 96, 97].

Zjawisko tworzenia się nowego politypu podczas wzrostu kryształu SiC jest spowodowane różnymi czynnikami. Do ważniejszych z nich można zaliczyć: kierunek wzrostu kryształu (polarność zarodka), proporcje atomów C/Si w atmosferze wzrostu, T_{wsadu} , $T_{kryształu}$, $\Delta T = T_{wsadu} - T_{kryształu}$, ciśnienie i rodzaj atmosfery wewnątrz pieca, geometrie komory wzrostu oraz obce domieszki. Do chwili obecnej przyczyny i mechanizmy powstawania różnych politypów w SiC nie zostały jeszcze w jednoznaczny sposób wyjaśnione. W ramach badań wykonanych w niniejszej pracy doktorskiej obserwowano dwa sposoby tworzenia się nowego politypu, które są również przedstawiane w literaturze [149, 150]:

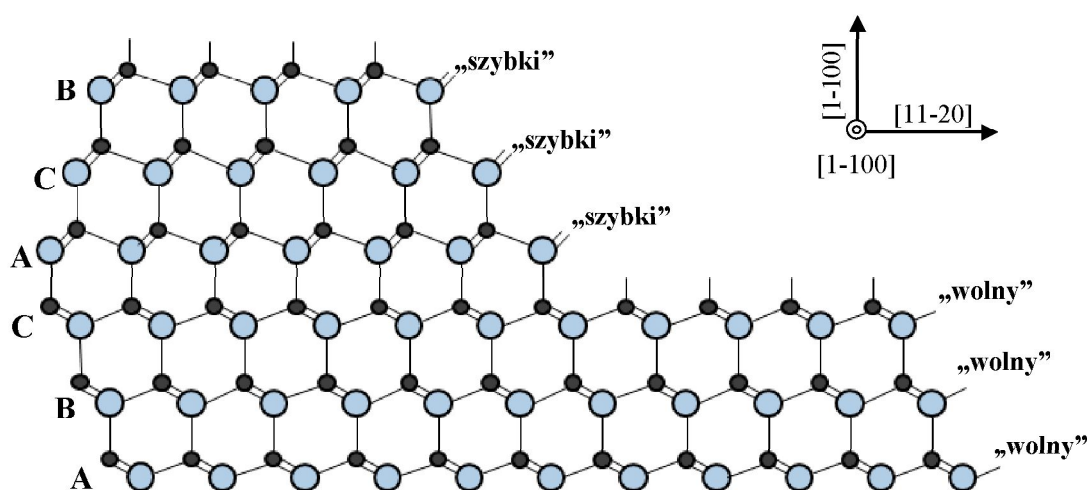
- grupowanie stopni krystalizacji (ang. step bunching), (rys. 80 a);
- zmiana politypu na defektach (rys. 80 b).



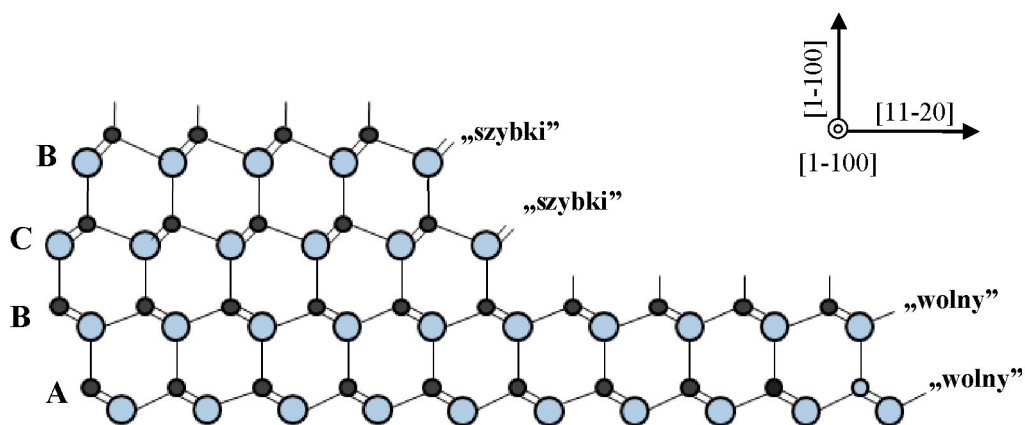
Rys. 80. Możliwe sposoby zmiany politypu z 6H na 4H podczas wzrostu kryształów SiC z fazy gazowej. (a) Grupowanie stopni krystalizacji, (b) zmiana politypu na defekcie.

Grupowanie się stopni krystalizacji jest częstym zjawiskiem we wzroście kryształów i warstw epitaksjalnych SiC [125]. Jedną z głównych przyczyn tego zjawiska jest różny kierunek wiązania Si-C dla różnych warstw lub ich sekwencji [125]. W zależności od kierunku wiązania Si-C występuje jedno lub dwa niewysycone wiązania, które znajdują się na krawędzi stopnia krystalizacji [149]. Atomy i cząsteczki chętniej przyłączają się do stopni krystalizacji, w których istnieją dwa niewysycone wiązania. W związku z tym, stopnie te „płyną” szybciej niż stopnie z pojedynczymi wiązaniami. Stąd stopnie krystalizacji z pojedynczymi wiązaniami nazywane są „wolnymi” stopniami krystalizacji (ang. slow moving step), a stopnie z podwójnymi wiązaniami „szybkimi” stopniami krystalizacji (ang. fast moving step).

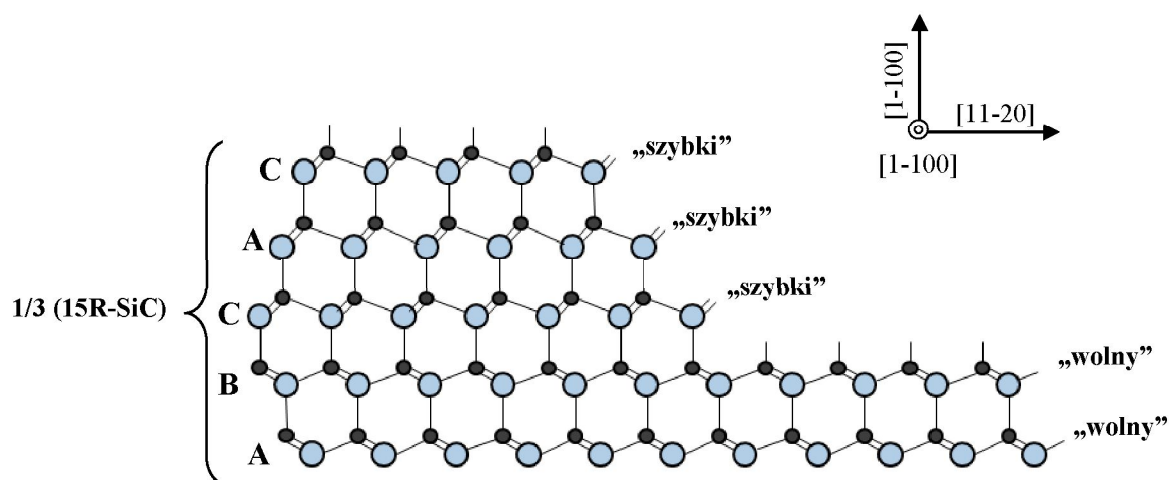
Wzrost kryształów SiC o heksagonalnej strukturze odbywa się naprzemiennie za pomocą wolnych i szybkich stopni krystalizacji, ze względu na różne prędkości ich przemieszczania sąsiadujące stopnie łączą się ze sobą tworząc stopnie o wysokości połowy komórki elementarnej, a następnie całej komórki elementarnej [151]. Na rysunkach 81 - 83 przedstawiono sekwencje warstw dla politypów 6H-, 4H- i 15R-SiC, na których znaczone stopnie krystalizacji z jednym i dwoma niewysyconymi wiązaniami [149].



Rys. 81. Szybkie i wolne stopnie krystalizacji w 6H-SiC.

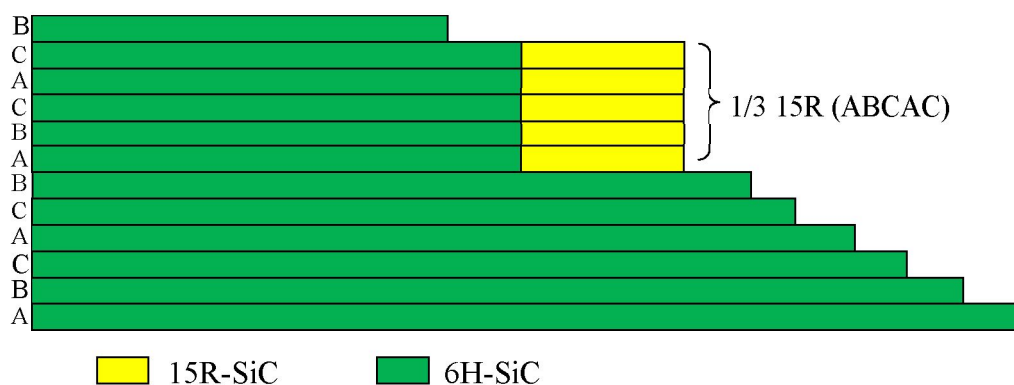


Rys. 82. Szybkie i wolne stopnie krystalizacji w 4H-SiC.



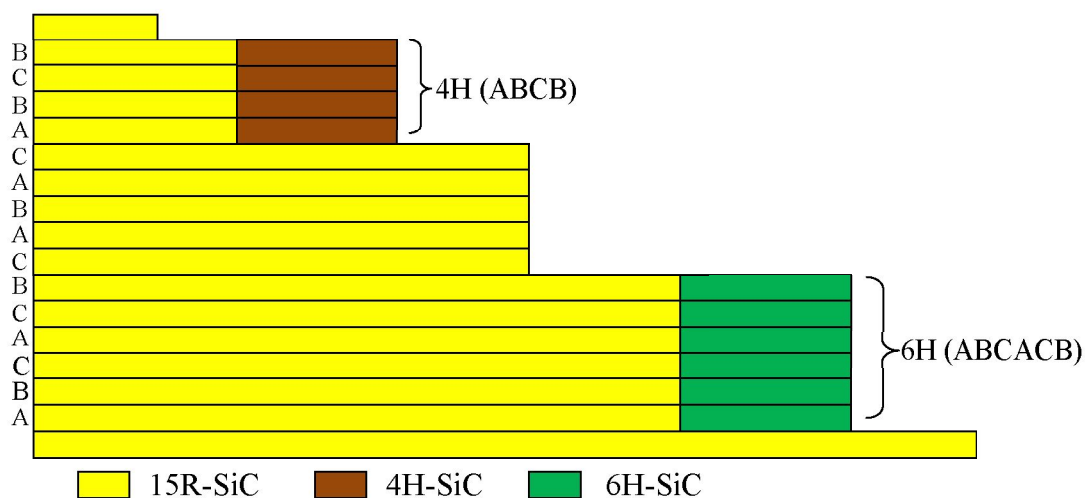
Rys. 83. Szybkie i wolne stopnie krystalizacji w 15R-SiC.

W otrzymanych kryształach SiC na zarodkach 6H-SiC, jak już wspomniano często obserwowano wtrącenia politypu 15R-SiC, które stanowiły fazę pośrednią pomiędzy przejściem politypu z 6H na 4H. Polityp 15R mógł inicjować swój wzrost wskutek zgrupowania się pięciu warstw Si-C (ABCAC) politypu 6H w pojedynczy stopień krystalizacji (rys. 84). Sekwencja ułożenia takich warstw w nowopowstałym stopniu odpowiada 1/3 komórki elementarnej politypu 15R. Ponadto, wzrost politypu 15R odbywa się właśnie przez stopnie zbudowane z pięciu warstw Si-C, między innymi o sekwencji (ABCAC) [149].



Rys. 84. Zmiana politypu z 6H na 15R wskutek grupowania się stopni krystalizacji.

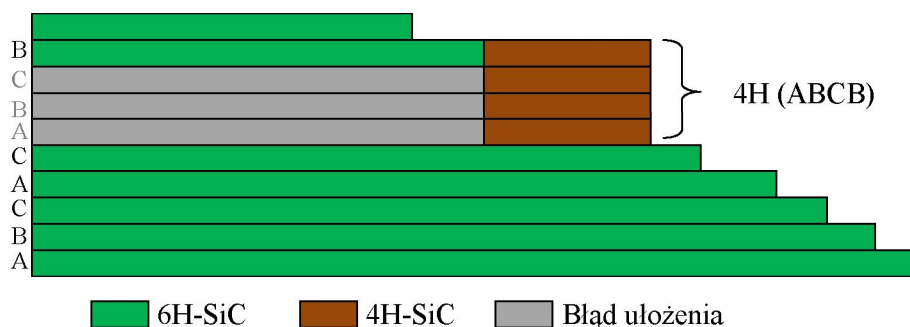
Polityp 15R zbudowany jest z 15 warstw Si-C o sekwencji (ABCACBCABACBCB), (rys. 85) [3]. W przypadku zgrupowania się pierwszych sześciu warstw otrzymamy sekwencje odpowiadającą komórce elementarnej politypu 6H-SiC (ABCACB). Z kolei gdy połączą się cztery ostatnie warstwy Si-C, powstanie wówczas stopień krystalizacji, w którym sekwencja ułożenia warstw odpowiadać będzie sekwencji komórki elementarnej politypu 4H (ABCB). W otrzymanych kryształach niemal zawsze wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC poprzedzany był wzrostem politypu 15R.



Rys. 85. Zmiana politypu z 15R na 4H i 6H wskutek grupowania się stopni krystalizacji.

W trakcie wzrostu kryształów SiC obserwowane jest liczne powstawanie błędów ułożenia, które polegają na zaburzeniu sekwencji warstw Si-C. Zaburzenia te również są częstą przyczyną tworzenia się obcego politypu. Jeśli do struktury 6H-SiC (ABCACB)

wprowadzimy pomiędzy piątą, a szóstą warstwą błąd ułożenia typu sfalerytu (ABC), to otrzymamy również sekwencje odpowiadającą strukturze 4H (ABCACBCB), (rys. 86). W sposób ten można wytłumaczyć wzrost politypu 4H za zarodku 6H-SiC bez udziału wtrącenia 15R-SiC.



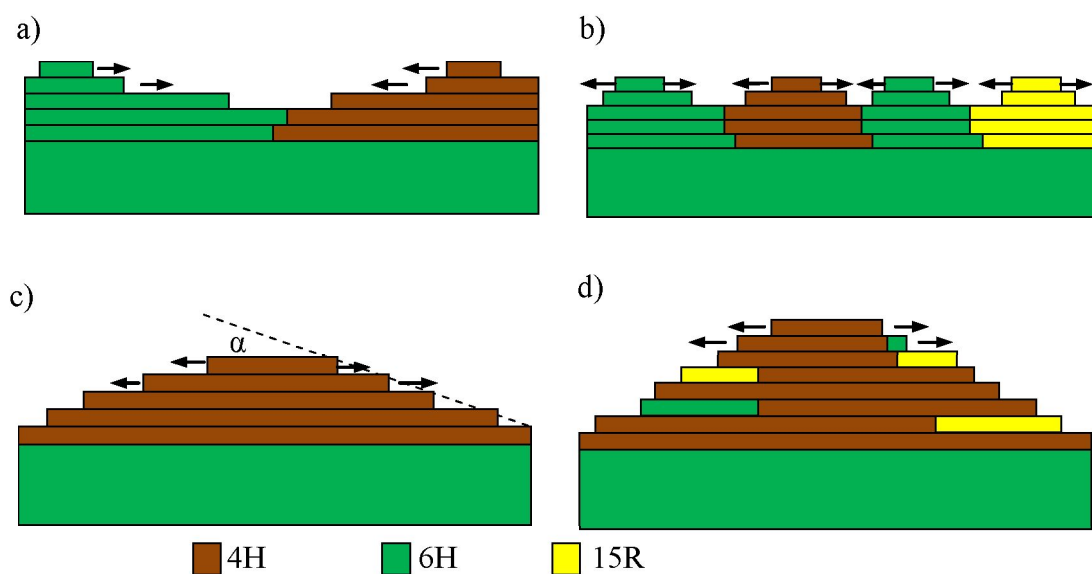
Rys. 86. Zmiana politypu z 6H na 4H wskutek grupowania się stopni krystalizacji z udziałem błędu ułożenia typu sfalerytu (ABC).

Podczas grupowania się stopni krystalizacji zwiększa się wysokość nowo utworzonych stopni krystalizacji, proces ten cyklicznie się powtarza, co prowadzi do uformowania się makrostopni, które były obserwowane we wszystkich otrzymanych kryształach. W konsekwencji wysokość niektórych makrostopni była równa nawet kilkaset mikrometrów. Podczas grupowania się stopni krystalizacji zwiększała się również odległość między nimi, tworząc gładką powierzchnię, na której często obserwowany był ponowny proces nukleacji na dyslokacjach śrubowych. Tak więc w miejscach tych mógł również utworzyć się nowy polityp. Jako pierwszy odkrył ten fakt Lemlein, zwrócił on uwagę na spirale wzrostu, które zaobserwował na powierzchni wzrostu kryształów [151]. Z kolei Verma mierząc wysokość stopni krystalizacji spirali powstałej na powierzchni wzrostu kryształu 6H, zaobserwował, że wysokość stopni jest równa 1,5 nm, co odpowiada stałej sieci c dla tego politypu [3]. Model zmiany politypu z 4H, -6H- i 15R na 3C za pośrednictwem dyslokacji śrubowej i dyslokacji w płaszczyźnie bazowej został również zaprezentowany przez Y. Zhang et al. [150].

Teoria wzrostu na dyslokacjach śrubowych wyjaśnia sposób tworzenia się większości politypów. Rodzaj nowopowstałego politypu zależy od wielkości wektora Burgersa dyslokacji, która jest źródłem wzrostu. Jednak w przypadku jeśli po n - krotnym powtórzeniu sekwencji zdarzy się błąd ułożenia, to wówczas może wytworzyć się jeszcze inny polityp. W badanych kryształach, w których na powierzchni

występowały płaskie obszary często obserwowano wzrost na prawo i lewoskrętnych dyslokacjach śrubowych. Na rysunku 69 b przedstawiono spirale wzrostu, które dostarczały stopnie krystalizacji o wysokości odpowiadającej stałej sieci c dla politypu 4H (~ 1 nm). W miejscu tym mogło, więc powstać źródło wzrostu politypu 4H.

Grupowanie się stopni krystalizacji, jak i tworzenie się nowych centrów krystalizacji na defektach, wymaga sprzyjających warunków termodynamicznych. Istotnie ważnym parametrem jest kształt pola temperatury, który odpowiada za kształt frontu krystalizacji rosnącego kryształu. Na płaskiej powierzchni wzrostu istnieje większa tendencja do tworzenia się wielu źródeł wzrostu na defektach w postaci mikrokanalików i dyslokacji [135]. Z kolei na zbyt wypukłym froncie krystalizacji w sąsiedztwie krawędzi fasetki obserwowane jest intensywne grupowanie się stopni krystalizacji [62]. Dąży się, by front krystalizacji charakteryzował się niewielką wypukłością. Wypukłość mierzy się kątem nachylenia pomiędzy styczną poprowadzoną na powierzchni wzrostu do stycznej do powierzchni zarodka. Optymalna wielkość tego kąta jest równa $\alpha \sim 3.5^\circ$. Taki kształt powierzchni wzrostu kryształu zapewnia równomierne rozchodzenie się stopni krystalizacji od środka do brzegu kryształu, co pozwala stabilizować rodzaj politypu, stopień domieszkowania oraz poprawia stabilność morfologii powierzchni wzrostu. Na rysunku 87 przedstawiono ideę wzrostu kryształu z różnym kształtem frontu krystalizacji i prawdopodobieństwo pojawienia się nowego politypu.



Rys. 87. Wzrost kryształów z różnym kształtem frontu krystalizacji: (a) wklęsły, (b) płaski, (c) wypukły $\alpha \sim 3,5^\circ$, (d) wypukły $\alpha > 4^\circ$.

Zbyt duża wypukłość frontu krystalizacji prowadzi do powstawania niepożądanych naprężeń struktury wewnątrz kryształu. Jest przyczyną jego kruchości, co często powoduje jego pękanie podczas studzenia i cięcia na płytki. Naprężenia struktury krystalicznej mogą również prowadzić do deformacji uzyskanych płytek z takiego kryształu, a nawet ich pękania.

Płaski front krystalizacji pozwala minimalizować powstające naprężania w kryształach, ale gdy wzrost odbywa się na zarodkach wyciętych w płaszczyźnie c (0001) istnieje wspomniany problem tworzenia się wielu centrów krystalizacji, które z kolei są przyczyną powstawania bloków krystalicznych, a nawet wtrąceń politypowych. Płaski front krystalizacji z powodzeniem sprawdza się w kryształach, które są otrzymywane na zarodkach odchylonych o kilka stopni od krystalograficznej osi c [0001].

Z obliczeń numerycznych wynikało, że front krystalizacji powinien być wypukły już w pierwszej fazie wzrostu kryształu. Niestety nie potwierdziły tego wyniki eksperymentalne. Dowodem tego są otrzymane kryształy z różnym kształtem frontu krystalizacji, który zmieniał się w zależności od grubości kryształów. Kryształy o grubości mniejszej niż 8 mm miały płaski, a nawet wklęsły front krystalizacji. Z kolei wszystkie kryształy, których grubość przekraczała 10 mm wykazywały się wypukłym frontem krystalizacji. Rozbieżność ta może być spowodowana niekontrolowanym zarodkowaniem i wzrostem kryształów we wczesnym stadium. W obliczeniach również nie był ujęty przepływ masy, który także ma istotny wpływ na kształt rosnącego kryształu. Zmieniający się kształt frontu krystalizacji wraz grubością kryształu został opisany w literaturze [152].

Istotną rolę we wzroście poszczególnych politypów SiC odgrywa przesycenie pary SiC i jej skład, a szczególnie proporcja atomów węgla do krzemu C/Si. Przesycenie pary SiC, jak pokazały symulacje można kontrolować przez zmianę temperatury oraz ciśnienia wewnątrz pieca. Z obliczeń numerycznych wynika, że ze wzrostem temperatury istotnie rośnie ciśnienie par SiC oraz proporcja atomów węgla do krzemu C/Si. Z kolei ze wzrostem ciśnienia argonu, zawartość procentowa pary SiC w komorze tygla stawała się mniejsza. Natomiast nie zmieniała się proporcja C/Si. Potwierdzają to wyniki eksperymentalne takie, jak np. szybkość wzrostu kryształów, która rosła ze wzrostem temperatury. Z kolei gdy ciśnienie wewnątrz komory było mniejsze, szybkość wzrostu również była większa, więc można przypuszczać, że przesycenie pary SiC było także większe. Podobne obserwacje są opisane w literaturze [152].

W eksperymentach wykonanych w różnym ciśnieniu atmosfery wzrostu nie zaobserwowano istotnego wpływu na rodzaj rosnącego politypu, ale otrzymany kryształ w najwyższym ciśnieniu rósł z najmniejszą szybkością i charakteryzował się lepszą jakością strukturalną. Ponadto w pierwszej fazie wzrost politypu 4H wystąpił na całej powierzchni wzrostu.

W kryształach otrzymanych z większą szybkością wzrostu obserwowano brak stabilności morfologii powierzchni wzrostu, który ujawniał się tworzeniem granic niskokątowych i innych form na powierzchni wzrostu. Szczególnie niepożądane było tworzenie się wtrąceń politypu 15R-SiC. Struktura politypu 15R ma budowę romboedryczną i różni się znacznie od heksagonalnych struktur 4H i 6H. Pomiedzy politypami 15R/6H i 15R/4H istnieje niedopasowanie sieciowe, więc w miejscu łączenia się politypów powstają fizyczne granice. Granice te były jedną z głównych przyczyn powstawania defektów w postaci mikrokanalików i dyslokacji, co było obserwowane w przekrojach wyciętych z otrzymanych kryształów. Granice politypowe są również barierą dla przemieszczających się mikrokanalików i dyslokacji, więc nie są one „spychane” do brzegu kryształu, lecz grupują się w jego wnętrzu przy granicy politypowej. Korzystne jest więc, by zmiana politypu z 6H na 4H wystąpiła w sposób bezpośredni, bez udziału politypu 15R. Warto zauważyć jednak, że gdy wtrącenie 15R-SiC było zorientowane w płaszczyźnie c (0001), a jego zewnętrzna granica nie była zamknięta wewnątrz kryształu, tylko na zewnątrz, to wówczas nie obserwowano tworzenia się mikrokanalików.

Wyniki badań pokazały, że na zjawisko politypizmu nie tylko wpływają warunki termodynamiczne kształtowane przez temperaturę, ciśnienie i skład atmosfery wzrostu. Ważnym czynnikiem jest również rodzaj powierzchni, na której wzrasta kryształ. Wzrost politypu 4H-SiC praktycznie jest nieobserwowany na krzemowej stronie zarodka w metodzie PVT, ale będzie występował na stronie węglowej w tych samych warunkach krystalizacji. W ramach wstępnych prac badano również wzrost SiC na grafitowych podłożach w celu wypracowania pożądanych warunków krystalizacji dla zarodkowania i wzrostu politypu 4H. Określono warunki, w których ponad 40% ziaren z polikryształu było politypu 4H. Wykonano następnie proces monokrystalizacji w tych warunkach na zarodku 6H-SiC i otrzymany kryształ w większej objętości był politypu 6H. Z kolei kryształ otrzymany w warunkach, w których nie obserwowano w polikryształach ziaren 4H, przekształcił się w większej części z politypu 6H na 4H.

Przeprowadzenie pełnej kontrolowanej zmiany politypu z 6H na 4H jest niezwykle trudne. Dużym problemem jest brak możliwości bezpośredniej obserwacji rosnącego kryształu i jego politypu. Komorę wzrostu można jednak prześwietlić promieniami X. Po raz pierwszy promienie te zastosował Wellman [153], obserwował kształt frontu krystalizacji i ewolucje materiału wsadowego. Promienie X ulegają również dyfrakcji na płaszczyznach krystalograficznych rosnącego kryształu, co umożliwia rozpoznanie rodzaju struktury (politypu) rosnącego frontu krystalizacji w danej chwili [154]. W piecach znajdujących się w ITME komora wzrostu, w której rośnie kryształ jest osłonięta stalowym płaszczem, który uniemożliwia zastosowanie promieni X do obserwacji rosnącego kryształu. Oprzyrządowanie takie jest również skomplikowane i kosztowne. Jedynym zmieniającym się parametrem, który można obserwować jest spadek temperatury mierzony na tylnej powierzchni kryształu, wynika on ze stale powiększającej się grubości kryształu. Ze zmiany temperatury, w sposób przybliżony można, więc oszacować grubość kryształu. Z kolei znając grubość kryształu i czas procesu krystalizacji można określić przybliżoną szybkość wzrostu kryształu.

4.8 Wpływ domieszek na wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC

W tej pracy skoncentrowano się na badaniu krystalizacji w obecności dwóch intencjonalnie dodawanych domieszek: azotu i ceru. Wybór tych domieszek wynika ze skrajnie przeciwnych przesłanek. Azot jest domieszką najczęściej stosowaną, przebadaną i łatwo inkorporowaną w czasie wzrostu kryształu. Jednak jej wpływ na politypowość nie jest całkowicie znany. Badanie wzrostu kryształów SiC w środowisku azotu jest w tym kontekście interesujące i może wpłynąć na usprawnienia technologii krystalizacji 4H-SiC. Natomiast cer jest domieszką SiC niezwykle rzadko opisywaną w literaturze. Jej wybór wynika z własnych doświadczeń zespołu monokrystalizacji SiC (ITME), zdobytych podczas poszukiwania czynnika stabilizującego jednorodność politypową oraz chroniącego kryształ przed degradacją w nieizotermicznym polu temperatury.

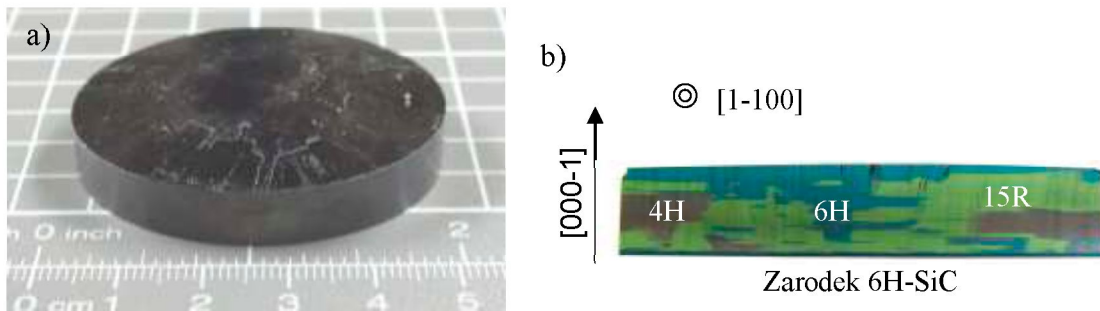
4.8.1 Wpływ domieszki azotu

Domieszkowanie kryształów SiC azotem było realizowane poprzez dodanie azotu do atmosfery obojętnej pieca, którą stanowił argon o czystości 6N. Azot o czystości również 6N był wprowadzony do argonu w temperaturze 1300 °C. Wykonano proces krystalizacji w czystym argonie i procesy z domieszką azotu: 3% i 10%. Geometria komory jak i inne parametry były stałe i przedstawiały się następująco:

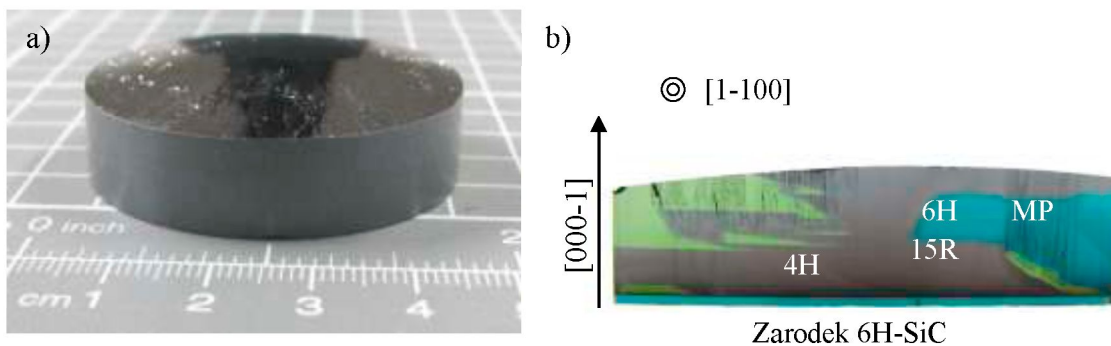
- temperatura procesu: $T_{wsadu} = 2250$ °C, $T_{kryształu} = 2150$ °C;
- ciśnienie wewnątrz pieca: $p = 40$ mbar;
- masa wsadu: $m = 1000$ g;
- odległość pomiędzy wsadem a kryształem: $d \sim 45$ mm.

Powyższe parametry zostały wybrane na podstawie analizy optymalnych warunków krystalizacji, analogicznie do wyboru warunków odniesienia z poprzedniego rozdziału.

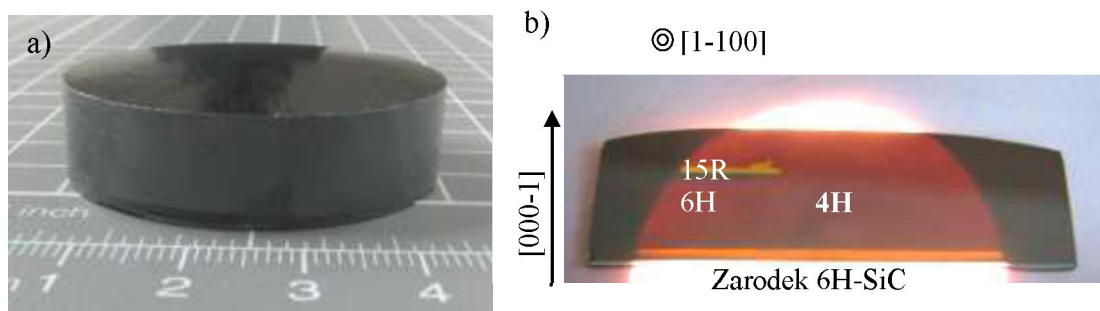
Na rysunkach 88 - 90 przedstawiono otrzymane kryształy z atmosfery zawierającej różne koncentracje domieszki azotu: (0% N₂, 3% N₂, 10% N₂).



Rys. 88. (a) Kryształ otrzymany w atmosferze czystego argonu. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).



Rys. 89. (a) Kryształ otrzymany w atmosferze argonu z 3% domieszką azotu. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100), tworzenie się mikrokanalików MP na granicy wtrącenia 15R.



Rys. 90. (a) Kryształ otrzymany w atmosferze argonu z 10% domieszką azotu. (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

Zaobserwowano bardzo istotny wpływ domieszki azotu na zmianę politypu $6H \rightarrow 4H$ i dalszy jego wzrost. W kryształach, który został otrzymany w atmosferze składającej się z 10% azotu i 90% argonu, zmiana politypu $6H \rightarrow 4H$ wystąpiła na całej powierzchni zarodka $6H-SiC$ już w pierwszej fazie krystalizacji. Wzrost politypu $4H$ był również stabilny w dalszej fazie procesu krystalizacji. Zaobserwowano jedynie dwa

niewielkie wtrącenia politypu 6H i 15R. Powierzchnia wzrostu kryształu była również pozbawiona granic niskokątowych i charakteryzowała się dużą gładkością. W kryształach otrzymanych z atmosfery zawierającej 3% N_2 zmiana politypu 6H→4H również wystąpiła prawie na całej powierzchni wzrostu i też miała miejsce w pierwszej fazie wzrostu. W dalszej fazie wzrostu niestety pojawił się wzrost politypu 15R, który był inicjowany na krawędzi fasetki, a powstałe wtrącenia 15R-SiC powodowały tworzenie się miokanalików (rys. 89 b). Prawdopodobną przyczyną braku stabilności wzrostu politypu 4H było wysycenie się domieszki azotu w komorze tygla. Najmniej efektywny wzrost politypu 4H miał miejsce w kryształach otrzymanych w atmosferze niedomieszkowanej azotem. Na wyciętym przekroju z tego kryształu widoczne były liczne wtrącenia politypu 15R, a na jego powierzchni wzrostu obserwowano granice niskokątowe i politypowe.

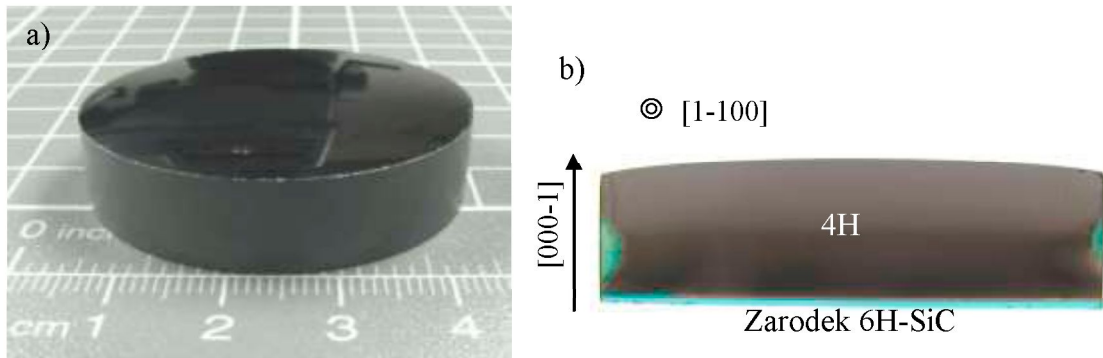
4.8.2 Wpływ domieszki ceru

Metaliczny cer ulega samorzutnemu zapaleniu się w powietrzu o temperaturze pokojowej i natychmiast się utlenia. Dlatego do domieszkowania użyto dwutlenek ceru CeO_2 , który jest stabilny w powietrzu. Domieszka CeO_2 w ilości 1 g umieszczona została w oddzielnym pojemniku grafitowym. W pokrywie pojemnika znajdował się otwór o średnicy 2 mm, przez który w sposób kontrolowany wydostawała się domieszka podczas procesu krystalizacji. Geometria komory, jak i inne parametry były takie same, jak w przypadku kryształu niedomieszkowanego azotem. Na rysunku 91 pokazano pojemnik i sposób jego umieszczenia w materiale wsadowym.



Rys. 91. Tygiel z materiałem wsadowym SiC, w którym został umieszczony pojemnik z domieszką CeO_2 .

Na rysunku 92 przedstawiono kryształ 4H-SiC, który został otrzymany na zarodku 6H-SiC z materiału wsadowego, który zawierał domieszkę CeO_2 (0,1% wag.).



Rys. 92. (a) Kryształ otrzymany z materiału wsadowego, który zawierał domieszkę CeO_2 (1%). (b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

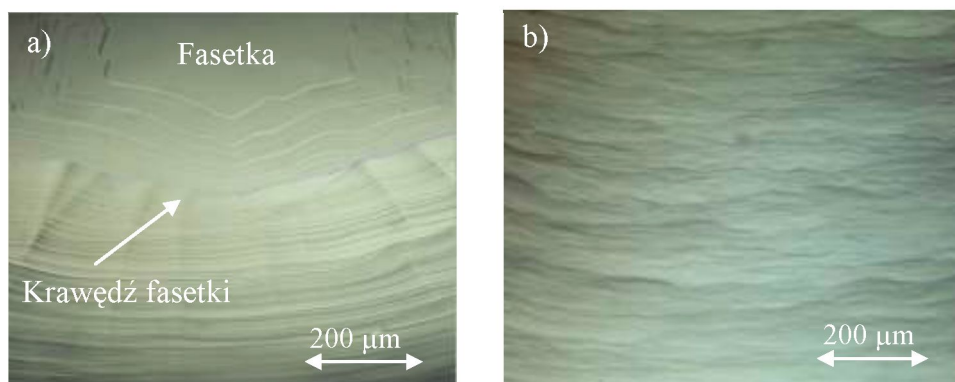
W kryształcie otrzymanym z materiału wsadowego, w którym znajdowała się domieszka CeO_2 , zmiana politypu $6\text{H} \rightarrow 4\text{H}$ wystąpiła na całej powierzchni zarodka 6H-SiC i otrzymany kryształ w całej objętości był politypu 4H . W kryształach, które zostały już wcześniej przedstawione w rozprawie, tak stabilnego wzrostu politypu 4H dotąd nie obserwowano. Na powierzchni wzrostu kryształu nie obserwowano również obecności granic niskokątowych. Dokładna interpretacja wpływu domieszki ceru na wzrost politypu 4H wymaga dalszych badań. Badania wpływu tej domieszki na wzrost kryształów SiC i ich właściwości, obecnie są prowadzone przez zespół monokryształizacji SiC w ramach projektu badawczego własnego, który kierowany jest przez dr Katarzynę Racką.

4.8.3 Charakteryzacja otrzymanych kryształów

Struktura kryształów domieszkowanych azotem i cerem została określana za pomocą metod XRD i EBSD. Uzyskane dyfraktogramy i mapy EBSD potwierdziły, że obszary koloru brązowego były politypu 4H , zielonego 6H i żółtego 15R . Domieszka azotu w istotny sposób zmienia właściwości elektryczne i optyczne kryształów SiC . Z tego powodu charakteryzacja kryształów domieszkowanych azotem została poszerzona o pomiary SIMS, pomiary właściwości elektrycznych i optycznych. Dla porównania wyników, zbadano również wspomnianymi technikami kryształ niedomieszkowany.

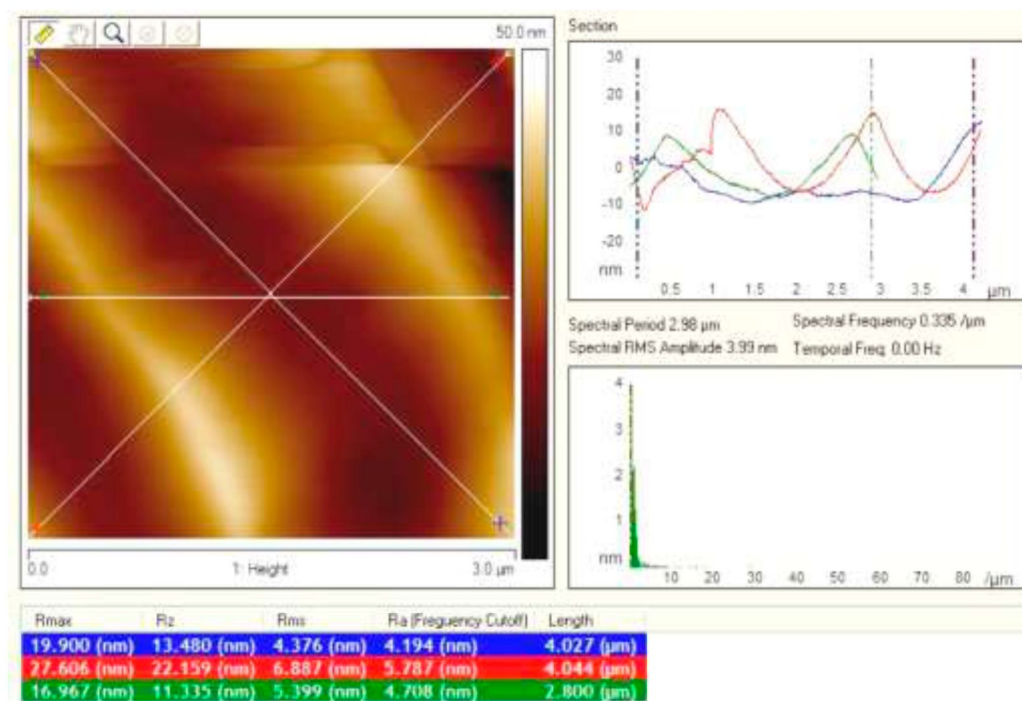
Morfologia powierzchni wzrostu kryształów domieszkowanych azotem zbadana została za pomocą mikroskopu optycznego i mikroskopu sił atomowych. Powierzchnia wzrostu kryształu 4H-SiC z dużą zawartością azotu charakteryzowała się dużą gładkością, nie obserwowano na niej, tak intensywnego grupowania się stopni krystalizacji w sąsiedztwie krawędzi fasetki, jak to miało miejsce w przypadku

kryształów niedomieszkowanych. Podobne obserwacje zostały również opisane w literaturze [62]. Na rysunku 93 przedstawiono morfologię powierzchni kryształu SiC:10% N₂.



Rys. 93. Powierzchnia wzrostu kryształu SiC:10% N₂. (a) Krawędź fasetki, na której znajduje się źródło wzrostu. (b) Stopnie krystalizacji.

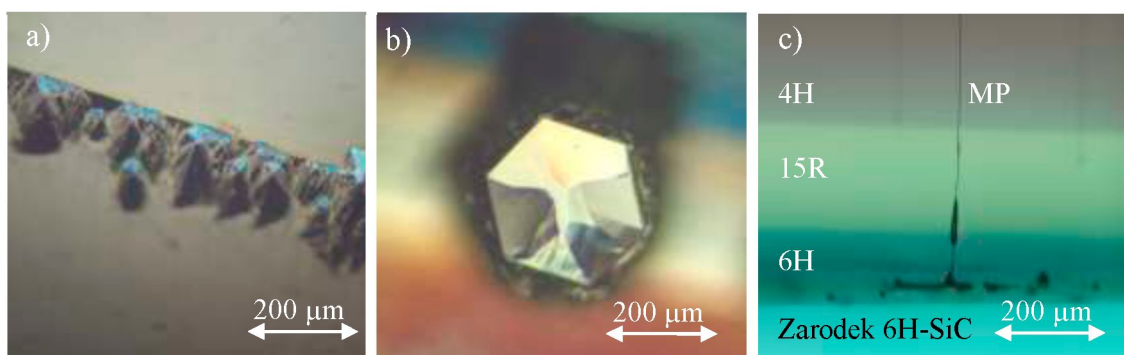
W celu dokładniejszej analizy stopni krystalizacji, powierzchnia wzrostu zbadana została za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM. Pomiar został wykonany na niewielkim obszarze o wymiarach 3 x 3 μm. Badany obszar znajdował się pomiędzy makrostopniami wzrostu (rys. 94).



Rys. 94. Widok struktury stopni wzrostu o wysokości stałej sieci *c* dla struktury 4H-SiC.

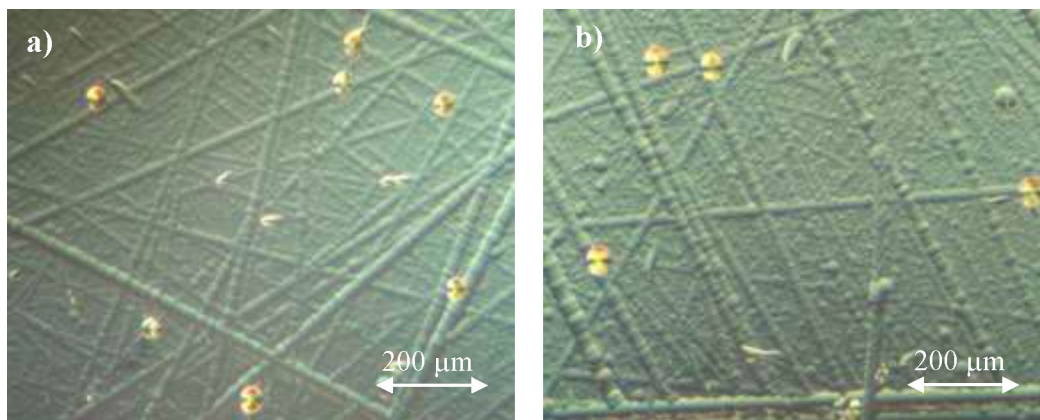
Wysokość zmierzonych stopni krystalizacji w tym obszarze odpowiadała stałej sieci c dla politypu 4H-SiC. Na tej podstawie można wnioskować, że wzrost kryształu odbywał się poprzez „płynięcie” stopni zbudowanych z czterech warstw Si-C (ABCB).

Powierzchnia wzrostu kryształu domieszkowanego CeO_2 , różniła się znacznie od powierzchni kryształów niedomieszkowanych i domieszkowanych azotem. Na powierzchni obserwowano makrostopnie wzrostu, które były udekorowane naroślami (rys. 95). Z kolei w wyciętym przekroju w płaszczyźnie m (1-100) zaobserwowano tworzenie się mikrokanalików na wydzieleniach, które prawdopodobnie były spowodowane obecnością CeO_2 (rys. 95 c). Zaobserwowano jedynie kilka takich wydzieleni w całym przekroju, więc ich ilość była niewielka.



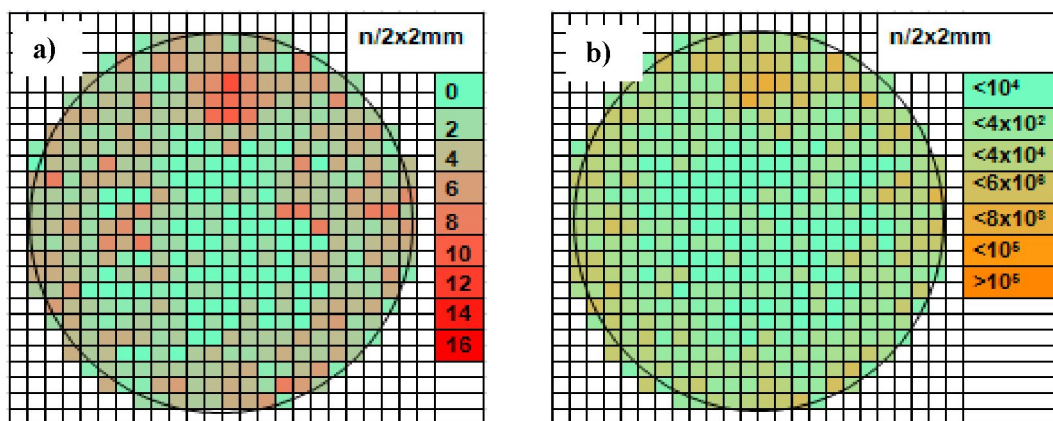
Rys. 95. Badanie powierzchni wzrostu kryształu 4H-SiC domieszkowanego CeO_2 . (a) Makrostopnie wzrostu udekorowane naroślami. (b) Wzrost kolumnowego mikrokryształu na powierzchni wzrostu. (c) Badanie przekroju w płaszczyźnie m (1-100), zmiana politypu 6H→15R→4H oraz powstanie mikrokanalika MP na wydzieleniu.

W celu oszacowania gęstości defektów struktury w kryształach 4H-SiC:10% N_2 , wycięto z niego płytkę, którą następnie poddano trawieniu chemicznemu w stopionej zasadzie KOH. Płytkę 4H-SiC z dużą zawartością azotu była jednorodna politypowo i po trawieniu nie obserwowano na niej tak licznych granic niskokątowych, jak to miało miejsce w przypadku płytek wyciętych z kryształów niedomieszkowanych. Powierzchnia po trawieniu chemicznym została zbadana za pomocą mikroskopu optycznego z kontrastem Nomarskiego. Wybrane zdjęcia zostały przedstawione na rysunku 96.



Rys. 96. Powierzchnia 4H-SiC:10% N₂ po trawieniu w KOH. (a, b) Widoczne pojedyncze jamki trawienia pochodzące od dyslokacji krawędziowych oraz rysy polerskie.

Za pomocą mikroskopu optycznego sporządzono mapy rozkładu gęstości mikrokanalików i dyslokacji, które zostały przedstawione na rysunku 97.

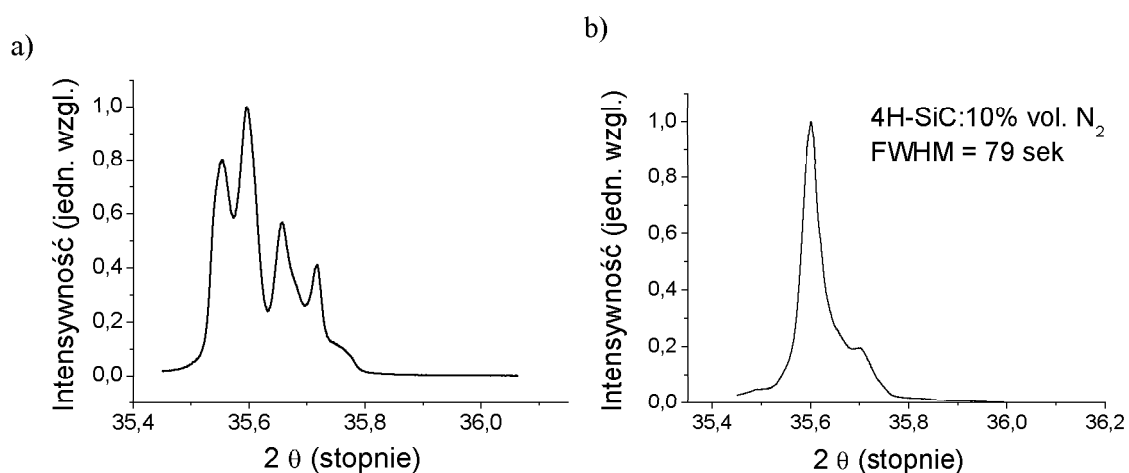


Rys. 97. (a) Mapa gęstości mikrokanalików i (b) dyslokacji w dwucalowej płytce 4H-SiC:10% N₂ wyciętej z kryształu 4H-SiC otrzymanego na zarodku 6H-SiC.

Gęstość mikrokanalików w płytce z dużą zawartością azotu (10% N₂) nie przekraczała 80 cm⁻², a dyslokacji $\sim 5 \times 10^4$ cm⁻², więc była podobna jak w zarodku 6H-SiC, na którym wzrastał kryształ. W centralnym obszarze płytki gęstość dyslokacji była równa $\sim 5 \times 10^3$ cm⁻², a gęstość mikrokanalików była mniejsza niż 30 cm⁻². Tak dobry rezultat wynikał ze stabilnego wzrostu kryształu, w którym polityp 6H zmienił się na 4H w sposób kontrolowany, w pierwszej fazie wzrostu kryształu. W dalszej fazie wzrostu nie tworzyły się również wtrącenia politypowe, szczególnie wtrącenia 15R-SiC.

W celu zbadania zdeformowania sieci krystalicznej otrzymanych kryształów wykonano pomiary rentgenowskich krzywych odbić przy użyciu szerokiej wiązki

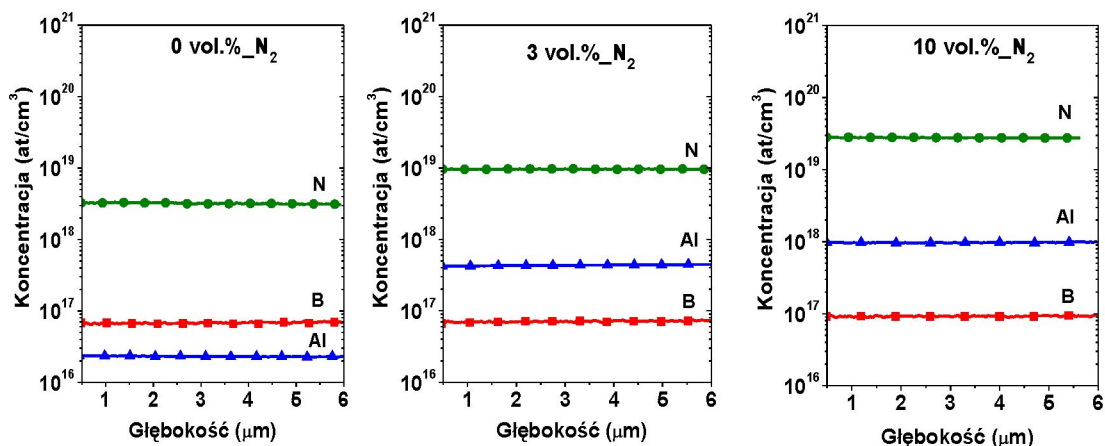
padającej (1 x 8 mm). Pozwoliło to uzyskać miarodajne informacje o znacznym obszarze badanych płytek. Pomiar został wykonany w kilku miejscach na płytce. Badaniom poddano płytki wycięte z kryształu niedomieszkowanego i kryształu z dużą zawartością azotu (10% N₂). Otrzymane widma zostały przedstawione na rysunku 98.



Rys. 98. (a) Pomiar krzywej odbić dla płytki wyciętej z kryształu niedomieszkowanego azotem, w którym obserwowano liczne wtrącenia politypowe. (b) Krzywa odbić dla płytki 4H-SiC:10% N₂.

Pomiary krzywych odbić w płytce wyciętej z kryształu z dużą zawartością azotu (10% N₂) potwierdziły stosunkowo dobrą jakość struktury krystalicznej w odniesieniu do zarodka 6H-SiC, na którym został otrzymany kryształ 4H-SiC. Z kolei w płytce wyciętej z niedomieszkowanego kryształu, w którym obserwowane były liczne wtrącenia politypowe, pomiary XRD ujawniły obecność bloków krystalicznych i wtrąceń politypowych.

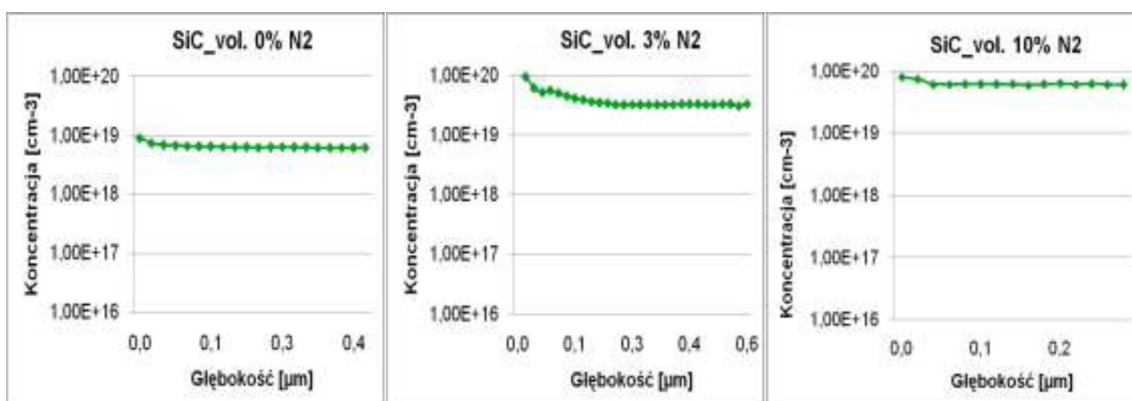
Jak wspomniano, domieszka azotu kształtuje właściwości elektryczne i optyczne kryształów SiC. W pracy doktorskiej określono koncentrację domieszki azotu, która wbudowała się w sieć krystaliczną kryształu. Zbadano trzy kryształy (próbki 4H-SiC), które otrzymane były z różną zawartością azotu w atmosferze wzrostu, tj. 0%, 3%, 10%. Pomiar koncentracji domieszki azotu i innych domieszek został wykonany za pomocą spektroskopu masowego jonów wtórnych (SIMS), (rys. 99).



Rys. 99. Pomiar SIMS dla próbek 4H-SiC:0, 3 i 10 vol. % N₂. Profile jonów N, B i Al.

Pomiary SIMS wykazały obecność domieszki azotu w strukturze 4H-SiC, która zgodnie z przewidywaniem zwiększała się wraz z domieszkowaniem azotem atmosfery wzrostu. Ujawniono również inne nieintencjonalne domieszki w postaci glinu i boru. Zanieczyszczenie glinem prawdopodobnie pochodziło z materiału wsadowego, natomiast borem z elementów grafitowych. Domieszka boru była dla trzech kryształów z różną domieszką azotu tego samego rzędu wielkości, natomiast domieszka glinu zwiększała się wraz ze wzrostem domieszkowania azotem. Koncentracje pierwiastków N, B, Al w funkcji głębokości były jednakowe.

Za pomocą techniki E-CV (elektrochemiczny pomiar charakterystyk pojemnościowo - napięciowych) został wykonany pomiar koncentracji nośników typu *n*. Próbki 4H-SiC zostały wycięte z tych samych płytek, co do pomiarów spektroskopem mas jonów wtórnych (SIMS). Na rysunku 100 przedstawiono otrzymane charakterystyki C-V dla trzech próbek z różną zawartością azotu.



Rys. 100. Profile koncentracji nośników typu *n* uzyskane z próbek wyciętych z kryształów SiC otrzymanych z różną zawartością azotu.

Zgodnie z przewidywaniami zaobserwowano wzrost koncentracji nośników typu n wraz ze zwiększeniem się domieszkowania azotem. Badane kryształy wykazywały typ n przewodnictwa elektrycznego i koncentracje nośników: $n \sim 8,0 \times 10^{18} - 6,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pomiar efektu Halla zgodnie wykazały typ n przewodnictwa elektrycznego we wszystkich badanych próbkach. Z pomiaru określono rezystywność oraz ruchliwość nośników. W funkcji zwiększania się koncentracji nośników spadała ich ruchliwość, co jest zgodne z informacjami znajdującymi się w literaturze [6, 155]. Rezystywność została również zmierzona bezkontaktową metodą wykorzystującą promieniowanie mikrofalowe (MF). Otrzymane wyniki badań właściwości elektrycznych zostały przedstawione w tabeli 5.

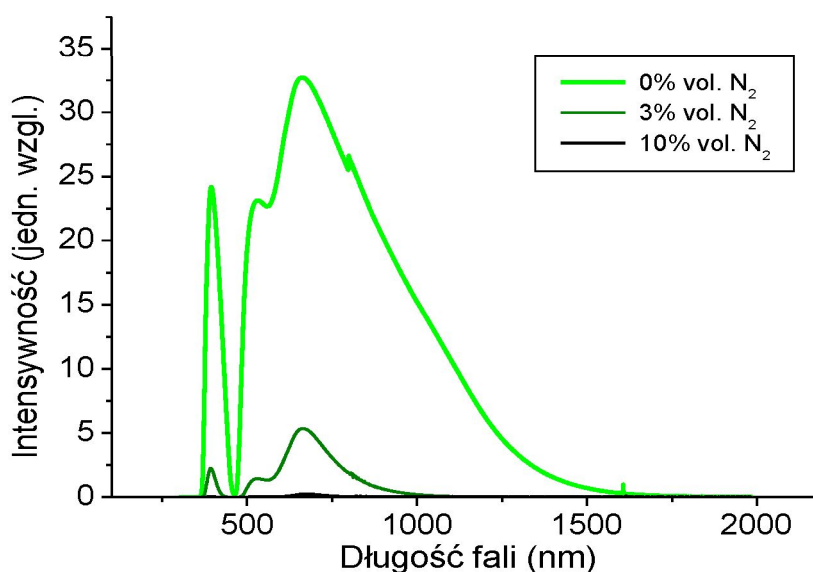
Tabela 5. Pomiar efektu Halla i pomiar rezystywności bezkontaktową metodą (MF) próbek 4H-SiC z różną koncentracją domieszki azotu.

Próbka	Koncentracja (cm^{-3})	Rezystywność ($\Omega \cdot \text{cm}$)		Ruchliwość ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
	Hall effect	Hall effect	MF	Hall effect
0% vol. N_2	2.17×10^{18}	0.023	0.027	122.83
3% vol. N_2	7.10×10^{18}	0.014	0.011	61.10
10% vol. N_2	1.66×10^{19}	0.009	0.009	41.70

Sposób otrzymywania kryształów 4H-SiC polegający na stosowaniu zarodków 6H-SiC w żaden sposób nie wpływał na właściwości elektryczne otrzymanych kryształów. Wyniki pomiarów były zgodne z wynikami, jakie uzyskiwano badając kryształy 4H-SiC otrzymane na zarodkach 4H-SiC w ramach zrealizowanego Projektu Badawczo Zamawianego. Właściwości elektryczne kształtowane były przez domieszki resztkowe znajdujące się w atmosferze wzrostu. Warto tutaj jednak wspomnieć, że na intensywność wbudowania się domieszek mają wpływ również warunki wzrostu, tj. temperatura, proporcja C/Si, kierunek wzrostu kryształu [75].

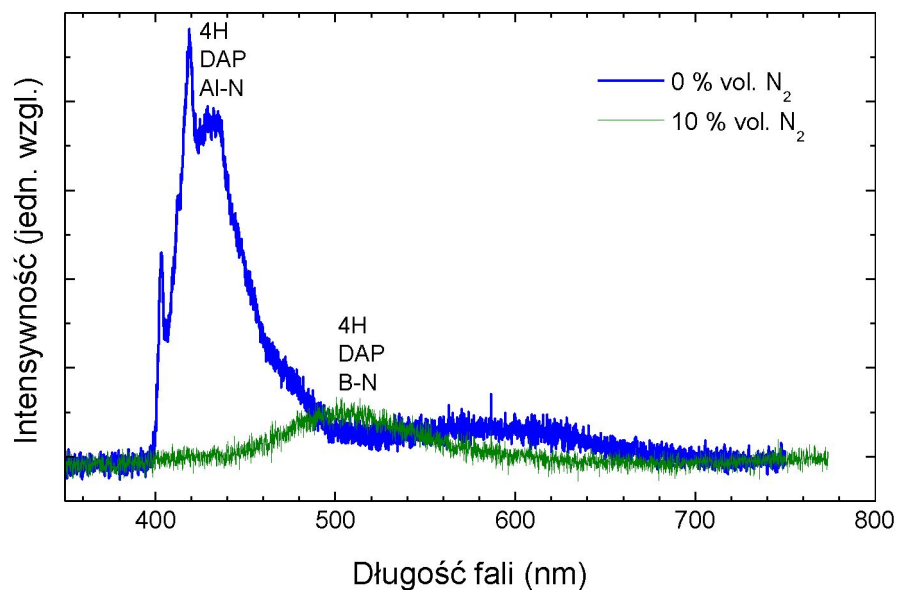
Pomiary właściwości optycznych 4H-SiC obejmowały pomiary transmisji i fotoluminescencji. Zbadane zostały próbki wycięte z tych samych płytek, z których wycięto także próbki do badań właściwości elektrycznych, opisanych powyżej. Pomiary widm transmisji SiC w funkcji długości fali ($\lambda = 300 - 1900 \text{ nm}$) wykonane w temperaturze pokojowej wykazały obecność domieszki azotu we wszystkich badanych próbkach 4H-SiC, także w próbce, która nie była intencjonalnie domieszkowana (rys. 101). Świadczy o tym spadek transmisji (wzrost absorpcji) obserwowany dla

$\lambda = 462 \text{ nm}$ [156, 157]. Wraz ze wzrostem koncentracji domieszki azotu w próbkach transmisja malała.



Rys. 101. Widma transmisji w funkcji długości fali uzyskane dla próbek 4H-SiC z różną zawartością azotu.

Pomiary widm fotoluminescencji zostały wykonane w temperaturze 10 K dla dwóch próbek 4H-SiC wyciętych z kryształów: niedomieszkowanego i z dużą zawartością azotu (10% N₂). W widmie dla próbki niedomieszkowanej (krzywa niebieska na rys. 102) widoczne są linie związane z przejściami typu donor - akceptor (DAP) spowodowanymi obecnością domieszek resztkowych glinu oraz azotu (pasma w zakresie dł. fali ~400 – 460 nm) oraz szerokie pasmo związane z przejściami przez głębokie poziomy w przerwie energetycznej (dla $\lambda > 500 \text{ nm}$). Widmo dla próbki silnie domieszkowanej azotem (10 vol. % N₂, zielona krzywa na rys. 102) charakteryzuje się szerokim pasmem, które może mieć związek z przejściem DAP spowodowanym obecnością domieszek azotu i boru, jak również z przejściami promienistymi z udziałem głębokich poziomów energetycznych.



Rys. 102. Widma fotoluminescencji zmierzone w $T = 10$ K dla dwóch próbek 4H-SiC - niedomieszkowanej (kolor niebieski) oraz silnie domieszkowanej azotem 10 vol. % N_2 (kolor zielony).

4.8.4 Dyskusja wyników

Domieszki obecne nawet w małych ilościach w atmosferze wzrostu mogą powodować zmianę morfologii powierzchni wzrostu i szybkości wzrostu kryształów. Absorbowane są głównie przez krawędzie stopni krystalizacji. Niektóre domieszki po zaabsorbowaniu są bardzo stabilne w nowej pozycji, a niektóre mogą łatwo się oderwać od powierzchni kryształu. Domieszki również mogą łączyć się w bardziej złożone cząsteczki Si_xC_yM , wówczas wolne wiązania pochodzące od atomów węgla i krzemu zostaną wysyczone. W rezultacie cząsteczki mogą nie wbudować się w sieć krystaliczną kryształu, tylko będą stanowić barierę dyfuzyjną w parze wzrostu i wówczas wzrost kryształu może być wolniejszy.

W pracy doktorskiej zbadano wpływ dwóch obcych domieszek, tj. azotu i ceru. Domieszki te stabilizowały wzrost politypu 4H, w kryształach zaobserwowano również mniejszą ilość wtrąceń politypu 15R. Obserwacje te zgodne są z literaturą [62, 72, 73]. Otrzymane kryształy (4H-SiC:10% N_2 , 4H-SiC:CeO₂) charakteryzowały się dużą jednorodnością politypową, której nie wykazywały kryształy przedstawione w podrozdziale 4.7.

W zależności od rodzaju wprowadzanej domieszki do atmosfery wzrostu obserwowano różną morfologię powierzchni wzrostu kryształu. Różnice polegały na rozmiarze i kształcie stopni krystalizacji oraz tworzeniu się różnych form

krystalicznych. Powierzchnia wzrostu kryształu SiC:10% N₂ charakteryzowała się dużą gładkością. Na froncie krystalizacji nie obserwowano grupowania się makrostopni na krawędzi fasetki, co prawdopodobnie przyczyniło się do stabilnego wzrostu politypu 4H. Podobne obserwacje zostały opisane przez Rost et al. [62].

Z kolei na powierzchni kryształu domieszkowanego CeO₂ obserwowano makrostopnie, których wysokość została oszacowana na 300 μm, a odległość pomiędzy nimi dochodziła nawet do 3 mm. Obserwowano również narośla powstałe przy krawędziach stopni krystalizacji i liczne kolumnowe mikrokryształki znajdujące się na płaskich powierzchniach pomiędzy stopniami krystalizacji. Prawdopodobnie powstały one w ostatnim etapie procesu krystalizacji, tj. etapie studzenia.

Domieszkowanie CeO₂ istotnie wpłynęło na proces ewolucji materiału wsadowego, w którym nie obserwowano rozrostu ziaren na jego powierzchni w strefie rekrytalizacji. Badania dyfrakcji rentgenowskiej próbek wyciętych z kryształu jak i z materiału wsadowego nie wykazały obecności żadnej z możliwych dla układu Ce-C i Ce-Si faz krystalicznych. Także, badania EDX nie potwierdziły obecności domieszki ceru.

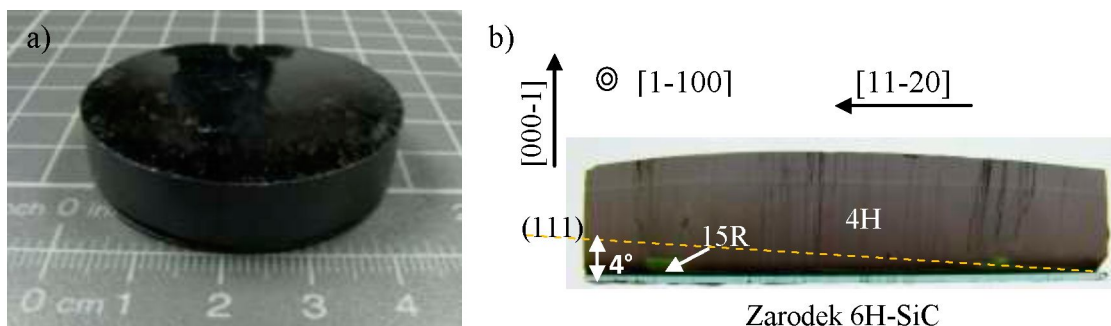
Ponadto, zaobserwowano, że odsłonięta tylna powierzchnia zarodka uległa tylko nieznacznemu zwęglaniu tworząc cienką warstwę grafitową. W przypadku kryształów niedomieszkowanych CeO₂, proces zwęglania przebiegał znacznie szybciej. Po zbadaniu tylnej powierzchni zarodka metodą Ramana i dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono, że powstała warstwa grafitowa jest bardzo dobrej jakości strukturalnej. Przypuszczać można więc, że istota tego zjawiska opiera się na szczelności warstwy grafitowej, przez którą jest utrudniony transport par SiC. W związku z tym, proces sublimacji/grafityzacji tylnej powierzchni kryształu jest wolniejszy i z otrzymanego kryształu można uzyskać większą ilość płytek, co z kolei przekłada się na wzrost wydajności procesu. Rozwiązanie to jest elementem wspomnianego zgłoszenia patentowego, które zostało złożone w Europejskim Urzędzie Patentowym [132].

4.9 Wpływ orientacji zarodka 6H-SiC na wzrost politypu 4H

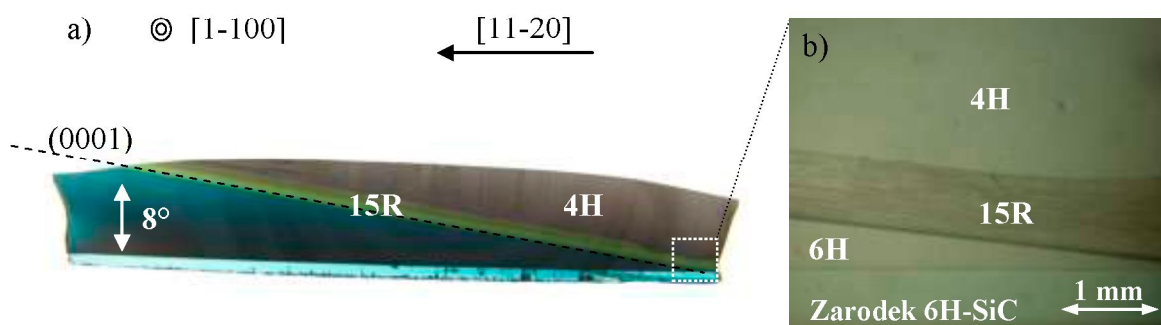
W celu zapewnienia większej kontroli nad wzrostem politypu 4H zastosowano zdezorientowane zarodki 6H-SiC, których prostopadła oś była odchylana od głównej osi krystalograficznej c [0001], o 4° i 8° w kierunku a [11-20]. W przypadku wystąpienia zmiany politypu z 6H→4H, dalszy wzrost politypu 4H powinien być stabilny. Geometria komory, jak i inne parametry dla obu eksperymentów były podobne do zastosowanych w eksperymentach opisanych powyżej i przedstawiały się następująco:

- temperatura procesu: $T_{wsadu} = 2250^\circ\text{C}$, $T_{kryształu} = 2150^\circ\text{C}$;
- ciśnienie wewnątrz pieca: $p = 40$ mbar;
- masa wsadu: $m = 1000$ g;
- odległość pomiędzy materiałem wsadowym, a kryształem: $d \sim 45$ mm;
- domieszkowanie intencjonalne, 0% N₂.

Na rysunkach 103 i 104 przedstawiono przekroje otrzymanych kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC odchylonych o 4° i 8° od osi c [0001].



Rys. 103. (a) Kryształ otrzymany na zarodku 6H-SiC odchylonym o 4° od osi c .
(b) Przekrój poprzeczny w płaszczyźnie m (1-100).

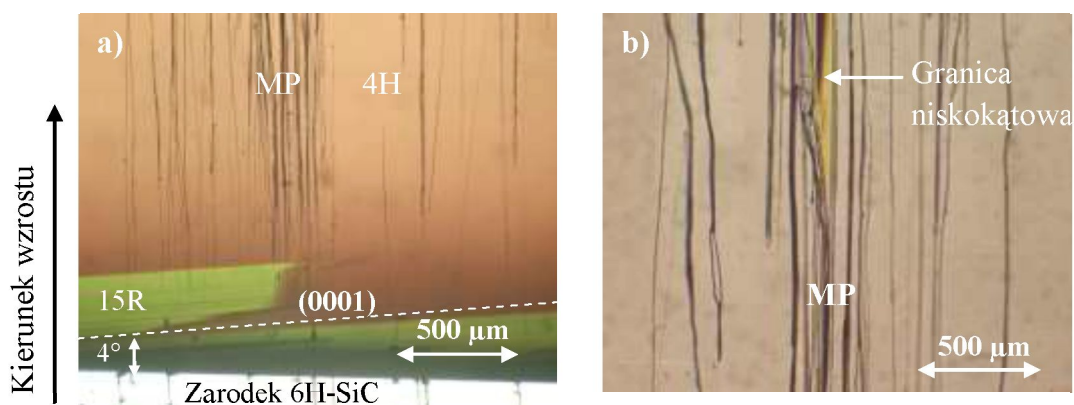


Rys. 104. (a) Kryształ otrzymany na zarodku 6H-SiC odchylonym od osi c o 8° .
 (b) Powierzchnia m (1-100) po trawieniu w KOH.

W obu kryształach otrzymanych na odchylonych zarodkach 6H-SiC wystąpiła zmiana politypu 6H→4H na całej powierzchni wzrostu. Wzrost politypu 4H został zainicjowany przy krawędzi kryształów na kierunku a [11-20]. Podobnie jak w kryształach otrzymywanych na zarodkach 6H-SiC w płaszczyźnie c (000-1), pomiędzy politypem 6H a 4H obserwowano wtrącenie politypu 15R. W kryształcie otrzymanym na zarodku odchylonym o 8° od osi c polityp 15R obserwowany był na całej powierzchni (0001), natomiast w kryształcie otrzymanym na zarodku odchylonym o 4° występował jedynie lokalnie.

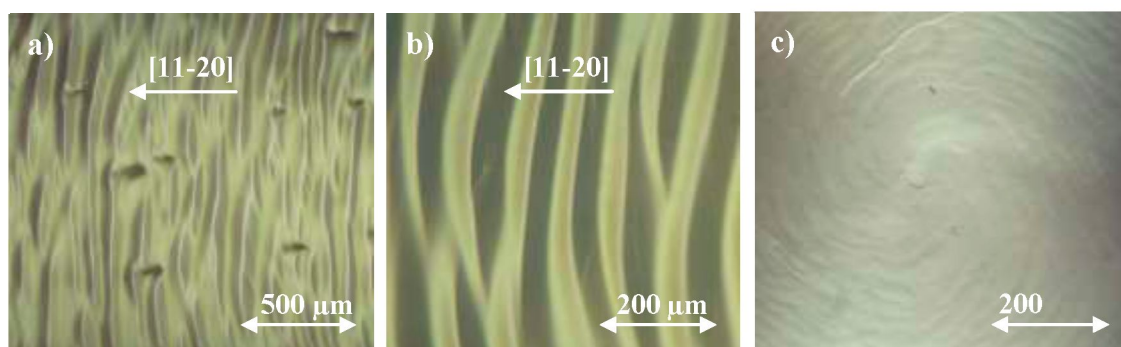
4.9.1 Charakteryzacja otrzymanych kryształów

Za pomocą transmisyjnego mikroskopu optycznego zbadano przekroje, które zostały wycięte z otrzymanych kryształów w płaszczyźnie m (1-100). W przypadku kryształu otrzymanego na zarodku odchylonym o 4° od osi c , gdzie wtrącenie politypu 15R nie stanowiło ciągłej warstwy na jego granicy obserwowano tworzenie się defektów w postaci mikrokanalików. W dalszej fazie wzrostu kryształu mikrokanaliki łącząc się między sobą przekształciły się w granicę niskokątową (rys. 105 b).



Rys. 105. Przekroje poprzeczne w płaszczyźnie m (1-100) wycięte z otrzymanego kryształu na odchylonym zarodku o 4° od osi c [0001]: (a) formowanie się mikrokanalików na granicy 15R/4H; (b) przekształcanie się mikrokanalików w granicę niskokątową.

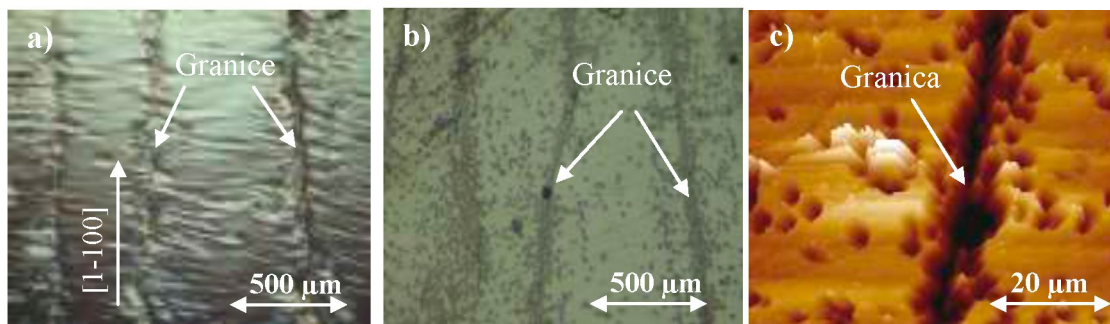
W przeciwieństwie do kryształów rosnących na zarodkach w płaszczyźnie c (0001) (gdzie źródła stopni krystalizacji tworzyły się w centralnej części kryształów) źródła wzrostu tworzyły się przy krawędzi kryształu na kierunku a [11-20] (rys. 106 c).



Rys. 106. Morfologia powierzchni wzrostu o 8° odchylonej od płaszczyzny c (000-1): (a, b) stopnie krystalizacji “płynące” w kierunku a [11-20]; (c) źródło stopni krystalizacji.

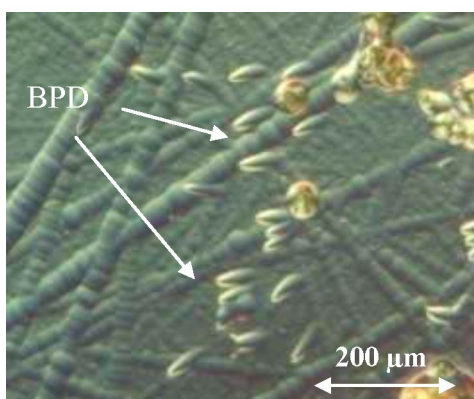
W kryształcie otrzymanym na zarodku odchylonym o 8° od osi c [0001], pomimo, że wtrącenie politypu 15R znajdowało się na całej powierzchni, obserwowano również tworzenie się granic niskokątowych, które biegły wzdłuż kierunku m [1-100]. Granice te widoczne są na powierzchni wzrostu w postaci wgłębień biegnących wzdłuż linii (rys. 107 a). Tego samego rodzaju granice są opisywane w literaturze [158], gdzie kryształy otrzymywane były na zarodkach (11-20). W celu ich dokładniejszego zbadania jedną z wyciętych płytek poddano trawieniu chemicznemu w stopionej zasadzie KOH. Następnie granice obserwowane były za pomocą mikroskopu

optycznego i mikroskopu sił atomowych. Uzyskane obrazy z badań mikroskopowych przedstawiono na rysunku 107.



Rys. 107. Granice niskokątowe ujawnione przez trawienie w stopionym KOH:
(a) powierzchnia wzrostu kryształu; (b) powierzchnia trawiona;
(c) powierzchnia trawiona – obraz AFM.

W sąsiedztwie granic zaobserwowano zagęszczenie jamek dyslokacji krawędziowych, które mogą być również przyczyną ich powstawania [39]. Na trawionej powierzchni obserwowano również defekty w postaci dyslokacji w płaszczyźnie bazowej (ang. Basal Plane Dislocation, BPD). Dyslokacje te biegną równoległe do płaszczyzny c (0001), więc ujawniają się tylko w próbkach, których powierzchnia jest odchylna o kilka stopni od krystalograficznej płaszczyzny c (0001). Defekty te również tworzą się łatwiej, gdy wzrost prowadzony jest na odchylonych zarodkach [159]. Na rysunku 108 przedstawiono charakterystyczne jamki pochodzące od dyslokacji BPD, które wyglądem przypominają asymetryczne muszelki.

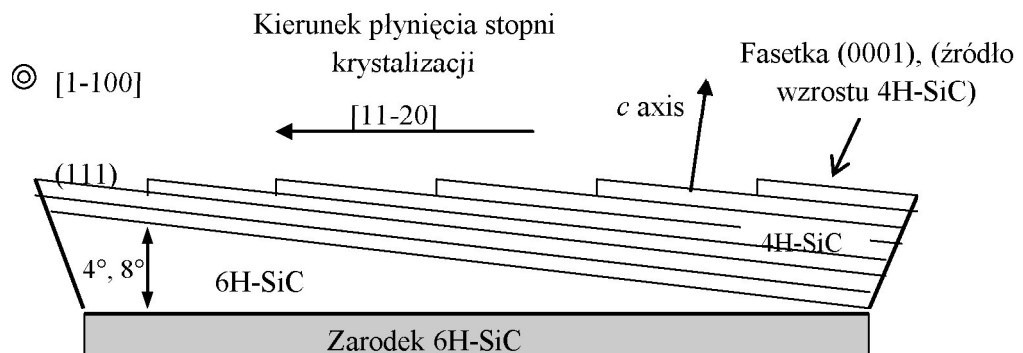


Rys. 108. Jamki trawienia pochodzące od dyslokacji w płaszczyźnie bazowej, w kryształach 4H-SiC otrzymanym na odchylnym o 8° od osi c [0001] zarodku 6H-SiC.

4.9.2 Dyskusja wyników

Wzrost na powierzchniach odchylonych o kilka stopni od głównej osi c [0001] jest powszechnie stosowany w epitaksji cienkich warstw. Rozwiązanie takie zapewnia stabilny i jednorodny politypowo wzrost warstwy [160,161]. Na powierzchniach odchylonych, po trawieniu termicznym ujawniają się naturalne stopnie krystalizacji. Obecność ich przyczynia się do kontrolowanego wzrostu kryształu lub warstwy. Powierzchnia wzrostu wówczas pokryta jest równomiernie stopniami krystalizacji i nie występują na niej gładkie obszary, na których mogłaby pojawić się nukleacja nowych źródeł wzrostu. Ponadto, stosowanie odchylonych podłoży w epitaksji zapobiega grupowaniu się stopni krystalizacji [159], które jest również jedną z przyczyn tworzenia się wtrąceń politypowych.

Źródło wzrostu politypu 4H pojawiło się w obu przypadkach z brzegu kryształu i było zlokalizowane na kierunku a [11-20]. W dalszej fazie wzrost politypu 4H odbywał się przez lateralne rozchodzenie się stopni krystalizacji. Stopnie krystalizacji rozchodziły się po całej płaszczyźnie c (0001) w kierunku a [11-20] (rys. 109). Zapewniło to stabilny wzrost politypu 4H, w którym nie obserwowano tworzenia się wtrąceń politypowych, jak to miało miejsce w przypadku niedomieszkowanych kryształów otrzymanych na zarodkach 6H-SiC, których powierzchnia wzrostu była płaszczyzną c (0001).



Rys. 109 . Idea wzrostu 4H-SiC na zarodku 6H-SiC odchylonym od osi c [0001] o 8° w kierunku a [11-20].

Pomiędzy politypem 6H, a politypem 4H obserwowane były warstwy politypu 15R. W kryształcie otrzymanym na zarodku odchylonym o 4° warstwa pośrednia politypu 15R nie była ciągła. W miejscach, w których była przerwana zaobserwowano tworzenie

się mikrokanalików, które w dalszej fazie wzrostu wskutek wzajemnego łączenia przekształcały się w granice niskokątowe. Szerokość granic wynosiła kilka mikrometrów, natomiast ich długość była równa nawet średnicy kryształu. Pomimo, że wzrost politypu 4H był stabilny i nie obserwowano tworzenia się licznych wtrąceń politypu 15R i 6H, to w otrzymanych kryształach obserwowano defekty w postaci licznych bloków krystalicznych oraz dyslokacji w płaszczyźnie bazowej. Z objętościowego kryształu, który rósł na dezorientowanym zarodku wycinając podłoża w płaszczyźnie c (0001) uzyska się również mniejszą ilość płytek niż w przypadku wycięcia płytek z kryształu, który rósł na zarodku w płaszczyźnie c (0001). Ponadto, w celu wycięcia dwucalowych płytek (0001) z kryształu, jego średnica musi być większa niż dwa cale.

Stosowanie odchylonych zarodków istotnie przyczyniło się do stabilnego wzrostu politypu 4H. W otrzymanych kryształach 4H-SiC niestety tworzyły się granice niskokątowe oraz dyslokacje w płaszczyźnie bazowej. W celu uzyskania wyraźnego efektu w pracy doktorskiej zbadano wzrost na zarodkach odchylonych aż o 4° i 8° od osi c [0001]. Prawdopodobnie można, by się spodziewać, że wzrost politypu 4H byłby równie stabilny, gdyby zastosowano zarodki o mniejszej dezorientacji, np. $0,5^\circ - 2^\circ$, wówczas problem tworzenia się granic niskokątowych i dyslokacji zostałby częściowo rozwiązany.

5 Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było udowodnienie tezy, że możliwy jest efektywny wzrost kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC oraz zbadanie właściwości strukturalnych, elektrycznych i optycznych otrzymanych kryształów 4H-SiC.

W ramach pracy doktorskiej wykonano eksperymenty wzrostu politypu 4H na zarodkach 6H-SiC w różnych warunkach krystalizacji. Badany był wpływ temperatury procesu krystalizacji, ciśnienia argonu wewnątrz pieca, rodzaju materiału wsadowego i domieszkowania azotem oraz dwutlenkiem ceru na efektywność wzrostu politypu 4H. Ponadto, przeprowadzono eksperymenty na zarodkach 6H-SiC, których powierzchnia wzrostu była odchylona o 4° i 8° od głównej osi krystalograficznej c [0001].

W pracy zwrócono uwagę na kilka czynników, które mają wpływ na stabilny wzrost kryształów 4H-SiC i zaproponowano warunki krystalizacji, w których wzrost kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC przeprowadzany był z sukcesem. Na stabilny wzrost kryształów 4H-SiC wpływały takie czynniki jak: warunki cieplne, skład atmosfery wzrostu oraz rodzaj powierzchni zarodka. Niezwykle istotną rolę odegrały domieszki w postaci azotu i dwutlenku ceru. Zaobserwowano również poprawę stabilności politypowej w kryształach, które były otrzymane na odchylonych zarodkach 6H-SiC. W eksperymentach, w których zastosowano domieszkę azotu (10% N₂) lub domieszkę CeO₂, zaobserwowano zmianę politypu z 6H na 4H, która wystąpiła w pierwszej fazie krystalizacji i obejmowała całą powierzchnię wzrostu kryształu. Otrzymane kryształy 4H-SiC były jednorodnie politypowe. W kryształach otrzymanych na odchylonych zarodkach zaobserwowano również zmianę politypu z 6H na 4H na całej powierzchni wzrostu. Tak, więc wyniki eksperymentalne udowodniły, że możliwy jest efektywny wzrost kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC.

Wzrost politypu 4H na zarodkach 6H-SiC wymaga zmiany politypu podczas wzrostu kryształu. Pożądane jest, by wzrost politypu 4H zainicjował się w pierwszej fazie wzrostu i objął całą powierzchnię wzrostu kryształu. Zmiana politypu z 6H na 4H wystąpiła w wyniku grupowania się stopni krystalizacji lub wzrostu politypu 4H na dyslokacjach. Pomiedzy politypem 6H, a 4H często obserwowano wtrącenia politypu 15R, które były częstą przyczyną tworzenia się defektów w postaci mikrokanalików i dyslokacji.

Z otrzymanych kryształów wycięto płytki oraz próbki z powierzchni wzrostu, które następnie badane były za pomocą mikroskopu optycznego, elektronowego

mikroskopu skaningowego (SEM) i mikroskopu sił atomowych (AFM). Płytki SiC badano w świetle spolaryzowanym w celu obserwacji pola naprężeń. Strukturę otrzymanych kryształów zbadano za pomocą rentgenowskich metod dyfrakcyjnych. Zarodki, jak i wybrane płytki zostały wytrawione w stopionym KOH w celu ujawnienia i oszacowania gęstości dyslokacji i mikrokanalików. Gęstość mikrokanalików w zarodkach 6H-SiC, na których wzrastały kryształy była mniejsza niż 70 cm^{-2} , natomiast dyslokacji była równa $\sim 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. W kryształe otrzymanym z dużą zawartością azotu (10% N₂), w którym wystąpiła zmiana politypu 6H→4H w pierwszej fazie wzrostu, gęstość mikrokanalików była mniejsza niż 80 cm^{-2} , więc była podobna, jak w użytym zarodku 6H-SiC. Gęstość dyslokacji była równa $\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, co odpowiadało również gęstości dyslokacji znajdujących się w zarodku 6H-SiC. Z kolei w kryształe niedomieszkowanym, w którym obserwowano liczne wtrącenia politypowe i granice niskokątowe gęstość mikrokanalików była około dwukrotnie większa niż w kryształe 4H-SiC z dużą zawartością azotu (10% N₂) i była równa $\sim 150 \text{ cm}^{-2}$. Główną przyczyną powstania nowych mikrokanalików były granice politypowe 15R/6H i 15R/4H. Stosowanie zarodków 6H-SiC do wzrostu kryształów 4H-SiC w żaden sposób nie wpłynęło na szybkość wzrostu oraz właściwości elektryczne i optyczne otrzymanych kryształów 4H-SiC.

Praktycznym wynikiem powstałym podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej jest możliwość zastosowania do monokrystalizacji 4H-SiC zarodków 6H-SiC. Stosując lepszej jakości strukturalnej zarodki 6H-SiC otrzymane kryształy 4H-SiC będą się charakteryzowały lepszą jakością strukturalną, podobną jak użyte zarodki 6H-SiC. Ważnym i praktycznym wynikiem pracy było również opracowanie nowej metody mocowania monokrystalicznego zarodka. Stosowanie tej metody w procesach krystalizacji przyczyniło się do poprawy jakości wytwarzanych kryształów, a proces przygotowywania układu wzrostu stał się łatwiejszy i mniej czasochłonny. Rozwiązanie to zostało złożone w postaci zgłoszenia patentowego do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej i Europejskiego Urzędu Patentowego.

Autor wyraża przekonanie, że przedstawione rozwiązania w niniejszej rozprawie doktorskiej, które umożliwiły otrzymanie jednorodnych kryształów 4H-SiC na zarodkach 6H-SiC, zaowocują dalszym rozwojem technologii wytwarzania kryształów 4H-SiC w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych.

6 Bibliografia

- [1] W. Shockley, „*Silicon carbide: a high temperature semiconductor*”, ed. J. R. O'Connor and J. Smiltens, Oxford: Pergamon, (1960).
- [2] P. Krishna, ed., „*Progress in crystal growth and characterization*”, Vol. 7 Oxford: Pergamon, (1983).
- [3] A. R. Verma, P. Krishna, „*Polymorphism and polytypism in crystals*”, New York - London - Sydney, J. Wiley and Sons. (1966).
- [4] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, and L. Patrick, „*Optical properties of cubic SiC: luminescence of nitrogen - exciton complexes, and interband absorption*”, Phys. Rev. **133** (1964) A1163.
- [5] C. A. Coulson, „*Wiązania chemiczne*”, Warszawa, PWN 1963, 386.
- [6] I. Świdorski, „*Badania procesów krystalizacji węgla krzemu*”, Ośrodek Naukowo - Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych, Warszawa (1977).
- [7] www.nina.ecse.rpi.edu.
- [8] H. Baumhauer, „*Über die kristalle des carborundums*”, Z. Kristallogr **50** (1912) 33.
- [9] G. Wellenhofer, U. Rössler „*Valence band dispersion of hexagonal SiC*”, Diamond and Relat. Mater. **6** (1997) 1342.
- [10] O. Madelung, „*Semiconductors – basic data*”, Springer, Berlin (1996).
- [11] C-M. Zetterling, „*Process technology for silicon carbide devices*”, EMIS Processing Series 2 INSPEC (2002).
- [12] A. R. Powell and L. B. Rowland, „*SiC materials progress, status, and potential roadblocks*”, Proc.IEEE **90** (2002) 942.
- [13] D. Peters, R. Schoerner, P. Friedrichs, D. Stephani, „*SiC power MOSFETs - status, trends and challenges*”, Mater. Sci. Forum **527-529** (2006) 1255.
- [14] R. K. Malhan, Y. Takeuchi, M. Kataoka, A.-P. Mihaila, S. J. Rashid, F. Udrea, and G. A. J. Amaratunga, „*Normally - off trench JFET technology in 4H silicon carbide*”, Microelectron. Eng. **83** (2006) 107.
- [15] K. D. Chabak, M. Trejo, A. Crespo, D. E Walker, Y. Jinwei, R. Gaska, M. Kossler, J. K. Gillespie, G. H. Jessen, V. Trimble, G. D. Via, „*Strained AlInN/GaN HEMTs on SiC with 2.1-A/mm output current and 104-GHz cutoff frequency*”, IEEE Elec. Dev. Letters **31** (2010) 561.
- [16] World Energy Statics, IEA (2007).

- [17] J. Edmond, H. Kong, A. Suvorov, D. Waltz, and C. H. Carter, Jr “*6H-silicon carbide light emitting diodes and UV photodiodes*”, *Phys. Stat. Sol. (a)*. **162**, (1997) 481.
- [18] J. Kedzierski, P. L. Hsu, P. Healey, P. Wyatt, C. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, “*Epitaxial graphene transistors on SiC substrates*”, *IEEE T. Electron Dev.* **55** (2008) 2078.
- [19] J. Borysiuk, R. Bożek, W. Strupiński, J. M. Baranowski „*Graphene growth on C and Si-face of 4H-SiC – TEM and AFM studies*”, *Mater. Sci. Forum* **645-648** (2010) 577.
- [20] <http://www.yole.fr>.
- [21] L. Stobierski, „*Węglik krzemu, budowa, właściwości i otrzymywanie*”, *Ceramika* **48**, Wyd. PTCer, Kraków (1996).
- [22] R. S. Rai, G. Singh, „*X-Ray topographic studied. of SiC crystals grown from vapour chase*”, *J. Cryst. Growth* **61** (1983) 170.
- [23] M. Dudley, S. Wang, W. Huang, C. H. Carter Jr., V. F. Tsvetkov, C. Fazi, “*White-beam synchrotron topographic studies of defects in 6H-SiC single crystals*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) A63.
- [24] S. Ha, N. T. Nuhfer, G. S. Rohrer, M. D. Graef, M. Skowronski, “*Origin of domain structure in hexagonal silicon carbide boules grown by the physical vapor transport method*”, *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 308.
- [25] R. A. Stein, „*Formation of macrodefects in SiC*”, *Physica B* **185** (1993) 211.
- [26] T. A. Kuhr, E. K. Sanchez, and M. Skowronski, “*Hexagonal voids and the formation of micropipes during SiC sublimation growth*”, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 4625.
- [27] P. G. Neudeck and J. A. Powell, „*Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers*”, *Elec. Device Lett.* **15** (1994) 63.
- [28] www.cree.com.
- [29] G. I. Taylor, “*The mechanism of plastic deformation of crystals*”, *Proc. Roy. Soc. A* **145** (1934) 362.
- [30] M. Polanyi, „*Über eine art gitterstörung, die einen kristall plastisch machen knute*”, *Zeit. Phys.* **89** (1934) 66.
- [31] J. M. Burgers, *Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap.* **42** (1939) 293.
- [32] F. C. Frank, „*Capillary equilibria of dislocated crystals*”, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 497.

- [33] P. Friedrichs, T. Kimoto, L. Ley, and G. Pensl, "Power devices and sensors", vol. 2, Wiley - Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).
- [34] A. Grekov, S. Maximenko, T. S. Sudarshan, „*Effect of basal plane dislocations on characteristics of diffused 4H-SiC p-i-n diodes*”, Elec. Devices **52** (2005) 2546.
- [35] K. Seki, K. Morimoto, T. Ujihara, T. Tokunaga, K. Sasaki, K. Kuroda, Y. Takeda “*Stacking faults around the hetero - interface induced by 6H-SiC polytype transformation on 3C-SiC with solution growth*”, Mater. Sci. Forum **645-648** (2010) 363.
- [36] <http://www.unipress.waw.pl/~pielasze/papers/phd/html/node9.html>.
- [37] J. Dong, L. Wang, X. Bo Hu, X. X. Li, J. Li, S. Z. Jiang, X. F. Chen, X. G. Xua, M. H. Jiang, "Identification of polytypes in sublimation grown 4H-SiC crystals by high resolution X-Ray diffractometry", Mater. Sci. Forum **527-529** (2005) 451.
- [38] R. Yakimova, M. Syväjärvi T. Iakimov, H. Jacobsson, R. Råback, A. Vehanen, E. Janzén, „*Polytype stability in seeded sublimation growth of 4H-SiC boules*”, J. Cryst. Growth **217** (2000) 255.
- [39] L. A. Dobrzański, „*Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*”, WNT, Gliwice - Warszawa 2002.
- [40] Grzegorz Kamler, “*Otrzymywanie i badanie właściwości monokryształów azotku galu*”, Rozprawa doktorska, Warszawa (2000).
- [41] www.fuw.edu.pl.
- [42] Yu. M. Tairov and V. F. Tsevetkov, “*General principles of growing large - size single crystals of various silicon carbide polytypes*”, J. Cryst. Growth **52** (1981) 146.
- [43] R.A. Stein, P. Lanig, S. Leibenzder, „*Influence of surface energy on the growth of 6H- and 4H-SiC polytypes by sublimation*”, Mater. Sci. Eng. B **11** (1992) 69.
- [44] I. G. Yeo, T. W. Lee, J. H. Park, W. S. Yang, H. B. Ryu, M. S. Park, I. S. Kim, B. C. Shin, W. J. Lee, T. H. Eun, S. S. Lee, M. C. Chun, “*Effect of the seed polarity for high quality 4H-SiC crystal grown on 6H-SiC seed by PVT method*”, Mater. Sci. Forum **679-680** (2010) 44.
- [45] J. H. Park, W. S. Yang, J. Y. Jung, S. I. Lee, M.S. Park, B. C. Shin, W. J. Lee, “*Effect of polarity on a SiC crystal grown on a SiC dual - seed crystal by using the PVT method*” J. Korean Phys. Soc. **59** (2011) 448.
- [46] N. Schulze, D. L. Barrett , G. Pensl, S. Rohmfeld ,M. Hundhausen, „*Near - thermal equilibrium growth of SiC by physical vapor transport*”, Mat. Sci. Eng. B **61-62** (1999) 44.

- [47] T. Ohno, H. Yamaguchi, S. Kuroda, K. Kojima, T. Suzuki, K. Arai, „*Influence of growth conditions on basal plane dislocation in 4H-SiC epitaxial layer*”, J. Cryst. Growth **271** (2004) 1.
- [48] J. Hassan, J. P. Bergman, A. Henry, H. Pedersen, P. J. McNally and E. Janzén, „*4H-sic epitaxial layers grown on on-axis Si-face substrate*”, Mater. Sci. Forum **556-557** (2007) 53.
- [49] H. Matsunami, Tsunenobu Kimoto, „*Surface polarity dependence in step-controlled epitaxy: progress in SiC epitaxy*”, Diam. Relat. Mater. **6** (1997) 1276.
- [50] M. Syväjärvi, R. Yakimova, and E. Janzeń, “*Anisotropic etching of SiC*”, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 3519.
- [51] U. Starke, „*Atomic structure of hexagonal SiC surfaces*”, Phys. Stat. Sol. B **202** (2007) 475.
- [52] L. Li, Y. Hasegawa, T. Sakurai, I. S. T. Tsong, “*Field-ion scanning tunneling microscopy study of the atomic structure of 6H-SiC(0001) surfaces cleaned by insitu Si molecular beam etching*”, J. Appl. Phys. **80** (1996) 2524.
- [53] M. Syväjärvi, R. Yakimova, A. L. Hylén, E. Janzén, “*Anisotropy of dissolution and defect revealing on SiC surfaces*”, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 10041.
- [54] S. Ha, P Mieszkowski, M. Skowronski, L. B. Rowland, “*Dislocation conversion in 4H silicon carbide epitaxy*”, J. Cryst. Growth **244** (2002) 257.
- [55] I. G. Ivanov, B. Magnusson, E. Janzén, “*Analysis of the sharp donor-acceptor pair luminescence in 4H-SiC doped with nitrogen and aluminum*”, Phys. Rev. B **67** (2003) 165211.
- [56] W. Gotz, A Schoner, G Pensl, W Suttrop, W. J Choyke, R Stein, S. Leibenzeder, “*Nitrogen donors in 4H - silicon carbide*”, J. Appl. Phys. **73** (1993) 3332.
- [57] M. Rasp, Th. L. Straubinger, E. Schmitt, M. Bickermann, S. Reshanov, H. Sadowski, „*PVT growth of p-type and semi-insulating 2-inch 6H-SiC crystals*”, Mater. Sci. Forum **433-436** (2003) 55.
- [58] T. L. Straubinger, M. Bickermann, R. Weingärtner, P. J. Wellmann, A. Winnacker, „*Aluminum p-type doping of silicon carbide crystals using a modified physical vapor transport growth method*”, J. Cryst. Growth **240** (2002) 117.
- [59] M. Bickermann, D. Hofmann, M. Rasp, Thomas L. Straubinger, R. Weingärtner, P. J. Wellmann, A. Winnacker, “*Study of boron incorporation during PVT growth of p-type SiC crystals*”, Mater. Sci. Forum **353-356** (2001) 49.

- [60] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmscher, D. Schulz, D. Siche, „*Influence of nitrogen doping on the properties of 4H-SiC single crystals grown by physical vapor transport*”, J. Cryst. Growth **257** (2003) 75.
- [61] N. Ohtani, M. Katsuno, M. Nakabayashi, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, T. Aigo, H. Hirano, T. Hoshino, K. Tatsumi, “*Investigation of heavily nitrogen - doped N+ 4H-SiC crystals grown by physical vapor transport*”, J. Cryst. Growth **311** (2009) 1475.
- [62] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmscher, M. Rozberg, D. Schulz, D. Siche, „*Polytype stability in nitrogen - doped PVT grown 2" 4H-SiC crystals*”, J. Cryst. Growth **275** (2005) 451.
- [63] J. K. Jeong, H. K. Song, M. Y. Um, H. J. Na, I. B. Song, D. H. Kim, H. J. Kim, „*Characterization of undoped and nitrogen - doped 4H-SiC thin films by CVD from bis (trimethylsilylmethane) precursor*”, J. Electrochem. Soc., **151** (2004) 256.
- [64] N. Ohtani, M. Katsuno, M. Nakabayashi, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, T. Aigo, H. Hirano, T. Hoshino, K. Tatsumi, “*Investigation of heavily nitrogen - doped N(+) 4H-SiC crystals grown by physical vapor transport*”, J. Cryst. Growth **311** (2009) 1475.
- [65] G. S. Ždanov, Z. V. Minervina, „*On the super - periodicity in carborundum crystals*”, J Phys. USSR **9** (1945) 244.
- [66] D. Lundqvist, „*Crystal structure of silicon carbide and its content of impurities*”, ActaChem. Scand. **2** (1948) 177.
- [67] A. Hayashi, „*The effect of impurity and temperature on the polytypism of silicon carbide*”, J. Mineral Soc. **4** (1960) 363.
- [68] M. Mitomo, Y. Inomata, K. Kumanomido, „*Effect of aluminium doping on the thermal stability of 4H and 6H SiC*” J. Ceram. Assoc **78** (1970) 224.
- [69] M. Mitomo, Y. Inomata, H. Tanaka, „*The influence of aluminium on the stability of 4H- and 6H – silicon carbides at 2200 °C*”, MatRes. Bull **6** (1971) 759.
- [70] Y. M. Tairov, V.F Cwietkov, I. I. Chlebnikov, „*Growth of silicon carbide crystals by vapour-liquid - solid (VLS) mechanism in the sublimation method*”, J. Cryst. Growth **20** (1973) 155.
- [71] Y. M. Tairov, I. I Khlenikov, V. F. Tdevtkov, “*Investigation of silicon carbide single crystals doped with scandium*”, Phys. Stat. sol. (a) **25** (1974) 349
- [72] A. Itoh, H. Akita, T. Kimoto and H. Matsunami, „*High – quality 4H-SiC homoepitaxial layer grown by step – controlled epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 1400.

- [73] US Patent Application 20090053125 - “*Stabilizing 4H Polytype during sublimation growth of SiC single crystals*”.
- [74] J. Takahashi, N. Ohtani, M. Kanaya, “*Influence of the seed face polarity on the sublimation growth of α -SiC*”, J. Appl. Phys. **34**, 4694 (1995)
- [75] H. Baumhauer, „*Ber die Verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie*“, Z Kristallogr **55** (1915) 249.
- [76] B. Pałosz, “*Politypizm kryształów typu MX_2 - politypizmu i klasyfikacja struktury kryształów*”, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej (1982).
- [77] G. C. Trigunayat "A survey of the phenomenon of polytypism in crystals", Sol. State Ionics **48** (1991) 3.
- [78] A. H. Gomes de Mesquita, „*The polytypism of silicon carbide*”, Philips Tech. Rev. **30** (1969) 36.
- [79] www.iue.tuwien.ac.at/phd/ayalew/img143.png.
- [80] L. S. Ramsdell, „*Studies on silicon carbide*”, Am. Mineralogist **32** (1947) 64.
- [81] G. S. Ždanov, „*The numerical symbol of close – packing of spheres and its application in the theory of close – packings*” Compt. Rend Acad Sci URSS **48** (1945) 43.
- [82] H. Jagodzinski, „*Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr einfluss auf die röntgeninterferenzen*”, Acta Cryst. **2** (1949) 201.
- [83] G. Häg, Arkiv, „*Some notes on MX_2 layer lattices with close – packed X atoms*”, Ark Kemi. Mineral. Geol **16B** (1943) 1.
- [84] <http://www.unipress.waw.pl/~pielasze/papers/phd/html/node8.html>.
- [85] L. S. Ramsdell, J. A. Kohn, „*The crystal structure of milarite*”, Acta Cryst. **5** (1952) 215.
- [86] M. Kanaya, J. Takahashi, Yu. Fujiwara, A. Moritani, „*Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by X-Ray diffraction*”, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 56.
- [87] M. Anikin, M. Pons, K. Chourou, O. Chaix, J.M. Bluet, V. Lauer, R. Madar, “*Enlargement of SiC crystals: defect formation at the interfaces*”, Mater. Sci. Forum **264-268** (1998) 45.
- [88] Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, „*Progress in controlling the growth of polytypic crystals*”, Prog. Cryst. Growth Character. **7** (1983) 111.

- [89] H. Jagodziński, H. Arnold, „*Silicon carbide proc. conf*”,. Boston 1959. London, Pergamon Press (1960) 136.
- [90] W. F. Knippenberg, “*Growth phenomena in silicon carbide*”, Philips Res. Rept **18** (1963) 161.
- [91] Y. Inomata, Z. Inoue, M. Mitomo, „*Thermal stability of 6H and 15R types of SiC*”, J. Cryst. Growth **5** (1969) 405.
- [92] Y. Inomata, Z. Inoue, “*On the wurtzite-type SiC whiskers obtained by sublimation and the thermal stability of basic SiC polytypes*”, J. Ceram. Soc. **78**, (1970) 133.
- [93] Hopkins et al. “*Method of growing 4H silicon carbide crystal*”, United States Patent No. 5,873,937.
- [94] R. A. Stein, P. Lanig, S. Leibenzeder, „*Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method*”, J. Cryst. Growth **131** (1993) 71.
- [95] A. A. Maltsev, A.Yu. Maksimov, N.K. Yushin, „*4H-SiC single crystal ingots grown on 6H-SiC and 15R-SiC seeds*”, Inst. Phys. Con. Ser. **142** (1996) 41.
- [96] E. Y. Tupitsyn, A. Arjunan, R. T. Bondokov, R. M. Kennedy, T. S. Sudarshan, “*A study of 6H-seeded 4H-SiC bulk growth by PVT*”, Mater. Sci. Forum **483-485** (2005) 21.
- [97] E. Y. Tupitsyn, A. Arulchakkaravarthi, R. V. Drachev, T. S. Sudarshan, „*Controllable 6H-SiC to 4H-SiC polytype transformation during PVT growth*”, J. Cryst. Growth **299** (2007) 70.
- [98] L. N. Zhu, H. Li, B. Q. Hu, X. and X. L. Chen, „*New type of defects in SiC Grown by the PVT method*”, J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 85.
- [99] E. Schmitt, T. Straubinger, M. Rasp, M. Vogel, A. Wohlfart, “*Polytype stability and defects in differently doped bulk SiC*”, J. Cryst. Growth **310** (2008) 966.
- [100] J. Drowart, G. DeMaria, M. G. Inghram, „*Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer*” J. Chem. Phys. **29** (1958) 1015.
- [101] M. Omuri, H. Takei, T. Fukuda, „*Formation of cubic SiC crystals by gas-phase reaction*”, J. Appl. Phys. **28** (1989) 1217.
- [102] G. L. Harris, “*Properties of silicon carbide*”, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers (1995).

- [103] K. Kakimoto, B. Gao, T. Shiramomo, F. Mercier, S. Nakano, Y. Kangawa, S. Nishizawa, „*Thermodynamical analysis of SiC and growth by physical vapor deposition*”, ICSCRM (2011), Cleveland (USA).
- [104] M. J. Kozielski, A. Tomaszewicz, “*Working model for explanation of polytype formation based on superlattice ordering of point defects in close packing structures*”, Cryst. Res. Technol. **30** (1995) 471.
- [105] T. Ito, T. Kondo, T. Akiyama, K. Nakamura, „*Theoretical investigations for the polytypism in semiconductor*”, J. Cryst. Growth **318** (2011) 141 J. Cryst. Growth **318** (2011) 141.
- [106] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/figs/tairov884_SiC.gif.
- [107] A. J. Lely, „*Darstellung von einkristallen von silizium karbid und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen*”, Ber. Deut. Keram. Ges. **32** (1955) 229.
- [108] Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, “*Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals*”, J. Cryst. Growth **43** (1978) 209.
- [109] T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kurodab, Y. Takeda, „*Solution growth of high-quality 3C-SiC crystals*”, J. Cryst. Growth **310** (2008) 1438.
- [110] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen, E. Janzen, „*High temperature chemical vapor deposition of SiC*”, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1456.
- [111] A. G. Acheson, „*On carborundum*” Chem. News **68** (1893).
- [112] <http://www.iht.tu-bs.de/bakin/sic.html>.
- [113] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Tuominen, A. Vehanen, E. Janzén, „*High temperature chemical vapor deposition of SiC*”, J. Appl. Phys. **69** (1996) 1456.
- [114] S.K. Lilov, „*Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation*”, Mater. Sci. Eng. B **21** (1993) 65.
- [115] J. Robles, O. Mayorga, “*Properties of silicon - carbon mixed clusters: a systematic abinitio study*” NanoStructured Mater. **10** (1998) 1317.
- [116] B. K. Agrawal, P. S. Yadav, R. K. Yadav, S. Agrawal, “*Ab initio theoretical study of SiC microclusters*”, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **52** (2006) 15.
- [117] H. Yamaguchi, Y. Sakiyama, E. Makino, S. Onda, Y. Matsumoto, „*Ab initio studies of the surface reaction of Si₂C and SiC₂ with Si on 4H-SiC (000-1) surface*”, Mater. Sci. Forum **527-529** (2006) 235.

- [118] K. Sangwal, A. Koziejowska, K. Wojciechowski, „*Wzrost kryształów*”, Częstochowa 1990.
- [119] I. Markov, R. Kaischew, „*Influence of the supersaturation on the mode of crystallization on crystalline substrates*”, Thin Solid Films **32** (1976) 163.
- [120] A. Fissel, “*Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC polytypes*”, J. Cryst. Growth **212** (2000) 438
- [121] R. Yakimova, M. Syväjärvi, E. Janzen, „*Wetting properties and interfacial energies in liquid phase growth of alfa-SiC*”, Mater. Sci. For. **264-268** (1998) 159.
- [122] T. Takai, T. Halicioglu, W. A. Tiller, “*Reconstruction and energetics for surfactants of silicon, diamond and beta-SiC*”, Surf. Sci. **164** (1985) 341.
- [123] K. Kakimoto, B. Gao, T. Shiramomo, S. Nakano, S. Nishizawa, “*Thermodynamic analysis of sic polytype growth by physical vapor transport method*”, J. Cryst. Growth **324** (2011) 78.
- [124] W. D. Lawson, S. Nielsen, „*Otrzymywanie monokryształów*”, PWN Warszawa 1962.
- [125] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, “*Step bunching in chemical vapor deposition of 6H- and 4H-SiC on vicinal SiC(0001) faces*”, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3645.
- [126] K. Kościewicz, W. Strupiński, W. Wierzchowski, K. Wieteska, A. R. Olszyna, “*Polytypism study in SiC epilayers using electron backscatter diffraction*”, Mater. Sci. Forum **645-648** (2010) 251.
- [127] Kittel Charles, “*Wstęp do fizyki ciała stałego*”, Wydawnictwo Naukowe PWN (1999)
- [128] J. Krupka, “*Opracowanie metody pomiaru płytek podłożowych i wytycznych projektowych aparatury do pomiaru płytek*”, Research report No 501/035/279/6, for ZMM Polfer, 1987.
- [129] N. Schulze, D. L. Barrett, G. Pensl, „*Near - equilibrium growth of micropipe-free 6H-SiC single crystals by physical vapor transport*”, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1632.
- [130] E. Tymicki, K. Grasa, W. Hofman, R. Diduszko, R. Bożek, „*Growth of 6H-SiC single crystals under quasi equilibrium conditions*”, Mater. Sci. Forum **600-603** (2009) 15.
- [131] E. Tymicki, K. Grasa, K. Dietko-Racka, “*Sposób wytwarzania kryształów , zwłaszcza węglika krzemu, z fazy gazowej*”, Zgłoszenie patentowe do UPRP nr P. 390896.

[132] E. Tymicki, K. Graszka, K. Dziętko-Racka, „*Method for manufacturing crystals, in particular of silicon carbide, from gaseous phase*”, Zgłoszenie patentowe do EPO nr 1 145838.

[133] E. Tymicki, K. Graszka, K. Racka-Dziętko, M. Raczkiwicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościwicz, R. Diduszko, R. Bożek, „*Growth of 4H-SiC single crystals on 6H-SiC seeds with an open backside by PVT method*”, Mater. Sci. Forum **615-617** (2009) 15.

[134] A. Pérez-Tomás, P. Godignon, M. Vellvehí and P. Brosselard, “*Nucleation and growth of 3C-SiC single crystals from the vapor phase*”, Mater. Sci. Forum **615-617** (2009) 31.

[135] E. Tymicki, K. Graszka, R. Diduszko, R. Bożek, M. Gała, „*Initial stages of SiC crystal growth by PVT method*”, Cryst. Res. Technol. **42** (2007) 1232.

[136] A. Freudenberg, J. Wollweber, R. Nitschke, V. Alex, J. Doerschel, “*Sublimation growth of 3C-SiC on 6H-SiC seeds*”, J. Cryst. Growth **275** (2005) 467.

[137] <http://www.webelements.com/silicon/physics.html>

[138] R. V. Drachev, G. D. Straty, D. I. Cherednichenko, I. I. Khlebnikov, T. S. Sudarshan, “*Liquid phase silicon at the front of crystallization during SiC PVT growth*”, J. Cryst. Growth **233** (2001) 541.

[139] K. Graszka, E. Tymicki, „*Application of 6H to 4H polytype conversion to effective reduction of micropipes in 4H SiC crystals*”, Mater. Sci. Forum **600-603** (2009) 31.

[140] E. Tymicki, K. Graszka, K. Racka-Dziętko, M. Raczkiwicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościwicz, R. Diduszko, R. Bożek, „*Growth of 4H-SiC crystals on the 8° off-axis 6H-SiC seed by PVT method*”, Mater. Sci. Forum **645-648** (2010) 17.

[141] E. Tymicki, K. Graszka, K. Racka, T. Łukasiewicz, M. Piersa, K. Kościwicz, D. Teklińska, R. Diduszko, P. Skupiński, R. Jakiela, J. Krupka, “*Effect of nitrogen doping on the growth of 4H polytype on the 6H-SiC seed by PVT method*”, praca przyjęta do Mater. Sci. Forum.

[142] K. Graszka, **E. Tymicki**, J. Kisielewski, “*Active thermal interaction of source and crystal surfaces in PVT SiC crystal growth*”, Mater. Sci. Forum, **527-529**, (2006) 87.

[143] A.O. Lebedev, D.D. Avrov, A.V. Bulatov, S.I. Dorozhkin, Yu.M. Tairov, A.Yu. Fadeev, “*Defect structure of 4H silicon carbide ingots*”, J. Cryst. Growth **318** (2011) 394

[144] H. J. Rost, J. Doerschel, D. Schulz, D. Siche, J. Wollweber, “*Macrodefect generation in SiC single crystals caused by polytype changes*”, Mater. Sci. Forum **389-393** (2002) 67.

- [145] D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kolbl, P. Wellman, A. Winnacker, „*Analysis on defect generation during the SiC bulk growth process*“, Mater. Sci. Eng. **B 61–62** (1999) 48.
- [146] R. Yakimova, T. Iakimov, M. Syväjäri, H. Jacobsson, P. Råback, A. Vehanen, E. Janzén, “*Polytype stability and defect reduction in 4H-SiC crystals grown via sublimation technique*”, MRS Symp. Proc. **572** (1999) 265.
- [147] E. Sanchez, A. Kopec, S. Poplawski, R. Ware, S. Holmes, S. Wang, A. Timmerman, „*The nucleation of polytype inclusions during the sublimation growth of 6H and 4H silicon carbide*”, Mater. Sci. Forum **389–393** (2002) 71.
- [148] H. Chen, G. Wang, M. Dudley, Z. Xu, J. H. Edgar, T. Batten, M. Kuball, L. Zhang, Y. Zhu, “*Single crystalline $B_{12}As_2$ on M-Plane (1-100)15R-SiC*”, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 231917.
- [149] P. Heuell, M. A. Kulakov, B. Bullemer, „*Stepped morphology on 4H and 15R silicon carbide: modeling by a random walk*”, Surf. Sci. **331–333** (1995) 965.
- [150] Y. Zhang, H. Chen, G. Choi, B. Raghathamachar, M. Dudley, J. H. Edgar, K. Grasza, E. Tymicki, L. Zhang, D. Su, Y. Zhu, “*Nucleation mechanism of 6H-SiC polytype inclusions inside 15R-SiC crystals*”, J. Electron. Mater. **39** (2010) 799.
- [151] Lemmlein G. G. Vestnik, „*The structure of the small relief of a crystal face*” Akad Nauk SSSR **4** 119 (1945) 1.
- [152] H. J. Rost, D. Siche, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Muller, D. Schulz, G. Wagner, J. Wollweber, „*Influence of different growth parameters and related conditions on 6H-SiC crystals grown by the modified Lely method*”, Mat. Sci. Eng. **B61–62** (1999) 68.
- [153] P. Wellmann, Z. Herro, A. Winnacker, R. Püsche, M. Hundhausen, P. Masri, A. Kulik, M. Bogdanov, S. Karpov, M. Ramm, Y. Makarov, “*In situ visualization of SiC physical vapor transport crystal growth*”, J. Cryst. Growth **275** (2005) 1807
- [154] R. Hock, K. Konias, L. Perdicaro, A. Magerl, P. Hens, Peter J. Wellmann, “*Observation of lattice plane bending during SiC PVT bulk growth using in situ high energy X-Ray diffraction*”, Mater. Sci. Forum **645–648** (2010) 29.
- [155] H. Iwata, K. M. Itoh, and G. Pensl, “*Donor and acceptor concentration dependence of the electron hall mobility and the hall scattering factor in n-type 4H- and 6H-SiC*” J. Appl. Phys. **89** (2001) 6228.
- [156] S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, S.N. Rashkeev and B. Segall, „*Theory of the optical absorption bands in the 1–3 eV range in n-type silicon carbide polytypes*” Phys. Rev. B **59** (1999) 12890.
- [157] R. Weingartner, M. Bickermann, S. Bushevoy, D. Hofmann, M. Rasp, T. L. Straubinger, P. J. Wellman, and A. Winnacker, “*Absorption mapping of doping level distribution in n-type and p-type 4H-SiC and 6H-SiC*”, Mater. Sci. Eng. **B80** (2001) 357.

- [158] I. G. Yeo, W. S. Yang, J. H. Park, H. B. Ryu, W. J. Lee, B. C. Shin, S. Nishino, „*Two-inch a-plane (11-20) 6H-SiC crystal grown by using the PVT method from a small rectangular substrate*”, J. Korean Phys. Soc. **58** (2011) 1541.
- [159] K. Kościewicz, W. Strupiński, D. Teklinska, K. Mazur, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. R. Olszyna, “*Epitaxial growth on 4H-SiC on - axis, 0.5°, 1.25°, 2°, 4°, 8° off - axis substrates - defects analysis and reduction*”, Mater. Sci. Forum **679 - 680** (2011) 95.
- [160] A Henry, S Leone, H Pedersen, O Kordina, E Janzén, „*Growth of 4H-SiC epitaxial layers on 4° off-axis Si-face substrates*”, Mater. Sci. Forum **615-617** (2009) 81.
- [161] S. Leone, H. Pedersen, A. Henry, O. Kordina, E. Janzén, “*Improved morphology for epitaxial growth on 4° off-axis 4H-SiC substrates*”, J. Cryst. Growth **311** (2009) 3265.

7 Spis publikacji i prezentacji autora

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

1. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka, T. Łukasiewicz, M. Piersa, K. Kościwicz, D. Teklińska, R. Diduszko, P. Skupiński, R. Jakięła, J. Krupka, „*Effect of nitrogen doping on the growth of 4H polytype on the 6H-SiC seed by PVT method*”, praca przyjeta do druku w Mater. Sci. Forum.
2. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiwicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościwicz, R. Diduszko, R. Bożek, „*Growth of 4H-SiC crystals on the 8° off-axis 6H-SiC seed by PVT method*”, Mater. Sci. Forum **645-648** (2010) 17.
3. Y. Zhang, H. Chen, G. Choi, B. Raghathamachar, M. Dudley, J. H. Edgar, K. Graszka, **E. Tymicki**, L. Zhang, D. Su, Y. Zhu, „*Nucleation mechanism of 6H-SiC polytype inclusions inside 15R-SiC crystals*”, J. Electron. Mater. **39** (2010) 799.
4. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiwicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościwicz, R. Diduszko, R. Bożek, „*Growth of 4H-SiC single crystals on 6H-SiC seeds with an open backside by PVT method*”, Mater. Sci. Forum **615-617** (2009) 15.
5. **E. Tymicki**, K. Graszka, W. Hofman, R. Diduszko, R. Bożek, „*Growth of 6H-SiC single crystals under quasi equilibrium conditions*”, Mater. Sci. Forum **600-603** (2009) 15.
6. K. Graszka, **E. Tymicki**, „*Application of 6H to 4H polytype conversion to effective reduction of micropipes in 4H SiC crystals*”, Mater. Sci. Forum **600-603** (2009).
7. **E. Tymicki**, K. Graszka, R. Diduszko, R. Bożek, M. Gała, „*Initial Stages of SiC Crystal Growth by PVT Method*”, Cryst. Res. Technol. **42** (2007) 1232.

Pozostałe publikacje:

1. K. Racka-Dzietko, **E. Tymicki**, K. Graszka, M. Raczkiwicz, R. Jakięła, M. Kozubal, E. Jurkiewicz-Wegner, A. Brzozowski, R. Diduszko, M. Piersa, K. Kościwicz, M. Pawłowski, J. Krupka, „*Characterization of vanadium doped 4H- and 6H-SiC grown by PVT method using the open seed backside*”, Mater. Sci. Forum **645-648** (2010) 21.
2. P. Skupiński, K. Graszka, A. Mycielski, W. Paszkowicz, E. Łusakowska, **E. Tymicki**, R. Jakięła, B. Witkowski, „*Seeded growth of bulk ZnO by chemical vapor transport*”, Phys. Status Solidi B **247** (2010) 1457.

3. K. Racka-Dzietko, **E. Tymicki**, M. Raczkiewicz, K. Graszka, M. Kozubal, E. Jurkiewicz-Wegner, R. Jakiela, A. Brzozowski, M. Pawłowski, M. Piersa, J. Sadło, J. Krupka, „*Characterization of 6H-SiC single crystals by PVT Method using different source materials and open or closed seed backside*”, Mater. Sci. Forum **615-617** (2009) 19.
4. M. Kozubal, P. Kamiński, R. Kozłowski, **E. Tymicki**, K. Graszka, S. Warchoł, „*Effect of electron irradiation on defect structure of 6H-SiC grown by PVT method*”, Superlattices and Microstructures **45** (2009) 402.
5. P. Kamiński, M. Kozubal, K. Graszka, **E. Tymicki**, „*Nitrogen - doped 6H-SiC grown by PVT method*”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1069 (2008) 1069-D07-04.
6. W. Olesińska, D. Wójcik-Grzybek, **E. Tymicki**, M. Ziemnicka, „*Zwilżalność monokrystalicznego i polikrystalicznego SiC miedzią i jej stopami*”, Ceramika/Ceramics, **103** (2008) 17.
7. I. Kuryliszyn - Kudelska, R. Diduszko, **E. Tymicki**, W. Dobrowolski, K. Graszka, „*Magnetic properties of Fe doped SiC crystals*”, Phys. Stat. Sol. (b) **244** (2007) 1743.
8. K. Graszka, **E. Tymicki**, J. Kisielewski, „*Active Thermal interaction of source and crystal surfaces in PVT SiC crystal growth*”, Mater. Sci. Forum, **527-529**, (2006) 87.
9. A. Wysmolek, K. Wardak, R. Stępniewski, J. Baranowski, M. Potemski, **E. Tymicki**, K. Graszka, „*Magneto-luminescence study of silicon - vacancy in 6H-SiC*”, Acta Physica Polonica A, **110** (2006) 437.
10. K. Kościwicz, **E. Tymicki**, K. Graszka, „*SiC – materiał dla elektroniki*” Elektronika nr **9** 2006.
11. M. A. Świrkwicz, A. L. Bajor, J. Kisielewski, M. Skorczakowski, J. Jabczynski, **E. Tymicki**, A. Karas, E. Jurkiewicz-Wegner, W. Szyrski and T. Łukasiewicz „*Investigation of optical and lasing properties of YAG:Yb single crystals*” Opto-Electronics Review, **13** (2005) 213.

Prezentacje konferencyjne związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

1. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka, T. Łukasiewicz, M. Piersa, K. Kościewicz, D. Teklińska, R. Diduszko, P. Skupiński, R. Jakiela, J. Krupka, *"Effect of nitrogen doping on the growth of 4H polytype on the 6H-SiC seed by PVT method"*, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 2011), Cleveland, USA.
2. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiewicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek, *"Growth of 4H-SiC crystals on the 8° off-axis 6H-SiC seed by PVT method"*, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 2009), Norymberga, Niemcy.
3. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiewicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek, *"Growth of 4H-SiC single crystals on 6H-SiC seeds with an open backside by PVT method"*, European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2008), Barcelona, Hiszpania.
4. K. Graszka, **E. Tymicki**, *"Application of 6H to 4H polytype conversion to effective reduction of micropipes in 4H SiC crystals"*, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 2007), Otsu, Japonia.

Pozostałe prezentacje konferencyjne:

1. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiewicz, M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko, K. Krzyżak, R. Bożek, *"Wzrost kryształów 4H-SiC metodą transportu fizycznego z fazy gazowej"* VIII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówek 2009.
2. **E. Tymicki**, K. Racka-Dzietko, K. Graszka, M. Raczkiewicz, T. Łukasiewicz, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek, *"Vanadium doping of SiC Crystals grown by PVT method"*, XXXVIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec" 2009.
3. P. Kamiński, M. Kozubal, K. Graszka, **E. Tymicki**, *"Deep - level defects in nitrogen - doped 6H-SiC grown by pvt metod"*, MRS Spring 2008, Conference Symposium D. San Francisco, USA.
4. M. Kozubal, P. Kamiński, R. Kozłowski, **E. Tymicki**, K. Graszka, S. Warchoła, *"Effect of electron irradiation on defect structure of 6H-SiC grown by PVT method"* BIAMS 2008/9th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures on Semiconductors. Toledo, Hiszpania.
5. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiewicz, T. Łukasiewicz, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek, *"Growth of 6H-SiC crystal by PVT method at low temperatures"*, XXXVII International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec" 2008.

6. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Dietko-Racka, M. Raczkiewicz, M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek „*Wzrost kryształów 6H-SiC metodą PVT z fazy gazowej*”, VII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówek, (2008).
7. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dietko, M. Raczkiewicz, T. Łukasiewicz M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko and R. Bożek, “*Growth 4H-SiC single crystals on 6H-SiC seeds with an open backside by PVT method*”, 7th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Barcelona, (2008).
8. **E. Tymicki**, K. Racka-Dietko, M. Raczkiewicz, K. Graszka, T. Łukasiewicz, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek „*Wpływ warunków krystalizacji na morfologię powierzchni wzrostu kryształów SiC otrzymanych z fazy gazowej*”, XI Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe SEMPISC, Szklarska Poręba, (2009).
9. **E. Tymicki**, K. Graszka, A. Malinowska, M. Gała, M. Pawłowska, M. Świrkowicz, J. Kisielewski „*Effect of microfacets on the growth and structure of SiC crystals*”, VI Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówek, (2007).
10. **E. Tymicki**, K. Graszka, A. Malinowska, M. Gała, M. Pawłowska, M. Świrkowicz, J. Kisielewski „*Effect of microfacets on the growth and structure of SiC crystals*”, MicroTherm, Łódź, (2007).
11. **E. Tymicki**, K. Graszka, R. Diduszko, R. Bożek, M. Gała, T. Łukasiewicz, “*Initial stages of SiC crystal growth by PVT method*”, ELTE, Kraków, (2007).
12. **E. Tymicki**, K. Graszka, A. Malinowska, M. Gała, M. Pawłowska, M. Świrkowicz, J. Kisielewski, “*Effect of microfacets on the growth and structure of SiC crystal*”, Joint German-Polish Meeting of Crystal Growth, Berlin, (2006).
13. W. Wierzchowski, K. Wieteska, A. Malinowska, E. Wierzbicka, K. Graszka, **E. Tymicki** W. Graeff, „*Investigation of SiC crystals by means of synchrotron topography*”, Joint German-Polish Meeting of Crystal Growth, Berlin (2006).
14. **E. Tymicki**, K. Graszka, A. Malinowska, M. Gała, M. Pawłowska, M. Świrkowicz, J. Kisielewski, “*New concept for micropipes reduction in silicon carbide SiC*”, XXXV International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, (2006).
15. Wyszomółek, K. Wardak, R. Stępniewski, J. Baranowski, M. Potemski, **E. Tymicki**, K. Graszka, “*Magneto - luminescence study of silicon - vacancy in 6H-SiC*”, XXXV International School on the Physics of Semiconducting Compounds, “Jaszowiec (2006).
16. W. Wierzchowski, K. Wieteska, A. Malinowska, E. Wierzbicka, K. Graszka, **E. Tymicki**, W. Graeff, “*Topographic and reticulographic synchrotron investigation*

of SiC crystals”, 8th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Sciences, Zakopane, (2006).

17. **E. Tymicki**, K. Graszka, R. Diduszko, A. Malinowska, M. Gała, M. Pawłowska, M. Świrkowicz and J. Kisielewski, “*Effect of voids migration to the surface of SiC crystal*”, 6th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, ECSCRM, Newcastle, (2006).
18. Kuryliszyn-Kudelska, R. Diduszko, **E. Tymicki**, W. Dobrowolski, K. Graszka, “*Magnetic properties of Fe doped SiC crystals*”, EMRS fall meeting, Warszawa, (2006).
19. R. Diduszko, K. Graszka, **E. Tymicki**, „*Makroskopowe defekty kryształów SiC*”, 48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2006).
20. K. Kościwicz, A. Olszyna, W. Strupiński, D. Lenkiewicz, H. Sakowska, W. Hofman, **E. Tymicki**, K. Graszka, Z. Łuczyński, “*Węgiel krzemu SiC, jako materiał dla elektroniki*”, Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówek, (2006).
21. K. Graszka, **E. Tymicki**, J. Kisielewski, “*Active thermal interaction of source and crystal surfaces in PVT SiC crystal growth*”, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. ICSCRM Pittsburgh, USA, (2005).

Prezentacje ustne:

1. **E. Tymicki**, K. Graszka „*Objętościowa monokryształizacja SiC*”, VI Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówek, (2007).
2. **E. Tymicki**, K. Graszka „*Technologia objętościowych monokryształów w ITME*”, VI Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówek, (2007).

Zgłoszenia patentowe:

1. M. Orzyłowski, W. Łobodziński, K. Graszka, **E. Tymicki**, “*Sposób kształtowania pola temperatury w procesie wytwarzania monokryształów i urządzenie do wytwarzania monokryształów, zwłaszcza węgla krzemu*”, zgłoszenie patentowe do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej w 2008 roku, nr P 385068'
2. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, “*Sposób wytwarzania kryształów, zwłaszcza węgla krzemu, z fazy gazowej*” zgłoszenie patentowe do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej w 2010 roku, nr P. 390896.
3. **E. Tymicki**, K. Graszka, K. Racka-Dzietko „*Method for manufacturing crystals, in particular of silicon carbide, from gaseous phase*”, zgłoszenie patentowe do Europejskiego Urzędu Patentowego w 2011 roku, nr 1 145838.