

УДК 621.315.592

Образование доменов при синтаксическом срастании политипов карбида кремния

© Д.Д. Авров[†], С.И. Дорожкин, А.О. Лебедев*, Ю.М. Таиров

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ) им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 апреля 2007 г. Принята к печати 23 апреля 2007 г.)

Представлен алгоритм поиска доменной структуры, возникающей в растущем монокристалле карбида кремния при появлении синтаксических включений. Проанализированы реально наблюдавшиеся кристаллические сростки.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Dd, 61.72.Mm, 81.05.Hd, 81.10.Bk

1. Введение

Карбид кремния — широкозонный полупроводниковый материал с уникальными свойствами, которые предполагают его широкое использование в экстремальной электронике [1]. Для карбида кремния характерен политипизм, или иначе наличие большого числа структурных модификаций, отличающихся по характеру вторых или более удаленных координационных сфер [2]. Относительно небольшие монокристаллы карбида кремния могут быть получены с помощью возгонки шихты SiC с последующей конденсацией по классическому беззатравочному методу Лели [3]. В то же время существенный прогресс в технологии этого материала достигнут при использовании метода ЛЭТИ (в иностранной литературе — модифицированного метода Лели), позволившего довести диаметр выращиваемых кристаллов карбида до 4 (!) дюймов. Однако синтезированные монокристаллы, как правило, характеризуются высокой плотностью структурных дефектов, таких как микропоры, дислокации, малоугловые границы и т.д. Одним из наиболее часто встречающихся дефектов в монокристаллах карбида кремния, полученных обоими методами, являются инородные политипные включения, когда по непонятным причинам в растущем слитке возникают локальные области другой политипной модификации [4,5]. В ряде случаев политипные модификации последовательно вытесняют друг друга на всей поверхности роста, приводя к возникновению так называемых сэндвич-структур [5]. Как будет показано далее, появление политипных включений должно приводить (и приводит) к возникновению большого числа доменов в растущем монокристалле. В настоящей статье представлен алгоритм поиска доменной структуры, возникающей в растущем монокристалле при появлении синтаксических включений, проанализированы реально наблюдавшиеся кристаллические сростки.

2. Возникновение доменов при синтаксии политипов. Общий подход

Как будет показано далее, при возникновении политипного включения выполняется условие полицентричности нуклеации, что позволяет для анализа доменной структуры и в этом случае использовать подходы, развитые ранее для эпитаксиального роста [6–8]. Рассмотрим эпитаксиальную ростовую систему, состоящую из подложки (матрицы основного политипа) и эпитаксиального слоя (политипного включения), который в свою очередь состоит из двух энергетически вырожденных доменов (рис. 1). Связь базисов решеток слоя и подложки может быть представлена в виде линейной векторной функции [9]

$$F = Tx + \alpha \equiv \{T/\alpha\}, \quad (1)$$

где x — контравариантная координата, T — ортогональная часть преобразования, α — относительное смещение двух решеток относительно друг друга, $\{T/\alpha\}$ — компактная запись, эквивалентная обозначениям Зейтца для элементов симметрии [10]. Обходя контур в направлении

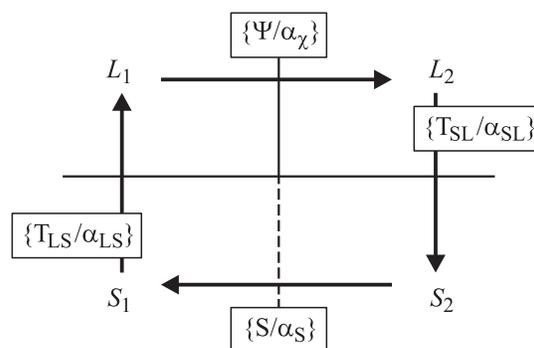


Рис. 1. Связь базисов в эпитаксиальной системе. S_1, S_2 — базисы подложки (основного политипа), L_1, L_2 — базисы эпитаксиального слоя (политипного включения).

[†] E-mail: sic.me@eltech.ru

нии, указанном стрелками, можно записать

$$\{T_{LS}/\alpha_{LS}\}\{S/\alpha_S\}\{T_{SL}/\alpha_{SL}\} = \{\Psi/\alpha_\chi\}, \quad (2)$$

где $\{T_{LS}/\alpha_{LS}\}$ — линейная векторная функция для преобразования координат при переходе от базиса подложки к базису слоя, $\{T_{SL}/\alpha_{SL}\}$ — то же для обратного преобразования, $\{S/\alpha_S\}$ — операция симметрии пространственной группы кристалла подложки (основного политипа), $\{\Psi/\alpha_\chi\}$ — обменная операция, связывающая базисы двух доменов слоя.

Учитывая, что энергетически вырожденные домены могут быть охарактеризованы одним и тем же ориентационным соотношением, т.е. одной и той же функцией F (1), имеем

$$T_{SL} = T_{SL}^{-1} \quad \text{и} \quad \alpha_{SL} = -T_{SL}\alpha_{SL}, \quad (3)$$

и из выражения (2) получаем

$$\Psi = T_{SL}^{-1} S T_{SL}, \quad (4a)$$

$$\alpha_\chi = T_{SL}^{-1} [(S-I)\alpha_{SL} + \alpha_S], \quad (4b)$$

где I — единичная матрица.

Для анализа возникающей в политипном включении доменной структуры необходимо в выражениях (4a), (4b) рассмотреть все элементы симметрии пространственной группы симметрии „подложки“ S , оставляющие инвариантным вектор нормали \mathbf{v} к поверхности границы раздела (условие энергетического вырождения), и получить набор обменных операций $\{\Psi/\alpha_\chi\}$. Отсутствие любой из обменных операций в пространственной группе кристалла „слоя“ означает возникновение доменов, базисы которых преобразуются друг в друга обменной операцией.

Конкурирующий рост различных политипов карбида кремния приводит к усложнению ситуации. В этом случае невозможно выделить кристаллы „слоя“ и „подложки“. Если рост происходит таким образом, что основные кристаллографические направления политипов совпадают, то образующийся сросток может быть охарактеризован пространственной группой симметрии G , являющейся расширением групп симметрии обоих кристаллов. При наличии четкого выраженного направления роста и границ раздела между политипами для поиска G необходимо вначале найти подгруппы пространственных групп симметрии обоих кристаллов, элементы которых оставляют инвариантным вектор нормали существующей границы раздела \mathbf{v} . Расширением двух этих подгрупп является искомая группа существующего кристаллического сростка G . Существование доменов оказывается возможным, если любой из элементов G отсутствует в группе симметрии соответствующего кристалла.

В частности, для эпитаксиального срастания различных политипов по плоскости (0001) карбида кремния естественно предположить, что на границе раздела

„эпитаксиальный слой–подложка“ существует решетка совпадающих узлов (PCY) [11] с обратной плотностью совпадающих узлов $\Sigma = 1$. В этом случае

$$\alpha_{SL} = 0 \quad \text{и} \quad \alpha_\chi = T_{SL}^{-1}\alpha_S. \quad (5)$$

3. Анализ экспериментально наблюдавшихся сростков

Экспериментальный анализ наблюдаемых синтаксических сростков различных политипов карбида кремния может быть выполнен с использованием рентгеновских картин Лауэ (см., например, классическую работу [12]). На рис. 2 представлены некоторые характерные лауэграммы кристаллов карбида кремния и их синтаксических сростков, полученных как методом Лели, так и модифицированным методом Лели. Анализ аналогичных лауэграмм с использованием компьютерного моделирования представлены в [3]. Здесь лишь отметим, что рассмотрение представленных лауэграмм позволяет, в частности, утверждать, что основные кристаллографические направления политипов в сростках совпадают, а также идентифицировать возникающие в ромбоэдрических политипах поворотные двойники.

Как известно, наиболее устойчивый рост основных политипов карбида кремния (4H, 6H) модифицированным методом Лели достигнут на подложках с базисной ориентацией (0001). Также, но гораздо реже, используются затравки с ориентациями (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) [14,15]. В качестве наиболее часто встречающихся включений отмечаются политипы 6H, 4H, 15R, 3C. Кроме того, для общности далее рассмотрен достаточно редкий политип 2H, который обычно не встречается в слитках, полученных по модифицированному методу Лели [2], но может быть синтезирован низкотемпературными методами. При этом в качестве эпитаксиальных подложек могли бы быть использованы кристаллы других политипов карбида кремния. При рассмотрении пренебрежем достаточно малым метрическим рассогласованием решеток различных политипов, т.е. будем считать, что при наложении решеток существует достаточно точная трехмерная PCY. Все политипы, включая 15R и 3C, для простоты рассмотрены в гексагональной установке с параметром решетки вдоль главной оси nc , где $c \approx 2.52 \text{ \AA}$, n — слойность политипа. Основные результаты анализа представлены далее в табл. 1.

Как видно из табл. 1, включения ромбоэдрического политипа 15R в матрицы политипов 6H и 4H должны приводить к появлению большого числа антифазных доменов в матрицах гексагональных политипов. В свою очередь в растущем включении политипа 15R появляются, наряду с антифазными доменами, поворотные (60-градусные) двойники, приводящие к нарушению монокристалличности политипа 15R. Такие двойники отсутствовали в кристалле 15R, полученном по методу Лели, из одного центра кристаллизации. Их наличие подтверждает полицентричность возникновения синтаксических

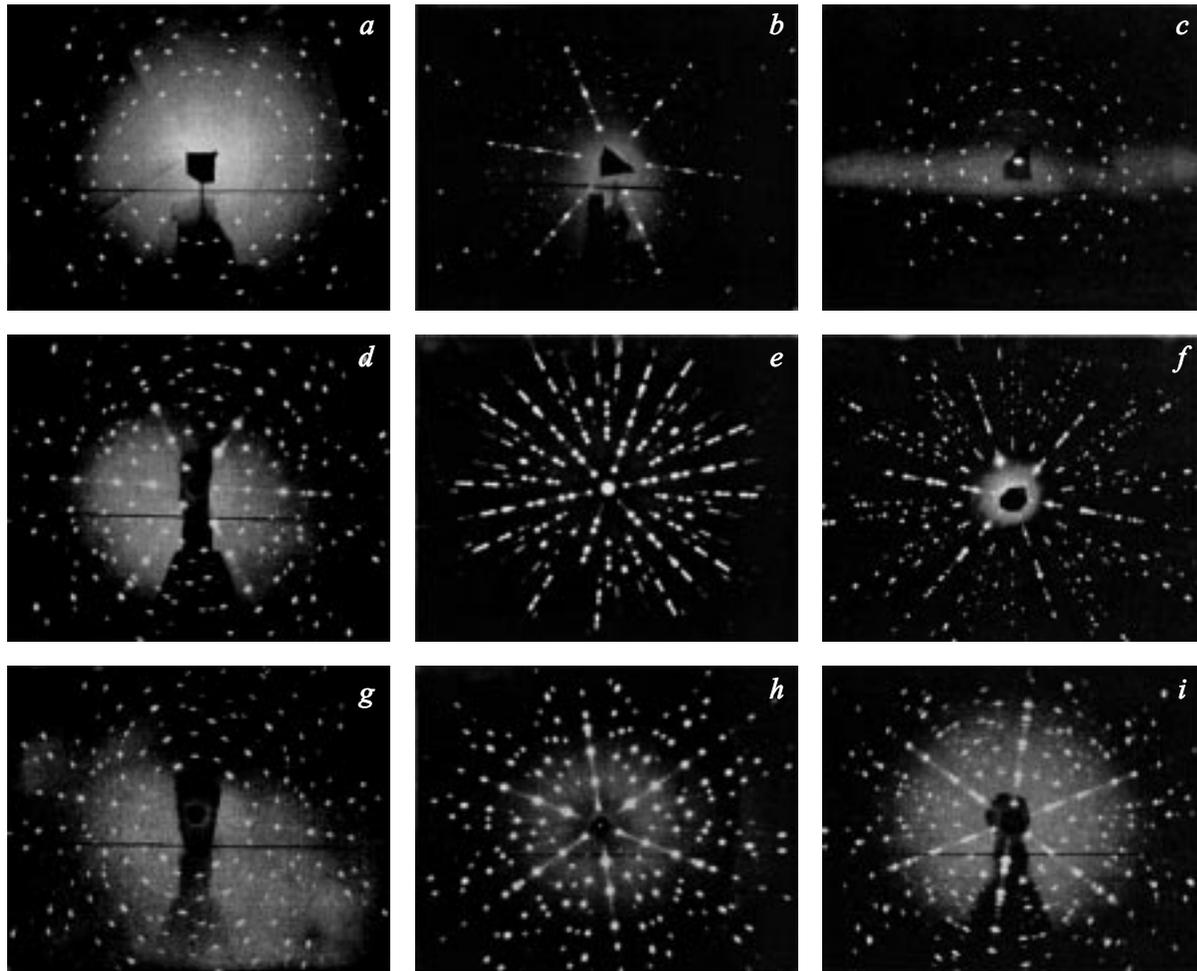


Рис. 2. Характерные лауэграммы монокристаллов карбида кремния и их синтаксических сростков (все — направление $[0001]$, расстояние кристалл–фотопластинка 40 мм, реальный размер каждой лауэграммы 94×115 мм): *a* — $4H$ -монокристалл, *b* — $8H$ -монокристалл, *c* — $4H + 8H$ -сросток, *d* — $15R$ -монокристалл, *e* — $15R + 15R$ (поворотный (60-градусный) двойник)-сросток, *f* — $4H + 15R + 15R$ (поворотный двойник)-сросток, *g* — $6H$ -монокристалл, *h* — $15R$ -монокристалл, *i* — $6H + 15R$ -сросток.

включений в кристаллах, выращиваемых по модифицированному методу Лели, и приводит к повышению наблюдаемой симметрии картины Лауэ с 3- до 6-осной (рис. 2, *e, f*).

Для ориентации $(10\bar{1}0)$, как видно из табл. 1, участки ромбоэдрических политипов, казалось бы, сохраняют монокристалличность (поворотные домены отсутствуют). Однако в реальности необходимо учесть тот факт, что плоскости $(10\bar{1}0)$ и $(01\bar{1}0)$ энергетически вырождены, и их появление в сростке или в процессе эпитаксиального наращивания равновероятно. Иными словами, и в этом случае в ромбоэдрических политипах должно наблюдаться двойникование.

Другая ситуация в случае политипа $2H$. Для выращивания слоев этого политипа, не только монокристаллических, но и свободных от антифазных доменов, должна быть использована подложка политипа $6H$ любой ориентации или $4H$ ориентации $(10\bar{1}0)$.

4. Доменные границы в политипах $6H$ и $4H$

В заключение отметим следующее. Когда политипное включение исчезает, на его месте появляется один (или несколько) островков основного политипа со смещенной последовательностью чередования слоев. Срастание таких островков приводит к образованию частичных дислокаций в базисной плоскости. Разнообразие возникающей при этом дислокационной структуры определяется набором возможных вариантов такого срастания. В табл. 2 представлено количество возможных типов двойных и тройных доменных границ для важного экспериментального случая — роста политипов $6H$ и $4H$ на базисной плоскости при наличии включений $6H(4H)$ и $15R$.

В зависимости от вида смещения последовательности следует ожидать появления частичных дислокаций Шок-

Таблица 1.

| 1. Политип 1 2. Подгруппа симметрии 3. Параметры решетки | 1. Политип 2 2. Подгруппа симметрии 3. Параметры решетки | 1. Группа G 2. Параметры решетки | Домены политипа 1 | | | Домены политипа 2 | | |
|--|---|--|-------------------|------------|-------|-------------------|------------|-------|
| | | | Анти-фазные | Поворотные | Всего | Анти-фазные | Поворотные | Всего |
| Ориентация (0001) | | | | | | | | |
| 6H <i>P6₃mc</i> a₁, a₂, 6c | 4H <i>P6₃mc</i> a₁, a₂, 4c | <i>P6mm</i> a₁, a₂, c | 6 | – | 6 | 4 | – | 4 |
| 6H <i>P6₃mc</i> a₁, a₂, 6c | 15R <i>R3m</i> b₁ + 10c b₂ + 5c, 15c | <i>P6mm</i> b₁, b₂, c | 18 | – | 18 | 15 | 2 | 30 |
| 4H | 15R | <i>P6mm</i> b₁, b₂, c | 12 | – | 12 | 15 | 2 | 30 |
| 6H | 3C <i>R3m</i> b₁ + 2c, b₂ + c, 3c | <i>P6mm</i> b₁, b₂, c | 18 | – | 18 | 3 | 2 | 6 |
| 4H | 3C | <i>P6mm</i> b₁, b₂, c | 12 | – | 12 | 3 | 2 | 6 |
| 6H | 2H <i>P6₃mc</i> a₁, a₂, 2c | <i>P6₃mc</i> a₁, a₂, 2c | 3 | – | 3 | – | – | – |
| 4H | 2H | <i>P6mm</i> a₁, a₂, c | 4 | – | 4 | 2 | – | 2 |
| Ориентация (1010) | | | | | | | | |
| 6H <i>Cm</i> | 4H <i>Cm</i> | <i>Cm</i> a₁, a₂, 2c | 3 | – | 3 | 2 | – | 2 |
| 6H | 15R <i>Cm</i> | <i>Cm</i> b₁ + 2c, b₂ + c, 3c | 6 | – | 6 | 5 | – | 5 |
| 4H | 15R | <i>Cm</i> b₁, b₂, c | 12 | – | 12 | 15 | – | 15 |
| 6H | 3C <i>Cm</i> | <i>Cm</i> b₁ + 2c, b₂ + c, 3c | 6 | – | 6 | – | – | – |
| 4H | 3C | <i>Cm</i> b₁, b₂, c | 12 | – | 12 | 3 | – | 3 |
| 6H | 2H <i>Cm</i> | <i>Cm</i> a₁, a₂, 2c | 3 | – | 3 | – | – | – |
| 4H | 2H | <i>Cm</i> a₁, a₂, 2c | 2 | – | 2 | – | – | – |
| 6H <i>Cc</i> | 4H <i>Cc</i> | <i>Cm</i> a₁, a₂, c | 6 | – | 6 | 4 | – | 4 |
| 6H | 15R <i>P1</i> | <i>Cm</i> b₁, b₂, c | 18 | – | 18 | 15 | 2 | 30 |
| 4H | 15R | <i>Cm</i> b₁, b₂, c | 12 | – | 12 | 15 | 2 | 30 |
| 6H | 3C <i>P1</i> | <i>Cm</i> b₁, b₂, c | 18 | – | 18 | 3 | 2 | 6 |
| 4H | 3C | <i>Cm</i> b₁, b₂, c | 12 | – | 12 | 3 | 2 | 6 |
| 6H | 2H <i>Cc</i> | <i>Cm</i> a₁, a₂, 2c | 3 | – | 3 | – | – | – |
| 4H | 2H | <i>Cm</i> a₁, a₂, c | 4 | – | 4 | 2 | – | 2 |

Примечание. \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 — решеточные вектора гексагональной ячейки в плоскости (0001). Для векторов $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ верно: $\mathbf{b}_1 = (2/3)\mathbf{a}_1 + (1/3)\mathbf{a}_2$, $\mathbf{b}_2 = (1/3)\mathbf{a}_1 + (2/3)\mathbf{a}_2$.

Таблица 2.

| Основной политип | Включение | Количество типов двойных границ для основного политипа | Количество типов тройных границ для основного политипа |
|------------------|-----------|--|--|
| 4H | 6H | 2 | 1 |
| 6H | 4H | 3 | 4 |
| 4H | 15R | 5 | 12 |
| 6H | 15R | 7 | 29 |

ли (вектор Бюргерса в базисной плоскости) и(или) частичных дислокаций Франка (вектор Бюргерса вдоль оси с монокристалла). При определенных условиях дислокации Шокли приводят к возникновению краевых, а дислокации Франка — винтовых торчковых дислокаций [16]. Интересно, что синтаксия политипов 6H и 4H (случай, часто наблюдающийся при росте на (0001)С-границы затравки) приводит лишь к небольшому числу дислокационных конфигураций Франка (табл. 1 и 2). При этом, если рассматривать все возможные конфигурации как равновероятные, доля бездефектного срастания соседних островков для политипа 4H составляет 25%, для политипа 6H — около 17%. Появление включений политипа 15R приводит к существенному увеличению возможных вариантов, из которых лишь относительно небольшая часть соответствует дислокациям Франка.

5. Заключение

Представленный подход позволил предсказать все многообразие доменной структуры, возникающей в кристалле карбида кремния при последовательном появлении и исчезновении политипных включений. Срастание эпитаксиальных доменов, возникших в условиях полицентричной нуклеации, приводит к строго определенному набору дефектов.

Авторы благодарны Н.В. Зайцевой и А.С. Колосовой за помощь в проведении рентгеновских исследований картин Лауэ.

Список литературы

- [1] В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров. Петербургский журн. электроники, **3**, 53 (1996).
- [2] А. Верма, П. Кришна. *Полиморфизм и политипизм в кристаллах* (М., Мир, 1969).
- [3] J.A. Lely. Ber.Deut. Ceram. Ges., **32**, 229 (1955).
- [4] D. Siche, H.-J. Rost, J. Doerschel, D. Schulz, J. Wollweber. J. Cryst. Growth, **237–239**, 1187 (2002).
- [5] J.F. Kelly, G.R. Fisher, P. Barnes. Mater. Res. Bull., **40**, 249 (2005).
- [6] R.C. Pond. J. Cryst. Growth, **79**, 946 (1986).
- [7] А.Н. Ефимов. Кристаллография, **42**, 509 (1997).

- [8] A.N. Efimov, A.O. Lebedev, A.M. Tsaregorodtsev. J. Appl. Cryst., **31**, 461 (1998).
- [9] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике* (М., Наука, 1984).
- [10] А.В. Шубников, В.А. Копчик. *Симметрия в науке и искусстве* (М., Наука, 1972).
- [11] W. Bollmann. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces* (N.Y., Springer Verlag, 1970).
- [12] Е.Б. Гасилова. Тр. ин-та кристаллографии, **12**, 41 (1956).
- [13] А.О. Лебедев. Завод. лаб.: диагностика материалов, **3**, 16 (1998).
- [14] H.-J. Rost, M. Schmidbauer, D. Siche, R.J. Fornari. Cryst. Growth, **290**, 137 (2006).
- [15] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda, K. Takatori. Nature, **430**, 1009 (2004).
- [16] E.K. Sanchez, J.Q. Liu, M. De Graef, M. Skowronski, W.M. Vetter, M. Dudley. J. Appl. Phys., **91**, 1143 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

On Domain Formation Caused by Syntaxy of Silicon Carbide Polytypes

D.D. Avrov, S.I. Dorozhkin, A.O. Lebedev, Yu.M. Tairov

St-Petersburg State Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia
Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract An algorithm for searching domain structure arising in growing ingot on silicon carbide at occurrence of polytype inclusions has been presented. Really observed be-crystals have been analyzed.