

05;06;12

Отрицательные кристаллы карбида кремния

© В.А. Карачинов

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
173003 Великий Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 10 мая 2001 г.)

Экспериментальными методами исследованы и классифицированы системы отрицательных кристаллов карбида кремния. Обсуждаются особенности структуры и морфологии отрицательных кристаллов карбида кремния, образующихся в процессе роста, травления и эрозии.

Введение

Практическая реализация квантово-размерных эффектов, возникающих в наноструктурах с единой электронной системой, а также нанокompозитах, стимулирует повышенный интерес к исследованиям, нацеленным на поиск новых материалов и методов создания таких структур [1]. Часто их формирование осуществляется через регулярную либо квазирегулярную систему пустот. Например, в исходной матрице полупроводникового кристалла такими пустотами могут служить поры, созданные травлением, а в композитах — естественные пустоты между шарами [2]. Среди широкозонных полупроводников значительный интерес для нанoeлектроники представляет карбид кремния, свойства которого уже нашли применение в СВЧ, опто- и силовой электронике [3]. Однако системы пустот в кристаллах SiC могут использоваться также в таких нетрадиционных для этого материала областях, как ультразвук, микромеханика, химия, теплоэлектроника и даже ювелирное дело [3–5]. В целом отмеченная проблема связана с управляемым получением и изучением свойств систем отрицательных кристаллов в SiC [6,7].

Вопросам классификации и экспериментальному изучению таких систем в SiC посвящена данная работа.

Методика исследований

Исследовались монокристаллы 6H-SiC, выращенные в интервале температур $T_p = 2100 \dots 3000$ K в вакууме или аргоне по известным технологиям (методы ЛЭТИ, Лели) [8]. Концентрация нескомпенсированных доноров кристаллов составляла $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, плотность дислокаций $N_D \approx 1 \cdot 10^4 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Электроэрозионная обработка кристаллов SiC осуществлялась по известной методике [4,9] как на промышленных, так и лабораторной установках по принципу прошивания, а также резки нитевидным электродом. Структурное совершенство и морфологические особенности кристаллов изучались методами рентгеновской дифракционной топографии (метод Ланга), анизотропным химическим травлением в расплаве КОН при температуре $T \approx 450 - 600^\circ \text{C}$, а также оптическими методами (металлографический микроскоп) и растровой электронной микроскопией (BS-340) в режиме вторичных электронов.

Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что под отрицательным кристаллом (ОК) понимают ограниченную полость внутри положительного кристалла, обычно заполненную маточной средой (раствором или газом). ОК относятся к трехмерным дефектам кристаллической структуры [6,10]. Необходимо различать ОК открытые, сообщающиеся со средой кристаллизации (ямки травления, штриховки), и закрытые (включения маточной среды, другой фазы и др.). ОК с искусственно созданной поверхностью, ограниченной и без огранки, в данной работе рассматриваются как псевдо-ОК, к настоящему времени в кристаллах SiC обнаружено большое число типов ОК, которые можно классифицировать по ряду признаков.

1. Классификация ОК

Анализ экспериментальных данных показал, что различные условия кристаллизации SiC, а также такие целенаправленные технологические воздействия на кристаллы, как травление, облучение, механообработка, эрозия, могут приводить к формированию в них не только широкого спектра ОК, но и отдельных систем (см. таблицу).

Известно, что между явлениями кристаллизации и декристаллизации SiC существует связь, проявляющаяся в общности зародышеобразования, кинетики, механизмов роста [7]. И это в определенных условиях может приводить к одновременному росту положительного и отрицательного кристаллов. Наряду с одиночными ОК могут образовываться и системы, в которых ОК оказываются распределены случайным образом или по определенным кристаллографическим направлениям. При выращивании положительных кристаллов по методам ЛЭТИ и Лели наиболее часто можно обнаружить следующие ориентации: ОК, распределенные по направлениям, перпендикулярным базисным плоскостям (0001), наклонным направлениям; ОК переменной (произвольной) ориентации; ОК, растущие параллельно базисным плоскостям. Типичные примеры кристаллографически ориентированных ОК приведены на рис. 1. Несмотря на высокие температуры кристаллизации SiC рост ОК осуществлялся

Системы отрицательных кристаллов в 6H-SiC

N	Методы создания ОК	Форма ОК	Система ОК	Кристаллографическая ориентация, локализация
1	Сублимационный рост SiC [8,11]	Лунки (ямки)	Иррегулярная	Ростовые грани
		Диски Неограниченные полости–поры Призмы Пирамиды Псевдо-ОК простой формы	Квазирегулярная Иррегулярная Регулярная	Произвольная [0001] Произвольная [0001]
2	Травление SiC [11,12,13]: химическое электрохимическое термическое расплавленными металлами, кремнием метод маски, трафарета	Гексагональные ямки	Квазирегулярная	(0001)
		Круглые плоскодонные ямки Нитевидные (усы) Неограниченные полости–поры Псевдо ОК-ямки	Иррегулярная Иррегулярная Квазирегулярная Регулярная	
3	Эрозия SiC [9,14,15]: электроэрозия лучевая механическая ультразвуковая	Ямки Нитевидные	Квазирегулярная »	(0001), (1010), (11 $\bar{2}$ 0)
		Псевдо-ОК правильной и произвольной формы	Регулярная	Любая

по механизму кристалл–жидкость–пар [10]. Роль жидкой фазы выполнял кремний либо примеси (металлы–растворители), которые могли попадать из графитовой арматуры или специально вводиться в источник пара [16]. Особенностью роста положительных кристаллов SiC по методу Лели является рост в неограниченном пространстве, приводящий к пластинчатой форме кристаллов незначительной толщины. ОК в таких кристаллах часто ориентированы по направлению наибольшей скорости роста [11 $\bar{2}$ 0]. Рис. 1, *a* показателен в том плане, что на нем виден процесс роста ОК в направлении, параллельном базисной плоскости (0001) через развитие нитевидного ОК. Такой механизм укладывается в рамки классической модели эволюции отрицательных кристаллов, рассмотренной в [7].

Использование затравок, а также ограничение ростового пространства (сублимационное профилирование [11]) в методе ЛЭТИ обеспечивают направленный рост положительных и ОК кристаллов. Значительно низкие температуры кристаллизации, например, в условиях вакуумного роста ($T_p \cong 1700–2000^\circ\text{C}$) по сравнению с методом Лели повышают вероятность образования жидкой фазы, особенно на начальной стадии роста, и, как следствие, наблюдается большая плотность ОК, вытянутых в направлении [0001]. Подобная система ОК может формироваться и при температурах кристаллизации, больших 2100°C , в условиях высокой плотности ”торчковых” дислокаций в кристаллах, по линиям которых образуются пустоты, часто декорированные графитом. Большие скорости роста положительных кристаллов и истощение источника пара SiC интенсифицируют данный

процесс. Особенностью рис. 1, *b* являются следы застывшего расплава, находящегося внутри ОК.

К сожалению, существующий класс многообразных форм и размеров ОК SiC ростовой природы в настоящее время рассматривается в основном как продукт несовершенства (ошибок) технологии [17]. Для технического применения определенный интерес представляют упорядоченные системы ОК в SiC. Однако их создание в условиях кристаллизации из-за неизученности и случайного зарождения ОК затруднительно. Исключение могут составлять квазирегулярные системы на основе ямок травления и регулярные системы псевдоотрицательных кристаллов. Некоторые особенности таких систем будут рассмотрены ниже.

2. Квазирегулярные системы ОК

а) Ямки травления. Химическое травление кристаллов SiC в расплавах солей, оксидов, щелочей и смесей щелочей и оксидов довольно легко вызывает образование ямок травления на грани (0001)Si. Размеры и форма фигур травления в значительной степени определяются наследуемыми дефектами кристалла, а также условиями травления [12]. Ранее [11,12] было показано однозначное соответствие гексагональных ямок краевым и винтовым дислокациям круглых плоскодонных ямок дислокационным петлям вакансионной природы, крупных гексагональных ямок — отрицательным кристаллам ростовой природы. Наибольший интерес в рамках рассматриваемой проблемы могут представлять гексагональные ямки травления, связанные с ”торчковыми”

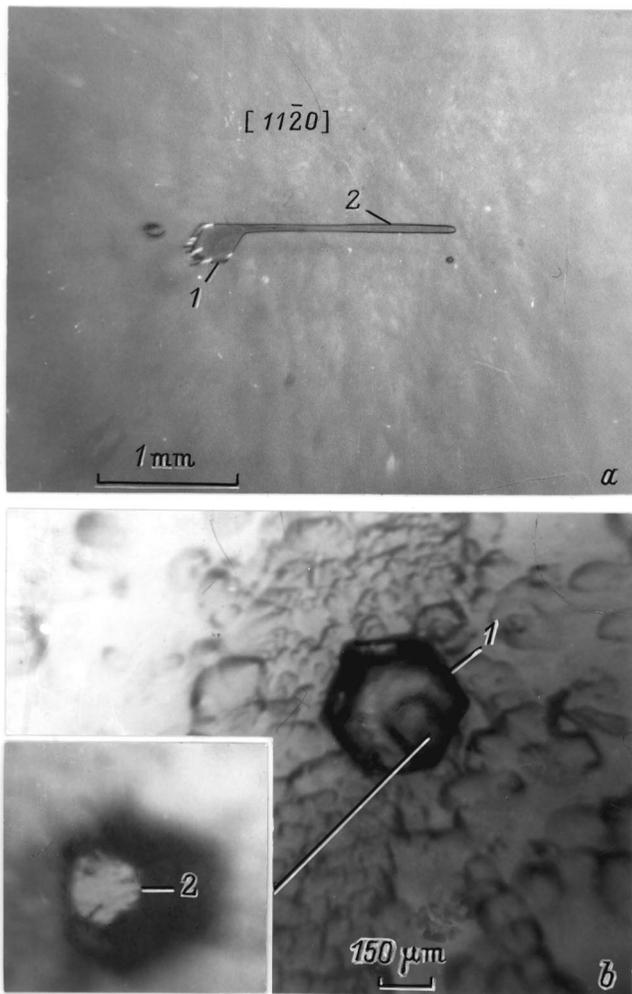


Рис. 1. Отрицательные кристаллы ростовой природы: *a* — метод Лели, рост параллельно (0001): 1 — гексагональная призма; 2 — нитевидный ОК; *b* — метод ЛЭТИ, рост параллельно [0001]: 1 — гексагональная призма, 2 — следы застывшего расплава на дне полости.

дислокациями (ТД). Это обусловлено тем, что данные дислокации легко образуются при выращивании кристаллов SiC в направлении [0001]. Линии дислокаций, как следует из рентгенотопографических исследований (рис. 2), достаточно прямолинейны и направлены преимущественно вдоль оси С. Выращивание кристаллов при температурах ниже 2300°C воспроизводит плотности ТД, превышающие значения $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$, причем она незначительно изменяется по длине кристалла (рис. 2, *b*). Несмотря на то что ТД образуют достаточно стабильную систему, такие известные методы, как сложное профилирование, легирование изовалентными примесями, применение политипных затворов (прослоек), создают эффект управления процессом наследования ТД и позволяют формировать квазирегулярные ансамбли дислокаций, а следовательно и ямок травления [11].

Сильнодействующим фактором, влияющим на распределение ТД по сечению кристалла, является скорость

охлаждения при завершении процесса кристаллизации. С нею связаны температурное поле и, как следствие, термоупругие напряжения, которые создают классические виды распределения дислокаций. На рис. 3, *a* приведены экспериментальные зависимости распределения плотности ямок травления по радиусу кристалла SiC. Из них видно, что при скорости охлаждения, равной $\sim 970 \text{ К/ч}$ и ниже, можно обнаружить слабо выраженное V-образное распределение. Согласно экспериментам, характер распределения плотности ямок травления наиболее сильно изменяется, начиная со скоростей охлаждения $\sim 1650 \text{ К/ч}$ и выше. Оно становится W-образным с относительно выраженными границами в центре и у краев кристалла (рис. 3, *b*). При конечной скорости охлаждения температура по сечению кристалла не успевает выровняться, что ведет к возникновению напряжений, величина которых зависит в том числе и от размеров кристалла (рис. 3, *c*).

Исходя из исследований структуры ямок травления на кремниевой грани с помощью РЭМ необходимо отметить следующие особенности (рис. 4). Достаточно

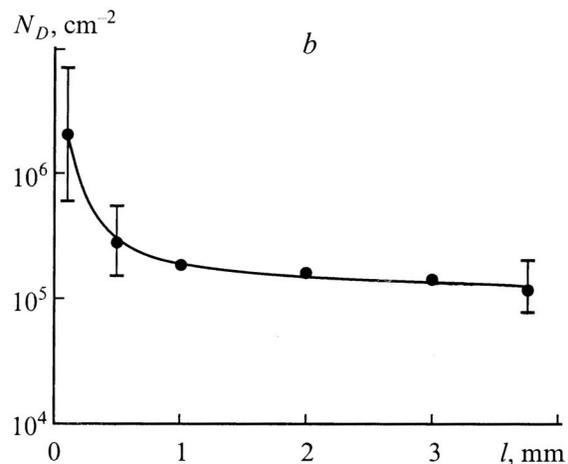
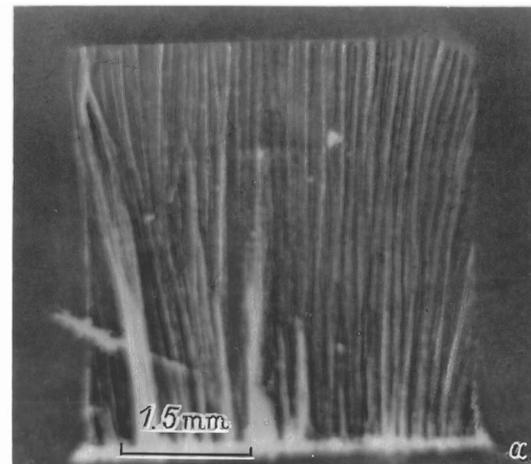


Рис. 2. Дислокационная структура кристаллов 6H-SiC (метод ЛЭТИ, $T_p \cong 2100^\circ\text{C}$): *a* — система "торчковых" дислокаций. Топограмма, $\text{MoK}_{\alpha 1}00.12$, метод Ланга; *b* — изменение плотности дислокаций по длине кристалла, метод ямок травления.

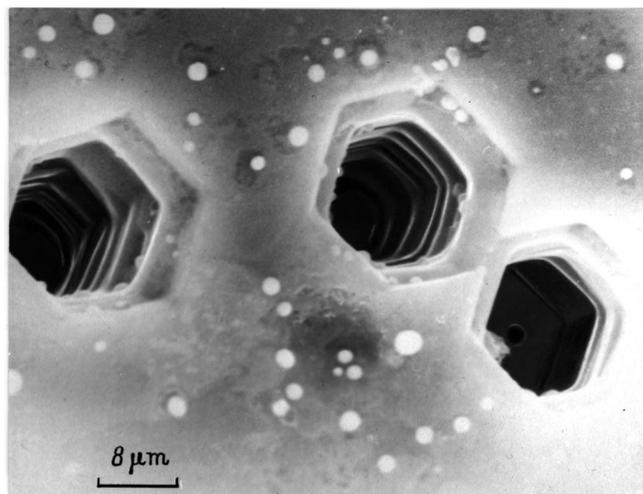
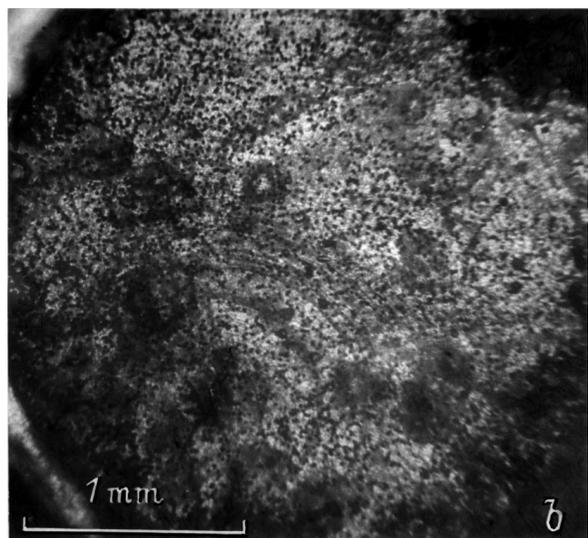
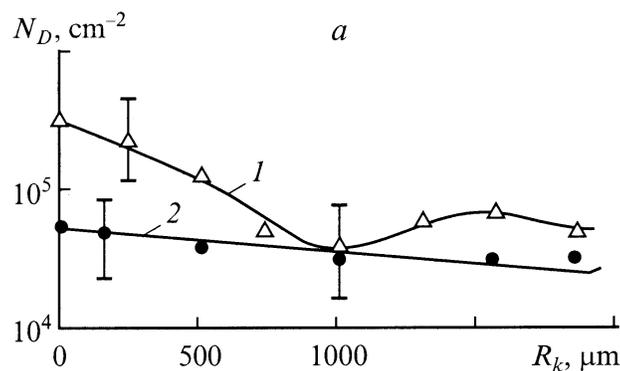


Рис. 4. Структура гексагональных ямок травления. Грань (0001)Si. Метод ЛЭТИ. Фото РЭМ.

хорошо видно, что ямки имеют пирамидальную форму с правильным гексагональным основанием. Различные значения нормальной и тангенциальной составляющими скорости растворения SiC в области выхода дислокаций способствуют формированию террасной структуры. В экспериментах не было обнаружено асимметрии ямки и базовой грани. У большинства наблюдаемых ямок в кристаллах с плоским неискаженным фронтом роста вершина пирамиды располагалась симметрично основания. Это подтверждает данные рентгено-топографических исследований, свидетельствующие о том, что линии ТД в изучаемых кристаллах пересекаются с поверхностью ростовой грани (0001) преимущественно под прямым углом.

б) Фигуры пробоя. Известно, что химическое травление некоторых кристаллов в условиях действия сильных электрических полей формирует систему ямок, положение которых оказывается отклоненным от основного. Например, для кристаллов кварца такое отклонение может составлять $\sim 10^\circ$ [12]. Известно также, что сильное электрическое поле с помощью разряда без участия химических реагентов может создавать на поверхности кристаллов SiC фигуры как в форме обычных эрозионных лунок, так и в виде системы отрицательных нитевидных кристаллов, известных как EFT-дефекты [14].

В условиях единичных разрядов, как правило, формируется квазирегулярная система EFT-дефектов. В то же время в ее рамках могут возникать упорядоченные группы связанных дефектов (цепочки, мозаика). Элементами связи (мостиками) в них выступают преимущественно шипы, ориентированные по направлениям типа [11 $\bar{2}$ 0]. Морфологические особенности EFT дефектов в 6H-SiC были уточнены с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5). Согласно проведенным исследованиям, морфология является результатом процессов обычной эрозии и частичного поверхностного

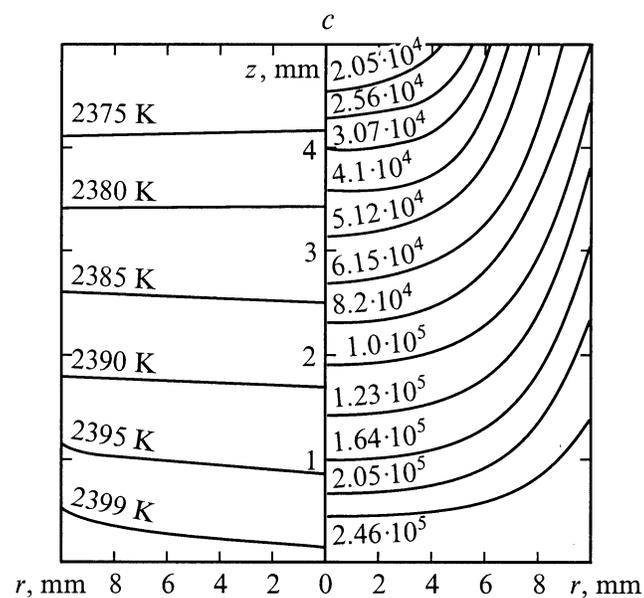


Рис. 3. Влияние скорости охлаждения кристалла на дислокационную структуру: а — распределение плотности ямок травления по радиусу кристалла, эксперимент, скорость охлаждения, K/h: 1 — ~ 1650 , 2 — ~ 970 ; б — естественная грань (0001)Si (ямки травления), скорость охлаждения ~ 1650 K/h; в — распределение температуры и термоупругих напряжений в кристалле, расчет, числа у кривых справа — напряжения в N/m^2 .

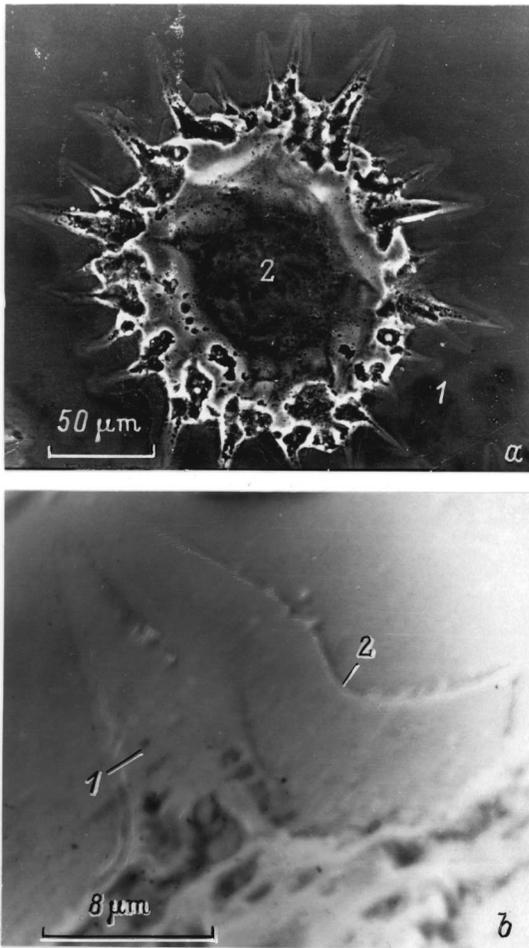


Рис. 5. Структура дефекта *EFT* в SiC (грань (0001)Si). Фото РЭМ. *a* — общий вид; 1 — система шипов, 2 — лунка; *b* — ростовая ступень: 1 — шип, 2 — ступень.

пробоя кристалла. По условию формирования данный дефект относится к отрицательной фигуре пробоя [18] и обладает точечной группой симметрии $6mm$. Эффекты ориентации и шнурования электронных лавин, растекающихся в процессе разряда по поверхности грани SiC и действующих как вытянутые источники тепла, создают систему ориентированных полостей (шипов). При детальном исследовании можно обнаружить, что шипы, ориентированные по направлениям $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$, отличаются геометрией и размерами. Так, шипы с острым фронтом чаще встречаются в направлении $[11\bar{2}0]$. Такой результат подтверждается общими представлениями о влиянии кристаллографического направления на каналы испарения SiC с участием жидкой фазы кремния [7]. Наряду с обычными шипами были обнаружены рекуперативные, разделенные перегородкой. Как правило, в таких шипах наблюдались процессы ветвления. Большие градиенты температур, а также наличие жидкой фазы на основе кремния способствуют эпитаксиальному росту SiC. Характерные выступающие ступени роста высотой $\sim 0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ вокруг шипов показаны на рис. 5, *b*. Ступеньки не исчезали после длительного кипячения кристаллов в водном растворе KOH.

3. Регулярные системы псевдо-ОК

Принцип прошивания, широко применяемый в процессах размерного профилирования материалов [19], может быть положен в основу методов, позволяющих создавать регулярные системы пустот — псевдоотрицательных кристаллов как в моно-, так и поликристаллическом SiC. На рис. 6, *a* показан псевдо-ОК в виде трубчатого кристалла, полученный самопрошиванием положительного монокристалла при росте из паровой фазы.

Значительной универсальностью и технологичностью обладают эрозионные методы, в частности электроэрозия в жидких диэлектриках. Следует отметить, что впервые данным методом в SiC был получен псевдо-ОК с винтовой нарезкой. На рис. 6, *b* представлена регулярная система ОК, а на рис. 7 — типичные электротехнологические характеристики процесса роста псевдо-ОК цилиндрической формы. Традиционный интерес представляет такой сильнодействующий фактор, как глубина прошивания. Эксперименты, проведенные на объемных монокристаллах и слоистых структурах (па-

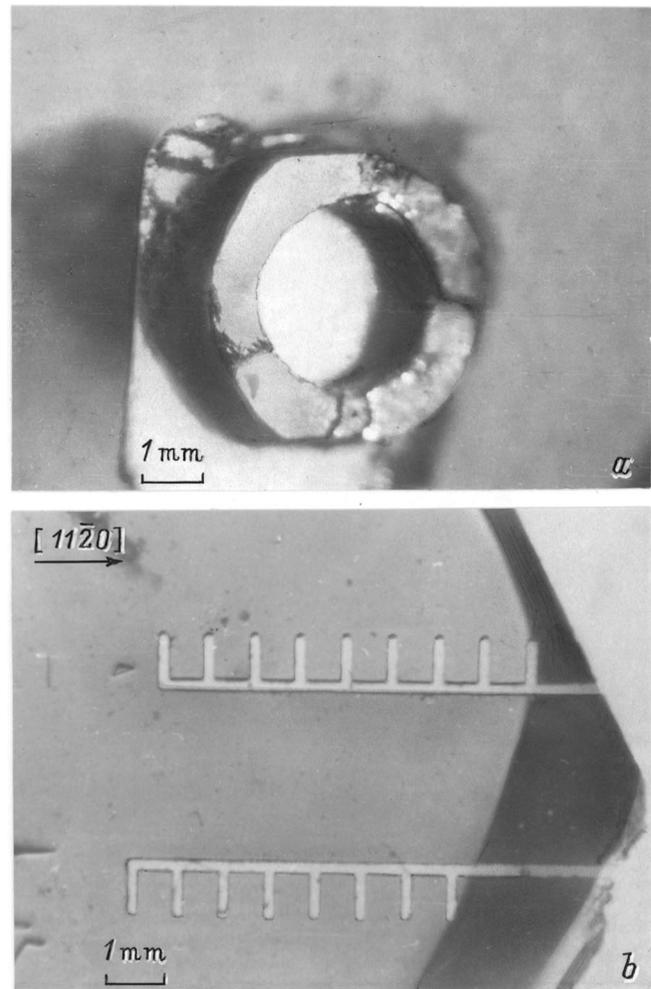


Рис. 6. Псевдоотрицательные кристаллы: *a* — псевдо-ОК ростовой природы (трубчатый кристалл, $T_p \approx 2100^\circ\text{C}$, аргон); *b* — псевдо-ОК эрозионной природы (нитевидный электрод, латунь $d \approx 100\ \mu\text{m}$, вода).

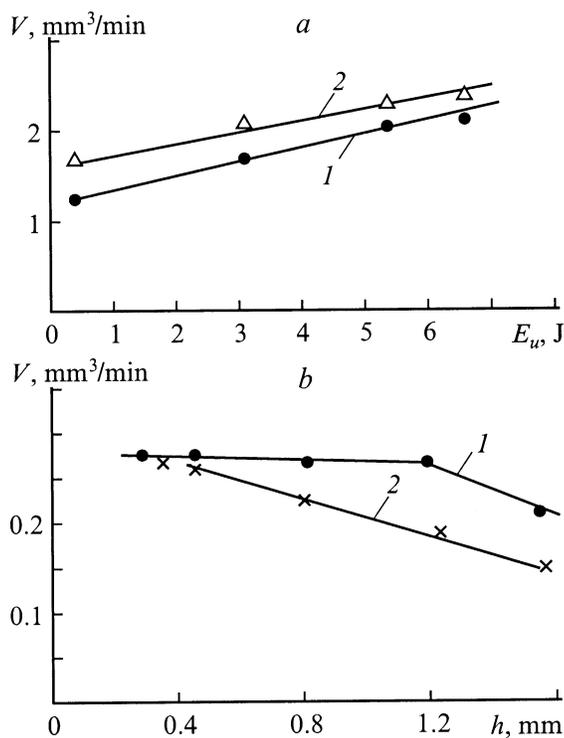


Рис. 7. Электротехнические характеристики процесса роста псевдо-ОК цилиндрической формы (метод прошивания, трансформаторное масло): *a* — зависимость скорости роста псевдо-ОК от энергии электрического импульса, эксперимент; 1 — рост в направлении $[0001]\text{Si}$, 2 — рост в направлении $[0001]\text{C}$; *b* — изменение скорости роста по длине псевдо-ОК, эксперимент; 1 — трубчатый электрод, 2 — цилиндрический электрод (сталь).

кеты пластинчатых кристаллов), показали, что в целом наблюдается монотонное уменьшение скорости роста ОК. Такой характер зависимостей объясняется, по всей видимости, увеличением длины траектории эвакуации продуктов эрозии SiC [19].

Известно, что основные геометрические характеристики псевдо-ОК SiC непосредственно связаны с формой профилирующего электрода. Получение необходимой формы из материалов, обладающих высокой эрозионной стойкостью при эффективном значении диаметра $d \leq 1 \text{ mm}$, становится проблематичным. Поэтому перспективным для этих целей направлением является использование, например, систем нитевидных положительных кристаллов, что в свою очередь требует проведения дополнительных исследований.

Выводы

Целенаправленные технологические воздействия на кристаллы SiC могут приводить к образованию в них кристаллографически ориентированных систем ОК. Рост ОК в процессе электроэрозии SiC сопровождается ростом положительного кристалла в виде эпитаксиального

слоя. С помощью псевдо-ОК можно создавать регулярные системы и осуществлять размерное профилирование SiC любой сложности.

Список литературы

- [1] Богомалов В.Н., Курдюков Д.А., Прокофьев А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 36. Вып. 7. С. 496.
- [2] Компан М.Е., Шибанов Н.Ю. // ФТП. 1995. Т. 29. № 5. С. 1859.
- [3] Иванов П.А., Челноков В.Е. // ФТП. 1995. Т. 29. № 5. С. 1921.
- [4] Карачинов В.А. // Тр. 3-й Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров: ВНИИСИМС, 1997. Т. 2. С. 240.
- [5] Дерюгин Ю.В. Монокристаллы корунда в ювелирной промышленности. Л.: Машиностроение, 1984. 147 с.
- [6] Мокиевский В.А. Морфология кристаллов. Л.: Недра, 1983. 295 с.
- [7] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [8] Левин В.И., Таиров Ю.М., Траваджян М.Г., Цветков В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 6. С. 1062.
- [9] Карачинов В.А. // Кристаллография. 1998. Т. 63. № 6. С. 1097.
- [10] Wagner R.S. // J. Cryst. Growth. 1968. Vol. 3. N 4. P. 159.
- [11] Карачинов В.А. Автореф. канд. дис. Ленинград: ЛЭТИ им. В.И. Ульянова-Ленина, 1985. 16 с.
- [12] Сангал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент. М.: Мир, 1990. 492 с.
- [13] Остроумов А.Г., Абаев М.И., Карклина М.И. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 6. С. 1497.
- [14] Карачинов В.А. // Тр. 3-й Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров: ВНИИСИМС, 1997. Т. 2. С. 154.
- [15] Ральченко В.Г., Конов В.И., Смолин А.А. и др. // Тез. докл. Междунар. семинара "Карбид кремния и родственные материалы". Новгород: НовГУ, 1997. С. 41.
- [16] Ильин В.А., Карачинов В.А., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 11. Вып. 12. С. 749.
- [17] Кириллов Б.А. // Сб. научн. тр. Санкт-Петербургского гос. электротехнического ун-та, 1995. № 488. С. 87.
- [18] Берке Дж., Шульман Дж. Прогресс в области диэлектриков. М.: ГЭИ, 1962. 308 с.
- [19] Мицкевич Н.К., Некрашевич И.Г. Электроэрозионная обработка металлов. М.: Наука и техника, 1988. 216 с.