

## Политипные включения и политипная стабильность кристаллов карбида кремния

© Д.Д. Авров<sup>+</sup>, А.О. Лебедев<sup>\*</sup>, Ю.М. Таиров<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: siclab-tairov@yandex.ru

(Получена 15 октября 2015 г. Принята к печати 19 октября 2015 г.)

На основе литературных и собственных экспериментальных данных рассмотрены основные аспекты проблемы, связанной с обеспечением политипной стабильности выращиваемых слитков карбида кремния политипов 4Н и 6Н.

### 1. Введение

Карбид кремния — материал, представляющий несомненный интерес для силовой и высокотемпературной электроники вследствие превосходных характеристик материала, таких как большая ширина запрещенной зоны, высокие значения поля пробоя и значительная теплопроводность.

Карбид кремния обладает способностью кристаллизоваться в различных политипных модификациях. К настоящему времени известно более 200 (!) политипов карбида кремния.

Структура карбида кремния состоит из двух идентичных плотнейших упаковок (кремния и углерода), причем одна из них смещена относительно другой (смещение вдоль оси [0001] в гексагональной установке) [1]. Слои кремния и углерода накладываются поочередно, причем атомы определенного слоя всегда занимают половину тетраэдрических пустот между соседними слоями атомов противоположного сорта. В свою очередь структуры политипных модификаций отличаются друг от друга порядком укладки слоев одноименных атомов в плотнейшую упаковку (классическое обозначение АВС, три вида слоев — А, В и С, отличающиеся смещением друг относительно друга в плоскости (0001)) [1].

В структуре конкретного политипа существуют так называемые „гексагональные слои“, у которых предшествующий и последующий слои имеют одинаковую ориентировку (например, слой В между двумя слоями А, обозначение АВА), и так называемые „кубические“ (например, слой В между слоями А и С, обозначение АВС).

Все политипы карбида кремния имеют примерно одинаковые параметры решетки в базисной плоскости (0001) (в гексагональной установке), а в направлении, нормальном к этой плоскости, параметры решеток политипов различны и кратны расстоянию между ближайшими слоями одноименных атомов (кремния или углерода). Политипы также отличаются степенью гексагональности, равной отношению числа гексагональных слоев к общему числу слоев в структуре.

Все известные политипы карбида кремния, за исключением кубического политипа 3С (пространственная

группа  $F\bar{4}3m$ ), принадлежат к гексагональной системе (пространственные группы симметрии  $P63mc$ ,  $P3m1$  или  $R3m$ ). Отметим, что структура карбида кремния не имеет центра симметрии, и грань кристалла (0001), наиболее часто используемая для выращивания слитков и эпитаксиальных слоев SiC, является полярной. Значительно более подробное описание, а также обозначения политипных структур карбида кремния представлены в классическом обзоре [1].

Несмотря на обилие существующих политипов карбида кремния, несомненный практический интерес представляют только политипы 4Н, 6Н и 3С, которые встречаются наиболее часто и могут быть получены в виде слитков или эпитаксиальных слоев. В настоящее время промышленным способом (методом возгонки — сублимации — в инертной атмосфере при  $T = 2000\text{--}2300^\circ\text{C}$  на собственные затравки большой площади) выращиваются монокристаллические слитки всего двух политипных модификаций — 4Н и 6Н.

Достаточно часто в процессе роста слитков указанных политипов наблюдается образование паразитных политипных включений, когда в матрице основного политипа возникает макровключение, имеющее структуру иной политипной модификации. Причины появления паразитных политипных включений не вполне ясны, хотя из первых принципов очевидно, что различные политипы карбида кремния должны характеризоваться схожими условиями кристаллизации. Как правило, кристаллографические оси срастающихся политипов в гексагональной установке параллельны, наблюдается синтаксическая коалесценция конкурирующих политипов [2].

В слитках политипа 4Н наиболее часто появляются участки политипов со структурой 6Н, 15R и — при относительно низких температурах — 3С, в слитках 6Н соответственно участки политипов 4Н, 15R и 3С.

Следует отметить, что кубический политип 3С, по всей видимости, является метастабильным [3], его включения при гомоэпитаксиальном росте SiC наблюдаются при температуре ниже  $1620^\circ\text{C}$ , в комбинации с высокими значениями отношения C/Si в газовой фазе [4]. Конверсия 3С политипа в 6Н происходит при термическом отжиге уже при температурах выше  $1700^\circ\text{C}$  [5]. Поэтому

макротключения кубического политипа при температурах роста слитков (выше  $2000^{\circ}\text{C}$ ) наблюдаются крайне редко.

Политипные включения приводят к ухудшению структурного совершенства слитков и инициируют появление других структурных дефектов [6–9]. В частности, на границах политипных включений время от времени наблюдается растрескивание, появление областей с высокой плотностью микропор (прорастающих протяженных дефектов с полым ядром) и дислокаций [10,11]. Таким образом, предотвращение появления политипных включений в слитках карбида кремния — одна из приоритетных задач технологии этого материала.

## 2. Стабилизация выращиваемого политипа

В настоящее время не существует универсальных технологических приемов и подходов, приводящих к исключительному росту выращиваемого политипа. Известно, что спиральный рост вокруг винтовых прорастающих дислокаций позволяет стабилизировать растущий политип (наследование порядка укладки слоев в плотнейшую упаковку незарастающей ступенью). Аналогичное влияние оказывает использование затравок с небольшим отклонением от плоскости (0001) с высокой ретикулярной плотностью (так называемые off-cut (0001)-затравки по англоязычной терминологии, обычно с углом отклонения  $4$  или  $8^{\circ}$  в направлении азимута  $[11\bar{2}0]$ ). В то же время слишком большие off-cut углы затравки приводят к формированию макроступеней, локальное пересыщение меняется, что приводит в итоге к сбою растущего политипа и появлению политипных включений [2].

Основным технологическим приемом для достижения стабильного роста слитков без политипных сбоев является использование для выращивания граней затравки (0001) различной полярности, т.е.  $(000\bar{1})\text{C}$  и  $(0001)\text{Si}$ , для политипов 4Н и 6Н [12] соответственно, при смене полярности затравки имеет место частичная или полная конверсия политипа слитка [13]. Так, при росте 4Н слитка на Si-границе затравки обычно наблюдается полная трансформация политипа 4Н в 6Н, в то время как рост слитка 6Н на C-границе сопровождается многочисленными 15R-включениями [13].

Сравнение оптимальных условий выращивания промышленных политипов карбида кремния выполнено в [14]. Воспроизводимый рост политипа 4Н по сравнению с 6Н характеризуется более высокими пересыщениями [15], более низкими температурами процесса [15–17] и требует более низких значений отношения Si/C в газовой фазе [16–18]. В частности, стабилизация роста политипа 4Н, достигнутая с использованием низких значений Si/C в газовой фазе [19], связывается авторами с уменьшением эффекта образования макроступеней (step bunching по англоязычной терминологии), который будет рассмотрен далее. Стабилизация

роста 4Н политипа при повышении температуры роста от  $2125$  до  $2327^{\circ}\text{C}$  [20] также, по мнению авторов, является следствием подавления эффекта возникновения макроступеней: характерные величины ступеней роста уменьшаются при росте температуры от  $10$  до  $0.25$  нм (последняя величина соответствует размеру элементарной ступени — расстоянию между ближайшими слоями одноименных атомов в направлении  $[0001]$ ).

В целом считается, что для политипа 4Н политипная стабильность должна быть хуже, чем для 6Н, вследствие более низких величин свободной энергии поверхности  $(000\bar{1})\text{C}$  по сравнению с  $(000\bar{1})\text{Si}$  [21].

## 3. Образование макроступеней

Эффект образования макроступеней на поверхности слитков приводит к сбоям формирующейся политипной последовательности и появлению политипных включений. Рост на off-cut (0001)-границе затравки обычно позволяет реализовать так называемую „step-controlled“ эпитаксию, при которой слой наследует порядок упаковки затравки при послойном росте, и достигается политипная стабильность [22]. В идеальном случае рост на вицинальной поверхности приводит к однородному движению равномерно отстоящих друг от друга элементарных ступеней, которые имеют высоту  $c/4$  и  $c/6$  (где  $c$  — параметр решетки данного политипа в направлении  $[0001]$ ) для политипов 4Н и 6Н соответственно. Однако часто вместо этого, при росте на вицинальной грани затравки или ее травлении возникают макроступени, образующиеся в результате объединения элементарных ступенек (step bunching эффект). Образование макроступеней сопровождается появлением обширных террас, ширина которых может существенно превышать диффузионную длину адатомов. В результате двумерные зародыши формируются не на ступени, а непосредственно на террасе. Вероятность сбоя политипной последовательности резко увеличивается. В свою очередь образовавшиеся зародыши будущих политипных включений тормозят движение элементарных ступеней [23]. Кроме того, эффект сопровождается огрублением поверхности, что неприемлемо для последующего процесса металлизации при формировании прибора [24].

Экспериментально наиболее полно изучен политип 6Н, высота ступеней для которого варьирует от  $c/6$  до  $(4–5)c$  и более, в зависимости от полярности грани, а также величины и углы отклонения ориентации затравки от плоскости (0001) [25–27]. При выращивании политипа 4Н наблюдаются  $c$ -макроступени [28]. Эффект образования гигантских макроступеней иллюстрирует рис. 1, на котором представлены АСМ данные, характеризующие поверхность слитка 4Н-политипа SiC, выращенного на off-cut затравке. Как видно из рисунка, ширина террасы составляет  $15$  мкм, высота ступени — порядка  $1$  мкм. Угол между террасой и поверхностью образца составляет  $4^{\circ}$ , т.е. рельеф соответствует раз-

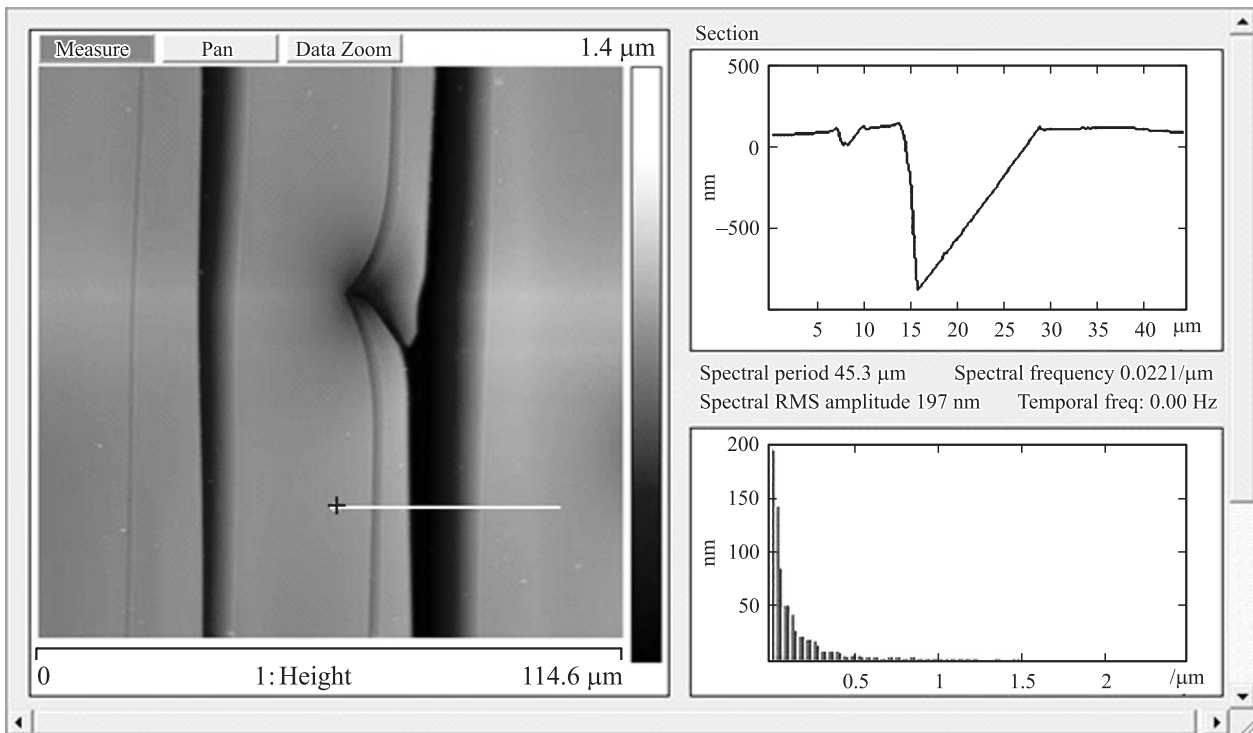


Рис. 1. АСМ — профиль гигантских макроступеней. Рост 4Н-SiC на off-cut 4° поверхности.

растанию отдельных базальных граней {0001} на off-cut затравке с разориентацией в 4°.

Скорость движения элементарной ступени определяется встраиванием адатомов, мигрирующих к ступени как по нижележащей, так и по верхней террасе, причем адатомы с нижней террасы встраиваются гораздо быстрее (так называемый барьерный эффект Эрлиха–Швебеля [29,30]). В соответствии с гипотезой, принятой в [31], на поверхности кристалла политипа 6Н энергетический барьер для миграции адатомов будет различным для разных элементарных террас. Неодинаковая скорость движения элементарных ступеней приведет к формированию  $c/2$ -макроступеней [31]. Далее, так как на вицинальной грани гексагонального политипа с отклонением в направлении  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  существуют два типа неэквивалентных ступеней ( $S_N$  и  $S_D$  на рис. 2 [31]), характеризующихся различными значениями барьера Эрлиха–Швебеля, возможно дальнейшее укрупнение ступеней до  $c$ -размера. Общая схема процесса образования макроступеней представлена на рис. 2 [31].

На сегодня механизм образования макроступеней по-прежнему не вполне ясен. Возможные причины их возникновения рассмотрены в [31–37] и могут быть связаны с адсорбцией примеси [34,35], различием в энергетических параметрах различных двойных слоев Si–C в пределах структуры политипа [33,36], различием в конфигурации элементарных ступеней [33,36,37] и т.д.

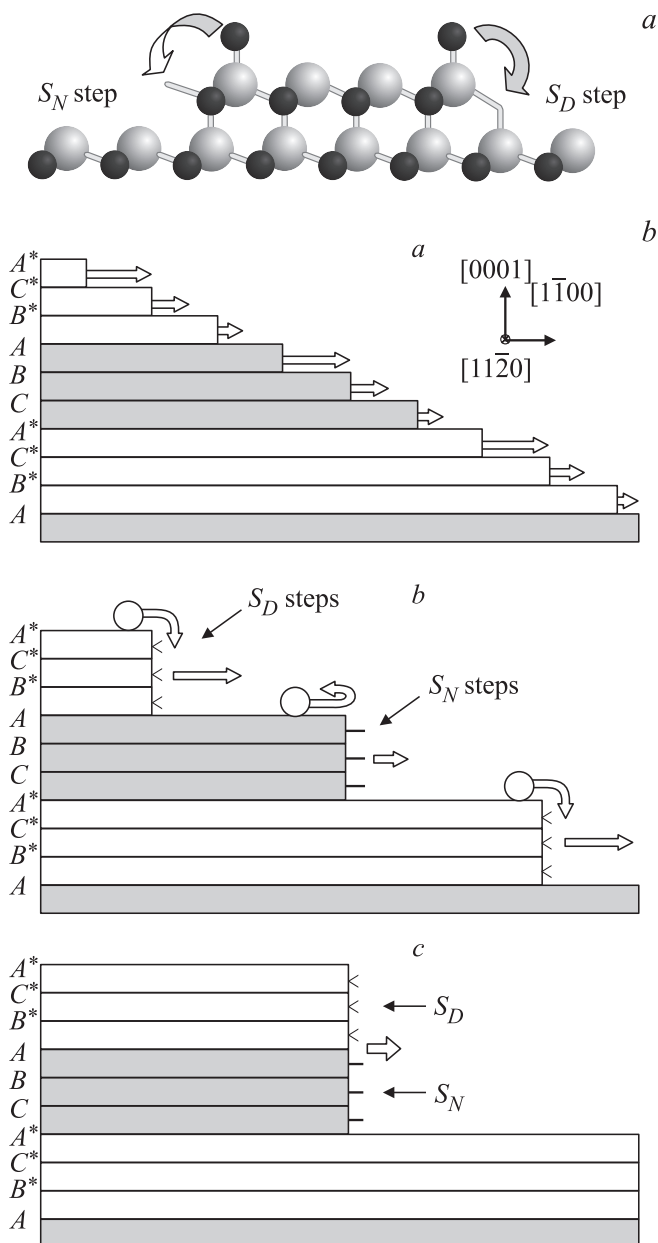
Последовательно рассматривая геометрические, энергетические и кинетические причины возникновения макроступеней, авторы [24] приходят к качественному выво-

ду о том, что макроступени должны образовываться при росте гексагональных политипов на off-cut плоскостях с разориентацией от (0001) вдоль азимута  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , тогда как для кубического политипа, а равно для гексагональных политипов на подложках с отклонением от плоскости (0001) в направлении  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  эффект затруднен. Этот вывод, вероятнее всего ошибочный, был поставлен под сомнение авторами [31], которые, с использованием метода Монте-Карло, воспроизвели экспериментально наблюдаемую тенденцию появления макроступеней величиной  $c/2$  и  $c$  (для политипа 6Н) при отклонении затравки как вдоль азимута  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , так и  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ .

#### 4. Легирование

Важнейшей легирующей примесью  $n$ -типа для слитков карбида является азот, причем, как правило, легирование осуществляется из газовой фазы путем контролируемого добавления лигатуры ( $N_2$ ) в инертную газовую среду (Ar). Влияние лигатуры азота на политипную однородность интерпретируется различным образом. Азот, замещая углерод в решетке карбида кремния, должен приводить к уменьшению отношения  $c/na$ , где  $c$  — параметр решетки SiC в направлении [0001],  $a$  — то же, в направлении  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  оси,  $n$  — число слоев одноименных атомов в элементарной ячейке. Как хорошо известно, меньшие значения  $c/na$  характерны для политипов с меньшей степенью гексагональности [17].

В то же время известно, что легирование азотом играет ключевую роль в стабилизации 4Н полити-



**Рис. 2.** Общая схема процесса образования макроступеней. *a* — рис. 8 [31]. Боковой вид на неэквивалентные ступени в направлении  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . *b* — рис. 9 [31]. Схема послойного роста на SiC 6H (0001): *a* — различная длина стрелок соответствует различной скорости роста террас, *b* — два типа ступеней высотой в  $1/2$  высоты элементарной ячейки ( $S_D$  и  $S_N$ ), существование барьера Эрлиха–Швобеля объясняет различие в скоростях роста ступеней, *c* —  $S_D$ -ступень догоняет  $S_N$  и формирует ступень высотой в элементарную ячейку.

па, т.е. политипа с большой степенью гексагональности [19,20,23,38]. Более того, высокие концентрации азота ( $> 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) вызывают появление 4Н-включений в слитках 6Н-SiC [38,39]. Стабилизация 4Н-политипа может быть связана с целым рядом факторов. Во-первых, конкуренция с углеродом за встраивание в решетку

приводит к обогащению фронта роста углеродом [40], во-вторых, азот вступает в реакцию с углеродом, формируя летучие соединения и увеличивая транспорт углерода в газовой фазе [41], в-третьих, азот активно препятствует трехмерному росту, уменьшая высоту микроступеней на поверхности кристаллизации [19]. Механизм поверхностно-каталитического действия азота и его влияние на поверхностную энергию и послойный рост рассмотрен в [42].

При росте слитков 4Н-политипа на затравках (0001) на поверхности роста формируется фасетка, соответствующая грани (0001), с более высоким уровнем легирования азотом (отношение уровней 1.2–1.8 [43]) по сравнению с остальной областью фронта роста. Как показано в [23,44], в относительно слабо легированных азотом кристаллах 4Н-SiC ( $n < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) сбои политипной последовательности и появление включений 6Н (15R) наблюдаются на границе фасетки, в условиях, когда питание фронта роста азотом прерывается. В этом случае послойный механизм роста стабилизирует уже политипную структуру возникшего зародыша, распространяя его на всю базисную плоскость.

Глубокое легирование азотом ( $> 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) в процессе отжига ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ) или механического нагружения приводит к многочисленным дефектам упаковки, которые могут рассматриваться как элементарные включения 3С-политипа. В случае очень высоких уровней легирования могут возникать сбои политипной последовательности, индуцированные напряжениями на границе областей с различным уровнем легирования [44].

Совместное легирование бором и алюминием может стабилизировать рост политипа 6Н (при В/Al = 1.18/0.34 ат%) или, напротив, приводить к появлению включений 15R-политипа (при В/Al = 0.22/0.34 ат%) [38]. Механизм процесса стабилизации не интерпретируется.

Альтернативные возможности для стабилизации растущего политипа предоставляет легирование поликристаллического источника карбида кремния. Так, введение ряда изовалентных примесей позволяет активно управлять политипным составом. Легирование цирконием, например, приводит к стабилизации политипа 4Н [45], причем внесение циркония должно осуществляться в форме карбида, для предотвращения взаимодействия паров металла с графитовой арматурой. Лигатуры германия или олова активируют рост по механизму ПЖТ и приводят к образованию блочной структуры с политипным составом 3С и 6Н [45].

Добавка металлического скандия [46,47] увеличивает процентный выход политипа 4Н, причем отмечается [47], что при легировании скандием также возможен рост по механизму ПЖТ. Растворимость скандия в карбиде кремния невелика и не превышает  $(2-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , центры излучательной рекомбинации имеют акцепторную природу [47].

В последнее время появляются публикации о стабилизации того же политипа 4Н при использовании соединений церия (см., например, [48]). Концентрация церия

в источнике (в форме  $\text{CeO}_2$  или  $\text{CeSi}_2$ ) составляла от 0.1 до 2.5 весовых процентов, что позволяло выращивать политип 4Н на С-границе затравки 6Н без политипных включений 6Н или 15R [48].

### 5. Включения 15R-политипа

Участки политипа 15R наблюдаются в слитках политипов 6Н и 4Н наиболее часто. Включения 15R-политипа могут возникать уже на границе раздела „затравка — растущий слиток“ [2] и исчезать к моменту окончания процесса роста [49]. В [50] отмечается, что появление 15R-включений в слитке 6Н обычно имеет место в азимутальных направлениях  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  на поверхности роста. Авторами это связывается с различием в механизме роста вдоль направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Деформация ступеней роста и образование большого числа уступов вдоль направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  приводит к генерации дислокаций, образованию политипных включений, которые в свою очередь являются причиной образования кластеров микропор.

Политип карбида кремния 15R кристаллизуется в классе  $3m$  тригональной сингонии. Политипы 4Н и 6Н карбида кремния имеют более высокую симметрию, так как принадлежат к гексагональной сингонии (кристаллографический класс  $6mm$ ). Наблюдаемая симметрия картин Лауэ 15R-включений в слитке 4Н также соответствует гексагональной системе ( $6mm$ , рис. 3), так как они представляют собой ориентированный сросток двух типов доменов с ориентацией (0001), отличающихся друг от друга поворотом на  $60^\circ$  вокруг оси [0001]. Очевидно, что отсутствие монокристалличности включения вызвано эпитаксиальным (полицентричным) характером зарождения политипного включения в матрице основного политипа. Отметим, что поворотные двойники никогда не наблюдаются в пластинках 15R-политипа, полученных методом Лели, из одного центра кристаллизации.

На основе анализа симметрии синтаксиальных сростков, представленного нами ранее [51], можно утверждать, что включения политипов 15R и 6Н не нарушают точечную симметрию (монокристалличность) растущего слитка политипа 4Н, но будут приводить к появлению

антифазных доменов (нарушение пространственной симметрии) в матрице основного политипа — 12 и 4 доменов соответственно для включений политипов 15R и 6Н. Как показано в [51], исчезновение паразитного включения ромбоэдрического политипа 15R приводит к возникновению развитой доменной структуры в матрице основного политипа 4Н, с большим разнообразием двойных и тройных доменных границ.

На практике при температурах, обычно используемых для роста политипа 4Н, включения 15R-политипа наблюдаются наиболее часто [52,53]. Появление включений 15R-политипа в слитках 6Н-SiC обычно связывают с недостаточно высокими температурами синтеза ( $< 2100^\circ\text{C}$ ) [54].

Вероятность появления включений 15R в структуре 4Н определяется величиной скорости роста и кривизной поверхности [55]. В [56] указывается, что сбой политипа при росте слитка 6Н имеют место при сильно выпуклом или, наоборот, вогнутом фронте роста слитка, а также при достижении максимальной (критической) скорости осаждения. Для интерпретации появления включений 15R-политипа авторы [56] привлекают, причем без достаточных на то оснований, концепцию РСУ (решеток совпадающих узлов) в ее одномерном варианте.

### 6. Контролируемая смена политипа в процессе роста

Технологические параметры процесса роста могут инициировать как появление политипных включений, так и полную смену растущего политипа. Известно, что трансформация политипа приводит к остановке распространения прорастающих винтовых дислокаций, уже имеющих в кристалле, изменяя дефектную структуру слитка [11,2]. Кроме того, программируемая смена политипа в принципе позволит формировать на основе карбида кремния так называемые гетерополитипные композиции — ненапряженные эпитаксиальные структуры, в том числе с двумерным электронным газом [57,58].

Наиболее часто в литературе рассматривается задача конверсии 6Н в 4Н-политип, в первую очередь вследствие большей доступности пластин 6Н высокого структурного совершенства и привлекательности политипа 4Н для приборов силовой электроники. Авторами [59] последовательно рассмотрены технологические условия для осуществления конверсии с минимальным числом политипных включений. Кратко перечислим их.

- 1) С-грань затравки для преимущественного роста 4Н-политипа,
- 2) низкое отношение Si/C в газовой фазе,
- 3) on-cut (0001) ориентация затравки — отсутствие ступеней, наследующих порядок упаковки затравки, на поверхности роста,
- 4) предварительный отжиг материала источника — отношение слабо связанного кремния в источнике,

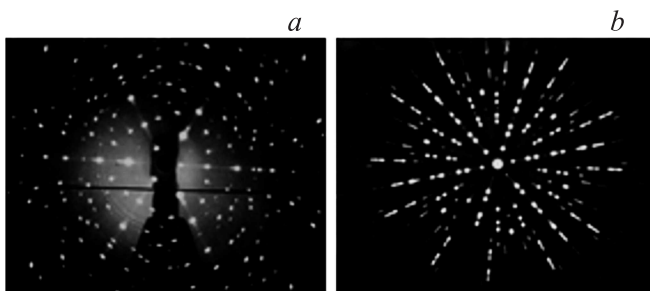


Рис. 3. Лауэграммы политипа 15R-SiC с ориентацией (0001): *a* — монокристаллическая пластинка — класс  $3m$ ; *b* — паразитное 15R-включение в слитке 4Н-политипа — класс  $6mm$ .

5) примеси N (в газовой фазе) или Sc (в источнике) — для стабилизации 4Н-политипа,

6) оригинальные схемы изменения температуры и давления в камере роста,

7) слабо выпуклый фронт кристаллизации для предотвращения влияния поликристаллического окружения и инъекции напряжений из периферийной области слитка.

Предложенная методика позволяла осуществлять конверсию с вероятностью 75%, паразитные 15R-включения зарождались на vicинальных гранях растущих слитков [59].

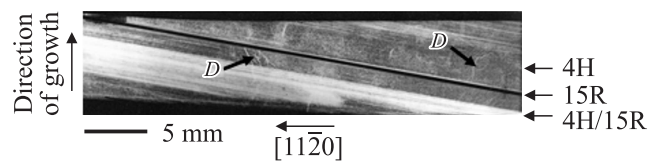
В работе [14] показано, что при выращивании слитка 4Н-политипа на затравке (0001)С политипа 6Н для резкой трансформации политипа от 6Н к 4Н без промежуточных политипных включений (3С, 15R) может быть выбрана лишь одна температурно-временная схема откочки. Слабые вариации в схеме откочки приводили к существенным изменениям в политипном составе переходной области (откочка за 5–10 мин от 450 до 10–30 мБар) [14].

При решении аналогичной задачи в [60] установлено влияние шероховатости поверхности затравки на политипный состав слитка: высокие значения шероховатости приводят к появлению протяженных участков поверхности с призматическими ориентациями, которые наследуют политип затравки и приводят к многочисленным политипным включениям. При создании эпитаксиальных композиций 3С/4Н и 3С/6Н к политипной неоднородности также приводили имевшиеся на подложках царапины, вследствие гомоэпитаксии политипа подложки на их внутренних поверхностях [58].

## 7. Теоретические представления о природе политипных сростков в карбиде кремния

Существует множество концепций и моделей политипизма, ни одна из которых не в состоянии адекватно описать все политипное разнообразие [1,61]. Наиболее достоверной считается дислокационная теория Франка [62], которая при всех ее достоинствах также не может объяснить ряд экспериментальных фактов — рост политипов при отсутствии дислокационно-спирального механизма [63] или даже возникновение отдельных политипов [64].

В [63] обосновывается представление о ростовых политипных включениях как о частном случае автодеформационных дефектов, т.е. дефектов, возникающих при пластической деформации кристаллов в процессе роста за счет ростовых напряжений. При наличии ограниченного числа простейших основных политипов (так называемые структуры максимальной степени упорядочения или MDO-maximal degree of order [65]) все остальные политипы (так называемые структуры порядок-беспорядок или OD-order-disorder) могут быть выведены упорядоченным размещением в пределах MDO дефектов



**Рис. 4.** Рентгеновская топограмма среза (10 $\bar{1}$ 0), полученная методом Берга–Барретта (CuK $\alpha$ -излучение, рефлекс 20 $\bar{2}$ 1). Буквами D обозначены прорастающие дислокации.

упаковки посредством различных ростовых механизмов [63], наиболее правдоподобным из которых является полюсный механизм Коттрелла–Билби [66]. В зависимости от масштабного фактора в одном кристалле могут сосуществовать макрообласти синтаксического срастания политипов, полисинтетического двойникования и одномерного статистического разупорядочения [63].

Следует отметить, что низкие значения энергий дефектов упаковки приводят к легкости их образования и, вероятно, к упрощению политипных сбоев в основных структурах карбида кремния. Экспериментальные значения энергии элементарных дефектов упаковки были получены в [67] посредством измерения средней ширины ленточных дефектов упаковки, для  $T = 1300^\circ\text{C}$ , при использовании метода просвечивающей электронной микроскопии. Они составили:  $2.9 \pm 0.6$  мДж/м<sup>2</sup> для 6Н-SiC и  $14.7 \pm 2.5$  мДж/м<sup>2</sup> для 4Н-SiC. Для сравнения: значения энергий дефектов упаковки для других полупроводников, перечисленные в [68], значительно выше — 280 мДж/м<sup>2</sup> (алмаз), 55 мДж/м<sup>2</sup> (кремний), 45 мДж/м<sup>2</sup> (арсенид галлия).

На рис. 4 представлена рентгеновская топограмма среза с ориентацией (10 $\bar{1}$ 0) одного из слитков 4Н-SiC. На ранних стадиях роста в слитке проявляется характерная полосчатость, которая была идентифицирована как область нестабильного роста сменяющих друг друга политипов 4Н и 15R. Включения политипа 15R формируются на самых ранних стадиях процесса возникновения слитка, затем, вследствие послойного механизма роста, распространяются в направлении азимута [11 $\bar{2}$ 0]. Далее, по мере роста слитка происходит стабилизация 4Н-политипа. Тем не менее 15R-политип появляется вновь в виде массивной прослойки (темная полоса в центральной части топограммы), а на поздних стадиях роста снова в виде характерной полосчатости (верхняя правая часть слитка на топограмме). Как видно из рисунка, единичные линейные дислокации, расположенные нормально к поверхности роста, не прорастают через прослойку 15R-политипа. Как уже отмечалось в разд. 6, граница политипов является стопором для таких дислокаций.

Данные о структуре областей срастания политипов, в первую очередь с участием политипа 15R, чрезвычайно важны для понимания как природы возникновения политипа 15R, так и природы политипизма в карбиде кремния в целом. Так, в работе [64] указывается на тот факт, что структуру ромбоэдрического политипа 15R

можно рассматривать как переходную между структурами двух основных гексагональных политипов — 6H и 4H, а также на основании простейшей „полимерной“ модели предполагается, что области политипа 15R должны характеризоваться достаточно высокой степенью одномерного разупорядочения. По данным [60], области синтаксического роста политипов в карбиде кремния представляют собой смесь участков роста двух политипов, разупорядочение структуры на микроуровне не наблюдается. В то же время, такое разупорядочение наблюдалось ранее как для слитков 6H-политипа с 15R-включениями [69], так и для 4H/15R-сростков [23]. Граница областей 4H- и 15R-политипов при росте на off-cut затравке характеризуется обилием дефектов упаковки, представляющих собой элементарные 3C-включения [70]. Как было показано ранее в [64], взаимодействие таких включений с элементарными прорастающими дислокациями в структуре политипа 4H и должно приводить к появлению участков политипа 15R.

В настоящее время, несмотря на частое появление включений политипа 15R в ростовых процессах [1], сообщения о слитках карбида кремния политипа 15R отсутствуют или практически отсутствуют [71]. Вопрос о том, можно ли причислить политип 15R, наряду с 6H, 4H и 3C, к числу основных политипных структур (MDO-структур) [65] или же его следует рассматривать как результат политипного ростового превращения, остается открытым.

## 8. Заключение

В заключение необходимо отметить, что отсутствие исчерпывающего теоретического подхода к проблеме политипизма в карбиде кремния не позволяет окончательно разрешить проблему паразитных политипных включений в слитках SiC. Ключом к пониманию механизмов воспроизведения политипа является структура политипа 15R, которую, по все видимости, можно рассматривать в качестве переходной между структурами основных гексагональных политипов, выращиваемых в промышленных условиях, — 4H и 6H. Основными факторами, позволяющими стабилизировать выращиваемый политип, являются ориентация затравки (с учетом полярности), температура осаждения и лигатура (в составе твердого источника или газовой фазы).

## Список литературы

- [1] А. Верма, П. Кришна. *Полиморфизм и политипизм в кристаллах* (М., Мир, 1969).
- [2] G. Agrosi, G. Tempesta, G.C. Capitani, E. Scandale, D. Siche. *J. Crystal Growth*, **311**, 4784 (2009).
- [3] A.O. Konstantinov, C. Hallin, O. Kordina, E. Janzen. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5704 (1996).
- [4] N. Nordell, O. Bowallius, S. Anand, A. Kakanakova-Georgieva, R. Yakimova, L.D. Madsen, S. Karlsson, A.O. Konstantinov. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1755 (2002).
- [5] R. Pusche, M. Hundhausen, L. Ley, K. Semmelroth, F. Schmid, G. Pensl, H. Nagasawa. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5569 (2004).
- [6] N. Ohtani, M. Katsuno, H. Tsuge, T. Fujimoto, M. Nakabayashi, H. Yashiro, M. Sawamura, T. Aigo, T. Hoshino. *Microelectronic Engin.*, **83**, 142 (2006).
- [7] H.-J. Rost, J. Doerschel, D. Schulz, D. Siche, J. Wollweber. *Mater. Sci. Forum*, **389–393**, 67 (2002).
- [8] E. Sanchez, A. Kopec, S. Poplawski, R. Ware, S. Holmes, S. Wang, A. Timmerman. *Mater. Sci. Forum*, **389–393**, 71 (2002).
- [9] D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kolbl, P.J. Wellmann, A. Winnacker. *Mater. Sci. Eng. B*, **61–62**, 48 (1999).
- [10] D. Siche, H.-J. Rost, J. Doerschel, D. Schulz, J. Wollweber. *J. Cryst. Growth*, **237–239**, pt. 2, 1187 (2002).
- [11] N. Ohtani, M. Katsuno, H. Tsuge, T. Fujimoto, M. Nakabayashi, H. Yashiro, M. Sawamura, T. Aigo, T. Hoshino. *J. Cryst. Growth*, **286**, 55 (2006).
- [12] R.A. Stein, P. Lanig. *J. Cryst. Growth*, **131**, 71 (1993).
- [13] R. Madar, E. Pernot, M. Anikin, M. Pons. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 13 009 (2002).
- [14] E.Y. Tupitsyn, A. Arulchakkaravarthi, R.V. Drachev, T.S. Sudarshan. *J. Cryst. Growth*, **299**, 70 (2007).
- [15] M. Kanaya, J. Takahashi, Yu. Fujiwara, A. Moritani. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 56 (1991).
- [16] R. Yakimova, M. Syvajarvi, T. Iakimov, H. Jacobson, R. Raback, A. Vehanen, E. Janzen. *J. Cryst. Growth*, **217**, 255 (2000).
- [17] Yu. M. Tairov, V.F. Tsvetkov. *Progress in Cryst. Growth and Characterization of Mater.*, **7**, 111 (1983).
- [18] A. Fissel. *J. Cryst. Growth*, **212**, 438 (2000).
- [19] E. Schmitt, T. Straubinger, M. Rasp, M. Vogel, A. Wohlfart. *J. Cryst. Growth*, **310**, 966 (2008).
- [20] N. Ohtani, M. Katsuno, M. Nakabayashi, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, T. Aigo, H. Hirano, T. Hoshino, K. Tatsumi. *J. Cryst. Growth*, **311**, 1475 (2009).
- [21] R. Yakimova, M. Syvajarvi, E. Janzen. *Mater. Sci. Forum*, **264–268**, 159 (1998).
- [22] H. Matsunami, T. Kimoto. *Mater. Sci. Eng. R*, **20**, 125 (1997).
- [23] Ch. Liu, Ch. Liu, X. Chen, T. Peng, B. Wang, W. Wang, G. Wang. *J. Cryst. Growth*, **394**, 126 (2014).
- [24] M. Camarda, A. La Magna, A. Severino, F. La Via. *Thin Sol. Films*, **518**, S159 (2010).
- [25] S. Nie, C. D. Lee, R.M. Feenstra, Y. Ke, R.P. Devaty, W.J. Choyke, C.K. Inoki, T.S. Kuan, G. Gu. *Surf. Sci.*, **602**, 2936 (2008).
- [26] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, T. Okano. *J. Appl. Phys.*, **81**, 3494 (1997).
- [27] S. Nakamura, T. Kimoto, H. Matsunami. *J. Cryst. Growth*, **256**, 341 (2003).
- [28] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3645 (1995).
- [29] G. Ehrlich, F.G. Hudda. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1039 (1966).
- [30] R. L. Schwoebel, E.J. Shipsey. *J. Appl. Phys.*, **37**, 3682 (1966).
- [31] V. Borovikov, A. Zangwill. *Phys. Rev. B*, **79**, 245 413 (2009).
- [32] N. Ohtani, M. Katsuno, T. Fujimoto, M. Nakabayashi, H. Tsuge, H. Yashiro, T. Aigo, H. Hirano, T. Hoshino, W. Ohashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 065 503 (2009).
- [33] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, T. Okano. *J. Appl. Phys.*, **81**, 3494 (1997).

- [34] N. Ohtani, M. Katsuno, J. Takahashi, H. Yashiro, M. Kanaya. *Phys.Rev. B*, **59**, 4592 (1999).
- [35] V. Papaioannou, J. Stoemenos, L. Di Cioccio, D. David, C. Pudda. *J. Cryst. Growth*, **194**, 342 (1998).
- [36] S. Tanaka, R.S. Kern, R.F. Davis, J.F. Wendelken, J. Xu. *Surf. Sci.*, **350**, 247 (1996).
- [37] P.J. Stout. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 3314 (1998).
- [38] S. Lin, Z. Chen, X. Feng, Y. Yang, L. Li, Z. Wang, P. Pan, J. Wan, H. Wang, Y. Ba, Y. Ma, Q. Li. *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 516 (2011).
- [39] J. Chen J. Chen, S.C. Lien, Y.C. Shin, Zh.Ch. Feng, C.H. Kuan, J.H. Zhao, J.H. Zhao, W.J. Lu. *Mater. Sci. Forum*, **600–603**, 39 (2009).
- [40] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J.A. Powell, L.G. Matus. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **137**, 51 (1994).
- [41] G.J. Tennenhouse, J.A. Mangels. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 282 (1982).
- [42] D. Schulz, M. Lechner, H.-J. Rost, D. Siche, J. Wollweber. *Mater. Sci. Forum*, **433–436**, 17 (2003).
- [43] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmscher, D. Schulz, D. Siche. *J. Cryst. Growth*, **257**, 75 (2003).
- [44] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmscher, M. Rossberg, D. Schulz, D. Siche. *J. Cryst. Growth*, **275**, e451 (2005).
- [45] В.А. Карачинов. Автореф. канд. дис. (Л., ЛЭТИ, 1985).
- [46] H. Vakhner, Yu.M. Tairov. *Phys. Solid State*, **11**, 1972 (1969).
- [47] Yu.M. Tairov, I.I. Khlebnikov, V.F. Tsvetkov. *Phys. Status Solidi A*, **25**, Iss. 1, 349 (1974).
- [48] K. Racka, E. Tymicki, K. Graszka, R. Jakiela, M. Pisarek, B. Surma, A. Avdonin, P. Skupiński, J. Krupka. *J. Cryst. Growth*, **401**, 677 (2014).
- [49] S.G. Muller, R. Eckstein, D. Hofmann, E. Schmitt, W. Schoierer, A. Winnacker, W. Dorsch, H.P. Strunk. *Mater. Sci. Eng. B*, **44**, 392 (1997).
- [50] C. Basceri, I. Khlebnikov, Y. Khlebnikov, P. Muzykov, M. Sharma, G. Stratiy, M. Silan, C. Balkas. *Mater. Sci. Forum*, **527–529**, 39 (2006).
- [51] D.D. Avrov, S.I. Dorozhkin, A.O. Lebedev, Yu.M. Tairov. *Semiconductors*, **41**, 1389 (2007).
- [52] N. Shulze, D. Barrett, M. Weidner, G. Pensl. *Mater. Sci. Forum*, **338–342**, 111 (2000).
- [53] T. Nishiguchi, T. Shimizu, M. Sasaki, S. Nishino. *Mater. Sci. Forum*, **353–356**, 69 (2001).
- [54] Sh. Lin, Z. Chen, B. Liu, L. Li, X. Feng. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **21**, 326 (2010).
- [55] A.O. Lebedev, D.D. Avrov, A.V. Bulatov, S.I. Dorozhkin, Yu.M. Tairov, A.Yu. Fadeev. *J. Cryst. Growth*, **318**, 394 (2011).
- [56] X. Li, S. Jiang, X. Hu, J. Dong, J. Li, X. Chen, L. Wang, X. Xu, M. Jiang. *Mater. Sci. Forum*, **527–529**, 95 (2006).
- [57] E.E. Eshun, M.G. Spencer, J.Griffin, P. Zhou, G.L. Harris. *Mater. Sci. Eng. B*, **98**, 65 (2003).
- [58] A.A. Lebedev. *Semicond.Sci.Technol.*, **21**, R17 (2006).
- [59] K. Graszka, E. Tymicki. *Mater. Sci. Forum*, **600–603**, 31 (2007).
- [60] X.-B. Li, E.-W. Shi, Z.-Z. Chen, B. Xiao. *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 654 (2007).
- [61] Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко. *Успехи химии*, **66**, 615 (1997).
- [62] F.C. Frank. *Phil. Mag.*, **42**, 1014 (1951).
- [63] Ю.О. Пунин, А.Г. Штукенберг. *Автодеформационные дефекты кристаллов* (СПб., Изд-во СПбГУ, 2008).
- [64] A. Lebedev, Yu. Tairov. *J. Cryst. Growth*, **401**, 392 (2014).
- [65] K. Dornberger-Schiff. *Lehrgang uber OD-Strukturen* (Berlin, 1966).
- [66] Ж. Фридель. *Дислокации* (М.: Мир, 1967).
- [67] M.H. Hong, A.V. Samant, P. Pirouz. *Phil. Mag. A*, **80**, 919 (2000).
- [68] G. Feng, J. Suda, T. Kimoto. *Physica B*, **404**, 4745 (2009).
- [69] S. Nakashima, H. Harima. *Phys. Status Solidi A*, **162**, 39 (1997).
- [70] S. Lin, Z. Chen, Y. Ba, M. Yang, L. Li. *Mater. Lett.*, **81**, 27 (2012).
- [71] Y. Zhang, H. Chen, G. Choi, B. Raghathamachar, M. Dudley, J.H. Edgar et al. *J. Electron.Mater.*, **39**, 799 (2010).

Редактор Г.А. Оганесян

### Polytype inclusions and polytype stability in silicon carbide crystals

D.D. Avrov<sup>+</sup>, A.O. Lebedev\*, Yu.M. Tairov<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Saint-Petersburg State Electrotechnical University, 197376 St. Petersburg, Russia

\* Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Some aspects of the problem of polytypic stability in 4H and 6H silicon carbide ingots have been considered using both the literature and own experimental data.