

Наноразмерные неоднородности кристаллов 4H-SiC

Р. И. Сидоров, Д. А. Скворцов, К. Н. Нищев, Б. Ф. Мамин, В. А. Неверов

Методом рентгеновского малоуглового рассеяния исследована дефектная структура кристаллов 4H-SiC, выращенных методом PVT. Обнаружены массово-фрактальные и поверхностно-фрактальные поровые дефекты нанометровых масштабов. Определены их линейные характеристики и фрактальные размерности. Построены функции распределения рассеивающих неоднородностей по радиусам инерции. Установлено, что максимальные значения функций распределения (наиболее вероятные радиусы инерции) структурных неоднородностей приходятся на маломасштабные образования с радиусами инерции, лежащими в интервале 25–30 Å.

Ключевые слова: карбид кремния, структурные неоднородности, радиус инерции, фрактальная размерность.

Введение

Существенный прогресс в реализации долгосрочной программы Правительства РФ по импортозамещению способствует выходу отечественных производителей карбид-кремниевых материалов на мировой рынок и неуклонно стимулирует проведение различного рода исследований их структуры и свойств.

В настоящее время наблюдается большой интерес в использовании данного вещества в качестве полупроводникового материала в электронике, где высокая теплопроводность, высокое электрическое напряжение пробоя и высокая плотность электрического тока делают его перспективным материалом для высокомоощных устройств, в т. ч. при создании сверхмощных светодиодов. Из почти двухсот пятидесяти модификаций карбида кремния только две применяются в полупроводниковых приборах, а именно, 4H-SiC и 6H-SiC.

Современные технологии позволяют проводить рост эпитаксиальных слоев и объемных кристаллов SiC различных политипов диаметрами 100 мм и более. Например, компанией PVA TePla AG (Германия) серийно выпускаются ростовые установки, в которых реализован метод Physical Vapour Transport (PVT – метод).

Известно, что рост кристаллов карбида кремния сопровождается образованием развитой дефектной структуры в виде различного рода дислокаций, микротрубок, пор и т. д. [1]. Значительная концентрация дефектов может привести к ухудшению электрических и теплофизических характеристик полупроводникового материала и к уменьшению сроков службы готовых изделий при больших плотностях тока [2]. Некоторые дефекты кристаллов карбида кремния исследованы достаточно подробно. К ним, в частности, можно отнести микротрубки, представляющие собой вытянутые цилиндрические поры переменного сечения, диаметр которых может варьироваться от долей до единиц микрометров [3–7]. В работе [8] представлены результаты исследований структурных неоднородностей кристаллов 4H-SiC методом рентгеновской микротомографии.

Установлено, что микроразмерные дефекты кристаллической структуры карбида кремния в виде поровых образований имеют негладкую поверхность. Оценка свойств такого типа поверхностей раздела «кристалл – пора» проведена с использованием фрактального подхода, который позволяет исследовать реальные поверхности со случайным распределением неровностей. При этом обнаружены поры со значениями фрактальных размерностей их внутренних поверхностей в интервале $D_s = 2,20–2,60$.

Сидоров Роман Игоревич, младший научный сотрудник, аспирант.

Скворцов Денис Александрович, младший научный сотрудник, аспирант.

Нищев Константин Николаевич, доцент, зав. кафедрой, к.ф.-м.н.

Мамин Бари Фянтяхович, старший научный сотрудник, к.т.н.

Неверов Вячеслав Александрович, доцент, к.ф.-м.н.
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева.
Россия, Республика Мордовия, 430005, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68.
Тел. (8342) 23-38-30. E-mail: rokman_ri@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.

© Сидоров Р. И., Скворцов Д. А., Нищев К. Н., Мамин Б. Ф., Неверов В. А., 2017

Заметно в меньшей степени известны результаты исследований структурных неоднородностей объемных кристаллов карбида кремния наноразмерных масштабов. Так, в [9, 10] показано, что метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет регистрировать точечные дефекты с размерами $\sim 1\text{--}90$ нм. Кроме того, обнаружен степенной характер убывания интенсивности рассеяния рентгеновских квантов с увеличением модуля вектора рассеяния. Этот факт указывает на наличие в исследованных карбид-кремниевых образцах линейных и объемных (массовых) фрактальных наноразмерных неоднородностей, а поровые образования масштаба $\sim 4\text{--}11$ нм в 4H-SiC имеют «шероховатую» поверхность раздела с кристаллической матрицей ($D_S = 2,25\text{--}2,74$) [10].

Целью данной работы являлось систематическое исследование методом рентгеновского малоуглового рассеяния наноразмерной дефектной структуры кристаллов 4H-SiC, выращенных методом PVT. Данная работа продолжает цикл исследований структурных неоднородностей кристаллов карбида кремния в интересах выявления возможной корреляции между параметрами роста и неоднородностями микро- и наноразмерного масштаба, возникающими в структуре карбида кремния.

Образцы, аппаратура и метод исследования

Кристаллы 4H-SiC получены методом PVT в Научно-исследовательской лаборатории (НИЛ) «Синтез и обработка монокристаллов карбида кремния» МГУ им. Н. П. Огарева. Рост 4H-SiC осуществлен на оборудовании компании PVA TePla AG (Германия), а в качестве затравок были использованы монокристаллические подложки диаметром 100 мм фирмы SiCrystals AG соответствующего политипа.

PVT-метод роста реализован в реакторе с индукционным нагревом ростовой ячейки, изготовленной из графита, при рабочих температурах ~ 2200 °C в вакууме. Исследование кристаллографических характеристик выращенных кристаллов карбида кремния проводились методами рентгеноструктурного анализа (Лауэ и вращения) и однозначно подтвердили их принадлежность к 4H-политипу. Экспериментальный материал в виде индикатрис рентгеновского малоуглового рассеяния четырех образцов карбида кремния получен на дифрактометре Necus S3-MICRO в режиме прохождения рентгеновского пучка сквозь образец. Длина волны $\lambda = 1,5418$ Å соответствует характеристическому излучению K_α из Cu.

Метод рентгеновского малоуглового рассеяния (PMUP) широко используется для изучения

нанообъектов различной физической природы и агрегатного состояния, разупорядоченных систем, в т. ч. фрактальных кластеров и поверхностей раздела «пора-твердое тело» [11, 12]. Картина PMUP является результатом интерференции лучей, когерентно рассеянных на неоднородностях образца. При длинах волн рентгеновского излучения $0,5\text{--}5$ Å данный метод позволяет регистрировать структурные неоднородности (поры, кластеры, поверхности раздела фаз) масштаба от единиц до нескольких сотен нанометров. Интерференционная картина PMUP зависит от пространственного распределения электронной плотности, которая и определяет вид экспериментальной индикатрисы рассеяния $I(s)$, где I – интенсивность рассеяния; s – вектор рассеяния, равный

$$s = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

где 2θ – угол рассеяния; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Метод определения структурных параметров частиц (пор, кластеров, поверхностей раздела фаз) основан на математической обработке результатов измерений угловой зависимости интенсивности рассеяния, а анализ полученных данных позволяет определить электронный радиус инерции и максимальный размер частиц в монодисперсных системах [11]. Как указывается в работе [13], метод PMUP предоставляет уникальную возможность определения фрактальной размерности D кластеров, пор, частиц, т. е. количественно описать распределение массы агрегатов в пространстве [14]. Кроме того, многие шероховатые поверхности, пористые объекты с нерегулярной поверхностью, локально могут иметь вид фрактала. Если выполняется условие $sR > 1$, где R – характерный размер рассеивающих неоднородностей, то наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния [15]:

$$I(s) \sim s^{-\alpha}, \quad (\alpha \leq 6). \quad (2)$$

По отклонению от асимптотики $\alpha = 4$ можно судить о фрактальности кластеров и поверхностей раздела фаз. Определив значение показателя степени α по наклону прямолинейных участков кривых PMUP $\log I(s) - \log s$ находят тип фрактала – массовый или поверхностный – и величину соответствующей фрактальной размерности $D = \alpha$ для массовых фракталов или $D_S = 6 - \alpha$ – для фрактальных поверхностей. Массовые фракталы имеют фрактальные размерности $1 \leq D \leq 3$, а при рассеянии рентгеновского излучения от трехмерного объекта с фрактальной поверхностью раздела фаз имеем $2 \leq D_S < 3$. Для гладких же поверхностей $D_S = 2$, а $\alpha = 4$ [15].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Индикатрисы рентгеновского малоуглового рассеяния четырех образцов карбида кремния в полулогарифмических координатах представлены на рис. 1. Они симбатны, имеют сходный характер падения интенсивности с увеличением модуля вектора рассеяния.

Наиболее быстрый спад интенсивности $I(s)$ наблюдается при малых значениях s (интервал $\Delta s = 0,007-0,015 \text{ \AA}^{-1}$). Практически линейная зависимость $\log I(s) - s$ характерна для интервала $\Delta s = 0,025-0,100 \text{ \AA}^{-1}$ с последующим ее монотонным убыванием в области больших значений модуля вектора рассеяния ($s > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$). Линейные размеры структурных неоднородностей монодисперсной системы можно определить методом Гинье [16]. Этот метод заключается в нахождении угла наклона прямолинейных участков (при малых значениях s) зависимости $\log I(s) - s^2$ и определении радиуса инерции R_g из формулы Гинье [11, 16]

$$I(s) = I(0) \exp(-s^2 R_g^2/3). \quad (3)$$

Анализ этих зависимостей показал, что ни одна из них не описывается формулой Гинье. Если считать, что рассеивающие неоднородности состоят из частиц с различными радиусами инерции,

однородных по электронной плотности и приблизительно одинаковой формы, то для такой модели можно найти приближенную функцию распределения частиц по радиусам инерции, если воспользоваться идеей А. И. Китайгородского для случая небольшого числа сортов независимо рассеивающих частиц [17, 18]. Ее суть заключается в выделении прямолинейных участков кривой рассеяния в координатах $\log I(s) - s^2$ для частиц разных линейных масштабов, нахождении радиуса инерции $(R_g)_k$ и определении относительной доли массы или объема частиц данного размера по формуле

$$m_k \sim I_k(0) / (R_g)_k^3, \quad (4)$$

где $I_k(0)$ – отрезок, отсекаемый прямолинейным участком фрагмента зависимости $\log I(s) - s^2$ на оси ординат, который определяет вклад соответствующих частиц в интенсивность рассеяния; $(R_g)_k$ – радиус инерции этих частиц (определяется по формуле Гинье (3)). Обозначения заимствованы из [18]. Результаты расчетов функций распределения рассеивающих наночастиц по радиусам инерции, определенные по данным РМУР представлены на рис. 2. Точками, так же, как и на рис. 3 в [18] показаны значения m_k в относительных единицах.

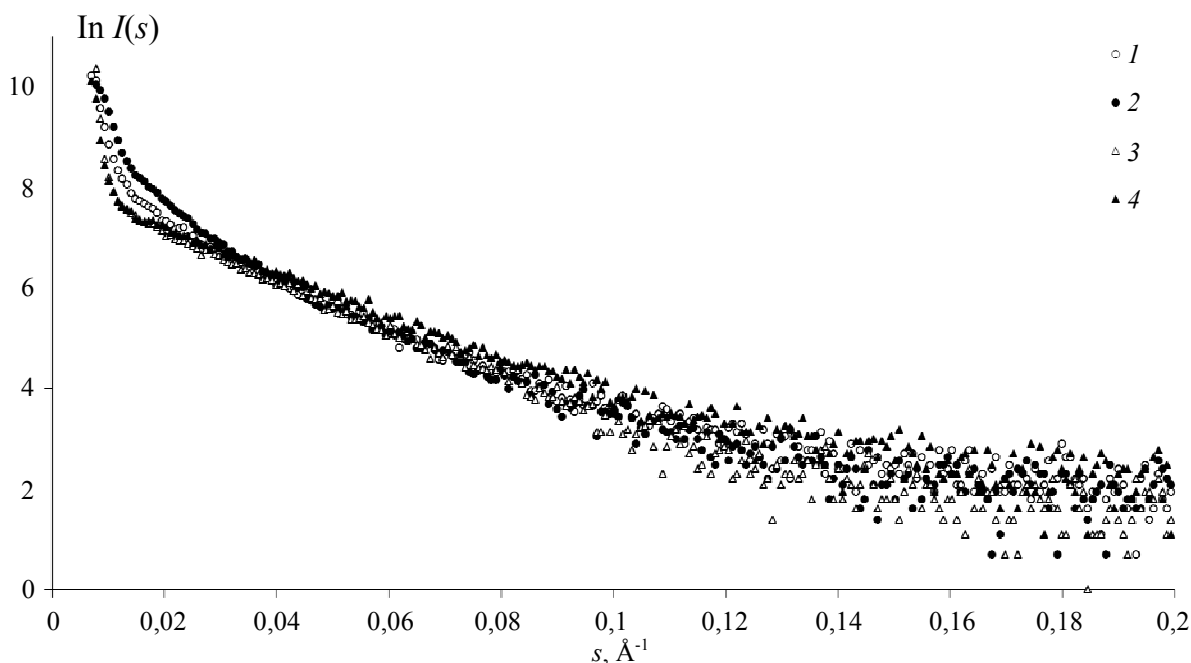


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов карбида кремния для образцов № 1–4.

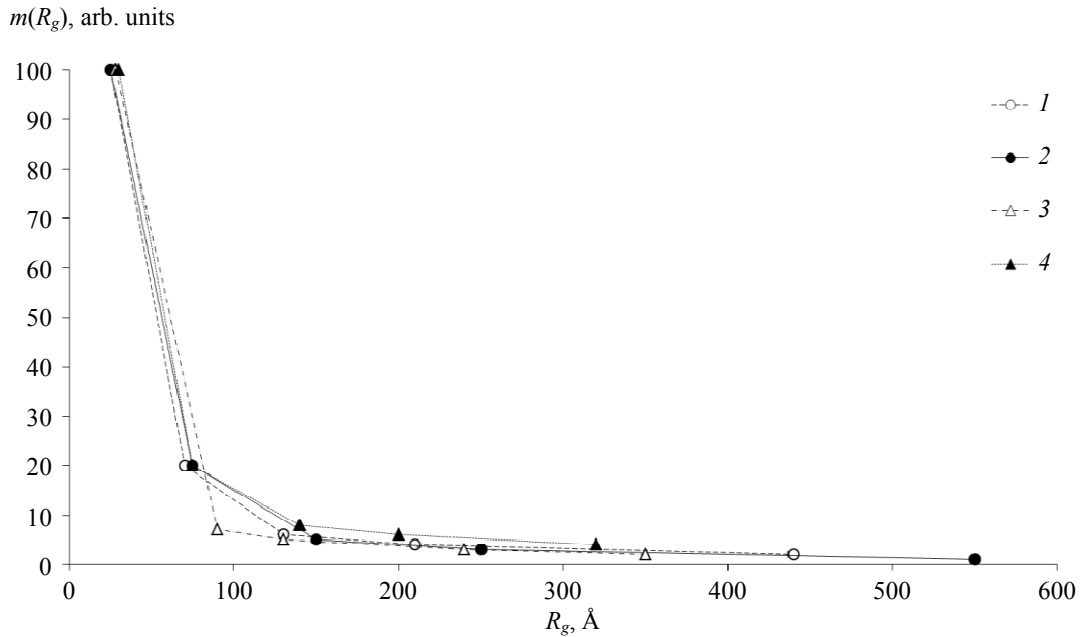


Рис. 2. Функции распределения рассеивающих неоднородностей по радиусам инерции образцов 4Н-SiC, построенные по данным РМУР.

Анализ полученных зависимостей $m(R_g)$ для всех четырех образцов показал, что они имеют сходный вид и максимальные значения функций распределения (наиболее вероятные радиусы инерции) структурных неоднородностей приходятся на маломасштабные образования с радиусами инерции $R_{g \min}$, лежащие в интервале 25–30 Å. С увеличением радиуса инерции функции распределения достаточно быстро спадают, при этом, область максимумов получается достаточно узкой [18]. Степень однородности радиусов инерции рассеивающих объектов можно охарактеризовать величиной дисперсии функции распределения

$$\Delta R_g = R_g - R_{g \min}, \quad (5)$$

где R_g берется на полувысоте соответствующего распределения. Значения $R_{g \min}$ и ΔR_g для образцов 4Н-SiC приведены в табл. 1. Там же даны средние радиусы инерции рассеивающих неоднородностей $\langle R_g \rangle$, которые были оценены по формуле из работы [18]:

$$\langle R_g \rangle = \sum R_{gk} m_k / \sum m_k. \quad (6)$$

Для определения фрактальных размерностей рассеивающих неоднородностей кривые $I(s) - s$ были перестроены в двойные логарифмические координаты $\log I(s) - \log s$. Воспользовавшись методом, описанным в [19], по наклону линейных участков кривых $\log I(s) - \log s$ были определены

параметры $\alpha = \Delta \log I(s) / \Delta \log s$ и, соответственно, фрактальные размерности кластеров ($D = \alpha$) и фрактальных поверхностей ($D_s = 6 - \alpha$) раздела «кристалл – дефект» (открытые и закрытые поры, микротрубки и др.). Результаты сведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики степени однородности рассеивающих объектов

Образец	1	2	3	4
$R_{g \min}, \text{Å}$	25	25	28	30
$\Delta R_g, \text{Å}$	27	30	33	25
$\langle R_g \rangle, \text{Å}$	43	43	42	51

Характерной особенностью кривых рассеяния $\log I(s) - \log s$ является наличие на каждой из них двух участков с линейной зависимостью $\log I(s)$ от $\log s$. При малых значениях s , в интервале 0,016–0,043 Å⁻¹, параметр α имеет значения 1,26–1,84 – фрактальные размерности D неоднородностей масштаба 400–150 Å принимают значения 1,77; 1,84; 1,26 и 1,37 для соответствующих образцов (массовые фракталы). Такие значения фрактальной размерности кластеров частиц (неоднородностей) могут соответствовать изогнутым цепочкам, состоящих из отдельных дефектов (частиц) сферической формы и примерно одинакового размера. Наименее изогнутые цепочки рассеивающих частиц наблюдается в образце 3, а наименее изогнутые – в образце 2.

Таблица 2

Фрактальные размерности рассеивающих неоднородностей

Образец \ Параметр	$\Delta s, \text{Å}^{-1}$	α	D	D_s	$d, \text{Å}$
1	0,018–0,043	1,77	1,77	2,95	350–150
	0,078–0,150	3,05			
2	0,016–0,025	1,84	1,84	2,78	393–251
	0,060–0,110	3,22			
3	0,018–0,035	1,26	1,26	2,31	350–180
	0,058–0,172	3,69			
4	0,022–0,042	1,37	1,37	2,83	285–149
	0,080–0,160	3,17			

Второй интервал линейной зависимости $\log I(s)$ от $\log s$ зафиксирован в пределах изменения модуля вектора рассеяния $s = 0,058–0,172 \text{Å}^{-1}$. Ее наклон больше, чем для первого интервала, а параметр α изменяется от 3,05 до 3,69. Следовательно, рассеивающие неоднородности масштаба 110–40 Å ведут себя как фрактальные поверхности (поверхностные фракталы) с шероховатой, рваной структурой. Фрактальные размерности таких поверхностей D_s равны для четырех образцов соответственно 2,95; 2,78; 2,31 и 2,83. Наиболее нерегулярными («рваными», «шероховатыми») поверхностями, регистрируемые методом РМУР, обладают неоднородности образцов 1, 4 и 2. Относительно несильно изрезаны поверхности раздела неоднородностей образца 3.

Заключение

Проведенные исследования показали наличие в кристаллах карбида кремния развитых систем структурных неоднородностей наноразмерного уровня. Регистрируемые методом рентгеновского малоуглового рассеяния флуктуации электронной плотности с большой долей вероятности, могут быть отнесены к точечным и пространственно организованным поровым образованиям, причем относительно крупномасштабные неоднородности (~ 150–400 Å) представляют собой фрактальные системы в виде изогнутых поровых каналов с фрактальными размерностями $D = 1,26–1,84$. Кроме того, в кристаллах 4Н-SiC обнаружены фрактальные поверхности раздела между порами и кристаллической матрицей исследуемого материала, причем разброс значений фрактальных размерностей структурных неоднородностей достаточно широк: $D_s = 2,25–2,74$ в исследованных ранее образцах [10] и 2,31–2,95 (табл. 2 настоящей работы). Из анализа функции распределения числа неоднородностей по радиусам инерции следует, что подавляющая их часть

приходится на маломасштабные образования с радиусами инерции менее 100 Å.

Таким образом, кристаллы карбида кремния, полученные РVT-методом, представляют собой сложные иерархически организованные многоинвариантные структуры, которые на каждом масштабном уровне могут быть представлены, в первом приближении, двумя обобщенными компонентами – кристаллической матрицей и развитой системой поровых дефектов различной природы.

Настоящая работа продолжает цикл исследований структурных неоднородностей кристаллов карбида кремния, где основной целью дальнейших исследований, является выявление возможной корреляции между параметрами роста и неоднородностями микро- и наноразмерного масштаба, возникающими в структуре карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amelinckx S., Strumane G., Webb W. W. // Journal of Applied Physics. 1960. Vol. 31. P. 1359.
2. Булат П. В., Лебедев А. А., Макаров Ю. Н. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014. № 3 (91). С. 64.
3. Кон В. Г., Орлов М. А. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1023.
4. Буйлов А. Н., Данильчук Л. Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 18. С. 24.
5. Аргунова Т. С., Гуткин М. Ю., Шейнман А. Г., Мохов Е. Н., Же Н., Нви Ю. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 8. С. 59.
6. Аргунова Т. С., Гуткин М. Ю., Кон В. Г., Мохов Е. Н. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 733.
7. Авров Д. Д., Булатов А. В., Дорожкин С. И., Лебедев А. О., Таиров Ю. М., Фадеев А. Ю. // ФТП. 2011. Т. 45. № 3. С. 289.
8. Ницев К. Н., Мамин Б. Ф., Неверов В. А., Сидоров П. И., Скворцов Д. А. // Прикладная физика. 2016. № 6. С. 93.
9. Логунов М. В., Неверов В. А., Мамин Б. Ф. // Прикладная физика. 2014. № 5. С. 15.
10. Logunov M., Neverov V., Mamin B., Skvortsov D., Sidorov R. // Materials Science Forum. 2016. Vol. 858. P. 349.
11. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
12. Svergun D. I. // J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 495.

13. Василевская Т. Н., Антропова Т. В. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 12. С. 2386.
14. Жюльен Р. // Успехи физических наук. 1989. Т. 157. № 2. С. 339.
15. Хамова Т. В., Шилова О. А., Копица Г. П., Almasy L., Rosta L. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 1. С. 107.
16. Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie. – Paris: A. Dunod, 1964.
17. Кутайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.-Л.: Гос. изд-во тех.-теор. литературы, 1952.
18. Кютт Р. Н., Сморгонская Э. А., Гордеев С. К., Гречинская А. В., Данишевский А. М. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 8. С. 1484.
19. Martin J. E., Hurd A. J. // J. Appl. Cryst. 1987. Vol. 20. P. 61.

PACS: 61.72.Dd + 61.72.up

Nanoscale inhomogeneities in 4H-SiC crystals

R. I. Sidorov, D. A. Skvortsov, K. N. Nishchev, B. F. Mamin, and V. A. Neverov

Ogarev Mordovia State University
68 Bolshevistskaya str., Saransk, 430005, Russia
E-mail: rokman_ri@mail.ru

Received September 25, 2017

By X-ray small-angle scattering, we investigated the defect structure of 4H-SiC crystals grown by the PVT method. Mass-fractal and surface-fractal porous defects of nanometer scales were detected. Their linear characteristics and fractal dimensions are determined. The distribution functions of the scattering inhomogeneities along radii of inertia are constructed. It is established that the maximum values of the distribution functions (the most probable radii of inertia) of structural inhomogeneities fall on small-scale formations with radii of inertia located in the interval $25 \pm 30 \text{ \AA}$.

Keywords: silicon carbide, structural inhomogeneity, radius of inertia, fractal dimension.

REFERENCES

1. S. Amelinckx, G. Strumane, and W. W. Webb, Journal of Applied Physics **31**, 1359 (1960).
2. P. V. Bulat, A. A. Lebedev, and Y. N. Makarov, Naychno-tehnicheskij vestnik informatsionnyh tehnolouij, mehaniki i optiki. No. 3, 64 (2014).
3. V. G. Kohn and M. A. Orlov, Crystallography Reports **6**, 941 (2011).
4. A. N. Builov and L. N. Danil'chuk, Technical Physics Letters **9**, 762 (2002).
5. T. S. Argunova, M. Yu. Gutkin, A. G. Sheinerman, E. N. Mokhov, J. H. Je, and Y. Hwu, Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques **8**, 59 (2005) [in Russian].
6. T. S. Argunova, E. N. Mokhov, M. Y. Gutkin, and V. G. Kohn, Physics of the Solid State, No. 4, 752 (2015).
7. D. D. Avrov, A. V. Bulatov, S. I. Dorozhkin, Y. M. Tairov, A. Y. Fadeev, and A. O. Lebedev, Semiconductors, No. 3, 277 (2011).
8. K. N. Nishchev, B. F. Mamin, V. A. Neverov, R. I. Sidorov, and D. A. Skvortsov, Plasma Physics Reports, No. 6, 93 (2016).
9. M. V. Logunov, V. A. Neverov, and B. F. Mamin, Plasma Physics Reports. No 5, 15 (2014)
10. M. Logunov, V. Neverov, B. Mamin, D. Skvortsov, and R. Sidorov, Materials Science Forum **858**, 349 (2016).
11. D. I. Svergun and L. A. Fejgin, *X-ray and neutron small-angle scattering* (Nauka, Moscow, 1986) [in Russian].
12. D. I. Svergun, J. Appl. Cryst. **25**, 495 (1992).
13. T. N. Vasilevskaya and T. V. Antropova, Physics of the Solid State **51** (12), 2537 (2009).
14. R. Julien, Sov. Physics-USpekhi **157** (2), 339 (1989).
15. T. V. Khamova, O. A. Shilova, G. P. Kopitsa, L. Almásy, and L. Rosta, Physics of the Solid State **56** (1), 105 (2014).
16. A. Guinier, *Theorie et technique de la radiocristallographie*. – Paris: A. Dunod, 1964.
17. A. I. Kitaygorodsky, *X-ray diffraction analysis of fine-crystalline and amorphous solids* (GITTL, Moscow –Leningrad, 1952) [in Russian].
18. R. N. Kyutt, É. A. Smorgonskaya, A. M. Danishevskii, S. K. Gordeev, and A. V. Grechinskaya, Physics of the Solid State **41** (8), 1359 (1999).
19. J. E. Martin and A. J. Hurd, J. Appl. Cryst. **20**, 61 (1987).