



УДК 538.975

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГЕТЕРОПОЛИТИПНОЙ ЭПИТАКСИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

С.Ю. Давыдов<sup>a</sup>, А.А. Лебедев<sup>a</sup>, А.С. Усиков<sup>b</sup><sup>a</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация<sup>b</sup> Нитридные кристаллы Inc-DP, Дир парк, Нью-Йорк, 11729, США

Адрес для переписки: sergei\_davydov@mail.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 27.04.15, принята к печати 12.05.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-4-632-639

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Усиков А.С. О некоторых особенностях гетерополиитипной эпитаксии карбида кремния // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 4. С. 632–639.

### Аннотация

Рассмотрены характерные особенности формирования пленки карбида кремния со структурой (политипом), отличной от структуры (политипа) карбид-кремниевой подложки. Представлены простые теоретические обоснования имеющихся экспериментальных данных о роли нестехиометрии, примесей, C- и Si-граней на процесс гетерополиитипной эпитаксии карбида кремния. С использованием метода связывающих орбиталей Харрисона показано, что C-грань карбида кремния обладает более высокой адсорбционной способностью, чем Si-грань. В рамках ранее предложенных авторами моделей (D-модель и вакансионная модель) продемонстрировано, что наличие примесей ведет к изменению характерных времен процесса гетерополиитипной эпитаксии и ширины переходного слоев, а именно: примеси, способствующие переходу между политипами, уменьшают значения временных констант и сужают переходный слой. Для объяснения присутствия полос различных политипов в переходном слое привлекается модель специфического спиноподобного распада, где рассматриваются изменения концентраций вакансий в обеих подрешетках карбида кремния. Полученные результаты позволяют в перспективе оптимизировать процесс гетероэпитаксии политипов карбида кремния.

### Ключевые слова

карбид кремния, гетерополиитипная эпитаксия, переходные слои, спиноподобный распад.

## ON THE SPECIFIC FEATURES OF SILICON CARBIDE HETEROPOLYTYPE EPITAXY

S.Yu. Davydov<sup>a</sup>, A.A. Lebedev<sup>a</sup>, A.S. Usikov<sup>b</sup><sup>a</sup> Toffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation<sup>b</sup> Nitride Crystals Inc., Deer Park, New York, 11729, USA

Corresponding author: sergei\_davydov@mail.ru

### Article info

Received 27.04.15, accepted 12.05.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-4-632-639

Article in Russian

**For citation:** Davydov S.Yu., Lebedev A.A., Usikov A.S. On the specific features of silicon carbide heteropolytype epitaxy. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 4, pp. 632–639.

### Abstract

Specific features of silicon carbide layer formation with the structure (polytype) different from the SiC-substrate structure (polytype) are considered. Simple theoretical foundations of the nonstoichiometric character, impurities, C- and Si-faces effect on the heteropolytype epitaxy (HPE) of silicon carbide are proposed. By means of Harrison's bond orbital model it is shown that the adsorption possibility for the C-face is much greater than for the Si-face. Within the scopes of the earlier proposed models (D-model and vacancy model) it is demonstrated that the presence of impurities changes characteristic lifetimes of the HPE process and the transition layer widths: impurities which enforce the interpolytype transition decrease corresponding life-time constants and the transition layer widths. For interpretation of the polytype stripes existence within the transition layer, the model of specific spinodal decomposition taking into account vacancy concentrations variations in both SiC sublattices is used.

### Keywords

silicon carbide, heteropolytype epitaxy, transition layers, spinodal decomposition.

## Введение

Одной из наиболее интересных особенностей карбида кремния (SiC) является его возможность при одинаковом химическом составе кристаллизоваться в различных типах решеток. К настоящему времени известно более 200 различных кристаллических модификаций (политипов) SiC. Однако пока не существует общепринятой теории, которая бы объясняла наличие такого большого числа политипов и определяла условия их взаимного превращения.

Известно, что только в двух политипах SiC положения всех атомов эквивалентны и соответствуют либо кубическим (3C-политип), либо гексагональным (2H-политип) узлам кристаллической решетки [1, 2]. Во всех остальных случаях атомы могут находиться в узлах обоих типов, и политипы различаются количеством атомов в гексагональных ( $N_{hex}$ ) и кубических ( $N_{cube}$ ) позициях. Исходя из этого, для характеристики политипов карбида кремния удобно использовать понятие «степень гексагональности»  $D$ , которое определяется как отношение числа атомов в гексагональных позициях к общему числу атомов в элементарной ячейке:

$$D = \frac{N_{hex}}{N_{hex} + N_{cube}}. \quad (1)$$

Было убедительно продемонстрировано [1, 2], что при гетерополитипной эпитаксии (ГПЭ) примеси, находящиеся в зоне роста, активно влияют на формирование того или иного политипа SiC. Например, добавление примесей N, P, H и Ba, а также увеличение отношения Si/C в зоне роста приводят к образованию на подложке 6H-SiC эпитаксиальных пленок 3C-SiC или пленок других политипов с меньшей, чем у 6H-SiC, степенью гексагональности. Добавление примесей Sc, Tb, Sn, Pb, Ge, Al и В и уменьшение отношения Si/C в зоне роста способствуют формированию на подложке 6H-SiC эпитаксиальных пленок 4H-SiC или пленок других политипов с большей, чем у 6H-SiC, степенью гексагональности. Было отмечено также, что кристаллографическая ориентация подложки оказывала влияние на примесный состав выращенного слоя. Более высокое содержание примесей III группы, а также переходных металлов наблюдалось при росте на грани Si-грани. Напротив, концентрация примеси V группы выше при росте на поверхности C-грани.

В работах [1, 2] было также показано, что концентрации углеродных  $N_C$  и кремниевых  $N_{Si}$  вакансий в политипах SiC существенно различаются. С уменьшением степени гексагональности политипа концентрация  $N_C$  ( $N_{Si}$ ) возрастает (убывает) в ряду 4H → 3C примерно в 3 (4) раза. Отметим, что речь здесь идет о нестехиометрии и нестехиометрических вакансиях, а не о дефектах по Шоттки и Френкелю (см., например, [3]).

При ГПЭ между подложкой и сформированным политипом образуется переходный слой. В работе [4], где исследовалась гетероструктура 3C/6H-SiC, было обнаружено, что переходный слой состоит из чередующихся полос 3C- и 6H-политипов. Такие особенности переходной области наблюдались и другими авторами (см. ссылки в [4]), но подробно не анализировались.

Все отмеченные особенности роста политипов SiC не имеют общепринятых теоретических обоснований. В настоящей работе предлагаются достаточно простые модели, позволяющие оценить отмеченные особенности формирования политипов SiC.

### О сравнительной роли C- и Si-граней

Оценим адсорбционную способность C- и Si-граней карбида кремния. Будем считать, что поверхностные атомы C- и Si-граней характеризуются оборванными  $sp^3$ -орбиталями, энергия которых равна  $\epsilon_h = (\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4$ , где  $\epsilon_{s(p)}$  – энергия  $|s\rangle$  ( $|p\rangle$ )-состояния атомов C и Si. Воспользовавшись таблицами атомных термов [5], получим  $\epsilon_h(C) = -13,15$  эВ и  $\epsilon_h(Si) = -9,39$  эВ, где энергия отсчитывается от уровня вакуума. Эти  $sp^3$ -орбитали содержат по одному электрону.

В соответствии с методом связывающих орбиталей Харрисона [5], энергия связи оборванной  $sp^3$ -орбитали с состоянием  $|a\rangle$  адсорбируемого атома равна

$$E_b = -2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} \left(1 - \frac{2}{3}\alpha_c^2\right). \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое в правой части отвечает притяжению, второе – отталкиванию; ковалентная энергия  $V_2 = \eta\hbar^2 / md^2$ , где  $m$  – масса свободного электрона,  $d$  – длина межатомной связи, принимаемая равной сумме атомных радиусов углерода и адсорбируемого атома,  $\eta$  – численный множитель, определяемый типами состояний, участвующих в связи [5]; полярная энергия  $V_3 = (\epsilon_h - \epsilon_a)/2$ , где  $\epsilon_a$  – энергия состояния  $|a\rangle$  адсорбированного атома; ковалентность связи  $\alpha_c = |V_2| / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ . Здесь предполагается,

что в формировании адсорбционной связи участвуют по одному электрону со стороны SiC-подложки и адсорбированного атома, в результате чего в правой части формулы (2) появляется множитель 2.

Если состояние  $|a\rangle$  является  $|s\rangle$ -состоянием, то  $\eta = \eta_{sp^3/s} = (\eta_{ss\sigma} - \sqrt{3}\eta_{sp\sigma})/2$ ; если же  $|a\rangle$  является  $|p\rangle$ -состоянием, то  $\eta = \eta_{sp^3/p} = -(\eta_{sp\sigma} + \sqrt{3}\eta_{pp\sigma})/2$ , где  $\eta_{ss\sigma} = -1,32$ ,  $\eta_{sp\sigma} = 1,42$  и  $\eta_{pp\sigma} = 2,22$  (нижний индекс  $\sigma$  означает тип связи). Тогда  $\eta_{sp^3/s} = -1,89$  и  $\eta_{sp^3/p} = -2,63$ . Исходные данные и результаты расчета для атомов, адсорбированных на C- и Si-гранях карбида кремния, приведены в табл. 1. Значения энергий для всех адсорбатов, кроме водорода, приняты равными  $\epsilon_a = \epsilon_p$  и взяты из [5]. Для атомарного водорода мы положили  $\epsilon_a = -I$ , где  $I$  – энергия ионизации. Значения атомных радиусов  $r_a$  приведены в [6]. Из табл. 1 следует, что во всех рассмотренных случаях величина энергии связи  $|E_a|$  для C-границы больше, чем для Si-границы. Этот результат объясняется тем обстоятельством, что значения длины межатомной связи  $d$  в первом случае меньше, чем во втором, так как  $r_a(C) < r_a(Si)$ . Следовательно, величина ковалентной энергии  $|V_2|$  для C-границы больше, чем для Si-границы. Отсюда, с учетом преимущественно ковалентного характера связи ( $|V_2| \gg |V_3|$ ), вытекает, что C-грань обладает более высокой адсорбционной способностью.

Адсорбат	C	Si	B	Al	N	P	H
$-\epsilon_a$	11,07	7,59	8,43	5,71	13,84	9,54	12,60
$r_a$	0,077	0,118	0,097	0,143	0,071	0,130	0,053
$-V_2$ (C)	8,45	5,27	6,62	4,14	9,15	4,68	8,52
$-V_3$ (C)	1,04	2,82	2,36	3,72	-0,69	1,81	0,28
$\alpha_c$ (C)	0,99	0,88	0,94	0,74	1,00	0,93	1,00
$-E_b$ (C)	5,85	5,75	5,74	7,03	6,19	4,21	5,69
$-V_2$ (Si)	5,27	3,60	4,34	2,94	5,61	3,26	4,925
$-V_3$ (Si)	-0,84	0,90	0,48	1,84	-2,23	-0,08	-1,61
$\alpha_c$ (Si)	0,99	0,97	0,99	0,85	0,93	1,00	0,95
$-E_b$ (Si)	3,73	2,76	2,98	3,61	5,12	2,18	4,12

Символ в скобках означает грань SiC

Таблица 1. Исходные данные и результаты расчета для атомов, адсорбированных на C- и Si-гранях карбида кремния (все энергетические величины даны в эВ,  $r_a$  – в нм)

В принципе, аналогичные оценки могут быть сделаны и для адсорбируемых молекул. Здесь, однако, возникают некоторые осложнения. Во-первых, при температурах роста (порядка 2000 °C) в процессе адсорбции молекулы, скорее всего, диссоциируют. Если же этого не происходит, то встает вопрос о геометрии адсорбционного комплекса. Так, например, молекулы CO связываются с поверхностью металлов (например, Ru(001), Pt(111)) через атом углерода, причем C-O-связь направлена по нормали к поверхности металла [7]. Предположив, что та же картина имеет место и при адсорбции на SiC, приняв  $\epsilon_a = -I$ , где потенциал ионизации CO равен 14,01 эВ [6], и считая, что в адсорбционной связи участвует  $|p\rangle$ -состояние углерода, получим: для адсорбции на C-границы  $V_2 = -8,45$  эВ,  $V_3 = 0,43$  эВ,  $\alpha_c \approx 1$ ,  $E_b = -5,67$  эВ; для адсорбции на Si-границы  $V_2 = -5,27$  эВ,  $V_3 = 2,31$  эВ,  $\alpha_c = 0,92$ ,  $E_b = -5,07$  эВ.

При адсорбции молекулярного азота на W(110) ось молекулы N<sub>2</sub> перпендикулярна поверхности [7]. Переносим ту же геометрию на случай адсорбции на SiC, принимая  $\epsilon_a = -I = -15,58$  эВ [6] и считая, что в адсорбционной связи участвует  $|p\rangle$ -состояние азота, получим: для адсорбции на C-границы  $V_2 = -9,15$  эВ,  $V_3 = 1,22$  эВ,  $\alpha_c = 0,99$ ,  $E_b = -6,37$  эВ; для адсорбции на Si-границы  $V_2 = -5,61$  эВ,  $V_3 = 3,10$  эВ,  $\alpha_c = 0,88$ ,  $E_b = -6,26$  эВ. Таким образом, в двух рассмотренных случаях адсорбции молекул C-грань сорбирует лучше Si-границы, хотя соответствующие различия значений  $E_b$  значительно меньше, чем для атомарной адсорбции. При адсорбции молекулы на Ru(001) связь осуществляется через атом азота, а ось симметрии молекулы параллельна нормали к поверхности рутения [7]. Однако при адсорбции на Si(100)-(2×1) имеет место диссоциация молекулы NH<sub>3</sub>: атомы водорода переходят на оборванные sp<sup>3</sup>-орбитали кремния и пассивируют его поверхность. Отсюда следует, что автоматическое перенесение структуры адсорбционного комплекса с металлического субстрата на SiC-подложку может приводить к ошибкам.

Итак, мы показали, что адсорбционная способность С-границ карбида кремния выше, чем Si-границ. Так как вероятность слета адчастицы с поверхности, т.е. десорбции, есть  $P_{des} \propto \exp(E_d / k_B T)$ , ясно, что при прочих равных условиях С-грань карбида кремния будет содержать большее количество адсорбированных из окружающего пространства примесей, чем Si-грань. В силу того что различные примеси могут способствовать формированию требуемого политипа или препятствовать ему [1, 2], необходим выбор соответствующей грани подложки.

Следует отметить, что наличие той или иной примеси в зоне роста связано не только с адсорбционной способностью С- или Si-границ, но и с коэффициентами захвата примеси  $K$ , или, на языке адсорбции, коэффициентами прилипания. Эти коэффициенты определяются вероятностью того, что при ударе частицы о поверхность эта частица на поверхности и останется, передав свою кинетическую энергию подложке, а не отскочит от нее. Так, например, для атомов N и P коэффициент  $K$  при температуре 1850 °C для С-границ больше, чем коэффициент для Si-границ, тогда как для атомов В и Al ситуация обратная. Таким образом, нужно на равных условиях учитывать как  $P_{des}$ , так и  $K$ .

### Влияние примесей

**Описание на основе степени гексагональности.** Будем рассматривать ГПЭ по схеме работы [8], характеризуя переход от исходного политипа к формируемому политипу изменением степени гексагональности  $D$  (1). Такую схему описания будем ниже называть  $D$ -моделью.

Пусть в результате ГПЭ на подложке политипа 1 с гексагональностью  $D_1$  образуется политип 2 с гексагональностью  $D_2$ , отделенный от политипа 1 переходным слоем толщиной  $L_T$ . Если скорость роста переходного слоя равна  $G$ , то время его образования  $t_T = L_T / G$ . Запишем уравнение, описывающее переход  $1 \rightarrow 2$ , в виде

$$\frac{dD}{dt} = \pm \frac{D}{\tau_{12}}, \quad (3)$$

где  $\tau_{12}$  – временная константа перехода  $1 \rightarrow 2$ , верхний знак в правой части уравнения (3) отвечает случаю  $D_2 > D_1$ , нижний знак – случаю  $D_2 < D_1$ , причем  $D_1 \neq 0$ . В соответствии с [8], толщина переходного слоя есть

$$L_T^{12} = \pm G \tau_{12} \ln(D_2 / D_1). \quad (4)$$

При  $D_1 = 0$ , согласно [8], уравнение (3) переходит в

$$\frac{dD}{dt} = \frac{D+1}{\tau_{12}},$$

а выражение (4) – в

$$L_T^{12} = G \tau_{12} \ln(1 + D_2). \quad (5)$$

Обсудим теперь влияние примесей. Так как единственным параметром  $D$ -модели является временная константа перехода  $\tau_{12}$ , следует полагать, что именно на величину этого параметра и влияет примесь. Если некоторая примесь, согласно данным эксперимента, способствует повышению выхода политипа 2 (в процессе роста), логично предположить, что константа  $\tau_{12}$  уменьшается по сравнению с беспримесным случаем. Покажем это на простом примере.

Для случая, когда данная примесь способствует переходу  $1 \rightarrow 2$ , перепишем дифференциальное уравнение в виде

$$\frac{dD}{dt} = \pm \frac{D}{\tau_{12}} \pm \frac{D}{\tau_{12}^i},$$

а для противоположного случая, когда примесь препятствует этому переходу, – в виде

$$\frac{dD}{dt} = \pm \frac{D}{\tau_{12}} \mp \frac{D}{\tau_{12}^i}, \quad (6)$$

где  $\tau_{12}^i$  – временная константа перехода  $1 \rightarrow 2$ , описывающая влияние примеси (предполагается, что  $\tau_{12}^i > \tau_{12}$ ). Тогда результирующая временная константа процесса  $\tilde{\tau}_{12}$  определяется выражением

$$\tilde{\tau}_{12} = \frac{\tau_{12} \tau_{12}^i}{\tau_{12} \pm \tau_{12}^i}, \quad (7)$$

где верхний знак относится к примеси, способствующей переходу  $1 \rightarrow 2$ , а нижний – препятствующей ему.

В результате, согласно (4) и (5), ширина переходного слоя  $\tilde{L}_T^2$  уменьшается для примеси, способствующей этому переходу, и увеличивается в обратном случае. Отметим, что изменение ширины переходного слоя допускает экспериментальную проверку.

**Вакансионная модель.** Обратимся теперь к вакансионной модели процесса ГПЭ [9, 10], в основе которой лежит тот факт, что каждый политип SiC однозначно характеризуется концентрациями углеродных  $N_C$  и кремниевых  $N_{Si}$  вакансий [1, 2]. При этом процесс ГПЭ представляет собой переход от концентраций  $N_{1C}$  и  $N_{1Si}$ , характеризующих подложку (политип 1), к концентрациям  $N_{2C}$  и  $N_{2Si}$ , характеризующим формирующийся политип 2. Как показано в [10], временные изменения концентраций вакансий даются выражениями

$$N_C(t) = N_{1C} \exp(\mp t / \tau_C), \quad N_{Si}(t) = N_{1Si} \exp(\pm t / \tau_{Si}), \quad (8)$$

где  $\tau_C$  и  $\tau_{Si}$  – времена жизни углеродных и кремниевых вакансий в переходном слое, верхние знаки относятся к процессу ГПЭ, когда  $D_2 > D_1$ , нижние – к обратной ситуации. Здесь предполагается, что изменения концентраций углеродных и кремниевых вакансий не зависят друг от друга.

Будем отсчитывать координату  $z$  вдоль внешней нормали к поверхности подложки. Толщина слоя, образовавшегося за время  $t$ , есть  $z = Gt$ , где  $G$  – скорость роста. Тогда выражения (8) могут быть переписаны в виде

$$N_C(z) = N_{1C} \exp(\mp z / G\tau_C), \quad N_{Si}(z) = N_{1Si} \exp(\pm z / G\tau_{Si}).$$

В предположении, что концентрации  $N_{2C}$  и  $N_{2Si}$  достигаются в один и тот же момент времени  $t_T$ , получим для перехода  $1 \rightarrow 2$  отношение

$$\eta_{12} \equiv \tau_{Si} / \tau_C = \frac{\ln(N_{1C} / N_{2C})}{\ln(N_{2Si} / N_{1Si})}. \quad (9)$$

На рис. 1 изображены зависимости отношения  $\eta$  ( $\eta = \eta_{12}$ ) от степени гексагональности сформированного политипа  $D$  ( $D = D_2$ ), выращенного на подложках с  $D_1 < D_2$  (рис. 1, а) и  $D_1 > D_2$  (рис. 1, б). Из рис. 1, а, следует, что для всех подложек, кроме 3C, функции  $\eta(D)$  монотонно возрастают с увеличением  $D$ . Для 3C-подложки зависимость  $\eta(D)$  имеет минимум при  $D = 0,4$  (15R). Из рис. 1, б вытекает, что при переходе 3C  $\rightarrow$  8H отношение  $\eta$  убывает для всех подложек (кроме 4H), а затем увеличивается с ростом  $D$ . Для не приведенных на рис. 1 переходов 27R  $\rightarrow$  4H и 8H  $\rightarrow$  3C имеем соответственно  $\eta = 1,60$  и  $0,86$ .

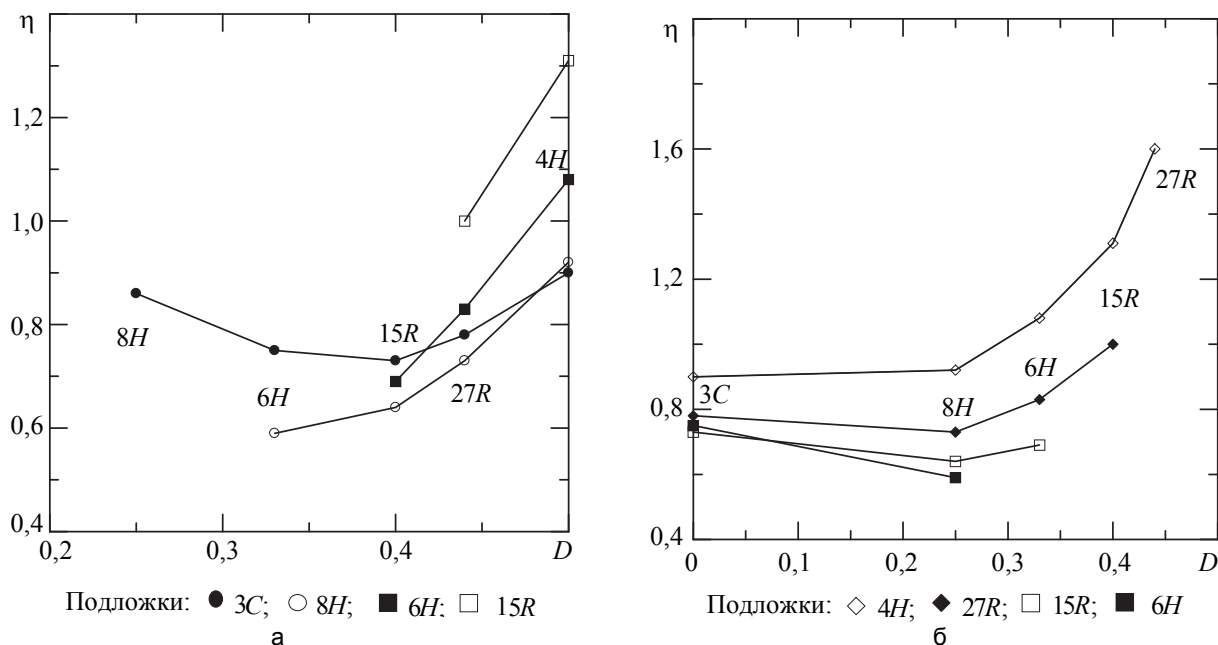


Рис. 1. Зависимость отношения времен жизни кремниевых и углеродных вакансий  $\eta = \tau_{Si} / \tau_C$  от степени гексагональности  $D$  ( $D = D_2$ ) политипа, выращиваемого на подложках с  $D_1 < D_2$  (а) и  $D_1 > D_2$  (б)

Учтем, что с ростом  $D$  величина  $N_C$  убывает, а величина  $N_{Si}$  растет. Тогда легко показать, что для случая  $D_1 < D_2$  (рис. 1, а) условие  $\eta > 1$  ( $\eta < 1$ ) сводится к неравенству  $N_{1C}N_{1Si} > N_{2C}N_{2Si}$  ( $N_{1C}N_{1Si} < N_{2C}N_{2Si}$ ). Если же  $D_1 > D_2$  (рис. 1, б), то, наоборот, условию  $\eta > 1$  ( $\eta < 1$ ) отвечает неравенство  $N_{1C}N_{1Si} < N_{2C}N_{2Si}$  ( $N_{1C}N_{1Si} > N_{2C}N_{2Si}$ ). На рис. 2, а, представлена зависимость произведения  $N_C N_{Si}$  от степени гексагональности  $D$ . Максимального значения произведение  $N_C N_{Si}$  достигает для политипов 15R и 27R, минимального – для 3C. Таким образом, если подложками являются политипы 15R и 27R, то для переходов  $1 \rightarrow 2$ , удовлетворяющих условию  $D_1 < D_2$ , получаем  $\eta > 1$ , для переходов, отвечающих неравенству  $D_1 > D_2$ , имеем  $\eta < 1$ . Если же подложкой является 3C-политип ( $D_1 = 0$ ), то для всех переходов получаем  $\eta < 1$ .

Рассмотрим теперь, как можно учесть влияние примеси в рамках вакансионной модели. Логично предположить, что, как и в случае  $D$ -модели, примеси, способствующие росту политипа 2, понижают значения времен жизни  $\tau_C$  и  $\tau_{Si}$ . Действительно, аналогично (7) можно показать, что при учете влияния примеси времена жизни углеродных и кремниевых вакансий

$$\tilde{\tau}_{C,Si} = \frac{\tau_{C,Si} \tau_{C,Si}^i}{\tau_{C,Si}^i \pm \tau_{C,Si}},$$

где  $\tau_{C(Si)}^i$  – характерное время изменения концентрации углеродных (кремниевых) вакансий, стимулированное примесью, верхний знак соответствует примесям, ускоряющим процесс перехода, нижний – замедляющим его. Теперь вместо отношения  $\tau_{Si} / \tau_C$  в левую часть формулы (9) нужно подставить  $\tilde{\tau}_{Si} / \tilde{\tau}_C$ . При этом наличие примеси меняет и ширину переходного слоя  $\tilde{L}_T^2 = G \tilde{\tau}_C \ln(N_{1C} / N_{2C}) = G \tilde{\tau}_{Si} \ln(N_{2Si} / N_{1Si})$ , что может быть проверено в эксперименте.

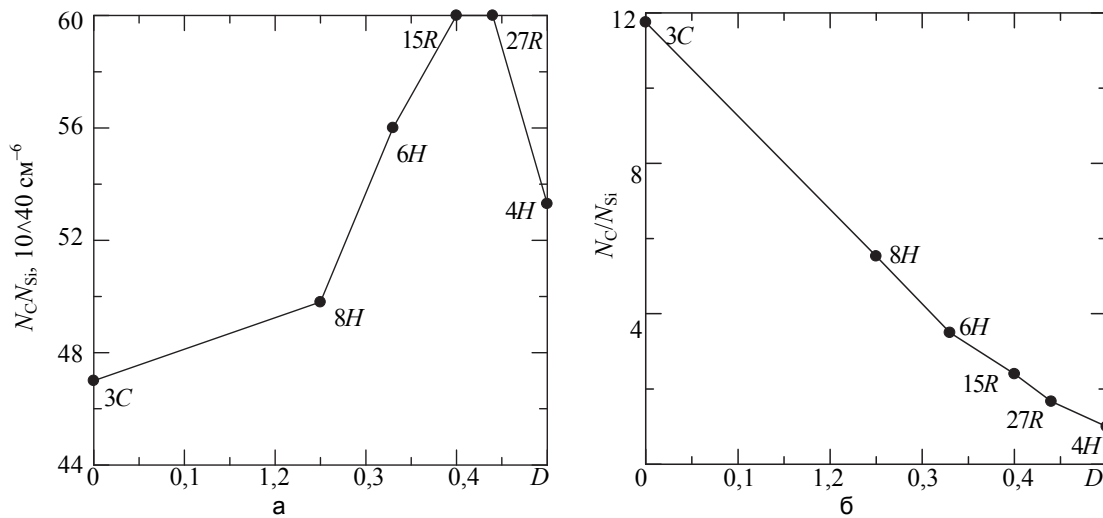


Рис. 2. Зависимость произведения  $N_C N_{Si}$  (а) и отношения  $N_C / N_{Si}$  (б) от степени гексагональности  $D$

Подчеркнем, что полученные выше результаты являются следствием основного постулата вакансионной модели, т.е. положения о том, что концентрации  $N_{kC}$  и  $N_{kSi}$ , где  $k = 1, 2$ , достигаются в процессе роста в один и тот же момент времени. Это, естественно, упрощающее предположение, исключающее состояния «пересыщения», когда, например,  $N_C = N_{kC}$ , а  $N_{Si}$  больше или меньше  $N_{kSi}$ .

### Модель спиноподобного распада

В работах [4, 5] наличие полос различных политипов в переходной области гетероструктур, сформированных на политипах SiC, объяснялось специфическим спиноподобным распадом. Специфика состояла в том, что в теории спиноподобного распада рассматривается переход из пространственного статистически-однородного состояния в периодическую пространственную структуру [11, 12]. В нашем же случае начальное (неустойчивое по предположению) состояние является монотонной функцией координаты  $z$ . В связи с этим пришлось прибегать к упрощенному рассмотрению. Так, например, в [4, 5] в рамках вакансионной модели учитывалось только линейризованное изменение концентрации углеродных вакансий. В [8] была сформулирована  $D$ -модель, где спиноподобный распад рассматривался лишь для близких значений  $D_1$  и  $D_2$ , что позволило ввести понятие среднего однородного состояния. Здесь же мы используем вакансионную модель, учитывая изменение концентраций вакансий в обеих подрешетках SiC и не прибегая к линейризации [10].

Пусть площадь растущего слоя равна  $A$ . Воспользовавшись зависимостью (6), можно показать, что количество вакансий углерода и кремния, накопленных в переходном слое  $L_T$ , равно соответственно

$$M_C = AG\tau_C N_{1C} [\exp(L_T / G\tau_C) - 1], \quad M_{Si} = AG\tau_{Si} N_{1Si} [1 - \exp(-L_T / G\tau_{Si})].$$

Так как  $L_T / G\tau_C = \ln(N_{2C} / N_{1C})$  и  $L_T / G\tau_{Si} = \ln(N_{1Si} / N_{2Si})$ , получим:

$$M_C = AL_T \rho_C, \quad \rho_C = \frac{N_{2C} - N_{1C}}{\ln(N_{2C} / N_{1C})}, \quad M_{Si} = AL_T \rho_{Si}, \quad \rho_{Si} = \frac{N_{1Si} - N_{2Si}}{\ln(N_{1Si} / N_{2Si})}.$$

Пусть в переходном слое появляется  $n_i$  полос политипа  $i = 1, 2$  длиной  $l_i$  и концентрацией вакансий  $N_{iC}, N_{iSi}$ . Тогда

$$\zeta_1 N_1 + \zeta_2 N_2 = \rho, \quad \zeta_1 + \zeta_2 = 1,$$

где  $\zeta_i = n_i l_i / L_T$ ,  $N_i = N_{iC} + N_{iSi}$  и  $\rho = \rho_C + \rho_{Si}$ . Получим

$$\zeta_1 = \frac{N_2 - \rho}{N_2 - N_1}, \quad \zeta_2 = \frac{\rho - N_1}{N_2 - N_1}.$$

Начальный	Конечный				
	8H	6H	15R	27R	4H
3C	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3
8H	–	0,5	0,4	0,4	0,3
6H	–	–	0,5	0,4	0,4
15R	–	–	–	0,5	0,4
27R	–	–	–	–	0,4

Таблица 2. Значения  $\zeta_1$  для переходов от начального политипа SiC с меньшей степенью гексагональности к конечным политипам SiC с большей степенью гексагональности

Начальный	Конечный				
	27R	15R	6H	8H	3C
4H	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
27R	–	0,5	0,6	0,6	0,6
15R	–	–	0,5	0,6	0,6
6H	–	–	–	0,5	0,6
8H	–	–	–	–	0,5

Таблица 3. Значения  $\zeta_1$  для переходов от начального политипа SiC с большей степенью гексагональности к конечным политипам SiC с меньшей степенью гексагональности

В табл. 2, 3 приведены значения  $\zeta_1$  для переходов  $1 \rightarrow 2$ , ведущих к увеличению степени гексагональности растущего политипа и к ее уменьшению соответственно. В первом случае ( $D_2 > D_1$ ) с ростом  $D_2$  наблюдается уменьшение  $\zeta_1$  и соответствующее увеличение  $\zeta_2 = 1 - \zeta_1$ . Во втором случае ( $D_2 < D_1$ ) с уменьшением  $D_2$  значения  $\zeta_1$  возрастают, а значения  $\zeta_2$  уменьшаются. Таким образом, с ростом  $D_2$  растут и значения  $\zeta_2$ . Отметим, что значения  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  соответствуют долям переходного слоя, занимаемым политипами подложки (политип 1) и пленки (политип 2). Предположив, например, что число полос политипов 1 и 2, содержащихся в переходном слое, одинаково и равно  $n = n_1 = n_2$ , получим соответствующие ширины  $l_i = \zeta_i (L_T / n)$ . Если же считать, что полосы имеют одну и ту же толщину  $l = l_1 = l_2$ , то соответствующее число полос есть  $n_i = \zeta_i (L_T / l)$ . Эти результаты вполне доступны экспериментальной проверке.

На рис. 2, б, изображена зависимость отношения  $N_C / N_{Si}$  от  $D$ . Ясно, что в области больших значений  $N_C / N_{Si}$ , т.е. при малых  $D$ , можно положить  $N_i \approx N_{iC}$  и  $\rho \approx \rho_C$ . Если к тому же значения  $D_1$  и  $D_2$  не слишком сильно различаются, допустимо заменить реальную зависимость  $N_C(z)$  линейной функцией.

Упрощения, к которым приходится прибегать при описании структуры переходного слоя, связаны, в первую очередь, с отсутствием энергетической иерархии политипов карбида кремния. Во всяком случае, авторам не известны какие-либо сравнительные данные по энергиям связи или когезии различных политипов SiC. Вполне логично, однако, предположить, что переходный слой, концентрация вакансий в котором не отвечает ни одному из известных политипов, устойчивым не является. Что же касается ответа на вопрос о числе и ширине полос в переходном слое, то здесь все определяется энергетическим вкладом границ между политипами.

### Заключение

В настоящей работе сделана попытка простого теоретического обоснования имеющихся экспериментальных данных о роли С- и Si-граней, нестехиометрии и примесей в процессе гетерополитипной эпитаксии карбида кремния. Решение задачи об энергии адсорбции, выполненное в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона, показало, что С-грань SiC обладает более высокой адсорбционной способностью, чем Si-грань. В рамках ранее предложенных нами моделей показано, что наличие примесей ведет к изменению характерных времен процесса гетерополитипной эпитаксии и, как результат, толщины переходного слоя. Для объяснения наличия полос различных политипов в переходном слое гетероструктур представлена модель спинодального распада, где учтены изменения концентраций вакансий в обеих подрешетках SiC. Во всех случаях мы стремились к максимально доступной, на наш взгляд, простоте описания и единому подходу к рассматриваемым явлениям. К сожалению, отсутствие количественной информации по затронутым здесь вопросам (например, о связи природы и концентрации примесей с толщиной переходного слоя) тормозит теоретические исследования.

### References

1. Lebedev A.A. Atomic structure and non-electronic properties of semiconductors influence of native defects on polytypism in SiC. *Semiconductors*, 1999, vol. 33, no. 7, pp. 707–709.
2. Lebedev A.A. Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, vol. 21, no. 6, pp. R17–R34. doi: 10.1088/0268-1242/21/6/R01
3. Gusev A.I. Nonstoichiometry and superstructures. *Physics-Uspеkhi*, 2014, vol. 57, pp. 839–876. doi: 10.3367/UFNe.0184.201409a.0905
4. Lebedev A.A., Zamorianskaya M.V., Davydov S.Y., Kirilenko D.A., Lebedev S.P., Sorokin L.M., Shustov D.B., Scheglov M.P. Investigation of the transition layer in 3C-SiC/6H-SiC heterostructures. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 11, pp. 1539–1543.
5. Harrison W.A. *Electronic Structure and the Properties of Solids: the Physics of the Chemical Bond*. San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1989, 307 p.
6. *Fizicheskie Velichiny. Spravochnik* [Physical Quantities. Handbook] / Eds. I.S. Grigor'ev, E.Z. Meilikhov. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991, 1232 p.
7. Ramsier R.D., Yates, Jr. J.T. Electron-stimulated desorption: principles and applications. *Surface Sciences Reports*, 1991, vol. 12, no. 6–8, pp. 246–378. doi: 10.1016/0167-5729(91)90013-N
8. Davydov S.Y., Lebedev A.A. On the possibility of spinodal decomposition in the transition layer of a heterostructure based on silicon-carbide polytypes. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 6, pp. 701–704. doi: 10.1134/S1063782614060098
9. Lebedev A.A., Davydov S.Yu. A vacancy model of the heteropolytype epitaxy of SiC. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, no. 3, pp. 277–280. doi: 10.1134/1.1882785
10. Davydov S.Yu., Lebedev A.A. Vacancy kinetics in heteropolytype epitaxy of SiC. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 6, pp. 621–624. doi: 10.1134/S1063782607060012
11. Khachatryan A.G. *Teoriya Fazovykh Prevrashchenii i Struktura Tverdykh Rastvorov* [Theory of Phase Transitions and Structure of Solid Solutions]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 384 p.
12. Skripov V.P., Skripov A.V. Spinodal'nyi raspad (Fazovyi perekhod s uchastiem neustoiichivyykh sostoyanii) [Spinodal decomposition (phase transition involving unstable states)]. *Physics-Uspеkhi*, 1979, vol. 128, no. 6, pp. 193–231.

- Давыдов Сергей Юрьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, sergei\_davydov@mail.ru
- Лебедев Александр Александрович** – доктор физико-математических наук, профессор, руководитель отделения, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, Shura.lebe@mail.ioffe.ru
- Усиков Александр Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, технический директор, Нитридные кристаллы Inc-DP, Дир парк, NY, 11729, США, alexander.usikov@nitride-crystals.com
- Sergei Yu. Davydov** – D.Sc., Professor, Leading Scientific Researcher, Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, sergei\_davydov@mail.ru
- Alexander A. Lebedev** – D.Sc., Professor, Head of the Department, Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, Shura.lebe@mail.ioffe.ru
- Alexander S. Usikov** – PhD, Chief technical officer, Nitride Crystals Inc., Deer Park, NY, 11729, USA, alexander.usikov@nitride-crystals.com