

Н. В. ГЛИКИ

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ
КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ И СПИРАЛЬНОГО
МИКРОРЕЛЬЕФА ИХ ГРАНЕЙ**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 17 V 1954)

Кристаллы карбида кремния обладают двумя характерными свойствами, которые, несомненно, взаимно связаны: это, с одной стороны, спирально-слоистое строение граней кристаллов и, с другой стороны, — политипия, сверхпериодичность внутренней структуры.

Еще в 1945 г. Г. Г. Леммлейном было изучено большое число спиралей на гранях (0001) кристаллов карбида кремния и высказано предположение, что высота ступени спирали должна быть либо равна, либо кратна параметру решетки в направлении высоты ступени и что «правильное спиральное наслоение грани вызывает образование своеобразной многослойной сверхструктуры кристаллов карборунда» ⁽¹⁾. В том же 1945 г. Г. С. Жданов и З. В. Минервина ⁽²⁾, исследуя структуры SiC, отметили, что сверхпериодичность в кристаллах SiC связана с периодически повторяющимся нарушением роста.

Карбид кремния оказался чрезвычайно удобным объектом для изучения акцессорного рельефа граней и проверки вышеуказанной гипотезы. Благодаря высокой (около 9,6) твердости, кислотоупорности и другим свойствам поверхности граней этих кристаллов не подвергаются никаким деформациям во время препарирования, никаким изменениям во время их химической очистки.

Наше внимание было сосредоточено на изучении микрорельефа почти зеркально гладкой грани (0001), которая развивается обычно на стороне кристалла, обращенной к периферии печи, если при этом ось *c* кристалла перпендикулярна к керну печи; с «наветренной» же стороны, на грани, обращенной к керну, обычно видны скелетные образования. Спиральный микрорельеф этих граней очень многообразен. Встречаются как «круглые», так и угловатые спирали, как однозаходные, так и многозаходные, как правые, так и левые; наблюдаются различные случаи сочетания спиралей. На них мы не будем останавливаться, так как описание их можно найти в ряде работ, вышедших за последнее время ^(3, 4).

Весьма интересным нам представляется наблюдение начальных точек спиралей. Нередко полюс спирали бывает отмечен каким-либо включением (см. рис. 1); твердые посторонние частицы обычно имеют неправильную форму; полости газовых включений имеют в сечении, параллельном плоскости грани, либо круг, либо шестиугольник. В этих случаях подтверждается предположение о роли посторонних примесей как активных центров спирального роста ⁽¹⁾. Однако не редки случаи, когда в центре спирали не удается заметить какое-либо включение. Возможно, что при этом спираль образуется в результате первоначального скелетного роста кристалла. На имеющихся фактах в пользу этого второго варианта механизма возникновения спиралей мы сейчас останавливаться не будем.

Следует отметить также тот факт, что очертания спиралей находятся

в соответствии с внешним контуром грани и часто определяют направления разломов кристалла. Спиральные слои весьма разнообразны также и по толщине, о чем, например, свидетельствует различная степень их видимости в микроскоп в отраженном свете. Толщина спирального слоя зависит от целого ряда факторов, но в основном определяется физико-химическими условиями возникновения, характером и величиной искажения решетки в центре спирали. Проведенное нами исследование спиральных ступеней роста методом интерференции многократно-отраженных лучей показало, что высоты их весьма разнообразны; порой они превышают 2000 Å, а иногда оказываются меньше 10 Å.

При определенных технологических условиях получения кристаллы карбида кремния вырастают прозрачными. Некоторые образцы при этом бывают переполнены крупными газовыми включениями, иногда дающими возможность ознакомиться с историей растущей поверхности кристалла. На нижней поверхности газового включения нам удавалось видеть начальные витки спирали, группы слоев роста. Наблюдения приводят нас к выводу, что в процессе роста грани ее спиральный микрорельеф может претерпеть существенные изменения. С первоначально доминирующими центрами роста начинают конкурировать новые центры, возникшие на соседних участках растущей грани; существующие в кристалле дефекты передаются по решетке нередко в косых (относительно поверхности грани) направлениях. Интенсивный рост от новых центров роста может совершенно изменить направление фронтов растущих слоев. Таким образом, растущая грань кристалла представляет собой поверхность с непрерывно меняющимся микрорельефом, отдельные элементы которого растут гомотетично лишь в пределах небольших участков грани и коротких отрезков времени.

Часть образцов со спиралями на гранях была исследована нами рентгенографически. Оказалось, что спирали встречаются на кристаллах трех основных типов карбида кремния (SiC I, SiC II, SiC III), а также на кристаллах, для структуры которых характерна сверхпериодичность. Порядки измеренных величин высот спиральных ступеней и периодов повторяемости решеток соответствующих кристаллов обычно совпадают, так как тонкие и сверхтонкие спиральные слои характерны, в основном, для типов SiC с небольшим числом слоев в элементарной ячейке, а высокие спиральные ступени встречаются на кристаллах, обнаруживающих сверхпериодичность их внутренней структуры. При рентгеносъемке образцов выяснилось также, что структура реальных достаточно крупных кристаллов карбида кремния характеризуется переменностью; на протяжении всей толщины кристалла наблюдается изменение вторичной периодичности при сохранении основной первичной. При этом закон упаковки слоев обычно сохраняется лишь в небольших областях тела кристалла.

В то же время, как мы уже указывали выше, микроскопическое исследование кристаллов карбида кремния указывает на переменнось микрорельефа грани растущего кристалла. Отдельные участки поверхности грани, разделенные границами, имеют спиральное строение; обычно они

Рис. 1. *а* — участок грани (0001) SiC, снятый в отраженном свете, $\times 280$; *б* — сверхтонкий рельеф, выявленный методом конденсации хлористого аммония на поверхности того же участка грани (0001) SiC.

Рис. 2. *а* — картина расположения конденсата хлористого аммония на поверхности грани (0001) SiC; в правом нижнем углу конденсат удален, $\times 480$; *б* — участок чистой (без конденсата) поверхности грани, снятый в отраженном свете, $\times 170$; рамкой обозначена часть поверхности, соответствующая рис. 2*а*; *в* — интерферограмма того же участка поверхности, $\lambda = 546$ мμ.

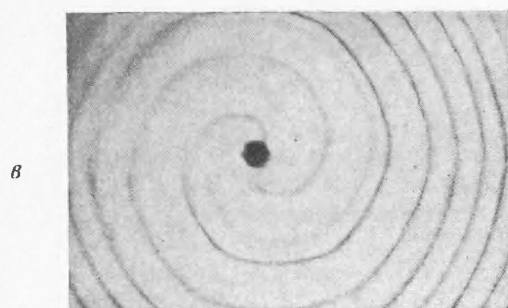
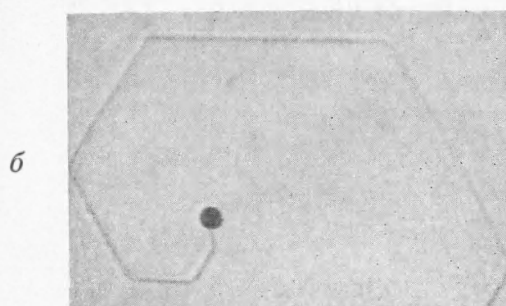
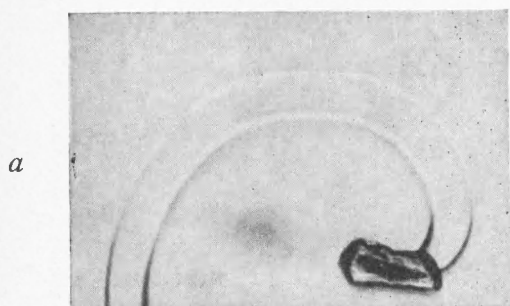


Рис. 1. Вид начальных точек спиралей.
a — $\times 540$; *б* — $\times 715$; *в* — $\times 515$

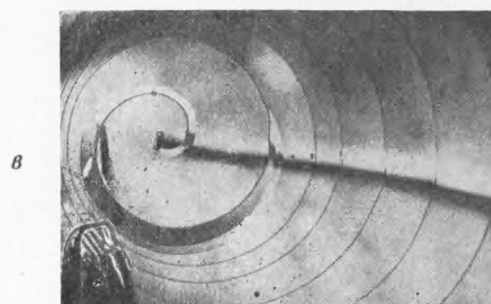
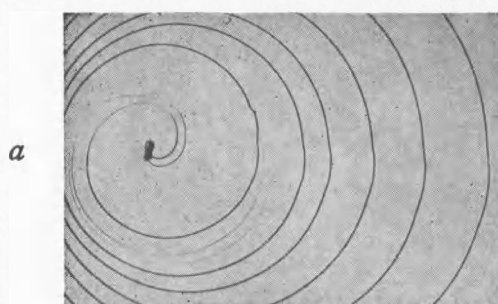


Рис. 2. Спираль (*a*) на грани одного из образцов SiC и ее интерферограммы (*б* — $\lambda = 546 \text{ м}\mu$; *в* — $\lambda = 436 \text{ м}\mu$); видна поперечная ступень. $\times 112$

охватывают значительную площадь поверхности грани и сравнительно малы по толщине. Высоты спиральных ступеней таких участков нередко относятся как простые целые числа.

Таким образом, можно сказать, что, подобно переменности в пространстве внутренней структуры кристалла, существует историческая переменность спирального микрорельефа грани кристалла и что отдельным участкам, имеющим спиральное строение, соответствуют участки, характеризующиеся определенным законом упаковки слоев. При этом следует заметить, что в отдельных случаях высота спирально-ступенчатых холмиков достигает 4μ ; очевидно, в кристалле существуют области до 4μ толщиной, в которых, благодаря спирально-слоистому росту грани, строго сохраняется определенный закон упаковки. Высота геликоидального слоя, образующего такой спирально-ступенчатый холмик, должна, повидимому, соответствовать периоду повторяемости решетки в данной области кристалла.

Сопоставление высот спиральных ступеней, определяемых при помощи метода интерференции многократно-отраженных лучей, и соответствующих периодов решеток, вычисленных из рентгенограмм колебания кристаллов, показывает, что такое соответствие имеется.

Так например, высота сверхтонкой спиральной ступени, выявленной методом конденсации хлористого аммония на одном из образцов карбида кремния ⁽⁵⁾, оказалась совпадающей в пределах ошибки измерения с периодом повторяемости 6-слойной упаковки, которая характеризует структуру этого образца.

В случаях, когда спирально-ступенчатый холмик образуется несколькими переслаивающимися геликоидальными слоями, составляющими многозаходную спираль, толщина каждого слоя соответствует толщине пачки слоев кремне-кислородных тетраэдров, являющейся определенной структурной единицей. Так, на образце со структурой типа (22) была выявлена сверхтонкая двухзаходная спираль; средние высоты составляющих геликоидальных слоев оказались по интерферометрическим измерениям равными $4,9\text{ \AA}$; ошибка измерения составляет $4,5\%$. Очевидно, каждый заход спирали соответствует двум слоям одинаково ориентированных кремне-кислородных тетраэдров. Регулярное перемежение обоих заходов приводит к столь же регулярной смене группы параллельных слоев (2 слоя) группой антипараллельных слоев (2 слоя) и образованию структуры типа (22).

Аналогично на образце со структурой типа (33) средняя высота геликоидальных слоев, составляющих двухзаходную спираль, оказалась равной $7,9\text{ \AA}$, т. е. совпадающей в пределах ошибок измерения с толщиной слоев одинаково ориентированных кремне-кислородных тетраэдров, имеющих в структуре образца. В случаях более многослойных упаковок указанное соответствие продолжает сохраняться: на грани образца, структура которого построена по закону 18-слойной упаковки (22 23 32 22), спиральная ступень ⁽⁶⁾ имеет высоту, равную $51,9\text{ \AA}$. Определение высоты ступени производилось по непосредственному измерению сдвига интерференционных полос в данном случае с невысокой точностью в 17% . И на образцах с другими типами структуры, имеющими значительно большие сверхпериоды, соответствие внутренней структуры данного типа и спирального микрорельефа грани кристалла также имеет место.

На одном из кристаллов средняя высота ступени, образовавшейся в результате одновременного действия четырех активных центров спирального роста, составляет $1493\text{ \AA}$. Измерение рентгенограммы колебания этого кристалла около направления $[0001]$ показало, что на основной период повторяемости, соответствующий периоду 6-слойной упаковки, через каждые 144 слоя накладывается регулярная «ошибка», в результате чего сверхпериод в кристалле становится равным около $360\text{ \AA}$.

В другом образце основной тип упаковки также соответствует типу (33); величина сверхпериода, накладывающегося на основной период, составляет около 173 Å. На рис. 2 изображена сложная спираль, имеющаяся на грани этого кристалла. Вблизи от полюса спирали основной слой ($h = 2191$ Å) расщепляется на три четко видимых составляющих слоя ($h = 1350$ Å, $h = 525$ Å и $h = 321$ Å), которые затем снова сливаются в два отдельных захода, начинающиеся от крупного удлиненного включения. Как и во многих других случаях, на поверхности ступеней сложной спирали заметны дополнительные тонкие слои; в отдельных местах можно насчитать до 13 таких слоев.

Интересной особенностью этой спирали является наличие пологой поперечной ступени, которая четко выявляется на интерферограммах. Как показали измерения, наклон ступени по отношению к поверхности спирали составляет 10—20' и постепенно уменьшается по мере удаления от полюса спирали. Высота поперечной ступени в центральной части спирали в пределах ошибок измерения совпадает с высотой спиральной ступени, в периферических областях высота ступени уменьшается до 2000 Å, т. е. примерно на величину одного из указанных выше составляющих слоев.

Нам кажется, что возникновение подобных поперечных ступеней (которые, кстати, довольно часто встречаются на высоких спиральных ступенях) можно связать с процессом пластической деформации кристалла. Действительно, при спирально-слоистом нарастании грани имеются сравнительно большие искажения кристаллической решетки вблизи полюса спирали, а следовательно, возникают и большие напряжения, стремящиеся уничтожить геликоидное искривление слоя роста (и сеток решетки кристалла) и превратить его в плоскость. Такое превращение может осуществиться при соскальзывании части кристалла вдоль плоскости скольжения, проходящей через полюс спирали, на расстояние, равное высоте спиральной ступени. Как видно из приведенных цифр, высота поперечной ступени такова, что геликоидальный слой может превратиться в плоский без нарушения своей непрерывности.

Сходные результаты сопоставления высот спиральных ступеней, вычисленных из интерферограмм, со структурными данными приводятся и в зарубежной литературе, но для весьма ограниченного числа типов SiC, которые, кстати, идентифицируются не на основании рентгенометрических исследований, а исходя из гониометрических измерений⁽⁷⁾. Мы же сопоставили с интерферометрическими данными параметры решеток, непосредственно вычисленные из рентгенограмм, что позволило значительно расширить рамки исследования в сторону изучения многослойных типов, глубже изучить характер связи микрорельефа граней кристаллов с внутренней структурой, а также обнаружить новые для карбида кремния структурные типы.

Настоящая статья является частью кандидатской диссертации, выполненной под руководством проф. Г. Г. Леммлейна, которому автор выражает свою глубокую признательность.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
17 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Леммлейн, Вестн. АН СССР, № 4, 119 (1945). ² Г. С. Жданов, З. В. Минервина, J. Phys., 9, 244 (1945). ³ S. Amelinckx, J. Chim. phys., 48, 475 (1951). ⁴ A. R. Verma, Phil. Mag., (7), 42, 1005 (1951). ⁵ Г. Г. Леммлейн, Н. В. Глики, ДАН, 94, № 3, 473 (1954)*. ⁶ Н. В. Глики, ДАН, 90, № 4, 541 (1953). ⁷ A. R. Verma, Crystal Growth and Dislocations, London, 1953, p. 141—143.

* В работе (5) по ошибке пропущены подписи к рис. 1 и 2: