施尔畏 /编著

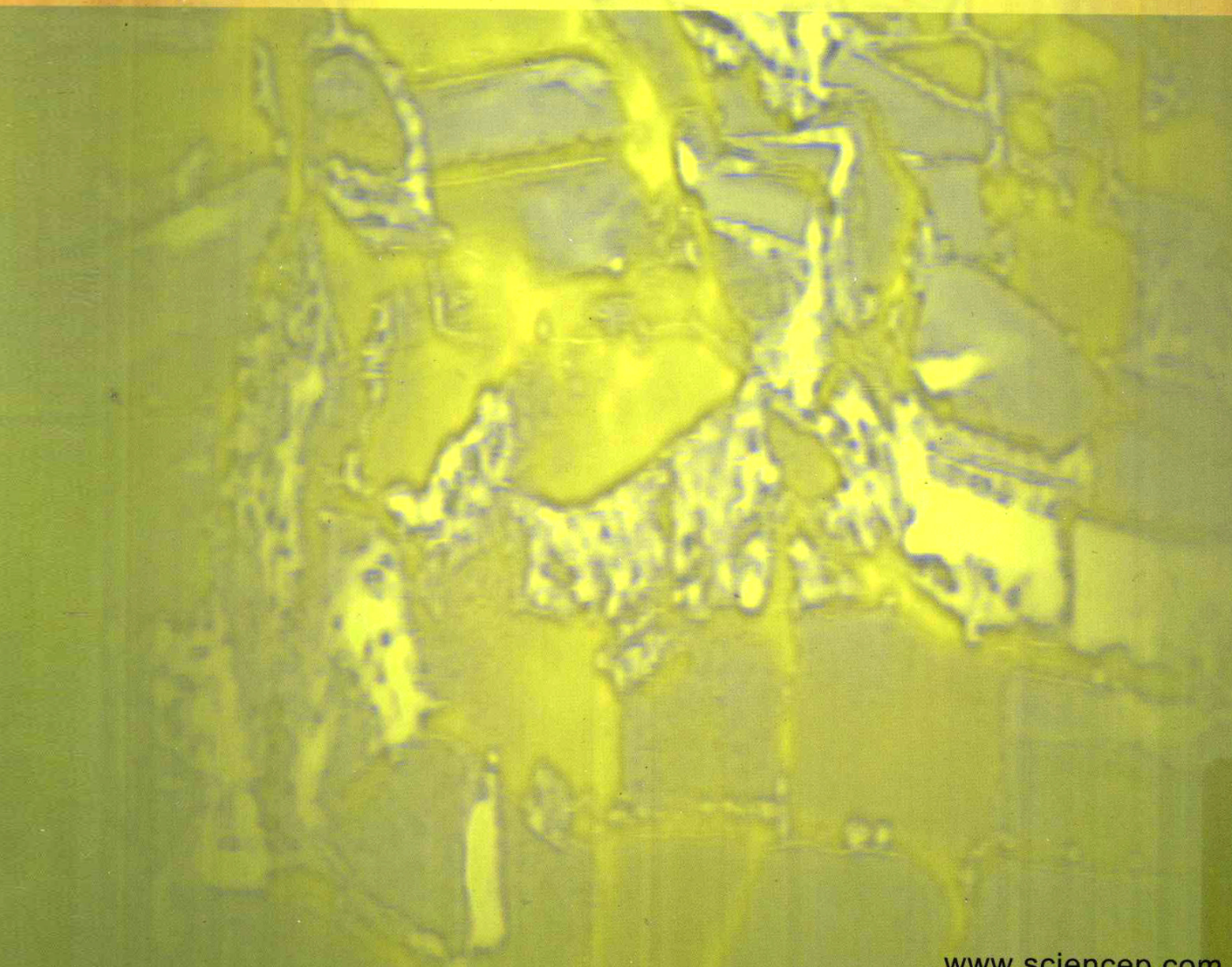
碳化硅晶体生长与缺陷

The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal

中国科学院上海硅酸盐研究所
碳化硅晶体项目部

科学出版社

(O-4730.0101)
责任编辑：林　鹏
　　李　敏
封面设计：黄华斌



www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-034128-0

9 787030 341280 >

定　价：128.00元

施尔畏 / 编著

碳化硅晶体生长与缺陷

The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal

中国科学院上海硅酸盐研究所
碳化硅晶体项目部

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统地介绍了物理气相输运(PVT)法碳化硅晶体生长与缺陷研究方面的工作，由碳化硅晶体的多型结构与表征、碳化硅晶体的 PVT 法生长、气相组分 Si_mC_n 和碳化硅晶体的生长机制、碳化硅晶体的结晶缺陷四部分组成。本书从碳化硅晶体结构出发，把气相组分作为贯穿生长原料分解升华、系统中的质量/能量输运、生长界面的结晶过程、晶体中缺陷的繁衍与发育等的一条主线，从而使读者对 PVT 法碳化硅晶体生长的复杂系统和过程有一个全面的、深入的认识和理解。

本书可供从事无机晶体生长研究的科技人员参考，亦可供从事相关领域研究的科技人员和在学研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

碳化硅晶体生长与缺陷=The Growth and Defects of Silicon Carbide Crystal / 施尔畏编著. —北京：科学出版社，2012

ISBN 978-7-03-034128-0

Ⅰ. 碳… Ⅱ. 施… Ⅲ. 硅酸盐矿物-晶体生长 Ⅳ. P578.94

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 080720 号

责任编辑：林 鹏 李 敏 / 责任校对：林青梅

责任印制：钱玉芬 / 封面设计：黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 5 月第 一 版 开本：B5（720×1000）

2012 年 5 月第一次印刷 印张：24

字数：400 000

定价：128.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前　言

硅元素和碳元素是大自然赐予人类的两个极为珍贵的物质礼物，可以说，如果没有它们，人类社会的生产和生活活动将会终止。虽然硅和碳都是地球上层大陆地壳中相对丰度很高的元素，但在地球长达数十亿年的演化过程中，却没有形成有工业应用价值的结晶态碳化硅矿物。迄今为止，人们只是在金刚石或火山岩中发现了少量共生的天然结晶态碳化硅(图1)。实现碳化硅材料的人工制备，包括碳化硅陶瓷材料和碳化硅晶体，并将其运用到社会生产与生活的许多方面，是人类在近现代材料研究与工业技术领域的一个重大创造。



图1　天然结晶态碳化硅

引自：www. periodictable. com

1959年4月，全球第一次关于碳化硅晶体的国际会议在美国举行。会上，现代半导体技术的先驱、1956年诺贝尔物理学奖获得者W. B. Shockley对电子学的发展趋势做出了重要预言[i]。他认为碳化硅晶体材料有可能解决在高温、强辐射等环境下使用的半导体器件问题，并且说了这样一句堪称经典的话："教训是一个人不应当过早地放弃，不要总是在彩虹的末端寻找黄金。"(The lesson is that one should not give up too soon and one would not always look for gold at the ends of new rainbows.)1959年9月，在上海举行的一次科学技术工作会议上，已故物理学家、著名的复旦大学教授谢希德提出[ii]，碳化硅晶体具有耐高温与抗辐射特性[iii]，有可能用来制造半导体激光器。随后，中国科学院上海硅酸盐研究所组织力量，开展了碳化硅晶体生长、晶体表面形貌与性能表征、碳化硅单晶



图2　20世纪60年代中国科学院上海硅酸盐研究所采用Lely法在石墨坩埚内壁上制得的6H-SiC晶片，其直径为3~4mm

膜外延生长及p-n结制备、碳化硅发光二极管研制等方面的工作，先后在自制的生长设备中制备出尺寸为3~4mm的6H-SiC晶片(图2)，也研制出碳化硅基发光二极管。到了20世纪70年代初期，由于各种原因，中国科学院上海硅酸盐研究所停止了碳化硅晶体生长与应用的全部研究工作。那个时期，在国内其他研究机构或大学中，碳化硅晶体生长与应用研究的状况大致也是如此。

在此后的二十多年里，发达国家并没有停止有关碳化硅晶体的研究，而正是在这二十多年里，他们在生长技术、器件研制与应用上取得了重大突破[iv,v]。1978年，苏联的Y. M. Tairov和V. F. Tsvetkov发明了碳化硅晶体生长的物理气相输运(physical vapor transport，PVT)技术。1983年，德国人G. Ziegler采用所谓的改进Lely法(modified sublimation process)成功生长出碳化硅晶体。1987年，美国北卡罗来纳州立大学的研究组宣布采用籽晶升华法(seeded-growth sublimation process)成功生长出碳化硅晶体，并于同年发起成立了Cree公司，专门开展碳化硅晶体生长和碳化硅晶片的商业化生产[vi,vii]。20世纪90年代初Cree公司就全面掌握了大尺寸碳化硅晶体生长技术与晶片加工技术，随后逐渐向市场批量销售用作外延生长衬底的碳化硅晶片，现已占有全球衬底用碳化硅晶片市场60%~70%的份额[近年来，Cree公司先后宣布在101.6mm(4 in)和152.4mm(6 in)碳化硅晶体生长和晶片加工技术上取得了重大突破，其中直径为101.6mm的晶片已批量生产并商品化。全球碳化硅晶片供应商还有Ⅱ-Ⅵ公司[viii]、SiCrystal公司等]。在这二十多年的时间里，发达国家的研究机构、大学及企业的研究人员定期召开关于碳化硅晶体生长与应用的专题学术研讨会，在各种学术刊物上发表了大量的研究文章，逐渐加深了对碳化硅晶体生长与应用相关基本科学技术问题的认识，逐渐发展了晶体的生长与检测，晶片的加工与评价，器件的设计、制造及应用等方面的关键核心技术，构建了一个坚实的知识与技术的体系。正是在我们“过早放弃”的时期，发达国

家不但占据了碳化硅晶体生长和晶片加工的技术制高点，而且占据了碳化硅基电子器件设计、制造及应用的技术制高点。以 Cree 公司为代表的碳化硅晶体生长与应用的科技创新型企业，始终是全球宽禁带半导体材料与器件研发的领跑者(图 3 和图 4)[ix,x]。

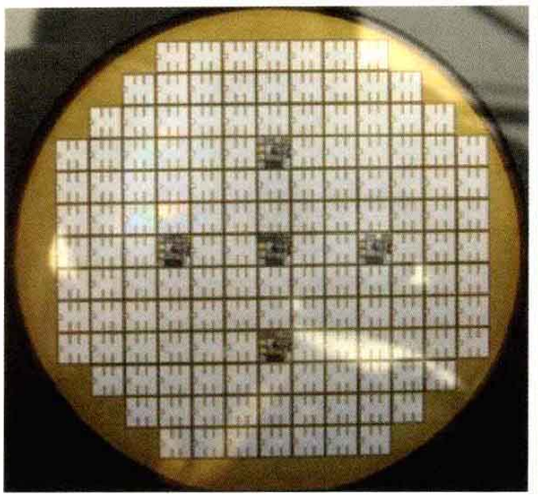


图 3　在 2011 年上海光电子技术展览会上，日本 ROHM 公司展出的在直径为 101.6mm 的碳化硅晶片上制作的金属氧化物半导体场效应晶体管(metal-oxide semiconductor field-effect transistor，MOSFET)器件

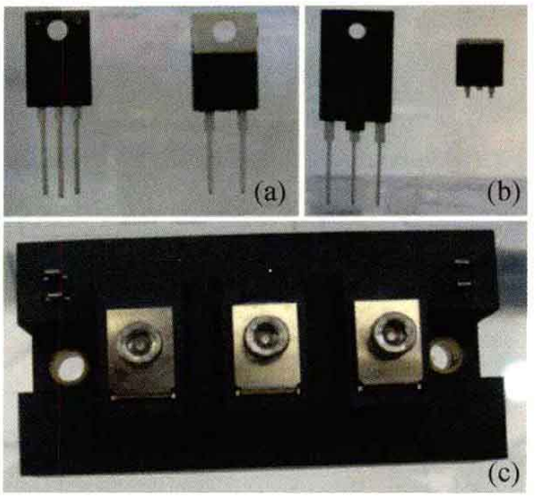


图 4　在 2011 年上海光电子技术展览会上，日本 ROHM 公司展出的碳化硅基肖特基二极管(Schottky barrier diode，SBD)(a)、碳化硅基场效应晶体管(field-effect transistor，FET)(b)和碳化硅基功率模块(c)

这段碳化硅晶体生长与应用研究的发展历程，给予我们许多启迪和感悟。也许材料研究因其与应用的紧密联系而被视为低层级的研究活动，被放置在从属配套的位置；也许社会大众更加关注新应用系统的诞生，更加关注应用系统的表现，一般不会去注意各种材料在系统中的关键基础作用；也许材料研究的长期性与艰巨性还不能得到广泛的理解。但是，这一切丝毫不能动摇材料研究在当代科学技术和产业技术发展中的地位与作用。在许许多多场合，材料是第一位的，有了新的材料，才可能有新的器件与部件，才可能有新一代的应用系统，才可能有新的应用与市场。材料研究与应用的水平，不但是衡量一个国家产业技术核心竞争力的重要指标，而且还是一个国家科技综合实力的重要体现。轻视材料研究，忽视材料研究必须拥有的积累和条件，甚至采用“大运动、大跃进”的方式来指导乃

至管理材料研究，不但是短视的，而且是十分有害的。展望未来，无论科学技术如何发展，产业形态如何变化，材料永远是最基本的物质形态，永远是人类社会生产与生活活动的基础。重视材料新组成、新结构、新应用的发现与创造，就是去拥抱未来。

一种材料，即使它有着十分优异的性能，有着广阔的应用前景，如果最终不能实现其稳定的批量制备，它至多是某份科学技术报告中的一个概念，或者是研究实验室中的一件展品。“料要成材，材要成器”，这是当代材料研究最本质的特征。在材料研究中，获得知识、开发技术和工程研究必须合为一体，并联而不是串联式发展。人们常用英文字母缩写“RD&E”来表示这一研究范式。如果20世纪初美国康宁(Corning)公司没有发明输送带机器技术(ribbon machine technology)，白炽灯泡就会因缺乏廉价的玻璃罩而无法进入千家万户；如果80年代康宁公司没有发明融化成型工艺(fusion forming process)，平板显示器就会因缺乏批量生产的高性能玻璃板而难以席卷市场。同样地，如果苏联的Y. M. Tairov、V. F. Tsvetkov和德国人G. Ziegler没有发明PVT法材料制备技术，Cree公司等厂商也没有发明并不断发展PVT法碳化硅晶体生长专用设备，大直径碳化硅晶体就不会从50年代Shockley的一个梦想转变为今天市场中一件真实的商品。

1996年，国家科技管理部门重新启动了PVT法碳化硅晶体的制备和应用研究项目。此时，我们才有机会踏进这个研究领域。在实践中，我们深切感受到，在碳化硅晶体生长和应用研究中，摆在我们面前的任务只能是追赶，我们不但需要加快积累知识，加快建立技术基础，更为重要的是还要彻底更新指导研究活动的思想与理念，形成符合客观规律、体现时代特征的研究哲学，否则就连“在彩虹的末端寻找黄金”的机会也会向我们挥手告别。如果在今天，我们仍然沉湎于昨天取得的有限的成绩，仍然习惯于小农式的、作坊式的研究模式，仍然让那种不讲效率、不计成本、追求个人价值至上的思维方式禁锢自己，我们更会被他人远远地抛在后面。

在实践中，我们也曾实行项目主导下的“课题组”组织形式。这是目前国内研究机构和大学普遍采用的研究组织形式，它适用于那些小型的以探索为主体的研究活动。如果存在一种很好的机制或手段，

能够把一些相关的课题组集合起来，把侧重不同的研究活动集成起来，倒也可以去开展范围更宽、难度更大、工作强度更高的研究活动。遗憾的是，由于不同课题组的研究活动是以不同来源的科研项目来牵引的，在其背后是不同的价值诉求和利益关系，这就使得在许多场合，在坚持课题组组织形式的前提下去集成不同的研究活动，只是一个理想主义口号。因此，我们坚决地推进了“告别课题组、奔向项目部”行动，把两个课题组重组成一个项目部。在项目部的组织架构中，我们实行了目标主导下的专业化分工，用明确的分阶段研究目标来集成各个单元活动，来组织和配置现有的资源和力量，来检验和评价每个阶段形成的基础和能力，逐步形成完整的知识与技术体系。实践证明，项目部这一种组织形式，能够大幅度提高单元研究活动的效率，大幅度加快研究步伐，大幅度缩小与领跑者的距离。图5～图9依次为中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部PVT法碳化硅晶体生长专用设备、晶体生长实验室及晶体冷加工实验室，1997年制得的直径为9mm的6H-SiC晶体和2011年制得的直径为76.2mm的导电型4H-SiC晶片的照片。



图5　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部在2004年研制的PVT法碳化硅晶体生长专用设备



图6　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部PVT法晶体生长实验室一瞥



图7　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部晶体冷加工实验室一瞥

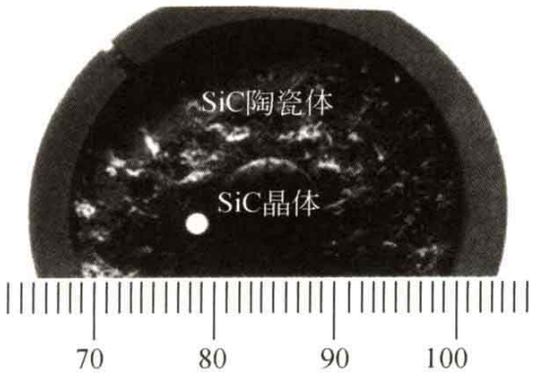


图8　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部在1997年制得的6H-SiC晶体，它的直径约为9mm，厚度约为5mm，在石墨坩埚中，形成大量的碳化硅陶瓷颗粒，并将晶粒包围起来。同一年，Cree公司内部使用直径为50.8mm的碳化硅晶片，次年，对外销售直径为50.8mm的碳化硅晶片

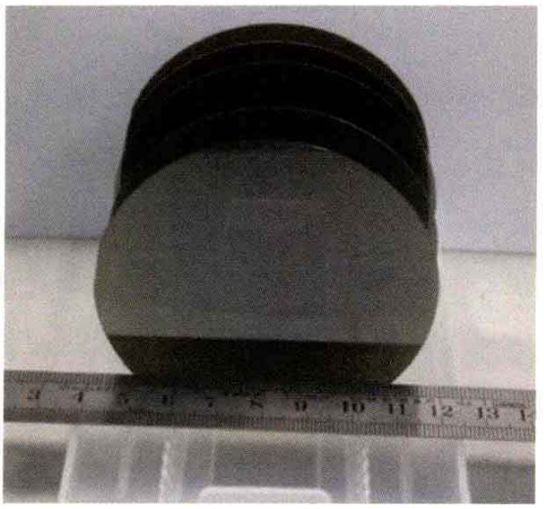


图9　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部采用PVT法生长的直径为76.2mm的导电型4H-SiC晶片

本书是这些年我们在PVT法碳化硅晶体生长与缺陷研究方面工作的系统总结。本书除前言之外，分为四章。

在第1章中，着重介绍了碳化硅晶体的多型结构和表征方法。基于碳化硅晶体结构的多样性与复杂性，我们分别以硅碳双原子层和碳硅配位四面体(C-Si_4)作为基本结构单元，对碳化硅晶体几种最重要的多型结构进行了描述。同时，我们从基本原理、技术特点、实验结果分析比较等角度，较为细致地介绍了X射线衍射法、吸收光谱法、高分辨透射电子显微镜法和拉曼光谱法在碳化硅晶体多型结构鉴别中的应用。准确鉴别多型，是碳化硅晶体生长与缺陷研究中的一项基础性工作。

在第2章中，从硅-碳二元体系相图研究入手，系统介绍了对PVT法碳化硅晶体生长系统的认识，比较了它与其他晶体生长技术和气相材料制备技术的异同，认为在这类有组织的复杂系统中，可控变量之间存在着强耦合。在此基础上，我们给出了对石墨坩埚反应腔内生长原料区的温度场、反应腔内轴向温度场和生长界面温度场进行数值模拟的结果，对生长原料(碳化硅粉体)分解升华和碳化硅晶体生长历程的理论分析结果与实际实验结果进行了比较分析，给出了相应的结论。

在第3章中，集中讨论了PVT法碳化硅晶体生长系统中的气相

组分 Si_mC_n 和碳化硅晶体的生长机制。气相组分 Si_mC_n 是生长系统中除惰性气体粒子和气态掺杂粒子之外的气态物质的统称，它们来源于生长原料的非化学计量比的分解升华。在晶体生长过程中，从生长原料区到晶体区的质量输运，从固态碳化硅粉体到碳化硅晶体的物相转变，都是通过气相组分 Si_mC_n 的运动、相互作用和在生长界面上沉积结晶来实现的。对生长系统某些可控变量进行调节，生长系统外部因素发生的扰动，都将导致温度场和气流场的波动，改变气相组分 Si_mC_n 的化学组成、空间构型及在气相中的分布。因此，对气相组分 Si_mC_n 的研究，是贯穿碳化硅晶体生长机理研究的一根主线。我们系统地介绍了关于不同化学组成的气相组分 Si_mC_n 的稳定构型与能量的研究结果，引入了化学序来表示气相组分 Si_mC_n 的化学组成、空间构型与生长界面结构的差异性。讨论了气相组分的三类相互作用，介绍了经典的晶体螺旋位错生长理论的主要内涵，以及将其简单地应用于 PVT 法碳化硅晶体生长系统时遇到的困难与挑战，进而提出了以气相组分 Si_mC_n 为核心的碳化硅晶体岛状生长机制。在生长界面的不同区域，结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 以独立的单一或多重螺旋位错机制沉积结晶，形成的结晶区域可以有相同的多型结构，也可以有不同的多型结构，彼此之间通过一定形式的结晶缺陷作为结构错位补偿连接起来，最终在晶体中形成若干个形同孤岛的区域。对于一个碳化硅晶体来说，岛状区域的面积越大，数量越多，它的结晶质量就越差。因此，最大限度地遏制岛状区域的扩增，减小岛状区域的面积和数量，是提高碳化硅晶体结晶质量的关键。

在第 4 章中，集中讨论了多型共生缺陷、镶嵌结构缺陷及堆垛层错、孔道与微管道等结晶缺陷的含义、特征、在晶体中的运动以及与其他类型结晶缺陷的关系。在 PVT 法碳化硅晶体生长中，籽晶的结晶质量对碳化硅晶体中结晶缺陷的形成与繁衍起着根本作用，晶体中的起始结晶缺陷来自对籽晶生长面上相应区域中相同类型结晶缺陷的复制。在 PVT 法碳化硅晶体的生长过程中，存在着两种可能性：一种是起始结晶缺陷在晶体中得到繁衍发育，从而在晶体中更大的范围内形成密度更高的结晶缺陷；另一种是起始结晶缺陷在晶体中的繁衍发育受到有效抑制，从而在生长过程的中后期获得结晶质量

较籽晶更为优异的晶体部分。前者是晶体结晶质量的迭代劣化，后者是晶体结晶质量的迭代优化。在晶体生长过程中，如何增大迭代优化的可能性，减小迭代劣化的可能性，是PVT法碳化硅晶体生长研究的核心问题。在这章中，我们还介绍了碳化硅晶片结晶质量、几何特性与表面加工质量的整体性评价技术与方法。

在每一章的后部，都以尾注方式向读者尽可能详细地提供近年来公开发表的关于PVT法碳化硅晶体生长与缺陷的研究成果，也给出了一些与该章内容相关的参考资料，试图给出关于碳化硅晶体生长与缺陷研究的一幅比较完整的图景。

在科学技术发展的长河中，在知识快速扩增的海洋中，我们今天的研究工作以及所取得的结果，在未来终将成为一滴滴毫不起眼的水珠。但是，对于我们每个人来说，在中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部的组织架构内开展碳化硅晶体生长与缺陷研究，是人生中难以忘却并引以为财富的一段经历。

在此，我们向曾经在项目部学习或工作过的朋友们致以诚挚的谢意；向对我们的研究工作给予巨大支持与帮助的各级科技管理部门的同志们致以诚挚的谢意；向对项目部的建立和运行给予支持与帮助的同事们与朋友们致以诚挚的谢意。我们也将此书献给中国科学院上海硅酸盐研究所，以表达我们这些在这里工作多年的员工们的那一份情感，那一份祈愿。

半个多世纪以来，一代又一代硅酸盐所人坚持锐意创新、服务国家、造福人民的宗旨，不但开创了中国的无机材料研究领域，而且把一项又一项凝聚心血与汗水的科技成果奉献给了社会。正是从他们身上，我们领略到作为一名科技工作者应有的品质素养、行为方式与精神特质，获取了锲而不舍、追求精致的精神力量。我们更清醒地认识到：我们还要去走更长的路，要去克服前进道路上的困难和障碍，要去认识我们还不了解的现象和问题。差不多就在碳化硅晶体生长与应用研究起步的时候，美国启动了探月工程，当时曾有这样一段名言，我们借用它来作为本前言的结尾：“我们决定去月球，我们决定在这个十年中去月球并做其他相关的事情，并不是因为它们很容易，而是因为它们很难，是因为这个目标将用来组织和测量

我们最佳的能量和能力，是因为我们愿意接受这个挑战，我们不愿意推迟这个挑战，我们要去赢得这个挑战。”(We choose to go to the moon. We choose to go to the moon in this decade and do the other things, not because they are easy, but because they are hard, because that goal will serve to organize and measure the best of our energies and skills, because that challenge is one that we are willing to accept, one we are unwilling to postpone, and one which we intend to win, and the others, too.)

符号说明和注解

Ⅰ 正文所用符号说明（不含元素与化合物符号）

括号内数字表示符号在正文中出现的先后顺序

(1) p：掺有受主杂质的半导体材料

(2) n：掺有施主杂质的半导体材料

(3) p-n 结：半导体材料中具有单向导电特性的结构

(4) mm：毫米，长度单位

(5) in：英寸，1in=25.4mm

(6) PVT：physical vapor transport 的缩写，物理气相输运

(7) Lely：人名，Lely 法表示一种生长碳化硅晶体的方法

(8) S_mC_n：气相组分

(9) $S_mC_n^*$：结晶态气相组分

Ⅱ 注解

i William Bradford Shockley(威廉·布拉德福德·肖克利)，美国物理学家，1910年2月13日生于英国，1989年8月12日逝世。Shockley 于1932年毕业于美国加州理工学院，1936年获得麻省理工学院博士学位，1936～1955年在贝尔实验室工作，曾任晶体管物理部主任。他于1938年获得了“电子倍增放电器”专利，1947年与他人合作发明了晶体管，1951年成为美国国家科学院院士，1956年获得诺贝尔物理学奖。Shockley 演讲的原文摘要如下：“Today, in the electronics field there are probably two areas of special interest. One of these is miniaturization, the process of making devices small, complicated and fast; the other has to do with problems of new environment, such as higher temperatures and radiation resistance, …”，“Now, the big question is this: How is the problem of high

temperature going to be solved?", "What are the horses to put one's money on? … One approach is the logical sequence we see here: Ge, Si, SiC, C in that sequence, …", "The SiC situation suffers from the very same thing that makes it so good. The bond is very strong and so all processes go on at very high temperature. Another aspect of the silicon carbide situation is similar to past situations in the semiconductor field. The lesson is that one should not give up too soon and one would not always look for gold at the ends of new rainbows, …", "The situation may be similar with silicon carbide. The material problem will have to be extensively worked on. Perhaps one day, large single crystals of silicon carbide will be grown easily. There are difficult questions"。见: Casady J B, Johnson R W. Status of silicon carbide as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. Solid-State Electronics, 1996, 39: 1410。

ii 引自:碳化硅单晶生长历史回顾//中国科学院上海硅酸盐研究所所史。谢希德,女,中国物理学家,福建泉州人,1921 年 3 月 19 日出生,2000 年逝世。谢希德于 1946 年毕业于厦门大学数理系,然后去美国留学,1952 年获得美国麻省理工学院博士学位,1952 年 10 月回国并在上海复旦大学任教,1980 年当选为中国科学院数学物理学部委员,1983 ~ 1988 年任复旦大学校长。谢希德长期从事表面物理与半导体物理研究,著有《半导体物理学》、《固体物理学》、《群论及其在物理学中的应用》等堪称经典的教科书。

iii 碳化硅晶体具有四个重要的物理与电学特性。(1)宽禁带(wide energy bandgap)。4H-SiC 多型的禁带宽度为 3.26eV,6H-SiC多型的禁带宽度为 3.03eV,而砷化镓(GaAs)晶体的禁带宽度为 1.43eV,硅(Si)晶体的禁带宽度为 1.12eV。(2)高击穿电场(high breakdown electric field)。4H-SiC 多型的击穿电场为 2.2×10^6V/cm,6H-SiC 多型的击穿电场为 2.4×10^6V/cm,而砷化镓晶体的击穿电场为 3×10^5V/cm,硅晶体的击穿电场为 2.5×10^5V/cm。(3)高热导率(high thermal conductivity)。4H-SiC 多型的热导率为 3.0 ~ 3.8W/cm,6H-SiC 多型的热导率为3.0 ~ 3.8W/cm,砷化镓晶体的热导率为 0.5W/cm,硅晶体的热导率为 1.5W/cm。(4)高饱和电子漂移速度(high saturated electron drift velocity)。4H-SiC 多型的饱和电子漂移速度为 2.0×10^7cm/s,6H-SiC 多型的饱和电子漂移速度为 2.0×10^7cm/s,而砷化镓晶体的饱和电子漂移速度为 1.0×10^7cm/s,硅晶体的饱和电子漂移速度为 1.0×10^7cm/s。"经过一段时间强有力的科学研究与工业化开发,终于证明碳化硅晶体材料在高功率、高频和高温电子器件制造上有超过硅单晶材料的性能。"见: Madar R. Silicon carbide in contention. Nature, 2004, 430: 974。

iv 对碳化硅晶体生长的研究可以追溯到 19 世纪初叶。1810 年,瑞典化学家 Berzelius 首次合成了碳化硅,而后他提出了 Si—C 键可以稳定存在的设想。1892 年,A. G. Acheson 在其专利中提出了人工制备碳化硅的方法。1895 年,A. G. Acheson 以沙子与焦炭为原料,发明了被后人以他的名字命名的方法,首次制得了碳化硅晶体。20 世纪 50 年代中期以前,碳化硅晶体只能在制造研磨材料的工业 Acheson 过程中获得。

1955 年，在德国飞利浦(Philips)公司研究实验室工作的 J. A. Lely 发明了可用于碳化硅晶体生长的实验室升华技术。这一晶体生长技术后来被人们称为 Lely 法。在 Lely 法碳化硅晶体生长过程中，单个晶体的成核是无法控制的，得到的是尺寸不一的、具有六方对称结构的碳化硅晶片。由于不存在液态的碳化硅，传统的用于硅单晶及其他晶体材料生长的技术不能用于碳化硅晶体生长，因为这些技术的原理都是基于液相物质的受控结晶化过程。PVT 法、改进 Lely 法、籽晶升华法是同种碳化硅晶体生长技术的不同称谓，它是目前商品化的碳化硅晶体生长系统的技术基础。在此生长过程中，多晶态的碳化硅物料被放置在石墨坩埚中，在压强约为 200Pa 的氩(Ar)气氛下进行加热，生长体系建有适宜的温度梯度，例如，多晶态碳化硅物料区域的温度为 2400℃，籽晶区域的温度为 2200℃，此时，多晶态碳化硅物料发生非化学计量比升华，在温度更低的籽晶面上结晶。1990 年，Cree 公司推出了直径为 25mm 的 6H-SiC 晶片，极大地刺激和推动了关于碳化硅晶体研究和碳化硅器件的发展。目前，关于碳化硅晶体生长的研究集中在提高生长速率、增大晶体尺寸和降低晶体中的缺陷上，在技术上也有诸多发展。见：History and current status of silicon carbide research，www. ecn. purdue. edu；Madar R. Silicon carbide in contention. Nature，2004，430：974。

v 2004 年，日本丰田(Toyota)公司中心研发实验室的 D. Nakamura 等报道了采用所谓的“多步骤”(multiple stage)技术生长碳化硅晶体的结果。实验人员首先在碳化硅籽晶上生长碳化硅晶体，此时，晶体继承了籽晶中与生长方向平行的缺陷，然后，他们中止了晶体的生长，在垂直于第一阶段晶体生长方向的晶面上进行第二阶段的生长，也可采用同样的方法进行第三阶段的生长。最后得到的碳化硅晶体所含缺陷可比采用 PVT 法制得的碳化硅晶体低 2～3 个数量级。见：Nakamura D，Gunjishima I，Yamaguchi S，et al. Ultrahigh-quality silicon carbide crystal. Nature，2004，430：1009。

vi 美国 Cree 公司是目前全球重要的碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)等半导体材料及其器件的制造商。该公司掌握了完整的碳化硅和氮化镓晶体生长技术，这也是其从事相关器件研发与生产的基础。2007 年，Cree 公司雇员总数为 1364 人，收入为 4. 23 亿美元，主要来自蓝光、绿光、近紫外光发光二极管(light emitting diode，LED)和碳化硅、氮化镓晶体材料的销售。Cree 公司开展广泛的与碳化硅晶体和氮化镓晶体制备技术发展相关的研究项目，以及使用这两种晶体材料物理电学性能的光电器件发展相关的研究项目。2005 年 12 月，Cree 公司中止了其微波部门的运行，它包含硅基射频(radio frequency，RF)和微波半导体业务。“Cree 把能源回归解决方案(ROE™)用于多种用途，包括在更亮及可调节的发光二极管的一般照明、更鲜艳的背光显示、高电流开关电源、变转速电动机的最佳电力管理和更为有效的数据与声音通信的无线基础设施等方面有令人兴奋的可供选择的方案。Cree 的顾客中有先端的照明灯具制造商，也有与国防有关的美国联邦机构。Cree 的产品系列包括蓝的和绿的发光二极管芯片，照明发光二极管，背光发光二极管，以及用于功率开关器件、电子频率设备等的发光二极管。”见：www. cree. com。

vii 2000 年，S. G. Müller 等对 Cree 公司十多年碳化硅晶体研究与批量生产历程

进行了概述。Cree 公司稳步提高 PVT 法生长碳化硅晶体的直径与质量。1997 年，公司内部使用直径为 50.8mm 的碳化硅晶片，1998 年起对外销售直径为 50.8mm 的碳化硅晶片；1999 年，公司内部使用直径为 76.2mm 的碳化硅晶片，同时在直径为 101.6mm 的碳化硅晶体生长上取得进展。1993 年，Cree 公司生长的碳化硅晶片的微管道密度超过 $100cm^{-2}$。1997 年，直径为 50.8mm 碳化硅晶片的平均微管道密度为 $90cm^{-2}$，直径为 35mm 碳化硅晶片的平均微管道密度为 $60cm^{-2}$。1998 年，直径为 50.8mm 碳化硅晶片的平均微管道密度约为 $57cm^{-2}$，直径为 35mm 碳化硅晶片的平均微管道密度下降至 $10cm^{-2}$。1999 年，直径为 50.8mm 碳化硅晶片的平均微管道密度也下降至 $10cm^{-2}$左右。Cree 公司通过优化生长技术，彻底解决了在碳化硅晶片周围区域形成的小角晶界(low angle boundary)缺陷，有效降低了直径为 75mm 碳化硅晶片中的应力；通过选用高纯石墨材料与原料，使得非掺杂碳化硅晶片中的背景杂质(background impurity)含量(包括氮)低于 0.1ppm。Cree 公司生产的 50.8mm 半绝缘 4H-SiC晶片的室温电阻率达到 $10^{20}\Omega \cdot cm$，用此晶片为衬底制作的 MESFET 器件的 f_{max}达到 50GHz。Cree 公司研发的基于碳化硅晶体的芯片与器件有：(1)3.5GHz 频率下功率密度为 4.6W/mm 的微波 MESFET 器件。(2)3.1GHz 频率下总体功率达到 80W 的芯片。(3)厚度为 50μm 的 5.9kV PiN 二极管(p-intrinsic-n diode)。(4)可在 500℃温度下工作的 6A 闸流管(thyratorn)。(5)10GHz 频率下功率密度达到 6.9W/mm 的在自绝缘碳化硅晶体衬底上制造的 GaN/AlGaN HEMT 器件。(6)以碳化硅晶体为衬底的高亮度蓝光 GaN 基 LED 和绿光 InGaN 基 LED。(7)其他。见：Müller S. G, Glass R C, Hobgood H M, et al. The status of SiC bulk growth from an industrial point of view. Journal of Crystal Growth, 2000, 211: 325。

viii 美国Ⅱ-Ⅵ公司成立于 1971 年，主要从事人工晶体生长、光学元件制造和电子元件制造，“并在广泛的应用与工业领域内创造更高技术含量的产品”，2007 年收入为 3.02 亿美元。Ⅱ-Ⅵ公司的主要子公司及其业务领域有：(1)Ⅱ-Ⅵ Infrared，业务领域是二氧化碳(CO_2)激光器元件(包括透镜、反射镜、红外光学材料和其他光学元件)的设计与制造。(2)Marlow Industries，业务领域是基于化合物半导体材料的热电解决方案的设计与制造。(3)VLOC，用于激光和通信终端系统的各种晶体生长和光学元件制造。(4)EV Products，碲化镉锌(Cadmium Zinc Telluride，CZT)辐射检测产品(包括特殊工业应用的元件和部件)的制造。(5)Exolic Electro-Optics Inc.(EEO)，面向宇航、国防和商业市场的红外晶体材料、光学元件、涂层材料和组件的供应商。(6)Wide Bandgap Materials Group(WBMG)，拥有完整的 6H-SiC 和 4H-SiC 晶体生产技术。Ⅱ-Ⅵ公司还建有先进材料发展中心(The Advanced Materials Development Center，AMDC)，主要业务是在材料研发、制备技术研发与规模生产等方面提供专业支持。见：www.ii-vi.com。

ix 20 世纪 80 年代中期，美国海军研究局(ONR)、国家航空航天局(NASA)与北卡罗来纳州立大学签订了开发碳化硅材料与器件的合同。进入 90 年代，美国国防部、能源部都把碳化硅集成电路列为重点项目，要求到 2000 年在武器系统中使用碳

化硅器件与基层电路。2002 年，美国国防先进研究计划局(DARPA)通过并实施了“宽禁带半导体技术计划(WBGSTI)”，极大地推动了宽禁带半导体材料与应用的研发。WBGSTI 设计了三个阶段。第一阶段(2002 ~ 2004 年)的目标是，解决碳化硅单晶生产技术和 AlNGaN/GaN 外延技术问题，碳化硅晶片实现商品化。第二阶段(2005 ~ 2007 年)的所谓“射频应用宽禁带半导体计划(WBGS2RF)”，目标是使用宽禁带半导体材料制造功率器件与功率放大器，提高功率附加效率、工作带宽、功率密度等，进而实现高可靠高性能微波与毫米波器件的批量生产。第三阶段(2008 ~ 2010 年)的目标是，研制成功高可靠高性能的单片微波集成电路(MMIC)并应用到具体工程中，降低制造成本，提高可靠性。WBGSTI 是为满足美国发展多种作战平台的需要而制定的，雷达包括机载预警雷达、机载火控雷达、各种战术无人机用有源相控阵雷达、舰载雷达等。有报道称，在全固态毫米波雷达中，宽禁带半导体材料制造的器件是当之无愧的重要角色。引自：中国科学院上海硅酸盐研究所科技发展部．碳化硅晶体相关专利分析及对我们的启示，2009 年 7 月。

x　目前，碳化硅基电子器件主要有以下几种类型。(1)肖特基二极管(Schottky barrier diode，SBD)。SBD 也称为金属-半导体(接触)二极管，用碳化硅晶体材料制作的 SBD 是目前结构最为简单的碳化硅基电子器件。从反向击穿电压与导通电阻率看，碳化硅基 SBD 的性能显著优于硅基和砷化镓基 SBD。用 4H-SiC 材料制作的 SBD 在 1000V 电压下的导通电阻分别是砷化镓基与硅基 SBD 的 1/15 与 1/200。近期有报道称，导通电阻率为 9.07mΩ · cm、击穿电压为 4150V 和击穿电压为 660V、电流为 100A 的 4H-SiC 基 SBD 已制备成功，在 270℃下施加 5A 电流，器件寿命已达 600h。(2)p-n 结。p-n 结的一个重要用途是制备紫外光电探测器。理论计算结果表明，当碳化硅晶体的载流子浓度分别达到 $9\times10^{18}cm^{-3}$(n 型)和 $1\times10^{16}cm^{-3}$(p 型)时，可制备出响应度为 183.5mA/W 的光电二极管。P. G. Neudeck 等制作的 3C-SiC/4H-SiC p-n 结二极管在 $100A/cm^2$的电流密度下可以稳定工作 20h 以上。(3)PiN 二极管(p-intrinsic-n diode)。PiN 二极管指在 P 区和 N 区之间插入一层本征半导体(或低浓度杂质的半导体)构造的二极管，已被用于无线电收发设备中接收与发送状态转化、中频滤波器或前端带通滤波器的选择。无论是在射频、中频还是音频电路中，由 PiN 二极管构成的开关都不会造成信号的失真。R. Ghandi 等通过对阳极的 p 型掺杂外延层进行可控腐蚀，实现了掺杂浓度与结终端扩展区(junction termination extension，JTE)的浓度($1.2\times10^{13}cm^{-2}$)类似，研制出反向击穿电压为 4.3kV(达到理论值的 80%)的 4H-SiC 基 PiN 二极管。P. Brosselard 等人成功研制出反向击穿电压为 4.5kV 的 4H-SiC PiN 二极管，在电流强度为 15A($600A/cm^2$)下器件的导通电阻率仅为 1.7(25℃) ~ 1.9(300℃)mΩ · cm，经受了 25 ~ 225℃温度下的疲劳试验。S. Diaham 等使用聚酰亚胺(polyimide，PI)钝化层，制得了截止电压高达 7.8kV 的 4H-SiC 基 PiN 二极管。(4)金属氧化物半导体场效应管(metal-oxide semiconductor field-effect transistor，MOSFET)。MOSFET 是一种广泛使用于模拟电路与数字电流中的场效应晶体管。它可用于取样持有电路(sample-and-hold circuit)或载波电路(chopper circuit)的设计，在模拟/数字转换器(A/D

converter)、切换电容滤波器(switch-capacitor filter)上都可看到 MOSFET 的踪影。目前，已有制备成功耐压为 10kV、工作频率为 25kHz 的碳化硅基 MOSFET 的报道，它的输出电压为 4kV，输出功率为 4kW，可在 174℃高温下正常工作。(5)金属-半导体场效应晶体管(metal-semiconductor field effect transistor，MESFET)。MESFET 又称为肖特基势垒场效应晶体管，它利用金属与半导体的接触结作为栅极结构，通过栅极电压调制源极与漏极之间的电导而构成场效应管。S. Katakami 等在半绝缘 4H-SiC 衬底上研制成功离子注入型 MESFET，其最大跨导(trans-conductance)为 32.8mS/mm，f_T/f_{max} 为 9.1/26.2，已经达到外延型 MESFET 的水平。D. Tournier 等研制了用于功率开关的双栅极碳化硅基 MESFET，可以在(1~5)GHz 频率范围内工作，它与单栅极 MESFET 有更高的跨导，导通状态下(180V，160mA/mm，30W/mm)高压测量确认了它作为一个限流器件的动作，在 190℃的工作温度下具有优异的栅极控制性能。(6)光电半导体开关(photo conduct semiconductor switch，PCSS)。1975 年，美国贝尔实验室的 D. H. Auston 首先制备出硅基 PCSS；1977 年，C. H. Lee 研制成功可在 1GHz 频率下工作的 Cr/GaAs 基 PCSS。这些开关用皮秒激光脉冲激发时，可用来开关直流电压。1984 年，W. C. Nunnally 等证实大尺寸的 PCSS 能承受 150kV 的高压，并能产生 100kV、2kA 的强电流。较早开展碳化硅基 PCSS 的是美国北卡罗来纳州立大学的 T. S. Sudarshan 等。S. Gyawali 等研制的碳化硅基 PCSS，耐压值超过 38kV。引自：陈博源．碳化硅晶体结构缺陷的表征技术与形成机理研究：[博士学位论文]．上海：中国科学院上海硅酸盐研究所，2010。

中国科学院上海硅酸盐研究所

碳化硅项目部



2012 年 3 月 1 日

目　录

前言

1　碳化硅晶体的多型结构与表征

1　1.1　晶体的多型

4　1.2　碳化硅晶体的结构层与基本结构单元

7　1.3　碳化硅晶体多型的共生与连生

9　1.4　3C-SiC 多型的结构

10　1.5　2H-SiC 多型的结构

12　1.6　4H-SiC 多型的结构

14　1.7　6H-SiC 多型的结构

15　1.8　15R-SiC 多型的结构

16　1.9　碳化硅晶体多型结构参数的变化

17　1.10　碳化硅晶体多型结构鉴别概述

18　1.11　X 射线衍射法鉴别碳化硅晶体多型结构

27　1.12　高分辨率透射电子显微镜法鉴别碳化硅晶体多型结构

31　1.13　吸收光谱法鉴别碳化硅晶体多型结构

37　1.14　拉曼光谱法鉴别碳化硅晶体多型结构

53　符号说明和注解

2　碳化硅晶体的物理气相输运（PVT）法生长

75　2.1　硅-碳二元体系和硅-碳-金属元素三元体系的相图

79　2.2　固态碳化硅分解升华的热力学研究

84　2.3　PVT 法碳化硅晶体生长技术的发展历程

89　2.4　PVT 法碳化硅晶体生长系统概述

96　2.5　PVT 法碳化硅晶体生长模型研究

108　2.6　PVT 法碳化硅晶体生长系统的可控变量与间接变量

115 2.7 PVT 法碳化硅晶体生长系统变量之间的强耦合
123 2.8 生长原料区温度场和碳化硅粉体的演变
133 2.9 石墨坩埚生长腔内温度场的演变
140 符号说明和注解

3 气相组分和碳化硅晶体的生长机制
175 3.1 气相组分概述
184 3.2 PVT 法碳化硅晶体生长的螺旋位错机制
203 3.3 气相组分在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中的地位
214 3.4 纯硅气相组分 Si_m 的稳定构型与能量
219 3.5 纯碳气相组分 C_n 的稳定构型与能量
222 3.6 硅碳气相组分 Si_mC_n 的稳定构型与能量
230 3.7 气相组分 Si_mC_n 构型的转变
236 3.8 气相组分 Si_mC_n 的化学序
244 3.9 气相组分 Si_mC_n 的相互作用
249 3.10 气相组分 Si_mC_n 在生长界面上的结晶
260 符号说明和注解

4 碳化硅晶体的结晶缺陷
277 4.1 碳化硅晶体结晶缺陷概述
281 4.2 碳化硅晶片结晶质量的整体评价
291 4.3 碳化硅晶片几何特性和表面加工质量的整体评价
297 4.4 多型共生缺陷
307 4.5 镶嵌结构缺陷
322 4.6 堆垛层错
341 4.7 孔道与微管道
346 符号说明和注解

后记

碳化硅晶体的多型结构与表征

1.1 晶体的多型

晶体多型的含义。碳化硅(SiC)材料是一个庞大的家族，它的所有成员都具有相同的化学组成，即有50%的原子是硅原子，有50%的原子是碳原子。从结构出发，碳化硅材料大致可以分为两类：一类是碳化硅晶体，这是本书讨论的对象；另一类是碳化硅陶瓷材料(图1-1)[i]。近年来，碳化硅陶瓷基复合材料(如碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料)得到了迅速发展，成为有着广泛应用前景的材料体系[ii]。

一种物质，包括单质或化合物，能够结晶成若干种不同结构的晶体，这就是结晶学中的多型(polytype)现象。有一些晶体，它们的化学组成是相同的，但是它们的结构却并不是相同的，这些晶体可以归纳为一类晶体，每一种晶体可以称为这类晶体的一种多型，或者称为这类晶体的一种同质异构体。对于同类晶体的各种多型，由于



图1-1 江苏昆山凯赛机械密封有限公司出品的常压烧结的碳化硅陶瓷、硬质合金与氧化铝陶瓷密封件
引自：www.msealschina.com

结构不同，它们的结晶形态乃至物理化学性质都有着很大的差异。碳化硅晶体就有许多种多型，迄今为止被确认的碳化硅晶体多型多达 200 余种[iii,iv]。因此，碳化硅晶体也是一个庞大的家族。

具有层状结构的晶体一般都拥有多型，这是由于在这类晶体中，存在与晶体特定方向相垂直的结构层，当结构层之间的连接形式发生变化时，就构成了晶体不同的多型。但是，拥有多型的晶体并不一定具有层状结构，典型的例子是碳单质晶体和二氧化硅（SiO_2）晶体。碳单质晶体的多型有金刚石、六方金刚石（lonsdaleite）、石墨、亮石墨（chaoite）等。金刚石并不具有层状结构，晶体中的碳原子位于立方晶胞的八个顶角位置和六个面的中心位置，并在其八个小立方格的半数中心位置相间地分布着四个碳原子，每个碳原子都与最近邻的四个碳原子相键连，并具有相同的键长与键角。但石墨（图 1-2）则具有层状结构，晶体中的碳原子成层排列，在每一个碳原子层中，碳原子按六方环状排列，每个碳原子与处于同一层中的最近邻的三个碳原子相键连，上下两层碳原子层中的碳原子之间的距离远大于同一碳原子层中的碳原子之间的距离。由于碳原子层之间连接方式的变化，产生了更多的石墨多型。例如，在 2H 石墨多型中，第三层碳原子层与第一层碳原子层完全重复；在 3R 石墨多型中，第四层碳原子层与第一层碳原子层完全重复。二氧化硅晶体有 α-石英、β-石英、α-鳞石英、β_1-鳞石英、β_2-鳞石英、α-方石英、β-方石英、柯石英、斯石英等多种多型。以 α-石英和 β-石英这两种最主要的多型为例，它们都不具有层状结构[v]。在具有层状结构的晶体中，结构层之间的连接必须符合结晶学规则，同时，结构层之间的连接形式不可能是无限多样的，这就意味着对于任何一类晶体来说，它所拥有的多型数目是有限的。



图 1-2　天然的石墨晶体

引自：www. zh. wikipedia. org

描述层状晶体结构的结构层概念。结构层是用于描述晶体层状结构的一个结晶学概念，它并不具有确定的物理意义。我们以云母晶体（图 1-3）为例，对结构层的结晶学含义作一个说明。云母晶体属于硅酸盐化合物的范畴，它的化学组成与结构十分复杂。为了描述云母晶体的结构，

可根据云母晶体中各种粒子连接的结晶学方位，提炼出结构层，再从结构层连接的结晶学方位角度出发，对云母晶体结构作出系统性描述。在云母晶体中，一个硅离子(Si^{4+})与四个氧离子(O^{2-})相连接，构成一个硅氧配位四面体($Si\text{-}O_4$)。硅氧四面体通过位于同一平面上的桥氧在二维空间中相互连接，构成了一个所谓的四面体片。处在同一平面的硅氧四面体底面构成了一个六边形网格；位于硅氧四面体顶端的氧离子也位于同一平面上，也构成了一个六边形网格。位于硅氧四面体顶端的氧离子除与中心硅离子连接外，还与四面体片外的金属阳离子[如镁离子(Mg^{2+})、二价铁离子(Fe^{2+})或三价铁离子(Fe^{3+})、铝离子(Al^{3+})、锂离子(Li^{+})等]连接。这些金属阳离子作六次配位，与氧离子形成配位八面体，彼此共棱相接，构成了一个所谓的八面体片。一个四面体片与一个八面体片的连接，就构成了云母晶体结构中的一个结构层。



图 1-3　片状天然云母晶体

引自：www. zh. wikipedia. org

用结构层概念来描述晶体的结构。用结构层来描述晶体的结构，是一个重要的结晶学方法。对于那些结构复杂、多型繁多的晶体，这个方法将使复杂问题简约化，更显现它的便捷与有效。仍然以云母晶体为例。云母晶体不同多型之间的结构差异可以用结构层之间连接形式的变化来描述。当两个结构层相互连接时，上一层四面体片相对于下一层四面体片的位置可能发生移动。把这两个四面体片之间的位移矢量称为堆垛矢量，结构层与结构层相互连接时，各层的堆垛矢量可以一致，也可以出现一定角度的转动，这就构成了结构层的堆垛花样。结构层与结构层堆垛花样的不同，便构成了不同的多型。采用空间六方坐标系，即空间任意一点以(x_1，x_2，x_3，y)坐标表示。定义堆垛矢量转动的角度为堆垛角，当堆垛角为0°时，相当于结构层连续的$-x_1$位移，就构成云母晶体的1M多型，它属于单斜晶系，空间群则为$C2/m$；当堆垛角为180°时，相当于结构层间的$-x_1$和$+x_1$位移，就构成云母晶体的2O多型，它属于正交晶系，空间群为$Cccm$；当堆垛角作±120°交替变换时，就构成云母晶体的$2M_1$多型，它仍属单斜晶系，空间群为$C2/c$；当堆垛角作±60°交替变换时，就构成云母晶体的$2M_2$多型，其对称面的位置相对于$2M_1$多型发生了

90°转动；当堆垛角为120°或240°，并沿$-x_1$、$-x_2$、$-x_3$或$-x_3$、$-x_2$、$-x_1$方向依次位移时，就构成云母晶体的3T多型，它属于三方晶系，空间群为$P3_112$或$P3_212$；当堆垛角为60°或300°，并按$-x_1$、$+x_2$、$-x_3$、$+x_1$、$-x_2$、$+x_3$或相反顺序依次位移时，就构成云母晶体的6H多型，它属于六方晶系，空间群为$P6_122$或$P6_522$。假如结构层与结构层连接时，并不保持单一的堆垛角，就将构成新的云母晶体多型。

1.2 碳化硅晶体的结构层与基本结构单元

碳化硅晶体的结构层：硅碳双原子层。采用结构层方法来描述碳化硅晶体的多型结构。虽然碳化硅晶体有许多种多型，但在所有的多型中，若干个碳原子占据同一平面上各个六方结构格点，构成了一个碳原子密排层，若干个硅原子占据同一平面上各个六方结构格点，也构成了一个硅原子密排层。碳原子密排层和硅原子密排层都垂直于一个特定的方向。考察指认的一个碳原子密排层中碳原子的连接情况，这个碳原子密排层中的任意一个碳原子将与一个最近邻硅原子密排层中的三个硅原子相键连；同样地，这个硅原子密排层中的任意一个硅原子也将与这个碳原子密排层中的三个碳原子相连接。两个紧邻的碳原子密排层与硅原子密排层彼此连接起来，就构成了一个硅碳双原子层(silicon-carbon bilayer)(图1-4)。硅碳双原子层的一个面显露碳原子，另一个面则显露硅原子，我们把这两个面分别称为碳面与硅面。如同云母晶体的结构层由一个四面体片与一个八面体片连接而成一样，碳化硅晶体的结构层是硅碳双原子层，所有的碳化硅晶体多型结构都可用硅碳双原子层有规则地连接予以描述。

碳化硅晶体的基本结构单元：硅碳配位四面体(Si-C_4)或碳硅配位四面体(C-Si_4)。引入基本结构单元的概念。对于具有层状结构的晶体，我们可以抽提出结构层，再用结构层之间的连接来描述它的结构；对于不具有层状结构的晶体，虽然不能抽提出类似的结构层，我们仍可从繁杂的晶体结构中抽提出某种具有一定结晶学形态的粒子集合体，并用这种粒子集合体的连接来描述该晶体的结构。这种粒子集合体就是晶体的基本结构单元。例如，石英晶体的基本结构单元是硅氧配位四面体(Si-O_4)。对于具有层状结构晶体，它的结构层与基本结构单元是一致的，但结构层不

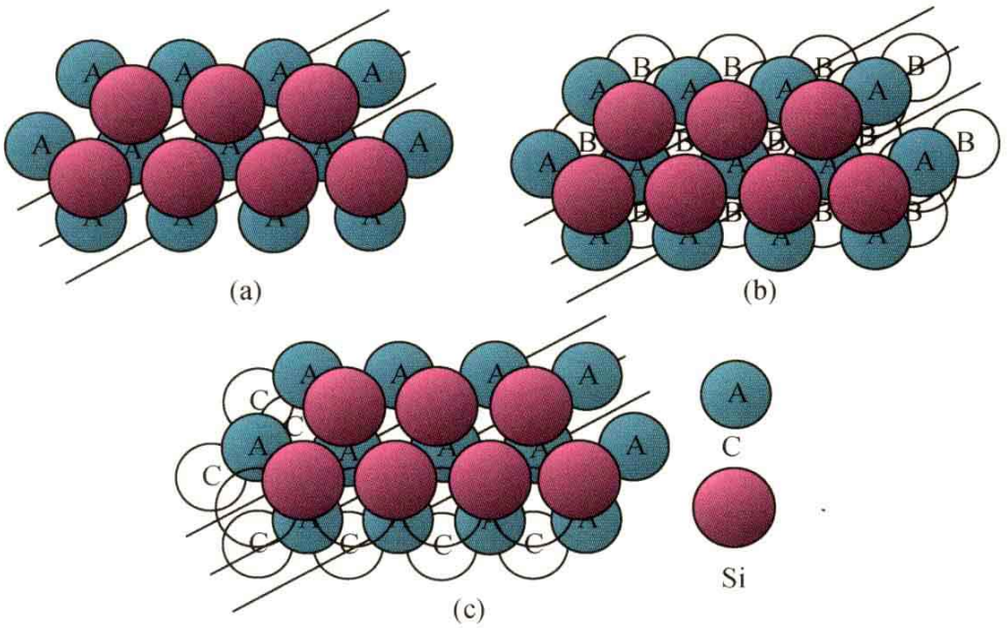


图 1-4　碳化硅晶体中硅碳双原子层及其连接的示意图（a）硅碳双原子层；（b）一个硅碳双原子层碳面上的一个碳原子与另一个硅碳双原子层硅面上的一个硅原子连接，使得后者碳面上的碳原子占据的格点位于 B 位，形成 AB 型连接；（c）一个硅碳双原子层碳面上的一个碳原子与另一个硅碳双原子层硅面上的一个硅原子连接，使得后者碳面上的碳原子占据的格点位于 C 位，形成 AC 型连接

是晶体唯一的基本结构单元。在许多具有层状结构的晶体中，除了结构层之外，还可抽提出其他的基本结构单元。以碳化硅晶体为例，在晶体中，任意一个碳原子都与最近邻的四个硅原子相连接，构成一个碳硅配位四面体；任意一个硅原子也与最近邻的四个碳原子相键连，构成一个硅碳配位四面体。碳化硅晶体的结构也可以用碳硅配位四面体或硅碳配位四面体的连接加以描述，因此，除了硅氧双原子层外，碳硅配位四面体或硅碳配位四面体，也是碳化硅晶体的基本结构单元。在后面的章节中，我们将以硅碳双原子层和碳硅配位四面体作为基本结构单元，来描述碳化硅晶体一些重要多型的结构。

在不同的碳化硅晶体多型中硅碳双原子层的连接。在碳化硅晶体中，存在着许许多多个硅碳双原子层。每个硅碳双原子层要与最近邻的两个硅碳双原子层连接起来。考察指认的一个硅碳双原子层碳面与最近邻的一个硅碳双原子层硅面连接的情况。从硅碳双原子层平面法线方向观察，当这个硅碳双原子层与最近邻硅碳双原子层硅面上的一个硅原子相连接，

并使后者碳面上碳原子占据的格位处于图 1-4(b)中标注为 B 的位置，就形成了硅碳双原子层之间所谓的 AB 型连接；当两者连接后，后者碳面上的碳原子占据的格位处于图 1-4(c)中标注为 C 的位置，就形成了硅碳双原子层之间所谓的 AC 型连接。标注为 B 与 C 的位置对应于上一个硅碳双原子层碳面由三个碳原子构成的孔隙位置，但这两个孔隙位置在结晶学上并不是等价的格点。硅碳双原子层之间还有一种连接形式。如果一个硅碳双原子层碳面上的碳原子占据图 1-4(b)中标注为 B 的格位，它的任意一个碳原子与最近邻硅碳双原子层硅面上的一个硅原子相连接，并使后者碳面上碳原子占据的格位处于图 1-4(c)中标注为 C 的位置，就形成了硅碳双原子层之间所谓的 BC 型连接。在六方结构中，有且仅有标注为 A、B、C 这三种结晶学不等价的格位。因此，在碳化硅晶体中，硅碳双原子层之间的连接有 AB 型、AC 型和 BC 型三种方式。任意两个互为最近邻的硅碳双原子层之间可以这三种连接方式中的一种进行连接，多个硅碳双原子层之间又可以这三种连接方式的某种组合进行连接，例如 AB、ABC、ABCB、ABCACB、ABCACBCABACABCB 等。在碳化硅晶体中，硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以某种组合进行连接并作周期性变化，从而构成了许多个多型，或者说，碳化硅晶体多型结构的差异，在于硅碳双原子层在晶体[0001]方向上连接形式的不同。

图 1-5 给出了五种重要的碳化硅晶体多型中硅碳双原子层连接形式的示意图，它们分别是 2H-SiC、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 多型。从图可以看到，在晶体[0001]方向上，2H-SiC 多型中的硅碳双原子层以 AB-AB-…的形式连接[图 1-5(a)]；3C-SiC 多型中的硅碳双原子层以 ABC-ABC-…的形式连接[图 1-5(e)]；4H-SiC 多型中的硅碳双原子层以 ABCB-ABCB-…的形式连接[图 1-5(b)]；6H-SiC 多型中的硅碳双原子层以 ABCACB-ABCACB-…的形式连接[图 1-5(c)]；15R-SiC 多型中的硅碳双原子层以 ABCACBCABACABCB-ABCACBCABACABCB-…的形式连接[图 1-5(d)]。

碳化硅晶体多型的命名规则。目前，碳化硅晶体多型的结构常用一个阿拉伯数字加一个大写英文字母的命名规则来表示，其中，阿拉伯数字表示在晶体的一个晶胞中沿晶体[0001]方向所含有的硅碳双原子层的数目；大写英文字母表示该多型所属的晶系，属于立方晶系(cubic system)的多型用 C 来表示；属于六方晶系(hexagonal system)的多型以 H 来表示；

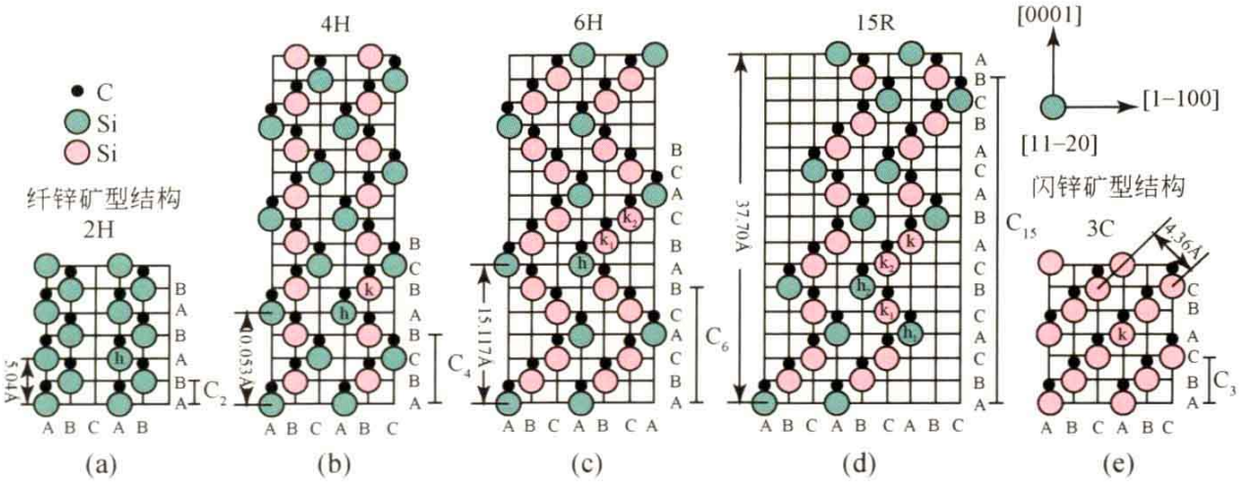


图 1-5　硅碳双原子层在 2H-SiC(a)、4H-SiC(b)、6H-SiC(c)、15R-SiC(d)、3C-SiC(e) 多型(11–20)面上连接的示意图

属于三方晶系(rhombohedral system)的多型用 R 来表示[vi]。例如，2H-SiC 表示这种碳化硅晶体多型属于六方晶系，在它的一个晶胞中，沿[0001]方向上有两个硅碳双原子层；4H-SiC 表示这种碳化硅晶体多型属于六方晶系，在它的一个晶胞中，沿[0001]方向上有四个硅碳双原子层；15R-SiC 表示这种碳化硅晶体多型属于三方晶系，在它的一个晶胞中，沿[0001]方向上有 15 个硅碳双原子层。

1.3　碳化硅晶体多型的共生与连生

多型个体与多型变体。为了进一步讨论同类晶体中不同多型结构之间的关系，我们把多型分为两种。一种称为多型个体(polytype individual)，它们是不能由同类晶体中的其他多型衍生而成的多型。多型个体也可称为基本多型。例如，在碳化硅晶体中，2H-SiC、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 多型就是碳化硅晶体的多型个体。另一种称为多型变体(polytype modification)，它们是可由其他多型衍生而成的多型。

一定条件下晶体的一种多型转变为另一种多型。在一定的温度与压力下，某些晶体的一种多型能够转变为另一种多型。例如，α-石英晶体在 1 个大气压、573℃以下的温度时能够稳定存在，β-石英晶体在 1 个大气压、573~870℃的温度范围内能够稳定存在，在 1 个大气压、573℃时，α-石英晶体将转变为β-石英晶体。在碳化硅晶体生长研究中，一些研究

者同样发现，在一定的条件下，一种多型能够转变为另一种多型。例如，将重掺氮的6H-SiC多型样品放置在特殊设计的石墨坩埚中，在过量气态硅存在的条件下并保持体系真空度为1.3×10^{-3}Pa，经2003℃温度下4h的退火处理，或者经2103℃温度下1h的退火处理，晶体将全部转变为3C-SiC多型，而且在此过程中晶体的尺寸没有发生变化[vii,viii]。这属于第一种类型。

一些研究者发现，采用改进Lely法生长碳化硅晶体时，得到的碳化硅晶体的结构与籽晶面结构存在某种对应关系，当生长界面的极性未被满足的时候，就可能发生多型的转变，或者在生长界面受到扰动的时候，生长界面形成的包裹体也可能从一种多型结构向另一种多型结构转变[ix]。在这两种情况中，碳化硅晶体多型结构的转变是源于生长界面特性发生的变化。还有研究者发现，在400℃温度下，2H-SiC多型的结构将沿着晶体z轴方向发生一维畸变[x]，但它并没有完全转变为另一种确定的多型结构。在这种情况中，碳化硅晶体多型结构的转变是由确定的温度诱发的。不过，这两种情况与上述的第一种多型转变是有区别的。2H-SiC多型结构虽在确定的温度下在某一特定方向上发生畸变，但它并没有完全转变为另一种确定的多型结构。

一定条件下晶体的几种多型结构的共存相融。在一定条件下，某些晶体可出现几种多型结构共存相融的现象，我们把它称为多型的共生[xi]。碳化硅晶体各个多型个体有着良好的结晶学相容性和相近的形成自由能[xii]。图1-6是不同碳化硅晶体多型的形成与温度的关系图。从图中可见，2H-SiC多型在1300～1600℃温度范围内生成；4H-SiC多型在1900～2500℃温度范围内生成；15R-SiC多型在2300～2700℃温度范围内生成。3C-SiC和6H-SiC多型的生成温度范围则很宽，其中，3C-SiC多型生成温度范围为1000～2750℃，几乎涵盖了其他多型的生成温度范围；6H-SiC多型生成温度范围为1800～3000℃，涵盖了4H-SiC多型和15R-SiC多型的生成温度范围。这一特性使得碳化硅晶体很容易发生多型共生的现象。在生成2H-SiC、4H-SiC、15R-SiC等多型的条件下，就存在同时生成3C-SiC和6H-SiC多型的可能性。在碳化硅晶体生长中，不希望得到多型共生的碳化硅晶体，因此，如何遏制多型共生，制得结构单一的碳化硅晶体，是一个十分重要的研究课题。在4.4节中，我们将专门讨论碳化硅晶体中的多型共生缺陷。

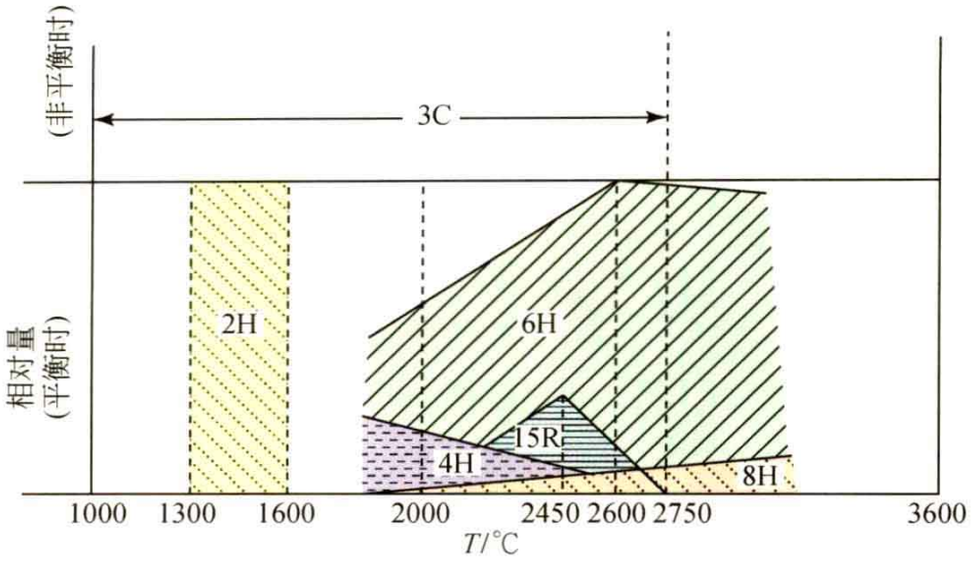


图 1-6　不同碳化硅晶体多型的形成与温度的关系

引自：Einfluβ von Druck-und temperaturverlauf auf das ankeimverhalten bei der SiC-Kristallzüchtung:［博士学位论文］. 德国 Erlangen 大学，1998

一定条件下晶体的多型个(变)体连接形成新的多型变体。在一定条件下，某些晶体的数个多型个体或多型变体以某种结晶学规则连接起来，构成新的多型变体。我们把这种类型称为多型的连生。对于碳化硅晶体来说，它的各个多型个体的晶胞参数 a 相同或十分接近，这使得多型个体在晶体(0001)面上容易发生连接。例如，72H-SiC 多型变体是由 6H-SiC 多型个体连生而成的；130H-SiC 多型变体是由 6H-SiC、15R-SiC 多型个体和 10H-SiC 多型变体连生而成的；231R-SiC 多型变体是由 6H-SiC 多型个体和 33R-SiC 多型变体连生而成的；174R-SiC、240R-SiC、288R-SiC、408H-SiC、1080R-SiC 多型变体都是由 6H-SiC、15R-SiC 多型个体连生而成的，1041R-SiC 多型变体则是由 6H-SiC 多型个体和 51R-SiC 多型变体连生而成的[xiii]。

1.4　3C-SiC 多型的结构

基本结构参数。从本节起，我们将对 3C-SiC、2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 这五种碳化硅晶体多型个体的结构作较详细的介绍。3C-SiC 多型是碳化硅晶体家族中唯一一个属于立方晶系的多型，它的结构与立方闪锌矿型结构[xiv]相同，点群为$\bar{4}3m$，空间群为T_d^2-$F\bar{4}3m$，晶胞参数a=

$c=4.439\text{Å}$[xv]。设 n 为每个晶胞沿晶体[0001]方向所含的硅碳双原子层数目，c/n 为在此方向上硅碳双原子层的平均层间距。对于 3C-SiC 多型，$n=3$，$c/n=1.480\text{Å}$。

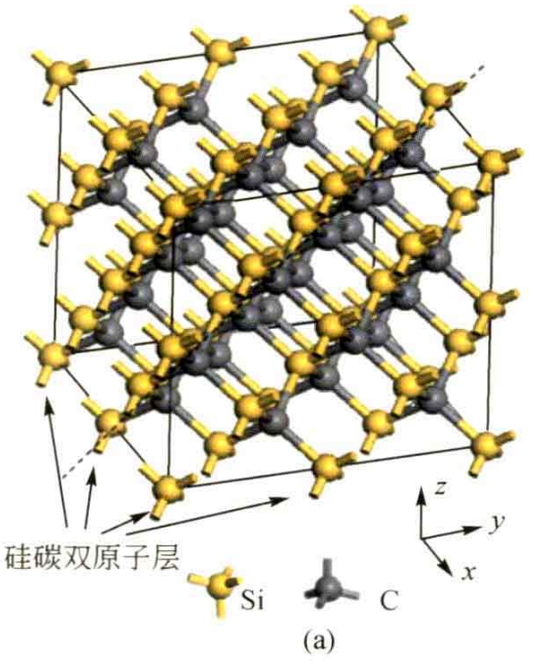


图 1-7　以硅碳双原子层(a)和以碳硅配位四面体($C\text{-}Si_4$)(b)为基本结构单元时，一个3C-SiC 多型晶胞的结构示意图

以基本结构单元描述3C-SiC 多型结构。3C-SiC 多型的结构可以硅碳双原子层作为基本结构单元加以描述。如前所述，当晶体中硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以 ABC-ABC-…的方式连接，就构成了3C-SiC 多型[图 1-5(e)]。图 1-7(a)是以硅碳双原子层作为基本结构单元时 3C-SiC 多型中一个晶胞的结构示意图。3C-SiC 多型结构也可以碳硅配位四面体($C\text{-}Si_4$)为基本结构单元加以描述。图 1-7(b)给出了在一个 3C-SiC 多型晶胞中 $C\text{-}Si_4$ 排列的示意图。如图所示，在3C-SiC 多型中，硅原子作立方最紧密堆积，碳原子充填于半数的四面体孔隙之中，每个碳原子被四个硅原子包围，构成了一个 $C\text{-}Si_4$。每个 $C\text{-}Si_4$ 又通过共用顶点硅原子与最近邻的 $C\text{-}Si_4$ 相连接。在晶体中，所有 $C\text{-}Si_4$ 的结晶学方位是相同的，即 $C\text{-}Si_4$ 的三次对称轴与晶体[111]方向平行，由三个硅原子构成的 $C\text{-}Si_4$ 底面与晶体[111]方向相垂直。由于3C-SiC 多型属于立方晶系，因此，我们把碳化硅晶体中具有上述结晶学方位的碳硅配位四面体 $C\text{-}Si_4$ 称为立方对称配位四面体。在3C-SiC 多型中，所有的碳硅配位四面体都是立方对称配位四面体。

1.5　2H-SiC 多型的结构

基本结构参数。2H-SiC 多型属于六方晶系，它的结构与六方纤锌矿

型结构[xvi]相同，点群为 $6mm$，空间群为 C_{6v}^4-$P6_3mc$，晶胞参数 $a=3.076$Å，$c=5.058$Å[xvii]，$n=2$，$c/n=2.529$Å。

以基本结构单元描述2H-SiC 多型结构。2H-SiC 多型的结构可以硅碳双原子层为基本结构单元加以描述。如果硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以 AB-AB-…的方式连接，就构成了2H-SiC 多型[图 1-5(a)]。图 1-8(a)给出了以硅碳双原子层为基本结构单元时，2H-SiC 多型中沿晶体[0001]方向两个晶胞连接的示意图。2H-SiC 多型的结构也可以碳硅配位四面体作为基本结构单元加以描述。图 1-8(b)给出了2H-SiC 多型中碳硅配位四面体连接的示意图。从图可以看到，每个碳硅配位四面体通过共用顶点硅原子与最近邻的碳硅配位四面体连接。在每个碳硅配位四面体中，三个碳硅键的键长相同，相应的三个硅原子构成了这个配位四面体的底面，它与晶体[0001]方向相垂直，碳硅配位四面体的三次对称轴则与晶体[0001]方向平行，相应的硅原子称为碳硅配位四面体的顶端。由于2H-SiC 多型属于六方晶系，我们把碳化硅晶体中具有上述结晶学方位的碳硅配位四面体称为六方对称配位四面体。在2H-SiC 多型中，所有的碳硅配位四面体都是六方对称配位四面体。

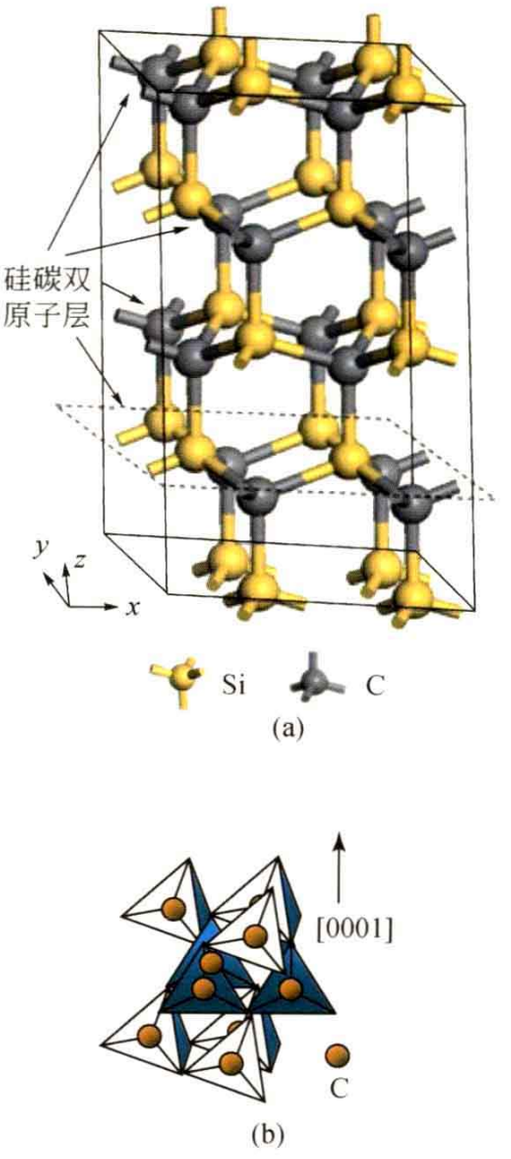


图 1-8　(a)以硅碳双原子层为基本结构单元时两个 2H-SiC 多型晶胞沿[0001]方向连接示意图；(b)2H-SiC 多型中碳硅配位四面体($C\text{-}Si_4$)的连接示意图

碳化硅晶体多型的立方闪锌矿型结构和六方纤锌矿型结构。在讨论 2H-SiC 和 3C-SiC 多型的结构时，我们提到了前者具有立方闪锌矿型结构，后者具有六方纤锌矿型结构。立方闪锌矿型结构与六方纤锌矿型结构是二元无机化合物晶体的两种重要结构形式。例如，硫化锌(ZnS)晶体有

两种多型，其中一种多型具有立方闪锌矿型结构，另一种多型具有六方纤锌矿型结构。由于在较高的温度下，具有立方闪锌矿型结构的多型才能转变为具有六方纤锌矿型结构的多型，因此，通常认为立方闪锌矿型结构是硫化锌晶体的低温相，六方纤锌矿型结构是硫化锌晶体的高温相。但是，在自然界中，具有六方纤锌矿型结构的硫化锌晶体往往形成于低温条件下[xviii]。与硫化锌晶体相似，氮化镓(GaN)晶体也有具有立方闪锌矿型结构或六方纤锌矿型结构的多型，但具有六方纤锌矿型结构的氮化镓多型更为常见，在蓝宝石[xix]衬底上制备的氮化镓单晶薄膜一般都具有六方纤锌矿型结构[xx]。氧化锌(ZnO)晶体也是一种重要的二元无机化合物晶体，主要以六方纤锌矿型结构多型的形式出现。无论是人工制备的氧化锌晶体或氧化锌晶粒[xxi]，还是在异质衬底上制备的氧化锌薄膜[xxii]，它们一般都具有六方纤锌矿型结构，具有立方闪锌矿型结构的多型很少见。

在一些场合，人们把数目繁多的碳化硅晶体多型分为立方闪锌矿型多型和非立方闪锌矿型多型两大类，前者用 β-SiC 表示，后者用 α-SiC 表示。其实在 β-SiC 中，仅有 3C-SiC 一种多型。从结晶学角度看，无论是具有立方闪锌矿型结构的、还是具有六方纤锌矿型结构的二元无机化合物晶体，它们的结构都能以由两种原子构成的配位四面体作为基本结构单元加以描述，区别在于，在具有立方闪锌矿型结构的晶体中，所有的配位四面体恒有一个方位，在具有六方纤锌矿型结构的晶体中，第 $2k$(k=1，2，3，…)层的配位四面体相对于 $2k$+1(k=0，1，2，…)层的配位四面体绕晶体三次对称轴旋转 60°，并沿 $2k$+1 层的配位四面体中心原子与底面上的一个另一种原子形成的化学键在底面投影方向作一位移。

1.6 4H-SiC 多型的结构

基本结构参数。4H-SiC 多型属六方晶系，其点群和空间群与 2H-SiC 多型相同，分别为 $6mm$ 和 C_{6v}^4-$P6_3mc$，晶胞参数 a=3.08129Å，c=10.08480Å[xxiii]，n=4，c/n=2.52120Å。

以基本结构单元描述 4H-SiC 多型的结构。4H-SiC 多型是由硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以 ABCB-ABCB-…方式连接而形成的[图

1-5(b)]。图 1-9(a)给出了以硅碳双原子层为基本结构单元时，一个 4H-SiC 多型晶胞的结构示意图。4H-SiC 多型的结构也可以碳硅配位四面体作为基本结构单元加以描述。图 1-9(b)给出了在一个 4H-SiC 多型的晶胞中，碳硅配位四面体的连接示意图。从图可以看到，填充为紫色的碳硅配位四面体的结晶学方位与所定义的立方对称配位四面体一致，这些四面体对应于标注为 B 的两个硅碳双原子层；填充为蓝色的碳硅配位四面体的结晶学方位与所定义的六方对称配位四面体一致，这些四面体对应于标注为 A 或 C 的硅碳双原子层。在图 1-5(b)中，与立方对称配位四面体相对应的硅碳双原子层被填充了淡红色，与六方对称配位四面体对应的硅碳双原子层被填充了黑色。从图 1-9 还可以看到，每一个 4H-SiC 多型晶胞含有七个立方对称配位四面体和七个六方对称配位四面体。由此可知，虽然 4H-SiC 多型与 2H-SiC 多型同属六方晶系，但 4H-SiC 多型中的碳硅配位四面体并不都是六方对称配位四面体，而是 50% 是六方对称配位四面体，另 50% 则是立方对称配位四面体。

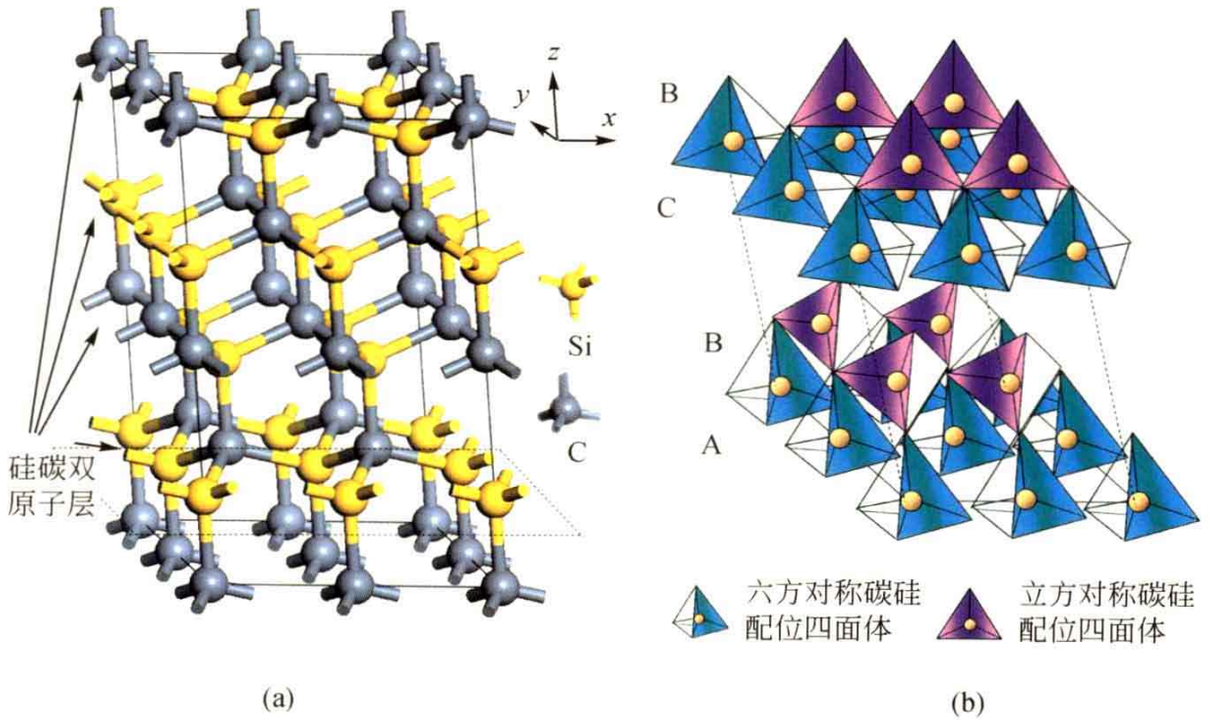


图 1-9　以硅碳双原子层为基本结构单元时(a)和以碳硅配位四面体(C-Si_4)为基本结构单元时(b)一个 4H-SiC 多型晶胞的结构示意图

1.7 6H-SiC 多型的结构

基本结构参数。6H-SiC 多型也属于六方晶系，与 2H-SiC 多型和 4H-SiC 多型相同，它的点群为 $6mm$，空间群为 C_{6v}^4-$P6_3mc$，晶胞参数 $a=3.08129$Å，$c=15.11976$Å[xxiv]，$n=6$，$c/n=2.51996$Å。

以基本结构单元描述 6H-SiC 多型的结构。如图 1-5(c)所示，以硅碳双原子层为基本结构单元，如果硅碳双原子层在晶体[0001]方向上，以 ABCACB-ABCACB-…形式连接，就构成了 6H-SiC 多型。图 1-10(a)给出了以硅碳双原子层为基本结构单元时一个 6H-SiC 多型晶胞的结构示意图。图 1-10(b)给出了以碳硅配位四面体为基本结构单元时一个6H-SiC多型晶胞的结构示意图，图中被填充了蓝色的碳硅配位四面体的结晶方位与所定义的六方对称配位四面体一致，它们对应于标注为 A 的两个硅碳双原子层；被填充了紫色的碳硅配位四面体的结晶方位与所定义的立方对称配位四面体一致，它们对应于标注为 B 和 C 的四个硅碳双原子层。与4H-SiC 多型相同，虽然6H-SiC 多型也属六方晶系，但是其所含的碳硅

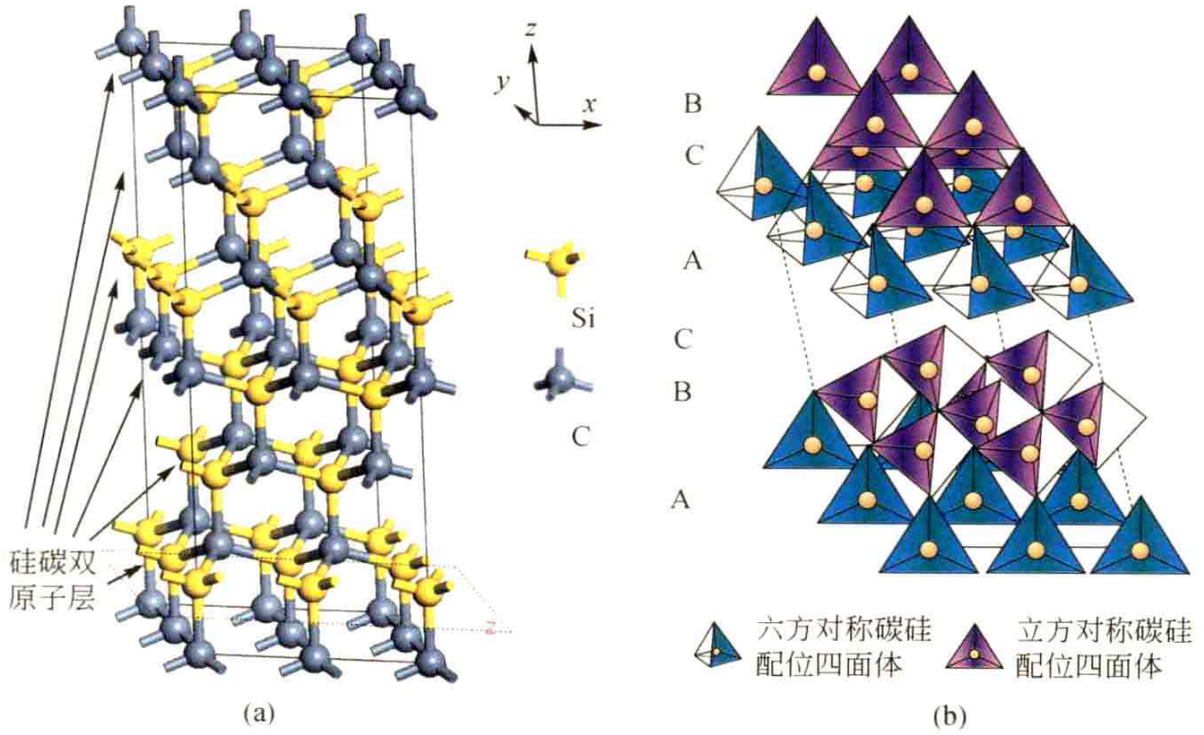


图 1-10 以硅碳双原子层为基本结构单元时(a)和以碳硅配位四面体($C\text{-}Si_4$)为基本结构单元时(b)一个 6H-SiC 多型晶胞的结构示意图

配位四面体并不都是六方对称配位四面体。在一个 6H-SiC 多型晶胞中，立方对称配位四面体与六方对称配位四面体的数量之比为 2:1，也就是说，在 6H-SiC 多型中，2/3 的硅碳配位四面体属于立方对称配位四面体，1/3 的硅碳配位四面体属于六方对称配位四面体。

1.8 15R-SiC 多型的结构

基本结构参数。15R-SiC 多型属三方晶系，点群为 $3m$，空间群为 C_{3v}^5-$R3m$，晶胞参数 $a=3.08043$Å，$c=37.8014$Å[xxv]，$n=15$，$c/n=2.5201$Å。

以基本结构单元描述 15R-SiC 多型的结构。以硅碳双原子层为基本结构单元，当硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以 ABCACBCABACABCB-ABCACBCABACABCB-…的方式连接，就构成了 15R-SiC 多型[图1-5(d)]。图 1-11 给出了以硅碳双原子层为结构单元时，一个 15R-SiC 多型晶胞的结构示意图。同样地，15R-SiC 多型的结构也可以碳硅配位四面体作为基本结构单元进行描述。在图 1-11 中，从图中最下一层的硅碳双原子层作为第一层向上计数，与第 2、3、5、7、8、10、12、13、15 层硅碳双原子层相对应的碳硅配位四面体属于立方对称配位四面体；与第 1、4、6、9、11、14 层硅碳双原子层相对应的碳硅配位四面体属于六方对称配位四面体。在 15R-SiC 多型中，立方配位四面体与六方配位四面体的数量之比为 3:2，即有 60% 的碳硅配位四面体属于立方对称配位四面体，另 40% 的碳硅配位四面体则属于六方对称配位四面体。

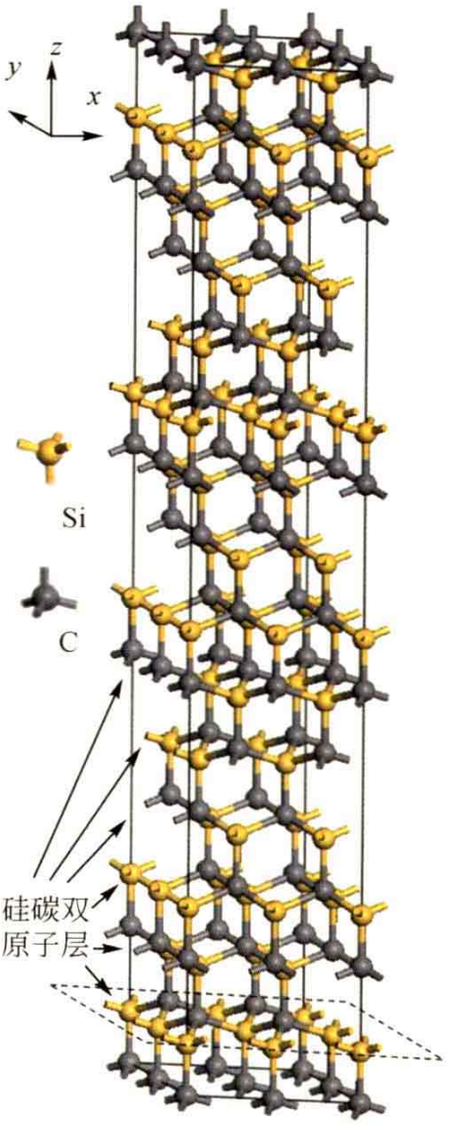


图 1-11　以硅碳双原子层为基本结构单元时，一个 15R-SiC 多型晶胞的结构示意图

1.9 碳化硅晶体多型结构参数的变化

在2H-SiC、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC和15R-SiC五种多型中，3C-SiC多型具有完全的立方闪锌矿型结构，2H-SiC多型具有完全的六方纤锌矿型结构，它们是碳化硅晶体多型结构的两个极端情况，其他多型的结构则是立方闪锌矿型结构与六方纤锌矿型结构的成比例混合。这五种多型是碳化硅晶体的多型个体，其他的多型都可由它们衍生而成，相应的结构同样是立方闪锌矿型结构与六方纤锌矿型结构的成比例混合。

设在某种碳化硅晶体多型个体或多型变体中，六方对称配位四面体数占全部碳硅配位四面体数的百分比用HTC(hexagonal tetrahedron concentration)表示，则立方对称配位四面体数所占的百分比为(100%-HTC)。HTC是一个表示碳化硅晶体多型结构变化的参数。例如，3C-SiC多型的HTC值为0，表示在这种多型中，所有的碳硅配位四面体都属于立方对称配位四面体；2H-SiC多型的HTC值为100%，表示在这种多型中，所有的碳硅配位四面体都属于六方对称配位四面体；碳化硅晶体其他多型的HTC值为0~100%。例如，4H-SiC多型的HTC值为50%；6H-SiC多型的HTC值为33%；15R-SiC多型的HTC值为40%。

除HTC值外，晶胞参数a值和硅碳双原子层沿[0001]方向的层间距值c/n也是表示碳化硅晶体多型结构变化的参数。HTC、a和c/n这三个参数之间存在着相关性。图1-12给出了碳化硅晶体各种多型的HTC值与其a、c/n值之间的关系。图中红色的直线是a数值点的线型拟合线[xxvi]，黑色的直线是c/n数值点的线型拟合线[xxvii]，它们反映了a值和c/n值随HTC值的变化趋势。从图可以看到，随着HTC值的增大，a值趋于减小，而c/n值则趋于增大。如果我们知道某种碳化硅晶体多型的a值或c/n值，则可从图1-12大致估计其HTC值。例如，21R-SiC多型的a值为3.08111Å，从图1-12可得到其HTC值约为78.8%；它的c/n值为2.51921Å，从图1-12可得到其HTC值约为64.7%。虽然得到的HTC值并不一致，但我们可以知道在这种多型中，有65%~79%的碳硅配位四面体属于六方配位四面体。又如，27R-SiC多型的a值为3.08028Å，从图1-12可得到其HTC值约为78.8%；它的c/n值为2.52035Å，可得到其HTC值约为64.82%。这样，在27R-SiC多型中，六方配位四面体占全

部碳硅配位四面体(C-SiC_4)的比例为65%~79%。

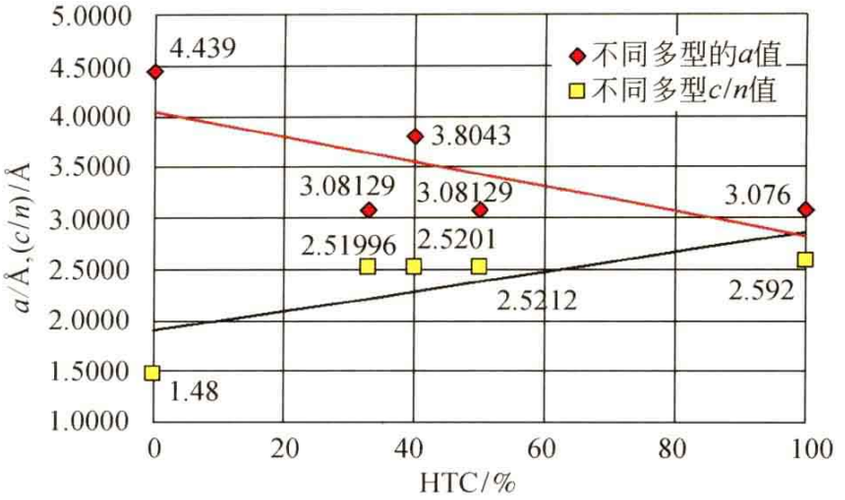


图1-12 碳化硅晶体各种多型的HTC值与晶胞参数a值、沿晶体[0001]方向硅碳双原子层平均层间距c/n值之间的关系

1.10 碳化硅晶体多型结构鉴别概述

多型结构鉴别在碳化硅晶体生长研究中的重要性。计算结果显示，固态碳化硅的化学计量熔解只可能发生在1×10^5 atm(为1.01325×10^{10} Pa)以上压强、3200℃以上温度的条件下。目前，晶体生长实验室及工厂所拥有的技术手段，还无法实现这样极端的条件，这就决定了碳化硅晶体不可能用熔体生长技术[xxviii]进行生长。由于固态的碳和固态的硅在低于2000℃的温度下发生升华，目前，碳化硅晶体主要采用物理气相输运法(PVT法)进行生长，它的基本过程是：在一定的温度与压强下，作为生长原料的固态碳化硅粉体发生非化学计量比的分解升华，生成气相组分Si_mC_n，由于石墨坩埚反应腔轴向存在着温度梯度，气相组分Si_mC_n从温度相对高的生长原料区向温度相对低的晶体区迁移，在晶体/气相界面(即生长界面)上沉积与结晶，晶体生长是通过生长界面不断向生长原料区推移来实现的。在1.3节中，我们提到，碳化硅晶体多型个体有着良好的结晶学相容性和相近的形成自由能，这使得它们容易发生共生。在PVT法碳化硅晶体的生长中，常常出现这样的情况：在一定的条件下，尽管我们希望生长出具有某种多型结构的碳化硅晶体，但得到的却是另一种碳化硅晶体的多型，或者在所得到的晶体中，存在两种及以上的多型结构。因此，在碳化硅晶体生长研究中，对得到的碳化硅晶体的多型结构作出准确及时的鉴别显得尤其重要，目的就是通过对生长条件的及时调整与

精确控制，有效抑制生长过程中多型共生的发生。

碳化硅晶体多型结构鉴别的技术途径。对碳化硅晶体的多型结构进行鉴别的主要技术途径有两个。一是采用某种物理方法直接获取样品的结构信息，通过对所得信息进行处理与分析，得出关于样品多型结构的结论。二是根据不同碳化硅晶体多型在物理特性上的差别，采用某种物理方法，对样品的某一特征物理性质进行表征，进而得到关于样品多型结构的结论。目前，属于第一种途径的技术手段主要有 X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）法[xxix]和高分辨率透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscope，HRTEM）法[xxx]；属于第二种途径的技术手段主要有吸收光谱（optical absorption spectrum，OAS）法[xxxi]和拉曼光谱（Raman spectrum，RS）法[xxxii]。在以下各节中，我们将分别对这四种技术手段在碳化硅晶体多型结构鉴别中的应用作较详细的介绍。

1.11 X 射线衍射法鉴别碳化硅晶体多型结构

X 射线衍射的基本原理。X 射线射入晶体后，产生周期性变化的电磁波，使得晶格上原子中的电子与原子核随之发生周期性振动。忽略原子核的振动，振动着的电子就成为一个发射新电磁波的波源。它以球面波的形式向四周发射频率相同的电磁波，结果是部分 X 射线改变了方向，这个现象称为散射。所有电子的散射波都可近似看成是以晶格上的原子为中心发出的。由于晶体中的原子呈周期性排列，它们发射出的散射波必然相互干涉，相互叠加，使得在某些方向上的散射波得到加强，这个现象称为衍射。这样，当一束 X 射线照射到晶体时，通过一定的技术手段可以得到相应的衍射花样。衍射花样与晶体结构之间有着内在的联系：衍射线的方向由晶胞的形状与大小决定，衍射线的强度由晶胞中原子的位置和种类决定。通过对衍射花样的分析，就可得到相应晶体的结构信息，这就是 X 射线衍射法的基本原理。

设 $\vec{S}_0$ 为入射晶体 X 射线的单位矢量，$\vec{S}$ 为衍射线的单位矢量，X 射线是单色的，当 X 射线入射到晶体时，衍射加强的条件为

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = \mu\lambda \tag{1-1}$$

式中，$\vec{R}_l$是晶格中任一格点的位置矢量，即晶格点阵的位矢；λ 为入射 X 射线的波长；μ 是整数。把上式用 X 射线的波矢$\vec{k}$表示，有

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi\mu \tag{1-2}$$

式中，$(\vec{k}-\vec{k}_0)$是倒易点阵[xxxiii]的位矢，

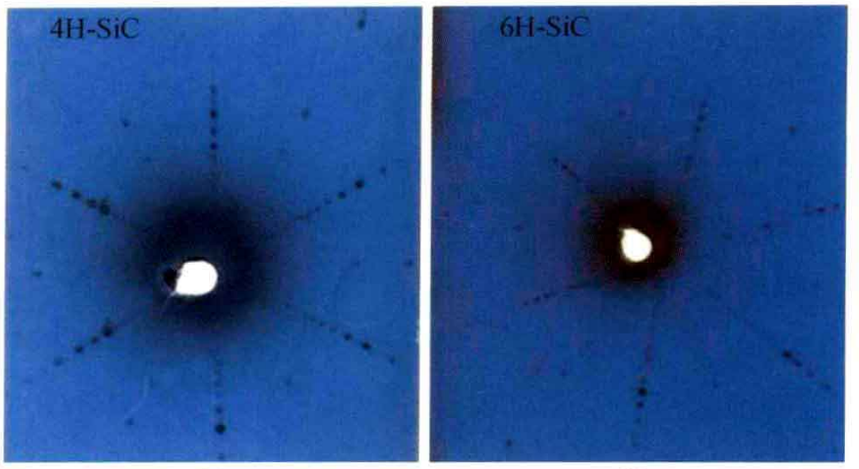
$$\vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{k}_h \tag{1-3}$$

式(1-3)的物理意义是：当衍射波矢与入射波矢相差一个或几个倒易点阵位矢($\vec{k}_h$)时，就满足衍射加强条件。式中，n 是衍射级数，当晶体某个晶面的晶面指数以($h_1h_2h_3$)表示时，($nh_1nh_2nh_3$)就是衍射面指数。式(1-3)也可用几何作图的方式予以表述：当 X 射线入射到晶体时，沿 X 射线入射方向通过倒易点阵的原点 O 画一直线，并在此直线上找一点为圆心 S，以 $2\pi/\lambda$ 为半径画一个圆，使其与 O 点相交，当倒易点阵中的点 P 与圆周相遇时，圆心 S 和 P 点的连线方向，即为衍射方向。

传统的 X 射线衍射法有劳埃(Laue)法[xxxiv]和粉末衍射法。

劳埃法。劳埃法使用完整的晶片作为被测样品。如果所用的 X 射线是连续谱，即多色 X 射线，可通过改变 X 射线的波长，找到满足衍射方程的点阵平面，直接得到被测样品的衍射花样。但要获得多色 X 射线，需要不同的激发源及相应的激发装置。如果所用的 X 射线是单色的，则可通过改变 X 射线的入射角，即转动被测样品，找到满足衍射方程的点阵平面，得到相应的衍射花样[xxxv]。图 1-13(a)和图 1-13(b)是 PVT 法生长的 4H-SiC 多型和 6H-SiC 多型样品的 X 射线劳埃衍射照片。被测样片尺寸为 10mm×10mm×0.2mm，两个通光面都进行了研磨抛光处理。从图可以看到，两个样片的衍射斑点都呈六次对称分布，这表明在 4H-SiC 多型结构和 6H-SiC 多型结构中都存在一个六次对称轴，当它与 X 射线入射方向(即垂直于纸平面的方向)平行时，与这六次对称轴相联系的倒易点阵中的点(它表示晶格空间中的一族晶面)对应的衍射斑点也就绕此轴作六次对称分布。但是，劳埃衍射照片无法给出关于这两个样品结构差异的信息。在图 1-13 中，通过劳埃法检测，我们只能确定这两个样品同属六方晶系，但无法辨别何者是 4H-SiC 多型，何者是 6H-SiC 多型。

粉末衍射法。采用粉末衍射法对晶体结构进行检测时，首先要从被测晶体中切取样品，然后将样品加工成粉末，并用一组 d-I 数据来表示样品的衍射花样，其中 d 是衍射晶面的面间距，它决定了衍射线的位置，I 表示衍射峰的强度。由样品加工成的粉末是由许许多多个小晶粒构成的，虽然这些小晶粒取向各异，但它们必然有满足衍射方程的点阵平面，因此，仅用少量粉末作为被测样品，也可准确地测定相应晶体的结构。由



(a) (b)

图 1-13 PVT 法生长的 4H-SiC 多型(a)和 6H-SiC 多型(b)样品的 X 射线劳埃衍射照片

于 X 射线衍射 d-I 数据的大量积累与标准化，以及现代电子技术和计算机技术发展带来的仪器操作与数据处理的智能化，X 射线粉末衍射法是目前晶体材料结构鉴别常用的技术手段。

从理论上说，在碳化硅晶体多型结构辨别中，只要将样品的 X 射线衍射谱与 JCPDS 卡片集[xxxvi]进行比对，就可得知它具有何种多型结构。表 1-1至表 1-5 给出了 3C-SiC、2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 五种碳化硅晶体多型个体的 d-I 实验值与理论计算值，其中，4H-SiC 多型的数据引自 JCPDS 卡片集，其余四种多型的数据引自 L. K. Prevel 等的研究文章[xxxvii]。表中 I/I_1 是衍射峰的相对强度，d_{obs} 和 $(I/I_1)_{obs}$ 为实验值，d_{calc} 和 $(I/I_1)_{calc}$ 为理论计算值。从表可以看到，在 2θ 值为 35°～40°时，3C-SiC 多型有一个衍射峰，2H-SiC 多型有三个衍射峰，4H-SiC 多型有三个衍射峰，6H-SiC 多型有三个衍射峰，15R-SiC 多型有五个衍射峰。在此区域，这五种多型个体的衍射峰位置十分接近。例如，3C-SiC 多型(111)面的衍射峰位于 $2\theta=35.58°$处，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 100；2H-SiC 多型(002)面的衍射峰位于 $2\theta=35.58°$处，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 50；4H-SiC多型(004)面的衍射峰位于 $2\theta=35.729°$处，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 80；6H-SiC 多型(006)面的衍射峰位于 $2\theta=35.72°$处，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 100；15R-SiC 多型(015)面的衍射峰位于 $2\theta=35.73°$处，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 80。在邻近 $2\theta=60°$的位置，这五种多型个体都有衍射峰出现，3C-SiC 多型的衍射晶面是(220)面，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 35；2H-SiC 多型的衍射晶面是(110)面，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 23；4H-SiC 多型的衍射晶面是(110)面，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 45；6H-SiC 多

型的衍射晶面是(108)面，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 35；15R-SiC 多型的衍射晶面是(110)面，$(I/I_1)_{obs}\times100$ 为 100。由于在几乎相同的位置都出现相对强度较高的衍射峰，因此在实践中，我们也难以通过 X 射线粉末衍射法准确地确定样品具有何种多型结构。

表 1-1　3C-SiC 多型不同晶面的 X 射线衍射 *d-I* 值

hkl	d_{obs}/Å	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{calc}/Å	$2\theta_{calc}$ (°)	$(I/I_1)_{obs}$ ×100	$(I/I_1)_{calc}$ ×100
111	2.52	35.598	2.517	35.641	100	100
200	2.18	41.385	2.18	41.385	20	19
220	1.541	59.983	1.5412	59.974	35	43
311	1.314	71.779	1.3144	71.754	25	27
222	1.2583	75.494	1.2584	71.487	5	4
400	1.0893	90.007	1.0898	89.955	5	4
331	0.9999	100.776	1.0001	100.748	10	7

表 1-2　2H-SiC 多型不同晶面的 X 射线衍射 *d-I* 值

hkl	d_{obs}/Å	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{calc}/Å	$2\theta_{calc}$ (°)	$(I/I_1)_{obs}$ ×100	$(I/I_1)_{calc}$ ×100
100	2.67	33.537	2.668	33.562	75	79
002	2.52	35.598	2.516	35.656	50	51
101	2.36	38.101	2.357	38.151	100	100
102	1.83	49.787	1.830	49.787	25	24
110	1.54	60.026	1.541	59.983	23	37
103	1.43	65.186	1.420	65.703	50	34
200	1.33	70.785	1.334	70.541	10	5
112	1.31	72.033	1.314	71.779	10	24
201	1.29	73.330	1.290	73.330	20	11
004	1.26	75.374	1.258	75.515	2	2
202	1.18	81.506	1.179	81.589	10	4

表 1-3　4H-SiC 多型不同晶面的 X 射线衍射 *d-I* 值

hkl	d_{obs}/Å	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{calc}/Å	$2\theta_{obs}$ (0°)	$(I/I_1)_{obs}\times100$	$(I/I_1)_{calc}\times100$
101	2.570	34.882	–	–	100	–
004	2.510	35.744	–	–	80	–
102	2.349	38.286	–	–	90	–
110	1.535	60.242	–	–	45	–
106	1.416	65.912	–	–	40	–
114	1.309	72.096	–	–	35	–

注：迄今没有 d 和(I/I_1)的理论计算值

表 1-4　6H-SiC 多型不同晶面的 X 射线衍射 *d-I* 值

hkl	d_{obs}/Å	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{calc}/Å	$2\theta_{calc}$ (°)	$(I/I_1)_{obs}\times100$	$(I/I_1)_{calc}\times100$
101	2.621	34.183	2.628	34.089	40	54
006	2.511	35.729	2.520	35.598	100	67
102	–	–	2.517	35.641	–	100
103	2.352	38.235	2.359	38.117	20	63
104	2.174	41.504	2.180	41.385	10	27
105	–	–	2.001	45.282	–	11
107	–	–	1.679	54.617	–	18
108	1.537	60.155	1.5423	59.927	35	48
110	–	–	1.5409	59.987	–	96
109	1.418	65.808	1.4216	65.620	15	47
201	–	–	1.3292	70.834	–	10
1010	–	–	1.3154	71.691	–	21
116	1.311	71.969	1.3145	71.748	40	84
202	–	–	1.3141	71.773	–	21
203	1.286	73.595	1.2900	73.330	15	17
0012	–	–	1.2599	75.381	–	6
204	1.256	75.656	1.2583	75.494	7	9
1011	–	–	1.2219	78.161	–	4
205	–	–	1.2208	78.245	–	4
207	–	–	1.1352	85.462	–	7
208	1.087	90.250	1.0901	89.923	15	21
1013	–	–	1.0661	92.529	–	3
209	1.042	95.335	1.0449	94.987	7	24
211	–	–	1.0065	99.872	–	12
1014	1.004	100.212	1.0010	100.623	15	13
2010	–	–	1.0004	100.706	–	13
212	–	–	0.9999	100.776	–	25

表 1-5　15R-SiC 多型不同晶面的 X 射线衍射 *d-I* 值

hkl	d_{obs}/Å	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{calc}/Å	$2\theta_{calc}$ (°)	$(I/I_1)_{obs}\times100$	$(I/I_1)_{calc}\times100$
101, 012	2.66	33.666	2.660, 2.640	33.666, 33.929	40	34
104	2.58	34.743	2.566	34.939	80	71
015	2.51	35.744	2.518, 2.515	35.627, 35.671	80	100
107	2.40	37.442	2.391	37.588	70	49
018	2.32	38.784	2.322	38.749	60	34
1010	2.19	41.187	2.178	41.424	10	7
0111	2.11	42.824	2.106	42.909	30	11
1013	1.97	46.035	1.965	46.159	10	4
0117	1.70	53.888	1.708	53.615	20	4
1019	1.59	57.955	1.594	57.796	60	11
0120, 110	1.54	60.026	1.541, 1.540	59.983, 60.026	100	40
1022	1.444	64.478	1.444	64.478	60	11
0123	1.398	66.871	1.398	66.871	40	8
024, 1025	1.320	71.403	1.320, 1.315	71.403, 71.716	20	23
1115, 205	1.311	71.969	1.314, 1.313	71.779, 71.842	90	–
027	1.297	72.870	1.294	73.066	20	3
208, 0126	1.281	73.930	1.283, 1.276	73.796, 74.268	20	3
0030, 0210	1.257	75.586	1.259, 1.257	75.445, 75.586	20	2
2017	1.143	84.742	1.143	84.742	10	–
1031, 0219	1.106	88.290	1.108, 1.107	88.089, 88.189	30	1

图 1-14 给出了实测的 PVT 法生长 4H-SiC 和 6H-SiC 多型样品的 X 射线粉末衍射谱。从图可以看到，对于4H-SiC 多型样品，相对强度列前三位的衍射峰位置分别位于 2θ = 35.882°、100.67°和 59.71°处，但在表 1-3 中，相对强度列前三位的衍射峰分别位于 2θ = 34.869°、38.286° 和 35.744° 处。对于 6H-SiC 多型样品，相对强度列前三位的衍射线分别位于 2θ = 35.68°、120.03°和 71.89°处，而在表 1-4 中，相对强度列前三位的衍射峰分别位于 2θ = 35.729°、34.183°和 71.969°、60.155°处，其中位于 2θ = 34.183°和 71.969°处的两个衍射峰相对强度相等。实测数据与标准数据

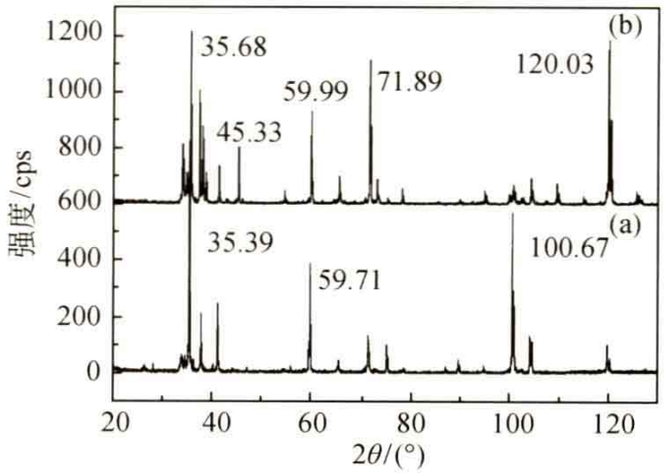


图 1-14　PVT 法生长 4H-SiC 多型(a)和 6H-SiC 多型(b)样品的 X 射线粉末衍射谱

有差异的原因，可能是样品中存在着某些杂质，也可能是样品中存在着两种及以上的多型。为了提高 X 射线粉末衍射法在碳化硅晶体多型结构鉴别中的准确性，可以在结构信息丰富的 2θ 为 35°~40°的区间内，对样品进行精细谱检测；也可尽可能减小样品颗粒的粒度。但是，碳化硅晶体的莫氏硬度达到 9 以上，把它加工成粒度为数十至数百纳米的颗粒，并使粒度分布处在较窄的范围内，是件十分艰难甚至无法实现的事情。此外，在 X 射线粉末衍射法检测中，样品的制备将对晶片造成不可修复的破坏，这也限制了它在碳化硅晶体生长研究中的应用。

高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线法。高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线法是将探测器固定在被测晶面衍射角 2θ 处，转动样品，改变入射角 θ，使之在半衍射角 θ 附近摆动，从而获得衍射峰细致特征。在这种测试模式下，有一定发散的入射 X 射线束中的每一条入射线都有机会以严格满足布拉格定律的条件参与衍射，相当于检测是在入射束严格平行的条件下进行的。在样品旋转时，对应的倒易空间的选择反射区随之转动，增加了与反射球相交的机会，提高了产生衍射峰的概率。图 1-15 给出了这一检测方法的原理图。设摇摆曲线峰底宽为 $2/M_i$，如果被测晶片是具有单一多型结构且结晶完好的晶片，$2/M_i$ 趋于 0，摇摆曲线峰底宽越窄，它的半高宽(full width at half maximum，FWHM，指摇摆曲线中强度最大值一半处峰的宽度)也就越窄。

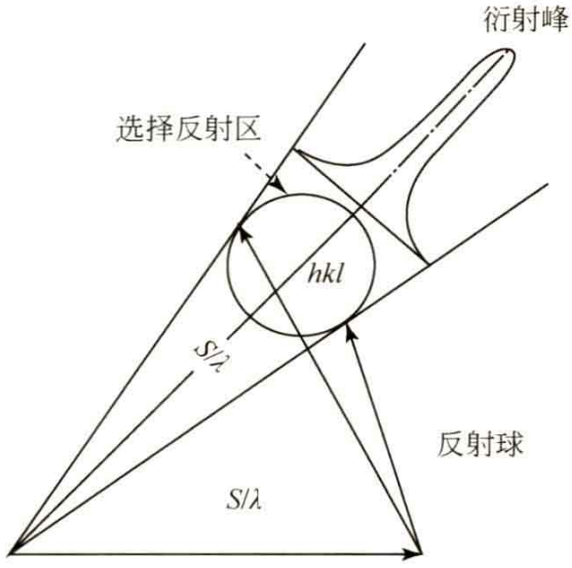


图 1-15　高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线法的原理图

使用高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线法时，不需要对被测样品进行破坏性的加工处理，对样品尺寸没有严格的限制，检测过程也不对样品构成损伤，这就极大地提高了它在碳化硅晶体生长研究中的应用。对尺度较大(如直径为 50.8mm、76.2mm 甚至更大)的完整碳化硅晶片进行检测时，为了能够更真实地反映晶片的结构信息，减少单点检测中可能出现的偶然性，一般采用多点法检测，即在同一晶片中选择若干点进行检测，通过对各点摇摆曲线半高宽值进行加权平均处理，得到被测晶片的平均

半高宽值，常用的是五点法或九点法。将被测晶片与已确切知道多晶结构且结晶完好的标准晶片的检测结果进行比较，从各检测点相应的摇摆曲线的位置、峰型、强度和半高宽值，就可定性地了解被测晶片多型结构偏离标准晶片多型结构的程度。图 1-16 给出了两块 PVT 法生长的碳化硅晶片高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线，晶片直径均为 50.8mm，晶面与晶体(0001)平行。对晶片进行了五点法检测，在图中带一直边的圆圈内，有五个分别标注为 A ~ E 的红点，表示了这五个检测点在晶片上的位置，其中任一点的摇摆曲线用与该点相同的大写字母标注。图 1-16(a)是标准

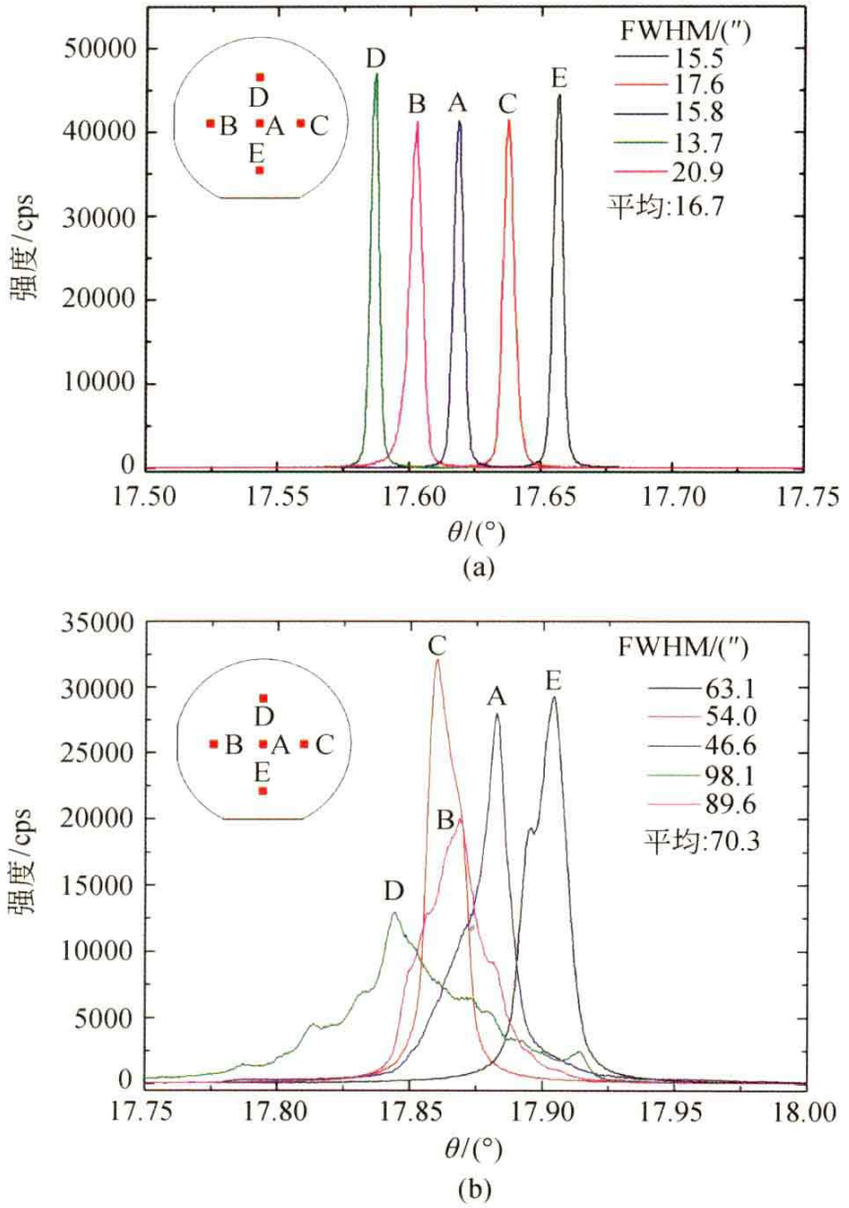


图 1-16　两块 PVT 法生长的碳化硅晶片高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线。采用五点法检测，(a)具有 6H-SiC 多型结构且结晶完好的晶片；(b)结晶质量较低的晶片，直边圆圈内标注为 A ~ E 的红点表示检测点在晶片上的位置，其中任一点的摇摆曲线用与该点相同的大写字母标注。晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行

晶片的检测结果，这是一块结晶完好的6H-SiC晶片，各检测点的摇摆曲线均是单峰，具有高斯对称的特征，五点平均半高宽值仅为16.7″[表示角度的单位，1°=60′(角分)=3600″(角秒)]。与图1-16(a)相比较，在图1-16(b)中，被测晶片各点摇摆曲线的强度减弱，不具有对称的峰型，其中曲线A、C、E均出现了次峰，曲线B、D则是大底宽的“馒头峰”，五点平均半高宽值高达70.3″，表明这块晶片存在较多的结晶缺陷，局部区域结构已严重偏离6H-SiC多型结构。

在高分辨率X射线衍射摇摆曲线法检测中，通过改变入射X射线光斑在晶片上的位置，即移动x轴和y轴，可以实现对整个晶片的实空间面扫描，通过绘制整个晶片的每一处的摇摆曲线半高宽的等高线，就可得到晶片的摇摆曲线半高宽像，从而直观地了解晶片不同区域的结构偏离目标多型结构的状况，可以用来评价结晶质量。图1-17给出了另一块PVT法生长的6H-SiC晶片的X射线衍射摇摆曲线半高宽像，晶片直径为50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。从图可以看到，该晶片边缘区域的摇摆曲线半高宽值均高于中心区域，而且分布很不均匀，表明这些区域存在大量结晶区域，已不具有单一的6H-SiC多型结构。图1-18给出了Cree公司2011年出品的PVT法生长的4H-SiC晶片的X射线衍射摇摆曲线半高宽像，其中，图1-18(a)所示晶片的直径为76.2mm，图1-18(b)所示晶片的直径为101.6mm。摇摆曲线面扫描区域的几何尺寸最大值为80mm×80mm。从图可以看到，在大部分区域内，各点摇摆曲线半高宽值均小于50″(见图中灰蓝和深蓝区域)，还有小部分区域相应的摇摆曲线半高宽值为50″~80″(见图中的亮蓝区域)，这表明晶片具有非常好的结晶均

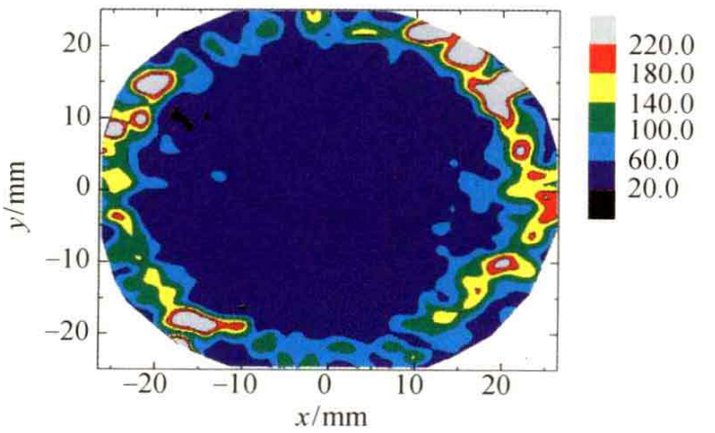


图1-17　一块PVT法生长的6H-SiC晶片的X射线衍射摇摆曲线半高宽像。晶片直径为50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行，该晶片的边缘区域存在大量结晶缺陷，不具有单一的6H-SiC多型结构

匀性和很高的结晶质量。

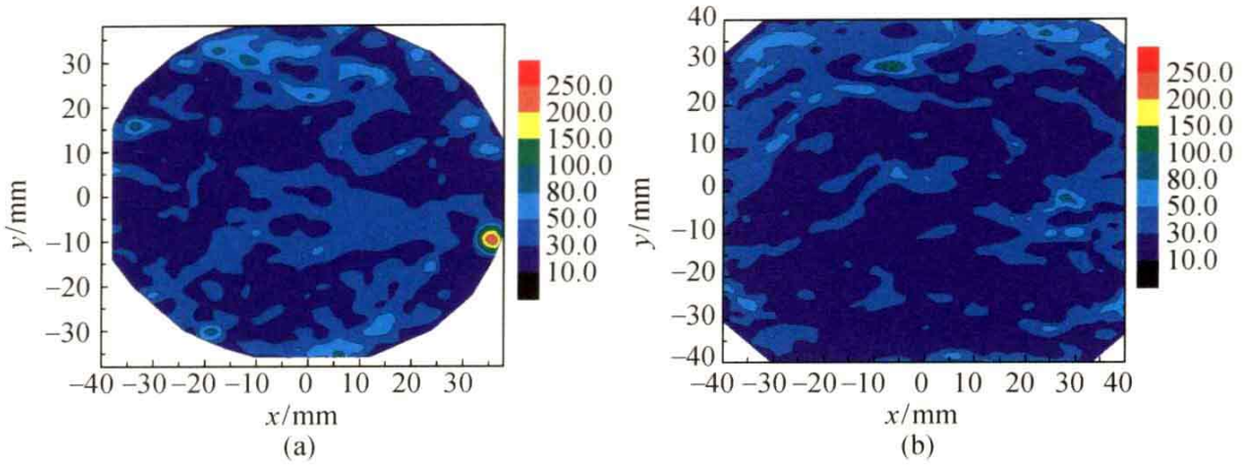


图 1-18　Cree 公司 2011 年出品的 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片的 X 射线衍射摇摆曲线半高宽像。晶体直径为 76.2mm(a)和 101.6mm(b)

相对于多点测试，X 射线衍射摇摆曲线面扫描技术检测虽然可以全面评判整个晶片的结晶质量，准确了解严重偏离目标多型结构区域的大小及在晶片上的分布，但所需要的检测时间相对较长。完成一块直径 50.8mm 晶片的检测，如设置扫描步进长度为 1.5mm，检测时间将达到数十个小时。

1.12　高分辨率透射电子显微镜法鉴别碳化硅晶体多型结构

透射电子显微技术的基本原理。透射电子显微镜是利用电子的波动性来观察固体材料内部缺陷与结构的仪器。在透射电子显微镜中，电子束通过磁透镜聚焦，经高压加速后照射到样品上，由于电子的波长极短，电子与物质相互作用时遵从衍射方程产生衍射现象，这使得透射电子显微镜不但具有像分辨率高的特性，还具有结构分析功能。如果样品足够薄，许多入射电子能够直接穿过样品的某些区域，并不与样品发生相互作用，这部分电子称为透射电子，其余的电子则与样品发生相互作用而散射。电子与样品之间的相互作用又可分为弹性散射(elastic scattering)和非弹性散射(inelastic scattering)两类。前者指被散射电子的运动方向发生了改变，但速度与能量没有发生变化；后者指被散射电子除运动方向发生改变外，速度与能量也发生了变化。透射电子显微镜电镜的明场像和暗场像是利用透射电子束和非弹性散射电子成像的。

在透射电子显微技术中，高分辨率成像是利用多电子束的相互干涉产生的相位差而形成衬度的。入射电子束在穿透足够薄的结晶态样品时，与样品中的原子发生相互作用，形成多个衍射电子束。这些衍射电子束含有原子排列的信息，因此，其相位衬度可用来直接观察固体中的原子。透射电子束和一个衍射电子束共同成像，就形成了所谓的晶格条纹像，它所包含的信息有晶格间距，以及有条纹像的区域中原子在一定晶格中的排列。晶格条纹像也可由透射电子束和正负衍射电子束共同作用而产生，此时，晶格条纹的周期缩小了一半，每一周期内的强度也发生了改变，晶格条纹像含有更多的结构信息。高分辨率晶格结构像是二维的多束晶格条纹像，最简单的高分辨率晶格结构像至少有五束电子波参与成像。参与成像的电子波越多，图像所含结构信息量就越大。图 1-19 是一幅堪称经典的掺氮 4H-SiC 多型样品的高分辨率透射电子显微镜照片。在图中，不但晶格条纹、而且各个像点都清晰可辨，以至于可判断样品中存在[22622]形式的堆垛层错。

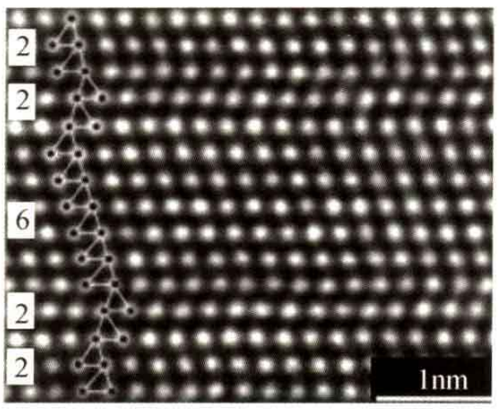


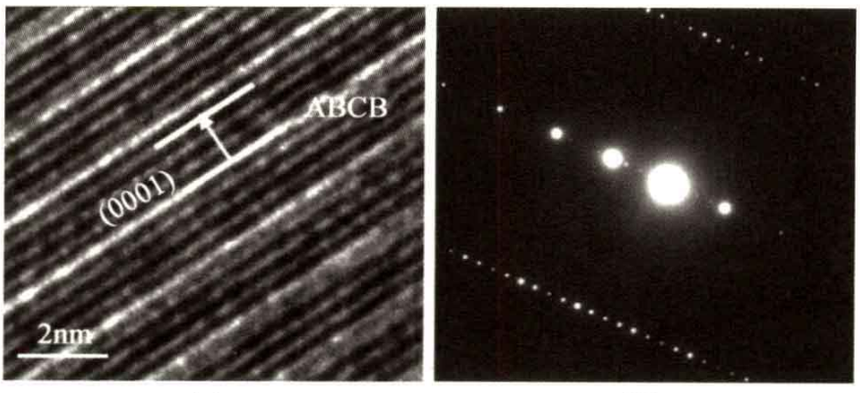
图 1-19　一块半绝缘掺氮 4H-SiC 样品中堆垛层错的高分辨率透射电子显微镜照片。在图中，晶格条纹和像点清晰可辨

引自：Applied Physics Letters，2002，80：2112

当一束波长为 λ 的电子束入射到晶面间距为 d 的晶体样品上时，在满足衍射方程的特定角度 2θ 处产生衍射波，从而在透射电子显微镜的后焦面上汇聚成一点，形成衍射点。将在后焦面上形成的规则的衍射点显现出来，就得到了电子衍射花样。衍射波继续向前运动，在底片和荧光屏上形成放大了的电子显微像。通常将生成电子衍射花样的后焦面上的空间称为倒易空间，将样品位置和成像位置称为实空间。从样品到后焦面的电子衍射是从实空间到倒易空间的变化。在实际检测中，通过调节电磁透镜的焦距，就可分别得到样品的电子显微像(实空间信息)和电子衍射花样(倒易空间信息)。在得到样品某一区域的电子显微像之后，插入选区光栅并调节电磁透镜焦距，以获得所选区域的电子衍射花样，就是所谓的选区电子衍射(selection area electron diffraction，SAED)方法。将电子显微像和电子衍射像结合起来使用，可以获得样品细微区域更细致的结构信息。选区电子衍射的最小视

场一般直径为0.1μm左右[xxxviii]。

4H-SiC多型的高分辨透射电子显微像和选区电子衍射像。图1-20(a)给出了一块PVT法生长的4H-SiC样品(11–20)面的高分辨率透射电子显微照片。在图中，一个晶格条纹对应于样品的一个硅碳双原子层，所有晶格条纹的法线都与晶体[0001]方向平行。从衬度变化看，每四个晶格条纹为一个周期，从亮到暗作周期性排列。经计算，周期的间距为10.2Å。图1-20(b)给出了同一块样品(11–20)面的选区电子衍射像。在图中，同组晶面产生的不同衍射电子束，在后焦面上形成了一列衍射点；不同晶面产生的衍射电子束，在后焦面上形成了二维的衍射花样。从图1-20(b)可以看到，衍射点成列排列，每隔三个衍射点，出现一个亮度相对更高的衍射点，即衍射点也呈周期性排列，每个周期有四个衍射点，它们分别对应于四个晶面。如前所述，在4H-SiC多型中，硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以ABCB-ABCB-…方式连接，每个晶胞在此方向上含有四个硅碳双原子层，这与图1-19所示的样品在沿晶体[0001]方向上显现的晶格条纹像与电子衍射花样的特征是一致的。4H-SiC多型的晶胞参数c理论值为10.08480Å，与图1-20(a)中每四个晶格条纹的间距值是一致的。根据这样的事实，我们就可确定被测样品具有4H-SiC多型结构。需要说明的是，与图1-19相比较，图1-20(a)中每个晶格条纹的点分辨率不是很高，这与样品的制备质量以及它含有一定的结晶缺陷有关。

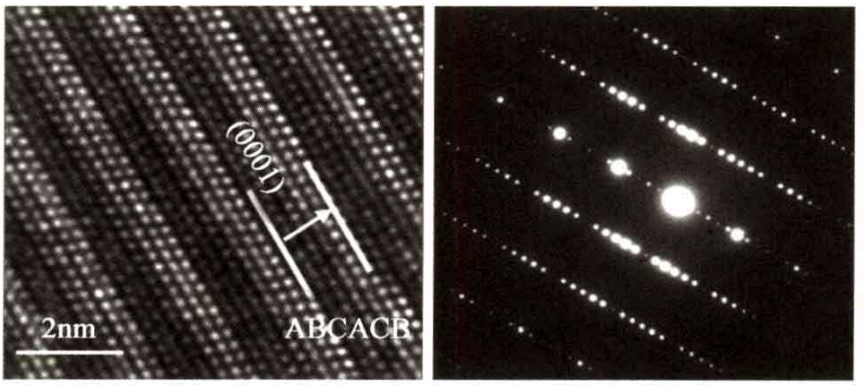


(a)　　(b)

图1-20　一块PVT法生长的4H-SiC样品(11–20)面的高分辨率透射电子显微照片(a)和选区电子衍射像(b)

6H-SiC多型的高分辨透射电子显微像和选区电子衍射像。图1-21(a)和(b)分别是一块PVT法生长的6H-SiC样品(11–20)面的高分辨透射电子显微照片和选区电子衍射像。与图1-20(a)相比较，图1-21(a)中显

示的晶格条纹的点分辨率更高，可清晰地辨别出各个像点。同样地，每个晶格条纹对应于样品中一个硅碳双原子层，所有晶格条纹的法线都与晶体[0001]方向平行。从衬度变化看，晶格条纹以六个为一个周期进行排列，每个周期的间距为 14.8Å。在样品的选区电子衍射像中[图 1-21(b)]，与样品(0001)面相对应的衍射点也呈周期性排列，每个周期有六个衍射点。在 6H-SiC 多型中，硅碳双原子层沿晶体[0001]方向以 ABCACB-ABCACB-…的方式连接，每个晶胞在此方向上含有六个硅碳双原子层，这与图 1-21 所示的样品在沿晶体[0001]方向上显现的晶格条纹像与电子衍射花样的特征是一致的。6H-SiC 多型的晶胞参数 c 理论值为 15.11976Å，与图 1-21(a)中每六个晶格条纹的间距值也是一致的。这样，根据图 1-21 给出的样品结构信息，我们就可确认它具有 6H-SiC 多型结构。



(a)　　(b)

图 1-21　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 样品(11–20)面的高分辨透射电子显微镜照片(a)和选区电子衍射像(b)

15R-SiC 多型的高分辨透射电子显微像。图 1-22 给出了一块 PVT 法生长的 15R-SiC 样品(11–20)面的高分辨透射电子显微镜照片。图中所显示的每个晶格条纹对应于样品中一个硅碳双原子层，所有晶格条纹的法线都与晶体[0001]方向平行。从衬度变化看，晶格条纹以每 15 个为一个周期进行排列。如图用两根直线和一个箭头标注的一个晶格条纹排列周期内，沿着晶体[0001]方向，先出现两行亮度相对较强的像点，再出现三行亮度相对较弱的像点，然后又出现两行亮度相对较强的像点……如此周而复始排列起来。在图中其他区域，像点出现了畸变现象(如图中右下方区域的一些像点)，亮度变化也有细微的变化(如图中左上方区域出现了三层相邻的亮度相对较强的像点)，晶格条纹的排列与上述的周期性

规则有差异，这与这些区域存在堆垛层错等结晶缺陷有关。经计算，每15个晶格条纹的间距为37.6Å。在15R-SiC多型中，硅碳双原子层以ABCACBCABACABCB-ABCACBCABACABCB-…的形式连接起来，每个晶胞在此方向上含有15个硅碳双原子层，这与图1-22所示的样品在沿晶体[0001]方向上显现的晶格条纹像的特征是一致的。15R-SiC多型的晶胞参数 c 理论值为37.8014 Å，与图中每15个晶格条纹的间距值也是一致的。由此，我们可以确认该样品具有15R-SiC多型结构。

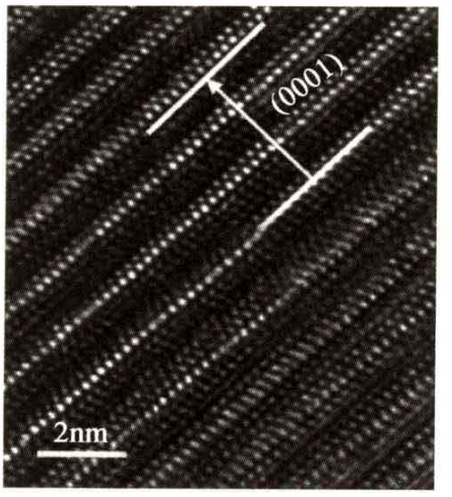


图1-22　一块PVT法生长的15R-SiC样品(11–20)面的高分辨率透射电子显微照片

总体上说，使用高分辨率透射电子显微镜法，可以获得被测碳化硅样品的晶格条纹像和选区电子衍射花样，能够直观又准确地辨别样品所具有的多型结构。在此基础上，可通过对图像中衍射点球形度等信息的分析，对样品中堆垛层错等结晶缺陷的密度及应力作出定性的判断。然而，高分辨率透射电子显微镜法的使用，不仅依赖于价格昂贵的设备，而且需要配备接受过良好训练并有长期操作经验的专业技术人员。同时，样品制备是获得有价值的检测结果的关键环节。样品制备过程包括定向、切割、研磨、抛光、套圆、减薄等工序，需要制得直径仅为3mm左右、厚度为100~200nm的样片。而碳化硅晶体的硬度很高，这导致样品加工的技术难度很大。此外，由于样品尺寸很小，为使它尽可能全面地反映被测晶片的结构信息，需要在晶片中精心选择需要切取的样品区域。上述这些因素限制了这一方法在碳化硅晶体生长研究中的应用。

1.13　吸收光谱法鉴别碳化硅晶体多型结构

晶体对不同能量入射光的响应。当一束光通过晶体时，光子与晶体中的电子、激子[xxxix]、晶格振动、杂质粒子、缺陷等发生相互作用。半导体晶体[xl]对光的吸收有以下五种主要形式：(1)本征吸收。它是晶体中电子从价带跃迁到导带所引起的吸收，伴随着可迁移的电子与空穴的产生。与基本吸收相对应的光波长范围是晶体的基本吸收区，它一般位于紫外

光与可见光区，有时也包括近红外光区。在基本吸收区的高能量端，吸收系数常有一平缓下降；而在低能量端，吸收系数常出现快速下降。基本吸收区低能量端的边界是晶体吸收光谱的一个重要特征，称为吸收边缘。吸收边缘的界限对应于电子跃迁的最小禁带宽度 E_g。(2)激子吸收。晶体价带中的电子吸收小于禁带宽度的光子能量也能离开价带，但因能量不够不能跃迁到导带成为自由电子，此时，电子与空穴仍保持着库仑力的相互作用，形成一个电中性的激子。晶体中能够产生激子的光吸收称为激子吸收，对应的吸收峰多密集于本征吸收波长阈值的红外一侧。(3)自由载流子吸收。当光的波长超出晶体的吸收边缘时，晶体对光的吸收又缓慢增大，这是由于电子在导带、或者空穴在价带中的吸收所引起的。自由载流子吸收可以扩展到整个红外波段及微波波段，吸收系数大小是晶体中电子或空穴浓度的函数。(4)晶格振动吸收。它对应于光子与晶格简谐振动模之间的相互作用。用声子来表示晶格的简谐振动模，声子吸收有多种模式，即既可吸收声子，也可发射声子。(5)杂质吸收。在晶体中，杂质粒子可以在禁带宽度中形成能级，激发的电子可以从杂质能级跃迁到导带，也可由价带跃迁至杂质能级。由于杂质能级的电离能很小，因此，只有在较低的温度下，才能观察到晶体的杂质吸收。除了上述五种形式的吸收外，晶体对入射光的吸收还有自旋波[xli]量子吸收和回旋共振[xlii]吸收等。

晶体本征吸收直接跃迁和间接跃迁的吸收系数。晶体的吸收系数 $\alpha(h\nu)$ 表示在晶体的单位长度上一个光子被吸收的概率，其中，h 为普朗克常量，ν 是入射光的频率，它与电子跃迁概率 P_{ij}、初态电子密度 n_i 和末态中空的态密度 n_f 有关，即有

$$\alpha(h\nu) = A\sum P_{ij} n_i n_f \tag{1-4}$$

在晶体中，电子从价带向导带的跃迁，必须满足一定的选择规则。如果波矢为 $\vec{k}$ 的电子吸收光子后，跃迁至波矢为 $\vec{k}'$ 的状态，那么 $\vec{k}$ 和 $\vec{k}'$ 必须满足动量守恒关系式：

$$\vec{P}_{pho} = \hbar(\vec{k}' - \vec{k}) \tag{1-5}$$

式中，$\vec{P}_{pho}$ 是光子动量；$\hbar = h/2\pi$。在晶体的本征吸收过程中，如果电子在吸收光子时发生跃迁并保持波数不变，即 $\vec{k}' = \vec{k}$，称这种跃迁为直接跃迁。在两个能带之间的直接跃迁中，如果所有的跃迁都是许可的，此时，

跃迁概率$P_{\vec{k}}$是一个常数，与光子的能量无关，每一个初态能量E_i都有一个终态能量E_f与之相对应。晶体的吸收系数为

$$\alpha(h\nu)=\begin{cases}B(h\nu-E_g)^{\frac{1}{2}}, & h\nu>E_g, \quad B=\dfrac{\pi e^2(2m_r^*)^{\frac{3}{2}}}{h^2mnc\varepsilon_0}f_{ij}\\ 0, & h\nu\leqslant E_g\end{cases} \tag{1-6}$$

式中，m是自由电子质量；n是晶体折射率；c是光速；ε_0是真空介电常数；f_{ij}是粒子相互作用的概率；m_r^*是电子-空穴对的折合质量，它由电子的有效质量m_e^*和空穴的有效质量m_h^*来表示。

如果在晶体的本征跃迁过程中，$\vec{k}'\neq\vec{k}$，电子只有在声子[xliii]的帮助下才能跃迁，称这种跃迁为间接跃迁。间接跃迁的动量守恒关系表示为

$$\vec{P}_{pho}=\hbar\vec{k}'-\hbar\vec{k}\pm\hbar\vec{q} \tag{1-7}$$

式中，$\vec{q}$为声子的波矢，±表示电子在跃迁过程中吸收或发射一个声子。在间接跃迁过程中，晶体的吸收系数$\alpha(h\nu)$及初态的态密度$N(E_i)$及终态的态密度$N(E_f)$有关，也正比于电子与声子相互作用的概率$f(N_p)$，其中N_p是能量为E_p的声子数目。

如果晶体中发生一个电子吸收一个声子的间接跃迁，此时有$h\nu>E_g-E_p$，晶体的吸收系数为

$$\alpha_a(h\nu)=A\frac{[h\nu-(E_g-E_p)]^2}{\exp\left(\dfrac{E_p}{kT}\right)-1} \tag{1-8}$$

如果晶体中发生一个电子发射一个声子的间接跃迁，此时有$h\nu>E_g+E_p$，晶体的吸收系数为

$$\alpha_e(h\nu)=A\frac{[h\nu-(E_g+E_p)]^2}{1-\exp\left(-\dfrac{E_p}{kT}\right)} \tag{1-9}$$

当发射声子时，也可以存在吸收声子的过程，此时有$\alpha(h\nu)=\alpha_a(h\nu)+\alpha_e(h\nu)$。

碳化硅晶体的间接带隙能带结构与能带跃迁。碳化硅晶体具有间接带隙能带结构[xliv,xlv]。硅原子和碳原子以化学计量比构成的碳化硅晶体称为本征碳化硅晶体。只有在本征碳化硅晶体中掺入杂质粒子[xlvi]后，它才具有半导体特性。这些杂质粒子替代了晶格格位上的硅原子或碳原子，可与碳化硅晶体的本征缺陷[xlvii]结合起来，形成一定形式的缺陷基团。掺

入杂质粒子后，本征碳化硅晶体的禁带将出现与这些粒子相关的能级。通常，把电离能 E_i<0.1eV 的能级称为浅能级，把 E_i>0.1eV 的能级称为深能级。但是，对于本征碳化硅晶体来说，几乎所有与掺入杂质粒子相关能级的电离能 E_i 都大于或等于 0.1eV。在掺入杂质粒子相关能级中，有一些能级决定了晶体的电阻率，另一些能级则不对晶体中载流子的浓度产生影响。前者也可看做是本征碳化硅晶体禁带中的浅能级。在讨论碳化硅晶体的光吸收特性时，必然会涉及这类故意掺入的杂质粒子的作用。

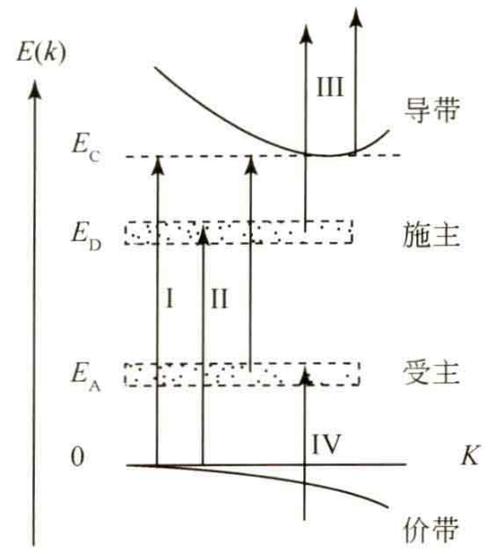


图 1-23　碳化硅晶体中四种能带跃迁形式示意图

碳化硅晶体的能带跃迁主要有四种形式(图 1-23)。图 1-23 中标注为 I 的跃迁，表示碳化硅晶体中电子自价带至导带的跃迁。这是碳化硅晶体的本征跃迁，它的吸收边与晶体的禁带宽度 E_g 直接关联。在本征吸收边附近，碳化硅晶体的吸收系数 $\alpha(h\nu)$ 与入射光能量 E 有如下关系：

$$[\alpha(h\nu)E]^{\frac{1}{2}} \propto E \tag{1-10}$$

不同的碳化硅晶体多型有着不同的禁带宽度，因此，可以根据样品本征吸收边的位置，换算得到其 E_g 的具体数值，进而判别样品具有哪一种多型的结构。图 1-23 中标注为 II 的跃迁[xlviii]，表示在 n 型碳化硅晶体中电子自价带至施主能级的跃迁，或者是 p 型碳化硅晶体中电子从受主能级至导带的跃迁，它与碳化硅晶体中施主电荷的浓度 n_D^+ 有关，或者与晶体中受主电荷的浓度 n_A^- 有关。图 1-23 中标注为 III 的跃迁，表示在 n 型碳化硅晶体中带负电荷的载流子在导带中向更高能级的跃迁，它与晶体的极化方向有关，反映了晶体中负电荷载流子的浓度，即吸收光谱中相应的吸收峰强度越大，样品中负电荷载流子的浓度越高。p 型掺杂或浓度较低的 n 型掺杂($n<10^{17}cm^{-3}$)碳化硅晶体，不会出现这类跃迁。通过检测样品中是否出现 III 类跃迁，可以判断碳化硅样品中掺入粒子的类型。在图1-23 中标注为 IV 的跃迁[xlix]，表示 p 型碳化硅晶体中可能出现的电子从价带至受主能级的跃迁。

4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 多型的紫外-可见光吸收谱。晶体吸收

光谱的特性与测试温度有关[l,li]。我们对碳化硅晶片进行了室温紫外-可见光吸收光谱检测，样品厚度为0.5~1mm，通光面与晶体(0001)面垂直，入射光波长范围为190~1000nm，折算成能量范围为1.24~6.53eV，在检测中，保持光极化方向与晶体[0001]方向垂直。

图1-24是一块PVT法生长的4H-SiC晶体样品室温近紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱和$(\alpha E)^{1/2}\sim E$曲线。从图可以看到，样品的本征吸收边位于380nm处，经换算，得到该样品的E_g为3.18eV[lii]。该数值与4H-SiC多型E_g的理论值3.3eV是十分接近的，由此可以判断该样品具有4H-SiC多型结构。样品E_g略低于4H-SiC多型E_g理论值的原因，可能是样品中存在一定量的杂质粒子，导致其禁带宽度变窄。从图1-24(a)中还可看到，样品在386nm(3.22eV)和464nm(2.68eV)处有两个吸收峰，前者对应于样品中电子自价带至施主能级的跃迁，即图1-23中标注为II的跃迁，相应的能量与本征吸收边能量的差值为50.8meV，恰与4H-SiC多型中氮的施主能级相吻合；后者对应于样品中负电荷载流子在导带中向更高能级的跃迁，即图1-23中标注为III的跃迁，正是这个吸收峰的存在，使得样品呈黄褐色[liii]。

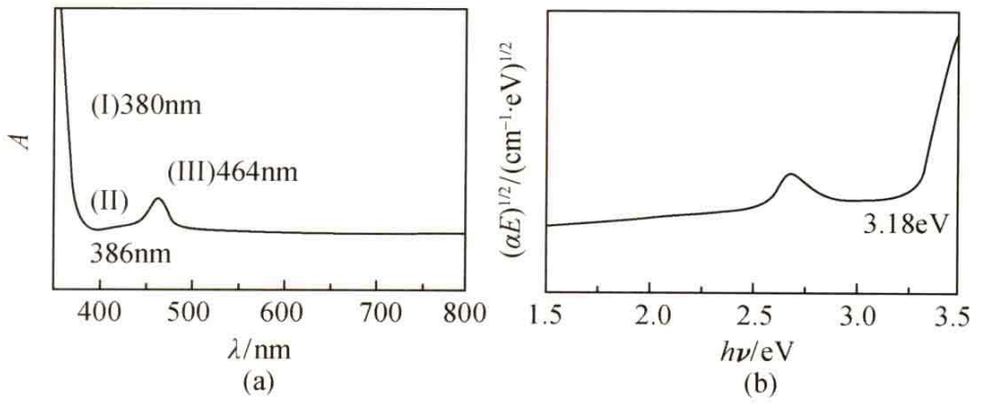


图1-24　一块PVT法生长的4H-SiC样品的室温近紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱(a)和$(\alpha E)^{1/2}\sim E$曲线(b)

图1-25是一块PVT法生长的6H-SiC样品的室温近紫外-可见吸收光谱和$(\alpha E)^{1/2}\sim E$曲线。如图所示，该样品的本征吸收边位于410nm，经换算，得到该样品的E_g为2.98eV，该数值与6H-SiC多型E_g理论值3.0eV是十分接近的，由此可以确定该样品具有6H-SiC多型结构。从图1-25(a)还可看到，样品在位于423nm(2.934eV)处有一个吸收峰，与它的本征吸收带能量差值为93meV。它也对应于样品中电子自价带至施主能级

的跃迁，即图 1-23 中标注为 II 的跃迁。该样片也存在一定量的杂质粒子，这是导致其 E_g 实测值略高于理论值的原因。

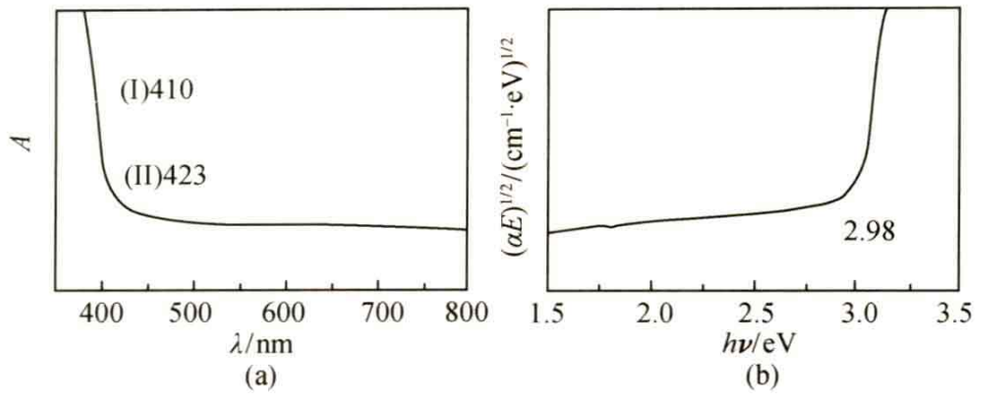


图 1-25　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 样品的室温近紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱(a)和$(aE)^{1/2}\sim E$曲线(b)

图 1-26 是一块 PVT 法生长的 15R-SiC 样品的室温紫外-可见吸收光谱和$(\alpha E)^{1/2}\sim E$曲线。从图可以看到，样品的本征吸收带位于 421nm 处，经换算得到其 E_g 为 2.79eV，这个数值与 15R-SiC 多型 E_g 理论值 2.95eV 是接近的，由此可确定该样品具有 15R-SiC 多型结构。与上述 4H-SiC 多型和 6H-SiC 多型样品的检测结果不同的是，15R-SiC 多型样品在可见光波段内没有出现与图 1-23 中标注为 II 和 III 跃迁相对应的吸收峰。

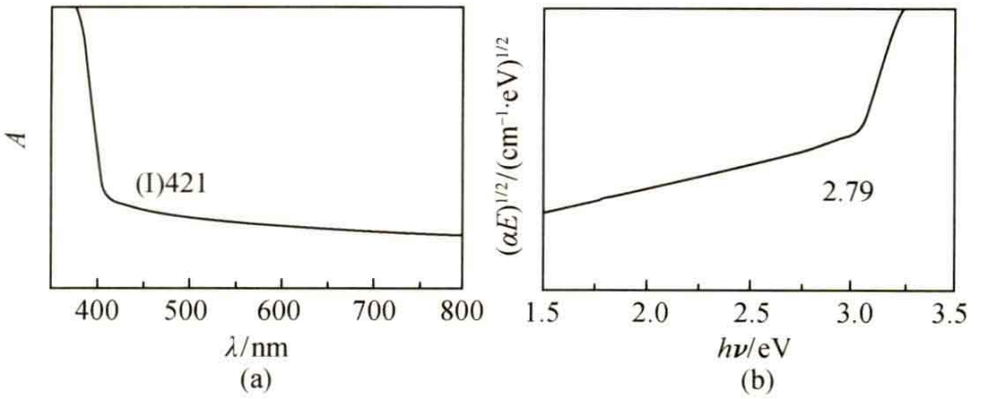


图 1-26　一块 PVT 法生长的 15R-SiC 样品的室温近紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱(a)和$(aE)^{1/2}\sim E$曲线(b)

综上所述，对于未知多型结构的碳化硅样品，可对它进行室温近紫外-可见光吸收谱检测，获得本征吸收边的波长数值，经换算得到禁带宽度的数值，再与各碳化硅晶体多型的禁带宽度理论值进行比较，就可确定它具有何种多型结构。与 X 射线衍射法和高分辨率透射电子显微镜法相比较，吸收光谱法对实验仪器与测试条件的要求相对较低，样品制备

也相对容易一些，因此，它不失为对碳化硅晶体多型结构进行鉴别的一种简便可行的方法。此外，从室温吸收光谱中，我们还可得到样品中杂质种类及浓度的信息，当然，这些信息还只是粗略的和定性的。

1.14 拉曼光谱法鉴别碳化硅晶体多型结构

拉曼光谱法概述。当入射光波长处在红外波段(一般为 10 ~ 100μm)时，在所有的晶体材料中，都将发生光子与晶格振动的相互作用。如果这种相互作用使得格位粒子的偶极矩发生改变，就可得到相应的吸收光谱；如果它使得格位粒子的极化率发生改变，则可得到散射光谱，这就是拉曼光谱。

运用拉曼光谱技术，不但能够获得被测结晶态样品的结构信息，也可获得液态物质(透明介质)中分子的结构信息。对于晶体来说，拉曼光谱具有四个特点：(1)每一种晶体都有自己的特征拉曼光谱。(2)晶体的拉曼位移(Raman shift，单位为 cm^{-1})与入射光的频率无关。(3)拉曼光谱中谱线宽一般较窄，可成对出现，并具有数值相同的正负频率差。具体地说，入射光子与格位粒子发生非弹性散射，格位粒子吸收频率为 ν_0 的光子，发射频率为 $\nu_0-\nu_1$ 的光子，在与入射光子相互作用过程中失去了能量，得到的是斯托克斯线；反之，格位粒子吸收频率为 ν_0 的光子，发射频率为 $\nu_0+\nu_1$ 的光子，在与入射光子相互作用过程中获得了能量，得到的是反斯托克斯线。(4)拉曼位移的范围很宽，可从靠近瑞利散射线的两侧到远离瑞利散射线的两侧，数值可从几个波数到 $3800cm^{-1}$，靠近瑞利散射线两侧的谱线与格位粒子的转动能级有关，远离瑞利散射线的谱线则与格位粒子的振动-转动能级有关。

拉曼光谱法的基本原理。格位粒子从 n 态到 m 态之间的拉曼跃迁距 $|(a_{ij})_{nm}|$ 可由下式给出：

$$|(a_{ij})_{nm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m^* \, a_{ij} \, \Psi_n \mathrm{d}\tau \tag{1-11}$$

式中，Ψ_n 和 Ψ_m 分别是格位粒子的 n 和 m 态波函数；a_{ij} 是极化率的跃迁算子，积分是对全部体积元进行。跃迁距为零的拉曼跃迁，是拉曼非活性跃迁；跃迁距不为零的拉曼跃迁，是拉曼活性跃迁，可在拉曼光谱中产生相应的谱线。

晶体是由大量的格位粒(原)子构成的，每个格位粒(原)子又由原子核和外层电子构成，因此，晶体中电子运动问题是一个多粒子的多体问题。根据能带理论[liv]，首先作绝热近似，考虑到原子核的质量比电子大，它的运动速度远低于电子的运动速度，因此认为它固定在瞬间晶格格位上。这样，就把晶体多粒子的多体问题简化为多电子问题。然后利用哈特利-福克(Hartree-Fock)自洽场方法作单电子近似，即认为晶体中的电子是在固定的离子势场和其他电子的平均场中运动，这样就把多电子问题简化为单电子问题。最后作周期性近似，即认为晶体中离子势场和其他电子的平均场是一个周期性势场。以$\hat{\boldsymbol{T}}(\vec{R}_n)$表示使位矢$\vec{r}$变到位矢$\vec{r}+\vec{R}_n$的平移操作算符，则晶体中单电子的周期性势能$V(\vec{r})$具有如下性质：

$$\hat{\boldsymbol{T}}(\vec{R}_n)V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{R}_n) = V(\vec{R}_n) \tag{1-12}$$

晶体中单电子的波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \tag{1-13}$$

晶体中电子的波函数为

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r})\,u_{\vec{k}}(\vec{r}),\quad u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{1-14}$$

因此，描述晶体中电子运动的布洛赫波是调幅的平面波，调幅函数具有与晶体相同的周期性。在$\vec{k}' = \vec{k}+\vec{K}_h$(其中$\vec{K}_h$是为晶体的倒格矢)的波矢空间中，格位粒子的波函数为

$$\Psi_{\vec{k}+\vec{K}_h} = \exp[\mathrm{i}(\vec{k}+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}]\,u_{\vec{k}+\vec{K}_h} = \exp(\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r})\,[u_{\vec{k}+\vec{K}_h}\exp(\mathrm{i}\,\vec{K}_h\cdot\vec{r})] \tag{1-15}$$

式中，方括号中的函数依然是晶格的周期函数，可记为$u_{\vec{k}}(\vec{r})$，因此，$\vec{k}' = \vec{k}+\vec{K}_h$态和$\vec{k}$态是两个等价的状态，表示相同的电荷分布。波矢$\vec{k}$相应的范围是

$$-\frac{\vec{b}_j}{2} < \vec{k} \leqslant \frac{\vec{b}_j}{2} \tag{1-16}$$

式中，$\vec{b}_j$是晶体的倒易点阵基矢，$j=1$，2，3。此范围内，在晶体的倒易空间中，倒易点阵基矢的垂直平分面围成的多面体，称为简约布里渊区(Brillouin zone)。在每个布里渊区内，能量E对波矢$\vec{k}$是连续变化的，而在区域边界处，$E(\vec{k})$将发生突变。属于一个布里渊区的能级构成一个能带，不同的布里渊区对应于不同的能带。

在晶体中，格位粒子并不是在各自的平衡位置上固定不动的，而是

围绕其平衡位置进行振动。格位粒子间存在着相互作用力，它们的振动是相互联系的，从而在晶体中形成了各种模式的波，只是在简正近似(即在振动较为微弱时，忽略格位粒子间的非简谐相互作用)的条件下，这些模式才是相互独立的。由于晶格的周期性条件，这些模式所取的能量值不是连续的，而是分立的。对于这些独立而又分立的振动模式，可用一系列独立的简谐振子来描述。简谐振子的能量量子$\hbar\omega$即是声子，其中ω是振动模式的角频率。这样，晶格振动的总体可看做是声子的系综，格位粒子间的相互作用可看做是微扰项，声子间发生能量交换，某些频率的声子产生了，某些频率的声子则湮灭了。

讨论晶体中两种不同格位粒子构成的一维格子的振动情况。设在这样的一维格子中，一种格位粒子的质量为m_1，另一种格位粒子的质量为m_2，且有$m_2>m_1$，相邻的同种格位粒子的间距为a，相邻不同种格位粒子的间距为$2a$，质量为m_1的格位粒子位于…，$2n-1$，$2n+1$，$2n+3$，…的格点，质量为m_2的原子位于…，$2n-2$，$2n$，$2n+2$，…的格点。只考虑相邻格位粒子之间的相互作用，这两种格位粒子的运动方程为

$$\begin{cases} m_1 \dfrac{\mathrm{d}^2 x_{2n+1}}{\mathrm{d}t^2} = \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ m_2 \dfrac{\mathrm{d}^2 x_{2n+2}}{\mathrm{d}t^2} = \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \end{cases} \tag{1-17}$$

式中，β为恢复力常数。设方程组(1-17)的解是角频率为ω的简谐振动：

$$\begin{cases} x_{2n+1} = A\exp\{\mathrm{i}[\vec{q}(2n+1)\cdot\vec{a} - \omega t]\} \\ x_{2n+2} = B\exp\{\mathrm{i}[\vec{q}(2n+2)\cdot\vec{a} - \omega t]\} \end{cases} \tag{1-18}$$

式中，A是对应于质量为m_1格位粒子的简谐平面波振幅；B是对应于质量为m_2的简谐平面波振幅；$\vec{a}$是格位粒子的位矢；t是时间；$\vec{q}$是简谐平面波的波矢，它的具体表达式为

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n} \tag{1-19}$$

式中，$\vec{n}$是简谐平面波传播方向的单位矢量。为了保证x_{2n+1}和x_{2n+2}的单值性，即保证同种格位粒子产生的振动完全相同，$\vec{q}$的取值范围为$(-\pi/2a, \pi/2a)$，其中$2a$为该一维格子的晶格常数。这个取值范围恰好是此一维格子的第一布里渊区。ω与$\vec{q}$之间存在以下关系：

$$\begin{cases}\omega_1^2 = \dfrac{\beta}{m_1 m_2}\sqrt{\{(m_1+m_2) - [m_1^2+m_2^2+2m_1m_2\cos(2\vec{q}\cdot\vec{a})]\}} \\ \omega_2^2 = \dfrac{\beta}{m_1 m_2}\sqrt{\{(m_1+m_2) + [m_1^2+m_2^2+2m_1m_2\cos(2\vec{q}\cdot\vec{a})]\}}\end{cases} \tag{1-20}$$

这表明晶格中存在两种独立的简谐平面波。由$\vec{q}$的取值范围可得到ω_1最大值和ω_2最小值的表达式：

$$\begin{cases}(\omega_1)_{\max} = \sqrt{\left(\dfrac{2\beta}{m_2}\right)} \\ (\omega_2)_{\min} = \sqrt{\left(\dfrac{2\beta}{m_1}\right)}\end{cases} \tag{1-21}$$

由于$m_2>m_1$，所以$(\omega_1)_{\max}<(\omega_2)_{\min}$，即一支简谐平面波的角频率$\omega_1$总比另一支的角频率$\omega_2$低，前者称为声学波，后者称为光学波。在晶格的第一布里渊区，当$\vec{q}\to 0$时，有

$$\begin{cases}\omega_1 \to 0 \\ \omega_2 \to 2\beta\left(\dfrac{1}{m_1}+\dfrac{1}{m_2}\right)\end{cases} \tag{1-22}$$

对式(1-17)和式(1-18)进行处理，可以知道：对于声学波，相邻的两个格位粒子是沿着同一方向振动的，当波长相当长时，这支声学波代表着晶格原胞质心的振动；对于光学波，相邻的两个不同种格位粒子的振动方向是相反的，当波长相当长时，这支光学波代表着原胞中两个格位粒子的相对振动。

将上述的结论推广到由两种格位粒子构成的三维晶格。设晶体沿基矢$\vec{a_1}$、$\vec{a_2}$、$\vec{a_3}$方向各有N_1、N_2、N_3个原胞[lv]，整个晶体就有$N=N_1\cdot N_2\cdot N_3$个原胞。如果每个原胞含有n个格位粒子，整个晶体就有nN个格位粒子。每个格位粒子可以沿三个方向振动，作简约近似，整个晶体就有$3nN$个独立的振动。这$3nN$个独立振动可分为$3n$支，其中3支是声学波，其余$3(n-1)$支是光学波。

碳化硅晶体的拉曼活性模。如前所述，在碳化硅晶体中，多型结构的差异可归纳为作为基本结构单元的硅碳双原子层在晶体[0001]方向上周期性连接形式的区别，所以，不同碳化硅晶体多型有着不同的晶胞参数c值。为了对不同碳化硅晶体多型的拉曼散射实验结果进行比较，需要

对它们的波矢空间 $\vec{k}$ 进行必要的修正。

一种方法是对多型的波矢空间进行扩展，即所谓的大区域(large-zone)法[lvi]。在碳化硅晶体诸多的多型中，除了属于立方晶系的3C-SiC多型外，其余的可分为两类：一类属于六方晶系，如2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC等多型个体与其他多型变体；另一类属于三方晶系，如15R-SiC多型个体与21R-SiC、33R-SiC等多型变体。将属于六方晶系的碳化硅晶体多型表示为 MH-SiC，将属于三方晶系的碳化硅晶体多型表示为 MR-SiC，其中 M 是在晶体 z 轴方向上每个原胞所含硅碳双原子层的数目。例如，在六方晶系多型 MH-SiC 中，当 $M=2$ 时，在晶体 z 轴方向上，每个原胞含有两个硅碳双原子层，这就是2H-SiC多型。每种碳化硅晶体多型原胞含有的原子数也可用 M 来表示。例如，每个属于六方晶系的碳化硅晶体多型原胞含有 $2M$ 个原子；每个属于三方晶系的碳化硅晶体多型原胞含有 $2M/3$ 个原子。作为近似，碳化硅晶体多型的原胞常数 c_M 值与 M 值成正比。对于属于六方晶系的碳化硅晶体多型，取其布里渊区在晶体z轴方向上的边界位于 π/c_M 处；对于属于三方晶系的碳化硅晶体多型，取其布里渊区在晶体z轴方向上的边界位于 $3\pi/c_M$ 处。设标准的大区域边界位于 $k_{\max}=M\pi/c_M$ 处，引入准动量坐标 $\vec{k}'$：

$$\vec{k}' = \frac{\vec{k}}{\vec{k}_{\max}} \tag{1-23}$$

式中，$\vec{k}_{\max}$ 为碳化硅晶体基本布里渊区的边界波矢，这样，就把不同碳化硅晶体多型的波矢空间作了相同的扩展。

另一种方法是折叠模(folded mode)法[lvii]。3C-SiC多型属于立方晶系，其晶格常数 a 与 c 相同。对于其他碳化硅晶体多型，设它们的晶格常数 a 值与3C-SiC多型相同，晶格常数 c 为 $c_n \approx na$，式中 n 为原胞所含的格位粒子数。把3C-SiC多型的第一布里渊区称为碳化硅晶体的基本布里渊区，其他多型中沿晶体 z 轴方向传播的声子色散曲线，接近于3C-SiC多型沿其[111]方向传播的声子色散曲线在基本布里渊区内的折叠，它们的声子模也被称为折叠模。因此，对3C-SiC多型的第一布里渊区范围作一些微调，就可以表示碳化硅晶体各种多型完整的原胞结构。在沿晶体 z 轴方向，3C-SiC多型第一布里渊区的范围为 $(-\pi/c,\ \pi/c)$，把此范围增大至 $(-n\pi/c_n,\ n\pi/c_n)$，由于 c_n 与 n 成正比，所以对于其他碳化硅晶体多型，其增大的第一布里渊区在倒易空间内有相应的延伸，简约

波矢$\vec{k}''$由下式给出：

$$\vec{k}'' = \frac{\vec{k}}{\vec{k}_{\max}} \tag{1-24}$$

对大区域法和折叠模法进行比较，可以发现两者本质上是相同的，它们都是从不同碳化硅晶体多型的结构特征出发，对其第一布里渊区在晶体 z 轴方向上进行了扩展，并得出了完全一致的结果。

碳化硅晶体多型在第一布里渊区中的活性模都属于长波长振动模(long-wavelength vibration mode)，它们在大区域中成列出现。在拉曼光谱中，一般把半高宽为 $4cm^{-1}$ 左右的谱线归入样品的第一级拉曼散射，其他的则归入样品的第二级拉曼散射。在第一级拉曼散射中，不同碳化硅晶体多型的声子模可分为两类：一类是强声子模，它们位于 $x=0$ 处，对应于碳化硅晶体中硅原子次晶格和碳原子次晶格的振动，表现为强的红外吸收，不同的多型有着相同的频率。这类声子模又可分为纵波(longitudinal wave)和横波(transverse wave)。设波的传播方向与晶体 z 轴方向之间的夹角为 θ，它反映了多型的各向异性，并与波的能量相关联。另一类是弱声子模，它们位于 $x\neq0$ 处。根据原子运动的方向，弱声子模又可分为轴向模(axial mode)和平面模(planar mode)。轴向模对应的格位粒子的运动方向与晶体 z 轴方向平行，平面模对应的格位粒子运动方向与晶体 z 轴相垂直[lviii]。在拉曼光谱中，平面模一般是成对出现的。

图 1-27 是在 4H-SiC、6H-SiC 这两种六方晶系多型中，轴向模与平面模相对应的格位粒子运动的示意图。从图可以看到，对应于轴向模 A_1，格位上的硅原子和碳原子的运动方向都与晶体 z 轴方向平行，而且同种原子的运动方向相同，不同种原子的运动方向相反。对应于平面模 E_1，硅原子和碳原子的运动方向垂直于晶体 z 轴，并处在同一平面内，且同种原子的运动方向相同，不同种原子的运动方向相反。对应于平面模 E_2，硅原子和碳原子的运动方向也垂直于晶体 z 轴，并处在同一平面内，与 A_1 和 E_1 不同的是，相处最近的两个同种粒子的运动方向相反。图中加注(低)的一支平面模，位于同一硅碳双原子层中的硅原子与碳原子的运动方向相同，位于最近邻的两个硅碳双原子层中硅原子与碳原子的运动方向则相反。图中加注(高)的一支平面波，位于同一硅碳双原子层中的硅原子与碳原子的运动方向相反，位于最近邻的两个硅碳双原子层中硅原子与碳原子的运动方向则相同。在不同的碳化硅晶体多型

中，弱声子模有着不同的频率，并且与 θ 值有关。对于属于六方晶系的多型，它的声子模有轴向模 A_1、平面模 E_1 或平面模 E_2。对于属于三方晶系的多型，它的对称性低于六方晶系多型，随着对称性从六方晶系的 C_{6v} 转变为三方晶系的 C_{3v}，轴向模 A_1 和 B_1 兼并为轴向模 A_1；平面模 E_1 和 E_2 兼并为 E，或者说，属三方晶系的碳化硅晶体多型的声子模只有轴向模 A_1 和平面模 E。

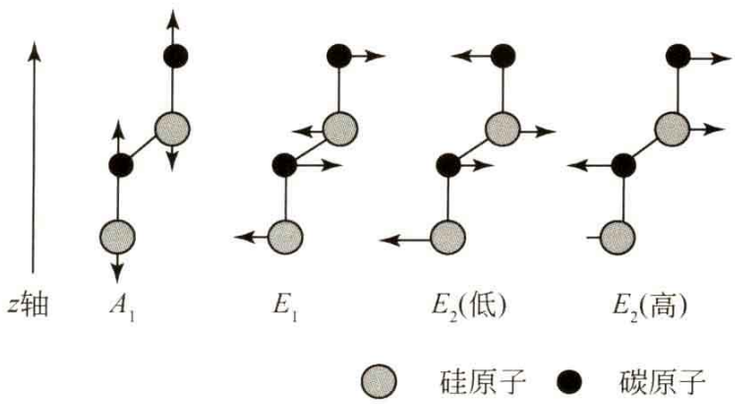


图 1-27　在 4H-SiC 和 6H-SiC 六方晶系多型中，轴向模与平面模对应的格位粒子运动的示意图

在 4H-SiC 多型的室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线的位置与数目。通过拉曼光谱法检测，可得到被测的碳化硅晶体多型样品最主要的拉曼谱线，对于鉴别样品的多型结构来说，获得的结构信息是十分充分的。例如，对于4H-SiC 多型，它的 M 值为4，每个原胞含有 $2M=8$ 个格位粒子，x 值分别为 0、0.5 和 1，其中 x 的一个取值($x=0.5$)与它的 HTC 值相同(见 1.9 节，下同)。在 D. W. Feldman 等给出的 4H-SiC 多型室温拉曼光谱中，在 $x=0$ 处，有一支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移为 $967cm^{-1}$)和一支平面光学模 E_1(对应的拉曼位移为 $798cm^{-1}$)；在 $x=0.5$ 处，有一支成对出现的平面声学模 E_2(对应的拉曼位移分别为 $196cm^{-1}$ 和 $204cm^{-1}$)和一支非成对出现的平面光学模 E_2(对应的拉曼位移为 $776cm^{-1}$)；在 $x=1$ 处，有两支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移分别为 $838cm^{-1}$ 和 $610cm^{-1}$)和一支非成对出现的平面声学模 E_1(对应的拉曼位移为 $266cm^{-1}$)(图 1-28)。理论预测 4H-SiC 多型的拉曼活性模有三支轴向模 A_1、三支平面模 E_1 和四支平面模 E_2，但实验检测到的只有三支轴向模 A_1、两支平面模 E_1 和三支平面模 E_2。

我们对一块 PVT 生长的 4H-SiC 多型样品进行了室温拉曼光谱检测

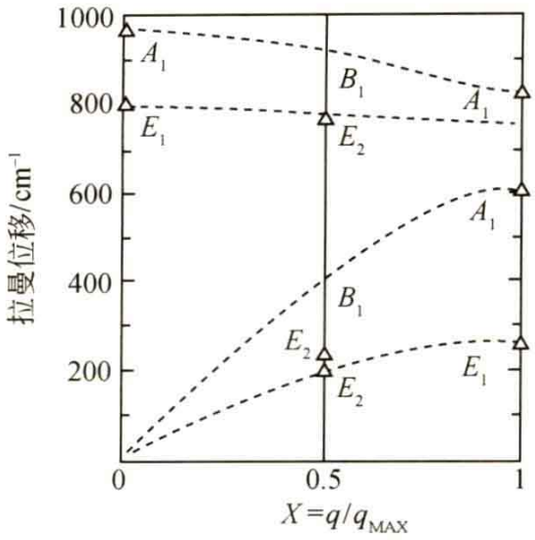


图 1-28　根据 4H-SiC 多型室温拉曼光谱得出的声子色散曲线

引自：Physical Review，1968，173：789

（图 1-29），选用波长为 514.5nm 的氩离子激光器作为激光源，光谱分辨率约为 $1cm^{-1}$，样品的通光面与晶体(0001)面平行。在图 1-29(a)中，可辨认的拉曼位移分别是 $204cm^{-1}$、$610cm^{-1}$、$777cm^{-1}$、$797cm^{-1}$ 和 $967cm^{-1}$。在图 1-29(b)中，除了上述拉曼位移外，还可辨认出的拉曼位移分别为 $195.7cm^{-1}$ 和 $265.4cm^{-1}$。这样，该样品共有七根拉曼谱线，比 D. W. Feldman 等的检测结果少一根。经与图 1-28 比对，可以确定拉曼位移为 $967cm^{-1}$ 和 $797cm^{-1}$ 的两根拉曼谱线分别对应于位于 $x=0$ 处的一支轴向光学模 A_1 和一支平面光学模 E_1；拉曼位移为 $777cm^{-1}$ 的一根拉曼谱线对应于位于 $x=0.5$ 处的一支平面光学模 E_2，拉曼位移分别为 $195.7cm^{-1}$ 和 $204cm^{-1}$ 的两根拉曼谱线对应于 $x=0.5$ 处的一支成对出现的平面声学模 E_2；拉曼位移为 $610cm^{-1}$ 的一根拉曼谱线对应于位于 $x=1$ 处的一支轴向声学模 A_1；拉曼位移为 $265.4cm^{-1}$ 的一根拉曼谱线对应于位于 $x=1$ 处的一支平面声学模 E_1。在图 1-29 所示的室温拉曼光谱中，未见到拉曼位移为 $838cm^{-1}$ 的一支轴向光学模 A_1。

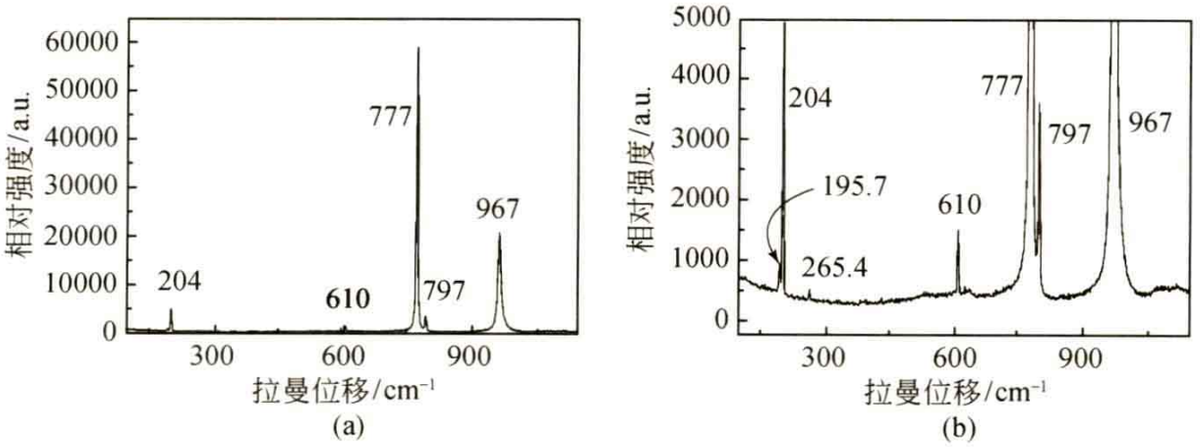


图 1-29　一块 PVT 法生长的 4H-SiC 多型样品的室温拉曼光谱：(a)纵坐标范围为 0~65000 任意单位；(b)纵坐标范围为 0~5000 任意单位。图中有七根可辨别的拉曼谱线，比 D. W. Feldman 等给出的检测结果少一根拉曼谱线，它对应于一支拉曼位移为 $838cm^{-1}$ 的轴向光学模 A_1

表 1-6 给出了在 4H-SiC 室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线位置、数目的理论预测值和实测结果。在表中，除了列出了我们和 D. W. Feldman 等的检测结果之外，还列出了 J. C. Burton 的检测结果[lix]。

表 1-6　在 4H-SiC 多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线位置、数目的理论预测值与实测结果

	$x=0$		$x=0.5$		$x=1$	
	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型
理论预测	$3A_1$，$3E_1$，$4E_2$					
我们的实验值	967	轴向光学模 A_1	777	平面光学模 E_2	–	–
	797	平面光学模 E_1	204	平面声学模 E_2	610	轴向声学模 A_1
	–	–	195.7	平面声学模 E_2	265.4	平面声学模 E_1
D. W. Feldman 等的实验值	967	轴向光学模 A_1	776	平面光学模 E_2	838	轴向光学模 A_1
	798	平面光学模 E_1	204	平面声学模 E_2	610	轴向声学模 A_1
	–	–	196	平面声学模 E_2	266	平面声学模 E_1
J. C. Burton 的实验值	967.0	轴向光学模 A_1	777.0	平面光学模 E_2	–	–
	797.5	平面光学模 E_1	203.5	平面声学模 E_2	610.5	轴向声学模 A_1
	–	–	195.5	平面声学模 E_2	266.0	平面声学模 E_1

在 6H-SiC 多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线的位置与数目。对于 6H-SiC 多型，它的 M 值为 6，每个原胞含有 $2M=12$ 个格位粒子，x 值分别为 0、0.33、0.67 和 1，其中 $x=0.33$ 值与其 HTC 值相同。理论预测 6H-SiC 多型有五支轴向模 A_1、五支平面模 E_1 和六支平面模 E_2。在 D. W. Feldman 等给出的由 6H-SiC 多型室温拉曼光谱得出的声子色散曲线(图 1-30)中[lx]，在 $x=0$ 处，有一支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移为 $967cm^{-1}$)和一支平面光学模 E_1(对应的拉曼位移为 $797cm^{-1}$)；在 $x=0.33$ 处，有一支平面光学模 E_2(对应的拉曼位移为 $788cm^{-1}$)和一支成对出现的平面声学模 E_2(对应的拉曼位移分别为 $149cm^{-1}$ 和 $145cm^{-1}$)；在 $x=0.67$ 处，有一支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移为 $889cm^{-1}$)、一支成对出现的平面光学模 E_1(对应的拉曼位移分别为 $777cm^{-1}$ 和 $769cm^{-1}$)、两支轴向声学模 A_1(对应的拉曼位移分别为 $508cm^{-1}$ 和 $504cm^{-1}$)和一支成对

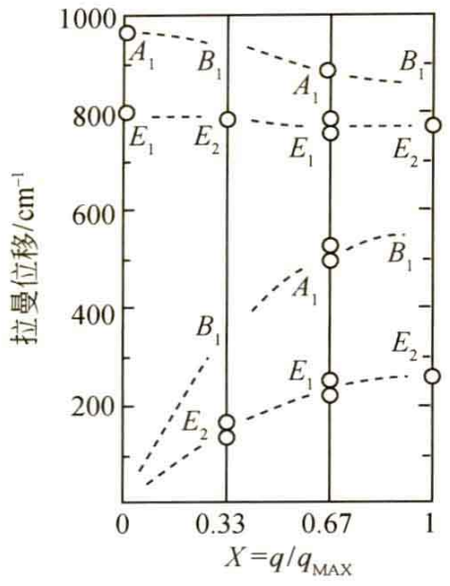


图 1-30　根据 6H-SiC 多型室温拉曼光谱得出的声子色散曲线

引自：Physical Review，1968，170：704

出现的平面声学模 E_1（对应的拉曼位移分别为 241cm^{-1} 和 236cm^{-1}）；在 $x=1$ 处，有一支平面光学模 E_2（对应的拉曼位移为 766cm^{-1}）和一支平面声学模 E_2（对应的拉曼位移为 262cm^{-1}）。归结起来，6H-SiC 多型共有四支轴向模 A_1、五支平面模 E_1 和五支平面模 E_2，比理论预测值少一支轴向模 A_1 和一支平面模 E_2。

图 1-31 给出了我们对一块 PVT 法生长的 6H-SiC 多型样品进行室温拉曼光谱检测得到的结果。从该图可看到，在样品的室温拉曼光谱中，有四支轴向模 A_1、一支平面模 E_1 和五支平面模 E_2，比 D. W. Feldman 等给出的检测结果少四支平面模 E_1，它们是 $x=0.67$ 处的两对平面光学模 E_1，其中一对的拉曼位移分别为 777cm^{-1}、769cm^{-1}，另一对的拉曼位移分别为 241cm^{-1} 和 236cm^{-1}。在表 1-7 中，我们归纳了在 6H-SiC 多型的室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线位置、数目的理论预测值和实测结果。

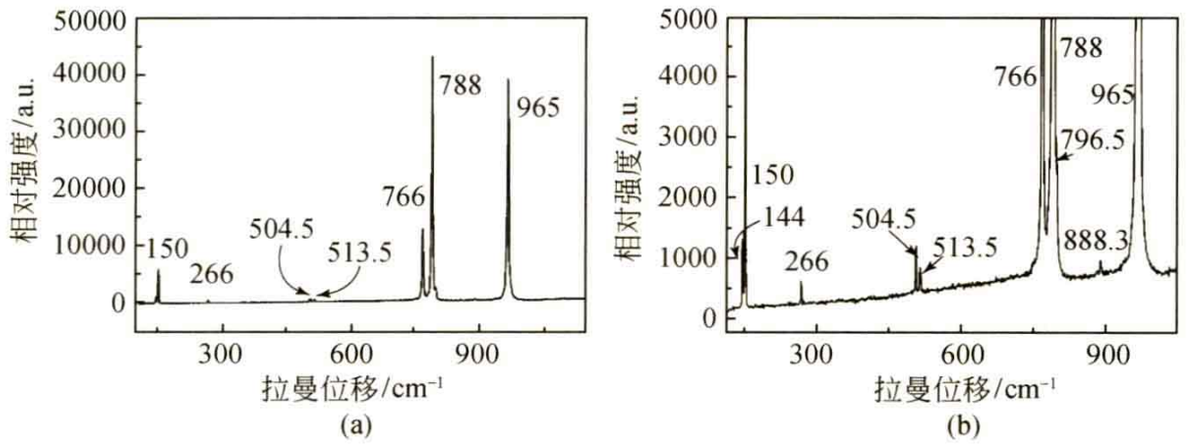


图 1-31　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 多型样品的室温拉曼光谱：（a）纵坐标范围为 0~50000 任意单位；（b）纵坐标范围为 0~5000 任意单位。图中有 10 根可辨别的拉曼谱线，比 D. W. Feldman 等给出的检测结果少四根拉曼谱线，它们分别对应于两支成对出现的平面模 E_1，其中一支平面模的拉曼位移分别为 777cm^{-1}、769cm^{-1}，另一支平面模的拉曼位移分别为 241cm^{-1} 和 236cm^{-1}

表 1-7　在 6H-SiC 多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线位置、数目的理论预测值和实测结果

	$x=0$		$x=0.33$		$x=0.67$		$x=1$	
	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移 /cm^{-1}	声子模类型
理论预测	$5A_1$，$5E_1$，$6E_2$							
我们的实验值	965	轴向光学模 A_1	788	平面光学模 E_2	888.3	轴向光学模 A_1	766	平面光学模 E_2
	796.5	平面光学模 E_1	150	平面声学模 E_2	513.5	轴向声学模 A_1	266	平面声学模 E_2
	–	–	144	平面声学模 E_2	504.5	轴向声学模 A_1	–	–
D. W. Feldman 的实验值	967	轴向光学模 A_1	788	平面光学模 E_2	889	轴向光学模 A_1	766	平面光学模 E_2
	797	平面光学模 E_1	149	平面声学模 E_2	777	平面光学模 E_1	262	平面声学模 E_2
	–	–	145	平面声学模 E_2	769	平面光学模 E_1	–	–
	–	–	–	–	508	轴向声学模 A_1	–	–
	–	–	–	–	504	轴向声学模 A_1	–	–
	–	–	–	–	241	平面声学模 E_1	–	–
	–	–	–	–	236	平面声学模 E_1	–	–
J. C. Burton 的实验值	966.5	轴向光学模 A_1	788.0	平面光学模 E_2	888.5	轴向光学模 A_1	767.5	平面光学模 E_2
	796.0	平面光学模 E_1	150.5	平面声学模 E_2	513.5	轴向声学模 A_1	266.0	平面声学模 E_2
	–	–	146.0	平面声学模 E_2	505.0	轴向声学模 A_1	–	–
	–	–	–	–	240.0	平面声学模 E_1	–	–
	–	–	–	–	235.0	平面声学模 E_1	–	–

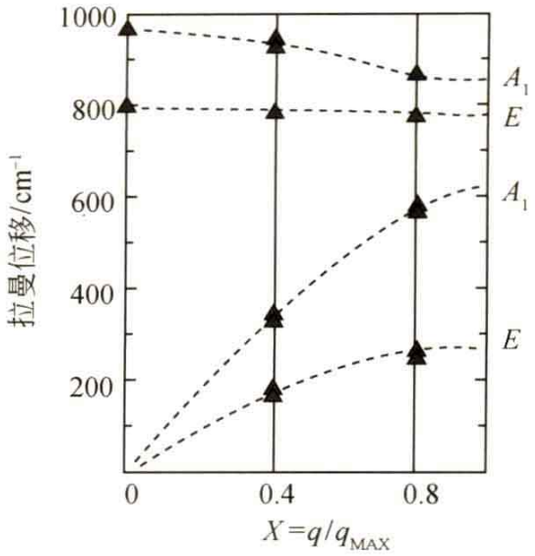


图 1-32　根据 15R-SiC 多型室温拉曼光谱得出的声子色散曲线

引自：Physical Review，1968，173：790

在 15R-SiC 多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线的位置与数目。对于 15R-SiC 多型，它的 M 值为 15，每个原胞含有 $2M/3=10$ 个格位粒子，x 值分别为 0、0.4 和 0.8，其中一个取值(0.4)与 15R-SiC 多型的 HTC 值相同。理论预测 15R-SiC 多型有九支轴向模 A_1 和九支平面模 E。在图 1-32 中，D. W. Feldman 等给出 15R-SiC 多型的声子色散曲线。如该图所示，15R-SiC 多型有八支轴向模 A_1 和七支平面模：在 $x=0$ 处，有一支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移为 $965cm^{-1}$)和一支平面光学模 E(对应的拉曼位移为 $797cm^{-1}$)；在 $x=0.4$ 处，有两支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移分别为 $938cm^{-1}$ 和 $932cm^{-1}$)、一支非成对出现的平面光学模 E(对应的拉曼位移为 $785cm^{-1}$)、两支轴向声学模 A_1(对应的拉曼位移分别为 $337cm^{-1}$ 和 $331cm^{-1}$)和一支成对出现的平面声学模 E(对应的拉曼位移分别为 $172cm^{-1}$ 和 $167cm^{-1}$)；在 $x=0.8$ 处，有一支轴向光学模 A_1(对应的拉曼位移为 $860cm^{-1}$)、一支非成对出现的平面光学模 E(对应的拉曼位移为 $769cm^{-1}$)、两支轴向声学模 A_1(对应的拉曼位移分别为 $577cm^{-1}$ 和 $569cm^{-1}$)和一支成对出现的平面声学模 E(对应的拉曼位移分别为 $256cm^{-1}$ 和 $254cm^{-1}$)。

图 1-33 是一块 PVT 法生长的 15R-SiC 多型样品的室温拉曼光谱，可以看到，该样品有六条拉曼谱线。经判别，其中一根拉曼谱线对应于轴向模 A_1，其余五根拉曼谱线对应于平面模 E，比 D. W. Feldman 等的检测结果少七支轴向模 A_1 和两支平面模 E，它们分别是：在 $x=0.4$ 处，拉曼位移分别为 $938cm^{-1}$ 和 $932cm^{-1}$ 的两支轴向光学模 A_1、拉曼位移分别为 $337cm^{-1}$ 和 $331cm^{-1}$ 的两支轴向声学模 A_1 和拉曼位移为 $167cm^{-1}$ 的一支平面声学模 E；在 $x=0.8$ 处，拉曼位移为 $860cm^{-1}$ 的一支轴向光学模 A_1、拉曼位移分别为 $577cm^{-1}$ 和 $569cm^{-1}$ 的两支轴向声学模 A_1 和拉曼位移为 $254cm^{-1}$ 的一支平面声学模 E。表1-8给出了在 15R-SiC 多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线位置、数目的理论预测值和实测结果。

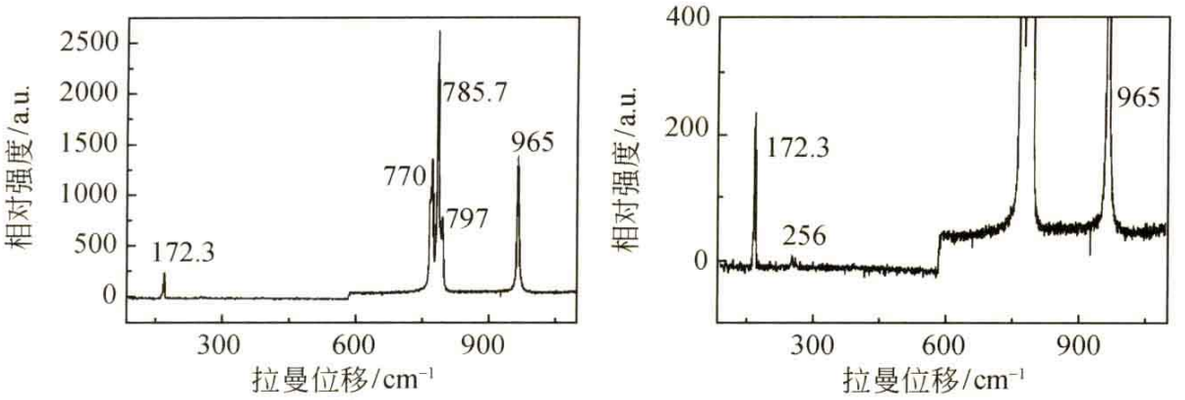


图 1-33　一块 PVT 法生长的 15R-SiC 多型样品的室温拉曼光谱：(a)纵坐标范围为 0~2750 任意单位；(b)纵坐标范围为 0~400 任意单位。图中有六根可辨别的拉曼谱线，比 D. W. Feldman 等的检测结果少七支轴向模 A_1 和两支平面模 E，它们分别是拉曼位移分别为 938cm^{-1} 和 932cm^{-1} 的两支轴向光学模 A_1、拉曼位移分别为 337cm^{-1} 和 331cm^{-1} 的两支轴向声学模 A_1、拉曼位移为 167cm^{-1} 的一支平面声学模 E、拉曼位移为 860cm^{-1} 的一支轴向光学模 A_1、拉曼位移分别为 577cm^{-1} 和 569cm^{-1} 的两支轴向声学模 A_1 和拉曼位移为 254cm^{-1} 的一支平面声学模 E

表 1-8　在 15R-SiC 多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应拉曼谱线位置、数目的理论预测值和实验结果

	$x=0$		$x=0.4$		$x=0.8$	
	拉曼位移/cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移/cm^{-1}	声子模类型	拉曼位移/cm^{-1}	声子模类型
理论预测	$9A_1$, $9E$					
我们的实验值	965	轴向光学模 A_1	785.7	平面光学模 E	770	平面光学模 E
	797	平面光学模 E	172.3	平面声学模 E	256	平面声学模 E
D. W. Feldman 的实验值	965	轴向光学模 A_1	938	轴向光学模 A_1	860	轴向光学模 A_1
	797	平面光学模 E	932	轴向光学模 A_1	769	平面光学模 E
	–	–	785	平面光学模 E	577	轴面声学模 A_1
	–	–	337	轴向声学模 A_1	569	轴面声学模 A_1
	–	–	331	轴向声学模 A_1	256	平面声学模 E
	–	–	172	平面声学模 E	254	平面声学模 E
	–	–	167	平面声学模 E	–	–
J. C. Burton 的实验值	966.5	轴向光学模 A_1	785.0	平面光学模 E	770.0	平面光学模 E
	796.0	平面光学模 E	337.5	轴向声学模 A_1	573.0	轴向声学模 A_1
	–	–	331.0	轴向声学模 A_1	569.0	轴向声学模 A_1
	–	–	173.5	平面声学模 E	256.5	平面声学模 E

在21R-SiC多型室温拉曼光谱中与其各支声子模对应的拉曼谱线的位置与数目。图1-34给出了21R-SiC多型的声子色散曲线。21R-SiC多型属于三方晶系，对称性与15R-SiC多型相同，它的M值为21，每个原胞含有$2M/3=14$个格位粒子，x值分别为0、0.29、0.57和0.86。在$x=0$处，21R-SiC多型有一支轴向光学模A_1和一支平面光学模E，对应的拉曼谱线位置与15R-SiC多型十分接近；在$x=0.29$处，有一支轴向光学模A_1(对应的拉曼位移为$949cm^{-1}$)、一支轴向声学模A_1(对应的拉曼位移为$242cm^{-1}$)和一支非成对出现的平面声学模E(对应的拉曼位移为$132cm^{-1}$)；在$x=0.57$处，有一支轴向光学模A_1(对应的拉曼位移为$908cm^{-1}$)、一支非成对出现的平面光学模E(对应的拉曼位移为$781cm^{-1}$)、一支轴向声学模A_1(对应的拉曼位移为$453cm^{-1}$)和一支非成对出现的平面声学模E(对应的拉曼位移为$219cm^{-1}$)；在$x=0.86$处，有一支轴向光学模A_1(对应的拉曼位移为$849cm^{-1}$)、一支非成对出现的光学模E(对应的拉曼位移为$768cm^{-1}$处)、一支轴向声学模A_1(对应的拉曼位移为$592cm^{-1}$)和一支非成对出现的平面声学模E(对应的拉曼位移为$260cm^{-1}$)。理论预测21R-SiC多型有13支轴向模A_1和13支平面模E，但检测结果仅有七支轴向模A_1和六支平面模

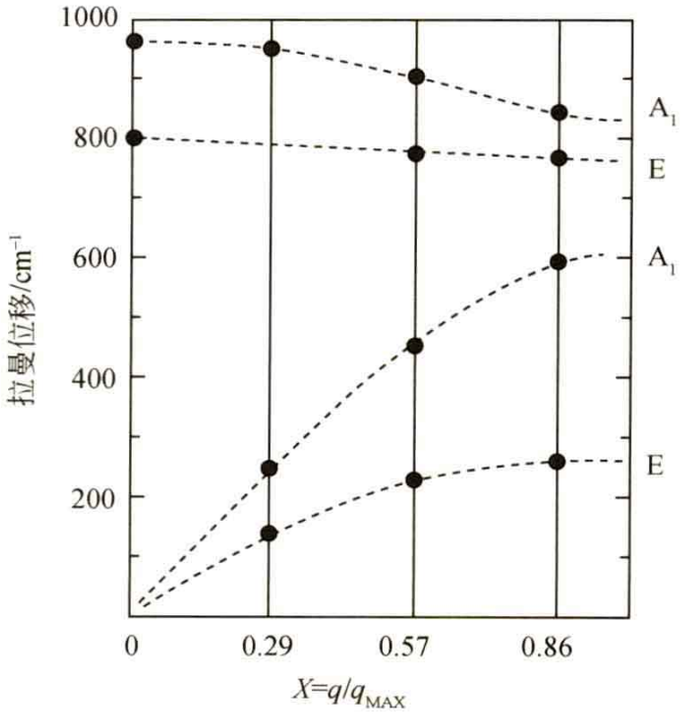


图1-34　根据21R-SiC多型室温拉曼光谱得出的声子色散曲线

引自：Physical Review，1968，173：791

E。与15R-SiC多型相比，21R-SiC多型声子模理论预测值与实验值有更大的差距，原因是21R-SiC多型第一级拉曼散射的强度与第二级拉曼散射的强度之比低于15R-SiC多型，也可能是21R-SiC多型平面模的分裂过弱，使得一些拉曼谱线无法辨认。

就某一种碳化硅晶体多型而言，如果对它进行室温拉曼光谱检测，对应于弱声子模的主要拉曼谱线必然同时出现，与已知数据(或已成为标准的数据)相比对，它们的位移值不会有大的变化。这就是说，每一种碳化硅晶体多型对应于一组具有唯一属性的拉曼谱线。如果我们希望确切地知道某一个碳化硅晶体多型样品的多型结构，就可对它进行室温拉曼光谱检测，得到相应的一组拉曼谱线，然后将它与标准数据进行比对，从而得出关于样品多型结构的十分可靠的结论。

碳化硅晶片拉曼光谱面扫描像。近年来，拉曼光谱面扫描(Raman spectrograph mapping，RSM)技术已成为鉴别晶片状样品结构的有效手段。碳化硅晶体需要加工成具有特定厚度的晶片，它的厚度一般为0.3~0.5mm，直径有50.8mm、76.2mm、101.6mm、152.4mm等几种规格。采用拉曼光谱面扫描法，可对被测晶片某个特定的区域、也可对整个晶片(如晶片的直径小于面扫描x方向和y方向的范围)进行面扫描，通过与碳化硅晶体主要多型(如4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC等)的标准峰进行比对，获得该晶片的多型结构图像，从而了解晶片中不同区域的结构与目标多型结构的偏离程度及其分布。图1-35给出了对一块PVT法生长的6H-SiC晶片进行拉曼光谱面扫描并与6H-SiC、4H-SiC与15R-SiC多型标准峰比对后得到的多型结构图像。晶片直径为50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。从图可以看到，晶片各点拉曼谱线与6H-SiC多型标准峰的吻合度都在90%以上，没有出现具有4H-SiC或15R-SiC多型结构的区域，据此可以判断它是一块结晶良好的6H-SiC晶片。

碳化硅晶体多型结构鉴别方法的总结。对X射线衍射法、高分辨率透射电子显微镜法、吸收光谱法和拉曼光谱法进行比较。在碳化硅晶体多型结构的鉴别中，高分辨率透射电子显微镜法的检测结果最为直观与精准，但它检测的范围极其有限，如果要获得整个晶体的结构信息，需要在晶体中仔细地选取样品。同时，它的样品制备过程过于复杂，技术难度很高，所用设备价格昂贵，能否获得高品质图像还取决于操作人员的技术水准。这些因素极大地限制了它在碳化硅晶体生长研究中成为一

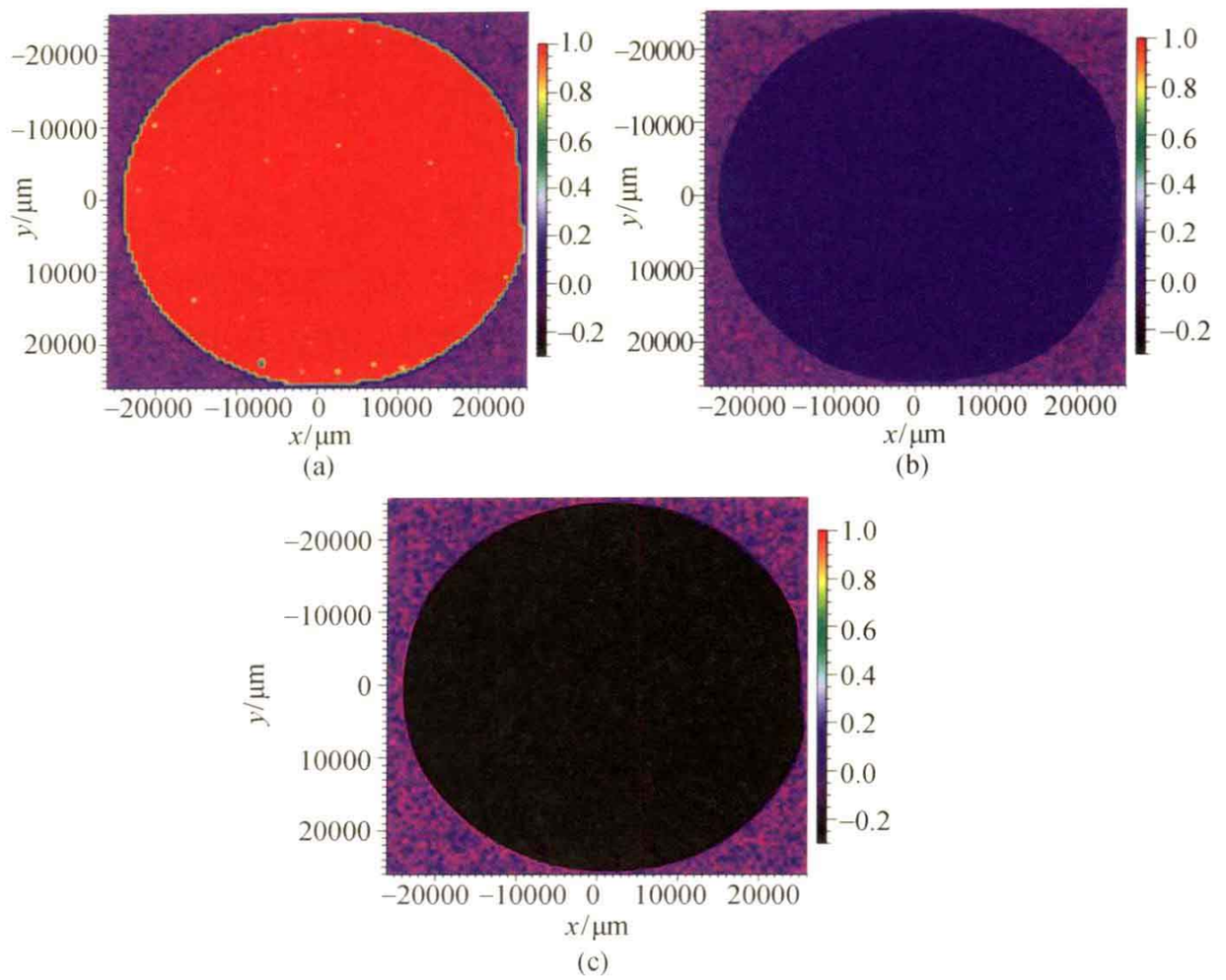


图 1-35　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的拉曼光谱面扫描像：(a) 与 6H-SiC 多型标准峰比对后的多型结构图像；(b) 与 4H-SiC 多型标准峰比对后的多型结构图像；(c) 与 15R-SiC 多型标准峰比对后的多型结构图像。晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行

项可经常使用的检测手段。市售紫外-可见光光谱仪的价格相对较低，但检测结果的精度与可靠性也相对最低，往往需要与拉曼光谱法或 X 射线衍射法的检测结果进行比对后，才能给出关于被测样品多型结构的确切结论。在 X 射线衍射法中，劳埃法和粉末衍射法的检测精度有限，通常不能用来鉴别碳化硅晶体多型结构。高分辨率 X 射线衍射摇摆曲线法和拉曼光谱法，既可对晶片进行多点检测，也可对晶片进行面扫描，从而得到关于整个晶片结构与结晶质量的精细信息，已成为碳化硅晶体生长研究中对晶体多型结构进行鉴别的基本与常用的技术手段。

符号说明和注解

1　正文所用符号说明（不含元素与化合物符号）

括号内数字表示符号在正文中出现的先后顺序

1.1　晶体的多型

（1）(x_1, x_2, x_3, y)：三维笛卡儿坐标系中一个点的坐标

（2）1M，2O，$2M_1$，$2M_2$，3T，6H：云母晶体的多型符号

（3）$C2/m$，$Cccm$，$C2/c$，$P3_112$，$P3_212$，$P6_122$，$P6_522$：表示晶体对称性的空间群符号

1.2　碳化硅晶体的结构层与基本结构单元

（4）A，B，C：沿碳化硅晶体 z 轴方向观察时晶格的三个结晶学不等价格位

（5）AB，AC，BC：碳化硅晶体中互为最近邻的硅碳双原子层在其 z 轴方向上的三种连接形式

（6）C：碳化硅晶体多型结构“数字+字母”表示法中表示立方晶系的符号

（7）H：碳化硅晶体多型结构“数字+字母”表示法中表示六方晶系的符号

（8）R：碳化硅晶体多型结构“数字+字母”表示法中表示三方晶系的符号

1.3　碳化硅晶体多型的共生与连生

（9）Pa：压强的单位

（10）℃：摄氏度，温度的单位

（11）h：小时，时间的单位

（12）c：晶体的一个晶轴方向

1.4　3C-SiC 多型的结构

（13）$\bar{4}3m$：表示晶体对称性的点群符号

（14）T_d^2-$F\bar{4}3m$：表示晶体对称性的空间群符号

（15）a：碳化硅晶体沿其 x 轴方向的晶胞参数

（16）c：碳化硅晶体沿其 z 轴方向的晶胞参数

（17）n：碳化硅晶体每个晶胞沿其 z 轴方向所含硅碳双原子层的数目

（18）c/n：碳化硅晶体中硅碳双原子层在晶体 z 轴方向上的平均层间距

（19）Å：埃，长度单位，$1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$

1.5　2H-SiC 多型的结构

（20）$6mm$：表示晶体对称性的点群符号

（21）C_{6v}^4-$P6_3mc$：表示晶体对称性的空间群符号

（22）β-SiC：具有立方闪锌矿型结构的碳化硅晶体多型

（23）α-SiC：具有非立方闪锌矿型结构的碳化硅晶体多型

（24）k：具有六方纤锌型结构中配位四面体层沿其三次对称轴方向的记号

1.8 15R-SiC 多型的结构

（25）$3m$：表示晶体对称性的点群符号

（26）C_{3v}^5-$R3m$：表示晶体对称性的空间群符号

1.9 碳化硅晶体多型结构参数的变化

（27）HTC：hexagonal tetrahedron concentration 的缩写，表示碳化硅晶体多型中六方对称配位四面体数占全部碳硅配位四面体数的百分比

1.10 碳化硅晶体多型结构鉴别概述

（28）atm：atmosphere 的缩写，大气压。$1\text{atm}=1.01325\times10^5\text{Pa}$

（29）XRD：X-ray diffraction 的缩写，X 射线衍射

（30）HRTEM：high resolution transmission electron microscope 的缩写，高分辨率透射电子显微镜

（31）OAS：optical absorption spectrum 的缩写，吸收光谱

（32）RS：Raman spectrum 的缩写，拉曼光谱

1.11 X 射线衍射法鉴别碳化硅晶体多型结构

（33）$\vec{S}_0$：入射晶体 X 射线的单位矢量

（34）$\vec{S}$：衍射线的单位矢量

（35）$\vec{R}_l$：晶格点阵的位矢

（36）λ：入射 X 射线的波长

（37）$\vec{k}$：波矢

（38）$\vec{k}-\vec{k}_0$：晶格倒易点阵的位矢

（39）n：衍射级数

（40）O：晶格倒易点阵的原点

（41）S，P：晶格倒易点阵中点的标注

（42）d：衍射晶面的面间距

（43）d_{obs}：衍射晶面面间距的实测值

（44）d_{calc}：衍射晶面面间距的理论计算值

（45）I/I_1：衍射峰的相对强度

（46）$(I/I_1)_{\text{obs}}$：衍射峰相对强度的实测值

（47）$(I/I_1)_{\text{calc}}$：衍射峰相对强度的理论计算值

（48）θ：衍射角

（49）$2/M_i$：X 射线衍射摇摆曲线峰底宽

（50）FWHM：full width at half maximum 的缩写，半高宽

（51）A，B，C，D，E：被测晶片上检测点的标注

1.12 高分辨率透射电子显微镜法鉴别碳化硅晶体多型结构

(52) SAED：selection area electron diffraction 的缩写，选区电子衍射

1.13 吸收光谱法鉴别碳化硅晶体多型结构

(53) $\alpha(h\nu)$：晶体的吸收系数

(54) h：普朗克常量

(55) ν：入射光的频率

(56) P_{ij}：电子跃迁概率

(57) n_i：初态电子密度

(58) n_f：末态中空的态密度

(59) $\vec{P}_{pho}$：光子动量

(60) $\hbar = h/2\pi$

(61) $P_{\vec{k}}$：在波矢空间$\vec{k}$中电子跃迁概率

(62) E_i：初态能量

(63) E_f：终态能量

(64) m：自由电子质量

(65) n：晶体折射率

(66) ε_0：真空介电常数

(67) m_r^*：电子-空穴对的折合质量

(68) m_e^*：电子的有效质量

(69) m_h^*：空穴的有效质量

(70) $\vec{q}$：声子的波矢

(71) $N(E_i)$：能量为 E_i的初态态密度

(72) $N(E_f)$：能量为 E_f的终态态密度

(73) N_P：能量为 E_p 的声子数目

(74) $f(\vec{n}_P)$：电子与声子相互作用的概率

(75) $\alpha_a(h\nu)$：晶体中发生一个电子吸收一个声子间接跃迁时的晶体吸收系数

(76) $\alpha_e(h\nu)$：晶体中发生一个电子发射一个声子间接跃迁时的晶体吸收系数

(77) n_D^+：碳化硅晶体中施主电荷的浓度

(78) n_A^-：碳化硅晶体中受主电荷的浓度

(79) eV：电子伏特，能量单位。$1eV = 1.602177\times10^{-19}J$

(80) μm：微米，长度单位

1.14 拉曼光谱法鉴别碳化硅晶体多型结构

(81) cm^{-1}：波数

(82) Ψ_n，Ψ_m：格位粒子的 n 和 m 态波函数

(83) a_{ij}：极化率的跃迁算子

(84) $\hat{T}(\vec{R}_n)$：对应于从位矢$\vec{r}$到位矢$\vec{r}+\vec{R}_n$的平移操作算符

(85) $V(\vec{r})$：晶体中单电子的周期性势能

(86) $\vec{b}_j$：晶格的倒易点阵基矢

(87) ω：角频率

(88) m：格位粒子的质量

(89) a：碳化硅晶体中同种格位粒子的间距

(90) $2n-1$，$2n+1$，$2n+3$；$2n-2$，$2n$，$2n+2$：晶体中格位粒子的格点

(91) β：恢复力常数

(92) A，B：简谐平面波振幅

(93) $\vec{a}$：格位粒子的位矢

(94) $\vec{q}$：简谐平面波的波矢

(95) $\vec{n}$：简谐平面波传播方向的单位矢量

(96) $\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$，$\vec{a}_3$：晶格的基矢

(97) N_1，N_2，N_3：晶体中沿基矢$\vec{a}_1$、$\vec{a}_2$、$\vec{a}_3$方向的原胞数

(98) N：晶体原胞总数

(99) n：每个原胞所含格位粒子数

(100) M：在碳化硅晶体 z 轴方向上每个原胞所含硅碳双原子层的数目

(101) c_M：原胞常数

(102) $\vec{k}'$：准动量坐标

(103) $\vec{k}_{max}$：碳化硅晶体基本布里渊区的边界波矢

(104) $\vec{k}''$：碳化硅晶体的简约波矢

(105) θ：波的传播方向与晶体 z 轴方向之间的夹角

(106) A_1：轴向模

(107) E，E_1，E_2：平面模

(108) RSM：Raman spectrograph mapping 的缩写，拉曼光谱面扫描

II 注解

i 碳化硅陶瓷是一类性能优异的材料，它不但具有高强度、高硬度、耐磨损等力学性能和耐酸、耐腐蚀等化学性能，而且具有高热导、高分解温度等热学性能和通过掺杂可调控的电学性能，在许多重要的应用领域有着不可取代的地位。目前，制备碳化硅陶瓷材料的技术主要有四种：(1)常压烧结(pressure-less sintering，PLS)技术，它又可分为固相烧结(solid-phase sintering)技术和液相烧结(liquid-phase sintering)技术。在固相烧结过程中，颗粒之间的原子或空位沿着晶粒间界或穿过晶粒的晶格位错在颗粒内部完成体积扩散，实现致密化。如果在烧结过程中添加液相烧结助剂，碳化硅材料可在1900~2100℃温度实现烧结，密度可达到理论密度的97%以上，常用的液

相烧结助剂有铝(Al)+硼(B)+碳(C)、氧化铝(Al_2O_3)+氧化钇(Y_2O_3)等。(2)热压烧结(hot-press sintering, HPS)技术，在高温高压的条件下，材料致密化的驱动力得到提高，因此与常压烧结技术相比较，热压烧结的碳化硅陶瓷材料更容易实现致密化。(3)热等静压烧结(hot-isostatic-press sintering, HIPS)技术，这种技术又可分为两种：一种是包封条件下碳化硅素坯的 HIPS 直接致密化；另一种是预烧结样品无包封条件下经 HIPS 改性而进一步致密化。(4)反应烧结技术(reaction-bonded sintering, RBS)，其基本过程是将 α-SiC 粉末和碳粉按一定比例混合并制成素坯，在 1450～1750℃温度下将硅熔解或产生高温硅蒸气，这些液态的或气态的硅渗入素坯的空洞中，与碳反应生成碳化硅，反应烧结的工艺相对简单，制备成本相对较低，在烧结过程中，素坯的体积收缩率可以控制在 3% 以内。重烧结技术，即在 2100～2300℃温度下，将具有双峰颗粒尺寸分布的碳化硅素坯进行烧结。碳化硅陶瓷的性能及制备成本与所选用的制备技术密切相关，需要根据材料的应用要求，合理选择最佳的制备技术。

ii 以纤维材料为增强体，通过一定的工艺使其与碳化硅陶瓷基体结合在一起，就制得了碳化硅陶瓷基复合材料，它属于连续纤维补强陶瓷基复合(continuous fiber reinforced ceramic matrix composite, CFCC)材料。CFCC 材料具有较强的韧性，当受外力冲击时能够产生非失效性破坏形式，能极大地提高陶瓷材料的可靠性，是目前改善陶瓷材料性能最有效的办法。目前常用的连续纤维有碳化硅纤维、碳纤维、硼纤维与氧化物纤维。

iii 在现有的文献资料中，关于碳化硅晶体多型的数目的报道不一。对碳化硅晶体多型结构的研究主要集中在 20 世纪五六十年代。在此期间，许多关于碳化硅晶体多型结构的研究文章在各类学术刊物上发表，而后，这方面的研究文章逐渐减少，近年来已较为鲜见。1967 年，P. R. van Loan 指出碳化硅晶体有近 140 种多型。见：Van Loan P R. A study of polytypism in silicon carbide. The American Mineralogist, 1967, 52：946。

iv 20 世纪 60 年代，中国科学院上海硅酸盐研究所郭长霖采用普通的 Debye-Scherrer X 射线照相机，对 1100 多个 Lely 法制备的碳化硅晶片拍摄劳埃照片，并利用鉴定碳化硅晶体多型的“点间关系法”，发现了 61 种新的碳化硅晶体多型。郭长霖认为碳化硅晶体多型共有 110 种，其中，属于六方晶系的有 30 种，属于三方晶系的有 80 种。所谓点间关系法，就是把 6H-SiC、15R-SiC 和 4H-SiC 多型作为碳化硅晶体多型的基本类型，由于属于三方晶系的碳化硅晶体多型和属于六方晶系的碳化硅晶体多型与这三种基本类型的倒易点阵之间关系并不相同，所以需要求出七类倒易点阵之间的关系，然后通过分析劳埃照片给出的晶体点阵信息，确定被测样品的多型结构。这七类倒易点阵之间的关系是：(1)属于六方晶系的 xH-SiC 多型与 6H-SiC 多型倒易点阵之间的关系。(2)属于六方晶系的 xH-SiC 多型与 15R-SiC 多型倒易点阵之间的关系。(3)属于六方晶系的 xH-SiC 多型与 4H-SiC 多型倒易点阵之间的关系。(4)属于三

方晶系的 xR-SiC 多型与 6H-SiC 多型倒易点阵之间的关系。(5)属于三方晶系的 xR-SiC 多型与其反轴连生的 15R-SiC 多型倒易点阵之间的关系。(6)属于三方晶系的 xR-SiC 多型与其同轴连生的 15R-SiC 多型倒易点阵之间的关系。(7)属于三方晶系的 xR-SiC 多型与 4H-SiC 多型倒易点阵之间的关系。见：郭常霖．碳化硅的多型性．物理学报，1965，21：1089；郭常霖．研究 SiC 多种多型连生方式的 X 射线方法．物理学报，1965，21：503；郭常霖．SiC 晶体一维无序现象引起的异常衍射．物理学报，1965，21：1308。

v 确定基本结构单元是分析晶体结构的一个方法。基本结构单元在三维空间中有规则地排列与键连，构成了晶体。硅氧配位四面体($Si-O_4$)是 α-石英晶体与 β-石英晶体的基本结构单元。硅氧配位四面体的四个顶点都是带负电荷的氧离子，因此，它也被称为负离子配位多面体。无论是 α-石英晶体，还是 β-石英晶体，都存在着平行于晶体 z 轴的螺旋轴，硅氧配位四面体绕螺旋轴呈螺旋状分布。对于 β-石英晶体，螺旋轴为 6_2 或 6_4，围绕它的硅原子在晶体(0001)面上的投影可连接成一个正六边形。α-石英晶体结构相对于 β-石英晶体结构有规则地发生一定程度的扭曲，使硅氧配位四面体中 Si—O—Si 的键角由 150°变为 137°，螺旋轴变为 3_2 或 3_1，围绕它的硅原子在晶体(0001)面上的投影不再是一个正六边形，而是一个复三方形。见：陈武，季寿元．矿物学导论．北京：地质出版社，1985，66：119。

vi 这一命名法与所谓的 Zdanov-Ramsdell 命名法相似。Zdanov-Ramsdell 命名法是由表征晶体原胞中原子层数的数字、表征原胞对称性的字母以及括号间的数字三部分组成的。对于具有多型的晶体，具有立方对称结构的多型用字母 C 表示，具有六方对称结构的多型用 H 表示，具有三方对称结构并属于空间群 $R3m$ 的多型用 R 表示，具有三方对称结构但属于空间群 Pem 的多型用 H 表示。括号中的数字表示在原胞形成过程中“之”字形运动的次序，其中，第一个数字表示向右运动的网格数，第二个数字表示向左运动的网格数，此后，按“右-左-右-左-……”的次序排列。常用 Zdanov-Ramsdell 命名法，六方纤锌矿型结构表示为 2H(11)，立方闪锌矿型结构表示为 3C(∞)。见：郝跃，彭军，杨银堂．碳化硅宽禁带半导体技术．北京：科学出版社，2000：17。

vii S. I. Vlaskina 和 D. H. Shin 发现，在其他实验条件相同的情况下，如果退火处理温度低于 2080K(1807℃)，或者高于 2270K(1997℃)，被处理的 6H-SiC 晶体不能转变为 3C-SiC 晶体；如果退火处理温度为 2080K(1807℃)或 2180K(1907℃)、处理时间短于 4h 或 1h，被处理的 6H-SiC 晶体可部分转变为 3C-SiC 晶体。经计算，得出这个转变的活化能(activation energy)为(140±15)kcal/mol。见：Vlaskina S I，Shin D H. 6H to 3C polytype transformation in silicon carbide. Japanese Journal of Applied Physics，1999，38：L27。

viii 理论研究证明，在 66GPa 的压强下，3C-SiC 多型将发生从立方闪锌矿型结构向岩盐结构的转变。J. Liu 等对高压下 6H-SiC 多型的拉曼光谱进行了检测。他们从

CVD 法制备的6H-SiC 多型外延膜中切取直径为100~500μm 的样品，着重检测常压下位于789cm^{-1}的平面光学模(TO)和位于969cm^{-1}的轴向光学模(LO)随压强升高而发生的变化。当压强升至95GPa，依然能够检测到样品的TO 和LO 谱线，样品也是透明的，这表明在95GPa 及以下的压强下，6H-SiC 多型的结构是稳定的。横向有效电荷e_T^*随着压强升高而增大，在约40GPa 处取得极值后逐渐减小，这表明在0~40GPa 压强范围里，6H-SiC 多型更具离子键特性，而在更高的压强下，则更具共价键特性。他们预测在(100~200)GPa 压强下，6H-SiC 多型可能发生相变。见：Liu J，Vohra Y K. Raman modes of 6H polytype of silicon carbide to ultrahigh pressure：a comparison with silicon and diamond. Physical Review Letters，1994，72：4105。

ix R. Madar 等发现，采用改进 Lely 法生长碳化硅晶体时，4H-SiC 晶体优先在4H-SiC 晶片的碳面上生长，6H-SiC 晶体既可在6H-SiC 晶片的碳面上生长，也可在它的硅面上生长，当生长界面的极性未被满足时，就可能发生多型的转变。例如，以4H-SiC 晶片的硅面作为籽晶生长面时，生长的4H-SiC 晶体常常转变为6H-SiC 晶体；而以6H-SiC 晶片的碳面作为籽晶生长面时，则可以得到6H-SiC 晶体或15R-SiC 晶体。当生长界面受到扰动时，在生长界面处将形成包裹体。拉曼光谱检测确定这些包裹体具有15R-SiC 多型结构。如果以6H-SiC 晶片的碳面作为籽晶生长面，这些包裹体的结构将从15R-SiC 多型转变为6H-SiC 多型，因为在所选用的生长条件下，6H-SiC 多型结构更加稳定。见：Madar R，Pernot E，Anikin M，et al. Defects in sublimation-grown SiC bulk crystals. Journal of Physics：Condensed Matter，2002，14：13012。

x J. A. Powell 等采用甲基三氯硅烷在1400℃温度下降解制得具有2H-SiC 多型结构的晶体。晶体呈与z轴平行的针状，长度为3mm，直径为0.5mm。见：Powell J A，Will H A. Low-temperature solid-state phase transformation in 2H silicon carbide. Journal of Applied Physics，1972，43：1400。

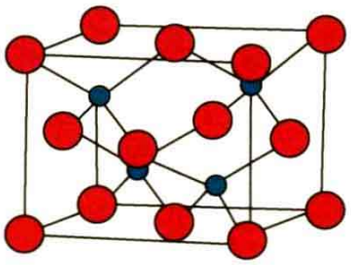
xi 共生是矿物学中的一个重要概念。它指在同一成矿阶段中有规律地出现不同种矿物的现象。在自然界中，多种不同的矿物由于成因上的共同性，可在同一成矿阶段形成，也可从同一次来源的成矿溶液中依次析出。

xii 见：师昌绪，李德恒，周廉．材料科学与工程手册(下卷)．北京：化学工业出版社，2004：7-43。

xiii P. R. van Loan 介绍：1935 年，Ungemach 使用 syntaxis 一词来描述多型变体在符合结晶学条件下的连生；1944 年，Thibault 使用 coalescence 一词来描述这种现象。正文给出的9 种碳化硅晶体多型变体例子中，前8 种引自 P. R. van Loan 的研究文章，最后一种引自郭长霖的研究文章。见：Van Loan P R. A study of polytypism in silicon carbide. The American Mineralogist，1967，52：952；郭长霖．研究碳化硅多种多型体连生方式的 X 射线方法．物理学报，1965，21：503。在晶体生长研究中，coalescence 一词又可被译为聚集生长，用来描述在低受限度生长体系中，为降低体系的总表面自由能而发生的小尺度晶粒的重结晶反应，在此反应过程中，物料从部分晶

粒向另一部分晶粒转移，使得体系中晶粒的平均粒度逐渐增大。见：施尔畏，陈之战，元如林，郑燕青．水热结晶学．北京：科学出版社，2004：223。

xiv 立方闪锌矿型结构，又称为立方硫化锌型结构，属立方晶系。附图1-1是立方闪锌矿型结构示意图。图中，绿球表示A原子，红球表示B原子。B原子作立方密堆积，A原子填充在B原子构成的四面体孔隙中，A原子和B原子的配位数都是4，彼此间以共价键连接。具有立方闪锌矿型结构的化合物晶体主要有：亚铜的卤化物晶体，铍的氧化物晶体，硼、铝、镓和铟的磷化物晶体，砷化物和锑化物晶体，单质碳晶体和单质硅晶体等。其中，属于III-V族和II-VI族化合物的晶体是重要的半导体材料。



附图 1-1

xv 在正文中，3C-SiC晶胞参数数据引自：Dhanaraj G，Huang X R，Dudley M，et al. Silicon carbide crystals-part I：growth and characterization. //Byrappa K，Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich，New York：William Andrew Inc.，2003：182。在其他研究文章中，有着3C-SiC晶胞参数不同数值的报道。例如，K. J. Chang等给出的3C-SiC晶胞的 a 值为4.361Å（见：Chang K J，Cohen M L. *Ab initio* pseudopotential study of structure and high-pressure properties of SiC. Physical Review B，1987，35：8196）；N. Churcher等给出的3C-SiC晶胞的 a 值为4.326Å（见：Churcher N，Kunc K，Heine V. Calculated ground-state properties of silicon carbide. Journal of Physics C，1986，19：4413）；P. J. H. Denteneer等给出的3C-SiC晶胞的 a 值为4.365Å（见：Denteneer P J H，Van Haeringen W. Ground-state properties of polytypes of silicon carbide. Physical Review B，1986，33：2831）；C. H. Park等给出的3C-SiC晶胞的 a 值为4.358Å（见：Park C H，Cheong B H，Lee K H，et al. Structure and electronic properties of cubic，2H，4H，and 6H SiC. Physical Review B，1994，49：4485）。

xvi 六方纤锌矿型结构，又称六方硫化锌型结构，属六方晶系。参阅附图1-1，如果标注为A的原子作六方密堆积，标注为B的原子填充在由A原子构成的四面体孔隙中，彼此间以共价键相连接，A原子和B原子的配位数也均为4，这就构成了六方纤锌矿型结构。具有六方纤锌矿型结构的化合物晶体主要有氧化锌、硒化镉、氮化镓、氮化铝晶体等。硫化镉、碘化银等二元化合物晶体具有六方纤锌矿型结构多型和立方闪锌矿型结构多型。

xvii 2H-SiC晶胞参数数据引自：Review article：silicon carbide structure，properties and processing，www. scielo. br。在其他研究文章中，也有2H-SiC晶胞参数数值的报道。例如，P. J. H. Denteneer等给出的2H-SiC晶胞的 a 值为3.120Å，c/a 值为1.611，即 c 值为5.026Å（见：Denteneer P J H，Van Haeringen W. Ground-state properties of wurtzite silicon carbide. Solid State Communication，1988，65：115）；P. E. van Camp等给出的 a 值为3.076Å，c/a 值为1.641，即 c 值为5.048Å（见：Van Camp P E，Van

Doren V E, Devreese J T. First-principles calculation of the pressure coefficient of the indirect band gap and of the charge density of C and Si. Physical Review B, 1986, 34: 1314)；C. H. Park 等给出 2H-SiC 晶胞的 a 值为 3.072Å，c/a 值为 1.641，即 c 值为 5.041Å(见：Park C H, Cheong B H, Lee K H, et al. Structure and electronic properties of cubic, 2H, 4H, and 6H SiC. Physical Review B, 1994, 49: 4485)。

xviii 见：陈武，季寿元．矿物学导论．北京：地质出版社，1985：76。

xix 蓝宝石的主要成分是氧化铝(Al_2O_3)。天然蓝宝石呈蓝色、粉红色、黄色、绿色或白色。呈蓝色的蓝宝石是由于其含有少量的钛(Ti)、铁(Fe)等杂质所致。天然蓝宝石产地主要在亚洲的泰国、斯里兰卡、老挝、柬埔寨、缅甸等国家。中亚的克什米尔地区出产优质的蓝宝石，它常含有乳白色雾状包裹体，呈微带紫的靛蓝色。引自：http://www.sciencenet.cn。

xx 邓志杰在“化合物半导体材料”一文中写道：由于目前尚未制备出较大尺寸的氮化镓晶体，所有氮化镓基器件都是在蓝宝石、碳化硅(如 6H-SiC)或砷化镓等衬底上生长的。采用蓝宝石、碳化硅衬底生长的氮化镓外延层一般为六方纤锌矿型结构；在砷化镓衬底上则可生长出具有立方闪锌矿型结构的氮化镓外延层。见：师昌绪，李德恒，周廉．材料科学与工程手册(下卷)．北京：化学工业出版社，2004：10-19。

xxi 见：施尔畏，陈之战，元如林，郑燕青．水热结晶学．北京：科学出版社，2004：167。

xxii 见：刘学超．钴掺杂氧化锌半导体薄膜制备与磁性：[博士学位论文]，上海：中国科学院上海硅酸盐研究所，2008。

xxiii 4H-SiC 晶胞参数数据引自：Bauer A, Kräuβlich J, Dressler L, et al. High-precision determination of atomic position in crystal: the case of 6H- and 4H-SiC. Physical Review B, 1998, 57: 2647。

xxiv 6H-SiC 晶胞参数数据来源同 xxiii。

xxv 15R-SiC 晶胞参数数据引自：Tairov Y M, Tsvetkov V F. Progress in controlling the growth of polytypic crystals. Progress Crystal Growth Characterization, 1983, 7: 111。在同一篇研究文章中，作者给出的 21R-SiC 晶胞参数是：$a=3.08111$Å，$c=52.9034$Å；27R-SiC 的晶胞参数是：$a=3.08028$Å，$c=68.0495$Å。由此可得到，21R-SiC 多型的 c/n 值为 2.51921Å；27R-SiC 多型的 c/n 值为 2.52035Å。

xxvi 晶胞参数 a 的拟合方程是 $y=-0.0122x+4.0422$。

xxvii 硅碳双原子层沿晶体[0001]方向层间距 c/n 的拟合方程为 $y=0.0096x+1.8981$。

xxviii 晶体的熔体生长技术，指从同化学组分的熔体中通过冷凝制得晶体的技术。由于它的工艺技术条件相对简单，投入也相对较低，因此，在晶体材料实验室和工厂中得到了广泛应用。采用熔体生长技术生长晶体的基本过程是：先将具有一

定化学组成的固态物质在相对较高的温度下熔化，然后在受控的条件下，通过降低温度使得熔体逐渐形成晶体。整个结晶过程是通过固-液界面不断移动来实现的。在固-液界面上，既有物质的交换，又有热量的交换，而且这两种交换同时存在于晶体生长的始终。选用熔体生长技术制备晶体，一是要求固态物质在不太苛刻的条件下就能实现化学计量熔解；二是要求熔融状态的物质(即熔体)在熔点以上的温度下能够稳定存在，不出现因某些化学组分挥发而导致熔体严重偏离化学计量比。熔体生长技术又可分为同组分熔体提拉技术(即 Czochralski 晶体生长技术)、同组分熔体下降技术(即 Bridgman 晶体生长技术)以及生长具有特定形状晶体的导模技术。Czochralski 晶体生长技术是用籽晶从熔体中提拉出同化学组分的晶体；Bridgman 晶体生长技术是将盛有熔体的坩埚在具有一定温度的生长炉内缓慢下降，使熔体转变为同化学组分的晶体。根据生长对象的不同，这两种晶体生长技术在细节上有许多变化与改进。在 2.6 节中，我们将对生长碳化硅晶体的 PVT 法与晶体的熔体生长技术进行比较。



附图 1-2

xxix 20 世纪初，结晶学研究领域最重大的进展是发现了结晶态物质的 X 射线衍射现象。德国物理学家劳埃(M. von Laue)首先提出了晶体可以作为 X 射线的衍射光栅，夫里得里希(W. Friedrich)和尼平(P. Knipping)用实验证实了他的想法。而后，布拉格父子等物理学家在实验与理论方面做了许多重要的开创性工作，使得 X 射线衍射法成为揭示结晶态物质中粒子在晶格上排列状况的常用技术。目前，商品化的 X 射线衍射仪已是研究机构、大学、企业广泛使用的设备。附图 1-2 是德国 Bruker 公司出品的 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪。见：www. hxsyzx. lytu. edu. cn。

xxx 1925 年，法国人德布罗意(L. de Broglie)提出了电子像光一样具有波动性的概念，1927 年，电子的波动性得到了电子衍射实验的证实，这为利用电子来观察物质细微结构奠定了基础。1932 年，鲁斯卡(E. Ruska)第一次设计出了电子显微镜；1936 年，英国人研制出第一台真实的电子显微镜；1939 年，德国 Siemens 公司开发出第一台商业电子显微镜。1956 年，英国剑桥大学的 P. B. Hirsch 研究组使用电子显微镜观察到金属材料中的位错，而后提出了观察和解析位错等晶体缺陷的衍射衬度理论。1975 年，美国亚利桑那州立大学 J. M. Cowley 提出了相位衬度理论，解释了晶体结构中原子的电子显微成像，推动了基于高分辨率原子像的直接观察技术的发展。20 世纪 90 年代，透射电子显微分析技术在仪器、方法及分析理论方面都取得了新的进展，主要表现在：(1)分析的微小区域尺度达到了纳米量级。(2)能量损失谱仪发展到并列式探头，并趋向二维探头。(3)普遍采用了兼顾



附图 1-3

成像与分析的对称性设计。(4)其他。目前，透射电子显微分析已成为材料研究的一项基本技术手段。附图 1-3 是日本电子株式会社(JEOL)出品的 JEM-2100 型场发射透射电子显微镜。见：www. cs. sgst. cn。

xxxi 吸收光谱测试技术最初主要用于溶液化学分析领域，现已广泛用于固态物质的检测表征。光与物质的相互作用，首先表现为物质对光的吸收，其次为物质对光的折射、偏振、散射等。通过对一定物理量(如物质对光的吸收系数、吸收强度、折射率、偏振度、旋光性等)的控测，可以表征物质与光的相互作用。这些物理量与物质的特性(如物质的化学组成、凝聚状态、浓度、温度、湿度等)是密切相关的。同时，物质的特性对与其发生相互作用的光的特性(如波长、强度等)也将产生作用。将不同波长的光通过某一物质后的透射光强度 I 记录下来，并将其换算成吸光度 $A=1-I/I_0$，式中 I_0 为入射光的强度，就得出该物质的吸光度与入射光频率的关系，即吸收光谱。在关于物质与光相互作用的基本理论中，朗伯(Lambert)定律指出了样品对入射光的吸收与其厚度有关；比尔(Beer)定律指出了溶液样品对入射光的吸收与其浓度有关。在关于溶液的化学分析中，通过测量样品的吸收光谱，可对其化学组成作出定性的判断，也可根据一定条件下溶液浓度与其吸光度的关系，对物质含量作出定量的判断。

xxxii 1928 年，印度科学家拉曼(C. V. Raman)创造了利用光的散射来测定分子振动和转动的方法，他本人也因此获得了 1930 年度诺贝尔物理学奖。拉曼散射(Raman scattering)现象的发现，曾引起各国研究者的高度关注，但是受当时技术条件的限制，在而后的一段时期内，相关的理论、方法及应用研究未见有重大的发展。20 世纪 60 年代起，激光被用来作为光源，同时，电子技术的发展又使得微弱的信号可得到检测，从而使得拉曼光谱技术重新受到关注并发展成为一项重要的分析技术。拉曼光谱技术现已在化学、物理学、生物学、医学等领域得到了广泛应用。附图 1-4 是英国 Renishaw 公司出品的 RM-1000 型显微激光拉曼光谱仪。见：www. gpmr. cug. edu. cn。



附图 1-4

xxxiii 晶体点阵是从晶体结构周期性规律中直接抽象出来的点阵，而倒易点阵是按一定规则从晶体点阵中推导出来的一套虚点阵。令晶体中任一处 $\vec{r}$ 的物理量为 $\Gamma(\vec{r})$，它具有周期性，即有

$$\Gamma(\vec{r}+\vec{R}_l)=\Gamma(\vec{r}) \tag{附 1-1}$$

式中，$\vec{R}_l=l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3$ 是晶格的位置矢量。把 $\Gamma(\vec{r})$ 展开为傅里叶级数，有

$$\Gamma(\vec{r})=\sum_h \Gamma(\vec{k}_h)\exp(\mathrm{i}\,\vec{k}_h\cdot\vec{r}) \tag{附 1-2}$$

式中，h 表示三个整数($h_1h_2h_3$)，求和号 $\sum_h$ 实际上代表 $\sum_{h_1}\sum_{h_2}\sum_{h_3}$。于是，

$$\Gamma(\vec{r}+\vec{R}_l)=\sum_h \Gamma(\vec{k}_h)\exp(\mathrm{i}\vec{k}_h\cdot\vec{r})\exp(\mathrm{i}\vec{k}_h\cdot\vec{R}_l) \qquad (附\ 1\text{-}3)$$

将式(附 1-2)和式(附 1-3)代入式(附 1-1)中，有

$$\exp(\mathrm{i}\vec{k}_h\cdot\vec{R}_l)=1\ ，即\ \vec{k}_h\cdot\vec{R}_l=2\pi\mu \qquad (附\ 1\text{-}4)$$

式中，μ 是整数；$\vec{k}_h$是晶格倒易点阵的位置矢量，简称为倒格矢。设倒易点阵的基矢为 $\vec{b}_1$、$\vec{b}_2$和 $\vec{b}_3$，则

$$\vec{k}_h=h_1\vec{b}_1+h_2\vec{b}_2+h_3\vec{b}_3 \qquad (附\ 1\text{-}5)$$

显然，当晶体点阵的基矢$\vec{a}_i(i=1,2,3)$和倒易点阵的基矢$\vec{b}_j(j=1,2,3)$之间符合关系$\vec{a}_i\cdot\vec{b}_j=2\pi$(当 $i=j$)和$\vec{a}_i\cdot\vec{b}_j=0$(当 $i\neq j$) 时，式(附 1-4)就可得到满足。同一物理量在晶体点阵中的表述和在倒易点阵中的表述遵循傅里叶变换关系。常用波矢来表示电子在晶格中的运动状态或晶格的振动状态，$\vec{k}_h$即是波矢，倒易空间也就是状态空间，或称为$\vec{k}$空间。

xxxiv 在20世纪60年代及更早的一段时期内，大尺寸碳化硅晶体生长技术尚未成熟，碳化硅晶体的应用研究也刚起步，人们对碳化硅晶体的研究集中在对其多型结构的检测表征方面，途径是选用 Lely 法生长的小尺寸碳化硅晶片，用劳埃法获取晶片的 X 射线衍射花样，通过对衍射花样的鉴别分析，获得晶片具有何种多型结构的结论，或者发现新的多型结构。例如，1967 年，P. R. van Loan 采用劳埃法对 Lely 法制备的200多个碳化硅晶片结构进行了分析，在检测中，通过光学准直系统的校准，使得样品的 z 轴很好地与 X 射线平行，样品与记录衍射花样的光学胶片之间的距离为60mm，X 射线源为铜(Cu)靶，电压为50kV，电流为15mA，曝光时间为30min。实验发现，在这200多个碳化硅晶片中，约90%的晶片含有6H-SiC多型的结构，约50%的晶片含有15R-SiC多型的结构。见：Van Loan P R. A study of polytypism in silicon carbide. The American Mineralogist，1967，52：947。

xxxv 目前，实验室X射线粉末衍射装置的X射线源有：Mo-$K\alpha$ X射线，波长为0.71Å；Cu-$K\alpha$ X射线，波长为1.54Å。

xxxvi 衍射数据国际中心(International Center for Diffraction Data，ICDD)是由一些国际科学组织资助的非盈利性组织，每年出版一期粉末衍射卡片集(powder diffraction file，PDF)。在历史上，ICDD通过与美国国家标准研究所(NIST)和其他一些实验室合作测定各种物质的粉末衍射图，但是，在粉末衍射卡片集上发表的大多数衍射图是从公开发表的研究论文中得到的，这些衍射图由编辑人员评估，筛选后予以公布。每年大约有2000个新的衍射图公布。粉末衍射卡片集也称为JCPDS(the joint committee on powder diffraction standard)卡片集。到2003年为止，JCPDS卡片集已经出版了65组，包括各种无机物质和有机物质。

xxxvii L. K. Prevel 等给出了3C-SiC、2H-SiC、6H-SiC、15R-SiC等四种碳化硅晶体多型个体和8H-SiC、21R-SiC、33R-SiC等三种多型变体的X射线衍射 d-I 实验值和理论计算值。其中，实验值均引自粉末衍射卡片集(PDF)，理论计算值是使用

POWD12 程序得到的。这个程序可以给出碳化硅晶体多型混合物的衍射谱，输入的数据包括样品中不同多型的质量分数、晶粒尺寸和衍射峰的形态。L. K. Prevel 等对已知50%为3C-SiC多型、另50%为6H-SiC多型的样品进行了X射线衍射检测，发现粉末晶粒粒度为30nm时，X射线衍射谱中与6H-SiC多型对应的衍射线相对强度都很低，如果颗粒粒度小于10nm，就更难确定样品含有50%的6H-SiC多型结构。但是，采用细致的分步扫描技术，可以测定6H-SiC多型衍射峰的强度，然后计算实测强度与100%6H-SiC多型样品衍射峰强度的比例，得到计算6H-SiC多型在样品叠合的衍射峰中贡献的因子。具体过程是，对所有实测到的独立的衍射峰的强度进行求和，同时对计算得到的(或标准的)6H-SiC多型的独立衍射峰的强度进行求和，后者与前者之比就是6H-SiC多型在样品叠合的衍射峰中贡献的因子，进而得到6H-SiC多型在样品中的质量分数。此分析是建立在这样的基础之上：在2θ为0~180°时，对应所有的碳化硅晶体多型，它们的衍射峰强度的集合都是相同的。在该研究文章中，L. K. Prevel 等给出了几个分析实例。例如，他们对某个碳化硅样品进行X射线衍射检测，在2θ为0~180°的范围内得到了23个独立的衍射峰，求得这些实测衍射峰相对强度之和为303，然后通过比对，找出与6H-SiC多型标准衍射峰最接近的10个独立的衍射峰，与15R-SiC多型标准衍射峰最接近的13个独立的衍射峰，d值误差控制在0.001及以下，求出与6H-SiC多型相对应的10个衍射峰的标准相对强度之和为263.2，与15R-SiC多型相对应的13个衍射峰的标准相对强度之和为33，进而得到该样品6H-SiC多型的质量分数为87%，15R-SiC多型的质量分数为11%。见：Prevel L K, Petersen D R, Saha C K. Polytype distribution in silicon carbide. Journal of Material Science, 1992: 1913。

xxxviii E. Takuma 等使用分辨率为0.1nm的超高分辨率高电压透射电子显微镜(super high-resolution high-voltage transmission electron microscope, SHRHVTEM)对碳化硅晶体的结构进行了分析。所用仪器为日本电子公司生产的JEM-ARM125型电子显微镜，所用的样品是升华重结晶法(sublimation re-crystallization method, SRCM)制得的碳化硅晶体。检测前，将晶体加工成厚度为0.3mm的晶片，晶面与晶体(11-20)面平行，再将晶片厚度减至0.01mm。他们把所得到的HRTEM图像分为CLI(chemical lattice image)和PPI(projected potential image)。在图像中，硅-碳原子对呈“哑铃”状，深色(衬度大)点对应于硅原子，浅色(衬度小)点对应于碳原子，在(11-20)面上，原子对之间的距离相当于〈001〉/44。他们还根据所得HRTEM图像，确定了碳化硅晶体中硅原子和碳原子的确切位置。见：Takuma E, Ichinose H, Chen F. Atomic structure observation of silicon carbide using HRTEM. Journal of Electron Microscopy, 2002, 51: 297。

xxxix 所谓激子(exciton)，指一个激发态分子S^*与它的一个基态分子S结合而成一个瞬态激发态二聚体$(SS)^*$。通常，激子的能量低于激发态分子。在晶体中，因吸收光子而产生的可迁移的电子-空穴对也属于激子的范畴。

xl 半导体材料有如下重要的性质：(1)热导率。单位为 $W \cdot cm^{-1} \cdot ℃^{-1}$。半导体材料的热导率主要取决于声子，因掺杂量的不同而在几个到十几个数量级的范围内变化，也可因光或射线辐照而发生变化。(2)载流子浓度和迁移率。载流子浓度指单位体积内自由电子或空穴的数目，分别用自由电子浓度(n)和空穴浓度(p)表示，常用单位为 cm^{-3}。迁移率指自由电子或空穴在单位电场作用下的漂移速率，自由电子迁移率以μ_n表示，空穴迁移率以μ_p表示，常用单位是 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$。测量半导体材料的霍尔系数和电导率，就可确定它的导电类型(自由电子导电或空穴导电)、载流子浓度及迁移率。(3)少数非平衡载流子寿命 τ。通过光照或电学方法产生的较热平衡态下更多的自由电子或空穴，称为非平衡载流子。非平衡自由电子与空穴成对产生，成对消失(也称为复合)。它们从产生到复合的平均时间就是非平衡载流子的寿命，单位为 s。(4)禁带宽度 E_g(带隙)，常用单位为 eV。电子自价带跃迁至导带所引起的吸收称为本征吸收。当光子能量小于禁带宽度 E_g时，不发生本征吸收；当光子能量达到禁带宽度 E_g时，本征吸收开始，这一界限称为本征吸收边。这样，从本征吸收边可以确定材料的禁带宽度 E_g。半导体材料的能带结构可分为两类：如果能带的导带底和价带顶都位于波矢$\vec{k}=0$处，电子跃迁时$\vec{k}$不发生变化，这样的带隙称为直接带隙；如果能带的价带顶在$\vec{k}=0$处，但导带底不在$\vec{k}=0$处，电子跃迁时吸收或发射一个声子，以补偿电子准动量的变化，这样的带隙称为间接带隙。材料中的杂质和缺陷可以束缚电子或空穴，在禁带中形成能级。有些杂质或缺陷在禁带中形成所谓的浅能级(电离能<100meV)，有的则形成所谓的深能级。电子和空穴可以通过深能级复合，因此，也把这些深能级杂质和缺陷统称为深中心。

xli 与点阵波(弹性波、声子)一样，自旋波是描述晶体物质性质的重要概念。在序磁性(包括铁磁性、亚铁磁性与反铁磁性)材料中，相互作用的自旋体系由于各种激发作用引起的集体运动，如用波动方程来描述，就是自旋波，如用准粒子概念来描述，这就是磁振子。自旋波概念曾被用来精确解释低温下铁磁体饱和磁化强度随温度上升而下降的现象。

xlii 如果构成晶体的原子中电子磁矩相互抵消，合磁矩为零，这个晶体就具有抗磁性。一些晶体中的载(电)流子在一定的恒定(直流)磁场和高频磁场的同时作用下会发生抗磁共振，即回旋共振。通过测定半导体材料的回旋共振特征，可测定其所含载流子(电子和空穴)的符号和有效质量。

xliii 声子是固体物理学中的一个重要概念。在晶体中，原子或分子按一定规律排列在晶格上。原子或分子并非是静止的，一方面，它们总是围绕着其平衡位置在作不断的振动；另一方面，这些原子或分子又通过彼此的相互作用力而联系在一起，即它们各自的振动不是彼此独立的。作近似处理，把晶体中原子或分子的相互作用力视为弹性力，把原子或分子视为球体，整个晶体就是由许多规则排列的球体构成，每个球体的振动都将牵动周围球体，从而使振动以弹性波的形式在整个晶体中传播。这种振动在理论上可以认为是一系列基本振动(即简谐振动)的叠加。当原

子或分子振动的振幅与彼此间距的比值较小的时候，在势能展开式中只取到平方项（这即所谓的简谐近似），这些组成晶体中弹性波的各个基本的简谐振动是彼此独立的。每一种简谐振动模式实际上就是一种具有特定频率 ω、波长 λ 和一定传播方向的弹性波，整个系统也就相当于由一系列相互独立的谐振子构成。根据经典的牛顿理论，这些谐振子的能量应是连续的；但根据量子力学，它们的能量是量子化的，只能取整数倍，即 $E_n=(n+1/2)\hbar\omega$，其中 $1/2\ \hbar\omega$ 为零点能。这样，相应的能态 E_n 可以认为是由 n 个能量为 $\hbar\omega$ 的“激发量子”相加而成。这种量子化了的弹性波的最小单位就称为声子。

xliv C. Persson 等采用 full-potential linearized augmented-plane-wave 方法，并结合密度函数理论（the density-functional theory）和局域密度近似（the local-density approximation，LDA），对 3C-SiC、2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC 多型的能带结构进行了研究。他们对硅晶体的能带参数进行了平行计算，并与实验数据进行比较，以验证计算结果的准确程度，这是因为硅晶体能带的实验数据已是十分完整与可靠的了。理论计算值与实验值分别是：（1）禁带宽度 E_g。硅晶体，$E_g(\text{calc})=0.44\text{eV}$，$E_g(\text{expt})=1.17\text{eV}$；3C-SiC 多型，$E_g(\text{calc})=1.30\text{eV}$，$E_g(\text{expt})>2.39\text{eV}$；2H-SiC 多型，$E_g(\text{calc})=2.11\text{eV}$，$E_g(\text{expt})>3.33\text{eV}$；4H-SiC 多型，$E_g(\text{calc})=2.17\text{eV}$，$E_g(\text{expt})>3.26\text{eV}$；6H-SiC 多型，$E_g(\text{calc})=1.97\text{eV}$，$E_g(\text{expt})>3.02\text{eV}$。（2）布里渊区中最低导带的能量最小值位置。硅晶体，Γ-X(Δ)；3C-SiC 多型，X；2H-SiC 多型，K；4H-SiC 多型，M；6H-SiC 多型，M-L(U)。（3）电子有效质量（electron effective masses，以自由电子质量为 1 个单位）。硅晶体，$m_l(\text{calc})=0.95$，$m_t(\text{calc})=0.19$；3C-SiC 多型，$m_{XU}(\text{calc})=0.23$，$m_{XW}(\text{clac})=0.23$，$m_{X\Gamma}(\text{cal})=0.68$；2H-SiC 多型，$m_{K\Gamma}(\text{calc})=0.43$，$m_{KM}(\text{calc})=0.43$，$m_{KH}(\text{calc})=0.26$；4H-SiC 多型，$m_{M\Gamma}(\text{calc})=0.57$，$m_{MK}(\text{calc})=0.28$，$m_{ML}(\text{calc})=0.31$；6H-SiC 多型，$m_{M\Gamma}(\text{calc})=0.75$，$m_{MK}(\text{calc})=0.24$；$m_{ML}(\text{calc})=1.83$。（4）属于六方晶系的碳化硅晶体多型的晶体场分裂常数 Δc_f 和自旋轨道分裂常数 Δs_0。2H-SiC 多型，$\Delta c_f=161\text{meV}$，$\Delta s_0=8.8\text{meV}$；4H-SiC 多型，$\Delta c_f=73\text{meV}$，$\Delta s_0=8.6\text{meV}$；6H-SiC 多型，$\Delta c_f=54\text{meV}$，$\Delta s_0=8.5\text{meV}$。（5）属于六方晶系的碳化硅晶体多型的无量纲价带参数。2H-SiC 多型，$a=-4.88$，$b=-0.66$，$c=-0.65$，$c'=0.01$，$c''=-0.01$，$d=-1.73$，$d'=-0.04$，$d''=1.02$；4H-SiC 多型，$a=-4.73$，$b=-0.67$，$c=-0.64$，$c'=0.03$，$c''=-0.03$，$d=-1.70$，$d'=-0.03$，$d''=1.01$；6H-SiC 多型，$a=-4.82$，$b=-0.65$，$c=-0.65$，$c'=0.04$，$c''=0.02$，$d=-1.73$，$d'=-0.05$，$d''=1.07$。这样，属于六方晶系的碳化硅晶体多型的价带结构可由下式给出：

$$E_{1,2}(\vec{k})=\pm\frac{\Delta s_0}{4}+\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[c k_{\sqcap}^2+d k_{\perp}^2 \pm\sqrt{\left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\frac{\Delta s_0}{4}+c' k_{\sqcap}^2+d' k_{\perp}^2\right)^2+(c'' k_{\sqcap}^2+d'' k_{\perp}^2)^2}\right] \qquad \text{(附 1-6)}$$

$$E_3(\vec{k}) = -\Delta c_f + \frac{\hbar^2}{2m_0}(a k_{\sqcap}^2 + b k_{\perp}^2) \qquad (附 1\text{-}7)$$

式中，$k_{\sqcap}$和$k_{\perp}$分别为波矢$\vec{k}$与晶体 z 轴平行和垂直的分量。从所示结果可知，碳化硅晶体多型禁带宽度 E_g的理论计算值与实验值有较大差距，但电子有效质量的理论计算值与实验值符合得很好。C. Persson 等认为理论计算得到的禁带宽度 E_g最大值附近能带曲面的曲率更接近实际情况。见：Persson C，Lindefelt U. Detailed band structure for 3C-，2H-，4H-，6H-SiC，and Si around the fundamental band gap. Physical Review B，1996，54：10257。

xlv C. H. Park 等采用从头计算法对 3C-SiC、2H-SiC、4H-SiC 和 6H-SiC 多型的能带结构进行了计算。结果表明，碳化硅晶体不同多型的禁带宽度 E_g与导带最低态的能量随着多型结构中六方成分(在 1.9 节中，我们定义了不同碳化硅晶体多型结构的 HTC 值，用来表示六方配位四面体与全部碳硅配位四面体的数量百分比。此处所提的六方成分与其有相同的含义)的增加而增大。3C-SiC 多型具有立方闪锌矿型结构，从其能带的 Γ 点到 X 点的禁带宽度 E_g的理论计算值为 1.24eV，实测值为 2.39eV。2H-SiC 多型具有完全的六方纤锌矿型结构，它的导带最低态出现在能带的 K 点，禁带宽度 E_g的理论计算值为 2.05eV(测量值为 3.33eV)。6H-SiC 多型的 HTC 值为 33%，4H-SiC 多型的 HTC 值为 50%，它们在 M 点处的禁带宽度 E_g的理论计算值分别为 1.98eV 和 2.14eV(实测值分别为 3.02eV 和 3.27eV)。禁带宽度 E_g的计算值与实测值之间存在差异是因采用局域密度近似(the local-density approximation，LDA)处理方法所致。3C-SiC 多型的价带宽度为 15.33eV，6H-SiC 多型的价带宽度为 15.37eV，4H-SiC 多型的价带宽度为 15.41eV，2H-SiC 多型的价带宽度为 15.49eV，即随着多型结构中六方成分的增加，碳化硅晶体多型价带宽度有所增大。对于3C-SiC 多型，其在 X 点导带最低态的压强系数为-0.33meV/kbar；对于 6H-SiC 多型，其在 M 点的导带最低态压强系数为-0.03 meV/kbar，在 K 点的导带最低态压强系数为 0.29 meV/kbar；对于4H-SiC 多型，其在 M 点的导带最低态压强系数为 0.08 meV/kbar，在 K 点的导带最低态压强系数为 3.70 meV/kbar；对于2H-SiC 多型，其在 M 点的导带最低态压强系数为 0.76 meV/kbar，在 K 点的导带最低态压强系数为-0.71meV/kbar。见：Park C H，Cheong B H，Lee K H，et al. Structural and electronic properties of cubic，2H，4H，and 6H SiC. Physical Review B，1994，49：4485。

xlvi 以下列出了可掺入本征碳化硅晶体的主要杂质粒子：(1)氮(N)。它在碳化硅晶体中的浓度可达到 $10^{21}cm^{-3}$，有比其他所有施主能级低的电离能。氮原子可替代碳化硅晶体多型中立方或六方格位上的硅原子或碳原子，可形成与本征缺陷相关联的各种复杂的基团，相对浓度比例 N-hexagonal/N-cubic 与多型的 HTC 值相关。(2)铝(Al)。它在碳化硅晶体中的浓度可达到 $10^{21}cm^{-3}$，在禁带能量较低区域形成浅受主能级，使晶体成为 p 型材料。在掺氮和掺铝的 6H-SiC 多型中，可观察到深受主能级 HK_1(电离能：E_v+0.22eV)和 Hk_2(电离能：E_v+0.28eV)，它们分别对应于非等价格位

上形成的不同的深中心。铝离子注入技术常用于 p 型碳化硅晶体欧姆接触的制备。在 n 型碳化硅外延膜中注入铝离子，也可得到 p-n 结。在碳化硅晶体中掺入铝离子是制备蓝光 LED 的唯一途径。(3)硼(B)。它在碳化硅晶体中的浓度也可达到$10^{20}cm^{-3}$，形成受主能级，常被用来制造 p-n 结。硼离子是碳化硅晶体扩散最快的离子之一，它在晶体中可形成浓度高、扩散系数低的表面区域和浓度低、扩散系数高的体区域，前者是由硼原子替代硅原子相对应的浅中心引起的，后者是由一个硼原子与一个碳原子空位构成的缺陷基团引起的。在 6H-SiC 多型中掺入硼离子可制造黄光 LED。(4)镓(Ga)。它是碳化硅晶体另一重要的受主杂质，在晶体中的浓度可达到 $1.2\times10^{19}cm^{-3}$。镓的电离能相对较高，与其在晶体中的浓度无关，但因多型结构的差异而不同。与铝离子一样，镓离子取代格位上的硅原子，能够形成一个激子。(5)铟(In)。它在碳化硅晶体中的浓度可达到 $10^{17}cm^{-3}$，但注入铟离子并不能得到 p 型碳化硅材料。(6)铍(Be)。采用离子注入技术，它可被用来制备 p 型 6H-SiC 外延层或以此外延层为基础的 p-n 结构，在 1.85 ~ 2.1eV(红光)范围可观察到 p 型或 n 型掺铍 6H-SiC 晶体的光致发光。(7)镁(Mg)。在注入镁离子的 n 型 6H-SiC 多型中，可观察到禁带中形成了两个新的能级，将样品在 1600℃下进行退火，将使这类深中心浓度得以增加。(8)钪(Sc)。在掺钪碳化硅晶体中，容易制得 p-i-n 结构；掺钪的 6H-SiC 多型在黄绿区域有一光致发光峰。(9)钛(Ti)。掺钛 6H-SiC 多型在 2.97 ~ 2.86eV 范围内有窄的光致发光峰，类似的峰也在其他多型的光致发光峰中出现，峰的数目与其晶格中不等价格位的数目相关联。只在掺钛 4H-SiC 多型中检测到与钛原子相关的两个深中心，其中一个由钛原子占据六方格位而形成的，另一个是由钛原子占据立方格位而形成的。在掺钛 6H-SiC 多型中，则检测不到与钛原子相关的缺陷中心。(10)钒(V)。在碳化硅晶体中掺入钒，可在碳化硅晶体中形成自绝缘层。例如，在 CVD 制备碳化硅外延膜过程中掺入钒，可形成一层电阻率为 3000Ω · cm 的绝缘层。钒是两性杂质，在碳化硅晶体中可分别形成施主和受主能级。(11)铬(Cr)。在掺铬 6H-SiC 多型中可检测到两个与铬相关的能级，但经温度高于 1600℃退火后消失；在 4H-SiC 多型中则可检测到三个能级。(12)钼(Mo)。在碳化硅外延膜中已发现与钼相关的缺陷中心，在 6H-SiC 多型中，钼离子占据硅格位，可以两种电荷态形式存在，如是 n 型6H-SiC多型，其中一个态是在接近禁带中部区域形成的受主能级。(13)锰(Mn)。在掺锰 6H-SiC 多型中，已检测到一个占据六方格位锰离子相关的一对施主能级。(14)磷(P)。它在 6H-SiC 多型中可占据六方格位或立方格位，分别形成两个施主能级。在6H-SiC多型中注入磷离子，可得到施主浓度大于 $3\times10^{18}cm^{-3}$ 的 n^+层。(15)氧(O)。一般认为氧离子是碳化硅晶体中浓度较高的背景杂质粒子。在 6H-SiC 多型中，掺入氧离子的浓度与其蓝色光致发光强度没有联系，但与黄色光致发光强度有联系。在 4H-SiC 多型中，已检测到两个浅中心和三个深中心，它们都与晶体中形成含有氧离子的缺陷基团相对应。(16)氩(Ar)。在 n 型碳化硅中掺入氩粒子，可形成一个受主能级。氩粒子的注入已被用来在晶体中产生一自绝缘层。

(17)铒(Er)。它在碳化硅晶体中形成的缺陷中心的结构及其特性与它在其他半导体材料的表现相似。掺铒的4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC和3C-SiC多型将出现窄的光致发光峰，它们的强度在2～400K(117℃)温度范围内不发生变化，但当温度高于400K(117℃)时则快速湮灭。Lebedev A A. Deep level centers in silicon carbide: a review. Semiconductors, 1999, 33: 107。

xlvii 碳化硅晶体的本征缺陷，指因硅原子或碳原子偏离理想格位而形成的缺陷。C. Wang等把3C-SiC多型晶体中的本征缺陷归纳为八种基本形式：(1)碳原子空位V_C。(2)硅原子空位V_{Si}。(3)占据碳原子格位的硅原子Si_C。(4)占据硅原子格位的碳原子C_{Si}。(5)被四个硅原子包围的六方填隙位置上的硅原子Si_{TSi}。(6)被四个碳原子包围的六方填隙位置上的硅原子Si_{TC}。(7)被四个硅原子包围的六方填隙位置上的碳原子C_{TSi}。(8)被四个碳原子包围的六方填隙位置上的碳原子C_{TC}。在上述的基本形式中，有一些又可构成缺陷对，例如，Si_C-C_{Si}对和V_C-V_{Si}对。他们采用从头计算法对这八种基本形式的形成能E_f进行了计算，结果是：V_C的E_f为5.9eV，V_{Si}的E_f为6.8eV，Si_C的E_f为7.3eV，C_{Si}的E_f为1.1eV，Si_{TSi}的E_f为15.0eV，Si_{TC}的E_f为14.7eV，C_{TSi}的E_f为8.6eV，C_{TC}的E_f为11.0eV。对于符合化学计量关系的3C-SiC多型晶体，优先的本征缺陷是非活性的Si_C-C_{Si}对；对于富硅的n型3C-SiC多型晶体，优先的本征缺陷是Si_C，对于富硅的p型3C-SiC多型晶体，优先的本征缺陷是V_C，这些化学计量补偿缺陷的浓度与Fermi能级的位置有关；对富碳的3C-SiC多型晶体，优先的本征缺陷是非活性的C_{Si}，它与Fermi能级的位置没有联系。见：Wang C, Bernholc J. Formation energies, abundances, and the electronic structure of native defects in cubic SiC. Physical Review B, 1988, 38: 752。

xlviii V. A. Gubanov等采用tight-binding linear combination of muffin-tin orbital atomic sphere approximation (TBLCMTO-ASA)法并作LDA(local density approximation)处理，研究了在3C-SiC多型中掺入铝(Al)、硼(B)、氮(N)后晶体的能量与和电子特性。在计算中，采用了64个原子构成的超原胞，其晶胞参数a为8.696Å，是本征3C-SiC多型晶胞参数a=4.348Å的两倍。计算所得的禁带宽度为2.0eV，低于实验值2.2eV，阶带的能量最高点值位于波矢空间的Γ点，导带的能量最低点位于波矢空间的X点。计算结果表明，对于n型掺杂，氮原子既可取代格位上的硅原子，也可取代格位上的碳原子，但后者在能量上是优先的，当氮原子在硅格位上时，将在Fermi能级上形成浅的施主能级。对于p型掺杂，铝原子或硼原子取代格位上的硅原子都是可能的，但铝原子取代格位上的碳原子则是困难的。见：Gubanov V A, Fong C Y. Doping in cubic silicon-carbide. Applied Physical Letters. 1999, 75: 88。

xlix L. Patrick等对n型掺氮和不掺氮3C-SiC多型可见光谱进行了检测。在不掺氮的样品中，施主浓度在$10^{17}/cm^3$量级，本征吸收边位于2.39eV处；在掺氮的样品中，施主浓度在$10^{19}/cm^3$量级，它在3.1eV处有一窄的吸收峰，在0.6～2.0eV有一吸收带。前者对应于处于导带X_{1c}的电子向能量更高的X_{3c}的跃迁；后者对应于样品中

自由载流子在导带中的跃迁。Patrick 等观察到的这两种吸收与正文所提的第 III 类跃迁是一致的。不掺杂的 6H-SiC 多型和 15R-SiC 多型都是透明的，但当晶体中存在足够多的施主氮时，将分别显现绿色和黄色。与其他碳化硅晶体多型不同，氮的掺入并没有使 3C-SiC 多型明显地呈现颜色。见：Patrick L，Choyke W J. Optical absorption in n-type cubic SiC. Physical Review，1969，186：775。

l K. Miller 等对不掺杂、n 型和半绝缘 6H-SiC 多型和 4H-SiC 多型的吸收光谱进行了研究。光谱范围为 200 ~ 3200nm（6.20 ~ 0.3875eV），检测温度为 10 ~ 300K（-263 ~ 27℃）。他们发现，在 10K 温度下测得的样品近紫外-可见-近红外波段吸收光谱中，4H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g 大于 6H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g；掺氮 4H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g 小于半绝缘 4H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g；掺氮 6H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g 大于半绝缘 6H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g。在近红外区域（低于 1.2eV），掺氮样品都有一很强的吸收带，这一吸收带与样品中存在自由载流子有关。掺氮 4H-SiC 多型样品在 2.2 ~ 2.3eV（540 ~ 565nm）区间出现强吸收峰，掺氮 6H-SiC 多型样品在 2.0 ~ 2.3eV（540 ~ 621nm）区间出现强吸收峰，它们与氮原子间的电子转移有关，其强度随着样品中氮浓度的增加而增大。半绝缘［掺钒（V）］4H-SiC 多型和 6H-SiC 多型样品没有出现与自由载流子相关的吸收。样品吸收边的吸收系数服从以下关系式：

$$\alpha(h\nu) = A\frac{[h\nu - (E_g + E_p)]^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)} \qquad (附\ 1\text{-}8)$$

式中，A 是常数；E_g 是禁带宽度；E_p 是声子能量。从半绝缘 6H-SiC 多型样品的 10K（-263℃）、100K（-173℃）、300K（27℃）的吸收光谱可以发现，随着温度的升高，吸收峰的强度逐渐减弱。在 15 ~ 300K（-258 ~ 27℃）的温度范围内，半绝缘 4H-SiC 多型、掺 N 4H-SiC 多型、半绝缘 6H-SiC 多型和不掺杂 6H-SiC 多型样品的禁带宽度 E_g 随着温度的升高逐渐减小。由禁带宽度 E_g 的数值，通过 Bose-Einstein 方程可得到以下两个方程，进而求出样品的声子温度：

$$E_g(T) = E_g(0) - K\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right] \qquad (附\ 1\text{-}9)$$

$$E_g(T) = E_B - \alpha_B\left[1 + \frac{2}{\exp(\theta/T) - 1}\right] \qquad (附\ 1\text{-}10)$$

式中，K、E_B 和 α_B 是参数；$E_g(0) = E_B - \alpha_B$. E_g（0）为绝对温度 0K 时的禁带宽度。作者给出了不同碳化硅晶体多型样品相关参数的理论计算值。见：Miller K，Zhou Q，Chen J，et al. Optical absorption of doped and undoped bulk SiC. Material Research Society Symposium，2001，640：H5.23。

li C. Q. Chen 等研究了 4H-SiC 多型不同温度下的红外吸收光谱特性。选用的样品一种是块状晶体，它是从改进 Lely 法制得的掺氮 4H-SiC 多型晶体中切取的，晶体中氮的浓度为 $8\times10^{17}\,cm^{-3}$，80K（-193℃）下的迁移率为 $700cm^2/(V\cdot s)$，加工后样品

的厚度为45μm。另一种样品是采用CVD法在掺氮4H-SiC衬底上生长的4H-SiC外延膜，样品厚度为50μm，薄膜中氮的浓度为$6\times10^{14}cm^{-3}$。测试温度为8K(-265℃)、80K(-193℃)和300K(27℃)。对于块状晶体样品，在280~800cm^{-1}波数范围内，当光的极化方向与晶体z轴平行时，测试温度为8K时有五个吸收峰，80K时有四个吸收峰，300K时有三个吸收峰；当光的极化方向与晶体z轴相垂直时，测试温度为8K时有六个吸收峰，80K时有七个吸收峰，300K时有两个吸收峰。对于外延膜样品，只能进行光极化方向与其z轴近乎垂直的测试，在其红外光谱中有四个吸收峰。在500~800cm^{-1}波数范围内，吸收峰对应于样品中电子振动的转变(vibronic transitions)，它们的强度不随测试温度的改变而变化。在300~500cm^{-1}波数范围内，吸收峰的强度则随测试温度的改变而变化。在掺氮4H-SiC多型中，作为施主的氮原子可分别在一个六方格位和一个立方格位上替代碳原子，这两种氮原子属于浅能级施主。在300~500cm^{-1}波数范围内，相应的吸收峰对应于浅能级施主的电子转移，它与光的极化方向相关，吸收系数可表示为

$$\alpha=-\frac{1}{d}\ln\left[-\frac{(1-R)^2}{2TR^2}+\sqrt{\frac{1}{R^2}+\frac{(1-R)^4}{4T^2R^4}}\right] \qquad (附1\text{-}11)$$

式中，R为反射系数，在此波数范围内视为常数；d是样品的厚度。见：Chen C Q, Helbig R, Engelbrecht F, et al. Infrared absorption spectra of 4H-SiC silicon carbide. Applied Physics A: Material Science & Processing, 2001, 72: 717。

lii 光的波长与能量之间的关系如下：

$$E=\frac{hc}{\lambda} \qquad (附1\text{-}12)$$

式中，h是普朗克常量，它的值为$6.626\times10^{-34}J\cdot s$；$c$是光速，它的值为$3.0\times10^{8}m\cdot s^{-1}$；$\lambda$是光的波长，单位为m。光的能量也可以用电子伏特(eV)来表示，$1eV\approx1.6\times10^{-19}J$。

liii R. Ahuja等研究了以硅片为衬底CVD法外延生长的n型4H-SiC多型薄膜的光谱特性，同时，采用FPLMTO(full-potential linear muffin-tin-orbital)法并作LDA(local-density approximation)处理后对晶体的能带结构进行了计算。样品厚度为25μm，其中的杂质(掺入的氮)浓度约为$7\times10^{18}cm^{-3}$，自由电子浓度约为$5\times10^{17}cm^{-3}$，其禁带宽度E_g应减小约40meV。经室温吸收光谱检测，得到样品的禁带宽度E_g值为3.26±0.098eV，低于本征4H-SiC多型的禁带宽度E_g值(3.27eV)。计算得出，本征4H-SiC多型导带能量最低点是位于波矢空间的M点，带隙为2.22eV，较实验值低30%。导带能量次低点也在波矢空间的M点，与最低点有120meV的差值。价带有两个次带，其中能量相对较低的一个次带位于-15.5~-10eV，它对应于硅原子3s+3p和碳原子2s态，能量相对较高的一个次带与硅原子3d和碳原子2p态相关。整个阶带的间隙约为15.5eV，实验值为18.2eV。纵波的介电常数计算值为7.47eV，实验值为6.70eV；横波的介电常数计算值为6.94eV，实验值为6.52eV。见：Ahuja R, Silva A F, Persson C, et al. Optical properties of 4H-SiC. Journal of Applied

Physics，2002，91：2099。

liv 能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要基础理论，它是在量子力学建立之后，用量子力学研究金属材料电导机理的过程中逐步发展起来的。能带理论第一次说明了固体为什么有导体和非导体之分。随着半导体技术的发展与应用，能带理论提供了分析半导体问题的理论基础，同时自身也得到了快速的发展。能带理论的基本出发点是，固体中的电子不再束缚于个别原子，而是在整个固体中运动，各个电子的运动被看做是相互独立的，每个电子是在一个具有晶格周期性的势场中运动。能带理论虽然是一个近似的理论，但实践证明，它在某些重要的领域（如某些重要的半导体材料）中是比较好的，可以作为精确概括电子运动规律的基础。在另外一些领域（如某些金属材料）中，它可以作为半定量的系统理论发挥重要的作用。

lv 此处的“原胞”是固体物理学中的原胞，它与结晶学中的晶胞概念是有区别的。

lvi 见：Feldman D W，Parker J H，Choyke W J，et al. Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC polytype 3C，4H，6H，12R，and 21R. Physical Review，1968，173：787。

lvii 折叠模（folded mode）法把具有六方对称结构的碳化硅晶体多型表示为 nH-SiC，把具有三方对称结构的碳化硅晶体多型表示为 $3n$R-SiC，式中 n 取整数。例如，对于 15R-SiC 多型，$n=5$。S. Nakashima 指出，在 nH-SiC 和 $3n$R-SiC 多型拉曼光谱中观察到的折叠模，与 3C-SiC 多型沿晶体[111]方向的第一布里渊区内波矢为 $q=2\pi m/nc$ 的声子相对应，式中，m 也取整数；c 为 3C-SiC 多型沿晶体[111]方向单位原胞的长度；$2m\leqslant n$。在采用大区域法讨论碳化硅晶体多型的活性模时，将属于六方晶系的碳化硅晶体多型表示为 MH-SiC，将属于三方晶系的碳化硅晶体多型表示为 MR-SiC，式中，M 是在晶体 z 轴方向上每个原胞所含硅碳双原子层的数目。对于属于六方晶系的碳化硅晶体多型来说，M 与 n 是一致的；但对于属于三方晶系的碳化硅晶体多型来说，M 与 n 是有区别的。见：Nakashima S，Harima H. Characterization of Defects in SiC Crystals by Raman Scattering. //Choyke W J，Matsunami H，Pensl G，et al. Silicon Carbide：Recent Major Advances. Berlin，Heidelberg：Springer-Verlag Berlin Heidelberg，2004：587。

lviii 纵波指传播方向与晶格格位上原子运动方向一致的波，横波指传播方向与晶格格位上原子运动方向垂直的波。轴向波指传播方向与晶体[0001]方向平行的波，平面波指传播方向与晶体[0001]方向垂直的波。根据折叠模的概念，碳化硅晶体多型中的声子模又可分为折叠横向声学（folded transverse acoustic，FTA）模、折叠纵向声学（folded longitudinal acoustic，FLA）模、折叠横向光学（folded transverse optical，FTO）模和折叠纵向光学（folded longitudinal optical，FLO）模。

lix 在表 1-6 至表 1-8 中，我们也列出了 J. C. Burton 给出的相应检测结果．见：

Burton J C, Long F H, Khlebnikov Y I, et al. Characterization of silicon carbide using Raman spectroscopy. Materials Science Forum, 2000, 338-342: 615。

lx 见: Feldman D W, Parker J H, Chokye W J, et al. Raman scattering in 6H-SiC. Physical Review, 1968, 170: 698。

碳化硅晶体的物理气相输运(PVT)法生长

2.1 硅-碳二元体系和硅-碳-金属元素三元体系的相图

晶体生长技术的选择。电子器件制造对包括碳化硅晶体在内的半导体材料提出了两个基本要求：一是晶体含有尽可能少的结晶缺陷；二是晶体中不希望存在的杂质浓度尽可能低。这里所提的结晶缺陷是指晶体在生长过程中因温度等生长条件受到扰动而产生的周期性晶格结构的局部破损，它包括点缺陷、线缺陷、面缺陷与体缺陷，而且这些结晶缺陷又是相互关联的，一种类型结晶缺陷的形成常常是以其他类型结晶缺陷的存在作为前提的。第4章将专门讨论PVT法生长的碳化硅晶体中几种重要的结晶缺陷。为了使晶体具有某种物理特性，在晶体生长过程中常常需要人为地掺杂某些元素。从晶体本征化学组成的角度看，这些元素属于晶体所含杂质的范畴，但是它们是我们希望存在的杂质。在晶体生长过程中，还会有一些来自生长原料、生长环境的元素进入晶体，它们不但对晶体的物理特性构成负面影响，而且会成为某些结晶缺陷的起源。这些杂质元素是我们不希望存在的。事实上，任何人工晶体材料都会含有一定形式的结晶缺陷，也会含有一定量不希望存在的杂质。

对于碳化硅晶体来说，如果它能够在电子器件制造中得到实际使用，它必须具有所需要的多型结构，如6H-SiC或4H-SiC多型，而且这种多型结构应当是单一与充分规则的；它必须具有满足电子器件制造工艺要求的尺寸，如圆形晶片的直径为50.8mm(2in)或76.2mm(3in)；它不含有除了为形成n极或p极，或为使晶体具有某种物理特性而特意掺入的杂质元素之外的其他杂质元素；它所含有的结晶缺陷(特别是那些对电子器件有致命影响的结晶缺陷)浓度必须低于预期电子器件制造可以容忍的限度。

所有的晶体生长过程都可看做是一个能量转换过程，即在外加能量的作用下，在结构上无序的或短程有序的、内能更低的物质转变为长程有序的、内能更高的晶体。具有不同物理、化学与结晶学特性的晶体，应当选择不同的技术(方法)进行生长。例如，有些物质在常温下呈固态，在高温下可转变为化学组分相同的熔体，可以选择熔体提拉法或下降法来生长相应的晶体；有些物质在常温下呈固态，虽然它们的物理熔点很高，但加入另外一些常温下亦呈固态的物质后，可在低于其物理熔点的温度下形成高温溶液，因此可以选择高温溶液提拉法来生长相应的晶体；有的物质虽然在常温常压下难溶或不溶于水或其他溶剂，但在一定温度与压强下在水或其他溶剂中有较高的溶解度，这种情况下可以选择热液法来生长相应的晶体；还有的物质在一定温度与压强下发生升华，那么可以选择气相技术来生长相应的晶体。此外，有些晶体可以选择多种技术(方法)进行生长，如果其中某一技术(方法)生长的晶体存在固有且难以克服的结晶缺陷，那么应当在综合考虑结晶质量与生长的基础上对相应的技术(方法)作出取舍。总之，认识与把握特定晶体的物理、化学与结晶学特性，是选择适宜的技术(方法)进行生长的前提与基础。需要说明的是，不存在一种普适的技术(方法)能够生长所有的晶体。

硅-碳二元体系相图。相图是在相界面上表示热力学平衡条件的图形。所谓热力学平衡，指对于一个给定的热力学系统，它的全部能量在一定的约束条件下达到了最小值。对一个热力学系统的描述，取决于对可测量物理场的特定选择。这些物理场能够给出该系统一个完整的特性，它的数目则可通过实验加以确定。所谓物相，指空间中的一个区域，它处在一个基本域内，通过这个区域的物理场是连续的。相界面可以是一个面，也可以是一根线，甚至是一个点，在那些对热力学系统作出完整描

述的物理场中，至少有一个在这里是不连续的。虽然晶体生长是一种非平衡现象，但相图在晶体生长研究中仍然占有重要的地位，起着重要的作用。例如，它能够预测与给定的初始状态相对应的终止状态，给出晶体生长中可测量物理场的最大偏差，还可为调节化学组成关系与边界条件提供思路与途径。

1959 年，R. I. Scace 和 G. A. Slack 在一篇关于碳在液态硅和液态锗中的溶解度的研究文章中，发表了第一张完整的硅(Si)-碳(C)二元体系相图(图 2-1)[i]。R. I. Scace 和 G. A. Slack 对 2900℃以下温度液态硅中碳的溶解度进行了测定。在高于 3000℃的温度下，高致密石墨制造的容器也不能用来装载液态的硅，因此，在当时的技术条件下，他们难以将实验扩展到 3000℃以上。从该图可以看到，在 1420～2830℃，碳在液态硅中的溶解度很小，其范围为极微量至 19%。当温度高于 1700℃时，硅将大量挥发。碳化硅没有一致的分解温度，计算结果表明，在 2830～3160℃的温度范围内，富硅熔体与石墨可实现平衡。在 3160℃以下温度，熔体的化学组成近似是硅原子与碳原子各占 50%。实验结果表明，当把碳化硅分解形成的熔体冷却至分解温度以下，硅与没有溶解的或悬浮的碳反应，形成立方对称的碳化硅。将立方对称的碳化硅晶粒加热至 2830℃，它们仍然存在且没有相互烧结在一起。在 2600℃的温度下，立方对称与六方对称的碳化硅能够一起在气相中生成。这表明在此温度下立方对称的碳化硅是稳定的，不会很快地转变为六方对称的碳化硅。硅-碳二元体系这样的物理化学性质

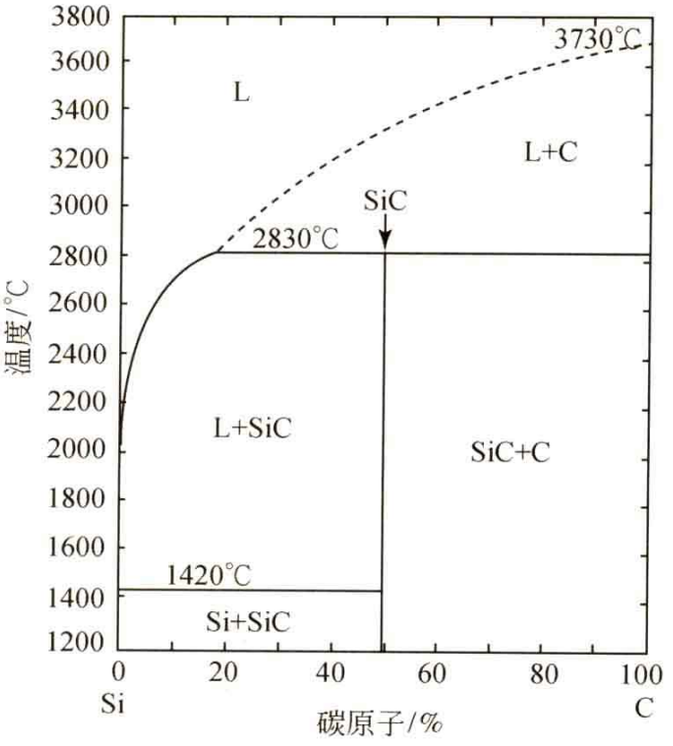


图 2-1　R. I. Scace 和 G. A. Slack 给出的环境压强高于 108atm(1.09×10^7 Pa)时硅-碳二元体系相图。在 1420～2830℃，碳在液态硅中的溶解度很小，其范围为极微量至 19%，这就决定了碳化硅晶体不能采用同成分熔体生长技术进行生长

引自：Journal of Chemical Physics，1959，30(6)：1551

决定了碳化硅晶体不可能采用同成分熔体生长技术进行生长。

硅-碳-金属元素三元体系相图。实验结果表明，如果在硅熔体中加入一定量的金属元素形成合金，可以提高碳在熔体中的溶解度。这是液相外延(liquid phase epitaxial，LPE)生长法制备结晶态碳化硅的技术基础。采用液相外延法，可在碳化硅晶片衬底上生成一定厚度(一般在微米量级)的碳化硅结晶层[ii,iii,iv,v]，但这样的碳化硅结晶层不同于本书讨论的碳化硅晶体。T. Yoshikawa 等研究了硅(Si)-碳(C)-铁(Fe)三元体系中结晶相碳化硅与各组分之间的平衡关系[vi]。实验测定结果与热力学计算结果取得很好的一致。碳在铁-硅熔体中的溶解度与熔体的化学组成有关，碳在富铁熔体中的溶解度远高于在富硅熔体中的溶解度(图 2-2)。在 1473K(1200℃)温度下，在与碳化硅和石墨实现热力学平衡的铁-硅熔体中，铁的摩尔分数为 66.8%，硅的为 33.2%；在 1963K(1690℃)温度下，熔体中铁的摩尔分数为 62.3%，硅的为 37.7%；在 1523K(1250℃)温度下，熔体中铁的摩尔分数为 64%～67%，硅的为 33%～36%(图 2-3)。T. Yoshikawa 等认为铁的摩尔分数为 64%、硅的摩尔分数为 36% 的铁-硅熔体适合作为液相外延制备碳化硅结晶层的熔剂。

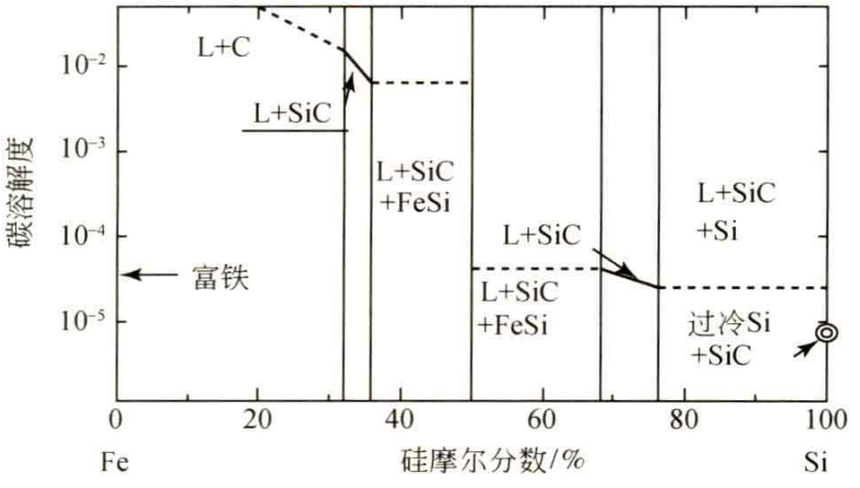


图 2-2　1523K(1250℃)时碳在铁-硅熔体中的溶解度。碳在铁-硅熔体中的溶解度与熔体的化学组成有关，碳在富铁熔体中的溶解度远高于在富硅熔体中的溶解度

引自：Journal of Physics：Conference Series，2009，165：2

M. Imade 等研究了硅(Si)-碳(C)-锂(Li)三元熔体中生长 2H-SiC 晶体的问题。在硅熔体中加入少量过渡金属元素可提高碳在熔体中的溶解度。但由于使用的生长温度过高，升华法(本章将对此技术作详细介绍)与一

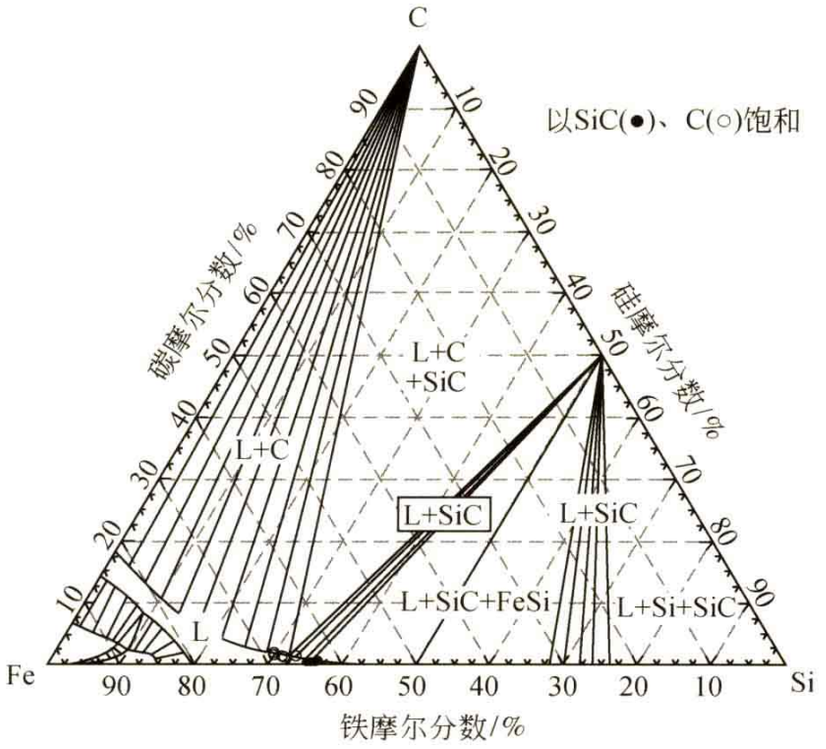


图 2-3　T. Yoshikawa 等给出的 1523K 时硅-碳-铁三元体系相图。铁的摩尔分数为 64%、硅的摩尔分数为 36% 的熔体可以作为液相外延法制备碳化硅结晶层的合适溶剂

引自：Journal of Physics：Conference Series，2009，165：2

般的高温溶液法都不能用来生长 2H-SiC 晶体。他们使用钨坩埚盛装锂、硅和板状的碳，在氩气氛下加热至 800℃并保温一定时间，就得到了尺度在微米量级的 2H-SiC 晶粒[vii]。R. Tanaka 等研究了高温溶液法生长 3C-SiC 晶体，所用溶剂有钛含量(摩尔分数)为 10%～40% 的硅-碳熔体和锗含量与钛含量(摩尔分数)分别为 40.7% 与 17.5% 的硅-钛-锗熔体，碳来自石墨坩埚。实验表明，钛的加入提高了碳在熔体中的溶解度，而锗的加入则稳定了 3C-SiC 晶体的生长[viii]。A. Tanaka 等在 LPE 法制备碳化硅中选用了硅(Si)-铝(Al)-锡(Sn)体系熔体特性及其对碳化硅结晶层生长的作用。固溶体是由铝、锡和过量的硅在 1000℃温度下与丙烷反应制得的。在此温度下，金属铝与丙烷反应生成碳化铝，碳化铝与液态硅反应生成碳化硅溶质，碳化硅溶质以某种机制在同质衬底上形成结晶层[ix]。

2.2　固态碳化硅分解升华的热力学研究

固态碳化硅存在的极限温度。在一定温度下，固态碳化硅不能转变

为同组分熔体，而是发生分解升华[x]，这是它特有的物理化学性质。因此，除了通过实验数据归纳得到硅-碳二元体系相图之外，对固态碳化硅分解升华过程进行热力学分析也是认识不同温度下其变化规律的重要手段，两者共同构成了碳化硅晶体生长技术研究的知识基础。S. K. Lilov 在 1993 年发表了固态碳化硅分解升华过程热力学分析的研究文章[xi]，其中的一些重要结论被广泛引用，甚至是一些研究者提出碳化硅晶体生长机理或模型的逻辑起点。S. K. Lilov 提出，当外部介质的压强高于硅的饱和蒸气压 P_{Si}^{sat} 时，固态碳化硅的分解反应可表示为

$$SiC(s) \rightleftharpoons Si(l) + C(s) \tag{2-1}$$

式(2-1)中隐含着一个前提条件，这就是固态碳不溶解在液态硅之中。通过对此反应等温等压吉布斯自由能 $\Delta G_T^{\ominus}$ 的计算，可知当温度高于 3150K (2877℃)时，固态碳化硅将分解为液态的硅和固态的碳，因此，2877℃是固态碳化硅稳定存在的极限温度。在 2.1 节中，我们介绍了 R. I. Scace 和 G. A. Slack 关于硅-碳二元体系相图的研究结果，其中谈到在 2830~3160℃温度区间，富硅熔体(在 2830℃时，碳在液态硅中的溶解度约为 19%)可与固态碳实现平衡。S. K. Lilov 给出的固态碳化硅极限存在温度的理论计算值与 R. I. Scace 和 G. A. Slack 给出的实验结果是基本一致的。

固态碳化硅分解升华时气相组分的形式及其与温度的关系。S. K. Lilov 从其他研究者早期的研究结论出发，认为在 1500~3150K(1223~2877℃)温度区间，固态碳化硅的分解升华产物主要是气态的硅(Si)、碳化二硅(Si_2C)、二碳化硅(SiC_2)和碳化硅(SiC)。其他形式的气相组分，如气态的二硅聚集体(Si_2)、单碳(C)、二碳聚集体(C_2)、三碳聚集体(C_3)等，在气相中的浓度很低，可忽略不计[xii]。在温度高于 3150K(2877℃)时，气相中将出现气态碳。

在低于 3150K(2877℃)的温度下，固态碳化硅分解升华可由下列化学反应方程式来表示：

$$SiC(s) \rightleftharpoons Si(g) + C(s) \qquad K_{2-2} = P_{Si} \tag{2-2}$$

$$2SiC(s) \rightleftharpoons Si_2C(g) + C(s) \qquad K_{2-3} = P_{Si_2C} \tag{2-3}$$

$$2SiC(s) \rightleftharpoons SiC_2(g) + Si(l,g) \qquad K_{2-4} = P_{SiC_2}P_{Si} \tag{2-4}$$

$$SiC(s) \rightleftharpoons SiC(g) \qquad K_{2-5} = P_{SiC} \tag{2-5}$$

式(2-2)~式(2-5)中，K_i 为分解升华反应的平衡常数，i 是正文中所列分

解升华反应的序号。用气相组分 Si_mC_n 来统一表示式(2-2)~式(2-5)的气态产物，当 $m=1$、$n=0$ 时，就是气态 Si；当 $m=n=1$ 时，就是气态 SiC；当 $m=2$、$n=1$ 时，就是气态 Si_2C；当 $m=1$、$n=2$ 时，就是气态 SiC_2。表 2-1 是 S. K. Lilov 给出的在真空或惰性气体条件下和 1500~3150K(1227~2877℃)温度范围内，固态碳化硅按式(2-2)~式(2-5)发生分解升华时生成的四种气相组分 Si_mC_n 的分压($P_{Si_mC_n}$)与气态 Si 的饱和蒸气压 P_{Si}^* 的计算值。如该表所示，在 1500~2546K(1227~2273℃)温度区间，式(2-4)的气相组分 Si 的分压 P_{Si} 小于式(2-2)的分压 P_{Si}，这表明虽然式(2-2)与式(2-4)同时发生，但气相组分 Si 的分压 P_{Si} 主要由式(2-2)决定，数值低于其饱和蒸气压 P_{Si}^*；气相组分 SiC_2 的分压 P_{SiC_2} 则可由式(2-4)的平衡常数与气相组分 Si 的分压 P_{Si} 的比值来表示，即有 $P_{SiC_2}=K_{2\text{-}4}/P_{Si}$。在 2600~2900K(2327~2627℃)温度区间，式(2-4)的气相组分 Si 的分压 P_{Si} 高于式(2-2)的分压 P_{Si}，同时，吉布斯自由能 $\Delta G_T^{\ominus}$ 的计算结果表明式(2-2)不会发生，因此，气相组分 Si 的分压 P_{Si} 主要由式(2-4)决定。在 3000~3150K(2727~2877℃)温度区间，式(2-4)的气相组分 Si 的分压 P_{Si} 高于其饱和蒸气压 P_{Si}^*，这意味着 Si 原子将完全从固态碳化硅中分离出来，除了气态 Si 之外，还出现了液态的 Si[xiii]。

表 2-1　真空或惰性气体条件下和 1500~3150K(1227~2877℃)温度范围内，固态碳化硅发生分解升华时气相组分 Si、Si_2C、SiC_2 与 SiC 的分压计算值与气态 Si 饱和蒸气压计算值（分压单位：Pa，即 N/m^2）

温度 T/K	气态 Si 的饱和蒸气压 P_{Si}^*	式(2-2)的气态 Si 的分压 P_{Si}	式(2-4)的气态 Si 的分压 P_{Si}	式(2-3)的气态 Si_2C 的分压 P_{Si_2C}	式(2-4)的气态 SiC_2 的分压 P_{SiC_2}	式(2-5)的气态 SiC 的分压 P_{SiC}
1500	2.339×10^{-4}	3.007×10^{-6}	3.928×10^{-7}	2.519×10^{-8}	5.131×10^{-8}	6.279×10^{-13}
1600	2.38×10^{-3}	4.238×10^{-5}	7.625×10^{-6}	6.856×10^{-7}	1.372×10^{-6}	3.297×10^{-11}
1700	1.8×10^{-2}	4.359×10^{-4}	1.039×10^{-4}	1.247×10^{-5}	2.473×10^{-5}	1.078×10^{-9}
1800	9.73×10^{-2}	3.451×10^{-3}	1.052×10^{-3}	1.63×10^{-4}	3.207×10^{-4}	2.378×10^{-8}
1900	3.837×10^{-1}	2.191×10^{-2}	8.311×10^{-3}	1.61×10^{-3}	3.153×10^{-3}	3.764×10^{-7}
2000	1.408	1.152×10^{-1}	5.316×10^{-2}	1.256×10^{-2}	2.452×10^{-2}	4.496×10^{-6}
2100	4.549	5.163×10^{-1}	2.838×10^{-1}	8.006×10^{-2}	1.599×10^{-1}	4.218×10^{-5}
2200	13.17	2.012	1.296	4.281×10^{-1}	8.352×10^{-1}	3.214×10^{-4}
2300	34.72	6.96	5.17	1.966	3.839	2.044×10^{-3}
2400	84.28	21.67	18.31	7.913	15.47	1.11×10^{-2}

续表

温度 T /K	气态 Si 的饱和蒸气压 P_{Si}^{*}	式(2-2)的气态 Si 的分压 P_{Si}	式(2-4)的气态 Si 的分压 P_{Si}	式(2-3)的气态 Si_2C 的分压 P_{Si_2C}	式(2-4)的气态 SiC_2 的分压 P_{SiC_2}	式(2-5)的气态 SiC 的分压 P_{SiC}
2500	190.29	61.44	58.42	28.32	55.56	5.236×10^{-2}
2546	270.64	96.522	96.492	49.12	96.492	1.025×10^{-1}
2600	402.87	160.7	170.02	91.48	170.02	2.188×10^{-1}
2700	805.94	390.5	456.3	269.8	456.3	8.195×10^{-1}
2800	1533.04	890.24	1137.9	733.6	1137.9	2.784
2900	2786	1914	2659	1853	2659	8.673
3000	4861	3904	5855	4384	5855	24.98
3100	8177	7604	12250	9811	12250	67.19
3150	10477	10447	17418	14398	17418	107.61

引自：Material Science and Engineering B，1993，21：65

固态碳化硅分解升华时气相的组成。S. K. Lilov 用固态碳化硅分解升华时气相中各组分的摩尔分数来表示式(2-2)~式(2-5)的“发展范围”(extent of development)n_i[此处，i 是正文中所列分解升华反应的序号，如 n_{2-2}表示正文中标为式(2-2)的“发展范围”，其他类推]。设在 1mol 平衡气体中有 $m$mol 固态碳化硅发生分解升华，气相组分 Si、Si_2C、SiC_2、SiC 物质的量分别为m_{Si}、m_{Si_2C}、m_{SiC_2}与m_{SiC}，则有 $m = m_{Si} + m_{Si_2C} + m_{SiC_2} + m_{SiC}$。根据式(2-2)~式(2-5)的化学计量关系，有 $m_{Si} = N_{Si} - N_{SiC_2}$，$m_{Si_2C} = 2N_{Si_2C}$，$m_{SiC_2} = 2N_{SiC_2}$，$m_{SiC} = N_{SiC}$，式中 N_i是各气相组分的摩尔分数，由此就可得到用摩尔分数 N_i表示的 n_i解析式[xiv]。图 2-4 是在 1500~3150K(1227~2877℃)温度区间内，各气相组分摩尔分数 N_i与温度的关系曲线。可以看到，随着温度的升高，气相组分 Si_2C、SiC_2和 SiC 的含量逐渐增大，但气相组分 Si 的含量逐渐减小。图 2-5 是在同图 2-4 相同温度区间内气相组分的“发展范围”n_i值与温度的关系曲线。在 1500~2546K(1227~2273℃)，式(2-2)的“发展范围”n_{2-2}值迅速减小，式(2-3)、式(2-4)和式(2-5)的“发展范围”n_{2-3}、n_{2-4}和 n_{2-5}值逐渐增大；在 2546~3150K(2273~2877℃)温度区间，“发展范围”n_{2-3}与 n_{2-4}值不再发生变化，而 n_{2-5}值继续迅速增大。

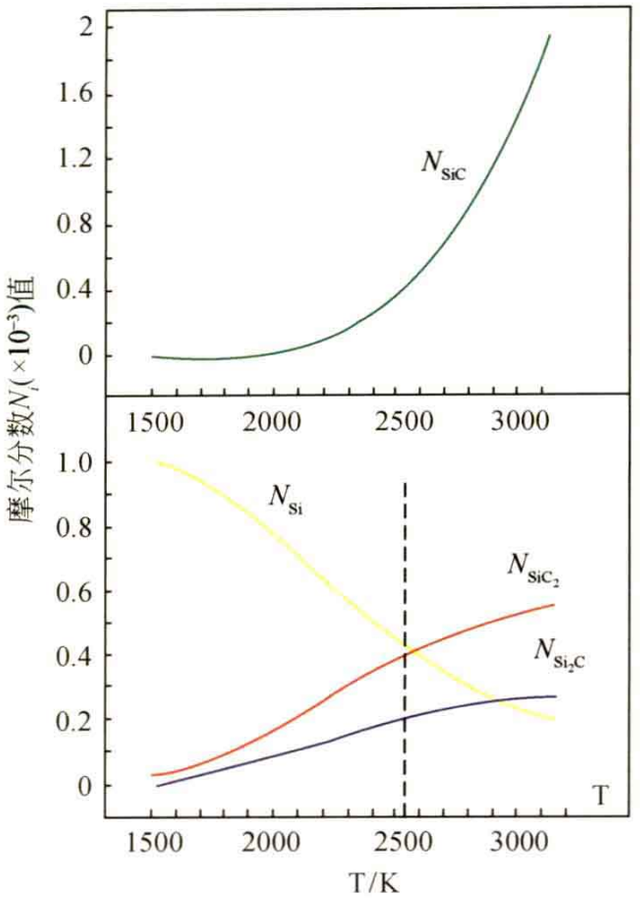


图 2-4　在 1500～3150K（1227～2877℃）温度区间，固态碳化硅分解升华时气相组分摩尔分数 N_i（i 是正文所列分解升华反应产物，包括气态的 Si、SiC_2、Si_2C 和 SiC）随温度变化的计算值。随着温度的升高，气相中组分 Si_2C、SiC_2 和 SiC 的含量逐渐增大，气相组分 Si 的含量逐渐减小

引自：Material Science and Engineering B，1993，21：65

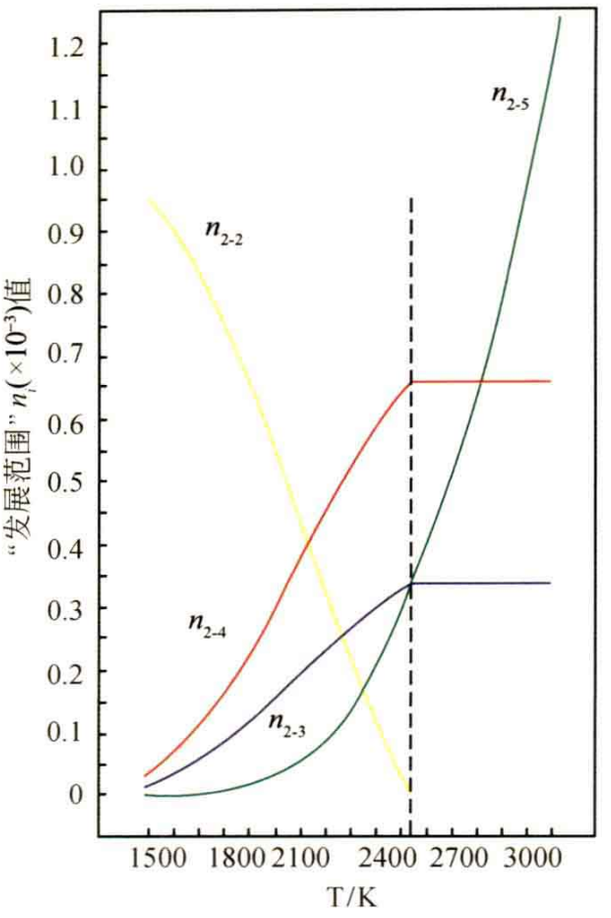


图 2-5　在 1500～3150K（1227～2877℃）温度区间，正文中所列式（2-2）～式（2-5）的“发展范围”n_i（i 是正文所列分解升华反应的序号）值随温度变化的计算值。在 1500～2546K（1227～2273℃），式（2-2）的“发展范围”n_{2-2} 值迅速减小，式（2-3）、式（2-4）和式（2-5）的“发展范围”n_{2-3}、n_{2-4} 和 n_{2-5} 值逐渐增大

引自：Material Science and Engineering B，1993，21：65

作为本节的小结，我们在图 2-6 中引用了 R. H. Ma 等在其研究文章中给出的固态碳化硅分解升华产生的五种气相组分在气相中的平衡分压与温度的关系曲线。构成曲线的数据来自对不同气态硅-碳基团进行热力学计算的结果。从该图可以看到，在 1400～2800℃ 温度区间内，气相组分 Si 的平衡分压始终最高；在 1440～2800℃ 温度区间内，气相组分 Si_2C 和 SiC_2 的平衡分压逐渐增大，表明这两种气相组分是固态碳化硅分

解升华的主要产物；在高于约1760℃的温度下，出现了气相组分SiC的平衡分压，并随着温度的升高而逐渐增大，表明只有在1760~2800℃温度区间内，固态碳化硅分解升华的产物中才出现气相组分SiC；类似地，只有在2400~2800℃温度区间内，固态碳化硅分解升华的产物中才出现气态的碳。这些结论与图2-4和图2-5所示的结果是一致的。图2-6概括了多年来人们在固态碳化硅分解升华的热力学研究上取得的并已被普遍接受的结论，为我们理解PVT法碳化硅晶体的生长过程提供了知识基础。

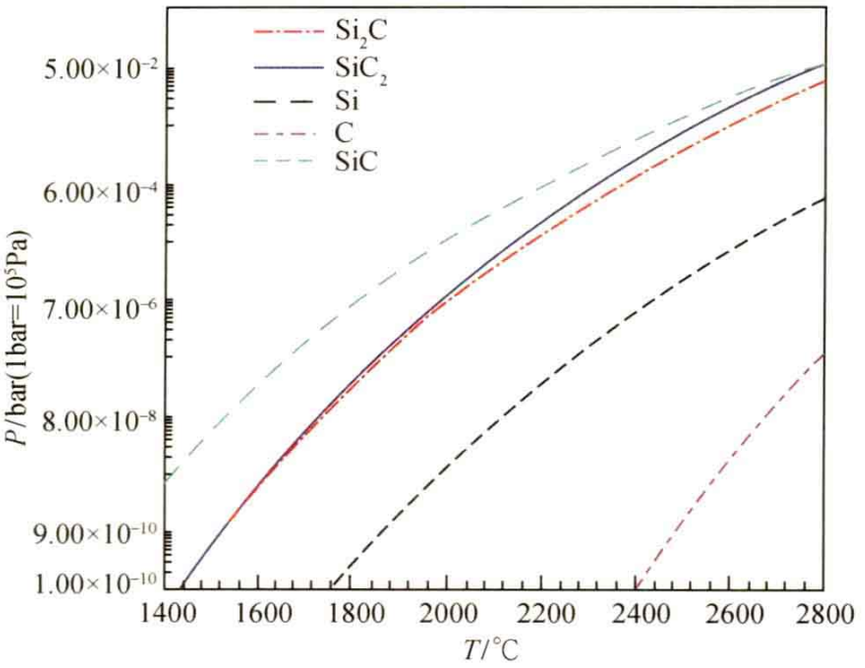


图2-6　R. H. Ma等给出的固态碳化硅分解升华产生的气相组分Si、C、Si_2C、SiC_2、SiC在气相中的平衡分压与温度的关系曲线。在1440~2800℃温度区间内，气相组分Si_2C和SiC_2的平衡分压逐渐增大，表明这两种气相组分是固态碳化硅分解升华的主要产物

引自：Journal of Grystal Growth，2003，252：523

2.3　PVT法碳化硅晶体生长技术的发展历程

PVT法概述。目前普遍采用的碳化硅晶体生长技术是由苏联、德国及美国的研究者在20世纪七八十年代分别独立发明的。在许多场合，它被称为物理气相输运(physical vapor transport，PVT)法，或改进Lely法(modified sublimation process，MSP)，或籽晶升华法(seeded-growth sublimation process，SSP)。这三者的知识基础与技术原理是完全相同的，或者说它们

是同一种晶体生长技术的不同称谓。在本书中，我们用 PVT 法来表示碳化硅晶体的生长技术。PVT 法的基本过程可以作这样的描述：在一个特定的温度场中，作为生长原料的固态碳化硅粉体发生分解升华，生成具有一定结构形态的气相组分 Si_mC_n；在轴向温度梯度的驱动下，气相组分 Si_mC_n 向温度相对低的生长界面（晶体/气相界面）运动，并在生长界面上吸附、迁移、结晶与脱附，如果这个过程持续一定时间，生长界面将稳定地向生长原料区推移，最终生成碳化硅晶体。

英国人 A. G. Acheson 的贡献。PVT 法的起源可追溯到 1895 年英国人 A. G. Acheson 发明的一项重要技术。他以石英砂、焦炭、木屑与食盐为原料，在电熔炉中制备出结晶态碳化硅。这是近代科技发展史上第一次人工制备出实用的结晶态碳化硅材料。这项技术被后人称为 Acheson 法。虽然与一百多年前相比，相关技术有了极大的进步，但 A. G. Acheson 创造的这项技术至今仍然是碳化硅粉体工业规模生产的主流技术[xv,xvi]。在碳化硅粉体工业规模生产的过程中，从大型电熔炉中得到的产物是毫米或厘米量级的结晶态碳化硅，产物中往往具有结晶学形态的碳化硅晶片，然后采用机械粉碎与筛选技术，将这些晶片加工成微米量级的碳化硅粉体。我们在开展 PVT 法生长块状碳化硅晶体技术研究初期，就曾去过国内碳化硅粉体的生产企业，在大型电熔炉的产物中挑选可望作为籽晶的 6H-SiC 小晶片。

在 PVT 法碳化硅晶体生长技术的发展历程中，有三个具有里程碑意义的事件。

德国人 J. A. Lely 的贡献。第一个事件是 1955 年德国人 J. A. Lely 首次根据固态碳化硅在高温下分解升华的性质，创造出被后人称为 Lely 法的晶体生长技术，制得了小尺寸碳化硅晶片。J. A. Lely 把碳化硅粉体呈线状地放置在一个石墨管中，然后将此石墨管加热至固态碳化硅分解升华的温度，再降低温度，使分解升华产生的气态物质在石墨管内壁沉积与重结晶，从而得到了具有六方结构的碳化硅晶片[xvii]。J. A. Lely 的工作为碳化硅晶体生长技术研究打开了一扇新的大门，突破了碳化硅晶体无法用同成分熔体生长等晶体生长技术来制备的束缚。但是，从碳化硅晶体生长的角度看，Lely 法有着无法克服的缺陷。例如，它只能制得尺寸较小的碳化硅晶片，一般在厘米量级，无法对晶片成核与生长过程实现控制，无法使石墨管内壁生成的各碳化硅晶片的生长速率保持一致，更

无法使碳化硅晶片具有单一且规则的多型结构等[xviii]。

俄罗斯人 Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 的贡献。第二个事件是俄罗斯人 Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 于 1978 年和 1981 年在《晶体生长杂志》(*Journal of Crystal Growth*)上发表了关于碳化硅晶体生长的研究论文。他们成功地把 Lely 法与籽晶、温度梯度等在其他晶体生长技术研究中经常考虑的因素巧妙地结合在一起，创造出碳化硅晶体生长技术。虽然当时他们制得的碳化硅晶体的直径只有 8mm，长度也只有 8mm，但为日后大尺寸碳化硅晶体生长技术的发展奠定了最重要的知识与技术基础。今天，在公立或企业实验室中用来生长碳化硅晶体的 PVT 法只是对 Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 技术的改良与优化[xix,xx,xxi]。归结起来，Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 的贡献体现在以下两个方面：一是他们使用了具有所需多型结构的碳化硅(如 6H-SiC 或 4H-SiC)晶片作为籽晶，实现了对碳化硅晶体生长过程的多型控制；二是他们把籽晶与生长原料分置在两个不同的区域，并在两者之间建立起适宜的温度梯度，实现了气相组分 Si_mC_n 从生长原料区到生长界面的质量输运。Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 发现，碳化硅晶体生长系统中存在的某些杂质元素，有利于某种碳化硅晶体多型的生成。例如，氮气氛有利于3C-SiC多型的生成；氧气氛有利于 2C-SiC 多型的生成；铝等元素有利于 4H-SiC 多型的生成。此外，他们还发现，籽晶表面的处理对碳化硅晶体的生长有着十分重要的影响[xxii,xxiii]。

Cree 公司的贡献。第三个事件是 20 世纪 80 年代末从美国北卡罗来纳大学相关实验室脱颖而出的 Cree 公司的成长与发展。在碳化硅晶体生长技术从实验室研究走向规模研发、从样品制备走向批量生产的过程中，Cree 公司长期扮演着全球顶级创新者与领跑者的角色，在碳化硅晶体的生长、加工、检测表征、应用等方面，始终占据着全球制高点。如果没有 Cree 等公司极具创新性的工作，碳化硅晶体及晶片材料在今天绝不会成为制造高端与特种电子器件必不可少的基础材料，不会成为市场上的紧缺商品，至多是大学或研究机构实验室中的一件展品。

图 2-7 V. A. Dmitrev 给出了 20 世纪 70～90 年代全球主要研究碳化硅晶体生长的实验室或公司在碳化硅晶体直径上取得的进展。任何一个开展碳化硅晶体生长研究的实验室或公司的技术水准，都可以用其稳定生长的碳化硅晶片的直径、单位面积晶片中含有的微管道缺陷的数目(微管道密度，micropipe density)这两项指标来衡量。例如，从图 2-7 可看到，

在20世纪80年代，苏联列宁格勒电气技术研究所的Tairov实验室是碳化硅晶体生长技术的领跑者。该实验室1986年生长出直径为20mm的6H-SiC晶体，1990年生长出直径为25.4mm(1in)4H-SiC晶片。但进入90年代之后，Cree公司逐渐占据了领跑者的位置。Cree公司1993年生长出直径为50.8mm(2in)的6H-SiC晶片，1997年生长出直径为76.2mm(3in)的4H-SiC晶片和6H-SiC晶片，1999年生长出直径为101.6mm(4in)的6H-SiC晶片[xxiv,xxv]。

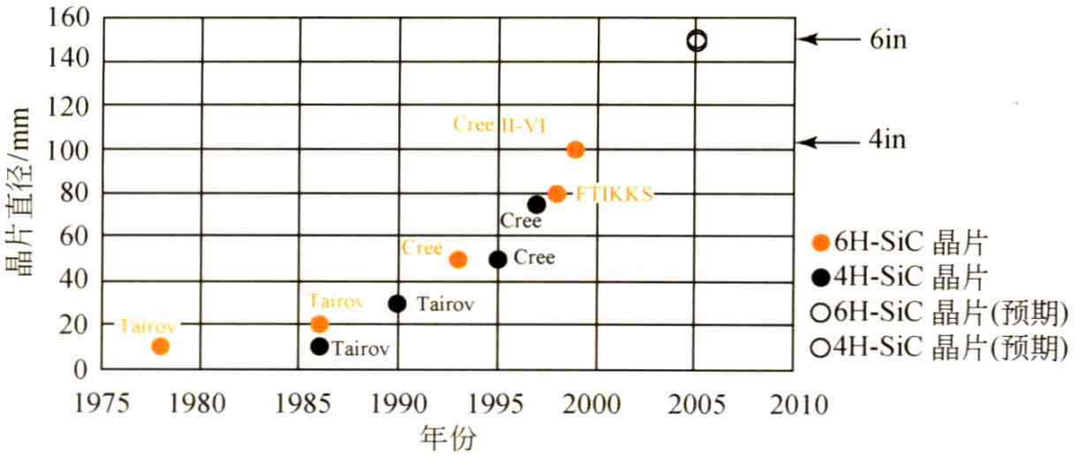


图2-7 V. A. Dmitrev给出的20世纪70~90年代列宁格勒电气技术研究所Tairov实验室、Cree公司、俄罗斯圣彼得堡FTIKKS公司与Cree II-VI公司在PVT法生长的块状碳化硅晶体直径上取得的进展

引自：High-temperature electronics in Europe-chapter 2, Status of SiC technology: bulk and epitaxial growth, 2000, www. wtec. org

图2-8 S. G. Müller等给出了1993年~1998年6月、1997年7月~1999年3月期间Cree公司在降低其“研究级”与“产品级”[xxvi]碳化硅晶片微管道密度上取得的进展。1999年，Cree公司成功制备出直径为25.4mm的无微管道缺陷4H-SiC晶片和直径为50.8mm的低微管道缺陷密度($1.1cm^{-1}$)的4H-SiC晶片，直径为50.8mm的微管道密度仅为$1.1cm^{-2}$。与此同时，Cree公司向客户出售的“研究级”或“产品级”碳化硅晶片都还有微管道缺陷，其密度一般为每平方厘米数十个[xxvii]。图2-9 R. T. Leonard等给出了Cree公司2001~2007年间在降低直径为76.2mm和101.6mm的4H-SiC晶体中心区域微管道密度上取得的进展。目前，这两种规格的4H-SiC晶体中心区域的微管道密度仅为$0.8cm^{-2}$，直径为101.6mm的低微管道密度4H-SiC晶片已实现商业化生产[xxviii,xxix]。

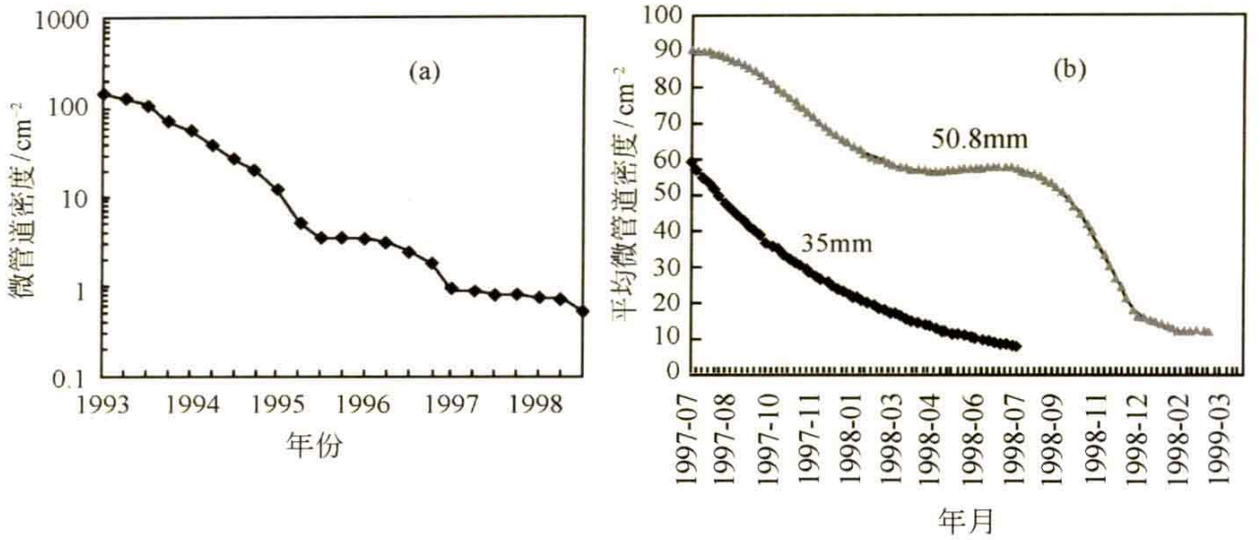


图 2-8　S. G. Müller 等给出的 Cree 公司 1993 年～1998 年 6 月期间研制的碳化硅晶片微管道密度最低值(a)和 1997 年 7 月～1999 年 3 月期间在降低直径为 35mm 和 50. 8mm 的 4H-SiC 晶片微管道密度(b)上取得的进展

引自：Journal of Crystal Growth，2000，211：325

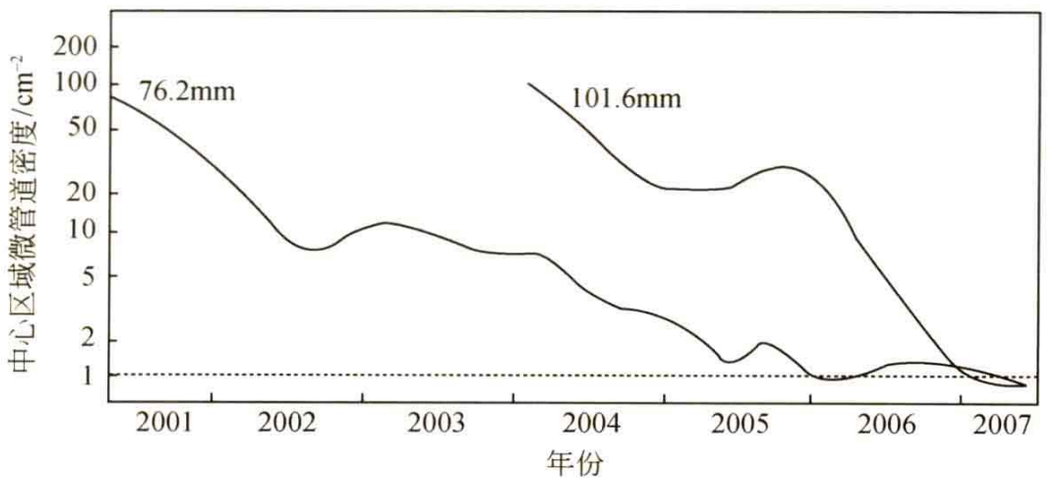


图 2-9　R. T. Leonard 等给出的 Cree 公司 2001～2007 年期间在降低直径为 76. 2mm 和 101. 6mm 的 4H-SiC 晶体中心区域微管道密度上取得的进展。目前中心区域的微管道密度仅为 0. 8cm^{-2}

引自：Material Science Forum，2009，600-603：7

Cree 公司还非常娴熟地利用申请专利、获得专利授权等途径来捍卫自身技术与产品的垄断地位。1989～2007 年期间，Cree 公司在美国及其他国家(包括中国大陆地区)申请的有关碳化硅晶体专利族共计 68 组，其中，有关碳化硅晶体组分与掺杂的专利占 10. 3%；有关碳化硅晶体生长工艺的专利占 36. 8%；有关碳化硅加工设备的专利占 4. 4%；有关碳化硅晶体器件的专利占 36. 7%；有关碳化硅晶体外延生长的专利占 11. 8%。

专利内容涵盖了碳化硅晶体生长与应用的各个方面，分布面极为广泛。从专利申请时间看，2003 年、2004 年与 2005 年是 Cree 公司申请有关碳化硅晶体专利的高峰期，申请的专利族约占其持有的全部专利族的 42.6%。这标志着 Cree 公司在 20 世纪末至 21 世纪初真正拥有了系统与成熟的碳化硅晶体生长与应用技术。从专利发明人的分布可以看到，Cree 公司在碳化硅晶体生长与应用领域都配置了核心技术团队，主要的专利申请均由核心技术团队成员提出，而且始终有新的发明人进入各核心技术团队，始终有新的技术主题产生[xxx]。

2.4 PVT 法碳化硅晶体生长系统概述

PVT 法晶体生长系统的两种基本形式。根据生长原料(即碳化硅粉体)与籽晶(碳化硅晶片)在石墨坩埚中的相对位置，PVT 法晶体生长系统有两种基本形式。

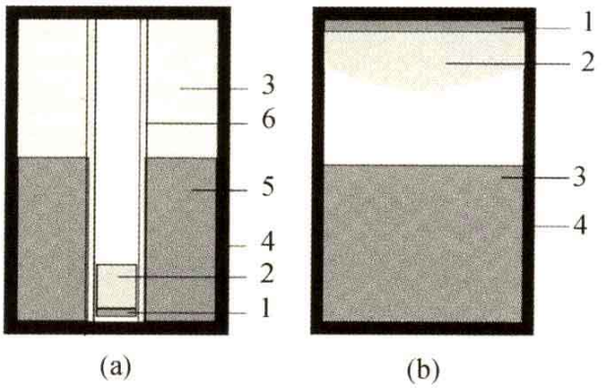


图 2-10 PVT 法碳化硅晶体生长系统中籽晶的两种放置法。(a)籽晶放置在石墨坩埚的底部；(b)籽晶放置在石墨坩埚的顶部。其中，1. 籽晶；2. 生长的碳化硅晶体；3. 生长原料；4. 石墨坩埚；5. 石墨粉；6. 多孔石墨圆筒

引自：Crystal Growth Technology. Norwich，New York：William Andrew Inc.，2003：188

一种形式是在石墨坩埚的轴向方向上，籽晶的位置低于碳化硅粉体的位置。我们把这样的生长系统称为底部籽晶 PVT 法晶体生长系统[图 2-10(a)][xxxi]。如图 2-10(a)所示，在石墨坩埚内腔中，放置了一个用高品质多孔石墨制作的圆筒，它与石墨坩埚同轴，籽晶被放置在圆筒内的底部。在圆筒与石墨坩埚内壁之间，下部区域放置石墨粉体，上部区域放置碳化硅粉体。碳化硅粉体分解升华生成的气相组分，必须通过石墨圆筒的孔道进入它的内部。这些孔道扮演着气相组分 Si_mC_n 筛选器的角色，阻拦那些尺度大于孔道直径的气相组分 Si_mC_n 进入石墨圆筒的内部，从而对生长界面上的结晶过程实现一定程度的控制。此外，放置石墨圆筒也可降低温度、气相压强等生长条件的扰动对碳化硅晶体生长过程产生影响的程度。使用底部籽晶 PVT 法晶体生长系统，G. Ziegler 生长出直径为 20mm、长度为

24mm 的 6H-SiC 晶体，所报道的生长条件是：轴向温度梯度为 20℃/cm，气相压强为 2mbar(200Pa，1mbar = 133.322Pa)[xxxii]，生长温度为 2200℃。D. L. Barrett 等使用这种形式的晶体生长系统，生长出直径为 33mm、长度为 18mm 的 6H-SiC 晶体，主要生长条件是：轴向温度梯度为 20~30℃/cm，气相压强为 20Torr(约 2666.4Pa)，生长温度为 2100~2400℃[xxxiii]。

另一种形式是在石墨坩埚中，籽晶被固定在石墨坩埚的顶部，碳化硅粉体放置在石墨坩埚的下部，籽晶与粉体之间不采用多孔石墨材料进行隔离。由于籽晶的位置高于碳化硅粉体的位置，因此它被称为顶部籽晶 PVT 法晶体生长系统[图 2-10(b)和图 2-11]。G. Dhanaraj 等对这类生长系统的结构作了详细介绍，图 2-11(a)是他们给出的顶部籽晶 PVT 法晶体生长系统结构的剖面示意图[xxxiv]。图中所示的生长系统采用了水冷却同轴双石英管。目前，这种形式的 PVT 生长系统仍在一些实验室中使用。

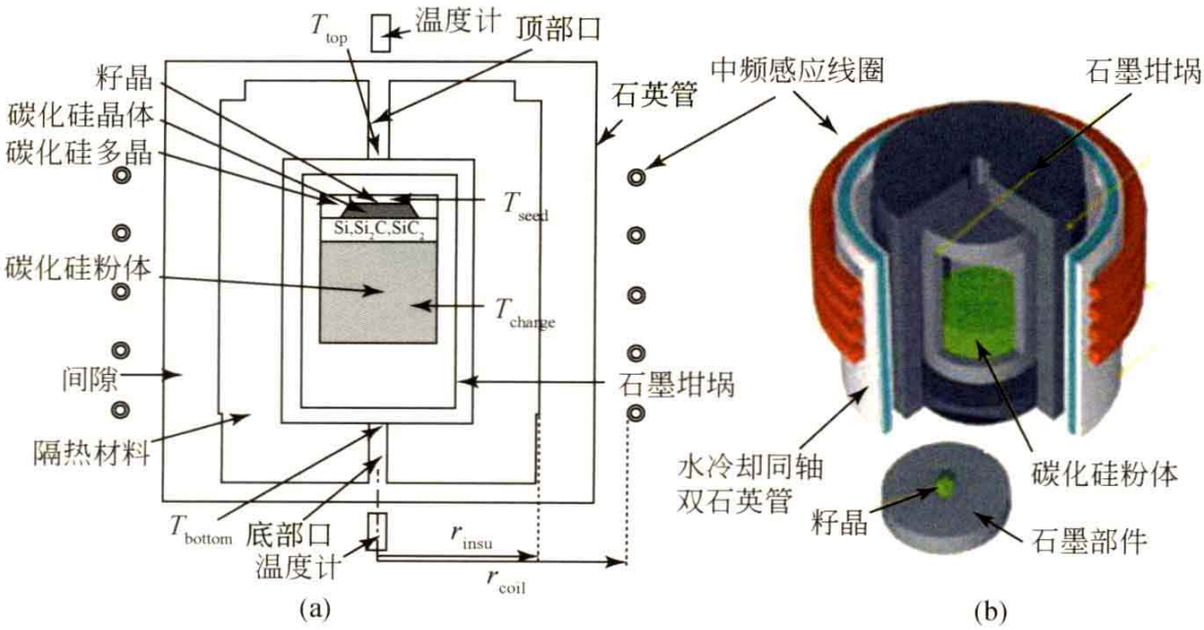


图 2-11　顶部籽晶 PVT 法碳化硅晶体生长系统结构的剖面示意图(a)和三维示意图(b)，图中所示的生长系统采用了水冷却同轴双石英管

图(a)引自：Crystal Growth Technology. Norwich，New York：William Andrew Inc.，2003：196

比较上述两种 PVT 法生长系统，后者的结构比前者简单一些，不再使用价格昂贵且市场稀缺的多孔石墨材料，碳化硅晶体生长的综合效率更高一些。

近年来，随着各类专项技术的发展，顶部籽晶 PVT 法晶体生长系统有了新的改进，主要表现在技术上有更多的选择与组合，结构上也出现

了许多变化，如不再使用水冷却同轴石英套管等。然而，这些改进一般都会被实验室列为自己的核心机密，迄今还没有见到有人通过研究文章等形式将其设计并使用的 PVT 法生长系统的结构细节毫无保留地公布于众。在以后的章节中，我们将重点讨论顶部籽晶 PVT 法碳化硅晶体生长的问题，但为了叙述简便，省略了“顶部籽晶”这几个字，或者说，在所涉及的 PVT 法碳化硅晶体生长系统中，籽晶都是被放置在石墨坩埚顶部的。

无论在技术细节上有什么样的变化，PVT 法晶体生长系统都可划分为三个功能模块，分别是能量转换/控制模块、气氛保护/控制模块和晶体生长模块。

能量转换/控制模块。这个模块的功能是通过某种途径把电能转变为热能，并通过调节某些可控变量，实现对晶体生长过程的有限度控制；同时，对反应腔体采取水冷却等措施，使系统与周围环境间有着良好的热隔离，以避免环境温度变化对晶体生长过程的影响。

在 PVT 法碳化硅晶体生长中，将电能转换为热能的途径主要有中频感应加热[xxxv]与石墨发热体加热两种。采用中频感应加热方式时，作为晶体生长模块的圆柱状石墨坩埚放置在感应线圈之中，并与感应线圈同轴。当感应线圈中加载中频交变电流时，石墨坩埚表层因集肤效应[xxxvi]产生巨大热量。其中的一部分热量通过热传导机制传递到石墨坩埚内部，另一部分热量则通过热辐射机制传递到反应腔体的其他区域[xxxvii]［图 2-11（b）］。采用同轴双石英套管时，一般用金属密封法兰将这两根石英套管固定，内套管与外套管之间有一定的孔隙，冷却水从套管的底部注入，从顶部流出，带走大量的热量，大幅度降低外套管外壁的温度，并使外套管外壁温度保持相对稳定。在反应腔体中，放置一个石墨坩埚和一个石墨基座，在石墨坩埚与内套管内壁之间放置用石墨毡制作的隔热部件。由于石墨毡的电阻率高于石墨坩埚与石墨基座，因而在中频交变磁场中，石墨坩埚与石墨基座产生更大的涡流，从而产生更多的热量。图 2-12 是中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部研制的 PVT 法晶体生长系统的照片。该系统采用中频感应加热，反应腔体是由一个可做轴向升降与水平旋转的金属钟罩和一个与金属钟罩等径的柱状金属筒构成的。金属罩与金属筒都是双层壳体结构，冷却水分别从它们的下部接口注入，从上部接口流出。



图 2-12　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部研制的 PVT 法碳化硅晶体生长系统。反应腔体由一个可做轴向升降与水平旋转的金属钟罩和一个与金属钟罩等径的柱状金属筒构成，冷却水从反应腔体的下部接口注入，从上部接口流出，以大幅度降低反应腔体外壁的温度并使其保持相对稳定

采用石墨发热体加热方式时，由于石墨发热体电阻很小，与低压电源连接后，它立即产生大量热量。其中的一部分热量通过热辐射机制传递至石墨坩埚，使其内部温度逐渐升高，最终达到碳化硅粉体分解升华与碳化硅晶体生长所需要的温度，另一部分热量通过热辐射机制传递到反应腔体的其他区域。在实际应用中，石墨发热体的结构形式与安装位置又有多种变化。目前，单个与石墨坩埚同轴的柱状石墨发热体得到了更多的应用，石墨发热体的加载功率可通过增加或减少沟槽、改变其电阻来调节，系统内轴向温度梯度可通过改变石墨坩埚与石墨发热体的相对位置予以调整。图 2-13 是 E. Tupitsyn 等发表的改进的石墨发热体 PVT 法碳化硅晶体生长系统的结构示意图。在此系统中，除了一个与石墨坩埚同轴的柱状石墨发热体外，还有一个位于坩埚上部的平板状石墨发热体，每个发热体独立地与电源和温度控制器连接。平板状石墨发热体起“热量门”(thermal gate)的作用，它不但可以控制石墨坩埚顶部的热量消耗，而且可降低生长初期的径向温度梯度，在降温过程中还可实现晶体的原位退火[xxxviii]。

与采用石墨发热体的系统相比较，采用中频感应加热的 PVT 法碳化

硅晶体生长系统的结构更简单，热效率更高，由于不再需要定期更换石墨发热体，实验成本也更低一些，但反应腔体内温度场更易受到外部环境的扰动，石墨坩埚内温度场的建立与控制也显得更为困难。

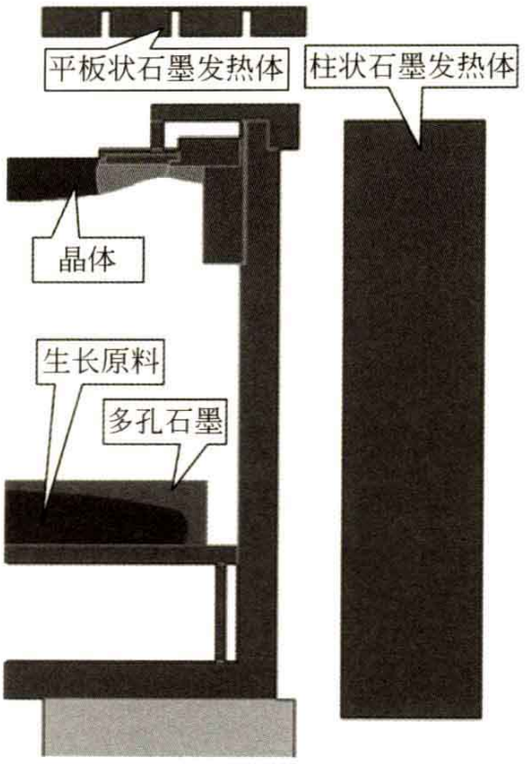


图 2-13　改进的石墨发热体 PVT 法碳化硅晶体生长系统的结构示意图。在此系统中，有一个与石墨坩埚同轴的柱状石墨发热体和一个位于石墨坩埚上部的平板状石墨发热体

引自：Materials Science Forum，2009，600-603：27

在能量转换/控制模块中，测量反应腔体内部的温度是实现精细控制的重要条件。由于碳化硅晶体生长温度超过2000℃，在晶体生长过程中反应腔体又是密闭的，因此，目前只能在反应腔体外部沿轴向的顶端与底端位置安装红外光电高温温度计，透过特定窗口对腔体内温度进行测量。红外光电高温温度计是一类非接触式测温仪表，它采用平衡比较法测量物体的辐射能量，并将其换算成相应的温度值。但是，由于反应腔体内温度很高，存在气态物质运动，因此，由红外光电高温温度计得到的只是被测区域的相对温度，测量精度也不是很高。目前，尚无有效的技术手段，能够直接测量图 2-11 中标注的碳化硅粉体温度 T_{charge} 与籽晶温度 T_{seed}。此外，反应腔体通入冷却水后，大量热量被冷却水带走，导致反应腔体内壁的温度低于中心区域的温度，形成了一个从反应腔体中心轴至其内壁的径向温度梯度。当晶体直径较小的时候，这个径向温度梯度不会对晶体生长产生明显的影响，但是随着晶体直径的增大，它的影响将越来越显著[xxxix]。

气氛保护/控制模块。碳化硅晶体生长需要在惰性气体的保护下进行。在生长过程中，调节气相压强及气相中惰性气体的分压，可控制碳化硅粉体分解升华、气相组分输运及结晶等过程。但是，在反应腔体中注入某种气态物质，可能给生长着的碳化硅晶体带来非本征缺陷。气氛保护/控制模块的功能是，能够在尽可能短的时间内使反应腔体内部达到足够高的真空度，能够对气体流量实行精确控制，以满足碳化硅晶体生

长的要求。图 2-14 中国科学院上海硅酸盐研究所项目部在进行某次 PVT 法碳化硅晶体生长的实验中，反应腔体内气相压强(P)、感应线圈加载的电流强度(I)、红外光电高温温度计测得的石墨坩埚顶部温度(T)的变化曲线。在起始阶段，气氛保护/控制模块将反应腔体内的气相压强降至 $10^{-5}\sim10^{-4}$Torr，并保压一段时间 t_1；然后向反应腔体内输入惰性气体，使气相压强升高至预置值 P_1($P_1=700$Torr)。在保持 P_1不变的情况下，能量转换/控制模块工作，调节感应线圈加载的电流强度，使反应腔体内轴向低端区域的温度逐渐升高，达到预置值 T_1($T_1=1620$℃)并保温一段时间 t_2($t_2=30$min)，然后再使温度逐渐升高至预置值 T_2($T_2=2030$℃)。在保持 T_2不变的情况下，气氛保护/控制模块工作，将反应腔体内气相压强降至预置值 P_2($P_2=8$Torr)。此后，保持 T_2与 P_2值不变，使实验进入晶体稳定生长阶段。这个阶段的持续时间 t_3可根据实验方案设定，在此次实验中为 3420min(57h)。在反应腔体内建立起稳定的温度场与气流场是碳化硅晶体稳定生长的必要条件，这就要求能量转换/控制模块与气氛保护/控制模块具有良好的协同工作性能。

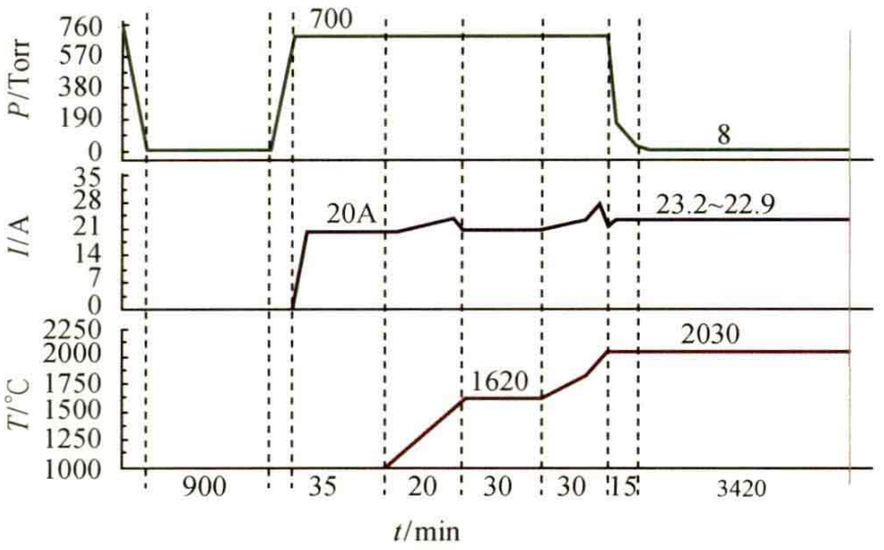


图 2-14　中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部在进行某次 PVT 法碳化硅晶体生长实验中，反应腔体内气相压强、感应线圈加载的电流强度与红外光电高温温度计测得的石墨坩埚顶部温度的变化曲线。图中的横坐标所列数值是每个区段持续的时间

晶体生长模块。碳化硅晶体生长是在石墨坩埚[xl]内腔体中实现的。晶体生长模块由石墨坩埚、籽晶与生长原料(碳化硅粉体)三部分构成。在一定的温度与气相压强下，石墨坩埚内腔体内存在着三个主要反应：

(1)碳化硅颗粒发生非化学计量比分解升华，生成各种形式的气相组分 Si_mC_n，同时碳化硅粉体内部发生烧结[xli,xlii]，形成含有大量孔道的陶瓷体(图 2-15)。(2)气相组分 Si_mC_n 发生输运，由于石墨坩埚内腔轴向存在温度梯度，它们将从生长原料区向生长界面输运，并在紧邻生长界面的区域聚集。(3)气相组分 Si_mC_n 在生长界面上沉积、结晶，使得生长界面逐渐向生长原料区推移，最终生成碳化硅晶体。

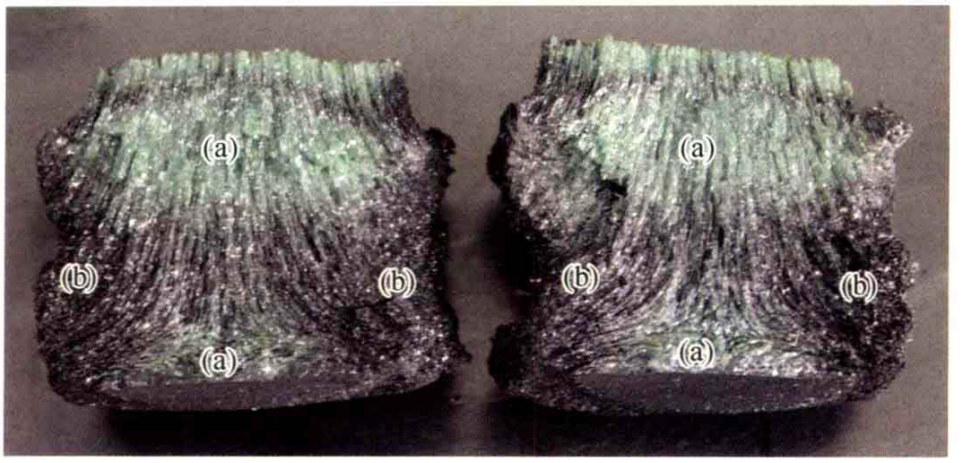


图 2-15　PVT 法碳化硅晶体生长实验结束后，石墨坩埚生长原料区内残余的陶瓷体沿其直径切开后的照片。(a)重结晶区，生成了大量的柱状 6H-SiC 晶粒；(b)石墨化区，生成了富碳颗粒和石墨颗粒。陶瓷体中的颗粒发生烧结，并形成了从底部向上并朝 z 轴汇聚的孔道，气相组分 Si_mC_n 沿着这些孔道向气相区输运

无论是采用中频感应加热方式，还是采用石墨发热体加热方式，石墨坩埚长度与直径之比、石墨坩埚内腔体的结构[xliii,xliv,xlv,xlvi]、石墨坩埚与感应线圈(或石墨发热体)的相对位置、石墨坩埚的材料品质等，决定了其内腔轴向温度梯度和生长界面上的径向温度梯度。如果改变石墨坩埚的内部结构，使得在垂直方向上，黏结籽晶的石墨部件向生长原料区域凸出，围绕籽晶的区域在生长腔内暴露，此时，气相组分 Si_mC_n 不但将在生长界面上沉积与结晶，而且将在其周边区域沉积与结晶，生成碳化硅多晶。需要说明的是，在生长的起始阶段，生长界面就是籽晶生长面，籽晶生长面也将发生非化学计量比的分解升华，当气相组分 Si_mC_n 在籽晶生长上沉积和结晶的速率与籽晶生长面分解升华的速率相等时，晶体才开始生长。T. Kato 等把这个过程称为生长前反向腐蚀过程(pre-growth etch back process)[xlvii]。

2.5 PVT 法碳化硅晶体生长模型研究

生长模型研究在晶体生长研究中的地位与作用。在晶体生长研究中，晶体生长的特征参数(如晶体生长速率等)与确定的生长技术(方法)给出的生长条件(如生长温度、温度梯度、浓度梯度等)之间的关系，始终是被优先关注的问题。目前，在晶体生长研究中，有两种被普遍采用的方法：一种是在确定具体的晶体和生长技术(方法)之后，努力去描绘生长界面精确的原子结构图像，对生长界面上原子间连接方式与过程作出精细描述，并把这个过程与生长条件联系起来，进而指导对生长条件的调整与优化。我们可以把这种方法称为界面结构法。另一种方法是在确定具体的晶体和生长技术(方法)之后，对生长界面结构做出某些假设，进行简化处理。例如，对于由两种甚至更多种原子构成的晶体，忽略构成晶体粒子的固有特性与生长界面的结构、特性的关系，忽略环境相的扰动对生长界面上结晶过程的影响，从物理学基本理论与模型出发，建立尽可能接近真实生长状况的晶体生长模型，给出生长系统中某些可以控制调节的变量(简称为可控变量)与晶体生长的特征参数之间的关系，进而指导对生长条件的调整与优化。我们可以把这种方法称为物理模型法。

近年来，随着基础科学与计算技术的发展，晶体生长模型研究的内涵与手段发生了很大变化。从某些基本假设、理论或模型出发，更多地使用数值模拟工具，对晶体生长过程作出定性或半定量的描述，给出生长系统的可控变量与晶体生长的特征参数之间的关系，已成为晶体生长模型研究的重要内容。但是，每一种晶体需要采用相应的生长技术(方法)，每一种生长技术(方法)又对应于不同的晶体生长过程，这就决定了不存在一个晶体生长模型，可以涵盖所有的晶体生长过程。在晶体生长的教科书中，关于成核模型、生长界面模型、缺陷生长模型、晶体形态模型等的详细介绍比较常见，总体上说，它们还只是对晶体生长过程的某些部分甚至细节的抽象与概括。

PVT 法碳化硅晶体生长是在一个全密闭腔体中进行的，生长温度超过 2000℃。在这样极端甚至苛刻的物理化学条件下，对晶体生长过程进行原位/实时的观测几乎是不可能的。在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，采用通过“试错”不断摸索规律、积累经验的传统方法，实验量巨大，

成本也很高。因此，在系统开展晶体生长实验的同时，建立相应的晶体生长模型，应用现代计算模拟技术开展数值实验[xlviii]，是不可或缺的技术手段。基于合理的生长模型的数值实验结果，不但可以用来解释一些重要的晶体生长实验现象，也可为调整与优化生长条件提供思路，指出途径。

与其他晶体生长过程一样，PVT 法碳化硅晶体生长可分别从热力学与动力学的角度加以审视，前者给出的是生长系统达到平衡时状态的变化，后者给出的是有关变量随时间、空间变化而变化的规律。我们不能简单地用热力学方法去讨论碳化硅晶体生长的动力学问题，热力学模拟计算的结果也不能用来描述碳化硅晶体的生长过程。然而，如果把热力学模拟计算与碳化硅晶体生长中传热、传质等动力学模拟计算结合起来，所得出的结果就可用来讨论碳化硅晶体生长过程、结晶缺陷的形成等问题。例如，在 2.2 节中，我们介绍了 S. K. Lilov 等应用经典热力学方法研究固态碳化硅（碳化硅粉体）高温行为的结果，给出了由碳化硅粉体分解升华而成的气相组分 Si_mC_n 的结构及其在不同温度下的平衡分压。虽然这些结论是以体系建立起平衡（包括化学平衡与热平衡）的前提下得出的，但它们对于理解碳化硅粉体如何转变为气相组分 Si_mC_n、气相组分 Si_mC_n 又如何转变为碳化硅晶体的过程有着十分重要的帮助。需要指出的是，在建立生长模型以及相应的模拟计算中，不同研究者会根据自己对晶体生长过程的理解作出各种假设，或者使用不同来源的基础数据，从而产生不同的结果。如果在所作的假设中，有一些是不合理的，甚至与实验事实相悖，必将产生与实际的生长实验有很大偏差的结果。

在本节中，我们将有选择地介绍国内外研究者近年来在 PVT 法碳化硅晶体生长模型研究中取得的结果。PVT 法碳化硅晶体生长的过程包含了感应加热[xlix]、以热传导与热辐射机制实现的热量传递[l]、以多组分流体输运实现的质量传递、在生长界面上发生的气相组分 Si_mC_n 沉积与结晶等诸多过程，但为保持与本书其他章节的衔接，我们仍将按照碳化硅粉体的分解升华、气相组分 Si_mC_n 的输运、气相组分 Si_mC_n 在生长界面上的沉积结晶这三个部分对生长模型研究的结果进行叙述。

关于生长原料（碳化硅粉体）分解升华的模型。M. Selder 等认为，在石墨坩埚中生长碳化硅晶体时，经常观察到生长原料（碳化硅粉体）石墨化的现象，即碳化硅粉体颗粒发生非化学计量比分解，更多的硅原子以

各种气相组分 Si_mC_n，包括气态的富硅基团（当 $m>n$ 时，气相组分 Si_mC_n 就是气态的富硅基团）的形式进入气相，导致生长原料中碳过量。因此，碳化硅晶体生长模型必须涉及热量传递、气相组分 Si_mC_n 的质量输运、多孔固态物质与石墨坩埚内壁反应的特性等。在发生分解升华的碳化硅颗粒表面存在着两个凝聚相，分别是固态的碳与固态的碳化硅[li]。

H. Li 等认为，PVT 法生长碳化硅晶体是一个复杂过程，必须对许多参数（包括生长温度、温度梯度、籽晶与生长原料之间的距离、氩气压强等）综合地加以控制，任何一个参数未能得到很好地控制，晶体生长的稳定性就将被破坏。在使用石墨坩埚时，碳化硅粉体的石墨化就是一个常见的不稳定因素，它将增大晶体石墨化和形成其他多型、位错与微管道的可能性，使得晶体生长速率在很大程度上受到限制。在石墨坩埚中加入额外的固态硅，可补偿生长原料中硅元素的缺失，在一定程度上阻止生长原料的石墨化。但是，这将导致液态硅滴的形成与多型结构的转变。使用钽坩埚可以创造一个吸附碳的环境，显著抑制生长原料的石墨化，但钽坩埚的价格过高，这限制了它的广泛使用。

假设气相是理想气体，气相组分 Si_mC_n 的主要形式包括气态的 Si、Si_2C 和 SiC_2，则有

$$n_{Si}-n_C=\frac{\Omega(P_{Si}+P_{Si_2C}-P_{SiC_2})}{T} \tag{2-6}$$

式中，n_{Si} 和 n_C 分别是气相中硅原子和碳原子的数目，两者之比可表示为

$$\frac{n_{Si}}{n_C}=\frac{P_{Si}+P_{SiC_2}+2P_{Si_2C}}{P_{Si_2C}+2P_{SiC_2}} \tag{2-7}$$

$n_{Si}-n_C$ 表示碳化硅粉体中硅原子的净损失数目，它可用来表示碳化硅粉体石墨化的程度。数值模拟结果表明，如果生长温度高于 2000K（1727℃），随着生长温度的升高，$n_{Si}-n_C$ 值增大，n_{Si}/n_C 值减小；当生长温度高于 2600K（2327℃），$n_{Si}-n_C$ 值急剧增大。因此，为了降低碳化硅粉体的石墨化程度，从理论上说，应在相对较低的温度下来生长碳化硅晶体。但是，对于 6H-SiC 晶体，生长温度不能过低，因为高的 n_{Si}/n_C 值有利于 3C-SiC 晶体的生长。在石墨坩埚内，邻近内壁的碳化硅粉体将产生 $n_{Si}-n_C$ 值更高的气相组分 Si_mC_n 通量，更高的温度将使碳化硅粉体分解升华得更快，这样，邻近坩埚内壁的碳化硅粉体石墨化就会变得更为明显。如果碳化硅粉体颗粒表面比其下部的温度高，则气相组分 Si_mC_n 从此区域向下部的输

运将加剧此区域碳化硅粉体的石墨化。反之，如果碳化硅粉体颗粒表面的温度低于其下部温度，从下部向表面输运的气相组分 Si_mC_n 将与碳化硅粉体颗粒表面多余的固态硅原子反应，结果碳化硅粉体颗粒表面的石墨化将得到抑制。增大氩气压强，将减缓气相组分 Si_mC_n 从碳化硅粉体颗粒表面向生长界面的输运。氩气将使来自碳化硅粉体下部的气相组分 Si_mC_n 充分地向上输运，在碳化硅粉体颗粒表面充分地与固态硅反应。这就是说，增大氩气压强，在一定程度上将抑制碳化硅粉体的石墨化[lii]。

M. V. Bogdanov 等应用虚拟反应软件(virtual reaction software，VRS)对 PVT 法生长碳化硅晶体过程中在石墨坩埚内壁上沉积的、或者在生长界面上生成的硅包裹体和碳包裹体进行了数值模拟。模型考虑了在硅(Si)-碳(C)二元体系中所有可能出现的凝聚相形式，它们与初始的碳化硅粉体颗粒表面或石墨表面处于平衡状态。假设在这两个表面上自发形成了这类凝聚相的微观岛状物，则在实际生长温度下液态硅不能与石墨建立起平衡，因此，他们仅考虑了三种情况：(1)在碳化硅粉体颗粒表面上生成的石墨岛状物。(2)在碳化硅粉体颗粒表面上生成的液态硅滴。(3)在石墨坩埚内壁上生成的碳化硅多晶岛状物。数值模拟结果表明：碳化硅多晶主要在石墨坩埚盖围绕籽晶的区域沉积，不会在温度更高的石墨坩埚内壁上沉积；生长原料的石墨化主要发生在邻近石墨坩埚内壁的区域。这个结果与实际的生长实验结果是一致的。数值模拟结果还表明，仅仅改变籽晶温度、氩气压强等参数不能显著地减少碳化硅多晶的沉积，但改变感应线圈的位置却有着显著的作用[liii]。

X. Wang 等提出了关于碳化硅粉体分解升华的二元粒子模型[liv]。在这个模型中，使用两组不同粒径的碳化硅粉体作为生长原料，假设在每一组碳化硅粉体中，颗粒粒径是完全相同的，粉体密度是一个常数，而且在分解升华过程中气-固两相在局部区域建立起热平衡，气相也处在亚稳态，此时，大粒径的碳化硅粉体颗粒的升华速率为

$$S^{\text{large}} = -\frac{\partial\left[\rho_s^{\text{large}}\left(1-\phi^{\text{large}}\right)\right]}{\partial t} \tag{2-8}$$

小粒径的碳化硅粉体颗粒的升华速率为

$$S^{\text{small}} = -\frac{\partial\left[\rho_s^{\text{small}}\,\phi^{\text{large}}\left(1-\phi^{\text{small}}\right)\right]y}{\partial t} \tag{2-9}$$

式中，ϕ^{large} 是由大粒径颗粒构成的那组碳化硅粉体的孔隙率；ϕ^{small} 是小粒

径颗粒构成的那组碳化硅粉体的孔隙率。在圆柱坐标系中，连续方程可表示为

$$\frac{\partial[\rho_s(1-\phi)+\rho_g\phi]}{\partial t}+\frac{1}{r}\frac{\partial(r\phi\rho_g u_r)}{\partial r}+\frac{\partial(\phi\rho_g u_z)}{\partial z}=0 \quad (2\text{-}10)$$

式中，ρ_s与ρ_g分别是粉体与气相碳化硅的密度；ϕ是碳化硅粉体的孔隙率；u_r和u_z分别是气相组分Si_mC_n输运的径向速率与轴向速率。从碳化硅粉体中升华生成气相组分Si_mC_n的驱动力来自籽晶与碳化硅粉体之间存在温度梯度。与碳化硅粉体的中部区域相比，碳化硅粉体顶部表面与侧部表面的气相压强更低，因此，气相组分Si_mC_n不但从碳化硅粉体顶部表面产生，而且从碳化硅粉体的侧表面产生。X. Wang 等在生长原料区中定义了反应区域 I 与反应区域 II(图 2-16)，位于这些区域的碳化硅粉体将首先分解升华，生成气相组分Si_mC_n。碳化硅晶体生长的驱动力也可用平衡时碳化硅粉体与生长界面处气相总的压强之差P_{df}来表示。反应区域 I 的驱动力可表示为

$$P_{df,r}=P_{e,total}^{source,side}-P_{e,total}^{seed} \quad (2\text{-}11)$$

反应区域 II 的驱动力可表示为

$$P_{df,z}=P_{e,total}^{source,top}-P_{e,total}^{seed} \quad (2\text{-}12)$$

式中，$P_{e,total}^{source,side}$、$P_{e,total}^{source,top}$与$P_{e,total}^{seed}$分别是平衡时在碳化硅粉体的侧表面、顶部表面与生长界面处气相总的压强。在考虑碳化硅粉体分解升华产物

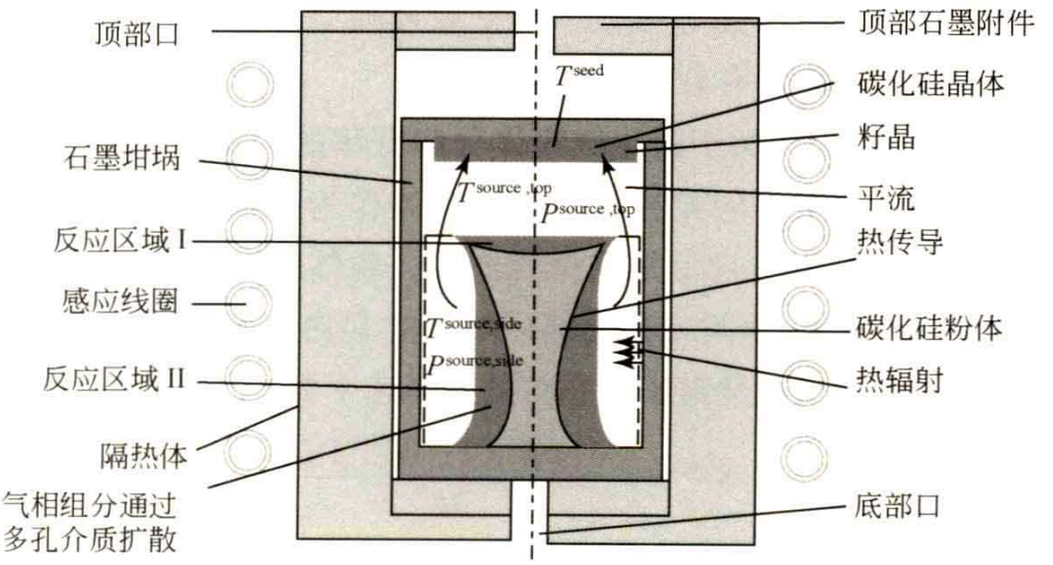


图 2-16　PVT 法碳化硅晶体生长过程中碳化硅粉体分解升华与坩埚内孔隙演变的示意图，本书在生长原料区内定义了反应区域 I 和反应区域 II

引自：Journal of Crystal Growth，2007，305：122

时，X. Wang 等应用了 S. K. Lilov 的热力学分析结论，认为它们主要是液态的 Si、固态的 C 和气相组分 Si、Si_2C、SiC_2和 SiC(详见 2.2 节)。由于平衡时气相组分 SiC_2与 Si 的分压远高于气相组分 Si_2C、SiC 等的分压，则平衡时气相总的压强可表示为

$$P_{e,\text{total}} = P_{e,SiC_2} + P_{e,Si} \tag{2-13}$$

气相组分 SiC_2与 SiC 的分压与温度的关系可近似地表示为

$$P_{SiC_2} = P_{Si} = \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \tag{2-14}$$

式中，a 和 b 是 Van't Hoff 方程[lv]的常数，它们可以通过对碳化硅粉体分解升华过程的热力学分析得到。这样，碳化硅晶体生长的驱动力就归结到生长原料与生长界面之间的温度差了。

关于气相组分 Si_mC_n 输运的模型。O. klein 等和 N. Bubner 等提出了 PVT 法碳化硅晶体生长过程中气相的瞬态模型(transient model)[lvi]。设气相是由 m 种气相组分 Si_mC_n组成的混合物，气相压强$P_g = \sum_m P^{(\nu)}$，式中 $P^{(\nu)}$是第 ν 种气相组分 Si_mC_n的分压；气相总内能$U_g = \sum_m C^{(\nu)}\ U^{(\nu)}$，式中 $C^{(\nu)}$是第 ν 种气相组分 Si_mC_n的质量浓度，$U^{(\nu)}$ 是第 ν 种气相组分 Si_mC_n的内能。气相的质量平衡方程为

$$\frac{d\rho_g}{dt} + \rho_g \text{div}\vec{V}_g = 0 \tag{2-15}$$

式中，ρ_g是气相的质量密度；$\vec{V}_g$是气相组分 Si_mC_n输运的局部平均速度。气相的动量平衡方程为

$$\rho_g \frac{d\vec{V}_g}{dt} + \text{grad}\, P_g = \rho_g \vec{g} \tag{2-16}$$

式中，$\vec{g}$ 是重力加速度。气相的能量平衡方程为

$$\frac{dU_g}{dt} + \frac{1}{\rho_g}\text{div}\,\vec{q}_g + \frac{1}{\rho_g} P_g \text{div}\,\vec{V}_g = r_g \tag{2-17}$$

式中，$\vec{q}_g$是气相的热通量，它可表示为 $\vec{q}_g = -\kappa_g \text{grad}T - \sum_m (\rho_g\ C^{(\nu)}\ U^{(\nu)} + P^{(\nu)})\ (D^{(\nu)})^{-1}(\text{grad}\,P^{(\nu)} - C^{(\nu)}\text{grad}\,P_g)$，其中，$\kappa_g$是气相的热导率；$r_g$是气体腔的半径。第 ν 种气相组分 Si_mC_n的扩散方程为

$$\frac{dC^{(\nu)}}{dt} - \frac{1}{\rho_g}\text{div}[\rho_g\ C^{(\nu)}(D^{(\nu)})^{-1}(\text{grad}\,P^{(\nu)} - C^{(\nu)}\text{grad}\,P_g)] = \frac{1}{\rho_g}\rho^{*(\nu)} \tag{2-18}$$

式中，$D^{(\nu)}$ 是第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的扩散系数。设气体为理想气体，则第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的分压 $P^{(\nu)}$ 、内能 $U^{(\nu)}$ 与质量源 $\rho^{*(\nu)}$ 可分别表示为

$$P^{(\nu)}=\rho_g\ C^{(\nu)}\frac{R}{M^{(\nu)}}T \tag{2-19}$$

$$U^{(\nu)}=z^{(\nu)}\frac{R}{M^{(\nu)}}T \tag{2-20}$$

$$\rho^{*(\nu)}=\sum_{i=1}^{N}\gamma_i^{(\nu)}M^{(\nu)}\mu_H\ \Lambda_i \tag{2-21}$$

式中，R 是理想气体常数；$z^{(\nu)}$ 是第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的结构系数，$z^{(\nu)}=3/2$ 表示该气相组分 Si_mC_n 是单原子气体，$z^{(\nu)}=5/2$ 表示它是双原子气体，$z^{(\nu)}=3$ 表示它是三原子气体；N 是产生气相组分 Si_mC_n 的化学反应数与相变数之和；$\gamma_i^{(\nu)}$ 由第 i 个化学反应或相变产生的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的化学计量系数；$M^{(\nu)}$ 是第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的摩尔质量；μ_H 是氢气（H_2）的质量；Λ_i 是第 i 个化学反应或相变的速率。

Q. S. Chen 等[lvii]和 R. H. Ma 等[lviii]以研究凝聚态物质蒸发过程的 Hertz-Knudsen 方程[lix]为基础，提出了关于气相组分 Si_mC_n 输运过程的模型。在气相组分 Si_mC_n 输运阶段，当温度低于 2546K（2273℃）时，气相是富 Si 的，决定碳化硅晶体生长速率的是气相组分 SiC_2；当温度高于 2900K（2627℃）时，气相是富 SiC_2 的，决定碳化硅晶体生长速率的是气相组分 Si。Q. S. Chen 等在生长系统中引入了一个 z 坐标，并把坐标的原点设在生长原料顶部，把 l 点设在籽晶生长面处。这样，各气相组分 Si_mC_n 的压强就可表示为位置坐标 z 的函数。设决定晶体生长速率的气相组分 Si_mC_n 为 A，其在紧邻生长界面区域的输送速率 J_A 与其过饱和度成正比，即

$$J_A=\chi_A[P_A(L)-P_A^*(L)]=\frac{P_A(L)-P_A^*(L)}{\sqrt{2\pi M_ART}} \tag{2-22}$$

式中，$P_A(L)$、$P_A^*(L)$ 分别表示在 $z=L$ 处气相组分 A 的实际压强与平衡蒸气压，$P_A(L)-P_A^*(L)$ 是气相组分 A 的过饱和度；χ_A 是比例系数；M_A 是该气相组分的摩尔质量。在 2546K（2273℃）~2900K（2627℃）的温度范围内，决定碳化硅晶体生长速率的是气相组分 SiC_2。设气相组分 SiC_2 与气态 Si 具有相同的输运速率，即 $J_{SiC_2}=J_{Si}$，则碳化硅晶体生长速率可以表示为

$$G_{SiC}=\frac{2\ M_{SiC}}{\rho_{SiC}}J_A=\frac{2M_{SiC}}{\rho_{SiC}}\frac{P_A(L)\ -P_A^*(L)}{\sqrt{2\pi M_ART}} \tag{2-23}$$

设在输运过程中，气相组分 SiC_2 与气态 Si 的平流速率相同，则可用 Stefan 流[lx]的一维质量输运方程来描述这两种气相组分的分压之和：

$$P_{SiC_2}(z)+P_{Si}(z)=P-[P-P_{SiC_2}(0)-P_{Si}(0)]\exp\left(\frac{Pez}{L}\right) \tag{2-24}$$

式中，Pe 是 Pècclet 常数，它可表示为 $Pe=\mu L/D$，其中，μ 为平流系数；D 为扩散系数；L 为生长起始时碳化硅粉体顶部与生长界面（此时即为籽晶生长面）之间的距离；P 为气相压强。平流系数 U 是气相组分 SiC_2 与气态 Si 输运速率的函数：

$$U=\frac{J_{SiC}RT}{P}=\frac{2}{\sqrt{2\pi M_A RT}}[P_A(L)-P_A^*(L)]\frac{RT}{P} \tag{2-25}$$

进而有

$$P_A(L)=P_A^*(L)+\frac{\sqrt{2\pi M_A RT}(UP)}{2RT} \tag{2-26}$$

设气相组分 SiC 与气态 Si 的分压相同，从式(2-24)可得出：

$$U=\frac{D}{L}\ln\frac{P-2P_A(L)}{P-2P_A(0)} \tag{2-27}$$

设 $z=0$ 处，气相组分 A 的分压与其平衡分压相同，即 $P_A(0)=P_A^*(0)$，则应用式(2-26) 和式(2-27)并以迭代方式就可得到平流系数 U 和 $z=L$ 处气相组分 A 的压强 $P_A(L)$。首先设 $U=0$，从式(2-26)得到 $P_A(L)$；然后将式(2-26)代入式(2-27)中，得到平流系数 U；最后，应用式(2-23)得出晶体生长速率 G_{SiC}。

D. D. Avrov 等在生长实验中发现，为了得到高质量碳化硅晶体，必须采取小的轴向温度梯度，但此时，碳化硅晶体生长速率也将变得很低。在碳化硅粉体之上的气相组分 Si_mC_n 的分压与其多型结构有关。在其他条件相同的情况下，在立方碳化硅（β-SiC）颗粒之上的气相组分 Si_mC_n 的分压高于在六方碳化硅（α-SiC）颗粒之上的气相组分 Si_mC_n 的分压。他们认为，提出一个准确的描述气相组分输运过程的数学模型是困难的，因为它受到许多独立因素的影响，例如温度、轴向温度梯度、气相的压强、组成与组分的结构等。为此，他们对输运过程作了近似处理，即假设生长界面与碳化硅粉体颗粒分解升华表面的直径远大于两者之间的距离，这就使得轴向温度梯度为零，气相的组成也成为一个常数[lxi]。在真空中，气相组分 i 的输运速率 J_i 可由下式给出：

$$J_i = \frac{P_i^{\mathrm{Cub}} - P_i^{\mathrm{Hex}}}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \tag{2-28}$$

式中，P_i^{Cub} 是气相组分 i 在立方对称碳化硅（β-SiC）颗粒上的分压；P_i^{Hex} 是气相组分 i 在六方对称碳化硅（α-SiC）颗粒之上的分压；M_i 是气相组分 i 的摩尔质量。气相中硅的质量高于碳的质量，因此，J_{SiC} 是由与碳相关的气相组分 Si_2C、SiC_2 的输运决定的：

$$J_{\mathrm{SiC}} = J_{\mathrm{C}} = J_{\mathrm{Si_2C}} + 2J_{\mathrm{SiC_2}} = \frac{P_{\mathrm{Si_2C}}^{\mathrm{Cub}} - P_{\mathrm{Si_2C}}^{\mathrm{Hex}}}{\sqrt{2\pi M_{\mathrm{Si_2C}} RT}} + 2\frac{P_{\mathrm{SiC_2}}^{\mathrm{Cub}} - P_{\mathrm{SiC_2}}^{\mathrm{Hex}}}{\sqrt{2\pi M_{\mathrm{SiC_2}} RT}} \tag{2-29}$$

碳化硅晶体的生长速率为

$$G_{\mathrm{SiC}} = \frac{M_{\mathrm{SiC}}}{\rho_{\mathrm{SiC}}} J_{\mathrm{SiC}} \tag{2-30}$$

在惰性气氛下，气相组分 i 的输运速率 J_i 可表示为

$$J_i = -D_i \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \tag{2-31}$$

式中，D_i 是气相组分 i 在气相中的扩散系数；n 是气相分子的体积浓度；x 是轴向坐标（D. D. Avrov 等在生长系统中引入了一个 x 坐标，它与上述 Q. S. Chen 等引入的 z 坐标是一致的）。气相压强与气相分子的体积浓度有如下关系：

$$P = nkT \tag{2-32}$$

式中，k 为玻尔兹曼（Boltzmann）常数，它的数值是 1.38×10^{-23} J/K。对式（2-32）两边微分，有

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{kT}\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}x} \tag{2-33}$$

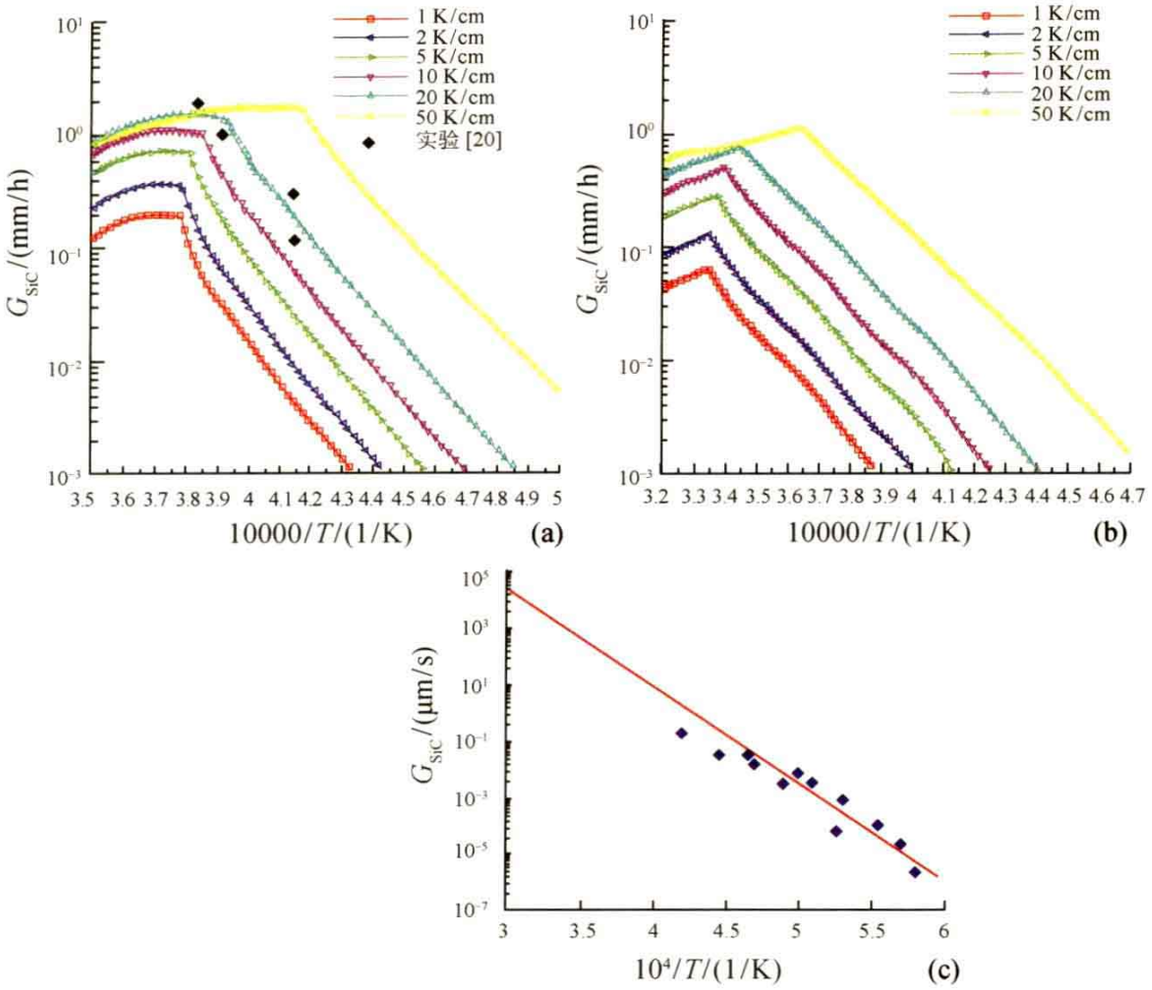
进而可以得到与碳相关的气相组分 SiC 输运速率

$$J_{\mathrm{SiC}} = -\frac{1}{kT\Delta x}(D_{\mathrm{Si_2C}}\Delta P_{\mathrm{Si_2C}} + 2D_{\mathrm{SiC_2}}\Delta P_{\mathrm{SiC_2}}) \tag{2-34}$$

式中，$D_{\mathrm{Si_2C}}$ 和 $D_{\mathrm{SiC_2}}$ 分别是气相组分 Si_2C 与 SiC_2 在惰性气氛中的扩散系数。这样，碳化硅晶体生长速率可表示为

$$G_{\mathrm{SiC}} = \frac{M_{\mathrm{SiC}}}{\rho_{\mathrm{SiC}}}\frac{1}{RT}[D_{\mathrm{Si_2C}}(P_{\mathrm{Si_2C}}^{\mathrm{Cub}} - P_{\mathrm{Si_2C}}^{\mathrm{Hex}}) + 2D_{\mathrm{SiC_2}}(P_{\mathrm{SiC_2}}^{\mathrm{Cub}} - P_{\mathrm{SiC_2}}^{\mathrm{Hex}})] \tag{2-35}$$

根据上述模型，Q. S. Chen 等对碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与生长温度的关系进行了计算，结果见图 2-17（a）与（b）。在图中，他们也给出在相同的生长温度下，气相压强与轴向温度梯度变化对晶体生长速率 G_{SiC} 的影



5.0×10⁴/T: 2000K, 1727℃; 4.5×10⁴/T: 2222K, 1949℃;
4.0×10⁴/T: 2500K, 2227℃; 3.5×10⁴/T: 2857K, 2584℃;
3.0×10⁴/T: 3333K, 3060℃

图 2-17 (a)气相压强为 5 Torr(约为 6.7×10²Pa)和(b)100Torr(约为 1.3×10⁴ Pa),轴向温度梯度为 1~50K/cm 时碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与生长温度 T 的关系曲线[lviii];(c)在真空中,假设生长界面与碳化硅粉体颗粒升华表面的直径远大于两者之间的距离,碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与生长温度 T 的关系曲线

(a)与(b)引自: Journal of Crystal Growth, 2001, 225: 299。(c)引自: Journal of Crystal Growth, 1999, 198/199: 1011

响。图 2-17(c)是 D. D. Avrov 等给出的在真空中碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与生长温度关系的计算结果[lxii]。从实际的碳化硅晶体生长的角度看,其生长不可能在 $10^4/T>4.5$ 时($T<1949$℃)和 $10^4/T<3.8$ 时($T>2358$℃)这两个温度区间进行,因此,所得出的在这两个温度区间内碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 不具有实际意义。在 1949~2358℃ 温度区间,Q. S. Chen 等给出的碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 为 2.0×10^{-3}~6.0×10^{-1}mm/h,对应的轴向温度梯度为 10K/cm,气相压强为 5Torr[lxiii]。D. D. Avrov 等给出在真空及极低气相

压强条件下，碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 值为 $1.2\times10^{-2}\sim1.2$mm/h；在气相压强为 2.7×10^{3}Pa 条件下，G_{SiC} 值为 $1.2\times10^{-5}\sim2.4\times10^{-3}$ mm/h。根据直径为50.8mm 碳化硅晶体生长实验的结果，把晶体平均生长速率 $\overline{G}^{T}_{SiC}$ 控制在0.1~0.4mm/h，有可能生长出具有实用价值的碳化硅晶体。由此可知，模拟计算得到的碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 值范围过宽，但所揭示的 G_{SiC} 随生长温度的升高而增大、在相同生长温度下 G_{SiC} 随轴向温度梯度的增加而增大的规律，与实际的生长实验结果是一致的。需要指出的是，生长温度的变化，与碳化硅晶体的多型结构和结晶缺陷的形成有着密切的关系，因此，忽略其他可能产生的结果，简单地抽提碳化硅晶体生长速率与生长温度的关系，对于实际的生长实验来说，也是不全面的。此外，D. D. Avrov 等给出的气相压强为 2.7×10^{3}Pa 条件下 G_{SiC} 比 Q. S. Chen 等给出的小两个数量级，与实际的结果相距更远。把 G_{SiC} 控制在很小范围之内，虽有可能得到高质量的碳化硅晶体，但也导致了生长速率的大幅度下降。

图 2-18(a)与(b)分别是 Q. S. Chen 等和 D. D. Avrov 等给出的碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与气相压强 P 关系的数值计算结果。图中(a)和(b)的气相压强范围有很大的差距，前者为 $1.0\sim1.2\times10^{4}$Pa，后者为 $1.0\times10^{-5}\sim$

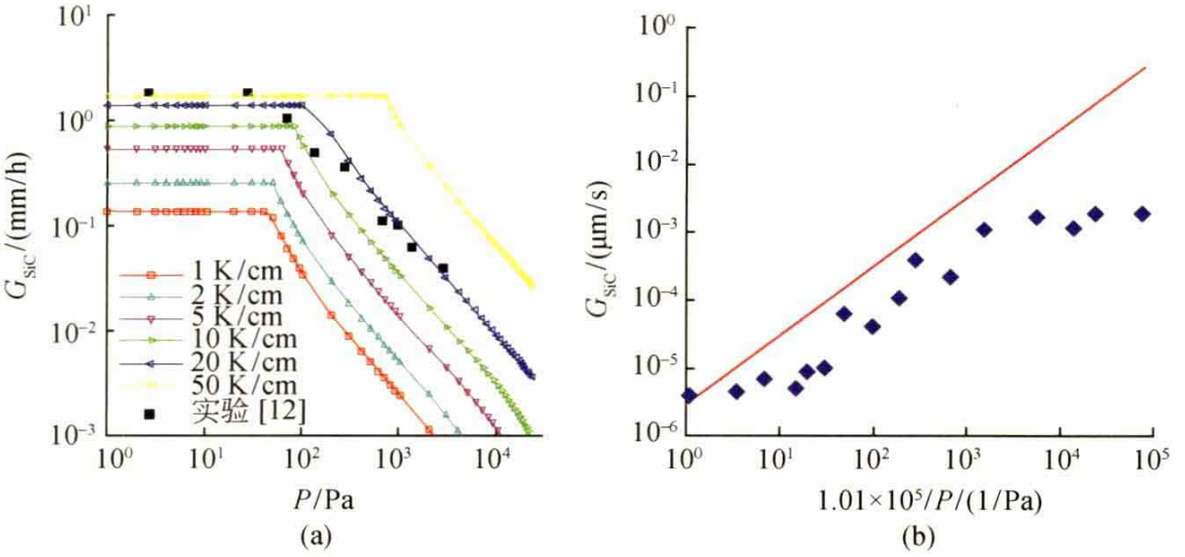


图 2-18 (a)生长温度为 2400K (2127℃)、轴向温度梯度在 1~50K/cm 时，碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与气相压强 P 的关系曲线[lviii]；(b)假设生长界面与碳化硅粉体颗粒分解升华表面的直径远大于两者之间距离，碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 与气相压强 P 的关系曲线

(a)引自：Journal of Crystal Growth，2001，225：299。(b)引自：Journal of Crystal Growth，1999，198/199：1011

1.0Pa，即在真空及气相压强很低的条件下进行生长。在实际的生长实验中，气相压强通常被控制在 $10^2 \sim 10^3$Pa。从图 2-18(a)可以看到，气相压强为$10^2 \sim 10^3$Pa 时，碳化硅晶体生长速率随气相压强的增大而减小，这个规律与实际结果是一致的。

关于气相组分 Si_mC_n 在生长界面上沉积结晶的模型。Q. S. Chen 等把基于 Hertz-Knudsen 方程的物理方法推广到生长界面上发生的结晶过程[lxiv]。他们假设碳化硅晶体生长速率 G_{SiC} 正比于生长界面上决定 G_{SiC} 的气相组分 Si_mC_n 的过饱和度。该过饱和度是对应的气相组分 Si_mC_n 在生长界面沉积结晶的驱动力。他们认为，对 G_{SiC} 起着决定作用的是气相组分 Si、SiC_2 和 Si_2C。在生长界面上发生的结晶过程可用下列化学方程式表示：

$$SiC_2(g) + Si(g) \rightleftharpoons 2SiC(s) \tag{2-36}$$

$$Si_2C(g) \rightleftharpoons SiC(s) + Si(g) \tag{2-37}$$

当碳化硅晶体稳定生长时，设式(2-36)与式(2-37)发生的比例为 $1:x$，则碳化硅晶体生长速率可表示为

$$G_{SiC} = \alpha \frac{(2+x)\, M_{SiC}}{P_{SiC}} \frac{P_A^{seed} - P_A^{seed*}}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \tag{2-38}$$

式中，P_A^{seed*} 为生长界面上气相组分 A 的平衡蒸气压；α 为黏度系数(计算时设其为 1)；M_A 为气相组分 A 的摩尔质量。当温度低于 2900K(2627℃)时，决定碳化硅晶体生长速率的是气相组分 SiC_2；当温度高于 2900K(2627℃)时，决定碳化硅晶体生长速率的是气相组分 Si。

S. Y. Karpov 等在讨论三明治升华法(sublimation sandwich method，SSM)制备碳化硅外延膜时，从生长原料与衬底之间的物质平衡方程出发，给出了外延层生长速率的表达式。设在衬底上不出现固态石墨或液态硅的第三相，进入衬底结晶层的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量 $J_\nu^{C/V}$(其中C/V表示结晶层/气相界面，即生长界面)可表示为

$$J_\nu^{C/V} = \alpha_\nu^C [\theta D_\nu^{S/V} + \theta(1-\theta) E_\nu] + (1-\alpha_\nu^C)\theta J_\nu^{S/V} \tag{2-39}$$

式中，α_ν^C 是第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的凝聚系数；θ 是物质传递系数；$D_\nu^{S/V}$ 是离开碳化硅粉体的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量(其中 S/V 表示碳化硅粉体/气相界面)；E_ν 是进入生长室(growth cell)的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量；$J_\nu^{S/V}$ 是重新进入碳化硅粉体的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量。设硅原子与碳原子以化学计量比进入衬底结晶层，气相组分是气态的 Si、Si_2C 与 SiC_2，则衬底结晶层的生长速率可表示为

$$\sigma v^{C/V} = (J_{Si}^{C/V} - D_{Si}^{C/V}) + 2(J_{Si_2C}^{C/V} - D_{Si_2C}^{C/V}) + (J_{SiC_2}^{C/V} - D_{SiC_2}^{C/V}) \tag{2-40}$$

$$\sigma v^{C/V} = (J_{Si_2C}^{C/V} - D_{Si_2C}^{C/V}) + 2(J_{SiC_2}^{C/V} - D_{SiC_2}^{C/V}) \tag{2-41}$$

式中，$v^{C/V}$是以每秒钟生长的单层碳化硅数量表示的衬底结晶层生长速率；σ 是衬底结晶层的表面密度。$D_\nu^{S/V}$与E_ν是表示系统中物质运动的微观物理量，它们可通过 Hertz-Knudsen 方程与系统可测量的宏观物理量（如生长室外的环境温度、衬底温度、衬底与生长原料之间的温度差等）联系起来。用$D_\nu^{S/V}$与 E_ν 来表达 $J_\nu^{C/V}$ 乃至$v^{C/V}$，也使它们成为这些宏观物理量的函数[lxv]。

需要指出的是，Hertz-Knudsen 方程产生于对凝聚态物质蒸发过程的描述，给出了宏观物理量（气相压强、温度）与微观物理量（粒子的质量、单位面积的蒸发物在单位时间内蒸发的粒子数）之间的关系。在凝聚态（液态与固态）物质蒸发过程中，考察的客体只有两个，一个是凝聚相，另一个是气相，构成凝聚相与气相的是同种粒子，在气相中不存在改变粒子存在形式与性质的反应。如果在系统中增加一个考察的客体，只要在过程中不发生改变粒子存在形式与性质的反应，以 Hertz-Knudsen 方程为基础对过程进行描述仍然是有效的。例如，在物理气相沉积（physical vapor deposition，PVD）系统中，考察的客体有三个，一个是作为物料源的凝聚相，另一个是气相，还有一个是作为目标体的凝聚相。系统中除了蒸发、输运、沉积这三个物理过程之外，不存在其他的化学或结晶过程。因此，Hertz-Knudsen 方程在 PVD 法材料制备研究中也得到了很好的应用。但是，PVT 法碳化硅晶体生长过程与 PVD 过程有着本质区别，表现在：作为物料源的凝聚相（碳化硅粉体）在一定温度下发生了分解升华，作为目标体的凝聚相在表面（生长界面）上发生了沉积结晶；在气相中还存在改变气相组分 Si_mC_n结构与性质的相互作用。因此，不能简单地套用 Hertz-Knudsen 方程来描述生长界面上发生的沉积结晶过程。

2.6 PVT 法碳化硅晶体生长系统的可控变量与间接变量

PVT 法晶体生长技术与熔体法、溶液法晶体生长技术的比较。本节将对 PVT 法与其他晶体生长技术（方法）进行比较。

熔体法是一种重要的晶体生长方法，它包括熔体籽晶提拉法（即

Czochralski 法)和熔体坩埚下降法(即 Bridgman 法)。图 2-19(a)给出了熔体法晶体生长系统的示意图。可以看到，熔体法晶体生长系统具有以下特征：(1)系统中存在液相与固相两个物相，其中液相是与晶体化学组成相同的熔体，固相是生长着的晶体。(2)液相与固相之间存在一个界面，即熔体/晶体界面，在晶体生长过程中，发生了熔体粒子通过结晶过程转变为晶格粒子的相变。(3)如果把熔体中发生的质量输运和热量输运简化为仅与空间位置相关的函数，熔体/晶体界面过程就成为熔体法晶体生长研究的最主要的问题。

溶液法是另一种重要的晶体生长技术，它包括高温溶液法和普通溶液法。图 2-19(b)给出了高温溶液法晶体生长系统的示意图。可以看到，高温溶液晶体生长系统具有以下特征：(1)系统中存在液相与固相两个物相，其中固相是生长着的晶体，液相是共熔体。(2)共熔体是由两类物质构成的，其中一类物质是长入晶体的熔质，另一类物质是为降低熔质的熔点而选择加入的熔剂，熔剂粒子不进入晶体，但少量的熔剂粒子可以结晶缺陷形式进入晶体；反之，如果选择加入的熔剂粒子十分容易进入晶体，给晶体带来大量的结晶缺陷，这种熔剂就应当被放弃。(3)系统中存在着一个界面，即溶质/晶体界面，在晶体生长过程中，发生了液态的溶质粒子通过结晶过程转变为晶格粒子的相变。(4)如果忽略溶质粒子与熔剂粒子的相互作用，忽略溶质粒子在共熔体中的浓度分布及随时间的变化，溶质/晶体界面过程就成为高温溶液法晶体生长研究的最主要问题。

图 2-19(c)是普通溶液法晶体生长系统的示意图，此处的溶液指水溶液，生长温度低于水的沸点。在生长某些特定的晶体(如有机晶体)时，也常选用有机溶剂。可以看到，溶液法晶体生长系统具有以下特征：(1)系统中存在液相与固相两个物相，其中固相是生长着的晶体，液相则是溶液。(2)溶液是由两类物质构成的，一类是长入晶体的溶质，另一类是溶剂，包括水分子和为提高溶质在溶液中的溶解度而选择加入的无机盐类物质，溶剂粒子不进入晶体，但少量的溶剂粒子可以结晶缺陷的形式进入晶体。(3)溶质粒子之间、溶质粒子与溶剂粒子之间将发生相互作用，一些溶质粒子可聚集起来，形成具有新的结晶学形态的粒子团，一些溶质粒子可与溶剂粒子结合起来，形成具有新的结晶学形态与化学属性的粒子团。例如，在碱性水溶液中，溶质粒子表面可以某种形式与溶

液中大量存在的氢氧根离子(OH^{-1})连接起来，形成表面羟基化的粒子团，在结晶过程中，羟基从溶质/晶体界面上脱附，重新进入溶液，少量的羟基可以结晶缺陷的形式进入晶体。(4)在晶体生长过程中，发生了液态的溶质粒子通过结晶过程转变为晶格粒子的相变。(5)由于溶质粒子在溶液中的行为十分复杂，因此，在溶液法晶体生长研究中，不但要研究溶质/晶体界面过程问题，还必须研究溶液的物理与化学过程问题，以及这两个过程之间的耦合问题。

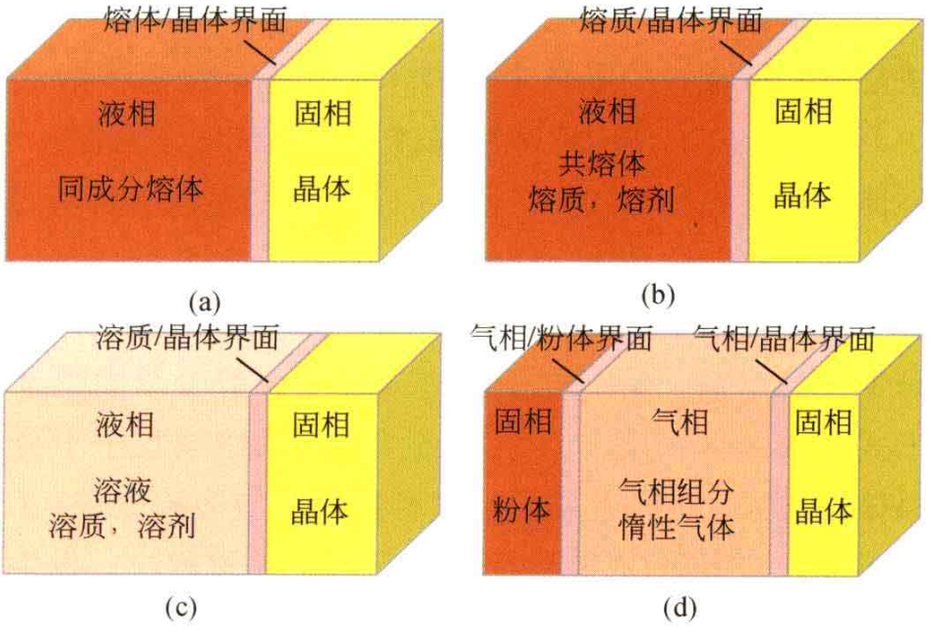


图 2-19　不同晶体生长技术(方法)系统的示意图。(a)熔体法晶体生长系统；(b)高温溶液法晶体生长系统；(c)普通溶液法晶体生长系统；(d)PVT 法晶体生长系统

高温高压溶液晶体生长系统(水热法)也可归属于溶液法晶体生长系统之中。此处的水热法晶体生长系统不包括无机或有机晶粒的水热(热液)法制备系统。水热法晶体生长系统与生长温度低于水的沸点的溶液法晶体生长系统是有很大区别的，它具有以下特征：(1)由于生长温度远高于水的沸点，密封系统又“自”创造很高的压强，因此，系统中存在着气态、液态、固态三个物相，固相是由两类物质构成的，一类物质是生长着的晶体，另一类物质是固态的生长原料。(2)存在三个界面，一个是溶质/晶体界面，另一个是溶质/生长原料界面，还有一个是气态溶质/溶液界面(忽略气态溶质与生长原料和晶体之间的相互作用)。(3)在晶体生长过程中，主要发生了两个相变，一个是固态的生长原料粒子通过溶解过程转变为液态的溶质粒子，另一个是液态的溶质粒子通过结晶过程转变为晶格粒

子。(4)溶液中同样存在溶质粒子之间、溶质粒子与溶剂粒子之间的相互作用。(5)溶质/生长原料界面过程、溶液的物理与化学过程、溶质/晶体界面过程是水热法晶体生长研究的三个核心问题。

图 2-19(d)给出了 PVT 法晶体生长系统的示意图。可以看到，PVT 法晶体生长系统具有以下特征：(1)系统中存在着气相和固相两个物相，固相又是由两种物质组成的，一种是生长着的碳化硅晶体，另一种是具有一定粒径的碳化硅粉体颗粒，气相将这两种固态物质隔离开来。(2)存在着两个气相/固相界面，一个是气相/碳化硅粉体界面，另一个是气相/晶体界面。(3)气相由两类物质构成，一类是通入系统的惰性气体分子，另一类是由碳化硅粉体非化学计量比分解升华产生的气相组分 Si_mC_n，气相组分 Si_mC_n之间发生相互作用，其中一部分符合结晶过程要求的所谓结晶态气相组分 $Si_mC_n{}^*$将长入碳化硅晶体。(4)在固态的碳化硅粉体内部，没有转变为气相组分 Si_mC_n的颗粒将发生固相反应，包括一些颗粒通过烧结形成多孔的陶瓷体，一些颗粒通过结晶反应形成具有一定粒径与结晶学形态的晶粒，还有一些碳化硅颗粒因发生非化学计量比分解升华转变为富碳颗粒或碳颗粒。(5)在晶体生长过程中，发生了两个相变，一个是固态的碳化硅粉体颗粒通过非化学计量分解升华过程转变为气相组分 Si_mC_n，另一个是气相组分 Si_mC_n通过结晶过程转变为晶格粒子。(6)碳化硅粉体的非化学计量比分解升华过程(即气相/碳化硅粉体界面过程)、碳化硅粉体内部的物理与化学过程、气相组分Si_mC_n之间的相互作用与输运过程、气相组分 Si_mC_n在气相/晶体界面上的沉积结晶过程(即气相/晶体界面过程)是 PVT 法碳化硅晶体研究的四个核心问题。

PVT 法晶体生长技术与其他结晶态材料气相制备技术的比较。PVT 法晶体生长技术也可归入结晶态材料气相制备技术的范畴。与 PVT 法晶体生长原理[系统示意图 2-20(a)]比较接近的是化学气相输运(chemical vapor transport，CVT)法，但两者仍有很大的区别。如果生长原料是低挥发或不挥发固态物质，PVT 法就不能用来生长相应的晶体。此时选择一种适宜的输运剂，它可在一定温度下与生长原料发生正反应，生成气相组分；气相组分输运到气相/晶体界面后，又可发生逆反应，在生长化学组成与原料相同的晶体的同时，还原出气态输运剂，从而实现从生长原料转变为晶体的过程。这就是 CVT 法晶体生长的原理。如果上述正反应是吸热反应，那么气相/晶体界面的温度必须低于生长原料区的温度；反

之，气相/晶体界面的温度必须高于生长原料区的温度。图 2-20(b)给出了 CVT 法晶体生长系统的示意图，归结起来，它有以下特征：(1)系统中存在着气相和固相两个物相，固相由两种物质组成，一种物质是生长着的晶体，另一种物质是低挥发或不挥发的固态生长原料。(2)气相也由两种具有化学活性的物质组成，一种物质是输运剂，另一种物质是输运剂与生长原料反应生成的气相组分。(3)存在着两个气相/固相界面，一个是气相/生长原料界面，另一个是气相/晶体界面。(4)在晶体生长过程中，发生了两个相变，一个是固态生长原料粒子通过与输运剂反应转变为气相组分中的粒子，另一个是气相组分中来自生长原料的粒子通过气相/晶体界面过程转变为晶格粒子。

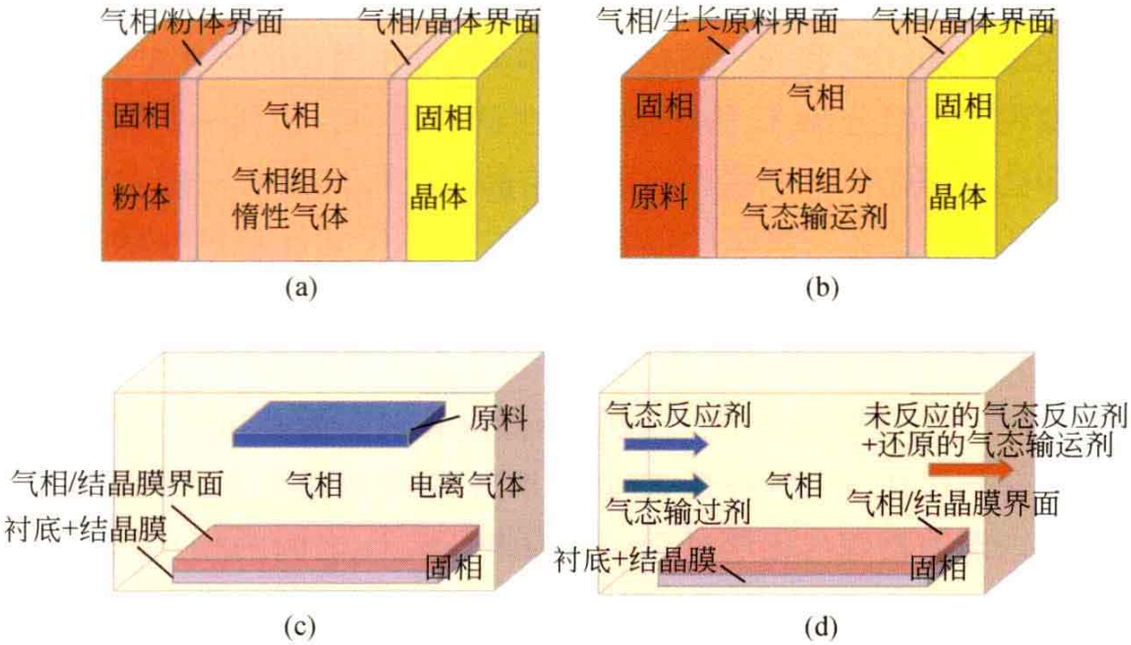


图 2-20　不同结晶态材料气相制备技术(方法)系统的示意图。(a)PVT 法晶体生长系统；(b)CVT 法晶体生长系统；(c)PVD 法结晶膜制备系统；(d)CVD 法结晶膜制备系统

除了 PVT 法和 CVT 法外，常见的结晶态材料气相制备技术有制备结晶膜材料的物理气相沉积法(physical vapor deposition，PVD)和化学气相沉积法(chemical vapor deposition，CVD)。

图 2-20(c)给出了 PVD 法结晶膜制备系统的示意图，它的特征是：(1)系统中存在着气相与固相两个物相，固相是由两种物质组成的，一种物质是固态的原料，另一种物质是在固态衬底上生长的结晶膜。(2)存在着两个界面，一个是由原料中的粒子通过某种物理过程(如用电子束或粒

子束轰击原料表面等)生成的气相组分与原料之间的界面，即气相/原料界面，另一个是气相组分与结晶膜之间的界面，即气相/结晶膜界面。(3)在结晶膜的形成过程中，发生了两个相变，一个原料表面的粒子通过气相/原料界面过程转变为同成分的气相组分，另一个是气相组分通过气相/结晶膜界面过程转变为晶格粒子。(4)气相/原料界面过程和气相/结晶膜界面过程是 PVD 法结晶膜制备研究的两个核心问题。

图 2-20(d)是 CVD 法结晶膜制备系统的示意图，它的特征是：(1)系统中存在气相与固相两个物相，固相是在衬底上生长的结晶膜，气相是由多种物质组成的，包括注入系统的气态反应剂、惰性气体分子和气相反应剂之间发生化学反应生成的气相组分。(2)存在着一个界面，这就是气相/结晶膜界面。(3)在结晶膜的形成过程中，发生了一个相变，这就是气相组分通过气相/结晶膜界面过程转变为晶格粒子。(4)气相中的化学反应过程、气相组分与其他气态分子的行为、气相/结晶膜界面过程是 CVD 法结晶膜制备研究的三个核心问题。

PVT 法碳化硅晶体生长体系的可控变量与间接变量。采用任何一种技术(方法)进行晶体生长时，都需要在实验开始前设定某些物理变量，在实验过程中对其中的一些物理变量进行调节，我们把这类物理变量称为晶体生长系统的可控变量；同时，在系统中，还存在着另一类物理变量，对它们不能进行直接设定与调节，但对某些可控变量进行调节后，它们也随之改变，我们把这类物理变量称为间接变量。例如，无论是熔体法晶体生长系统，还是溶液法晶体生长系统，或者是 PVT 法晶体生长系统，生长温度都是一个需要精细调节和精确控制的可控变量。晶体生长速率是一个反映生长界面结晶状况的重要参数，且是一个不能进行直接调节的物理变量，但通过改变生长腔结构、控制热量传递、调节生长温度等途径，可以将其控制在一个合适的范围之内，晶体生长速率就是一个间接变量。可控变量的内涵及数量与选用的晶体生长技术(方法)密切相关，在一些晶体生长系统中，可控变量多一些，在另一些晶体生长系统中，可控变量少一些。可控变量越多，晶体生长过程越复杂，过程的可控性与重复性越差。当可控变量过多时，应当放弃该技术(方法)生长某种晶体。在晶体生长研究中，选定某种技术(方法)来生长特定的晶体之后，需要确定可控变量的内涵，通过反复实验，摸索并理解可控变量之间、可控变量与间接变量之间的耦合关系，努力把需要在实验过程

中调节的可控变量数目降至最少，并确定需要调节的可控变量的变化范围，从而稳定地、可重复地生长出结晶质量好的晶体。

图 2-21 列出了 PVT 法碳化硅晶体生长系统的可控变量。在这些可控变量中，可在实验起始前设置与调节的有变量 12 个，它们分别是：①石墨坩埚的材质(杂质含量，常用单位为 g/m^3；密度，g/cm^3；压强，MPa；电阻率，Ω·cm；等等)、外形尺寸(直径与高度，mm)、内腔结构与尺寸(mm)。②石墨坩埚与感应线圈的相对位置(mm)。③石墨保温层的材质与尺寸[杂质含量常用 ppm(为 10^{-6})作单位；密度，g/m^3；厚度，mm；压强，MPa；电阻率，Ω·cm；等等]。④石墨保温层与感应线圈的相对位置(mm)。⑤碳化硅粉体的粒度(常用 *D*50，样品的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径)、物相(6H-SiC 晶粒的质量分数，%)与杂质含量(常用单位为 g/cm^3)。⑥碳化硅粉体的加入量(g)。⑦碳化硅粉体的装填方式。⑧掺杂粉体的粒度(*D*50)、杂质含量(常用单位为 g/cm^3)或掺杂气体的纯度(浓度百分比，%)。⑨掺杂粉体的加入量(g)或掺杂气体的压强(常用单位为 Torr)与流量(常用单位为 sccm)。⑩籽晶的结晶质量。⑪籽晶的固定方式。⑫籽晶的背处理。可在实验过程中可直接调节的可控变量有三个，分别是：⑬中频感应加热功率(kW，采用电流控制模式时，可用电流强度 *I* 表示，A)。⑭中频感应频率(Hz)。⑮惰性气体的压强(Torr)与流量(sccm)。可间接控制的变量有四个，分别是：⑯石墨坩

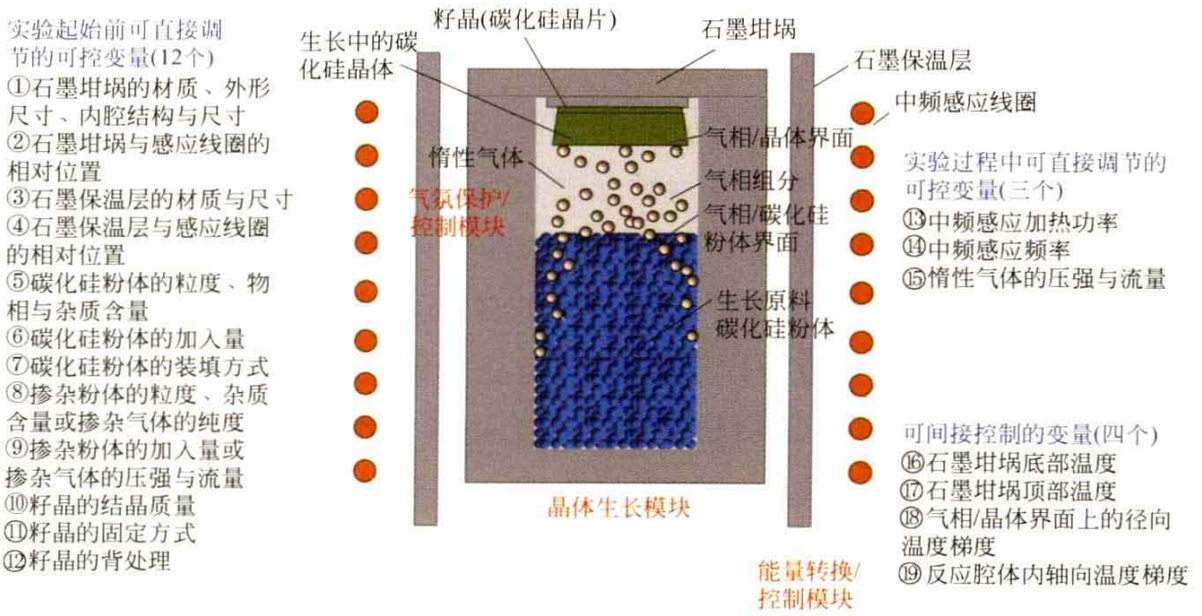


图 2-21　PVT 法碳化硅晶体生长系统的可控变量与间接变量的示意图，12 个可控变量可在实验起始前设置与调节，三个可控变量可在实验过程中调节，还有四个间接变量

埚底部温度(℃)。⑰石墨坩埚顶部温度(℃)。⑱气相/晶体界面中心区域与边缘区域的温度差，即气相/晶体界面(即生长界面)上的径向温度梯度(℃/mm)。⑲气相/晶体界面与碳化硅粉体顶部区域的温度差，即反应腔体内的轴向温度梯度(℃/mm)。这些可控变量与间接变量统称为 PVT 法碳化硅晶体生长系统的变量。

2.7 PVT 法碳化硅晶体生长系统变量之间的强耦合

PVT 法碳化硅晶体生长研究的方法。在晶体生长研究中，我们比较习惯用一些清晰的解析式来描述系统的可控变量与间接变量之间的函数关系，从而指导相关可控变量的选择。例如，图 2-17 给出了以物理模型为基础通过模拟计算得出的 PVT 法生长系统中碳化硅晶体生长速率与生长温度之间的关系，图 2-18 给出了用同样方法得到的碳化硅晶体生长速率与气相压强之间的关系。对于可控变量较少的晶体生长系统，这样的研究方法是可行的，在一定的范围内也是有效的，或者说，当晶体生长系统是一个可控变量之间没有强耦合作用的“无组织”的复杂系统时，可以用经典的统计学方法对晶体生长过程进行相对完整的描述。

然而，大量的实验结果证明，许多晶体生长系统不是一个简单系统，也不是一个“无组织”的复杂系统，而是一个可控变量之间存在强耦合作用的“有组织”的复杂系统，只是在有的系统中可控变量之间的耦合作用弱一些，在有的系统中可控变量之间的耦合作用强一些。对于这些晶体生长系统，如果采用经典的物理学方法研究晶体生长过程，必然要作出许多假设，忽略一些可控变量之间的耦合作用，得出的结论常常与实验结果大相径庭。这也许是在许多场合，晶体生长研究还停留在实验结果归纳总结与经验积累阶段、甚至是一门“艺术”的重要原因。

通过与其他晶体生长系统和结晶态材料气相制备系统的比较，通过对系统可控变量与间接变量的分析，我们认识到 PVT 法碳化硅晶体生长过程十分复杂，晶体生长通过在两个气相/固相界面上发生的不同的相变过程方才完成，其间既存在物理过程，也存在化学反应，还有结晶过程，在系统中，诸多可控变量有着各自的行为方式与规则，彼此之间存在着强耦合作用。因此，PVT 法碳化硅晶体生长系统是一个有组织的复杂系统。在碳化硅晶体生长研究中，我们不能忽略、而应当重点关注系统中

变量之间的强耦合作用。

PVT 法碳化硅晶体生长系统变量之间强耦合的含义。在 2.4 节中，我们把 PVT 法碳化硅晶体生长系统分为能量转换/控制、气氛保护/控制、晶体生长三个模块。能量转换/控制模块的可控变量有五个，分别是：⑬中频感应加热功率，⑭中频感应频率，②石墨坩埚与感应线圈的相对位置，③石墨保温层的材质与尺寸和④石墨保温层与感应线圈的相对位置。当晶体不掺杂杂质或掺加固态杂质生长时，气氛保护/控制模块的可控变量只有一个，即⑮惰性气体的压强与流量；当晶体掺加气态杂质物质生长时，可控变量增加至三个，分别是：⑮惰性气体压强与流量，⑧掺杂气体的纯度和⑨掺杂气体的压强与流量。晶体生长模块的可控变量相对更多些。当晶体掺加固态杂质生长时，可控变量有九个，分别是：①石墨坩埚的材质、外形尺寸、内腔结构与尺寸，⑤碳化硅粉体的粒度、物相与杂质含量，⑥碳化硅粉体的加入量，⑦碳化硅粉体的装填方式，⑧掺杂粉体的粒度、杂质含量，⑨掺杂粉体的加入量，⑩籽晶的结晶质量，⑪籽晶的固定方式和⑫籽晶的背处理。当晶体掺入气态杂质生长时，可控变量数目减少至七个，即上述九个可控变量中⑧和⑨两个可控变量将不再存在。

可控变量⑬中频感应加热功率，⑭中频感应频率与可控变量①石墨坩埚的材质、外形尺寸、内腔结构与尺寸，②石墨坩埚与感应线圈的相对位置，③石墨保温层材质与尺寸，④石墨保温层与感应线圈的相对位置及⑫籽晶的背处理有着直接的联系。例如，增大或减小石墨坩埚的外形尺寸与内腔结构，必须对中频感应加热功率进行相应的调节，或者同时对中频感应频率和功率进行相应的调节。又如，可控变量①石墨坩埚的材质、外形尺寸、内腔结构与尺寸是晶体生长模块的核心变量，当晶体掺加固态杂质物质生长时，它与可控变量⑥碳化硅粉体的加入量，⑦碳化硅粉体的装填方式，⑨掺杂粉体的加入量及⑪籽晶的固定方式直接关联。调节其中任何一个可控变量，都需要同时调节其他的可控变量，否则将导致实验的失败。对于气氛保护/控制模块，当晶体掺入气体杂质物质生长时，可控变量有⑮惰性气体的压强与流量、⑧掺杂气体的纯度和⑨掺杂气体的压强与流量，这三个可控变量不但相互紧密关联，而且与碳化硅粉体分解升华过程和生长界面的结晶过程直接相关，只调节其中一个可控变量，不对其余两个可控变量进行相应的调节，也可能导致

实验的失败。

总体上说，采用 PVT 法生长出高结晶质量碳化硅晶体的必要条件有：(1)结晶质量高的籽晶。(2)适宜的生长温度。(3)适宜的气相压强。(4)在反应腔体内建立适宜的轴向温度梯度。(5)在气相/晶体界面上建立适宜的径向温度梯度。(6)建立适宜的气态物料供应。在上述六个必要条件中，反应腔体内的轴向温度梯度、气相/晶体界面上的径向温度梯度和气态物料供应状况就是由诸多可控变量组合决定的。这是 PVT 法生长碳化硅晶体的技术难度相对较大的原因[lxvi]。

概括起来，在 PVT 法碳化硅晶体生长系统中，存在 15 个可控变量和 4 个间接变量，在这些可控变量中，除了籽晶的结晶质量这个可控变量之外，其余 14 个可控变量都不是独立的，调节其中任何一个可控变量，都会对间接变量和其他可控变量带来影响，为使晶体生长得以进行，并能生长出高结晶质量的碳化硅晶体，需要同时对其他可控变量作出必要的调节。这就是 PVT 法碳化硅晶体生长系统变量之间的强耦合的含义。

经验公式揭示的 PVT 法碳化硅晶体生长体系变量之间的强耦合。对于 PVT 法碳化硅晶体生长系统，从可控变量①石墨坩埚的材质、外形尺寸、内腔结构与尺寸，②石墨坩埚与感应线圈的相对位置，③石墨保温层材质与尺寸，④石墨保温层与感应线圈的相对位置以及感应加热温度等参数出发，可对可控变量⑬中频感应加热功率，⑭中频感应频率以及中频感应线圈的几何尺寸进行估算。具体方法是，根据石墨坩埚的直径 D_1，计算出感应电流在石墨坩埚的趋肤深度 Δ，然后根据趋肤深度 Δ 确定感应频率。石墨坩埚的直径 D_1 与石墨坩埚的趋肤深度 Δ 有如下关系：

$$\frac{D_1}{\Delta} = 3\sim5 \tag{2-42}$$

感应线圈的内径 D_2 由下式确定：

$$\frac{D_2}{D_1} = 1.25\sim2 \tag{2-43}$$

如果在感应线圈与石墨坩埚之间插入石墨保温层，则式(2-43)变为

$$\frac{D_2}{D_1} = 1.4\sim2 \tag{2-44}$$

感应线圈的高度 L_2 可由下式确定：

$$L_2 = L_1 + (1\sim1.5)\,D_2 \tag{2-45}$$

式中，L_1 是石墨坩埚的高度。加载功率指单位时间内转换的能量，它与感应加热时间直接相关。由于石墨坩埚是圆柱形的，它的感应加热时间t_K可由下式确定：

$$t_K = \frac{K}{2}(D_1 - \Delta^2) \tag{2-46}$$

式中，系数 K 由式 $K = \frac{Fo}{\alpha}$ 确定，其中 Fo 是傅里叶数，它与石墨坩埚表面温度及内腔温度有关；α 是石墨材料的热扩散率。石墨坩埚加热的有效功率 P_{12} 由下式确定：

$$P_{12} = cG(T_2 - T_1) \tag{2-47}$$

式中，c 为石墨坩埚的比热容；G 为单位时间加热的石墨坩埚质量；T_1 是石墨坩埚加热前的温度；T_2 为石墨坩埚加热后的温度。石墨坩埚加热时吸收的功率 P_1 由下式给出：

$$P_1 = \frac{P_{12}}{\eta_2} \tag{2-48}$$

式中，η_2 为中频感应加热的热效率，其值可取 0.8~0.9。把这些大量的感应加热实验中总结出来的经验公式应用于 PVT 法碳化硅晶体生长系统，可从一个角度表示上述几个可控变量之间的强耦合。

有限元分析[lxvii]揭示的 PVT 法碳化硅晶体生长体系变量之间的强耦合。在对 PVT 法碳化硅晶体生长系统进行电磁场和温度场的有限元分析中，我们选取了与实际的生长实验一致的各部件几何尺寸，选取了由八个节点组成的四边形作为单元，并作出了如下假设：除石墨坩埚内的气相组分是透明的之外，其他物体都是灰体；系统具有理想的水冷却条件，反应腔体外表面的温度为 298K(25℃)。

讨论可控变量⑬中频感应加热功率和⑭中频感应频率与系统中其他变量之间的关系。图 2-22 给出了保持感应线圈加载的电流不变(I=680A)时，调节感应频率 f 对系统负载功率(即系统消耗的功率)P、石墨坩埚负载功率 P_{gc}、石墨保温层负载功率 P_{gf}的影响。图中还给出了P_{gc}与P_{gf}的比值随 f 变化的曲线。由于加载的电流不变，感应线圈负载功率 P_c不随 f 的变化而变化，恒为 229W，此时有 $P=P_{gc}+P_{gf}+P_c$。石墨保温层放置在感应线圈与石墨坩埚之间，起着热阻的作用，以调节生长界面上的径向温度梯度，但在交变磁场中它也将产生涡流，消耗一部分功率。在 P_c保持不变时，P_{gc}/P_{gf}表示生长体系的加热效率。如果 $P_{gc}/P_{gf}<1$，表示石墨保温

层消耗了比石墨坩埚更大的功率，这是我们不希望看到的情况。从图2-22可以看到，随着f的逐渐升高(f为1~10kHz时称为中频，高于10kHz时称为高频)，P、P_{gc}和P_{gf}值均逐渐增大，但后两者的比值P_{gc}/P_{cf}逐渐减小。升高感应频率使得更多的功率消耗在石墨保温层上，生长体系加热效率下降，这是选择高频感应加热的一个不利因素。

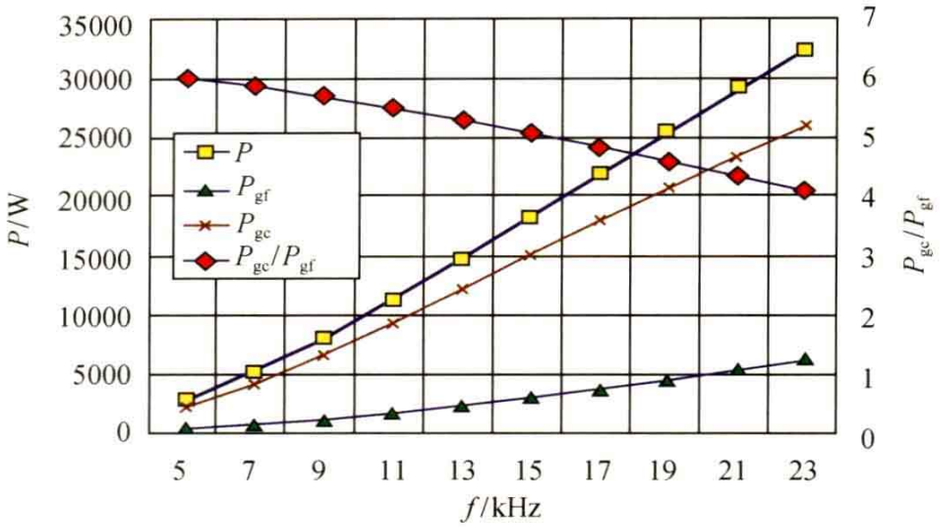


图2-22　保持感应线圈加载的电流不变(I=680A)时，PVT碳化硅晶体生长体系负载功率P、石墨坩埚负载功率P_{gc}、石墨保温层负载功率P_{gf}及P_{gc}/P_{gf}值与感应频率f关系的有限元分析结果。随着f的升高，P、P_{gc}、P_{gf}值增大，但P_{gc}/P_{gf}值减小，表明系统的感应加热效率下降

图2-23给出了保持中频感应频率不变(f=8kHz)时，感应线圈加载的电流I与P、P_{gc}、P_{gf}、P_c以及P_{gc}/P_{gf}值的关系。电流I的变化范围是400~800A。从图可以看到，随着I的增大，P、P_{gc}、P_{gf}与P_c值均增大，但P_{gc}/P_{gf}值不发生变化，恒为5.77。这表明调节可控变量⑬中频感应加热功率，不会改变系统的感应加热效率。此外，由于P_c值随电流的增大而增大，如果选择大电流进行生长实验时，需要更加关注和妥善解决感应线圈的冷却问题。

石墨坩埚负载功率的变化将导致石墨坩埚内部温度场的改变，石墨保温层负载功率的变化也将对生长界面上的径向温度梯度构成重要影响。采用感应加热方式时，有两种控制方式，一种是功率控制方式，另一种是恒温控制方式。采用功率控制方式时，当石墨坩埚顶部温度达到预置温度后，保持P_c不变，以实现晶体的稳定生长。当P不变时，f越高，I就越小。图2-24给出了采用功率控制方式(P=5800W)，在生长实验起始

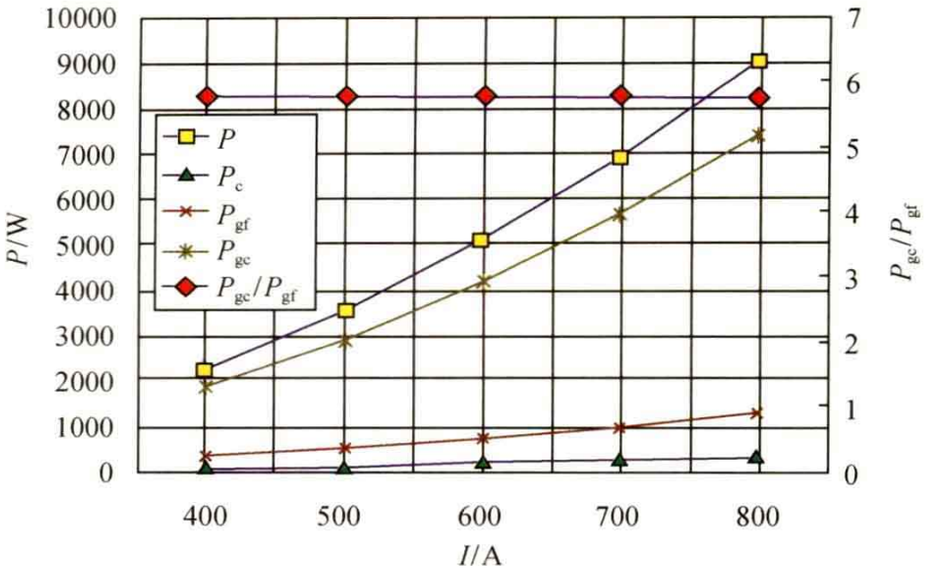


图 2-23　保持感应频率不变(f=8kHz)时，PVT 法碳化硅晶体生长体系负载功率 P、石墨坩埚负载功率 P_{gc}、石墨保温层负载功率 P_{gf} 及 P_{gc}/P_{gf} 值与感应线圈加载的电流 I 关系的有限元分析结果。随着 I 的增大，P、P_{gc} 值的变化幅度相对较大，P_c 和 P_{gf} 的变化幅度相对较小，但 P_{gc}/P_{gf} 值保持不变，表明系统的感应加热效率不变

时，调节可控变量⑭中频感应频率，对生长界面(此时即为籽晶生长面)中心温度 T_{seed}、碳化硅粉体顶部表面中心温度 T_{source}、生长界面上的径向温度梯度 ΔT_{radial}、生长界面与碳化硅粉体顶部表面之间的轴向温度梯度 ΔT_{axial} 产生的影响。从图可以看到，当 f 为 5~35kHz 时，T_{seed} 和 T_{source} 都随着 f 的升高而增大，达到最大值后逐渐减小，ΔT_{radial} 和 ΔT_{axial} 也呈现相同的变化规律。当 f=14kHz 时(此时已属高频范围)，T_{seed}、T_{source}、ΔT_{radial} 和 ΔT_{axial} 均取得最大值，它们分别为 2645K(2372℃)、2710K(2437℃)、7.03K/cm 和 16.91K/cm。从图 2-22 和图 2-23 可知，如果保持 I 不变，P_{gc}/P_{gf} 随 f 的升高而减小；如果系统负载 P 保持不变，f 越高，I 越小，P_{gc}/P_{gf} 越小，与此同时，P_c 随 f 升高而减小，使得 P_{gc}/P_{gf} 值相应增大。在这些因素的综合作用下，调节可控变量⑭中频感应频率，T_{seed}、T_{source}、ΔT_{radial} 和 ΔT_{axial} 将发生上述变化。石墨坩埚底部和顶部的温度分别与 T_{source} 和 T_{seed} 存在对应关系。这样，从图 2-24 就可了解到可控变量⑭中频感应频率与间接变量⑯石墨坩埚底部温度、⑰石墨坩埚顶部温度、⑱生长界面上的径向温度梯度、⑲生长腔内轴向温度梯度之间复杂的耦合关系。

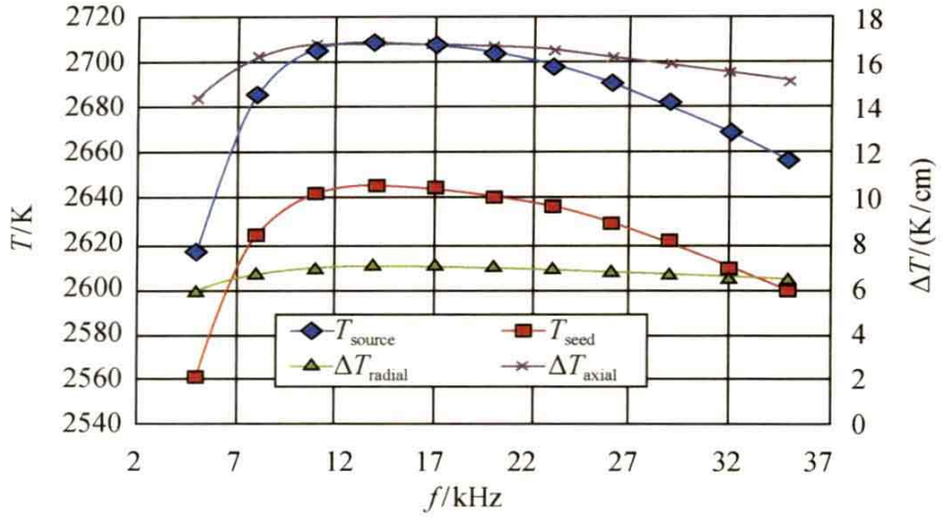


图 2-24　采用功率控制方式(P=5800W)，生长实验起始时，生长界面(此时即为籽晶生长面)中心温度 T_{seed}，碳化硅粉体顶部表面中心温度 T_{source}，生长界面上径向温度梯度 ΔT_{radial}，生长界面与碳化硅粉体顶部表面之间的轴向温度梯度 ΔT_{axial} 与感应频率 f 关系的有限元分析结果。当 f 为5 ~35kHz 时，T_{seed} 和 T_{source} 随 f 的升高而增大，达到最大值后逐渐减小，ΔT_{radial} 和 ΔT_{axial} 值也呈现相同的变化规律

接下来，我们讨论可控变量②石墨坩埚与感应线圈的相对位置与其他变量之间的联系。保持感应电流 I(I=600A)和中频 f(f=8kHz)不变，设 h 为石墨保温材料底部至感应线圈底部的距离。在实际的实验中，石墨保温材料的轴向高度大于石墨坩埚的轴向高度，感应线圈的轴向高度又大于石墨保温层的轴向高度。保持石墨保温材料与石墨坩埚的相对位置不变，调节石墨保温材料底部与感应线圈的相对位置，实际上就是调节了石墨坩埚与感应线圈的相对位置。以下用“石墨保温材料+石墨坩埚”来表示两者的相对位置保持不变。规定：(1)当石墨保温材料底部位置高于感应线圈底部位置时，h>0mm。(2)当石墨保温材料底部与感应线圈底部齐平时，h=0mm，这是我们在模拟计算中设定的一个基准位置，此时，石墨坩埚的轴向中点与感应线圈的轴向中点处于相同的水平位置。(3)当石墨保温材料底部位置低于感应线圈底部位置时，h<0mm。如图 2-25 所示，在 h=0mm 处，除了 P_{gf} 和 P_{gc}/P_{gf} 之外，P、P_{gc} 都取得了最大值；无论向上移动石墨保温材料+石墨坩埚，使石墨保温材料底部位置高于感应线圈底部的位置，还是向下移动石墨保温材料+石墨坩埚，使石墨保温材料底部位置低于感应线圈底部的位置，P、P_{gc} 都随之减小。对于 P_{gf}，当 h 为−40~0mm 时，它的值基本保持不变，向上移动石墨保温材料+石墨坩

埚，使 h 为0~40mm 时，它的值逐渐减小。对于 P_{gc}/P_{gf}，它在 $h=0$mm 处的值为 5.83，向下移动石墨保温材料+石墨坩埚，它的值逐渐减小；反之，它的值则逐渐增大，在 $h=40$mm 处达到 6.14。上述分析结果表明，调节石墨保温材料+石墨坩埚的位置，使得石墨保温材料底部位置高于感应线圈底部位置，可以减小石墨保温层的负载功率，提高生长体系的加热效率，同时也使 P 和 P_{gc} 减小。因此，如果 h 过大，由于诸多变量耦合的结果，势必对晶体生长产生负面的影响。

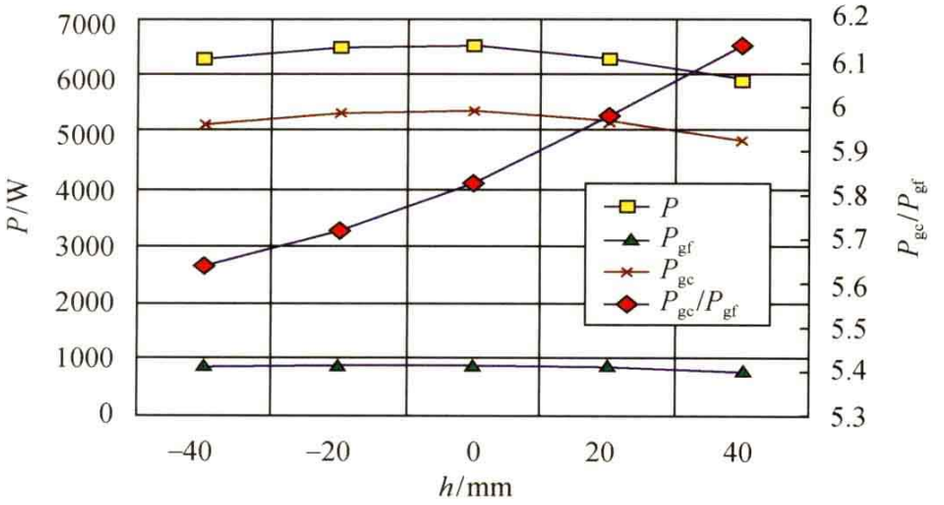


图 2-25　保持感应线圈加载的电流强度(I=600A)、中频感应频率(f=8kHz)、石墨保温材料与石墨坩埚相对位置不变时，PVT 法碳化硅晶体生长系统负载功率 P、石墨坩埚负载功率 P_{gc}、石墨保温层负载功率 P_{gf} 及 P_{gc}/P_{gf} 值在调节石墨坩埚与感应线圈相对位置时变化的有限元分析结果。在 h=0mm 处，P、P_{gc} 都取得了最大值；当 h 为–40~0mm 时，P_{gf} 基本保持不变，当 h 为 0~40mm 时，P_{gf} 逐渐减小；P_{gc}/P_{gf} 则随 h 的增加而增大

图 2-26 给出了采用功率控制方式(P=5800W)，在生长实验起始时，调节石墨保温材料+石墨坩埚与感应线圈相对位置对 T_{seed}、T_{source}、ΔT_{radial}、ΔT_{axial} 产生的影响。可以看到，随着 h 的增大，T_{source} 也逐渐增大，在 h=10mm 处取得最大值 2688K(2415℃)后，又逐渐减小，当 $h=50$mm 时，T_{source} 值为 2678K(2405℃)。同时，T_{seed} 值持续增大，当 $h=-30$mm 时，T_{seed} 值为 2526K(2253℃)，当 $h=50$mm 时，T_{seed} 值达到 2646K(2373℃)，变化的绝对值达到 120K/cm。对于 ΔT_{axial}，它随着 h 的增大而逐渐减小，当 $h=-30$mm 时，ΔT_{axial} 为 39.4K/cm，当 $h=50$mm 时，ΔT_{axial} 减小至 8.1K/cm，减小的绝对值达到 31.3K/cm。对于 ΔT_{radial}，它随着 h 的增加而有所增大，但增大的绝对值没有 ΔT_{axial} 减小的绝对值大，仅为 1.4K/cm。上述

有限元分析结果也揭示了可控变量②石墨保温层与感应线圈的相对位置与间接变量⑯石墨坩埚底部的温度、⑰石墨坩埚顶部的温度、⑱生长界面中心区域与边缘区域的温度差、⑲生长界面与碳化硅粉体顶部区域的温度差之间存在着强耦合关系。如果简单地调节石墨保温层+石墨坩埚与感应线圈的相对位置，即增大 h，将使生长腔内轴向温度梯度减小，甚至导致晶体生长的终止；同时，籽晶生长面(生长界面)也会因温度过高而石墨化。

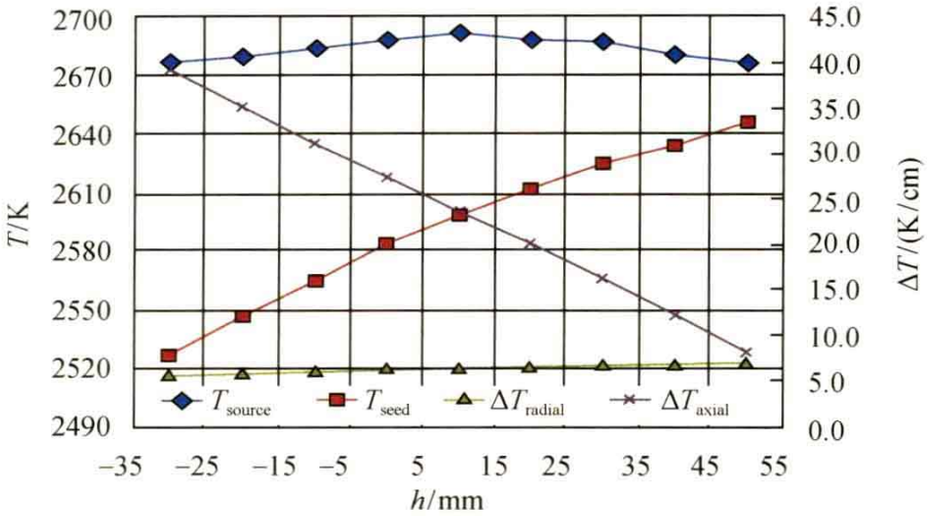


图 2-26　采用功率控制方式(P=5800W)，生长实验起始时，籽晶生长面中心温度 T_{seed}、碳化硅粉体顶部表面中心温度 T_{source}、籽晶生长面的径向温度梯度 ΔT_{radial}、籽晶生长面与碳化硅粉体顶部表面之间的轴向温度梯度 ΔT_{axial} 随石墨坩埚与感应线圈相对位置调节而变化的有限元分析结果。随着 h 的增加，T_{source} 逐渐增大，取得最大值后又逐渐减小；T_{seed} 持续增大，ΔT_{axial} 逐渐减小，而 ΔT_{radial} 有所增大

2.8　生长原料区温度场和碳化硅粉体的演变

碳化硅粉体颗粒在不同温度场中的演变。在 PVT 法碳化硅晶体生长中，用作生长原料的碳化硅粉体可以是市售的碳化硅粉体，或者用化学气相沉积(CVD)法制备的碳化硅粉体，也可以是以高纯硅粉和碳粉为原料、经真空高温固相法制备的碳化硅粉体。图 2-27 是市售碳化硅粉体的照片，它是在大型工业电熔炉中制备的。其中呈绿色的晶粒具有 6H-SiC 多型结构，呈土褐色的晶粒具有 4H-SiC 或 15R-SiC 多型结构；晶粒的结晶形态较为完整，平均粒度为 226.6μm。经检测，粉体中游离碳的含



图 2-27　用作生长原料的市售碳化硅粉体照片。这类碳化硅粉体是在大型工业电熔炉中制备的，颗粒为结晶形态完整的碳化硅晶粒，其中呈绿色的晶粒具有 6H-SiC 多型结构，呈土褐色的晶粒具有 4H-SiC 或 15R-SiC 多型结构

量低于 0.043%，游离硅的含量低于 0.005%，游离二氧化硅的含量低于 0.01%（均为质量分数）。

如前所述，在高温和惰性气氛保护下，碳化硅粉体中的颗粒发生分解升华，生成各种形式的气相组分 Si_mC_n；同时，颗粒发生迁移、黏结和烧结，最终形成陶瓷体。在一些生长实验结束之后，我们从石墨坩埚中取出陶瓷体，沿中心对称轴方向将其切开，观察陶瓷体剖面的情况。为了叙述方便，将本节涉及的六次生长实验分别记为实验 1~实验 6，对应的陶瓷体分别记为陶瓷体 1~陶瓷体 6。

图 2-28 是陶瓷体 1 的剖面照片。可以看到，在位于陶瓷体 1 四周与底部的区域，碳化硅粉体颗粒发生了完全的分解升华，绝大部分固态硅原子转变为气态硅原子或气相组分 Si_mC_n，留下了富碳颗粒和石墨颗粒。在这里，我们引入石墨化（graphitization）的概念。在关于 PVT 法碳化硅晶体生长的研究文章中，常常提及石墨化这个概念，它指在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，某些固态物质因发生非化学计量比分解升华，导致固态残留物中碳原子数远高于硅原子数，甚至是完全由碳原子构成的。例如，在 1500~2546K（1227~2273℃）温度范围内，碳化硅粉体中的一部分颗粒发生非化学计量比分解升华，大部分甚至全部的硅原子转变为气态硅原子和其他形式的富硅气相组分 Si_mC_n（$m>n$），留下的是固态的富碳颗粒，甚至是石墨颗粒。又如，气态硅原子的平衡分压高于其他气相组分 Si_mC_n 的平衡分压，如果在生长过程中有任何气体的流失，气相将成为富碳的。再如，在一定温度下，籽晶生长面也会发生非化学计量比分解升华，一部分硅原子进入气相，碳原子则残留在籽晶生长面上，使得该面变为富碳的。此时，我们可以说碳化硅粉体、气相或籽晶生长面被石墨化了。图 2-28 中陶瓷体 1 下侧四周区域与底部区域即被石墨化了，我们可以把这两个区域称为石墨化区域，其中下侧四周区域与图 2-16 所示的 X. Wang 定义的反应区域 II 是一致的。在石墨化区域内，生成的富碳颗粒和

石墨颗粒之间没有发生烧结，相互连接十分松散，在将陶瓷体 1 从石墨坩埚里取出的过程中，极易发生散落，以致陶瓷体 1 的几何形态不能完整保持。

从图 2-28 还可看到，在陶瓷体 1 中部至顶部的区域中，生成了许多较为规则的柱状晶粒。这些晶粒呈现绿色，应具有 6H-SiC 多型结构，它们沿中心对称轴（在图 2-28~ 图 2-34 中均标为 z 轴）方向首尾相连，粒径显著大于实验前放入石墨坩埚的碳化硅颗粒。在陶瓷体 1 中，形成了大量从底部向中心对称轴汇聚并贯通陶瓷体底部与顶部的孔道。这些孔道为气相组分 Si_mC_n 从生长原料区向气相输运提供了通道。如果这些孔道被堵塞，气相组分 Si_mC_n 的输运过程就被终止了，碳化硅颗粒分解升华过程和晶体生长过程也就无法持续下去了。柱状 6H-SiC 晶粒是通过重结晶过程形成的，所需物料来自原位的碳化硅晶粒，或者在生长原料区其他部位生成的、通过孔道输运并“途经此地”的气相组分 Si_mC_n。因此，我们把陶瓷体 1 的这个区域称为重结晶区域。在实验 1 中，石墨化区域温度高于重结晶区域温度。



图 2-28　实验 1 结束后，从石墨坩埚中取出的陶瓷体 1 沿中心对称轴方向切开的剖面照片。根据残留颗粒的形态和分布，可把陶瓷体 1 分为石墨化区域和重结晶区域，在晶体生长过程中，石墨化区域的温度高于重结晶区域的温度

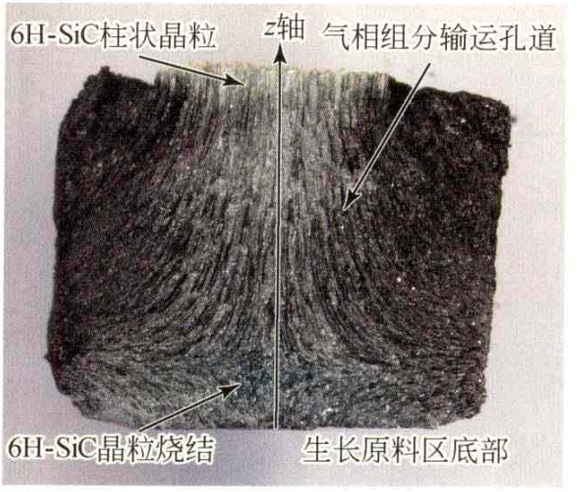


图 2-29　实验 2 结束后，从石墨坩埚中取出的陶瓷体 2 沿中心对称轴方向切开的剖面照片。根据残留颗粒的形态和分布，可把陶瓷体 2 分为石墨化区域、重结晶区域、烧结区域三个部分，供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道起始于烧结区域的上部

图 2-29 是陶瓷体 2 的剖面照片。与陶瓷体 1 相比较，陶瓷体 2 的几

何形态更为完整，在它的下部，没有出现大量的连接松散的富碳粒子和石墨粒子，许多碳化硅颗粒通过原位烧结结合在一起，形成了一个绕 z 轴对称分布、结构十分致密的陶瓷区域，在沿 z 轴方向上，该区域的高度约为整个陶瓷体高度的 1/5；在它的上部，同样出现了许多首尾相连的柱状 6H-SiC 晶粒，晶粒之间也出现了向 z 轴汇聚、可供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道，但该区域在剖面上“散布”面积、晶粒的数量与粒径均明显小于陶瓷体 1 的；在它的四周，也出现了连接松散的富碳颗粒及石墨颗粒，但在沿 z 轴方向上，该区域的位置高于陶瓷体 1 中对应的区域。这样，我们可以把陶瓷体 2 分为三个部分，一个是位于陶瓷体下部的烧结区域，一个是位于陶瓷体上部的重结晶区域，还有一个是位于陶瓷体四周的石墨化区域。从图 2-29 还可看到，供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道不再起始于陶瓷体的底部，而是起始于烧结区域的上部，孔道在剖面上的“流域”面积明显小于陶瓷体 1。概括起来，在实验 2 中，石墨坩埚高温区的水平位置沿 z 轴方向上移，导致陶瓷体 2 中石墨化区域和重结晶区域减小，陶瓷体 2 的下部还形成了一个烧结区域，与实验 1 相比较，发生分解升华的碳化硅颗粒总的质量更小。



图 2-30　实验 3 结束后，从石墨坩埚中取出的陶瓷体 3 沿中心对称轴方向切开的剖面照片。在陶瓷体下部近中心位置生成了直径达数厘米的 6H-SiC 晶粒，重结晶区域占据更大的体积，柱状 6H-SiC 晶粒具有更大的粒径，供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道起始于大粒径 6H-SiC 晶粒所处的水平位置

图 2-30 是陶瓷体 3 的剖面照片。陶瓷体 3 的四周有大量连接松散的富碳粒子和石墨粒子，使得在将其从石墨坩埚中取出时，无法保持它的几何形态完整性。陶瓷体 3 也是由石墨化区域和重结晶区域两部分构成，但与陶瓷体 1 相比较，重结晶区域占据的体积更大，石墨化区域占据的体积更小；在陶瓷体下部近中心位置生成了粒径达数厘米、具有明晰结晶学形态的 6H-SiC 晶粒。这表明在实验 3 中，这个位置的温度低于生长原料区其他部位的温度；重结晶区域中的柱状 6H-SiC 晶粒粒径大于陶瓷体 1 中晶粒的粒径，以致供气相组分 Si_mC_n 输运的孔

道在剖面中显现得不很清晰，路径更短，有的还出现了断续现象；这些孔道不是起始于陶瓷体的底部，而是起始于大粒径 6H-SiC 晶粒所处的水平位置。

图 2-31 是陶瓷体 4 的底部截面照片。在陶瓷体 4 的底部，形成了一个由许多个粒径达数厘米的 6H-SiC 晶粒烧结而成的重结晶区域，该区域的直径几乎与陶瓷体的直径相等；在陶瓷体 4 邻近顶面的区域与四周区域，仍然形成了石墨化区域。这表明，在实验 4 中，生长原料区邻近顶面的水平位置具有相对更高的温度，邻近底面的水平位置则具有较低的温度，导致这里的碳化硅颗粒没有发生或者部分发生了分解升华，并通过重结晶过程，生成了许多大粒径 6H-SiC 晶粒，通过原位烧结过程，晶粒结合在一起，形成了一个几乎扩展到整个生长原料区底部水平截面的重结晶区。



图 2-31　实验 4 结束后，从石墨坩埚中取出的陶瓷体 4 的底部截面照片。在陶瓷体 4 的底部，碳化硅颗粒没有发生或者部分发生了分解升华，通过重结晶和原位烧结过程，形成了一个由许多个粒径达数厘米的 6H-SiC 晶粒构成的、几乎扩展到整个生长原料区底部水平截面的重结晶区

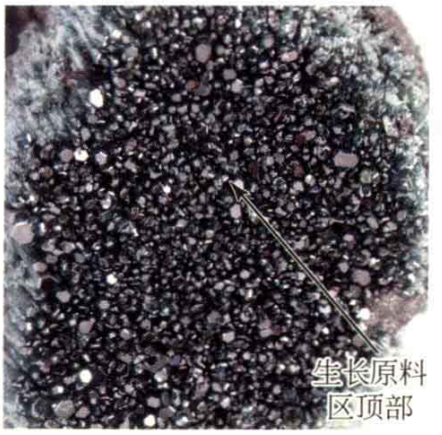


图 2-32　实验 5 结束后，从石墨坩埚中取出的陶瓷体 5 的顶部表面照片。在中心区域，生成了大量的粒径不一、直径为数厘米的 6H-SiC 晶粒，四周则出现了柱状 6H-SiC 晶粒，也可观察到一些供气相组分 Si_mC_n 输运孔道的露头点

图 2-32 给出了陶瓷体 5 顶部表面的照片。从图可以看到，陶瓷体 5 的顶部是重结晶区域，在其中心区域，生成了大量的 6H-SiC 晶粒，它们都具有六边片状等明晰的结晶学形态，直径在数厘米范围内；在其四周区域，也出现了柱状 6H-SiC 晶粒，还可看到一些供气相组分 Si_mC_n 输运的

露头点。这表明，在实验 5 中，生长原料区邻近顶面的水平位置具有相对更低的温度，原位的碳化硅颗粒通过重结晶过程，或者与从生长原料区其他部位输运到这里的气相组分 Si_mC_n 发生结晶反应，生成大粒径 6H-SiC 晶粒，这些晶粒又截断或堵塞了供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道，使得生长原料区顶部表面的孔道总截面积大幅降低，此时，气相组分 Si_mC_n 的输运过程就被终止了。



图 2-33　实验 6 结束后，从石墨坩埚中取出的陶瓷体 6 的顶部表面照片。在整个表面区域，生成了粒径数厘米到数十厘米、具有与 Lely 法制备的碳化硅晶粒一致的六方片状形态的 6H-SiC 晶粒，还有一些晶粒呈现土褐色，它们可能具有 4H-SiC 或 15R-SiC 多型结构

图 2-33 给出了陶瓷体 6 顶部表面的照片。与图 2-32 相比，在陶瓷体 6 顶部表面上形成的晶粒粒径更大(数厘米到数十厘米)，结晶形态更完整，大部分晶粒呈现绿色，具有六方片状形态，与 Lely 法制得的碳化硅晶粒的结晶学形态一致，可以判断它们具有 6H-SiC 多型结构，还有一些晶粒的粒径相对较小，呈现土褐色，可以判断它们具有 4H-SiC 或 15R-SiC 多型结构。陶瓷体 6 的顶部也是重结晶区域。在实验 6 中，生长原料区邻近顶面的水平位置具有更低的温度，实验结束后，在籽晶生长面上只是形成了很薄的一层结晶层。

生长原料区温度场的有限元分析。在 2.7 节中谈到，保持其他可控变量不变，调节可控变量②石墨坩埚与感应线圈的相对位置，或者调节可控变量④石墨保温层与感应线圈的相对位置，或者同时调节这两个可控变量，都将改变生长原料高温区的水平位置，从而改变生长原料区的温度场。根据上述各个实验的工艺参数，我们对生长原料区的温度场进行了有限元分析。在分析中，我们引入了一个位置参数 s，定义它是生长原料区中心对称轴(即图中标注的 z 轴)上某一个点到生长原料区顶面与该轴交点的距离，单位为 mm。在上述各个实验中，生长原料区的高度均为 48mm，因此，位置参数 s 的定义域为 $[0,48]$。当 $s=0$，对应的点是生长原料区顶面与 z 轴的交点；当 $s=48$mm，对应的点是生长原料底面与 z 轴的交点。在 s 的定义域内，通过

有限元分析得到 z 轴上各点的温度值，从而绘制出 z 轴的温度曲线。

图 2-34(a)给出了与实验 5 和实验 6 对应的生长原料区温度场三维图。从图可以看到，如果生长原料区顶面成为温度最低的区域(即低温区)，生长原料区下侧周围区域就将成为高温区。当低温区的温度为 2272℃时，高温区的温度将达到 2365℃，两个区域的温度差为 93℃。如图 2-35(b)所示，在 $0 \leqslant s \leqslant 28\text{mm}$ 范围内，对应各点的温度随着 s 的增大而快速升高，该区间轴向温度梯度 $\Delta T^{1}_{\text{axial}}$ 为 57.84℃；在 $28\text{mm} < s \leqslant 48\text{mm}$ 范围内，对应各点的温度均高于 2330℃，但没有随 s 的增大继续大幅度升高，在这相当于生长原料区高度 41.7% 的距离内，轴向温度梯度 $\Delta T^{2}_{\text{axial}}$ 仅为 6.88℃。在 z 轴上，$s=0$ 点的温度最低，为 2272.20℃；$s=48\text{mm}$ 点的温度最高，为 2336.92℃。整个生长原料区轴向温度梯度 $\Delta T_{\text{axial}} = \Delta T^{1}_{\text{axial}} + \Delta T^{2}_{\text{axial}} = 64.72$℃。在此轴向温度梯度驱动下，气相组分 Si_mC_n 在生长原料区内具有很高的输运速率。如图 2-22 所示，设气相组分 Si_mC_n 在生长原料区顶面与 z 轴相交点(即 $s=0$ 的点)的压强为 $P_{s=0}$，在生长界面与 z 轴相交点的饱和压强为 P^{*}_{seed}，气相组分 Si_mC_n 沿 z 轴方向从生长原料区顶部向生长界面输运的速率正比于 $P_{s=0} - P^{*}_{\text{seed}}$，$P_{s=0}$ 可由输入生长系统的惰性气体压强(即可控变量⑮惰性气体的压强、流量)进行调节。如果气相组分 Si_mC_n 沿 z 轴方向从生长原料顶部向生长界面输运的速率低于它在生长原

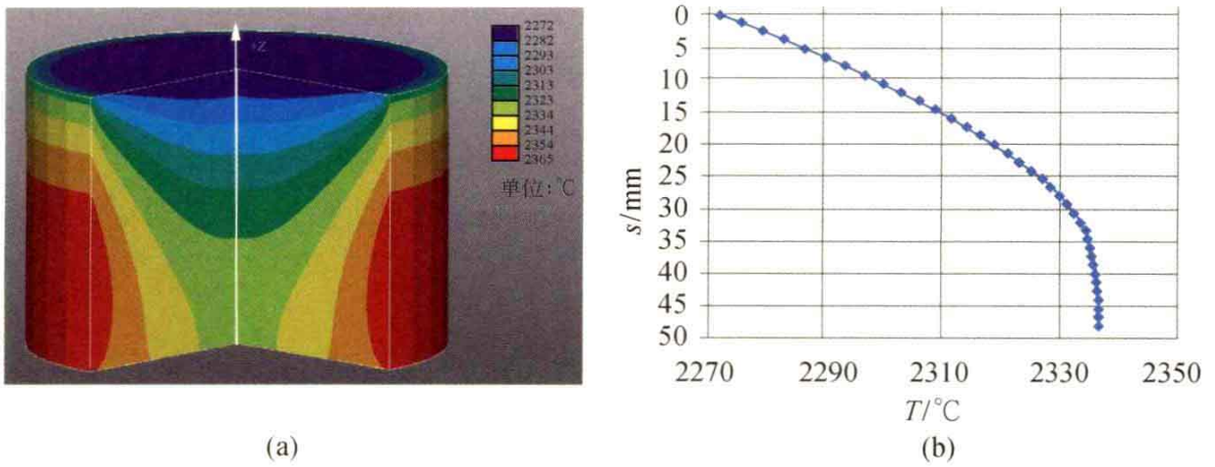
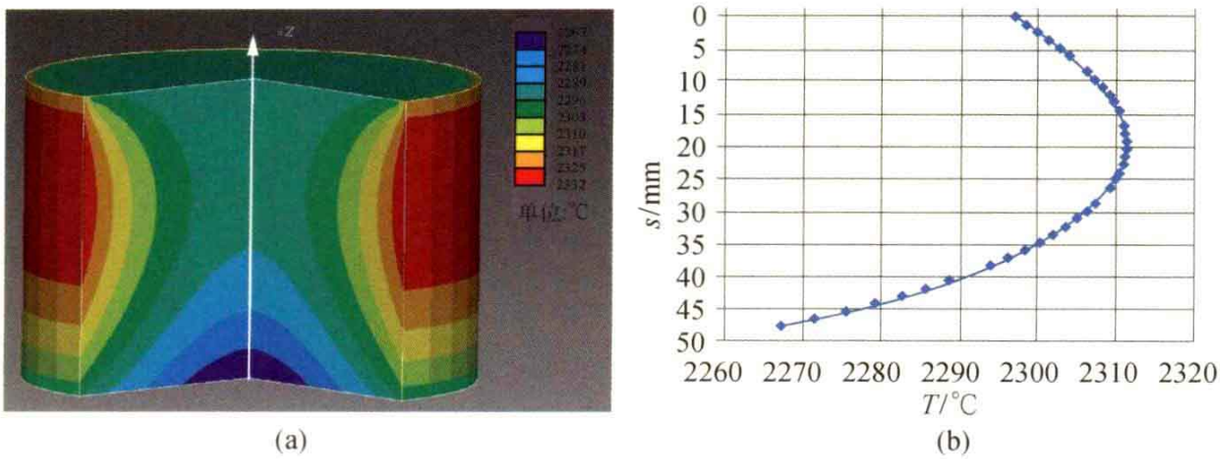


图 2-34　与实验 5 和实验 6 对应的生长原料区温度场(a)和生长原料区 z 轴温度分布(b)的有限元分析结果。当生长原料区顶面是低温区时，其下侧周围区域就成为高温区，在 $0 \leqslant s \leqslant 28\text{mm}$ 范围内，轴向温度梯度 $\Delta T^{1}_{\text{axial}}$ 为 57.84℃，$28\text{mm} < s \leqslant 48\text{mm}$ 范围内，轴向温度梯度 $\Delta T^{2}_{\text{axial}}$ 为 6.88℃，整个生长原料区轴向温度梯度 ΔT_{axial} 为 64.72℃

料区内沿 z 轴方向输运的速率，生长原料区顶部又具有较低的温度，输运到这里的气相组分 Si_mC_n 将与原位的碳化硅颗粒发生结晶反应，原位的碳化硅颗粒之间也将发生重结晶，最终生成大量的具有较大粒径和完整结晶学形态的 6H-SiC 晶粒。整个生长原料区顶部就成了重结晶区。

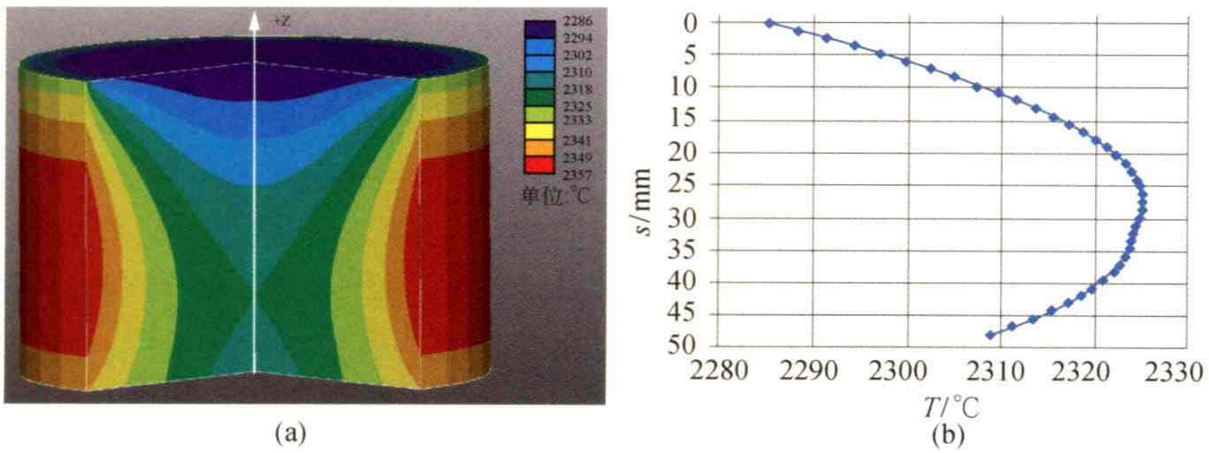
图 2-35 给出了与实验 2、实验 3 和实验 4 相对应的生长原料区温度场三维图和 z 轴上的温度分布。与图 2-34 相比较，高温区从生长原料区下侧周围区域移至上侧周围区域，低温区则从生长原料区顶部移至底部，低温区与底面相交而成的截面面积显著小于图 2-34 所示的低温区与顶面相交而成的截面面积。高温区的温度为 2332℃，低温区的温度为 2267℃，两者的温度差为 65℃，低于图 2-34 中高温区与低温区的温度差。从图 2-35(b)可以看到，当 $s=19.20$mm 时，该点取得温度最大值(2311.54℃)，无论 s 值减小(朝生长原料区顶面方向移动)还是 s 值增大(朝生长原料底面方向移动)，对应各点的温度值都逐渐下降。当 $s=0$ 时，该点温度为 2297.2℃；当 $s=48$mm 时，该点温度为 2267℃。这意味着沿 z 轴方向有两个方向相反的温度梯度，在 $0\leqslant s\leqslant 19.20$mm 范围内，$\Delta T^1_{\text{axial}}$ 为 14.34℃，在 $19.20\text{mm}<s\leqslant 48$mm 区间，$\Delta T^2_{\text{axial}}$ 为 −44.54℃。$\Delta T^2_{\text{axial}}$ 的绝对值大于 $\Delta T^1_{\text{axial}}$ 的绝对值，使得生长原料区内由碳化硅粉体颗粒分解升华而成的气相组分 Si_mC_n 不是向顶部输运，而是向中下部输运。输运到这里的气相组分 Si_mC_n 将与原位的碳化硅颗粒发生结晶反应，原位的碳化硅颗粒之间也将发生重结晶，最终生成大量 6H-SiC 晶粒。



(a) (b)

图 2-35 与实验 2、实验 3 和实验 4 对应的生长原料区温度场(a)和生长原料区 z 轴温度分布(b)的有限元分析结果。在生长原料区内，沿 z 轴方向有两个方向相反的温度梯度，在 $0\leqslant s\leqslant 19.20$mm 范围内，$\Delta T^1_{\text{axial}}$ 为 14.34℃，在 $19.20\text{mm}<s\leqslant 48$mm 范围内，$\Delta T^2_{\text{axial}}$ 为 −44.54℃

图 2-36 是与实验 1 相对应的生长原料区温度场三维图和 z 轴上的温度分布。沿 z 轴方向，图 2-36(a)所示的高温区位置高于图 2-34(a)所示的高温区位置，但低于图 2-35(a)所示的高温区位置，而低温区则位于生长原料顶部区域。高温区的温度为 2357℃，低温区的温度为 2286℃，两个区域的温度差为 71℃。从图 2-36(b)可以看到，与图 2-35(b)所示的 z 轴温度分布相似，在 z 轴上也形成了两个方向相反的温度梯度。当 s = 27.6mm 时，该点取得温度最大值，为 2325.1℃；在 $0 \leqslant s \leqslant 27.6\text{mm}$ 范围内，$\Delta T^{1'}_{\text{axial}}$ 为 39.9℃，大于图 2-35(b)中的 $\Delta T^{1}_{\text{axial}}$；在 $27.6\text{mm} < s \leqslant 48\text{mm}$ 范围内，$\Delta T^{2'}_{\text{axial}}$ 为 −16.4℃，其绝对值小于图 2-35(b)中 $\Delta T^{2}_{\text{axial}}$ 的绝对值。由于 $\Delta T^{1'}_{\text{axial}}$ 的绝对值大于 $\Delta T^{2'}_{\text{axial}}$ 的绝对值，因而在生长原料区内，由碳化硅颗粒分解升华而成的气相组分 Si_mC_n 仍将从中下部区域向顶部区域输运，虽然在顶部区域也发生晶粒的重结晶，但更多的是气相组分 Si_mC_n 输运到紧邻生长界面的区域。综合上述实验结果和有限元分析结果可知，图 2-36 所示的生长原料区温度场是合适的，能够使更多的碳化硅颗粒分解升华，形成的气相组分 Si_mC_n 也顺利地输运到紧邻生长界面的区域，最终在生长界面上存积与结晶。



(a) (b)

图 2-36　与实验 1 对应的生长原料区温度场(a)和生长原料区 z 轴温度分布(b)的有限元分析结果。在 $0 \leqslant s \leqslant 27.6\text{mm}$ 范围内，$\Delta T^{1'}_{\text{axial}}$ 为 39.9℃，在 $27.6\text{mm} < s \leqslant 48\text{mm}$ 范围内，$\Delta T^{2'}_{\text{axial}}$ 为 −16.4℃

表 2-2 汇总了实验 1~实验 6 的晶体生长结果和相应的生长原料区温度场有限元分析结果。可以看到，生长原料区的温度场决定了不同部位的碳化硅颗粒的分解升华，决定了气相组分 Si_mC_n 在区域内的输运，也决定了不同部位的碳化硅颗粒能否发生原位重结晶或烧结。对可控变量②石墨坩埚与感应线圈的相对位置和可控变量④石墨保温层与感应线圈

的相对位置进行有限度地调节，将使生长原料区的温度场发生变化，表现为生长原料区中高温区和低温区水平位置的变化、高温区与低温区绝对温度的变化、沿 z 轴方向温度梯度的变化等，这些变化都将直接影响碳化硅晶体生长的最终结果。

表 2-2　实验 1 ~ 实验 6 生长原料区温度场有限元分析结果和晶体生长结果汇总

	实验 1	实验 2 ~ 实验 4	实验 5 和实验 6
高温区位置	生长原料区 下侧周围区域	生长原料区 上侧周围区域	生长原料区 下侧周围区域
高温区温度/℃	2357	2332	2365
低温区位置	生长原料区顶面	生长原料区底部区域	生长原料区顶面
低温区温度/℃	2286	2267	2272
高温区和低温区之间的温度差/℃	71	65	93
轴向温度梯度/℃	$\Delta T^1_{axial}=T^{s=27.6}_{axial}-T^{s=0}_{axial}$ $=39.9$ $\Delta T^2_{axial}=T^{s=48}_{axial}-T^{s=27.6}_{axial}$ $=-16.4$	$\Delta T^1_{axial}=T^{s=19.2}_{axial}-T^{s=0}_{axial}$ $=14.34$ $\Delta T^2_{axial}=T^{s=48}_{axial}-T^{s=19.2}_{axial}$ $=-44.54$	$\Delta T_{axial}=T^{s=48}_{axial}-T^{s=0}_{axial}$ $=64.72$
碳化硅粉体的演变	实验结束后，陶瓷体上部中心区域成为重结晶区域；下侧周围区域和底部区域被石墨化，供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道沿 z 轴方向上下贯通，并向 z 轴汇聚	实验结束后，陶瓷体上部中心区域成为晶粒重结晶区域，柱状 6H-SiC 晶粒明显长大；中下部区域成为烧结区域，或者成为重结晶区，生成大粒径 6H-SiC 晶粒；供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道在 z 轴方向不能上下贯通	实验结束后，陶瓷体顶面是重结晶区域，生成大量的具有完整结晶形态的大粒径 6H-SiC 晶粒，供气相组分 Si_mC_n 输运的孔道在陶瓷体顶部表面基本上被完全堵塞
晶体生长结果	正常生长	生长失败	生长失败

2.9 石墨坩埚生长腔内温度场的演变

生长原料区温度场、气相区温度场与晶体区温度场。在 PVT 法生长碳化硅晶体生长系统中，石墨坩埚内生长腔沿着中心对称轴(z 轴)方向可分为三个区域：(1)位于生长腔中下部的生长原料区，它的直径与生长腔的直径相同，高度与实验前放置此处的碳化硅粉体的堆积高度相同；(2)位于生长腔上部的晶体区，实验前，作为籽晶的碳化硅晶片被固置在此处，随着晶体的长大，该区域在生长腔内占据的体积逐渐增大；(3)位于生长原料区和晶体区之间的气相区，在晶体生长过程中，该区域既有来自生长原料区的气相组分 Si_mC_n，也有通入系统的惰性气体分子，随着晶体的长大，该区域在生长腔内占据的体积逐渐减小。在晶体生长过程中，即使不对系统的可控变量进行调节，晶体区体积逐渐增大，气相区体积逐渐减小，生长原料区内碳化硅颗粒的演变，都会导致生长腔内温度场发生持续与渐进的变化，进而对碳化硅晶体的生长产生重要的影响。

反应腔内温度场也可划分为生长原料区温度场、气相区温度场和晶体区温度场三个部分，但这三个区的温度场不是独立的，其中任意一个区的温度场发生变化，都会导致其他两个区的温度场发生变化。在 2.8 节中，我们只是讨论了对可控变量②石墨坩埚与感应线圈的相对位置和④石墨保温层与感应线圈的相对位置进行单独的或同步的调节时，生长原料区温度场是如何发生变化的。但从 2.7 节可以知道，对这两个可控变量进行调节，不但使生长原料区温度场发生变化，而且使气相区沿 z 轴方向的温度梯度和晶体区中生长界面上的径向温度梯度发生变化。

随着晶体的长大，气相区在 z 轴方向上温度变化的有限元分析。在晶体生长过程中，石墨坩埚反应腔内温度场的变化是不能够通过原位/实时的测量来确定的。这样，有限元分析成为理解反应腔内温度场变化规律的唯一手段。需要说明的是，在有限元分析中，需要对系统中各种物质的某些物理/化学特性、外部条件作出一些假定，比如，在缺乏物质在特定实验条件下的物理/化学参数的时候，不得不选用相同物质在其他条件下的物理/化学参数，这样，会增大分析结果与实际状况的距离，但在一般情况下，不会对分析结果的应用价值构成致命的影响。

图 2-37 给出了 K. Böttcher 等通过有限元分析得出的石墨坩埚反应腔

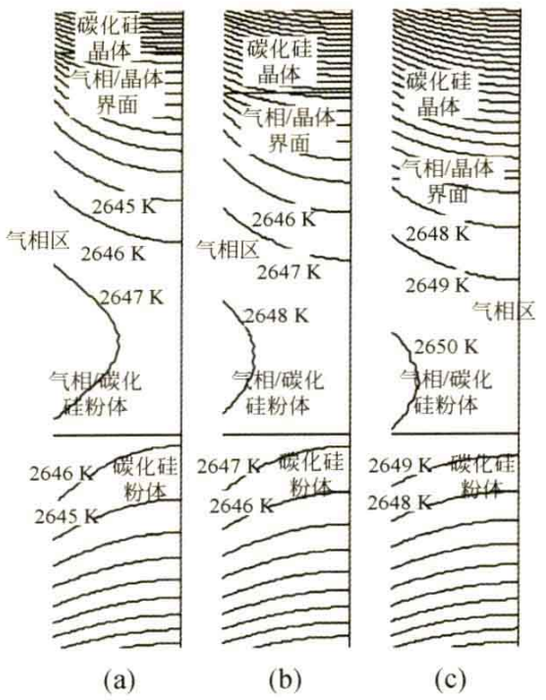


图 2-37　石墨坩埚反应腔内气相区在 z 轴方向上的温度梯度随晶体长大而变化的有限元分析结果(单位：K)。图中两根近邻轴向等温线的温度差为 1K，晶体轴向线度分别为 $L/2$(a)、L(b)和 $2L$(c)。图中右端边线是石墨坩埚的中心对称轴线，在此处，$r=0$。随着晶体的长大，气相区轴向温度梯度逐渐减小，生长原料区顶部温度逐渐升高[lxviii]

引自：Journal of Crystal Growth, 2002, 237-239：1196

内气相区在 z 轴方向上的等温线，两根邻近等温线之间的温度差为 1K[lxviii]。如图所示，在气相区，气相/碳化硅粉体界面的温度最高；随着生长界面(图中标为气相/晶体界面)向生长原料区推移，生长界面与气相/碳化硅粉体界面之间的温度差(即轴向温度梯度)逐渐减小。当晶体在 z 轴方向上的尺度为 $L/2$ 时，轴向温度梯度为 11.3K[图 2-37(a)]；当它为 L 时，轴向温度梯度为 7.6K[图 2-37(b)]；当它为 $2L$ 时，轴向温度梯度为 3.1K[图 2-37(c)]。同时，晶体生长速率[用单位时间内摩尔通量表示，单位为 mol/(cm^2·s)；或者用单位时间内晶体在 z 轴方向上的尺度增加值表示，单位为 μm/h]也逐渐减小。当晶体在 z 轴方向上的尺度从 0 增大至 L，晶体生长速率减小了 50%。从该图还可看到，当晶体在 z 轴方向上的尺度为 $L/2$ 时，生长原料区顶部温度为 2646K(2373℃)；当它为 L 时，生长原料区顶部温度升至 2647K(2374℃)；当它为 $2L$ 时，生长原料区顶部温度升至 2649K(2376℃)。这表明随着晶体的长大，气相区轴向温度梯度的减小导致生长原料区顶部温度的升高。

我们对石墨坩埚反应腔内温度场随晶体长大而变化的状况也进行了有限元分析。所选用的反应腔各项几何参数与实际的实验一致。在反应腔内，沿 z 轴方向，生长原料区的高度为 48mm，在晶体生长过程中保持不变。以 L 表示晶体在 z 轴方向上的尺度，以 d 表示气相区在 z 轴方向上的高度，L 与 d 之和是一个固定值 40mm，当 L 值增大，d 值随之减小。图 2-38 给出了石墨坩埚反应腔内温度场随晶体长大而变化的有限元分析等温线图，图中相邻两条等温线的温度差为 4℃。表 2-3 列出了 L 值从

2mm 增大至 22mm 时，生长界面中心点（$r=0$）的温度$T_{c/g}$、气相/碳化硅粉体界面中心点温度$T_{p/g}$与$T_{c/g}$之差 ΔT、气相区在 z 轴方向上的温度梯度 $\Delta T/d$ 这三个物理量的变化值。从图 2-38 和表 2-3 可以看到，当 $L=2$mm（实验起始时晶体区在 z 轴方向上的尺度）时，$T_{c/g}$为 2210℃；当 $L=22$mm（实验结束时晶体区在 z 轴方向上的尺度）时，$T_{c/g}$为 2261℃，比实验起始时升高了 2.3%，升高幅度的绝对值为 51℃。当 $L=2$mm 时，ΔT 为 39.4℃，气相区在 z 轴方向上的温度梯度 $\Delta T/d$ 为 10.94℃/cm；当 $L=22$mm 时，ΔT 减小至 10.9℃，$\Delta T/d$ 减小至 6.81℃/cm。实验结束时，ΔT 比实验起始时减小了 72.33%，减小幅度的绝对值达到 28.5℃；$\Delta T/d$ 比实验起始时减小了 37.8%，减小幅度的绝对值为 4.13℃/cm。随着晶体的长大，d 值从实验起始时的 38mm 减小至实验结束时的 18mm，减小了 52.6%，这表明气相区中气相组分 Si_mC_n的运动自由程发生了很大的变化。如果在此期间，保持可控变量⑬中频感应加热功率、⑭中频感应频率和⑮惰性气体压强与流量不变，随着气相区体积的减小，气相组分 Si_mC_n相互作用的概率增大。同时，随着气相区体积的减小，紧邻生长界面区域中气相组分 Si_mC_n的浓度随之增大。此外，从图 2-38 还可看到，随着晶体的长大，生长原料区的温度场也发生了细微变化。例如，在实验起始时，生长原料区底部中心点的温度约为 2291℃，在实验结束时，该点的温度约为 2298℃，升高了 7℃。

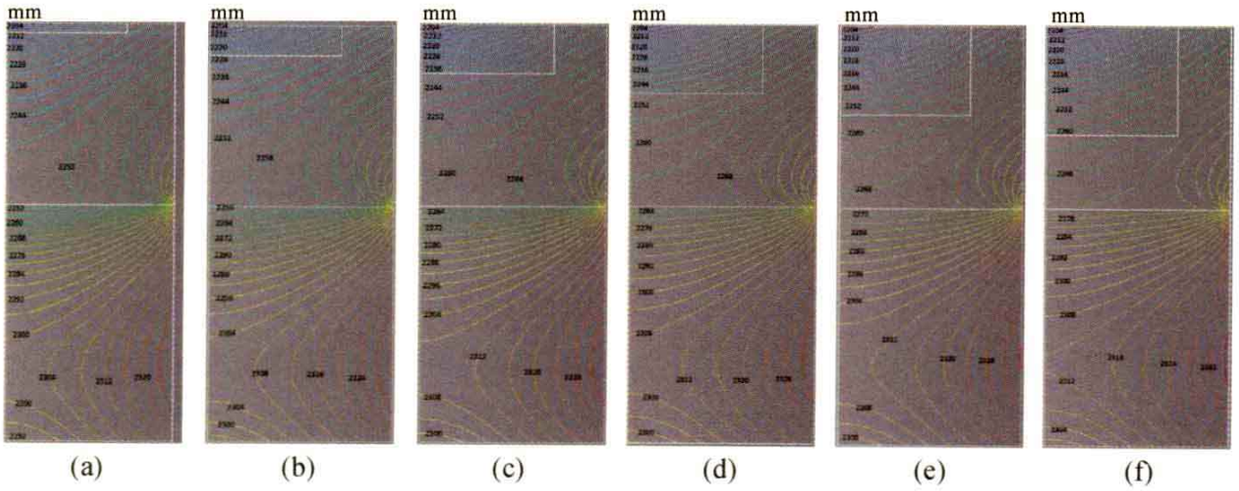


图 2-38　石墨坩埚反应腔内温度场随晶体长大而变化的有限元分析结果（单位：mm）。图中两条近邻等温线的温度差为 4℃，晶体在 z 轴方向上的尺度分别为 2mm(a)、6mm(b)、10mm(c)、14mm(d)、18mm(e)和 22mm(f)。图中左端边线是石墨坩埚的中心对称轴线，在此处，$r=0$

表 2-3　石墨坩埚反应腔内晶体区轴向线度 L 取不同值时晶体/气相界面中心点($r=0$)温度 $T_{c/g}$、碳化硅粉体/气相界面中心点温度 $T_{p/g}$ 与 $T_{c/g}$ 之差 ΔT 和气相区轴向温度梯度 $\Delta T/d$ 的值

L/mm	$T_{c/g}$/℃	气相区轴向线度 d/mm	$\Delta T=(T_{p/g}-T_{c/g})$/℃	$\Delta T/d$/(℃/cm)
2	2210	38	39.4	10.94
6	2226	34	28.9	9.30
10	2238	30	21.9	7.82
14	2244	26	17.3	7.21
18	2253	22	13.7	6.85
22	2261	18	10.9	6.81

综上所述，随着晶体的长大，生长界面的温度有所升高，气相区在 z 轴方向上的温度梯度逐渐减小，气相区的体积逐渐减小，导致紧邻生长界面区域中气相组分 Si_mC_n 的浓度增大，相互作用的概率增大。在晶体生长过程中，石墨坩埚反应腔内温度场发生的这些变化将对气相组分 Si_mC_n 的输运及其在生长界面上的沉积与结晶产生重要的影响，换言之，在实验的前期与后期，晶体生长过程并不是完全一致的。

气相区体积减小对碳化硅晶体生长带来的影响。进一步讨论随着晶体的长大，气相区体积的减小对碳化硅晶体生长带来的影响。Q. S. Chen 等应用二维流体动力学模型对气相区中气相组分 Si_mC_n 的浓度分布进行了模拟计算[lxix]。这里所说的气相组分主要是指气态的 Si、Si_2C、SiC_2 与 SiC。图 2-39 是 Q. S. Chen 等给出的在气相区中，当气相压强分别为 8×10^3 Pa 与 12×10^3 Pa 时，气相组分 SiC_2 的浓度分布。图中左端边线是石墨坩埚的中心对称轴线($r=0$)，下底线是气相/碳化硅粉体($z=0$)。从该图可以看到，作者设定的气相区半径(r 值)为 2.7mm，高度(z 值)为 3mm。这两个参数远小于生长实验选用的数值。沿中心对称轴的方向，气态 SiC_2 的浓度是逐渐降低的，质量传输主要由扩散机制实现的。在生长界面上，气态 SiC_2 在边缘区域的浓度高于中心区域的浓度。模拟计算的结果还显示，气态 SiC_2 在生长界面上的分压均低于 1Pa，远低于碳化硅晶体生长时该气相组分的平衡分压的理论计算值。在此基础上，作者得出了这样的结论：在气相区，气相组分 Si_mC_n 处在非平衡状态之中，碳化硅晶体的生长仅需

要很低的过饱和度就可实现，当紧邻生长界面区域中气相组分 Si_mC_n 浓度很高时，就可能发生小尺寸碳化硅晶粒的成核生长，而这些晶粒将在生长界面上沉积。

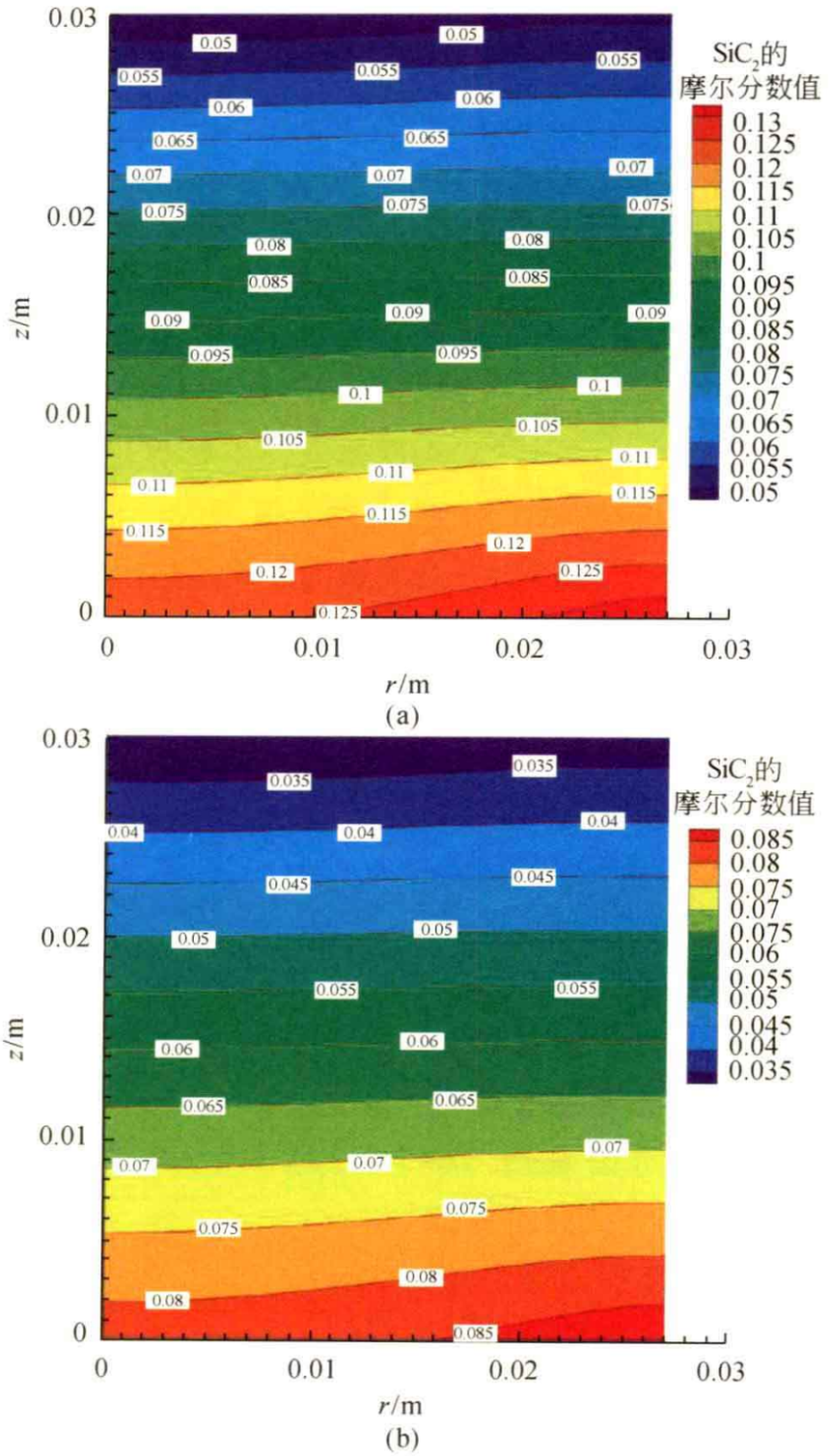


图 2-39　气相压强分别为(a)8×10^3Pa 与(b)12×10^3Pa 时，组分 SiC_2 在气相区中的浓度分布。图中左端边线是石墨坩埚的中心对称轴线，下底线是气相/碳化硅粉体

引自：Journal of Crystal Growth，2007，303：357

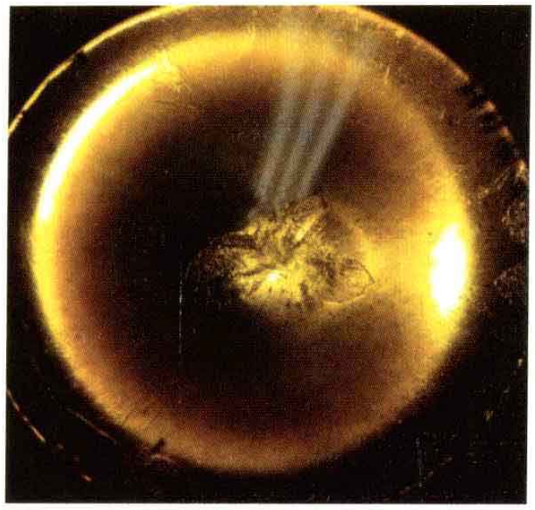


图 2-40　在 PVT 法制得的 6H-SiC 晶体生长面中心区域，形成了两个与周围区域有明确界面但又融为一体、具有一定结晶学形态的晶粒。所用籽晶的直径为 50.8mm

在 PVT 法碳化硅晶体生长中，会遇到这样的情况：使用结晶质量较好的籽晶、选择适宜的生长条件进行碳化硅晶体生长，在得到的晶体生长面中心区域中常会出现具有一定结晶学形态的晶粒(图 2-40)，它们的粒径一般小于 10mm，与周围区域有明确界面，但彼此又融为一体。这样的晶粒属于碳化硅晶体的结晶缺陷。这种现象与 Q. S. Chen 等给出的结论是相符的，即在实验后期，气相区体积的减小使得紧邻生长界面区域中气相组分 Si_mC_n 的浓度增大，从而在晶体顶部中心区域内生成了这样的晶粒。

晶体生长速率的变化是晶体生长过程中某些可控变量发生波动的结果。在 PVT 法碳化硅晶体研究中，我们只能在实验结束后，根据得到的晶体沿 z 轴方向(晶体的 z 轴方向与反应腔的 z 轴方向平行)的尺度与生长时间之比，或者根据得到的晶体质量与生长时间之比，来计算晶体的平均生长速率。但是，采用模拟计算方法，可以得出碳化硅晶体生长速率的变化规律。图 2-41 是 R. H. Ma 等[lxx]给出的 PVT 法碳化硅晶体的生长速率随生长时间(即随着晶体的长大)的变化曲线。可以看到，晶体生长速率随着晶体的长大而逐渐增大，图中的 D 值是作者所用的 PVT 法碳化硅晶体生长系统中石墨坩埚顶部与石墨隔热材料之间设置孔的直径，当 $D=1.3$cm 时，晶体生长速率从实验起始时的 0.042mm/h 增大至实验结束(生长时间为 100h)时的 0.049mm/h，增大了 16.7%。

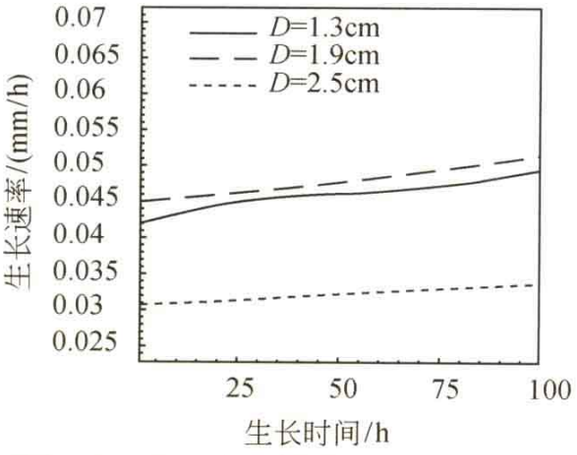


图 2-41　PVT 法生长碳化硅晶体中生长速率随生长时间的变化曲线。图中 D 值是在作者所用的 PVT 法碳化硅晶体生长系统中石墨坩埚顶部与石墨隔热材料之间设置孔的直径

引自：Journal of Crystal Growth, 2003, 252: 523

这个结果也可用来解释图 2-40 所示的实验现象。在实验后期，晶体生长速率变大，表明气相组分 Si_mC_n在生长界面上沉积与结晶的过程发生了变化，如果紧邻生长界面区域中出现了具有新的结构形式的气相组分Si_mC_n，它们在生长界面上温度最低的中心区域沉积之后，就破坏了生长界面上已经建立起来的平衡，成为与周围区域相异的“孤立”的成核点，快速地生长成小晶粒。

R. H. Ma 等认为，不考虑生长原料区内碳化硅颗粒因石墨化和重结晶导致的组分变化，假设生长原料区的体积在生长过程中不发生改变，碳化硅晶体的生长速率 G 可用体系的热力学参数来表示：

$$G = \frac{c\Delta T \exp\left(a - \dfrac{b}{T_{\text{seed}}}\right)}{(T_{\text{seed}})^{1.2} P_{\text{Ar}} d} \tag{2-49}$$

式中，T_{seed}是籽晶生长面的温度，在晶体生长过程中，应是生长界面的温度$T_{c/g}$；ΔT 是气相/碳化硅粉体界面和生长界面之间的温度差；d 是气相区在 z 轴方向上的高度；P_{Ar}是通入系统的惰性气体(氩气)的压强；a、b、c 均为常数。式(2-49)表明，G 随着T_{seed}和气相区沿 z 轴方向的温度梯度 $\Delta T/d$ 的增大而增大，随着P_{Ar}的增大而减小。随着晶体的长大，d 值逐渐减小，来自生长原料区碳化硅颗粒表面和石墨坩埚内壁的辐射更加强烈，这将导致T_{seed}的增大，ΔT 的减小。但是，T_{seed}的变化通常是很小的，如表 2-3 所示，当晶体区在 z 轴方向上的尺度从 2mm 增大至 22mm 时，T_{seed}仅升高了 2.3%，因此，T_{seed}的变化不会对晶体生长速率产生重要的影响，这样，在式(2-49)中，$\Delta T/d$ 是影响晶体生长速率的主要因素。从表 2-3 可以看到，当晶体区在 z 轴方向上的线度从 2mm 增大至 22mm 时，$\Delta T/d$ 值减小了 37.8%。根据式(2-49)，随着晶体的长大，晶体生长速率应是逐渐减小的，这与图 2-41 给出的结果是相矛盾的。由此可知，简单地用系统的热力学参数来表示晶体生长速率变化这一动力学过程是不适宜的，至少不能得出完整的结论。影响晶体生长速率的因素很多，除了式(2-49)中的三个因素之外，还包括生长原料区碳化硅颗粒物理/化学特性的变化，气相区中气相组分 Si_mC_n的化学组成、结构及浓度分布等因素。这些因素是不能被忽略的。随着晶体的长大，无论是生长原料区碳化硅颗粒物理/化学特性，还是气相区气相组分 Si_mC_n的化学组成、结构及浓度分布，都会发生很大变化，在实验后期，它们将成为影响晶体生长速

率的主要因素。

符号说明和注解

1 正文所用符号说明(不含元素与化合物符号)

括号内数字表示符号在正文中出现的先后顺序

2.1 硅-碳二元体系和硅-碳-金属元素三元体系的相图

(1) LPE：liquid phase epitaxial 的缩写，液相外延

2.2 固态碳化硅分解升华的热力学研究

(2) $\Delta G_T^{\ominus}$：等温等压吉布斯自由能

(3) K_i：分解升华反应的平衡常数，i 是正文中所列分解升华反应的序号

(4) Si_mC_n：硅碳气相组分

(5) $P_{Si_mC_n}$：气相组分 Si_mC_n 的分压

(6) P_{Si}^*：气态硅的饱和蒸气压

(7) n_i：气相组分 Si_mC_n 的“发展范围”，i 是正文中所列分解升华反应的序号

(8) m：物质的量

(9) N_i：气相组分 Si_mC_n 的摩尔分数

2.3 PVT 法碳化硅晶体生长技术的发展历程

(10) Lely：人名，他最先创造的碳化硅晶体生长方法被命名为 Lely 法

(11) SSP：seeded-growth sublimation process 的缩写，籽晶升华法

(12) Acheson：人名，他最先创造的结晶态碳化硅制备方法被命名为 Acheson 法

2.4 PVT 法碳化硅晶体生长系统概述

(13) mbar：压强单位，$1mbar = 1\times10^{-3}bar = 100Pa$

(14) Torr：压强单位，$1Torr \approx 133.322Pa$

(15) T_{charge}：作为生长原料的碳化硅粉体温度

(16) T_{seed}：籽晶温度

(17) P：表示压强

(18) T：表示温度

(19) t：表示时间

2.5 PVT 法碳化硅晶体生长模型研究

(20) n_{Si}：气相中硅原子的数目

(21) n_C：气相中碳原子的数目

(22) $n_{Si}-n_C$：碳化硅粉体中硅原子的净损失数目

(23) VRS：virtual reaction software 的缩写，虚拟反应软件

（24）S^{large}：大粒径碳化硅粉体颗粒的升华速率

（25）S^{small}：小粒径碳化硅粉体颗粒的升华速率

（26）$\boldsymbol{\Phi}$：碳化硅粉体的孔隙率

（27）$\boldsymbol{\Phi}^{\text{large}}$：由大粒径颗粒构成的碳化硅粉体的孔隙率

（28）$\boldsymbol{\Phi}^{\text{small}}$：由小粒径颗粒构成的碳化硅粉体的孔隙率

（29）ρ_{s}：碳化硅粉体的密度

（30）$\rho_{\text{s}}^{\text{large}}$：大粒径碳化硅粉体的密度

（31）$\rho_{\text{s}}^{\text{small}}$：小粒径碳化硅粉体的密度

（32）ρ_{g}：气相碳化硅的密度

（33）u_r：气相组分 Si_mC_n 输运的径向速率

（34）u_z：气相组分 Si_mC_n 输运的轴向速率

（35）P_{df}：碳化硅晶体生长的驱动力，用平衡时碳化硅粉体与生长界面处气相总的压强差表示

（36）$P_{\text{df},r}$：图 2-16 标注为反应区域 I 的生长驱动力

（37）$P_{\text{df},z}$：图 2-16 标注为反应区域 II 的生长驱动力

（38）$P_{\text{e,total}}^{\text{source,side}}$：平衡时在碳化硅粉体侧表面处气相总的压强

（39）$P_{\text{e,total}}^{\text{source,top}}$：平衡时在碳化硅粉体顶部表面处气相总的压强

（40）$P_{\text{e,total}}^{\text{seed}}$：平衡时在生长界面处气相总的压强

（41）a，b：Van't Hoff 方程的常数

（42）transient model：瞬态模型

（43）$P^{(\nu)}$：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的分压

（44）U_{g}：气相总内能

（45）$C^{(\nu)}$：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的质量浓度

（46）$U^{(\nu)}$：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的内能

（47）$\vec{V}_{\text{g}}$：气相组分 Si_mC_n 输运的局部平均速度

（48）$\vec{g}$：重力加速度

（49）$\vec{q}_{\text{g}}$：气相的热通量

（50）κ_{g}：气相的热导率

（51）r_{g}：气体腔的半径

（52）$D^{(\nu)}$：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的扩散系数

（53）R：理想气体常数

（54）$M^{(\nu)}$：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的摩尔质量

（55）$Z^{(\nu)}$：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的结构系数

（56）N：产生气相组分 Si_mC_n 的化学反应数与相变数之和

（57）$r_i^{(\nu)}$：由第 i 个化学反应或相变产生的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的化学计量

系数

（58）μ_H：氢气的质量

（59）Λ_i：第 i 个化学反应或相变的速率

（60）J_A：气相组分 A 在紧邻生长界面区域的输运速率

（61）A：决定碳化硅晶体生长速率的气相组分

（62）$P_A(L) - P_A^*(L)$：$z=l$ 处气相组分 A 的过饱和度

（63）χ_A：比例系数

（64）M_A：气相组分 A 的摩尔质量

（65）J_{SiC_2}：气相组分 SiC_2 的输运速率

（66）J_{Si}：气相组分 Si 的输运速率

（67）G_{SiC}：碳化硅晶体的生长速率

（68）Pe：Pècclet 常数

（69）U：平流系数

（70）D：扩散系数

（71）L：生长起始时碳化硅粉体顶部至生长界面（此时即为籽晶生长面）之间的距离

（72）P：气相压强

（73）$P_A(L)$：在 $z=L$ 处气相组分 A 的压强

（74）J_i：真空中气相组分 i 的输运速率

（75）P_i^{Cub}：气相组分 i 在立方对称碳化硅 β-SiC 颗粒上的分压

（76）P_i^{Hex}：气相组分 i 在六方对称碳化硅 α-SiC 颗粒上的分压

（77）M_i：气相组分 i 的摩尔质量

（78）D_i：气相组分 i 的扩散系数

（79）n：气相分子的体积浓度

（80）x：轴向坐标

（81）k：玻尔兹曼常数

（82）D_{Si_2C}：气相组分 Si_2C 在惰性气氛中的扩散系数

（83）D_{SiC_2}：气相组分 SiC_2 在惰性气氛中的扩散系数

（84）$\overline{G}_{SiC}^T$：碳化硅晶体的平均生长速率

（85）mm/h：晶体生长速率的单位

（86）P_A^{seed*}：生长界面上气相组分 A 的平衡蒸气压

（87）α：黏度系数

（88）SSM：sublimation sandwich method 的缩写，三明治升华法

（89）$J_\nu^{C/V}$：进入衬底结晶层的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量，C/V 表示结晶层/气相界面，即生长界面

（90）α_ν^C：第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的凝聚系数

（91）θ：物质传递系数

（92）$D_{\nu}^{S/V}$：离开碳化硅粉体的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量，S/V 表示碳化硅粉体/气相界面

（93）E_{ν}：进入生长室的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量

（94）$J_{\nu}^{S/V}$：重新进入碳化硅粉体的第 ν 种气相组分 Si_mC_n 的通量

（95）$v^{C/V}$：以每秒钟生长的单层碳化硅数量表示的衬底结晶层的生长速率

（96）σ：衬底结晶层表面密度

（97）PVD：physical vapor deposition 的缩写，物理气相沉积

2.6 PVT 法碳化硅晶体生长系统的可控变量与间接变量

（98）Czochralski 法：熔体籽晶提拉法

（99）Bridgman 法：熔体坩埚下降法

（100）CVT：chemical vapor transport 的缩写，化学气相输运

（101）CVD：chemical vapor deposition 的缩写，化学气相沉积

（102）ppm：百万分之一（10^{-6}）浓度

（103）g/cm^3：密度单位

（104）MPa：压强单位

（105）$\Omega \cdot cm$：电阻率单位

（106）$D50$：颗粒粒径表示法，即样品的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径

（107）sccm：是英文 standard-state cubic centimeter per minute 的缩写。气体流量单位，$1sccm = 1cm^3/min$

（108）kW：功率单位

（109）I：电流，单位为 A

（110）Hz：频率单位

（111）℃/mm：温度梯度单位，亦可用 K/mm

2.7 PVT 法碳化硅晶体生长系统变量之间的强耦合

（112）D_1：石墨坩埚的直径

（113）Δ：石墨坩埚的趋肤深度

（114）D_2：感应线圈的内径

（115）L_1：石墨坩埚的高度

（116）L_2：感应线圈的高度

（117）t_K：感应加热时间

（118）K：式(2-46)中的系数

（119）Fo：傅里叶数，与石墨坩埚表面温度及内腔温度有关

（120）α：石墨材料的热扩散率

（121）P_{12}：石墨坩埚加热的有效功率

（122）c：石墨坩埚的比热容

（123）G：单位时间加热的石墨坩埚质量

（124）T_1：石墨坩埚加热前的温度

（125）T_2：石墨坩埚加热后的温度

（126）P_1：石墨坩埚加热时吸收的功率

（127）η_2：中频感应加热的热效率

（128）I：感应线圈加载的电流

（129）f：感应频率

（130）P：PVT 法碳化硅晶体生长系统的负载功率

（131）P_{gc}：石墨坩埚负载功率

（132）P_{gf}：石墨保温层负载功率

（133）P_c：感应线圈负载功率

（134）T_{seed}：生长界面（生长起始时即为籽晶生长面）中心温度

（135）T_{source}：碳化硅粉体顶部中心温度

（136）ΔT_{radial}：生长界面上的径向温度梯度

（137）ΔT_{axial}：生长界面与碳化硅粉体顶部表面之间的轴向温度梯度

（138）h：石墨保温材料底部至感应线圈底部的距离

2.8 生长原料区温度场和碳化硅粉体的演变

（139）s：位置参数

（140）ΔT^1_{axial}：在定义的 s 值范围内沿中心对称轴（即 z 轴）方向的温度梯度

（141）ΔT^2_{axial}：在定义的 s 值范围内沿 z 轴方向的温度梯度

（142）ΔT_{axial}：整个生长原料区沿 z 轴方向的温度梯度

（143）$P_{s=0}$：在生长原料区顶面与 z 轴相交点（即 $s=0$ 的点）气相组分 Si_mC_n 的压强

（144）P^*_{seed}：在生长界面与 z 轴相交点气相组分 Si_mC_n 的饱和压强

2.9 石墨坩埚生长腔内温度场的演变

（145）mol/（cm^2 · s）：用单位时间内摩尔通量表示晶体生长速率时的单位

（146）μm/h：用单位时间内晶体在 z 轴方向上的尺度增加值来表示晶体生长速率时的单位

（147）d：气相区在 z 轴方向上的高度

（148）L：晶体在 z 轴方向上的尺度

（149）$T_{p/g}$：气相/碳化硅粉体界面中心点的温度

（150）$T_{c/g}$：生长界面中心点的温度

（151）ΔT：气相/碳化硅粉体界面中心点温度和生长界面中心点温度之间的差值

（152）$\Delta T/d$：气相区在 z 轴方向上的温度梯度

（153）D：在 PVT 法碳化硅晶体生长系统中石墨坩埚顶部与石墨隔热材料之间设置孔的直径

（154）P_{Ar}：通入系统的惰性气体氩气的压强

（155）a，b，c：式(2-49)中的常数

Ⅱ 注解

i 在图中，假设环境压强足够高，使得固相或液相总是存在。对于碳单质，温度为3730℃，环境压强至少达到108atm；温度下降，相应的环境压强也减小；温度为3400℃，相应的环境压强为35atm。见：Scace R I，Slack G A. Solubility of carbon in silicon and germanium. Journal of Chemical Physics，1959，30(6)：1551。

ii S. V. Rendakova 等报道了以 PVT 法生长碳化硅晶片为衬底进行 LPE 生长的结果，认为该过程具有微管道覆盖效应。实验是在充入氩气的不锈钢腔体内进行，熔体被装置在一个石墨坩埚内，选用直径为35mm 的市售6H-SiC 或4H-SiC 晶片作为衬底，生长温度范围为1200~1600℃。生长温度高于1450℃时，选用熔融硅作为熔剂；生长温度低于此温度时，则选用多组分熔体作为熔剂。来自坩埚的碳是碳源。结晶层厚为0.5~50μm，生长速率为0.5~10μm/h。高能量电子衍射（high-energy electron diffraction，HEED）检测表明结晶层中不存在非晶态或多晶区域。X 射线摇摆曲线面扫描检测表明，无论是以6H-SiC 为衬底，还是以4H-Si 为衬底，结晶层(0006)面半峰宽(full width at a half maximum，FWHM)值都小于30″，而衬底的 FWHM 值一般都超过60″。如衬底表面有划痕，这些区域将形成位错；而熔体包裹体也是结晶层位错的起源。总体上说，结晶层的位错密度比衬底的低一个数量级。微管道的封闭过程与多型结构无关，与衬底的倾斜角有关，倾斜角越大，在 LPE 中封闭的微管道越少。见：Rendakova S V，Nikitina I P，Tregubova A S，et al. Micropipe and dislocation density reduction in 6H-SiC and 4H-SiC structures grown by liquid phase epitaxy. Journal of Electronic materials，1998，27(4)：292。

iii M. N. Khan 等采用 LPE 法对 PVT 法生长的6H-SiC 缺陷进行了修复。实验过程是，将石墨坩埚垂直放置在一支石英管中，石墨坩埚中装填高纯硅粉，直径为25mm、厚度约为420μm 的6H-SiC 衬底放置在坩埚中并使得其硅面与碳面能同时生长。使用频率为200kHz 的中频加热器将体系温度升高至1750℃，同时向体系充入氩气并使压强达到1atm。生长时间控制在1h。结晶层生长所需的碳来自石墨坩埚。通过在 HNO_3 和 HF 混合物中腐蚀的方法，衬底与结晶层可实现分离。在衬底硅面和碳面上形成的碳化硅结晶层厚度均为20~30μm。选用的6H-SiC 衬底的微管道密度为 $10^3 cm^{-2}$，还有其他类型的缺陷，但 LPE 法生长的结晶层的微管道密度大致降低了一半，一些微管道分解成非空管道的缺陷。由于微管道的分解，位于微管道上的生长中心也显著减少。在生长层表面上还可观察到诸如晶胚等现象，它反映了 LPE 过程中固溶体过饱和度的扰动。M. V. Khan 等认为，在 PVT 法生长中，碳化硅晶体的生长过饱和度足

够高，此时小的螺旋位错比大的更为活跃；而在 LPE 法生长中，生长过饱和度相对较低，此时微管道成为生长中心。由于微管道内或其邻近区域的过饱和度梯度很小，因而微管道内发生的生长对微管道邻近区域的浓度场产生扰动。在液相硅中，碳化硅的扩散系数很小，接近籽晶边缘的生长变得不稳定，这促使微管道分解成一组具有更小的 Burgers 矢量的位错。见：Khan M N，Nishizawa S，Arai K. Healing defects in SiC wafers by liquid-phase epitaxy in Si melts. Journal of Crystal Growth，2003，254：137。

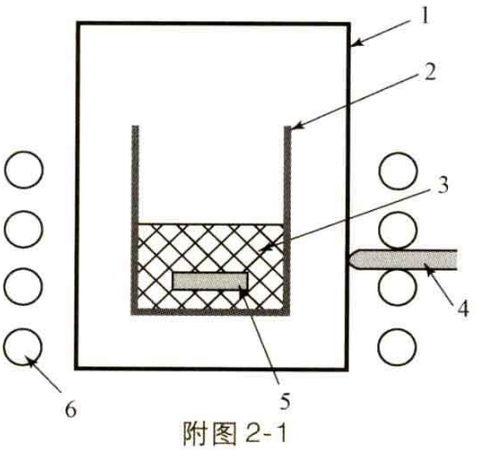
iv O. Filip 等采用 LPE 法对 PVT 法生长的 4H-SiC 缺陷进行了修复。他们选用了直径约为 100mm 的石墨坩埚，围绕坩埚的石墨发热体可使体系温度升至 2400℃。实验时，首先将反应腔体真空度抽至 10^{-2}mbar，再充入氩气。在生长过程中，氩气压强保持在 5~20bar。碳化硅衬底固定在一个石墨支架上，在体系温度达到反应温度后浸入熔体。反应温度为 $1.3\sim1.6T_m$，式中，T_m为硅-锗熔体的熔融温度。在生长过程中，坩埚以 5r/min 速度进行旋转。衬底浸入熔体 15h 后，在相同温度下将其从熔体中移出。调整坩埚与石墨发热体垂直方向上的相对位置，使坩埚顶部至下部的温度梯度小于 5K/cm。为了使生长界面有较低的过饱和度，选用组成为 Si_xGe_{100-x}的熔体，x 值分别为 10、20、30 和 50。坩埚的碳作为碳源，它们在温度梯度的作用下发生质量输运，这样，结晶层生长就开始了。结晶层从熔体中移出后，其表面常有一些硅-锗小颗粒，用体积比 1∶1 的 HF 和 HNO_3混合液处理即可将这些小颗粒除去。检测表明，结晶层表面形貌与衬底类型有关。如果衬底面与晶体 z 轴不偏离，结晶层表面粗糙，由许多生长丘构成，微管道密度较衬底减少约 50%；如果衬底面与晶体 z 轴偏离 5°，结晶层表面光滑，结晶质量良好，并可观察到规则的台阶层，微管道密度较衬底减少约 80%。Filip 等认为，在 LPE 过程中，一个微管道将转变为一组 Burgers 矢量更小的非空心位错。发生在不偏离与偏离晶体 z 轴衬底上的微管道修复机制是不同的。对于前者，围绕微管道的生长及而后微管道的闭合与邻近区域的缺陷结构相关；对于后者，由于生长界面上的台阶密度很高，微管道的闭合变得更容易。见：Filip O，Eelbaum B，Bickermann M，et al. Micropipe healing in SiC wafers by liquid-phase epitaxy in Si-Ge melts. Journal of Crystal Growth，2004，271：142。

v M. Syväjärvi 等采用 TSM(travelling solvent method)方法进行液相外延生长碳化硅实验。他们在多晶碳化硅原料与碳化硅晶片衬底之间放置一硅-钪(Si-Sc)合金，形成一个三明治结构。在三明治结构上施加一个温度梯度：多晶碳化硅原料侧的温度高于碳化硅衬底侧的温度。在较高的温度下，碳化硅原料溶解，溶质通过液态层向温度相对较低的衬底输运，最后在衬底上沉积，形成碳化硅结晶溶层。这个生长过程使得在结晶层中有均匀的杂质分布。他们所用的衬底是市售的 6H-SiC 或 4H-SiC 晶片，晶面偏离(11-20)面 3.5°或 8°，生长面选择硅面。硅-钪合金中硅与钪的摩尔分数分别为 72% 和 28%，这是 1265℃时硅钪相图中的共熔点。实验表明，碳化硅结晶层的生长速率将随着硅-钪合金中硅含量的提高而下降，这是由于碳的溶解度下降所致。生长温度为 1700~1850℃。结晶层与衬底可用 1∶1 的 HNO_3和 HF 的混合液腐蚀进行分

离。采用熔融 KOH 进行腐蚀，可观察到结晶层与衬底之间直的且不存在包裹体的界面。结晶层的厚度并不是一致的。在生长过程中，首先把硅钪混合物放置在石墨感应加热炉中，将温度升至 1430℃，保温约 5min 后降低温度(保持体系真空度小于 5×10^5 mbar 有利于合金化过程)。然后把衬底放置在固溶体的上部，将温度逐步升至 1320℃，保温约 5min，并向反应腔体内充入高纯氩气并使压强达到 1atm(在这些过程中，没有在反应腔体内建立温度梯度)。最后将温度升至 1700~1850℃，并在反应腔体内建立温度梯度，保持生长时间为 1h。温度梯度设置为 30℃/cm，结晶层的生长速率超过 300μm/h。见：Syväjärvi M，Yakimova R，Radamson H H，et al. Liqiud phase epitaxial growth of SiC. Journal of Crystal Growth，1999，197：147。

vi T. Yoshikawa 等采用温差法进行了液相碳化硅晶体生长实验。他们将化学组成为 64% Fe-36% Si(物质的量比)的合金切成尺寸为 5mm×5mm×1mm 的片，对两个面进行研磨抛光，然后将合金片放置在两块石墨衬底之间，形成一个三明治结构，再将它悬挂在一个垂直的电阻炉内，炉内温度为 1523K，通入氩气，温度梯度为 14~21K/cm。结果在合金片与石墨衬底相交区域可观察到碳化硅结晶层。结晶层的厚度与炉内的温度梯度有关系，这说明它的生长动力学过程至少部分是由铁-硅熔剂中的质量输运过程决定。见：Yoshikawa T，Kawanishi S，Tanaka T. Fundamental study for solvent growth of silicon carbide utilizing Fe-Si melt. Journal of Physics：Conference Series，2009，165：1。

vii 附图 2-1 是 M. Imade 等采用硅-碳-锂三元体系低温生长 2H-SiC 晶粒的实验装置示意图。图中：1. 不锈钢柱状容器；2. 钨坩埚；3. 硅-锂熔体；4. 热电偶；5. 石墨板；6. 电阻加热器。对于晶体生长来说，如果冷却过程不产生晶体生长的驱动力，那么生长过程中的温度梯度或者浓度梯度是至关重要的。在所采用的生长方法中，既不能形成温度梯度，也不能形成浓度梯度，因此作者认为，石墨板表面与锂迅速反应形成 Li_2C_2，此时硅-锂熔体中含有 Li_2C_2 组分。如果 Li_2C_2 的溶解度高于 2H-SiC 的，Li_2C_2 将开始熔融，达到 Li_2C_2 的饱和点。Li_2C_2 在熔体中的持续熔融将导致 2H-SiC 的过饱和，最终生成 2H-SiC 晶片。见：Imade M，Ogura T，Uemura M，et al. Growth of 2H-SiC single crystal in a C-Li-Si ternary melt system. Material Science Forum. 2009，600-603：55。



附图 2-1

viii R. Tanaka 等所用石墨坩埚的整体高度、内腔高度、外径和内径分别为 70mm、50mm、43mm 和 23mm。在氩气氛下，石墨坩埚底部温度保持在 1500~1700℃，坩埚顶部温度高于底部温度，温度梯度为 21℃。生长结束后，将石墨垂直切开，浸泡在浓度比为 2:1 的 HNO_3+HF 混合液中，以溶解残余的溶剂。在坩埚下部的溶剂中，有许多碳化硅晶粒在溶剂中析出，其中在接近坩埚最底部区域析出的是黄色针状晶粒，在高于坩埚最底部约 10mm 区域析出的是绿色片状晶粒，经表征，前者是

3C-SiC 晶粒，后者是6H-SiC 晶粒。在钛含量较高的熔体中，6H-SiC 晶粒常与 TiC_2 晶粒同时析出。在熔体中加入锗，则使多种碳化硅晶粒(包括3C-SiC、4H-SiC 和6H-SiC 晶粒)析出。见：Tanaka R，Seki K，Komiyama S，et al. Solution growth of SiC crystals in Si-Ti and Si-Ge-Ti solvents. Material Science Forum. 2009，600-603：59。相关文章还有：T. Ujihara 等用厚度约为 200μm 的3C-SiC晶粒做籽晶进行了籽晶浸渍溶液技术(seeded dipping solution technique)生长实验。在约 1700℃温度下，在籽晶硅面上得到的是 6H-SiC 多型，在碳面上得到的是 3H-SiC 多型，但其表面有少量 6H-SiC 多型析出，延长生长时间，3C-SiC 多型将全部转变为 6H-SiC 多型。见：Ujihara T，Maekawa R，Tanaka R，et al. Stability growth condition for 3C-SiC crystals by solution technique. Material Science Forum. 2009，600-603：63。

ix A. Tanaka 等设计的生长实验可描述如下。将 6H-SiC 晶片衬底放置在一个石墨坩埚的底部，晶片的硅面作为生长面。在衬底上，放上一定配比的铝、锡金属及充足的硅。选用中频加热方法，将温度升至 1000℃，并在氢气气氛中保持 10min。然后，以 14sccm 的速度通入氩气，将丙烷(C_3H_8)气体稀释至 5%，与氢气(24sccm)一起通入坩埚顶部，与固溶体反应。反应 8h 后，将体系温度下降至室温，可在衬底上观察到碳化硅结晶层。他们选用了三种组分的固溶体：A 的固溶体组分为 55% Al-0% Sn-45% Si，B 的固溶体组分为 35% Al-35% Sn-30% Si，C 的固溶体组分为 24% Al-55% Sn-21% Si。检测结果表明，碳化硅结晶层厚度为 1~2μm；使用不含锡固溶体 A 时，结晶层结构与衬底一致，使用锡含量较高的固溶体 C 时，结晶层具有 3C-SiC 的结构，这表明在衬底表面形成了许多成核点，这些成核点通过受限制的表面扩散机制分散生长。他们认为，固溶体中的碳化硅溶质是通过碳化铝与部分液相硅的化学反应形成的，并且溶解在剩余的液相硅中。使用 A 固溶体时，碳化硅溶质能够在固溶体中扩散，进而在衬底上结晶。与硅及铝相比，锡是重金属元素，C 固溶体的密度是 A 固溶体的 2 倍，液态锡必然限制碳化硅溶质的扩散。但碳化硅溶质的扩散足够慢的时候，碳化硅溶质将产生很高的过饱和点，从而析出碳化硅晶粒，它们的结构将是立方对称的。他们把前一种生长过程称为扩散模式，或者衬底控制模式；把后一种生长过程称为分离模式(segregation mode)，或者固溶体控制模式。见：Tanaka A，Ataka T，Ohkura E，et al. Growth modes of silicon carbide in low-temperature liquid phase epitaxy. Japanese Journal of Applied Physics，2004，43(11)：7670。

x 升华(sublimation)是指物质从固态直接变成气态的相变过程。所有的固态物质表面都存在着该种物质的蒸气，这些蒸气对固体物质表面产生的压强就是此固体物质的蒸气压。在一定的温度下，固态物质与气态物质之间分子的运动(固态物质表面的分子或原子摆脱化学键束缚进入气相，同时气相中的分子或原子重新进入固态物质的表面)达到平衡，此时气相的压强就是固态物质在该温度下的饱和蒸气压。当固态物质蒸气压与外压相等时，该固态物质就将发生升华，对应的温度就是它的升华温度。固态单质发生升华时，气相中与其相对应的气相组分是气态原子。固态二元化合

物发生升华时，气相中与之对应的组分将变得十分复杂。理想的状态是气相组分就是气态的该种二元化合物。但是，构成固态二元化合物的两种原子的升华温度不可能完全相同，甚至有很大的差异，这意味着升华温度低的原子将首先脱离固体进入气相，升华温度高的原子则晚些脱离固体进入气相。在此过程中，该固态二元化合物实质上发生了分解。与其相对应的气相组分不但有气态的原子，也有这两种原子以新的形式结合而成的气态化合物。

xi 见：Lilov S K. Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation. Material Science and Engineering B，1993，21：65。

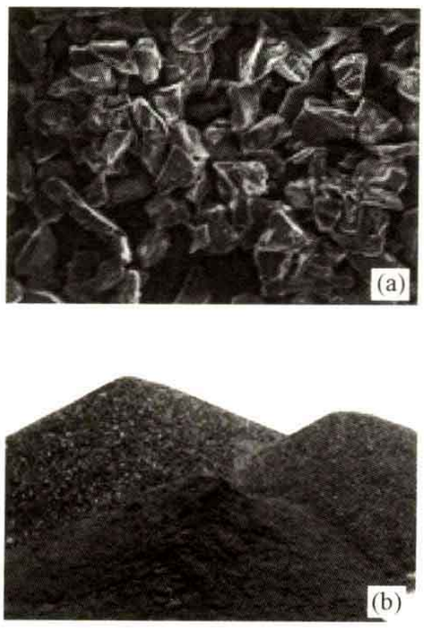
xii K. Böttcher 与 D. Schulz 应用 CHEMAPP™ 软件包，通过将体系总自由能最小化的途径，分析了在固态碳化硅与碳上气相 Ar-SiC-C 三元体系的组分。在计算分析中，除了氩原子外，考虑了 17 种气态基元和三种凝聚态，它们分别是碳（石墨）、碳化硅（粉体与晶体）和硅（晶体）。作者使用来自 Rocabois 的数据，编写了热力学数据库文件。输入的参数包括温度、总的压强、初始的原料（Ar、SiC 和 C）。结果表明，气相主要由气态的 Si、SiC_2 与 Si_2C 构成。见：Böttcher K，Schulz D. Computational study on SiC sublimation growth. Journal of Crystal Growth，2002，237-239：1196。

xiii S. K. Lilov 提出，在固态碳化硅分解升华过程中，产物硅与碳将发生相互作用，形成一个硅-碳溶液。假设这个溶液是理想溶液，有 $K_{2\text{-}1} = N_{Si}(1 - N_{Si})$，式中，$K_{2\text{-}1}$ 是正文所列当外部介质的压强高于硅的饱和蒸气压 P_{Si}^{sat} 时固态碳化硅分解反应（2-1）的平衡常数；N_{Si} 是溶液中硅的浓度。由此有 $N_{Si} = 0.5 \pm (0.25 - K_{2\text{-}1})^{1/2}$。当 $K_{2\text{-}1} > 0.25$ 时，上式就没有意义；但在 2273~2877℃（2546~3150K）温度区间，$K_{2\text{-}1} > 0.25$。假设正文所列反应（2-3）与（2-4）同时发生，在此过程形成了碳在硅中的饱和溶液就可解释这个矛盾。此时，正文所列反应（2-1）的平衡常数 $K_{2\text{-}1}$ 等于在此硅-碳溶液中硅的活度（$K_{2\text{-}1} = \alpha_{Si}$），根据 Henry 定律，有 $P_{Si} = P_{Si}^{sat}\,\alpha_{Si}$；气态 SiC_2 的分压为 $P_{SiC_2} = K_{2\text{-}3} / K_{2\text{-}1}\,P_{Si}^{sat}$。在 2877℃（3150K）时，$K_{2\text{-}1} = \alpha_{Si} = 1$，$P_{SiC_2} = K_{2\text{-}3} / P_{Si}^{sat}$，这意味着碳在硅中的溶液到了饱和。S. K. Lilov 给出了碳饱和溶液的 α_{Si} 和固态碳化硅分解升华形成的各气相组分分压与温度的关系。在热力学分析中，Van't Hoff 方程（范特霍夫方程）常被用来计算不同温度下某个化学反应的平衡常数。由热力学基本关系式：$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$ 和 $\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K$（式中，$\Delta G^{\ominus}$ 是此反应的标准自由能变化；$\Delta H^{\ominus}$ 是反应的标准焓变；$\Delta S^{\ominus}$ 是反应的标准熵变），可得到：$\ln K = -\Delta H^{\ominus}/RT + \Delta S^{\ominus}/R$。如果固态物质在一定温度下发生分解升华，产物中仅有一种气相组分 i，则反应的平衡常数即与该气相组分的平衡分压相等[见正文中的式（2-2）、式（2-3）与式（2-5）]，则有 $\ln P_i = -\Delta H_i^{\ominus}/RT + \Delta S_i^{\ominus}/R$，令 $A_i = -\Delta H_i^{\ominus}/R$，$B_i = \Delta S_i^{\ominus}/R$，上式就成为 $\ln P_i = A_i/T + B_i$，这样就得到了该气相组分分压与温度的解析式。S. K. Lilov 通过计算得出了固态碳化硅分解升华形成的各气相组分相应的 Van's Hoff 方程系数 A 与 B（附表 2-1）。见：Lilov S K. Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation. Material Science and Engineering B，1993，21：65。

附表 2-1　S. K. Lilov 给出的 Van't Hoff 方程的系数 *A* 和 *B*

温度 / 气相组分 系数	1500～2000K (1227～1727℃)		2000～2546K (1727～2273℃)		2546～2900K (2273～2627℃)		2900～3150K (2627～2877℃)	
	A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
Si^{sat}	-22678.67	11.4881	-21297.12	10.7974	-21121.09	10.7282	-21017.36	10.6924
α_{Si}	-4821.83	1.3235	-5964.16	1.8946	-5939.48	1.8849	-5914.54	1.8763
Si	-27499.8	12.8114	-27261.32	12.6921	-27058.32	12.6124	-26930.96	12.5685
Si_2C	-34177.2	15.1877	-33500.33	14.8493	-32884.31	14.6073	-32534.5	14.4867
SiC_2	-34075.8	15.4274	-33526.61	15.1528	-33012.65	14.9510	-32734.33	14.8550
SiC	-41129.4	15.2175	-40643.59	14.9746	-40197.68	14.7994	-39962	14.7182

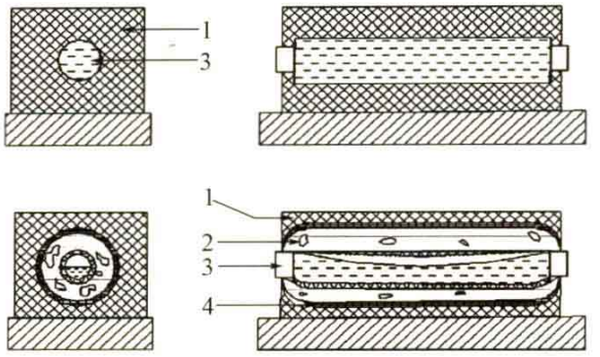
xiv 当温度低于 2546K（2273℃）时，正文所列式（2-2）的“发展范围” $n_{2\text{-}2}$ 值为 $n_{2\text{-}2} = m_{Si}/m = (N_{Si} - N_{SiC_2})/(N_{Si} + 2N_{Si_2C} + N_{SiC_2} + N_{SiC})$；式（2-3）的“发展范围” $n_{2\text{-}3}$ 值为 $n_{2\text{-}3} = m_{Si_2C}/m = 2N_{Si_2C}/(N_{Si} + 2N_{Si_2C} + N_{SiC_2} + N_{SiC})$；式（2-4）的“发展范围” $n_{2\text{-}4}$ 值为 $n_{2\text{-}4} = m_{SiC_2}/m = 2N_{SiC_2}/(N_{Si} + 2N_{Si_2C} + N_{SiC_2} + N_{SiC})$；式（2-5）的“发展范围” $n_{2\text{-}5}$ 值为 $n_{2\text{-}5} = m_{SiC}/m = N_{SiC}/(N_{Si} + 2N_{Si_2C} + N_{SiC_2} + N_{SiC})$。在 2273～2877℃（2546～3150K）温度区间，式（2-2）不再发生，式（2-3）的“发展范围” $n_{2\text{-}3}$ 值为 $n_{2\text{-}3} = m_{Si_2C}/m = 2N_{Si_2C}/[N_{SiC} + 2(N_{Si_2C} + N_{SiC_2})]$；式（2-4）的“发展范围” $n_{2\text{-}4}$ 值为 $n_{2\text{-}4} = m_{SiC_2}/m = 2N_{SiC_2}/[N_{SiC} + 2(N_{Si_2C} + N_{SiC_2})]$；式（2-5）的“发展范围” $n_{2\text{-}5}$ 值为 $n_{2\text{-}5} = m_{SiC}/m = N_{SiC}/[N_{SiC} + 2(N_{Si_2C} + N_{SiC_2})]$。见：Lilov S K. Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation. Material Science and Engineering B, 1993, 21: 65。



附图 2-2

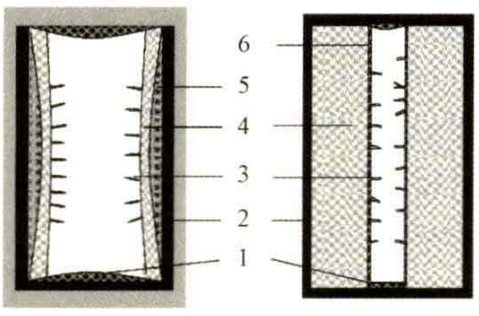
xv 附图 2-2 是市售黑碳化硅粉体的照片（a）（引自：www. sandbla stingabrasives. com）和市售黑碳化硅粉体的扫描电子显微镜（SEM）照片（b）（引自：www. hocktools. wordpress. com）。目前，市售的碳化硅粉体分为黑色碳化硅粉体和绿色碳化硅粉体两种。两者都由具有六方结构的小晶粒组成，比重为 3.20～3.25，显微硬度为 2840～3320kg/mm^2。黑碳化硅粉体是以石英砂、石油焦和优质硅石为主要原料，在电熔炉内高温制成，其中结晶态碳化硅含量约占 95%。绿碳化硅粉体是以石油焦和优质硅石为主要原料，加入某些添加剂后在电熔炉内高温制成，其中结晶态碳化硅的含量超过 97%。这两种碳化硅粉体的硬度都介于刚玉（Al_2O_3）和金刚石之间，机械

强度也高于刚玉，但相比之下，绿碳化硅粉体的硬度高于黑碳化硅粉体。前者主要用来研磨硬质含金等材料，后者主要用来研磨铸铁、非金属等材料。



附图 2-3

xvi 附图 2-3 是 Acheson 法制备多晶碳化硅的反应系统示意图。图中：1. 未反应的混合物；2. 在空洞中形成的碳化硅晶片；3. 带电极的碳芯；4. 非晶态碳化硅。前驱物是石英砂、焦炭、木屑与盐，组成比例为 0.50∶0.40∶0.07∶0.03。焦炭放置在反应炉的中心区域，四周孔隙用其他前驱体填满，插入石墨电极进行加热，使炉内温度达到 2700℃并保持一定时间，然后将温度逐渐降低。在反应中，木屑起了多孔体的作用，一氧化碳和其他气体可通过它外逸，反应的气态副产品将形成局部压强，同时也形成空洞与管道。在热循环中，不同位置的前驱物温度不同。在反应炉最外部区域，由于温度较低，前驱物不反应。最外区域与最内区域的温度差常超过 1800℃，使得前驱物转变为非晶态碳化硅。在中心区域，首先形成碳化硅，但随着温度的升高，这些碳化硅分解成石墨与硅。分解而成的石墨继续留在中心区域，气态硅则与邻近温度较低区域的碳反应，在石墨层外部区域将形成结晶态碳化硅。放置的盐与金属杂质反应，并以气态氯化物形式外逸，从而提高了全部物料的纯度。这样，通过反应，就制得了结晶态 6H-SiC。在一些空洞中生成了6H-SiC晶片，其直径为 2~3cm，并随着生成区域与中心区域距离的增大而减小。这些晶片可用来作为物理气相法生长碳化硅晶体的籽晶。见：Dhanaraj G，Huang X R，Dudley M，et al. Silicon carbide crystals-part I：growth and characterization. //Byrappa K，Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich，New York：William Andrew Inc.，2003：186。

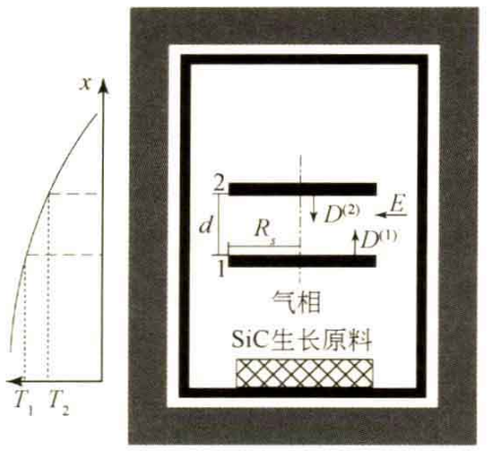


附图 2-4

xvii 附图 2-4 左图是原始 Lely 法的反应系统示意图，右图是改进后的 Lely 法反应系统示意图。图中：1. 碳化硅前驱物；2. 石墨坩埚；3. 碳化硅晶片；4. 块状碳化硅；5. 来自碳化硅分解的硅；6. 多孔石墨圆柱体。在原始 Lely 法中，将块状碳化硅填满两个同心石墨管之间的区域，然后小心地将里面的石磨管从外面的石墨管（即坩埚）中移出，从而在坩埚内壁上留下一个多孔碳化硅层。用石墨或碳化硅制的盖子将装有物料的坩埚密封，然后将其垂直放入一反应炉中。在 1atm 的氩气气氛下，将反应炉加热至 2500℃。此时，由于邻近坩埚壁区域的温度较高，在这一区域的碳化硅粉体升华与分解；在多孔碳化硅层内壁的温度较低，碳化硅晶片在此处成核结晶。从理论上说，这个成核过程与 Acheson 法中发生的碳化硅晶片生长过程相似。如果将温度保持一段时间，薄的碳化硅晶片就会逐渐长大。如果使用高纯碳化硅原料与

氩气，就可得到杂质含量很低的碳化硅晶片。由于晶片在块状碳化硅上成核，难以建立更高的过饱和度，也无法对成核过程进行控制。Hamilton 等对原始 Lely 法进行了改进。具体是，将块状碳化硅放入两个成环的石墨管之间。外面的石墨管管壁较厚，里面的石墨管管壁较薄，而且是多孔的。由升华形成的气态碳化硅通过里面的石墨管很细的孔道，在其内壁上成核结晶。两个坩埚盖子上也会沉积一层很厚的碳化硅。这样的改进略微控制了成核点数目，从而可得到 20mm×20mm 的晶片。如果孔道中温度变化不大且氩气气氛压强保持在 1atm，可得到质量更好、体积更大的晶片。在 Lely 法产物中，6H-SiC 晶片占了主要部分，但如果改变生长温度或掺杂，也会有 15R-SiC、4H-SiC 等其他多型结构的晶片。见：Dhanaraj G，Huang X R，Dudley M，et al. Silicon carbide crystals-part I：growth and characterization.// Byrappa K，Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich，New York：William Andrew Inc.，2003：188。

xviii 引自：Lely J A. Sublimation process for manufacturing silicon carbide crystals. US2，854，364. 1958-09-30。



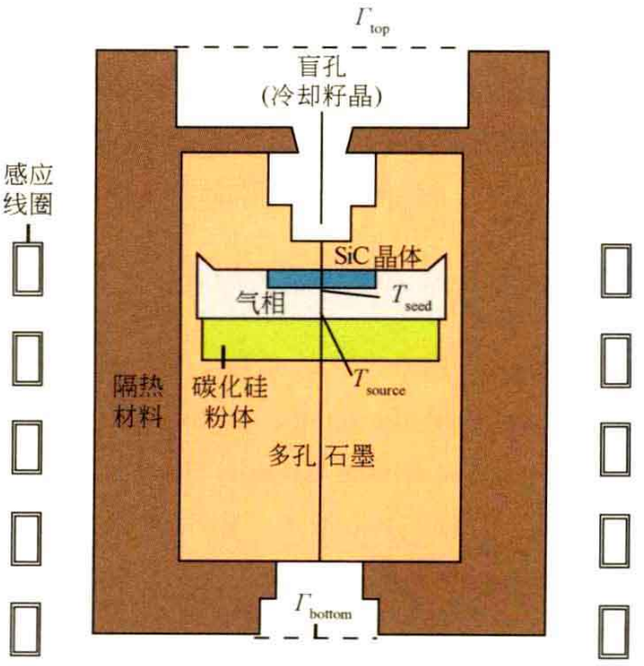
附图 2-5

xix S. Y. Karpov 等报道了所谓的“三明治升华法”(sublimation sandwich method，SSM)制备低位错与微管道密度碳化硅外延膜。SSM 法的技术原理与 PVT 法一致，可看成是后者的一个发展。SSM 生长系统由一个圆柱状薄壁石墨容器与一系列生长室(growth cell)构成，生长室沿石墨容器的轴向放置(附图 2-5)。石墨容器中置有一电阻加热器，通过改变加热功率或调整生长室位置实现温度的控制。每个生长室内有一个碳化硅料源(图中标注为 1)与一个碳化硅衬底(图中标注为 2)。两者都是用 Lely 法制备的碳化硅单晶片，直径为 10mm，衬底用碳面(0001)，料源用硅面(0001)。在外延生长时，衬底温度为 1650~2100℃；衬底与料源之间的温度差 ΔT 为 1~6℃；氩气压强为10^{-5}~10^{-3}Torr。在一些实验中，为了提供一个富硅气相环境，在石墨容器高温区放置了由石墨件盛放的液态硅。见：Karpov S Y，Makarov Y N，Mokhov E N，et al. Analysis of silicon carbide growth by sublimation sandwich method. Journal of Crystal Growth，1997，173：408。

xx PVT 法已被用来生长块状氮化铝(AlN)晶体。A. S. Segal 等报道了关于 PVT 法氮化铝晶体生长机理研究的结果。氮化铝晶体的生长在三明治 PVT 法装置中进行。作为籽晶的碳化硅晶片和作为生长原料的氮化铝粉体被放置在生长腔中，两者的间隙为 1~5mm。生长腔被放置在一个特殊的容器中，它有一温度梯度带。晶体生长在氮气气氛中进行，籽晶温度为 1700~2300℃，籽晶与生长原料间温度差为 1~5℃。A. S. Segal 等用 Hertz-Knudsen 方程来描述气相组分(气态的 Al 与 N_2)与气相质量通量的关系；用质量作用定律来描述各气相组分的热力学分压，即有$(P^e_{Al})^2 P^e_{N_2}=K(T)$。从

气相生成氮化铝的非均相反应为 $2Al(g)+N_2(g)\rightleftharpoons 2AlN(s)$。$K(T)$ 可应用各组分的标准热力学参数经过计算得出。生长原料表面 AlN 同成分蒸发和籽晶表面 Al 与 N_2 化学计量比结合的条件为 $J_{Al}/\mu_{Al}=2J_{N_2}/\mu_{N_2}$。线性化处理后的氮化铝晶体生长速率为 $v_g=\rho_{AlN}^{-1}\cdot\Delta K\cdot P/2R_f+(\Omega^2/P_{Al}^{o}P_{N_2}^{o})R_d$，$R_f=P\left(\frac{4\mu_{Al}}{\alpha_{Al}^{o}\beta_{Al}^{o}P_{Al}^{o}}+\frac{\mu_{N_2}}{\alpha_{N_2}^{o}\beta_{N_2}^{o}P_{N_2}^{o}}\right)\Big/(2\mu_{Al}+\mu_{N_2})$，$R_d=RT^{o}\delta/D^{o}(2\mu_{Al}+\mu_{N_2})$，式中，$\rho_{AlN}$是碳化硅晶体密度；$\Delta K=K(T_2)-K(T_1)$，其中 T_1 是籽晶温度，T_2 是氮化铝粉体温度；R 是理想气体常数；δ 是籽晶与氮化铝粉体之间的间隙；D 是 N_2/Al 二元扩散系数；上标“o”表示温度为平均温度 $T^{o}[T^{o}=1/2(T_2+T_1)]$ 的条件；$\Omega=P_{Al}^{o}-P_{N_2}^{o}$；$\mu_{Al}$ 和 μ_{N_2} 分别是气态 Al 与 N_2 的摩尔质量；α_{Al} 和 α_{N_2} 分别是气态 Al 与 N_2 在籽晶表面的吸附系数；β_{Al} 和 β_{N_2} 分别是气态 Al 与 N_2 的 Hertz-Knudsen 常数；R_f 是紧邻籽晶或氮化铝粉体表面 Kundsen 层的“有效自由分子阻”(effective free-molecular resistance)；R_d 是局限于籽晶与氮化铝粉体之间的气体“扩散阻”(diffusion resistance)。数值模拟结果表明，氮化铝晶体生长速率最大值由两个因素协同控制，一个因素是在接近化学计量比的气相中增强的气相组分对流输运，另一个因素是气态 N_2 在晶体表面吸附的动力学抑制。当气相压强 P 高于临界值 P_c 时，出现气相组分从氮化硅粉体向籽晶的直接输运；当 P 低于 P_c 时，生长腔与气相之间发生强烈的物质交换，导致晶体生长速率迅速下降直至为零。见：Segal A S, Karpov S Y, Makarov Y N, et al. On mechanism of sublimation growth of AlN bulk crystals. Journal of Crystal Growth, 2001, 211: 68。

xxi J. Gerser 等应用 WIAAS(weierstrass institute for applied analysis and stochastics)-HiTNIHS(high temperature numerical induction heating simulator)软件对其 PVT 法碳化硅晶体生长装置的结构进行了数值模拟。附图 2-6 是他们所模拟的生长装置结构示意图。坩埚用多孔石墨制成，四周用隔热材料(石墨毡)包裹。坩埚顶部有一“盲孔”(未穿透的孔)，以降低籽晶温度，建立起籽晶与碳化硅粉体间轴向温度梯度。在瞬态状况下，通过固态与气态物质的以热传导机制的热量输运方程为 $\rho_m\partial_t e_m+\mathrm{div}\,\vec{q}_m=f_m$，式中，$m$ 表示第 m 种既可在气相又可在固相存在的物质，ρ_m 是该物质的质量密度；t 表示时间；e_m 是该物质的内能；$\vec{q}_m$ 是该物质的热通量；f_m 是因感应加热在该物质中形成的能量密度。在第 m 种物质畴界 Ω_m 中的热通量为 $\vec{q}_m=-\mathcal{K}_m(T)\nabla T$，式中，$\mathcal{K}_m$ 是该物质的热导



附图 2-6

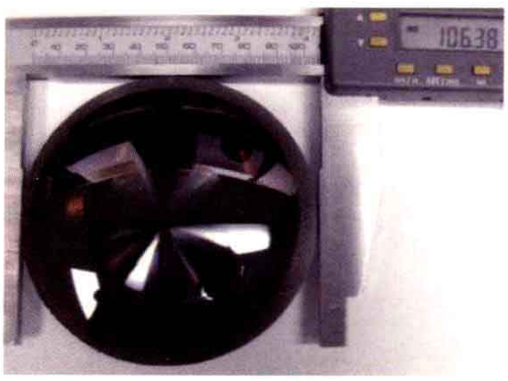
系数；T 是绝度温度。稳态模型与瞬态模型是类似的，只是在方程中没有与时间相关的项。在加热与冷却过程中，温度场远离平衡状态，因此，必须使用瞬态模型进行与时间相关的温度场模拟。如果温度场达到亚稳态，随后的变化主要是由晶体长度的增加与碳化硅粉体高度的减少引起的，因此，可以使用稳态模型来进行温度场模拟。如果假设气相仅有氩气，则气相内能为 $e_g(T)=3RT/2\,M_{Ar}$，式中，M_{Ar} 是氩气的摩尔质量。固态物质的内能为 $e_{m_i}(T)=\int_{T_0}^{T} c_{m_i}(S)\,\mathrm{d}S$，式中，$c_{m_i}$ 是该固态物质的比热容；T_0 是参考温度。以 β 和 β' 表示生长系统中不同的固态组分，如果 β 和 β' 都是不透明的，在两者界面上的法向热通量是连续的，则界面条件为 $\vec{q}^{[\beta]}\cdot\vec{n}^{[\beta]}=\vec{q}^{[\beta']}\cdot\vec{n}^{[\beta]}$，式中，$\vec{n}^{[\beta]}$ 是第 β 种固态物质的外法向单位矢量。如果第 β 种固态物质是半透明碳化硅晶体，则界面条件为 $\vec{q}^{[\beta]}\cdot\vec{n}^{[\beta]}-R+J=\vec{q}^{[\beta']}\cdot\vec{n}^{[\beta]}$，式中，$R$ 为辐射度(radiosity)；J 为辐射通量。如果第 β 种物质不再是固态的而是气态的，边界条件为 $\vec{q}_g\cdot\vec{n}_g-R+J=\vec{q}^{[\beta]}\cdot\vec{n}_g$。假设生长装置处在一个黑体环境(一个很大的绝热屋)中，并向温度为 T_{room} 的环境辐射热量。根据 Stefan-Boltzmann 方程，向外辐射的边界条件为 $\vec{q}^{[\beta]}\cdot\vec{n}^{[\beta]}=\sigma\varepsilon^{[\beta]}(T^4-T_{room}^4)$，式中，$\sigma$ 是 Boltzmann 辐射常数；$\varepsilon^{[\beta]}$ 是表面发射率。在从生长装置其他部件吸收辐射热量的边界(石墨坩埚的盲孔)条件为 $\vec{q}^{[\beta]}\cdot\vec{n}^{[\beta]}-R+J=0$。在有限元数值模拟中，作者把生长装置内所有的固态物质视为均匀与纯净的，忽略了碳化硅粉体的烧结、石墨孔隙率的变化以及硅在隔热材料(石墨毡)上的积累。见：Geiser J，Klein O，Philip P. Transient numerical study of temperature gradients during sublimation growth of SiC：Dependence on apparatus design. Journal of Crystal Growth，2006，297：20。在另一篇文章中，J. Gerser 等认为，如果忽略隔热材料热导率的各向异性，将导致数值模拟结果在温度与加载功率值上的显著误差，因此将热通量表示为 $\vec{q}_m=-K_m(T)\nabla T$，式中，$K_m$ 是各向异性热导率张量，如果各向异性不随温度变化而变化，则有 $K_m(T)=\kappa^m_{i,j}(T)$，$\kappa^m_{i,j}(T)=\begin{cases}\alpha_i^m\,\kappa^m_{iso}(T), & \text{当 } i=j\\ 0, & \text{当 } i\neq j\end{cases}$，其中，$\kappa^m_{iso}(T)$ 是各向同性情况下热导率；α_i^m 是各向异性系数。见：Geiser J，Klein O，Philip P. Numerical simulation of temperature field during the sublimation growth of SiC single crystals，using WIAS-HiT-NIHS. Journal of Crystal Growth，2007，303：352。

xxii 引自：Hsu G C，Rohatgi N K. Deposition method for producing silicon carbide high-temperature semiconductors. US4，664，944. 1987-05-12. Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 使用了石墨坩埚，将籽晶放置在坩埚内使其与原料分离。在生长过程中，籽晶温度为 1800～2000℃，原料温度高于籽晶温度，两者之间的温度梯度为 30℃/cm。充入压强约为 100Torr 的氩气，将体系真空度提高至 10^{-1}～10^{-4}Torr，晶体的生长速率缓慢增大。在高温下，原料分解成气态硅(Si)或气态硅碳化合物(包括 Si_2C、SiC_2 等)，它们从原料区域向籽晶运动，实现了质量输运。气态硅的分压高于气态 Si_2C 与 SiC_2 的分压，气态硅将与石墨坩埚反应，如果籽晶与原料的间距大于 10mm，气态硅将把来自石

墨的碳输运到籽晶，进而实现生长。选用所需多型结构的籽晶能够控制多型生长，同时必须减小生长过程中过饱和度的波动。见：Tairov Y M, Tsvetkov V F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystal. Journal of Crystal Growth, 1978, 43(2): 209; General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide. Journal of Crystal Growth, 1981, 52(part I): 146。

xxiii 在讨论 Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 对 PVT 法大尺寸高品质碳化硅晶体生长技术中的重要贡献时，还提及 G. Ziegler 的工作。G. Ziegler 认为，Y. M. Tairov 与 V. F. Tsvetkov 的工作存在如下问题：一是温度梯度太大，二是保护气体的压强太低，三是籽晶温度应根据 W. F. Knippenberg 给出的气相压强与温度关系图进行选择。G. Ziegler 认为籽晶与原料之间的温度梯度应不超过 25℃/cm，体系压强应保持在 $1\times10^{-3}\sim5\times10^{-3}$ bar，最适宜的范围是 $1.5\times10^{-3}\sim2.5\times10^{-3}$ bar。他生长出直径为 20mm、长度为 24mm 的 6H-SiC 晶体。见：Guenther Z. Process for the preparation of silicon carbide. DE3, 230, 727. 1984-02-23。

xxiv A. K. Gupta 等在 2009 年发表文章称，美国 II-VI 公司已制备出 100mm 半绝缘（掺钒元素）和 n^+型（在生长过程中通入氮气）的6H-SiC和 4H-SiC 晶片。附图 2-7 是直径为 106.4mm 的半绝缘 6H-SiC 晶锭的照片。晶片的微管道密度在 $2\sim8cm^{-2}$ 范围内，位错密度为 $3\times10^4\sim6\times10^4\ cm^{-2}$，晶格弯曲 $\Delta\Omega$ 为 0.1°~0.3°，X 射线衍射峰半高宽（full width at half maximum, FWHM）值为 50″~100″，采用室温非接触 COREMA 测定的电阻率为 $10^5\sim10^{12}\Omega\cdot cm$。见：Gupta A. K, Zwieback I, Souzis A, et al. Status of large diameter SiC single crystals at II-VI. Materials Science Forum, 2009, 600-603: 35。



附图 2-7

xxv M. Nakabayashi 等在 2009 年发表了关于生长低微管道密度、无开裂的 100mm 4H-SiC 晶体的文章。作者采用其称为“state-of-the-art”的 PVT 技术，优化了晶体生长速率、温度分布等生长条件，制备出无微管道的 50mm 4H-SiC 晶体。在扩径生长实验中，随着晶体直径的增大，晶体在其直径方向上频繁出现开裂。作者假设了两个最典型的温度场，一个是沿晶体生长方向外凸的温度场，另一个是平坦的温度场，并对晶体中残余应力进行了数值模拟。结果表明，温度场外凸下得到的晶体张应力最大值 $\sigma_{\varphi\varphi max}$ 比温度场平坦下得到的高了许多。使温度场沿晶体生长方向更加外凸，将增大邻近晶体向外边缘区域的压应力，但冷却后晶体的应力状态将被翻转，在晶体四周区域将产生很大的张应力分量 $\sigma_{\varphi\varphi}$，从而增大晶体开裂产生的驱动力。因此，为了得到无开裂的 100mm 晶体，略微外凸的温度场是需要的，降低 $\sigma_{\varphi\varphi}$ 也需要在整个生长期内优化多型的稳定性。非常快速地冷却可能增大晶体中热分布的不均匀性，产生很



附图 2-8

大的热应力，当应力超出晶体的机械强度时，伴随着开裂的热震将会发生。随着晶体直径的增大，在冷却过程中热分布不均匀的效应也将增大，因此，冷却速率必须控制得很低。这样，作者制得了低微管道密度、无开裂的 100mm 4H-SiC 晶体（附图 2-8）。见：Nakabayashi M，Fujimoto T，Katsuno M，et al. Growth of crack-free 100mm-diameter 4H-SiC crystals with low micropipe densities. Materials Science Forum，2009，600-603：3。

xxvi “研究级”（research grade）与“产品级”（production grade）是 Cree 公司对碳化硅晶片的质量分级，具体的分级标准见附表 2-2。

附表 2-2

序号	特性	产品级	研究级
1	散射光照射下的崩边/凹坑 (edge chip/indent by diffuse lighting)	不允许	2 处，长、宽≤1.0mm
2	散射光照射下的橘皮纹/凹点 (orange peel/pit by diffuse lighting)	面积≤10%	面积≤30%
3	散射光照射下的多型区域 (polytype area by diffuse lighting)	面积≤5%	面积≤20%
4	散射光照射下的条纹 (striation by diffuse lighting)	3 条，每条长≤3mm	20 条，每条长≤7mm
5	高强光下的污渍区域 [area contamination (stain) by high indensity light]	不允许	不允许
6	高强光下的裂纹 (crack by high intensity light)	不允许	不允许
7	高强光下的六方片 (hex plate by high intensity light)	累计面积≤10%	累计面积≤30%
8	高强光下的划痕 (scratch by high intensity light)	5 条，总长度小于 1 倍的晶片直径	8 条，总长度小于 1.5 倍的晶片直径
9	分区缺陷(200 倍显微镜下) [masking defect (mound) quantitative by 200× microscopic inspection]	在正交分区中 9 个视野中不大于 3 个视野中允许 10 个缺陷	在正交分区中 9 个视野中不大于 5 个视野中允许 10 个缺陷

续表

序号	特性	产品级	研究级
10	污点(200 倍显微镜下)(contamination quantitative by 200 × microscopic inspection)	在检查视野中不允许	在检查视野中不允许
11	累计缺陷面积(cumulative area defect)	面积≤10%	面积≤30%

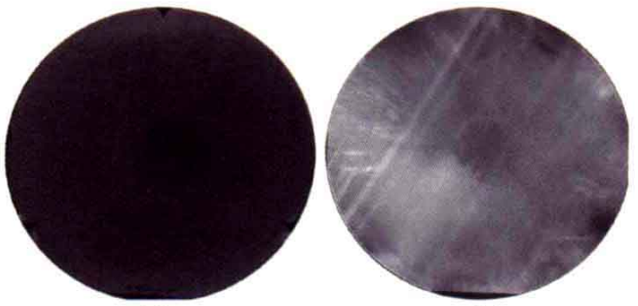
xxvii 2000 年，S. G. Müller 等撰文介绍了 Cree 公司在碳化硅晶体生长方面取得的进展。在关于减少碳化硅晶体结晶缺陷方面，他们写道："不论微管道的形成有多少基础与技术理由，在过去几年中，Cree 的(研究)结果已使得微管道密度稳定地减少成为可能，表明在今后几年中微管道可以被完全消除。从低微管道密度的 4H-SiC 晶锭切出的晶片经 KOH 腐蚀后的分析结果表明，直径为 25mm 的晶片是无微管道材料，直径为 50mm 的晶片的微管道密度为 1.1cm^{-2}。这种质量的材料已证明非常适合用于制造大面积功率器件。在没有优化制备条件的情况下，小角晶界优先在晶锭的外围形成。在 SiC 晶片中，它们以从晶片表面向下扩展的线状结晶缺陷出现，穿透或不穿透晶片的整个厚度，通常在它的长度上附有结晶面。近来，随着技术的进步，减少甚至彻底地消除这类缺陷已成为可能。相对于早期的 3in 晶片，Cree 近期的 3in 4H-SiC 或 6H-SiC 晶片在全面减小应力变化方面取得了显著的进步。在批量生产这样大的直径晶片方向上，Cree 正持续取得进展。"见：Müller S G，Glass R C，Hobgood H M，et al. The status of SiC bulk growth from an industrial point of view. Journal of Crystal Growth，2000，211：325。

xxviii 附图 2-9 是 R. T. Leonard 等在 2009 年报道的 Cree 公司出品的经 KOH 腐蚀的无微管道 100mm 4H-SiC 晶片照片。作者已把注意力集中到减少晶片中 1*c* 螺位错缺陷上。目前，经光学扫描检测，75mm 4H-SiC 晶片中心(区域)1*c* 螺位错密度已降至 175cm^{-2}。通常，晶片的 1*c* 螺位错密度为 $1\times10^{3}\sim4\times10^{3}\,cm^{-2}$。见：Leonard R T，Khlebnikov Y，Powell A R，et al. 100mm 4H-SiC wafers with zero micropipe density. Materials Science Forum，2009，600-603：7。



附图 2-9

xxix 德国 SiCrystal 公司是另外一个重要的碳化硅晶片制造厂商。E. Schmitt 等在 2009 年撰文介绍了其在提高 3in 4H-SiC 晶片结晶质量上取得的进展。附图 2-10 是晶片的偏振光显微镜照片(a)和 X 射线衍射形貌照片(b)。晶片的结晶质量可达到：腐蚀坑密度(etch pit density，EPD)小于 $5\times10^{3}\,cm^{-2}$，微管道密度(micropipe density，MPD)小于



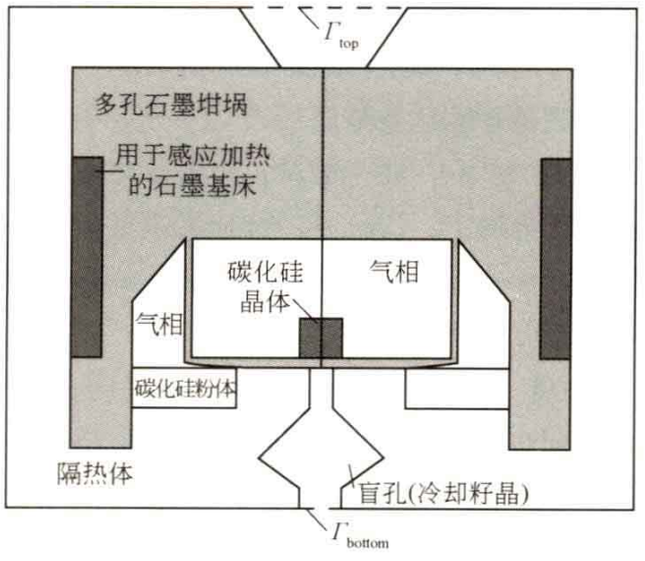
(a) (b)

附图 2-10

$0.1cm^{-2}$，对称的 X 射线衍射单峰的半高宽(FWHM)为11.9″~14″。见：Schmitt E，Straubinger T，Rasp M，et al. Investigations on polytype stability and dislocation formation in 4H-SiC grown by PVT. Materials Science Forum，2009，600-603：11。

xxx 引自：中国科学院上海硅酸盐研究所科技发展部，“碳化硅晶体相关专利分析及对我们的启示”，2009 年 7 月。选用德温特(Derwent)世界专利索引数据库(DWPI)和中国国家知识产权局数据(CNPAT)作为数据源，将检索结果合并排重，得到 Cree 公司申请的专利族共68 组。按专利技术领域分类，这68 组专利族可分为晶体制备与加工设备、晶体组分与掺杂、晶体生长工艺、晶体器件、晶体外延五类，其中，晶体组分与掺杂又可分为导电型碳化硅晶体、半绝缘型碳化硅晶体、宝石用碳化硅晶体三组，晶体生长工艺可分为原料、坩埚、后处理、籽晶四组，晶体器件可分为 MESFET、MOSFET、场效应管、其他晶体管四组。Cree 公司通过变换定义、技术效果替代技术特点等方法，反复地多层次地提出专利申请，实际上构筑了一个专利保护网络，保护范围十分宽泛。

xxxi 附图 2-11 是 O. Klein 等在其论文中引用的一种底部籽晶 PVT 法装置结构示意图。该装置中有两个腔体，彼此间用多孔石墨材料隔离。籽晶放置在一个腔体中，籽晶托架通入冷却水；生长原料则放置在另一个腔体中。生长原料分解升华形成的气相组分通过石墨的孔道向放置籽晶的腔体扩散。见：Klein O，Philip P，Sprekels J，et al. Radiation-and convection-driven transient heat transfer during sublimation growth of silicon carbide single crystals. Journal of Crystal Growth，2001，222：832。



附图 2-11

xxxii 在物理学中，垂直作用于物体表面上的力被称为压力，表示物体单位面积上所受压力大小的物理量被称为压强。在国际单位制中，压强的单位是帕斯卡(Pa)，即 N/m^2。在不同时期出版的文献中，在不同的测量仪器装置中，压强单位并不统一，常见的除 Pa 外，还有托(Torr)与巴(bar)。它们之间的换算关系为 $1Torr \approx 133.322Pa$；$1bar=10^5 Pa$。

xxxiii 见：Dhanaraj G，Huang X R，Dudley M，et al. Silicon Carbide Crystals-part

I: Growth and Characterization. //Byrappa K, Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich, New York: William Andrew Inc., 2003: 189。

xxxiv 见: Dhanaraj G, Huang X R, Dudley M, et al. Silicon Carbide Crystals-part I: Growth and Characterization. //Byrappa K, Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich, New York: William Andrew Inc., 2003: 195。

xxxv 感应加热是一种在实验室与工业制造流程(如冶金、大型装备制造等)中得到广泛使用的电能转换技术，也是电磁感应定律与全电流定律的一项重要的实际应用。电磁感应定律指出，当通过导体回路所包围的面积的磁通量发生变化的时候，回路中就会产生感应电动势，当回路闭合时就产生电流。感应电动势为 $e=-N\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t$，式中，$N$ 为线圈的匝数；ϕ 为磁通量；t 为时间。全电流定律指出，设空间中有任意个载流导体，每个导体的周围都将产生磁场，作一封闭曲线 l 将全部或部分载流导体围住，则磁场强度矢量 $\vec{H}$ 沿 l 的线积分，等于穿过 l 的电流的代数和即有 $\oint_l \vec{H}\mathrm{d}\vec{l}=\oint H\cos\alpha\mathrm{d}l=\sum I$。在实际应用，将一导体(需要加热的工件等物体。在 PVT 法生长碳化硅晶体中，工件就是石墨坩埚与石墨隔热体)放入一个交变磁场中，如放入一个通有交变电流的螺旋线圈中，根据电磁感应定律，导体中将产生感应电动势。由于导体自身形成回路，因而导体中产生感应电流。导体中的感应电流称为涡流。感应加热装置的感应器与导体构成了一个“变压器”，感应线圈相当于此“变压器”的初级线圈，导体相当于“变压器”的次级线圈，由于导体自身形成回路，相当于次级线圈圈数只有一匝，从而在导体中产生较低的电压与较大的电流。根据焦耳定律，这个电流在导体中产生大量的热，使导体被加热。所产生的焦耳热由下式给出：$Q=I^2RT$，式中，I 为电流，单位为 A；R 为电阻，单位是 Ω；T 为时间。根据交变电流的频率高低，可将感应加热热处理分为超高频、高频、超音频、中频、工频五类。超高频感应加热所用的电流频率为 27MHz；高频感应加热所用的电流频率为 200~300kHz；超音频感应加热所用的电流频率为 20~30kHz；中频感应加热所用的电流频率为 2.5~10kHz；工频感应加热所用的电流频率为 50~60Hz。

xxxvi 当交变电流通过导体时，导体截面中的电流密度不是均匀分布的，最大电流密度出现在导体的表面层，这种电流挤聚的现象就是集肤效应。设导体的横截面是由许多个具有相等截面积的同心薄层组成，电流密度与深度(从导体横截面与其表面相交处到横截面某一点之间的距离)服从如下指数定律：$\delta_x=\delta_0\,\mathrm{e}^{-\frac{x}{\Delta}}$，式中，$\delta_x$ 为深度 x 处的最大值；δ_0 为导体表面电流密度的最大值；Δ 为电流穿透深度。电流穿透深度是导体物性的特征参数，它由下式确定：$\Delta=\sqrt{2\rho/(\omega\mu)}$，式中，$\omega$ 为电流的角频率，$\omega=2\pi f$；μ 为真空磁导率 μ_0 与相当磁导率 μ_r 的乘积，$\mu=\mu_0\,\mu_r$；ρ 为物体的电阻率。在 600℃温度下，电阻率 $\rho=1\times10^3\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$ 的石墨的电流穿透深度是：电流频率为 50Hz 时，Δ=22.5cm；电流频率为 150Hz 时，Δ=13.0cm；电流频率为 500Hz 时，Δ=7.12cm；电流频率为 1000Hz 时，Δ=5.00cm；电流频率为 2500Hz 时，Δ=3.20cm；电流频率为

8000Hz 时，Δ=1.80cm。

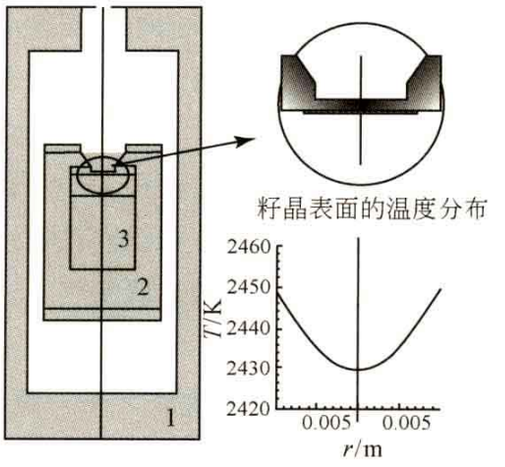
xxxvii 目前，自然界中所有的热量传递方式是用热传导、热对流与热辐射这三种机制来归纳的。热传导是指相互接触且温度不同的物体之间，或者物体内部温度不同的各部分之间，依靠原子、分子、自由电子等微观粒子的热运动而引发的热量传递现象。傅里叶定律是描述热传导机制的基本物理定律。对于两个表面均维持均匀温度的平板一维稳态导热，傅里叶定律的一维表达式为 $\Phi = -\gamma A \mathrm{d}T/\mathrm{d}x$，式中，$\Phi$ 为热流量，即单位时间内通过某一给定面积的热量；A 为与热流方向垂直的面积；$\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ 为该截面上沿热流方向的温度增量，也称为温度梯度；γ 为比例系数，也称为导热系数，或者热导率，它是物体热物性的特征参数。热对流是指由于物体的宏观运动，流体各部分之间发生相对位移、冷热流体相互掺混而引起的热量传递过程。热对流仅发生在流体之中。对流换热是指流体与固体壁面之间存在相对运动且两者之间存在温度差时所发生的热量传递现象。描述对流换热过程的基本物理定律是牛顿冷却定律，即当流体被加热时，$\Phi = hA(T_w - T_f)$；当流体被冷却时，$\Phi = hA(T_f - T_w)$，式中，Φ 为对流换热热流量，T_w为固体壁面的温度；T_f为流体的温度；A 为固体表面对流换热表面积；h 为对流换热系数，也称为表面传热系数，它不是物质物性的特征参数，其值反映了对流换热能力的大小。热辐射是指通过电磁波来传递热量的过程。物体因各种原因发出辐射能，其中因受热而向外部发射辐射能的现象就是通常所说的热辐射。任何热力学温度大于零的物体都能不断地向空间发出热辐射，不同物体之间的发射与吸收过程就造成了以辐射方式进行的物体间的热量传递。热传导与热对流均需要介质的存在才能实现，而热辐射则可在无介质存在的条件下实现，而且真空度越高，热辐射效果越好。在热辐射过程中，还存在着能量形式的转换，如物体发射时将热能转换为辐射能，物体吸收时将辐射能转换为热能。描述非黑体的物体辐射热流量可用斯特藩-玻尔兹曼(Stefan-Boltzmann)方程来描述：$\Phi = \varepsilon \sigma A T^4$，式中，$\Phi$ 为辐射热流量；ε 为该物体的辐射率，也称为该物体的黑度，其值恒小于1，与物体的种类及表面状态有关；σ 为斯特藩-玻尔兹曼常数，也称为黑体辐射常数；A 为物体辐射的表面积；T 为物体的热力学温度。

xxxviii E. Tupitsyn 等认为，在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，生长参数将发生明显变化。随着晶体的生长，生长原料分解了，通过石墨坩埚顶部的热量损失下降了，这将导致晶体的厚度受到限制(一般不大于30~40mm)、生长参数(如温度、过饱和度、化学计量比等)大幅度偏离、多型控制受到阻碍、由应力分布连续变化而形成复合缺陷等。作者采用数字模拟与实物实验结合的方法，设计了装有两个石墨发热体的 PVT 法晶体生长系统。见：Tupitsyn E, Galyukov A, Bogdanov M, et al. Bulk SiC crystal growth at constant growth rate utilizing a new design of resistive furnace. Materials Science Forum, 2009, 600-603: 27。

xxxix 见：Davis R F, Calvin L C H, Hunter C E. Sublimation of silicon carbide to produce large, device quality single crystals of silicon carbide. US RE34, 861. 1995-02-14。

此项专利是 R. F. Davis 等申请的，标题是“碳化硅升华，生长大尺寸、器件质量的碳化硅晶体”(Sublimation of silicon carbide to produce large, device quality single crystals of silicon carbide)。在关于中频感应加热与石墨发热体加热方式方面，专利有以下叙述：“已经发现如果使用电阻加热，而不是使用 RF 感应加热方式，将提高对温度梯度的控制（精度），实际加强了湿度控制和保持的整个过程。电阻加热在碳化硅升华中具有这样一些优点。首先，相比感应加热，电阻加热更易实现过程放大，以生长更大直径的晶体。感应加热技术有一些局限，妨碍其用于碳化硅升华过程放大至实用的商业规模。例如，在感应加热中，感应线圈必须放置在真空腔体的外面，碳化硅升华过程在真空腔体内进行，以防止气体(如氩气)的离子化。其次，如果坩埚的直径增大，感应线圈常常只是对坩埚的外层进行加热，从而形成了一个不希望存在的径向温度梯度。最后，感应加热需要使用一个玻璃制的真空腔体以传输 RF 能。结果是，为了防止玻璃制腔体过热，不但需要增加玻璃的厚度，而且要对腔体进行冷却(如采用水冷却)。提高热绝缘，将降低生长晶体的有效尺寸，而且用水冷却腔体将显著地降低整个体系的能量效率。作为比较，电阻加热比感应加热有更高的能量效率，电阻加热的元件能够放入真空腔体，感应加热或者径向温度梯度效应几乎全部被抑制，而且电阻加热可提高温度的稳定性、过程的重复性及对整个温场的控制。”

xl 已有使用钽(Ta)坩埚生长碳化硅晶体的文章，晶体生长装置示意图见附图 2-12。在图中，标注 1 为泡沫石墨；2 为钽坩埚；3 为碳化硅粉体。右上角小图是钽坩埚籽晶区的结构放大图；右下图是生长初期籽晶表面一维温度分布。制得的碳化硅晶体直径为 25~30mm，微管道密度低于 $30cm^{-2}$。在钽坩埚内壁发生了吸收碳的非均相反应，即固态钽与气态碳反应形成碳化钽。这个反应将减少气相中的碳原子，使气相变成富硅的，有利于抑制籽晶与碳化硅粉体表面的石墨化。碳化硅晶体生长是一个非稳态过程。在生长过程中，为保持籽晶与碳化硅粉体间的温度差，感应线圈需以不同速率移动；碳化硅粉体因升华而体积减小，这些因素都使碳化硅晶体生长速率逐渐发生变化。碳化硅粉体性质(孔隙率、化学组成等)与其表面形状也将持续发生变化。由于这些导致热学边界条件与几何形态变化的时间间隙远短于晶体生长时间，因此，可使用稳态方法来处理晶体生长的每一个步骤，模拟系统内的热量与质量的输运。作者把碳化硅晶体生长时间 t_{gr} 分为 n 个 τ，并考虑一个个步骤的生长条件变化，求解每个步骤偶联的二维热量与质量输运方程，得出籽晶表面(应为气相/晶体界面——著者注)表面的晶体生长速率 v_{gr} 和碳化硅粉体表面的升华速率 v_{subl}。生长过程中晶体生长速率的变化不仅由坩埚内温度分布确定，而且与气相组分的输运、它们与钽坩埚内



附图 2-12

壁反应有关。数值模拟结果显示，在生长初期，生长速率的最大值出现在籽晶的边缘区域，尽管温度的最小值是在籽晶的中心区域，这是由于从碳化硅粉体至籽晶的气相组分输运和粉体在其周边区域主要的升华都具有二维特征。在生长末期，晶体形态变得更平坦，这是由于在其周边区域的生长速率较其中心区域显著减小。假设碳化硅晶体(0001)面是产生位错的主要滑移面，当热弹性剪应力高于与晶体滑移面相关的塑性阈值时，位错的形成将导致完全的应变弛豫。此时，晶体的位错密度正比于($|\sigma_{rz}|-\sigma_{cr}$)。剪切应力 σ_{cr} 与温度的关系符合 Arrhenius 曲线，当 $T=2500K$ 时，$\sigma_{cr}=9.0\times10^5$ Pa。见：Karpov S Y, Kulik A V, Zhnakin I A, et al. Analysis of sublimation growth of bulk SiC crystals in tantalum container. Journal of Crystal Growth, 2000, 211: 347。相关的文章还有：Egorov Y E, Galyukov A O, Gurevich S G, et al. Modeling analysis of temperature field and species transport inside the system for sublimation growth of SiC in tantalum container. Materials Science Forum, 1998, 264-268: 61。

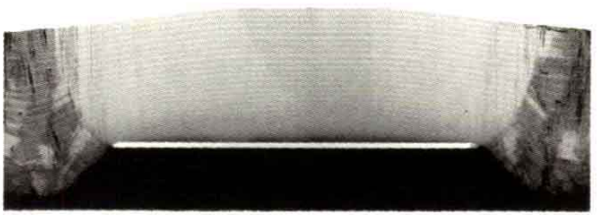
xli 在低于物质熔点的温度下，由固态颗粒压制而成的坯体中颗粒间将发生键连，导致晶粒的生成与长大，孔隙(气孔)与晶界逐渐减少，坯体体积收缩，密度增加，最后形成具有特定显微结构与一定强度的多晶烧结体(陶瓷)，这个过程称为陶瓷烧结。从微观尺度看，烧结过程一般可分为三个阶段：第一个阶段为烧结初期。在此阶段，颗粒与颗粒间孔隙形态变化并不明显。颗粒通过表面扩散机制与蒸发-凝聚机制产生物质迁移，通过体积扩散机制与晶界扩散机制减小相互之间的距离，一些颗粒间发生接触与结晶，形成所谓的烧结颈部。第二阶段为烧结中期。在此阶段，部分直径小的颗粒结晶成为直径大的颗粒，颗粒间孔隙的形态发生显著变化，体积迅速减小，导致粉体或坯体致密化进程加快。第三个阶段为烧结后期。在此阶段，多数颗粒间孔隙已收缩成孤立的球状闭气孔，存在于晶界的气孔趋于平衡，颗粒开始缓慢而均匀地长大，并使得气孔发生移动，部分气孔沿晶界通道得以排除，粉体或坯体最终转变为高致密化的固态物质。见：师昌绪，李恒德，周廉．材料科学与工程手册(下册)，化学工业出版社：北京，2004：7-145。

xlii P. J. Wellmann 等认为，在 PVT 法生长碳化硅晶体中，生长原料经历了从粉体向致密的碳化硅块状物与石墨化的演变。这是一个非稳态过程。他们选用了颗粒直径为10～50μm 的原料 A 与颗粒直径为 5～20mm 的原料 B，并把原料区分为三块，分别为顶部区、核心区与接近石墨坩埚内壁的石墨化区。X 射线影像显示，选用原料 A 时，在生长起始期可在原料顶部观察到一个密度快速增大的盘状结构；选用原料 B，在相同区域也可观察盘状结构，但其密度没有显著变化。选用原料 A 或原料 B，核心区的平均密度都没有发生大变化，这表明在这个区域温度梯度变化很小，通过该区域的气相输运也是恒定的，同时在紧邻石墨坩埚内壁处可观察到低密度的石墨化区。数值模拟表明，在原料顶部形成致密的盘状结构将使温度场与粉体升华变得更加均匀，从而改善与稳定晶体的生长条件。类似形成盘状结构的形貌变化主要发生在生长起始期，虽然它改善了生长条件，但也反映了晶体生长的不稳定性。此时，可选用颗粒直

径相对较大的原料 B，碳化硅的消耗/石墨化对温度场(由增加感应加热功率予以补偿)的演变将产生影响。见：Wellmann P J，Hofmann D，Kadinski L，et al. Impact of source material on silicon carbide vapor transport growth process. Journal of Crystal Growth，2001，225：312。

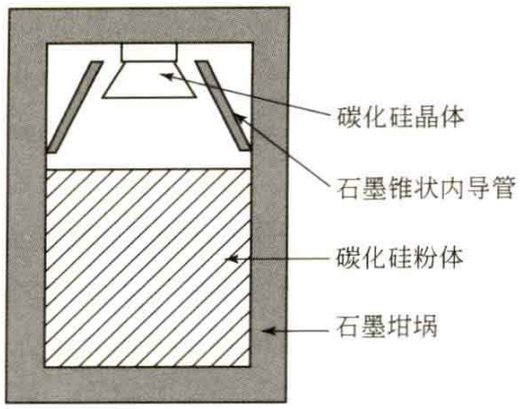
xliii X. L. Chen 等应用二维轴对称数值 global 模型对石墨坩埚若干重要的几何参数(籽晶支架厚度H_{seed}、碳化硅粉体与籽晶间距离$H_{p\text{-}c}$、坩埚内壁与粉体自然表面之间夹角 α 等)与温度分布、晶体生长速率关系进行了计算模拟。结果表明，随着H_{seed}的增大，籽晶表面温度升高，径向温度梯度减小。H_{seed}越大，晶体生长速率越大，籽晶表面径向温度梯度越小，这意味着晶体热应力更低。由于石墨材料有极限工作温度，因此，H_{seed}也是有限度的。保持籽晶位置不变，增大$H_{p\text{-}c}$，将使得粉体与籽晶间温度差和晶体生长速率增大，籽晶表面径向温度梯度减小，晶体中热应力得以降低。但是，随着$H_{p\text{-}c}$的增大，坩埚内对流效应增大，因此$H_{p\text{-}c}$也是有限度的。当 $\alpha=60°$时，粉体与籽晶间温度差与晶体生长速率均高于 $\alpha=65°$与 $\alpha=70°$时的值，但籽晶表面径向温度梯度则低于 $\alpha=65°$与 $\alpha=70°$时的值。见：Chen X J，Liu L J，Tezuba H，et al. Optimization of the design of a crucible for a SiC sublimation growth system using a global model. Journal of Crystal Growth，2008，310：1810。

xliv Z. G. Herro 等使用实物实验与数值模拟相结合的方法，研究了石墨坩埚中籽晶支座形状与碳化硅晶体质量之间的关系。为了显示生长中气相/晶体界面的演变，作者使用了氮气阻隔技术(nitrogen demarcation technology)，并使用虚拟反应器(virtual reactor)软件对温度分布进行了模拟。一般认为，由于气相/晶体界面通常与等温线一致，因此气相/晶体界面形状(如平坦的还是凸出的)完全是由温度场决定的。然而，真实界面常常不是均一的，它由可观察到生长台阶的中心小面生长区域和宏观光滑的非小面生长区域构成。以凸出的气相/晶体界面生长可以扩大单晶区域，甚至可消除晶体四周的多晶区域，但晶体常含有许多空洞类缺陷。以平坦的气相/晶体界面生长被证明有很好的结晶质量，但会使中心的单晶区域缩小。与圆柱状籽晶支座相比，采用圆锥状籽晶支座生长可使晶体直径持续增大，从籽晶的35mm 扩大至生长终结时的 45mm。接近籽晶边缘处的界面在生长初期显著外凸，籽晶面以上区域的界面在整个生长过程中略显外凸。以使晶体具有很好的结晶质量(附图 2-13)。见：Herro Z G，Epelbaum B M，Bickermann M，et al. Effective increase of single-crystalline yield during PVT growth of SiC by tailoring of temperature gradient. Journal of Crystal Growth，2004，262：105。



附图 2-13

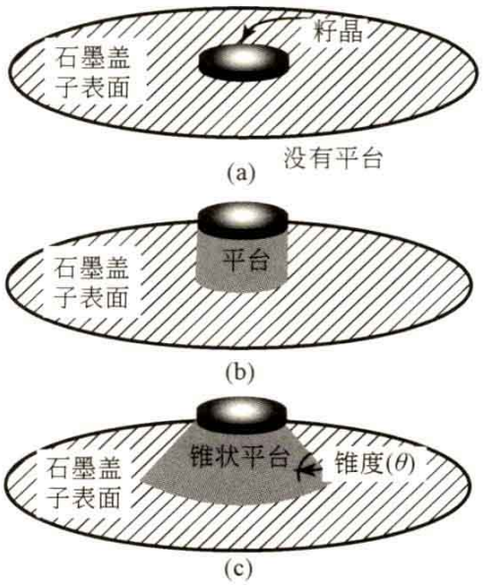
xlv S. I. Nishizawa 等在其文章中谈到，W. Kitou 等提出了带有内导管的石墨坩埚并用以生长没有多晶且不与坩埚内壁黏结的碳化硅晶体。内导管有两种类型，一种是



附图 2-14

锥状内导管(附图 2-14)，另一种是垂直内导管。作者则对相应的温度场进行了数值模拟。结果显示，如果使用锥状内导管，等温线在中心轴处向生长原料区域凸出。因此，锥形内导管像一个收集器，升华的气相组分沿着它从生长原料区域流向气相/晶体界面，晶体以很高的速度生长，直径逐渐增大。如果使用垂直内导管，等温线在中心轴处与籽晶面平行。无论使用何种类型的内导管，等温线都与其壁相垂直，因此碳化硅多晶不会在此沉积。内导管对石墨坩埚内温度分布有着强烈的影响，使得晶体的外形能够得到控制。带有内导管的石墨坩埚可被用来生长直径与长度均为 4in 的晶体。见：Nishizawa S I，Kato T，Arai K. Effect of heat transfer on macroscopic and microscopic crystal quality in silicon carbide sublimation growth. Journal of Crystal Growth，2007，303：342。

xlvi W. Bahng 等研究了 PVT 法生长碳化硅晶体中石墨坩埚盖上籽晶支座形式对晶体扩径生长的影响。他们设计了两种籽晶支座，一种是柱状支座，其直径与籽晶直径相同，另一种是锥状支座，其小面直径与籽晶直径相同(附图 2-15)。生长实验结果表明，如果把籽晶直接粘贴在坩埚盖上，生长终止后，晶体尺寸不会扩大，有时还会有所缩小。如果把籽晶粘贴在柱状支座上，晶体的展宽角 β(籽晶边缘处气相/晶体界面的法线与籽晶面的法线之间的夹角)约为 20°。采用高的柱状支座进行生长更有利，此时，晶体的生长不会与周围多晶的沉积相冲突。当柱状支座较低时，晶体的侧向生长将受其周围区域多晶沉积的限制。如果把籽晶粘贴在锥状支座上，以 θ 表示锥状支座的锥面与小面之间的夹角，当 θ 在 30°~50°范围内时，β 取得最大值，约为 45°~50°。采用有锥状支座的石墨盖是碳化硅晶体扩径生长的一项关键技术。见：Bahng W，Kitou Y，Nishizawa S，et al. Rapid enlargement of SiC single crystal using a cone-shaped platform. Journal of Crystal Growth，2000，209：767。



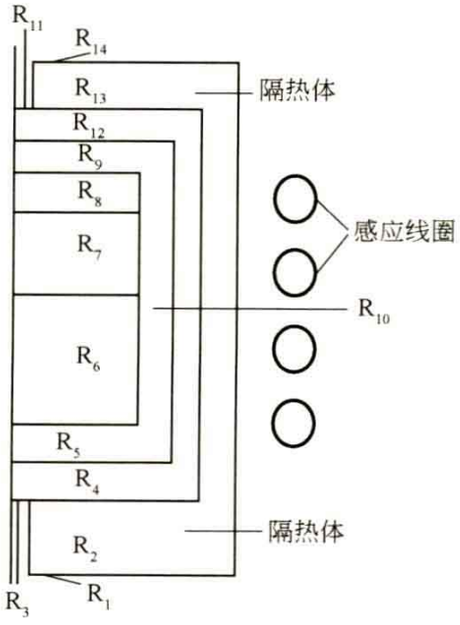
附图 2-15

xlvii 实验表明，将厚度大于 2mm 的籽晶粘贴在直径为 10mm、厚度为 5mm 的石墨盖上，并将其暴露在石墨坩埚内垂直方向上的高温区域，籽晶表面将发生升华，籽晶厚度在晶体生长前减小至 2mm。气相组分在籽晶表面沉积与籽晶表面升华之间的平衡决定了籽晶表面的生长或腐蚀。随着籽晶四周的重结晶，碳化硅多晶层变厚且其

表面逐渐达到石墨盖的顶部，籽晶表面腐蚀速率则逐渐减小。当籽晶表面成为一个拱顶状时，实现沉积与升华之间的平衡，此时，晶体生长开始了。反向腐蚀过程可抑制晶体中位错、微管道等缺陷的生成与繁衍。见：Kato T，Nishizawa S I，Arai K. Dislocation constraint by etch back process of seed crystal in the SiC sublimation growth. Journal of Crystal Growth，2001，233：219。

xlviii M. V. Bogdanov 等报道了应用具有自动几何修正功能的特殊软件——虚拟反应器软件(virtual reactor software，以下简称为 VR 软件)对碳化硅晶体的长时间生长过程进行数值模拟。他们认为，此前大部分数值模拟都认为固态碳化硅升华是一个稳态过程，但是，非稳态是 PVT 法碳化硅晶体生长的固有特征，因为一些因素在碳化硅晶体生长速率与粉体性质的渐变中起着作用。在大部分理论研究中被忽视的一个重要非稳态点是在石墨坩埚内壁上形成多晶碳化硅。整体模拟是通过求解在各离散时刻系列稳态问题来实现的。准稳态概念意味着在系统中所发生的过程每一短暂时刻远短于晶体的生长期。因此，可以将参数缓慢变化的真实晶体过程用一组参数恒定的耦合稳态步骤来取代。VR 软件的一个关键性质是它由类似于真实生长系统的用户代码来操作。使用者必须通过规定系统加热、内部气相压强变化、感应线圈移动等对晶体的生长过程进行编程。系统中所有其他的变化均可由 VR 软件自动生成。在每一个步骤，首先计算与反应单元输运相耦合的热量传递，然后，计算籽晶表面上碳化硅晶体的生长速率与在石墨坩埚内壁上物质的沉积(形成)速率，进而根据再生相应格点来自动优化系统的几何形态。VR 软件也可通过计算晶体的热弹性应力与位错分布、预测晶体中石墨包裹体的形成等对晶体进行“虚拟表征”。对于生长系统设计、与碳化硅晶体性能相关的生长工艺参数调整的预先实验来说，使用 VR 软件是有帮助的途径。见：Bogdanov M V，Galyukov A O，Karpov S Y，et al. Virtual reactor as a new tool for modeling and optimization of SiC bulk crystal growth. Journal of Crystal Growth，2001，225：307。

xlix R. H. Ma 等应用一维网络模型(one-dimensional network model)研究了感应加热条件下 PVT 法碳化硅晶体生长系统内的温度场。假设系统中沿轴向的热流占主导，沿径向的热流可被忽略。他们把所研究的 PVT 法碳化硅晶体生长系统用一个热阻网络进行表示(附图 2-16)，其中，热阻 R_1 是隔热材料底部边界，热阻 R_2 是隔热材料，热阻 R_3 是下部空洞区域，热阻 R_4 是石墨坩埚的下部支座，热阻 R_5 是石墨坩埚底部，热阻 R_6 是碳化硅粉体，热阻 R_7 是气体，热阻 R_8 是碳化硅晶体，热阻 R_9 是石墨坩埚顶部，热阻 R_{10} 是石墨坩埚内壁，热阻 R_{11} 是上部空洞区域，热阻 R_{12} 是石墨坩埚的上部支座，热阻 R_{13} 是隔热材料，热阻 R_{14} 是



附图 2-16

隔热材料顶部边界。热传导的热阻为 $R_{cond}=L/kA$；热对流的热阻为 $R_{conv}=1/hA$；热辐射的热阻为 $R_{radi}\approx 1/\varepsilon\sigma T_{av}^3 A$，式中，$L$ 是厚度；k 是热传导率；A 是面积；h 是对流换热系数；ε 是表面发射率；σ 是 Stefan-Boltzmann 常数；T_{av} 是辐射表面与环境的平均温度。在碳化硅粉体中，热传导和粒子之间的热辐射都是重要的，其有效热传导率可表示为 $k_{eff}=(1-\phi_p)k_{SiC}+\phi_p(k_g+32/3\varepsilon\sigma T^3 d_p)$，式中，$k_{SiC}$ 是碳化硅粉体的热传导系数；k_g 是氩气的热传导系数；ϕ_p 为粉体的孔隙率；d_p 是粉体颗粒的平均直径。作者根据现有的不同物质热学数据，计算了上述 14 个热阻的具体数值。为了建立包括传热、传质、化学反应、升华/气态碳化硅沉积在内的综合模拟，作者采用涵盖碳化硅粉体、生长中的晶体、石墨坩埚、坩埚支座、隔热材料、感应线圈在内的二维模型，通过求解电磁方程、辐射积分方程和能量方程，解决与由感应产生的电磁场相关的传导/辐射传热问题。数值模拟结果表明，随着晶体长度的增加，气相/晶体界面的温度升高。这个关系对于生长过程中的温度控制是十分重要的。在碳化硅晶体工业规模生产中，晶体在生长初期长得快，在生长末期长得慢。界面温度的下降有助于晶体生长速率的减小。更高的界面温度意味着更少的热量从界面移走，这对于气相组分在界面上凝固是至关重要的，会导致更缓慢地成核。见：Ma R H, Chen Q S, Zhang H, et al. Modeling of silicon carbide crystal growth by physical vapor transport method. Journal of Crystal Growth, 2000, 211: 352。

I R. H. Ma 等在另一篇论文中介绍了全方位热量传递(global heat transfer)模型。在低的频率下($f<1$MHz)，假设电磁场处于准静态且是轴对称的，感应线圈中的电流是时间谐波，以 $A_0=A_r+iA_i$ 表示磁势矢量的角分量，则磁势矢量方程为 $\left(\frac{\partial}{\partial r^2}+\frac{1\partial}{r\partial r}-\frac{1}{r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left(\frac{A_r}{\mu_m}\right)+\varepsilon_m\omega^2 A_r+\omega\sigma_c A_i=-J_0$，$\left(\frac{\partial}{\partial r^2}+\frac{1\partial}{r\partial r}-\frac{1}{r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left(\frac{A_i}{\mu_m}\right)+\varepsilon_m\omega^2 A_i-\omega\sigma_c A_r=0$，式中，实部 A_r 被称为同相分量；虚部 A_i 被称为非同相分量；μ_m 是磁导率；$\omega=2\pi f$ 是交变电流的角频率；σ_c 是电导率；ε_m 是介电常数；J_0 是感应线圈中角方向上的电流。对于轴对称体系，边界条件为在 $r=0$ 和 $(r^2+z^2)\to\infty$ 时，$A_r=0$，$A_i=0$。在石墨坩埚支座中由涡流产生的热量为 $q'''_{eddy}=1/2\,\sigma_c\omega^2(A_r^2+A_i^2)$。求解下列能量输运方程可得到系统中温度的分布：$(\rho c_p)_e\partial T/\partial t=\nabla\cdot(k_e\nabla T)+q'''_{eddy}+(q''_{rad}+q''_{latent}+q''_{insu})\partial A/\partial V$，式中，$q''_{rad}$ 是内腔表面上的辐射热通量；q''_{latent} 是分解/沉积过程中吸附/脱附的潜热通量；q''_{insu} 是炉子外表面以辐射和对流机制而损失的热通量；∂A 和 ∂V 分别是一个邻近气相/晶体界面的有限体积元的面积与体积。见：Ma R H, Zhang H, Ha S, et al. Integrated process modeling and experimental validation of silicon carbide sublimation growth. Journal of Crystal Growth, 2003, 252: 523。X. Wang 等在他们的论文中也讨论了感应加热及传热问题。对于石墨坩埚内腔表面的辐射热通量，设气相组分是透明的，所有表面是灰色与扩散的表面，辐射表面可被划分为一定数量的环，每个环有着相同的特性。q''_{rad} 可通过求解相应的辐射方程得出：$q''_{radi,j}/\varepsilon_j-\sum_{k=1}^{N}F_{j,k}[(1-\varepsilon_k)/\varepsilon_k]\,q''_{radi,k}=$

$\sigma T_j^4 - \sum_{k=1}^{N} F_{j,k}\sigma T_k^4$，式中，$F_{j,k}$ 是从环 j 至环 k 的可视因子(view factor)；ε 是辐射表面的发射系数；σ 是 Stefan-Boltzmann 常数。见：Wang X，Cai D，Zhang H. Increase of SiC sublimation growth rate by optimizing of powder packaging. Journal of Crystal Growth，2007，305：122。

li M. Selder 等用联立的质量、动量、能量与化学方程组的方法对 PVT 法碳化硅晶体生长过程进行分析。他们认为，在生长原料发生分解升华的表面，与固态的碳和固态的碳化硅相关的非同质化学反应为 $SiC_2(g)+Si(g)\rightleftharpoons 2SiC(s)$，$SiC_2(g)\rightleftharpoons 2C(s)+Si(g)$，$SiC_2(g)+3Si(g)\rightleftharpoons 2Si_2C(g)$。应用质量作用定律有 $p_{SiC_2}p_{Si}=K_1(T)$；$p_{SiC_2}=K_2(T)p_{Si}$；$p_{SiC_2}p_{Si}^3=K_3(T)p_{Si_2C}^2$。使用气相组分和凝聚相的标准热力学参数，可以计算平衡常数 $K_1(T)$、$K_2(T)$ 和 $K_3(T)$。在籽晶表面，存在着一个与气相建立起平衡的凝聚相，即固态碳化硅。表示硅原子与碳原子按化学计量比结晶进入碳化硅晶体的质量平衡方程为 $J_{Si}+2J_{Si_2C}+J_{SiC_2}=J_{Si_2C}+2J_{SiC_2}$，$J_v$ 表示流向固态碳化硅表面的第 v 种基团的总摩尔通量(单位时间内流向单位面积固态碳化硅基团的摩尔数)。在石墨坩埚内壁，硅原子将不进入石墨之中，相应的质量平衡方程为 $J_{Si}+2J_{Si_2C}+J_{SiC_2}=0$。数值实验结果表明，气相/晶体界面中心生长速率随着晶体生长时间增大而减小，径向生长速率分布则变得更平坦。见：Selder M，Kadinski L，Makarov Y N，et al. Global numerical simulation of heat and mass transfer for SiC bulk crystal growth by PVT. Journal of Crystal Growth，2000，211：333。

lii 见：Li H，Chen X L，Ni D Q，et al. Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal. Journal of Crystal Growth，2003，258：100。

liii 如果把感应线圈的位置降低 60mm，碳化硅多晶的沉积是明显的，并且将抑制晶体的侧向生长；如果将感应线圈的位置升高 110mm，碳化硅多晶的沉积将得到抑制，晶体直径显著增大。见：Bogdanov M V，Galyukov A O，Karpov S Y，et al. Virtual reactor as a new tool for modeling and optimization of SiC bulk crystal growth. Journal of Crystal Growth，2001，225：307。

liv X. Wang 等结合对 PVT 法碳化硅晶体生长中热量传递、粉体升华、气相输运、孔隙演变的研究，提出了二元粒子模型(binary particle model)。作为生长原料的碳化硅粉体可视为一个多孔介质。大粒径碳化硅颗粒在粉体总体积中的偏孔隙分数 ϕ_{large} 与小粒径碳化硅颗粒在其余粉体体积中的偏孔隙分数 ϕ_{small} 可分别表示为 $\phi_{large}=(V_{total}-V_{large})/V_{total}$；$\phi_{small}=(V_{total}-V_{large}-V_{small})/(V_{total}-V_{large})$。粉体气孔率 ϕ 为 $\phi=\phi_{large}\times\phi_{small}=(V_{total}-V_{large}-V_{small})/V_{total}$。大粒径颗粒体积分数 f_{large} 与小粒径颗粒体积分数 f_{small} 分别为 $f_{large}=V_{large}/(V_{large}+V_{small})=(1-\phi_{large})/(1-\phi)$；$f_{small}=1-f_{large}$。粉体的初始气孔率 $\phi(0)$ 对其升华速率有着十分重要的影响，它与粉体的填装方式有关。$\phi(0)$ 可能的最小值是颗粒粒径与体积的函数：$\phi(0)=\phi_{large}(0)\phi_{small}(0)=\{1-(1-\phi_{large}^{ref})f_{large}^{[1.35-f_{large}F(n)]}\}\times$

$\{\phi_{large}^{ref}+(1-\phi_{large}^{ref})f_{large}^{g(n)}\}$，式中，$\phi_{large}^{ref}$是粉体仅由大粒径颗粒组成时的气孔率；$F(n)=-\{0.27-1.55/[1+\exp(1/n+0.06/0.27)]\}$；$g(n)=5-4\sqrt{1/n}$，$n$是大粒径颗粒与小粒径颗粒的粒径之比。假设颗粒均为球形，则粉体的渗透率$K(\phi)$是粉体气孔率与等价平均直径的函数：$K(\phi)=(d(f_{large}))^2\phi^3/36K_0(1-\phi)^2(T_{or}(\phi))^2$，式中，$d(f_{large})$是颗粒等价平均直径，$d(f_{large})=d_1/[n-(n-1)f_{large}]$；$T_{or}(\phi)=1/\phi^{0.4}$。多孔介质的有效热容量$(\rho c_p)_{eff}$可表示为$(\rho c_p)_{eff}=(1-\phi)(\rho c_p)_s+\phi(\rho c_p)_g$，式中，粉体的热容量$(\rho c_p)_s$为$(\rho c_p)_s=(\rho c_p)_{large}f_{large}+(\rho c_p)_{small}f_{small}$。在粉体中的辐射传热可归结为有效热导系数$k_{eff}$，它可表示为$k_{eff}=\phi(k_g+32/3\varepsilon_e\sigma T^3d)+(1-\phi)k_{solid}$，式中，$k_g$和$k_s$分别是多孔介质中气态物质与固态物质的有效热导系数；ε_e是发射系数；σ是Stefan-Boltzmann常数；d是粉体中颗粒的等价平均直径。当大粒径颗粒与小粒径颗粒热导系数的差距不是很大时，粉体的热导系数可表示为$k_s=f_{large}k_{s\text{-}large}+f_{large}k_{s\text{-}small}$。假设在所定义的反应区域Ⅰ中，气态物质唯一地以$u_z$的速率从粉体顶部表面逃逸，则动量方程可写为$P(r,z)=P_{source,top}(r)+\int_z^H\mu/K(r,z)u_z(r,z)\mathrm{d}z$，式中，$H$是石墨坩埚中粉体的高度；$P_{source,\ top}(r)$是粉体顶部的气相压强。粉体中$(r,z)$处气相压强与粉体顶部气相压强之差$\Delta P_z(r,z)$可表示为$\Delta P_z(r,z)=P(r,z)-P_{source,\ top}(r)$。类似地，假设在所定义的反应区域Ⅱ中，气态物质唯一地以u_r的速率从粉体的侧表面逃逸，相应的动量方程可表示为$P(r,z)=P_{source,\ side}(z)+\int_r^R\mu/K(r,z)u_r(r,z)\mathrm{d}r$，式中，$R$为石墨坩埚中粉体的半径；$P_{source,\ side}(z)$是粉体侧表面的气相压强。粉体中$(r,z)$处气相压强与粉体侧表面气相压强之差$\Delta P_r(r,z)$可表示为$\Delta P_r(r,z)=P(r,z)-P_{source,\ side}(z)$。在数值模拟中，边界条件选取：当$z=0$时，$u_z=0$；当$r=0$时，$u_r=0$。大粒径颗粒与小粒径颗粒升华服从Arrhenius关系，它可以表示为$\dot{R}_{large}=(1-\phi)\rho_{solid}Y_{large}Z\exp(a-b/T)/T^{1.2}$；$\dot{R}_{small}=(1-\phi)\rho_{solid}Y_{small}Z\exp(a-b/T)/T^{1.2}$，式中，$a$和$b$是Van't Hoff方程常数；$Y_{large}$与$Y_{small}$分别是大粒径颗粒与小粒径颗粒在全部颗粒中的比质量；Z是前指因子，可通过实验得到，其解析式为$Z=1.0\times10^{-3}\mathrm{K}^{1.2}/(\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{s})$。作者的主要结论有：(1)使用由两种不同粒径颗粒构成的粉体，能够提高粉体的升华速率，当粒径比与体积分数确定后，同时提高两种颗粒的粒径，将增大粉体的升华速率，在60~100μm的范围内，减小大粒径颗粒的粒径，将提高粉体的升华速率，在体积分数为0.5~1.0的范围内，增大大粒径颗粒的体积分数，将提高粉体的升华速率。(2)碳化硅晶体生长驱动力随粉体与籽晶间温度差的增大而增大，温度差越大，粉体升华速率越高。(3)在粉体中心区域制造一个空洞，粉体升华速率将提高50%~66%。见：Wang X, Cai D, Zhang H. Increase of SiC sublimation growth rate by optimizing of powder packaging. Journal of Crystal Growth, 2007, 305: 122。

lv Van't Hoff(范特霍夫)方程常被用来计算不同温度下某个化学反应的平衡常数。由热力学的基本关系式：$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}$和$\Delta G^{\ominus}=-RT\ln K$，式中，$\Delta G^{\ominus}$是此

反应的标准自由能变化，$\Delta H^{\ominus}$ 是反应的标准焓变，$\Delta S^{\ominus}$ 是反应的标准熵变，即可得到 $\ln K = -\Delta H^{\ominus}/RT + \Delta S^{\ominus}/R$，令 $a = -\Delta H^{\ominus}/R$，$b = \Delta S^{\ominus}/R$，上式就成为 $\ln P = a/T + b$。

lvi O. Klein 等提出，在感应加热的 PVT 碳化硅晶体生长装置中，如果忽略固态部件内任何机械的或化学的相互作用，通过第 ξ 种固态组分的热传导方程可表示为 $\rho^{(\xi)} C_{SP}^{(\xi)} \partial T/\partial t + \mathrm{div}\,\vec{q}^{(\xi)} = \rho^{(\xi)} \mu^{(\xi)}$，式中，$\rho^{(\xi)}$ 为第 ξ 种固态组分的质量密度；$C_{sp}^{(\xi)}$ 是第 ξ 种固态组分的比热；$\mu^{(\xi)}$ 是第 ξ 种固态组分在感应加热下发出的热量；$\vec{q}^{(\xi)}$ 是热通量，可表示为 $\vec{q}^{(\xi)} = -\kappa^{(\xi)} \mathrm{grad} T$，式中，$\kappa^{(\xi)}$ 是第 ξ 种固态组分的热导率。O. Klein 等对底部籽晶 PVT 法碳化硅生长装置进行了不同反应时间(300s、3000s、30000s)下不存在辐射与对流(NR/NC)、存在辐射、不存在半透明介质与对流(R-NS/NC)、存在辐射与半透明介质、不存在对流(R-S/NC)、存在辐射、半透明介质(碳化硅晶体)与向下方向的对流(R-S/N)等的温度场数值模拟。这是分析生长装置内部不同几何构型与垂直对流对温度场演变影响的有效工具。数值模拟结果表明，高温下腔体内由辐射引起的热量传输占主导位置，因此必须考虑辐射的贡献。同时，如果要精确计算碳化硅晶体内温度场，其半透明性也不能被忽视。如果生长腔与生长原料腔之间用高孔道密度的石墨材料隔离，通过调节流入生长装置的氩气量就可使温度场在形态与量值上产生显著变化。在碳化硅晶体生长的温度下，特别是在实际生长装置中石墨材料的孔道密度并不很高的情况下，与辐射影响相比，对流对温度场的影响不是显著的。见：Klein O，Philip P，Sprekels J，et al. Radiation-and convection-driven transient heat transfer during sublimation growth of silicon carbide single crystals. Journal of Crystal Growth，2001，222：832。在另一篇文章中，N. Bubner 等采用同样的模型与方法，对顶部籽晶 PVT 碳化硅晶体生长的温度场演变进行了数值模拟。见：Bubner N，Klein O，Philip P，et al. A transient model for the sublimation growth of silicon carbide single crystals. Journal of Crystal Growth，1999，205：294。

lvii Q. S. Chen 等在他们的论文中给出了这四个碳化硅晶粒分解升华反应的平衡常数表达式：$K_i = \exp(-\Delta G_T^{\ominus}/RT)$ $(i=1、2、3、4)$，式中，$G_T^{\ominus}$ 为等压绝热条件下反应的 Gibbs 常数，它由下式给出：$\Delta G_T^{\ominus} = \sum_{\mathrm{prod}} \upsilon_i (\Delta h_{\mathrm{f},298}^{\ominus} + h_T - h_{298} - T_{S_T}^{\ominus}) - \sum_{\mathrm{reac}} \upsilon_i (\Delta h_{\mathrm{f},298}^{\ominus} + h_T - h_{298} - T_{S_T}^{\ominus})$，式中，“prod”是产物的英文缩写，即分解升华产物；“reac”是反应物的英文缩写，即发生分解升华的碳化硅晶粒；$\Delta h_{\mathrm{f},298}^{\ominus}$ 为等压绝热条件下产物或反应物的生成热；υ_i 为产物或反应物的化学计量系数；h_T 为反应物的焓。见：Chen Q S，Zhang H，Ma R H，et al. Modeling of transport processes and kinetics of silicon carbide bulk growth. Journal of Crystal Growth，2001，225：299。

lviii 类似的工作还在 R. H. Ma 等发表的另一篇论文中得到详细表述。他们从对气态硅-碳基团热力学分析所得出的结论出发，把气态的 SiC_2、Si_2C 和 Si 视作体系中一个被输运组分 A，并假设气相中硅原子与碳原子比为 1(即气相组分有着严格的化学计量比)，存在着 $J_{Si} + J_{Si_2C} = J_{SiC_2}$，$J_A = 2J_{SiC_2}$，这样，气态 SiC_2 就可被视为质量输运中决定

输运速率的组分。由于自然对流引起的质量输运可以忽略不计，因此 Stefan 流是质量输运的主导性机制。Stefan 流产生于生长原料与晶体间的气腔中，相应两个表面(指气相/碳化硅粉体界面和气相/晶体界面)间的温差远大于通过它们的温度波动。对于在组分 A 与 B(惰性气体)构成的二元体系中的一维 Stefan 流，组分 A 的通量 J_A 为 $J_A = D_{AB}P/(RT_{avg}L)\ln\{[P - P_A(L)]/[P - P_A(0)]\}$，式中，$P$ 是气相总压强；L 是生长原料与籽晶之间的距离；$T_{avg} = (T_c + T_s)/2$ 是生长原料与籽晶的平均温度；$P_A(L) = 2P_{SiC_2}(s)$，$P_{SiC_2}(s)$ 是气相/晶体界面上气相组分 SiC_2 的压强。如果氩气压强远高于其他气相组分的压强，则扩散成为质量输运的主导机制，气相组分 SiC_2/Si_2C 的通量可由以下二元扩散方程给出：$J_{SiC_2/Si_2C} = [P_{SiC_2/Si_2C}(c) - P_{SiC_2/Si_2C}(s)]/(LRT_{avg}/D)$，式中，$D$ 是扩散系数。根据 Hertz-Knudsen 模型，在气相/晶体界面上解离/沉积的速率 $J^s_{SiC_2/Si_2C}$ 和在气相/碳化硅粉体界面上解离/沉积的速率 $J^c_{SiC_2/Si_2C}$ 正比于气相组分 SiC_2/Si_2C 的过饱和度/过冷度，即有 $J^s_{SiC_2/Si_2C} = \dfrac{\alpha[P_{SiC_2/Si_2C}(s) - P^*_{SiC_2/Si_2C}(s)]}{\sqrt{2\pi M_{SiC_2/Si_2C}RT_s}}$，$J^c_{SiC_2/Si_2C} = \dfrac{[P^*_{SiC_2/Si_2C}(c) - P_{SiC_2/Si_2C}(c)]}{\sqrt{2\pi M_{SiC_2/Si_2C}RT_c}}$，式中，$P^*_{SiC_2/Si_2C}(s)$ 是气相/晶体界面上气相组分 SiC_2/Si_2C 的平衡压强；$P^*_{SiC_2/Si_2C}(c)$ 是气相/碳化硅粉体界面上气相组分 SiC_2/Si_2C 的平衡压强；α 是碳化硅晶体的黏结系数；M 是摩尔质量；T_s 是气相/晶体界面的温度；T_c 是气相/碳化硅粉体界面的温度。达到稳态时，界面动力学过程与气相组分输运相匹配，此时，输运方程和动力学方程可通过迭代来求解，从而得到一个全同的质量通量。当质量输运以扩散机制为主时，气相组分 SiC_2/Si_2C 的摩尔通量 J_{SiC_2/Si_2C} 为 $J_{SiC_2/Si_2C} = [P^*_{SiC_2/Si_2C}(c) - P^*_{SiC_2/Si_2C}(s)]/[\sqrt{2\pi RM_{SiC_2/Si_2C}T_c} + LRT_{avg}/D + \sqrt{2\pi RM_{SiC_2/Si_2C}T_s}/\alpha]$，晶体生长速率 G 为 $G = (2J_{SiC_2} + J_{Si_2C})M_{SiC}/\rho_{SiC}$。晶体轴向生长速率可以在进行全方位温度分布模拟后使用上述一维质量输运-动力学模型计算，气相/晶体界面生长速率的变化可以根据气相/晶体界面和气相/碳化硅粉体界面的温度变化进行预测，从而得出晶体的形状。见：Ma R H，Zhang H，Ha S，et al. Integrated process modeling and experimental validation of silicon carbide sublimation growth. Journal of Crystal Growth，2003，252：523。

lix 在关于凝聚态物质蒸发的研究中，有两个基本的物理量。一个是在给定温度 T 下与凝聚相相平衡的气体分压 P^*，对已给定的物质，P^* 仅是 T 的函数；另一个是在作用于凝聚相中蒸发物的环境流体静力压强(ambient hydrostatic pressure)。H. Hertz 从实验中发现蒸发物的蒸发速率正比于$(P^* - P)$，这个关系与动力学理论中关于撞击速率正比于压强的结论是一致的。H. Hertz 还发现，给予更多的热量，并不能使蒸发速率增大，除非 P^* 也随之增大。这意味着蒸发速率有一个极大值 P^*，仅当$P=0$(即在真空中)，蒸发速率才达到这个极大值。H. Hertz 的这个发现，揭示了凝聚相中蒸发物的蒸发同时有两个相反的过程存在，一个过程是凝聚相中的蒸发物以正比于 P^* 的速率蒸发；另一个过程是蒸发的气相物质以正比于 P 的速率重新进入凝聚相，蒸发的净流量是与这两个相反过程流量相对应的撞击速率的差值，即 $dN_e/A_e dt = (P^* - P)/$

$\sqrt{2\pi m k_B T}$，式中，A_e是凝聚相蒸发表面的面积；k_B是 Boltzmann 常数。M. Knudsen 提出气相分子撞击凝聚相表面时将被反弹，引入了撞击凝聚相表面的气相分子的黏度系数α_V，由此给出了 Hertz-Knudsen 方程的一般表达式：$dN_e/A_e dt = \alpha_V(P^* - P)/\sqrt{2\pi m k_B T}$。S. Y. Karpov 等在分析“三明治升华法(sublimation sandwich method，SSM)”制备碳化硅外延膜过程时应用了 Hertz-Knudsen 方程。在 SSM 系统中，外部环境[指生长室(growth cell)以外区域]第ν个气相组分分压p_ν^r决定了通过间隙进入生长室的通量E_ν，如果在石墨容器中分子的 Maxwellian 速率分布是由它们之间的碰撞造成的，则E_ν和p_ν^r之间的关系符合 Hertz-Knudsen 方程式：$E_\nu = p_\nu^r(T_e)/\sqrt{2\pi m_\nu k_B T_e}$，式中，$T_e$是外部环境的温度；$m_\nu$是第$\nu$个气相组分的质量；$k_B$是 Boltzmann 常数。又如，从物料源(source-wafer)脱附的第ν种气相组分的通量$D_\nu^{(1)}$与其分压$p_\nu^{(1)}$之间的关系也可用 Hertz-Knudsen 方程来表示：$D_\nu^{(1)} = \alpha_\nu^e p_\nu^{(1)}/\sqrt{2\pi m_\nu k_B T_1}$，式中，$\alpha_\nu^e$是碳化硅的蒸发系数；$T_1$是物料源的温度。见：Karpov S Y，Makarov Yu N，Mokhov E N，et al. Analysis of silicon carbide growth by sublimation sandwich method. Journal of Crystal Growth，1997，173：408。

lx Stefan 流是物质传递的一种方式。当两相界面(在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，气相组分与生长中的晶体之间的界面就是气-固两相界面)上存在物理和化学过程(在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，气相组分在生长界面上的吸附与脱附属于物理过程，生长界面吸附的部分粒子结晶并进入晶体则属于化学过程)时，多组分流体在两相界面处将形成一定的浓度梯度，从而在两相界面法线方向上形成各组分的扩散物质流，两相界面上存在的物理和化学过程将消耗一定量的物质，因此，在两相界面处就会产生一个与扩散物质流有关的总物质流。这个总物质流就是 Stefan 流。K. Böttchen 等认为在 PVT 法碳化硅晶体生长中，各类基团混合流体的流动与基团扩散输运的解析域是晶体与生长原料之间的气态腔，其中包含两个气-固相界面。基团混合流体的速率将在容器(石墨坩埚)壁消失，但是在粉体-气相与晶体-气相的界面上有一个法向分量，这是因为基团从粉体进入气相或者基团离开气相形成了一个平流，产生了体积变化，这就是 Stefan 流。Stefan 流从粉体流向晶体，在两个界面上的法向边界速率为$u_n = -2D_{SiC_2}/1-2w_{SiC_2}(r, z)\nabla w_{SiC_2}(r, z)$，式中，$u_n$是 Stefan 流的速率；$D_{SiC_2}$是基团 SiC_2的扩散系数；w_{SiC_2}是基团 SiC_2的质量分量。如果所有通过气相输运的气态基团并不结晶进入碳化硅晶体，则上式可写为$-\sum_i D_i \nabla w_i/(1-\sum_i w_i)$，式中$i$并不涵盖惰性气体。此时，碳化硅粉体蒸发(升华)是不一致的，但碳化硅晶体生长是一致的，这就是为什么碳化硅晶体生长被认为是硅原子与碳原子以化学计量比结晶进入晶体。硅原子与碳原子通量相同时，有$J_{Si} + J_{Si_2C} = J_{SiC_2}$。考虑不存在惰性气体通过气态腔的输运，即总的物质流量为$J = J_{Si} + J_{SiC_2} + J_{Si_2C}$，两式合并有$J = 2J_{SiC_2}$。要得到输运问题的静态解，应使成为气态基团的物质质量与离开气相的物质质量相等，即有

$\sum_{\partial\,(\text{source})}\sum_{i}\frac{Q}{M_i}\left(-D_i\frac{\partial w_i}{\partial z}+u_n w_i\right)=\sum_{\partial\,(\text{crystal})}\sum_{i}\frac{Q}{M_i}\left(-D_i\frac{\partial w_i}{\partial z}+u_n w_i\right)$，式中，$Q$ 是气体的密度；∂(source)和∂(crystal)分别是粉体/气相与晶体/气相界面的有限元；M_i 是摩尔质量，同样地，i 不涵盖惰性气体。上述两边括号中的第一项考虑了纯粹的扩散输运，第二项考虑了在晶体/气相界面处通过 Stefan 流速率驱动的气相基团流。作者使用 EIDAP™软件并应用二次元格点对流体进行了计算模拟。见：Böttcher K，Schulz D. Computational study on the SiC sublimation growth. Journal of Crystal Growth，2002，237-239：1196。关于 Stefan 流引起的对流传热问题，R. H. Ma 等在其论文中进行了讨论。由 Stefan 流引起的热量传递 Q_{ad} 可由下式确定：$Q_{ad}=\rho_s u_s H A_s$，式中，ρ_s 是晶体的密度；u_s 是晶体的生长速率；H 是碳化硅晶体的潜热；A_s 是晶体的生长区域。由于还没有碳化硅晶体的潜热，因此用(结晶态)硅的潜热来近似。当生长温度为 2600K、温度梯度为 30K 时，如平流的 Reynolds 系数为 0.62，由 Stefan 流引起的热量传递为 3.1W，远低于约为 80W 的辐射传热，因此可被忽略不计。见：Ma R H，Chen Q S，Zhang H，et al. Modeling of silicon carbide crystal growth by physical vapor transport method. Journal of Crystal Growth，2000，211：352。

lxi D. D. Avrov 等也应用了 S. K. Lilov 对固态碳化硅分解升华所作热力学分析而得到的结论，碳化硅粉体分解升华后，生成的气相组分只有气态的 Si、SiC、Si_2C 与 SiC_2。在固态六方碳化硅(α-SiC)上的气相组分压强可表示为 $\lg P_{Si}^{Hex}=10.82-2.04\times10^4/T$，$\lg P_{Si_2C}^{Hex}=13.23-2.81\times10^4/T$，$\lg P_{SiC_2}^{Hex}=18.05-4.18\times10^4/T$；在固态立方碳化硅($\beta$-SiC)上的气相组分压强可表示为 $\lg P_{Si}^{Cub}=10.82-2.04\times10^4/T$，$\lg P_{Si_2C}^{Cub}=13.28-2.18\times10^4/T$，$\lg P_{SiC_2}^{Cub}=18.18-4.18\times10^4/T$。这表示在相同温度下，气态 Si_2C 与 SiC_2 在固态 β-SiC 上的分压高于在固态 α-SiC 上的分压。见：Avrov D D，Bakin A S，Dorozhkin S I，et al. The analysis of mass transfer in system β-SiC-α-SiC under silicon carbide sublimation growth. Journal of Crystal Growth，1999，198/199：1011。

lxii D. D. Avrov 等在文中还给出了气相压强为 2.7×10^3Pa 时 G_{SiC} 与生长温度的关系曲线，同样地，在计算中作出了生长界面与碳化硅粉体升华表面的直径远大于两者间距离的假设。理论计算得到的曲线与实验结果也吻合得很好。他们应用式：$G_{SiC}^{ex}=A\exp(-Q/RT)$，式中，$G_{SiC}^{ex}$ 为碳化硅晶体生长速率的实验数据；A 是常数；Q 是活化能，得到了 Q=685 kJ/mol。D. D. Avrov 等认为，在真空或气相压强较低的条件下，G_{SiC}的决速步是生长原料的升华；而在气相压强较高的条件下，G_{SiC}的决速步是气相的质量输运。如果使用固态的立方碳化硅作为生长原料，在轴向温度梯度较小的条件下也可生长块状碳化硅晶体。见：Avrov D D，Bakin A S，Dorozhkin S I，et al. The analysis of mass transfer in system β-SiC-α-SiC under silicon carbide sublimation growth. Journal of Crystal Growth，1999，198/199：1011。

lxiii Q. S. Chen 等在另一篇论文中给出了设定轴向温度梯度为 2K/cm 与 20K/cm、籽晶表面与生长原料之间距离为 5cm 的条件下，气相压强分别为 6.67×10^2Pa(5Torr)、

1.33×10^3 Pa（10Torr）、2.67×10^3 Pa（20Torr）、6.67×10^3 Pa（50Torr）、1.33×10^4 Pa（100Torr）、2.67×10^4 Pa（200Torr）与 4.00×10^4 Pa（300 Torr）时 G_{SiC} 与生长温度关系的计算结果，生长温度范围为2108℃（2381K）~2852℃（3125K）。G_{SiC} 与生长温度的关系与 Arrhenius 方程一致，除了在生长温度过高时有所偏离之外。当气相压强一定时，增大轴向温度梯度将使 G_{SiC} 曲线向低生长温度区移动。因此，在温度较低条件下进行生长时，需要更大的轴向温度梯度。Q. S. Chen 等还给出了设定轴向温度梯度为 2K/cm 与 20K/cm、籽晶表面与生长原料之间距离为 5cm 的条件下、生长温度分别为 2127℃（2400K）、2227℃（2500K）、2327℃（2600K）、2427℃（2700K）、2527℃（2800K）与 2627℃（2900K）时 G_{SiC} 与气相压强关系的计算结果，气相压强范围为 $0.1\sim1\times10^5$ Pa。在气相压强较低区域，G_{SiC} 曲线与 X 轴（气相压强轴）相平行；在气相压强较高区域，G_{SiC} 随气相压强的增大而减小。由于选择的生长温度（最高值达 2627℃）与气相压强（最大值达 300Torr）范围过宽，Q. S. Chen 等给出的一些计算结果与生长实验有很大的距离。例如，碳化硅晶体生长不需要也难以在高于 2400℃ 的温度下生长，因为这将给生长系统提出更苛刻的技术要求；又如，气相压强过高，将导致 G_{SiC} 过低，大幅降低晶体生长的效率。见：Chen Q S，Zhang H，Prasad V，et al. Kinetics and modeling of sublimation growth of silicon carbide bulk crystal. Journal of Crystal Growth，2001，224：101。其他相关的文章还有：Chen Q S，Zhang H，Prasad V. Heat transfer and kinetics of bulk growth of silicon carbide. Journal of Crystal Growth，2001，230：239；Chen Q S，Yan J Y，Prasad V. Application of flow-kinetics model to the PVT growth of SiC crystal. Journal of Crystal Growth，2007，303：357。

lxiv Q. S. Chen 等报道了运用计算模拟技术选择 PVT 法碳化硅晶体生长系统的感应加热参数（如加载电流的频率、加载功率等）的研究结果，重点讨论了感应加热参数变化对生长系统中温度场与晶体生长速率的影响。如果感应电流频率位于 4~20kHz 范围内，并保持加载电流强度不变，生长系统中温度最大值与晶体生长温度均随频率的增大而升高。如果选择低频感应加热，生长系统难以达到生长高质量碳化硅晶体所需要的温度。作者给出了不同频率下 G_{SiC} 与气相压强关系的计算结果。作者所建立的籽晶表面（准确的应是气相/晶体界面）结晶过程的模型，虽然从初态至终态之间化学变化的角度对生长界面上发生的结晶过程进行了简化，但本质上还是基于 Hertz-Knudsen 方程的物理方法的外延。见：Chen Q S，Gao P，Hu W R. Effects of induction heating on temperature distribution and growth rate in large-size SiC growth system. Journal of Crystal Growth，2004，266：320。

lxv S. Y. Karpov 等建立了理论模型，进行了计算模拟，并与实验数据进行了对比分析，认为在 SSM 法制备碳化硅外延膜中，衬底温度 T_2（见注解 xix 中 SSM 法结构示意图）、生长原料与衬底间的温度差 ΔT、生长室外的环境温度 T_e 是最重要的参数，前两者决定了外延膜的生长速率，第三者则对生长室内气相组成产生显著影响。见：Karpov S Y，Makarov Y N，Mokhov E N，et al. Analysis of silicon carbide growth by

sublimation sandwich method. Journal of Crystal Growth, 1997, 173: 408。

lxvi S. G. Müller 等归纳了 PVT 法碳化硅晶体生长的特殊性与复杂性。他们认为，由碳化硅材料体系和极高温度(2100℃<*T*<2400℃)升华生长技术相关的一些因素是碳化硅晶体缺陷密度增加、两维扩径和提高生长速率困难的主要原因：(1)碳化硅晶体生长的直接检测是不可能的；石墨坩埚中的热场是无法预知的，它是由不同材料(气体、固体和多孔介质)之间或其内部非常复杂的辐射、传导/对流热量传递的相互作用决定的。(2)从生长原料到籽晶(生长的晶体)的质量传输敏感地依赖于温度分布，是由扩散和平流决定的。(3)主要气相组分 Si、Si_2C 和 SiC_2 的不一致升华导致了石墨化。见：Müller S G, Eckstein R, Hofmann D, et al. Modeling of the PVT-SiC bulk growth process taking into account global heat transfer, mass transport and heat of crystallization and results on its experimental verification. Material Science Forum, 1998, 264-268: 57。

lxvii 有限元分析(finite element analysis, FEA)是一种用于求解微分方程组或积分方程组数值解的数学方法。有限元分析的基本思想是将一个连续域离散化为有限个单元并通过有限个结点相连接的等效集合体。由于单元能按不同的连接方式进行组合，且单元本身又可以有不同形状，因此可以模拟几何形状复杂的求解域。有限元法利用在每一个单元内假设的近似函数来分片地表示全求解域上待求的未知场函数。单元内的近似函数由未知场函数在单元的各个结点的数值和其插值函数来表达。这样一来，一个问题的有限元分析中，未知场函数在各个结点上的数值就成为新的未知量，从而使一个连续的无限自由度问题变成离散的有限自由度问题，一经求解出这些未知量，就可以通过插值函数计算出各个单元内场函数的近似值，从而得到整个求解域上的近似解。显然，随着单元数目的增加，也即单元尺寸的缩小，或者随着单元自由度的增加及插值函数精度的提高，解的近似程度将不断改进，如果单元满足收敛要求，近似解最后将收敛于精确解。

lxviii 见：Böttcher K, Schulz D. Computational study on the SiC sublimation growth. Journal of Crystal Growth, 2002, 237-239: 1196。

lxix 见：Chen Q S, Yan J Y, Prasad V. Application of flow-kinetics model to the PVT growth of SiC crystal. Journal of Crystal Growth, 2007, 303: 357。

lxx 见：Ma R H, Zhang H, Ha S, et al. Integrated process modeling and experimental validation of silicon carbide sublimation growth. Journal of Crystal Growth, 2003, 252: 523。

气相组分和碳化硅晶体的生长机制

3.1 气相组分概述

气相组分的含义。在第 2 章中，我们把固态碳化硅颗粒分解升华的气态产物称为气相组分。根据2.2 节中所述的热力学研究结果，固态碳化硅分解升华形成的气相组分主要有四种，分别是气态 Si_2C、SiC_2、SiC、Si 和 C，其中，气态 C 在温度高于 3150K(2877℃)时才会出现。同时，我们用分子式 Si_mC_n来表示这五种气相组分的化学组成，当$m=1$、$n=0$ 时，它就是气态 Si；当 $m=1$、$n=1$ 时，它就是气态 SiC；当 $m=0$、$n=1$ 时，它就是气态 C；当$m=2$、$n=1$ 时，它就是气态 Si_2C；当 $m=1$、$n=2$ 时，它就是气态 SiC_2。

在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，我们通常测量石墨坩埚顶部中心点的温度，根据生长不同多型和不同掺杂的碳化硅晶体的要求，设定该点温度的控制值，并采用功率控制方式或恒温控制方式，使其在长时间内不超出允许的范围。该点温度一般控制为 2000~2300℃。需要说明的是，石墨坩埚顶部中心点温度并不是生长界面的真实温度，而且生长界面的温度将随着晶体长大而变化。如图 2-6 所示，温度为2000~2300℃时，气相组分 Si、SiC_2、Si_2C、SiC 的分压并不相同，其中气相组分 Si 的分压最高，气相组分 SiC_2、Si_2C 的分压相对低一些，

气相组分 SiC 的分压最低。这表明在实际 PVT 法碳化硅晶体生长中，固态碳化硅颗粒发生的是非化学计量比分解升华。

在生长原料区放置的固态碳化硅粉体具有一定的孔隙率。所谓孔隙率是指粉体实际堆积密度与理论堆积密度的比值。发生分解升华时，固态碳化硅粉体内将形成与气相贯通并向中心对称轴汇聚的孔道，这些孔道使得位于生长原料区中下部区域的固态碳化硅颗粒分解升华产生的气相组分 Si_mC_n 输运到气相。如果这样的孔道没有形成，或者在生长过程中因出现大颗粒晶粒而被堵塞了，气相组分 Si_mC_n 就不能持续输运到气相，一旦生长原料区上部的固态碳化硅颗粒分解升华的气相组分 Si_mC_n 耗用殆尽，碳化硅晶体的生长就会终止。

在轴向温度梯度的作用下，进入气相的 Si_mC_n 将从紧邻生长原料的区域向紧邻生长界面的区域迁移，在此过程中，气相组分 Si_mC_n 之间将发生相互作用，形成 $m+n$ 数和构型不同的新的气相组分 Si_mC_n。在生长界面上，符合特定碳化硅晶体多型结晶要求的那部分气相组分 Si_mC_n 将沉积结晶。因此可知，在气相中不仅有固态碳化硅颗粒分解升华形成的气相组分 Si、Si_2C、SiC_2 和 SiC，而且还有 $m+n$ 数范围更大、构型更为多样的气相组分 Si_mC_n。

这样，我们就可以给出气相组分的一般含义。气相组分是气相中除惰性气体粒子和气态掺杂粒子之外的气态物质的统称：(1)每一种气相组分 Si_mC_n 都有确定的硅原子数和碳原子数，即它们是由 m 个($m\geqslant 0$)硅原子和 n 个($n\geqslant 0$，m 与 n 不能同时为零)碳原子以特定的静电作用力(如硅碳共价键、硅硅共价键或碳碳共价键)连接而成的。(2)当气相中仅有一种掺杂粒子时，气相组分 Si_mC_n 的部分硅原子或碳原子可被掺杂粒子替代，形成气相组分 $Si_{m-x}C_{n-y}Y_{x+y}$，式中，Y 表示掺杂粒子；x 表示该气相组分中被 Y 替代的硅原子数；y 表示被 Y 替代的碳原子数。在本章中，我们将重点讨论无替位掺杂粒子气相组分 Si_mC_n 的性质。(3)每一种气相组分 Si_mC_n 都具有确定的空间构型，它的构型不但与其所含硅原子和碳原子数目有关，也与硅原子和碳原子的空间连接方式有关。(4)从 PVT 法碳化硅晶体生长的全过程看，气相组分 Si_mC_n 可分为起始态气相组分 $Si_mC_n^0$(由固态碳化硅颗粒分解升华而成的气相组分 Si、Si_2C、SiC_2 和 SiC)、中间态气相组分 Si_mC_n'(由起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 相互作用形成的气相组分)和结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$(符合生长界面结晶要求的气相组分)。(5)在气相

中，组分Si_mC_n在轴向温度梯度的作用下发生运动，实现质量从生长原料区向生长界面的输运，在晶体稳定生长的状态下，不同 $m+n$ 数和不同构型的气相组分 Si_mC_n有着一个分布。

晶体稳定生长状态下的气相组分。在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，气相与同处石墨坩埚反应腔内的固态碳化硅颗粒和晶体发生质量交换。如图 3-1 所示，气相从生长原料区源源不断地获得新的起始态气相组分 $Si_mC_n^0$，通过生长系统的气氛保护/控制模块工作从外部源源不断地获得惰性气体分子，起始态气相组分$Si_mC_n^0$通过相互作用，形成中间态气相组分 Si_mC_n'；同时，气氛保护/控制模块的工作又将部分气态物质（包括惰性气体分子、部分起始态气相组分$Si_mC_n^0$或中间态气相组分Si_mC_n'）输送到系统的外部，生长界面上的结晶过程使得结晶态气相组分$Si_mC_n^*$成为晶体的一部分。所谓晶体稳定生长的状态，指单位时间内气相从生长原料区获得的起始态气相组分$Si_mC_n^0$的质量 J_{vp-p}和从外部获得的惰性气体分子的质量 J_{ig}之和，等于单位时间内输送到外部的气态物质质量 J_{ig+vp}和在生长界面上消耗的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的质量 J_{vp-c}之和，即

$$J_{vp-p}+J_{ig}=J_{vp-c}+J_{ig+vp} \tag{3-1}$$

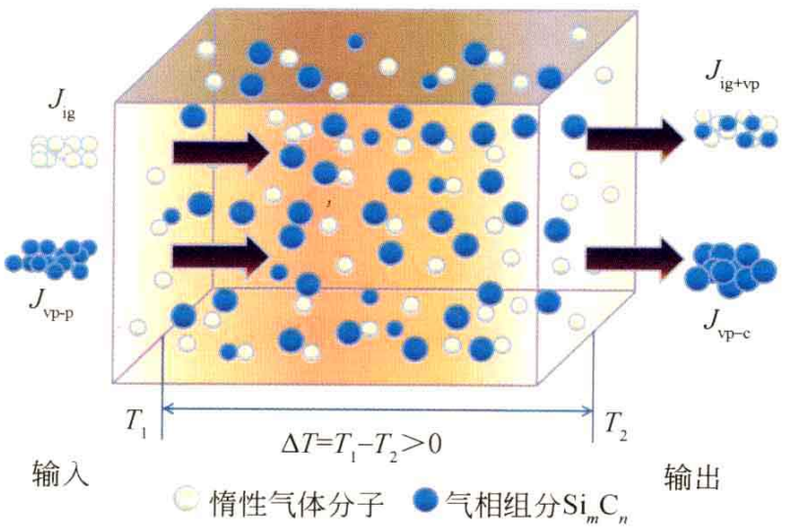


图 3-1　在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，气相中粒子运动及与外部发生质量交换的示意图。气相从生长原料区获得起始气相组分$Si_mC_n^0$，它们发生相互作用，又生成中间态气相组分Si_mC_n'；同时从外部获得惰性气体分子，向外部输出部分惰性气体分子和气相组分Si_mC_n'，在生长界面上消耗结晶态气相组分$Si_mC_n^*$。在轴向温度梯度作用下，气相组分 Si_mC_n和惰性气体分子从紧邻生长原料区的一端向紧邻生长界面的一端运动

我们把 J_{vp-c} 与 J_{vp-p} 的百分比称为生长原料(固态碳化硅颗粒)的转化率，记为 ξ。如果 ξ 值过低，说明在晶体生长过程中，大量的中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 未能成为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 进入晶体，而是和惰性气体分子一起，被排至生长系统的外部。实验结果表明，如果生长 4H-SiC 晶体，当 ξ 值高于 85% 时，一般能够制得结晶质量较高的晶体。此时，气相不但从固态碳化硅颗粒获得了足够的起始态组分 $Si_mC_n^0$，而且大部分中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 都能转变为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$，最终成为晶体的一部分。因此，ξ 是一个表示 PVT 法碳化硅晶体生长状态的可测参量。

在晶体稳定生长的状态下，气相的温度场、压力场和气流场不再随时间的变化而变化，从固态碳化硅颗粒生成起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 的两相反应，到起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 转变为中间态气相组分 $Si_mC'_n$、从中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 转变为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 的单相反应，再到结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 转变为固态晶体的两相反应，都建立起化学平衡。对于起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 转变为中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 的反应，它将满足以下平衡条件：

$$\nu_{Si_mC_n^0}\mu_{Si_mC_n^0} = \nu^1_{Si_mC'_n}\mu_{Si_mC'_n} \tag{3-2}$$

式中，$\nu_{Si_mC_n^0}$ 和 $\nu^1_{Si_mC'_n}$ 分别是 $Si_mC_n^0$ 和 $Si_mC'_n$ 的反应系数；$\mu_{Si_mC_n^0}$ 和 $\mu_{Si_mC'_n}$ 分别是气相中两者的化学势，它们等于等温等压条件下该类气相组分的吉布斯自由能对其物质的量的偏微分。对于中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 转变为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 的反应，它将满足以下平衡条件：

$$\nu^2_{Si_mC'_n}\mu_{Si_mC'_n} = \nu_{Si_mC_n^*}\mu_{Si_mC_n^*} \tag{3-3}$$

式中，$\nu_{Si_mC_n^*}$ 是 $Si_mC_n^*$ 的反应系数；$\mu_{Si_mC_n^*}$ 是 $Si_mC_n^*$ 在气相中的化学势；$\nu^2_{Si_mC'_n}$ 是 $Si_mC'_n$ 的反应系数。$Si_mC_n^0$ 需要获得能量才能克服相互作用的能垒，形成 $Si_mC'_n$，因此后者的化学势 $\mu_{Si_mC'_n}$ 必然高于前者的化学势 $\mu_{Si_mC_n^0}$。$Si_mC_n^*$ 的构型与碳化硅晶体某种多型结构最为接近，因此其化学势 $\mu_{Si_mC_n^*}$ 不但低于中间态气相组分的化学势 $\mu_{Si_mC'_n}$，而且低于起始态气相组分的化学势 $\mu_{Si_mC_n^0}$（图 3-2）。从式(3-2)和式(3-3)可得到

$$\frac{\nu_{Si_mC_n^0}}{\nu^1_{Si_mC'_n}}\mu_{Si_mC_n^0} = \frac{\nu_{Si_mC_n^*}}{\nu^2_{Si_mC'_n}}\mu_{Si_mC_n^*} \tag{3-4}$$

进而有

$$\left(\frac{\nu_{Si_mC_n^0}}{\nu_{Si_mC_n^*}}\right)\left(\frac{\nu^2_{Si_mC'_n}}{\nu^1_{Si_mC'_n}}\right) = \frac{\mu_{Si_mC_n^*}}{\mu_{Si_mC_n^0}} < 1 \tag{3-5}$$

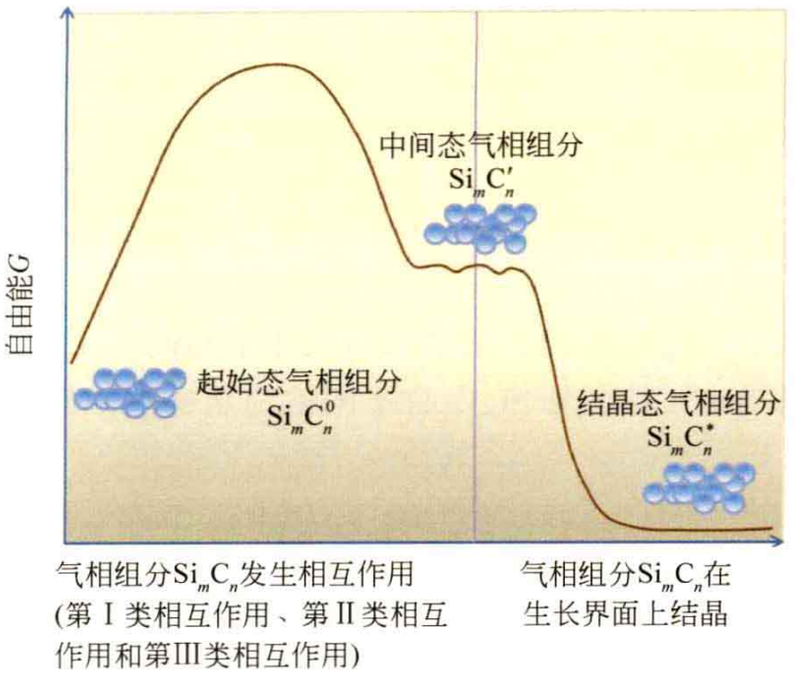


图 3-2　气相中起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 、中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 和结晶态组分 $Si_mC_n^*$ 的化学势示意图。图中所注的气相组分的第 I 类相互作用、第 II 类相互作用和第 III 类相互作用将在 3.9 节中作详细讨论

$Si_mC'_n$ 的化学势 $\mu_{Si_mC'_n}$ 与它的大小(可用 $m+n$ 和 m/n 数来表示)及构型密切相关，同时，$Si_mC'_n$ 的大小又与式(3-2)和式(3-3)中 $\nu^1_{Si_mC'_n}$ 和 $\nu^2_{Si_mC'_n}$ 值密切相关。这样，在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，一个十分重要的问题是通过调节相关可控变量，改变气相的温度场、压力场和流量场，控制中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 的大小与构型，建立起适应碳化硅晶体生长的状态，从而得到结晶质量高的碳化硅晶体。

气相组分的大小、能量等物理属性与其 $m+n$ 数的关系。从本小节起，除特别说明外，我们都用气相组分 Si_mC_n 来表示起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 、中间态气相组分 $Si_mC'_n$ 和结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 。如果忽略其与生长界面及石墨坩埚反应腔壁发生的相互作用及由此产生的质量交换，气相组分 Si_mC_n 是一个独立的物理客体。此时，气相组分 Si_mC_n 的概念与凝聚态物理中团簇(cluster)[i] 的概念是一致的，或者说气相组分 Si_mC_n 属于团簇的范畴；这就使得我们能够在气相组分 Si_mC_n 研究中直接应用团簇研究的某些结论。然而，在团簇研究中，人们重点关注由同种原子构成的团簇的性质，以及它们的物理化学特性与所含原子数目的关系；在气相组分 Si_mC_n 研究中，我们面对的是由两种不同原子构成的客体，需要关注它们之间的相互作用和在生长界面上的结晶反应，这又使得我们在气相组分 Si_mC_n

中无法全盘套用关于团簇的研究结论。

假设构成气相组分 Si_mC_n 的硅原子和碳原子是具有一定体积的刚性圆球，它的半径以 $r_{Si_mC_n}$ 来表示，它的相互作用势能 $U(r)$ 可由下式表示：

$$U(r)=\begin{pmatrix}0, & r > r_{Si_mC_n}\\ \infty, & r \leqslant r_{Si_mC_n}\end{pmatrix} \tag{3-6}$$

假设构成气相组分 Si_mC_n 中原子的半径与气相中相同原子的半径相同，不考虑 $m+n$ 数相同的气相组分 Si_mC_n 有不同的稳定构型，则 $r_{Si_mC_n}$ 可近似表示为

$$r_{Si_mC_n}=r_W\ (m+n)^{\frac{1}{3}} \tag{3-7}$$

式中，r_W 是气相组分 Si_mC_n 的 Winner-Seitz 半径[ii]。这样，$m+n$ 数又可表示为

$$m+n=\frac{4\pi\rho\, r_{m+n}^3}{3\left(\frac{m}{m+n}M_{Si}+\frac{n}{m+n}M_C\right)} \tag{3-8}$$

式中，M_{Si} 是硅原子质量；M_C 是碳原子质量。作近似处理，设气相组分 Si_mC_n 中每个硅原子的结合能为 ε_{Si}，每个碳原子的结合能为 ε_C，则气相组分 Si_mC_n 的能量 E 可表示为

$$E=-\varepsilon_{Si}m-\varepsilon_C n+E_{sur} \tag{3-9}$$

式中，E_{sur} 是气相组分 Si_mC_n 的表面能。作近似处理，设气相组分 Si_mC_n 具有球状几何形态，每个硅原子和每个碳原子对 E_{sur} 的贡献是相同的，a 表示气相组分 Si_mC_n 的比表面自由能，则式(3-9)可近似地表示为

$$E=-\varepsilon_{Si}m-\varepsilon_C n+a\ (m+n)^{\frac{2}{3}} \tag{3-10}$$

在 3.6 节中，我们将深入讨论气相组分 Si_mC_n 的构型问题，从中将会看到气相组分 Si_mC_n 可以有一维构型(如直链状构型)，可以有二维构型(如平面状构型)，也可以有三维构型(如笼状构型)，而且构型的变化与 $m+n$ 及 m/n 密切相关。由此可知，把气相组分 Si_mC_n 的构型简化为球状几何形态是十分勉强的，但以此假设为基础导出的式(3-7)和式(3-10)分别表示了气相组分 Si_mC_n 的大小、能量与 $m+n$ 值的关系，仍然具有一定的物理意义。

在气相中，m 个自由的硅原子和 n 个自由的碳原子构成一个气相组分 Si_mC_n，引起的体系吉布斯自由能变化 ΔG 可以近似地表示为

$$\Delta G_{\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n} = \gamma A - \Delta\mu(m+n) \tag{3-11}$$

式中，γ 是气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 的比表面张力；A 是气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 的表面积，它与 $m+n$ 数相关；$\Delta\mu = \mu_g - \mu_0$，其中 μ_g 为气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 中单个硅原子或碳原子的化学势，μ_0 为在气相中单个自由的硅原子或碳原子的化学势。此处，我们假设了在自由状态或在气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 中，硅原子和碳原子的化学势都是相等的。$\Delta\mu$ 是 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 的过饱和度。气相中组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 的数目可由下式表示：

$$n_{\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n} = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n}}{kT}\right) \tag{3-12}$$

式中，n_0 是气相中粒子的总数；k 是玻尔兹曼常量；T 是温度。

气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 的饱和蒸气压 P_{sat} 可表示为

$$P_{\mathrm{sat}} = P_0 \exp\left[-\frac{\left(\frac{m}{m+n}\varepsilon_{\mathrm{Si}} + \frac{n}{m+n}\varepsilon_{\mathrm{C}}\right)}{kT}\right] \tag{3-13}$$

式中，P_0 为气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 在一个宏观平面上的饱和蒸气压。严格地说，由于在气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 中，硅原子的结合能 $\varepsilon_{\mathrm{Si}}$ 和碳原子的结合能 ε_{C} 并不相同，因此，P_{sat} 不仅与温度有关，也与气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 的硅原子和碳原子数目有关。对于 $m+n$ 值不同的或者 $m+n$ 相同、但 m/n 不同的气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$，它们有着不同的饱和蒸气压。在气相某个区域，当某一气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 周围的起始态气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n^0$ 的分压高于 P_{sat} 时，它就会生长，导致其 $m+n$ 数增加，体积变大，构型改变。定义 S 为 $P_{\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n^0}$ 与 P_{sat} 的比值，则气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 生长的过饱和度又可表示为

$$\Delta P = \frac{P_{\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n^0} - P_{\mathrm{sat}}}{P_{\mathrm{sat}}} = S - 1 \tag{3-14}$$

气相组分的表面能。在团簇研究中，人们对它的表面给予了更多的关注，认为它的许多重要特性和相关的一些过程是由其表面原子参与的反应决定的。原则上讲，这对于气相组分 $\mathrm{Si}_m\mathrm{C}_n$ 也是适用的。但是，团簇通常是由同种原子构成的，如果把构成团簇的原子视为具有一定体积的刚性圆球，这些圆球必然在三维空间做立方密堆积或六方密堆积，根据能量最低原理，能够在环境相（由同种原子构成的气体或液体）中稳定存在的团簇其表面自由能必然最低，从而导致这些团簇最终将具有高对称性的几何形态[iii]。在这样的模型框架下，团簇表面的能量就可简化成某一结构参数的单调函数。如图 3-3 所示，用 β 来表示团簇结构演变的参数：

当β=0 时，团簇具有立方体构型；当β=1.5 时，团簇具有正切角八面体构型；当β=2，团簇具有正八面体构型，从而导出团簇的比表面自由能 a 与结构参数β之间的单调函数关系。

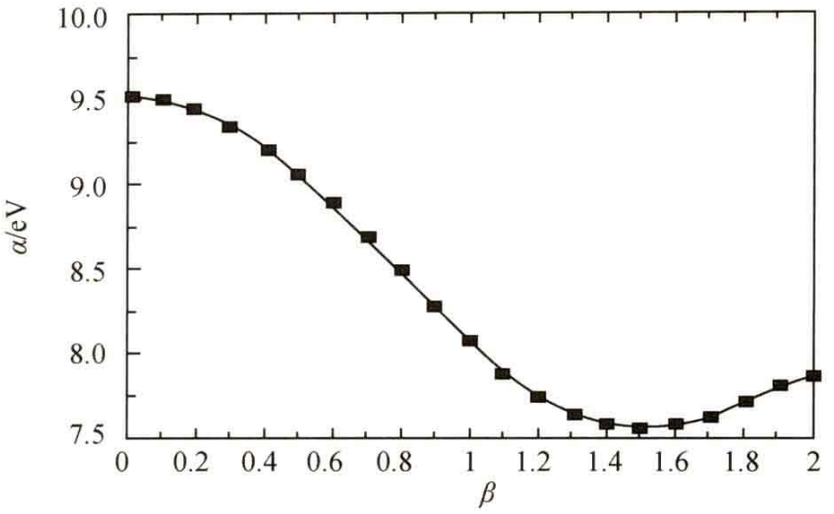


图 3-3　团簇的几何形态从立方体经正切角八面体演变成为正八面体中比表面自由能 α 与其结构参数β的关系。当β=0 时，团簇几何形态为立方体，a=9.52eV；当β=1.5 时，团簇几何形态为正切角八面体，a= 7.56 eV；当β=2，团簇几何形态为正八面体，a=7.86eV

引自：Cluster Processes in Gas and Plasmas. Weinheim：WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co.，2010：37

表面能同样是气相组分 Si_mC_n 的一个重要物理属性，它与气相组分 Si_mC_n之间的相互作用及生长界面上的结晶反应密切相关。我们可以近似地把气相组分 Si_mC_n的表面积表示为 $A = \Omega(m + n)^{2/3}$，式中 Ω 是构型常数，它指气相组分 Si_mC_n 表面上一个硅原子或一个碳原子的范围。从式(3-11)右边的第一项就可得出，生成一个气相组分 Si_mC_n时因其表面变化对吉布斯自由能 ΔG 的贡献：

$$\Delta G_{sur} = \gamma A = \gamma\Omega (m + n)^{\frac{2}{3}} \tag{3-15}$$

将式(3-15)右边与式(3-10)右边的第三项相比较可知，气相组分 Si_mC_n的比表面自由能 $a=\gamma\Omega$。然而，虽然硅原子和碳原子的配位数可以相同，但两者的原子半径、电负性和成核特性并不相同，同时，气相组分 Si_mC_n的构型有着显著的多样性，它既能以一维构型、二维构型这样的低对称性几何形态存在，也能以三维构型这样的高对称性几何形态存在，因此，我们还无法采用类似于团簇研究的方法，去定义一个结构参数，把所有气相组分 Si_mC_n表面能表示为这个结构参数的单调函数。

气相组分概念与生长基元概念的关系。在水热法氧化物晶粒制备的研究中，我们对从前驱物溶解到晶粒生长过程中的生长基元赋予了这样的内涵[iv]：在低受限度晶粒生长体系中，与结晶相(晶粒)相对而言的环境相中存在称为溶剂的物质，构成晶粒所需的粒子(即溶质)在溶剂中有相当的溶解度，发生因浓度差造成的扩散、温度差或重力造成的对流，其运动自由程显著大于同成分熔体晶体生长体系，这样，溶质粒子将通过相互作用，形成具有一定大小和一定几何形态的粒子聚集体，进而在结晶相和环境相之间的界面上沉积结晶，聚集体中的部分粒子进入晶粒格位，部分粒子则重新进入环境相，这样的粒子聚集体就是生长基元。在上述生长基元的含义中，存在着一个必要条件，就是它仅适用于低受限度晶粒生长体系，而不能简单地外推应用到高受限度晶体体系。上述的生长基元是环境相中粒子相互作用的结果，如果没有粒子相互作用的条件(这些条件包括环境相中存在着不进入晶粒格位的粒子，存在着导致粒子运动的作用力场，粒子有着大的运动自由程等)，生长基元就不可能存在。例如，高温熔体晶体生长体系是一个典型的高受限度晶体生长体系，许多实验结果表明，从生长界面到熔体的边缘，熔体粒子的空间排列与晶体结构的接近程度(我们可以把它称为熔体的结晶序，或者化学序)是连续变化的，同时，与水溶液中的粒子相比较，熔体粒子的运动自由程是十分有限的。此时，如果要用生长基元来描述熔体粒子的运动及其在生长界面上的结晶过程，就需要对生长基元的含义作出新的规定。

在低受限度晶粒体系研究中，提出生长基元的概念，并用生长基元的生成、运动、相互作用及在生长界面上的结晶反应来概括晶粒生长的全过程，是对传统的晶体生长机制研究方法的一个拓展，目的是从晶粒生长全过程的角度出发，而不是从局限于粒子在生长界面上吸附、运动、结晶与脱附的角度出发，给出晶粒生长更接近客观实际的图景。在相关研究工作中，我们希望找到环境相中关于生长基元体积与几何形态的最直接证据。然而，水热法晶粒生长体系恰恰是一个密闭体系，目前的技术手段还无法对晶粒生长过程进行实时的微观尺度的检测，也无法得到最直接的检测结果。这些年来，越来越多的计算实验结果和从其他实验结果演绎的结论不断展现，使得我们对晶体生长这样一个复杂过程的认识、对生长基元模型的研究不断走向深入，不断取得发展。

如果将 PVT 法碳化硅晶体生长过程与水热法晶粒生长过程进行比较，

不难发现两者非常相似。在 PVT 法碳化硅晶体生长系统中，固态碳化硅颗粒的非化学计量比分解升华产生起始态气相组分 $Si_mC_n^0$，在惰性气体分子的存在下，在轴向温度梯度的作用下，向紧邻生长界面的区域运动，在此过程中，它们彼此之间发生相互作用，生成具有新组成、新构型的中间态气相组分 $Si_mC'_n$，其中相当一部分又转变为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$，通过生长界面上的结晶反应进入晶体。因此，气相组分 Si_mC_n 与水热法晶粒生长体系中的生长基元是一致的，关于生长基元研究的一些结论也适用于气相组分 Si_mC_n。

3.2 PVT 法碳化硅晶体生长的螺旋位错机制

螺旋位错机制在晶体生长机制研究中的地位与作用。1951 年，W. K. Burton、N. Cabrera、F. C. Frank 发表了题为“晶体生长和表面的平衡结构”(The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces)的论文，系统阐述了晶体生长的螺旋位错机制。这是在晶体生长理论发展的历程中具有里程碑意义的成果。此后许多年来，人们将这三位作者姓氏的第一个字母组合起来，把这项重要的理论研究成果称为晶体生长的 BCF 理论。也是在 1951 年，S. Amelinckx 在《自然》(*Nature*)杂志上发表了一幅他在结晶态碳化硅(0001)面上观察到的生长螺旋线的光学显微镜照片(图 3-4)[v]。虽然原文没有说明样品的种类与来源，但根据文章发表的年代，可以推断他所选用的样品是 Acheson 法制备的尺寸为毫米至厘米量级的碳化硅晶片。这张照片被公认是晶体生长螺旋位错生长机制最早的也是最直接的实验证据。

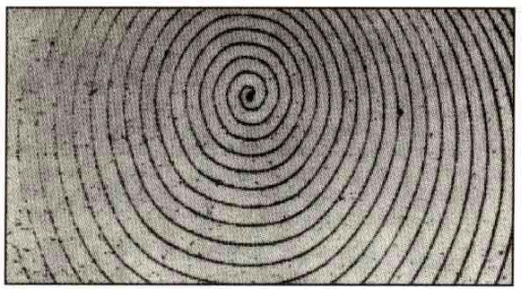


图 3-4 Amelinckx 发表的结晶态碳化硅(0001)面上生长螺旋线的光学显微镜照片(原文没有标注照片的放大倍数)

引自：Nature，1951，167：940

此后，人们也曾在 PVT 法生长的碳化硅晶片中观察到起源于晶片中心位置并扩展到晶片边缘的连续生长螺旋线。图 3-5 就是瑞典 Linköping 大学物理、化学和生物系(IFM)的研究者于 2008 年在其网站上发表的 PVT 法生长的碳化硅晶片表面上生长螺旋线的照片，该晶片的直径估计为 50.8mm，生长螺旋线的间距在 6mm 左右。

在许多场合，类似图 3-5 的宏观尺度生长螺旋线常被用来证明 PVT 条件下碳化硅晶体完全按照经典的螺旋位错机制生长。在处理低指数晶面生长的问题中[vi]，螺旋位错生长机制表现得如此完美，以至于很少有人会去怀疑它在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中的适用性，相反，许多研究工作都是以螺旋位错生长机制的基本结论作为逻辑起点展开的。



图 3-5　在一块 PVT 法生长的碳化硅晶片表面上观察到的连续的宏观生长螺旋线。晶片直径估计为 50. 8mm
引自：www. ifm. liu. se

与其他重要理论产生的过程类似，螺旋位错生长机制是在原有的晶体生长模型、理论与大量的实验事实之间出现了无法回避又无力解决的矛盾下产生的。众所周知，完整晶体的表面是由若干晶面构成的，特定的晶体具有特定的结晶形貌。通常，高指数晶面具有相对更高的生长速率，在生长过程中逐渐消失；低指数晶面则具有相对较低的生长速率，最终在晶体表面上显露。晶体生长的驱动力源于体系某些热力学函数偏离平衡态，通常用过饱和度或过冷度来表示体系偏离平衡的程度。过饱和度与晶面生长速率的关系，表示了晶体生长的动力学过程还与生长界面的平衡结构密切相关。在晶体生长过程中，高指数晶面与环境相之间的界面具有粗糙界面的特征，生长界面上几乎处处都是环境相粒子进入晶格的位置，或者说处处都是环境相粒子的生长场所，此时，过饱和度与晶面生长速率具有单调的线性关系。低指数晶面与环境相之间的界面具有光滑界面的特征。当所有高指数晶面消失的时候，通过在这些光滑界面上发生的二维成核，晶体生长得以继续进行。在这些光滑界面上，存在着所谓的台阶和扭折，它们是环境相粒子的生长场所，但是，如果这些台阶和扭折被填满，即生长界面被一层粒子铺满之后，生长界面上就不再有环境相粒子进入晶格的位置。对于光滑界面，二维成核概率控制着晶面的生长速率，过饱和度与晶面生长速率之间呈指数关系。过饱和度存在一个临界值，当它低于临界值时，光滑界面上的二维成核概率可被忽略不计，但当它高于临界值时，二维成核概率则迅速增大。计算结果表明，过饱和度的临界值为 50% 左右，这意味着当过饱和度达到 50% 及以上，晶面才能够生长。但是，在真实晶体生长中，过饱和度一般仅为 1% 甚至更低，如果按照上述

理论推导结果，此时晶面是不可能生长的。此外，晶体生长体系的热力学起伏也不可能使光滑界面产生台阶与扭折，除非在接近于晶体熔点的温度下，这又意味着光滑界面二维成核所需要的台阶只可能在一个高饱和度的环境中产生。这就是传统晶体生长理论在处理低指数晶面生长问题时遇到的难以解决的矛盾。螺旋位错生长机制就是在此背景下诞生的。

螺旋位错生长机制给出了在低饱和度条件下光滑界面二维成核生长的新图景：晶体生长最基本的过程是台阶的产生与运动，在此过程中，由于体系的热力学起伏，晶体中将形成一定数量的位错，如果一个纯螺旋位错与一个光滑界面相交，就可能产生一个高度与晶面间距相等的台阶，不管晶体如何生长，此台阶将一直存在，从而为晶体生长提供了一个无穷尽的台阶源。这样，在过饱和度远低于上述临界值的条件下，光滑界面也能够持续生长。

螺旋位错生长机制要点。在本小节中，我们将对螺旋位错生长机制作一介绍，以对它的逻辑结构、所用方法及重要结论有一个相对完整的认识，从而领略它的严密与精彩。

螺旋位错生长机制需要回答的第一个问题是：*如果光滑界面生长是在由螺旋位错源源不断提供的台阶上进行的，那么，台阶推进速率是否确实与其结晶学取向没有关系。*W. K. Burton、N. Cabrera 和 F. C. Franck 从 Frenkel 关于光滑界面在 0K 以上的温度下因热波动而产生一定粗糙度和单分子台阶结构的结论出发，引入了在生长界面上吸附分子的平均位移 x_s、台阶上扭折之间的平均距离 x_0 等物理量，应用热力学和流体力学方法，导出台阶推进速率 v_∞ 的一般表达式，从而证明它独立于其结晶学取向[vii]。

在气相晶体生长体系中，设在生长界面上吸附的环境相粒子是单分子，生长界面上仅出现具有一个分子高度的台阶，晶面生长的台阶过程由以下分立步骤构成：(1)分子在生长界面吸附层与环境相(气相)之间发生交换。(2)吸附分子在生长界面上朝台阶方向扩散，与台阶分子发生交换。(3)在台阶边缘的吸附分子向扭折方向扩散，与扭折分子发生交换。令 $x_s^2 = D_s \tau_s$，式中 D_s 是吸附分子的扩散系数，τ_s 是在生长界面上吸附分子再次蒸发进入气相前的平均寿命，有

$$x_s = a\exp\left(\frac{W_s - U_s}{2kT}\right) \tag{3-16}$$

式中，U_s 是在生长界面上两个相邻的平衡位置之间的活化能；a 为两个相邻的平衡位置之间的距离；W_s 是一个吸附分子从生长界面到气相的蒸发能。在光滑界面上，吸附分子的扩散起着重要的作用，即有 $x_s > a$，$W'_s > U_s$。x_s 是生长界面平衡结构的函数，吸附分子在不同结构的界面上有着不同的平均位移值。简单计算表明，当生长界面与面心立方晶体(111)面相对应时，$x_s \approx 4 \times 10^2 a$；与(100)面相对应时，$x_s \approx 3 \times 10^3 a$。

在一给定的台阶上，扭折之间的平均距离 x_0 可近似表示为

$$x_0 \approx \frac{1}{2} a \exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) \tag{3-17}$$

式中，ω 是形成一个扭折所需要的能量，是 W'_s 的一个小分量；a 是在台阶方向上吸附分子之间的距离。当生长界面与面心立方晶体(111)面相对应时，设密堆积台阶最近邻相互作用能为 ϕ，此时，ω 等于从直台阶中一个位置移动一个分子到与此台阶相逆的一个吸附位置所需能量(2ϕ)的1/4，即 $\omega = 1/2\phi$，此时，$x_0 \approx 4a$。由此可知，即使气相过饱和，生长界面上台阶的扭折浓度也几乎不会改变。因此，台阶推进速度问题可简化为经典的表面扩散问题。一个十分重要的比例关系是 x_s 与 x_0 的比值。对于面心立方晶体，$x_s \gg x_0$，此时可以把台阶视作一连续的扭折。由此可得到一个重要的推论：台阶推进的速率与其结晶学取向是没有关系的。

生长界面上的流体方程可表示为

$$j_s = -D_s \operatorname{grad} n_s = D_s n_{s0} \operatorname{grad} \Psi, \quad \Psi = \sigma - \sigma_s \tag{3-18}$$

式中，grad 为梯度算符；σ 是气相的过饱和度；σ_s 是在生长界面上吸附分子的过饱和度。其中，$\sigma = \alpha - 1$，$\alpha = P/P_0$，P 是气相的真实压强，P_0 是气相的饱和压强；$\sigma_s = \alpha_s - 1$，$\alpha_s = n_s/n_{s0}$，n_s 是在生长界面上吸附分子的真实浓度，n_{s0} 是在生长界面上吸附分子的平衡浓度。从气相到生长界面的分子流 j_v 可表示为

$$j_v = (\alpha - \alpha_s) \frac{n_{s0}}{\tau_s} = \frac{n_{s0} \Psi}{\tau_s} \tag{3-19}$$

在绝大多数情况下，$x_s \gg x_0$，此时，每一个从气相被吸附到生长界面且接近台阶位置的分子，在再次蒸发到气相前抵达台阶中扭折的概率是很高的。因此，在台阶附近，吸附分子的浓度由它在扭折蒸发和在扭折凝聚来控制。如果在扭折和生长界面上吸附分子层之间的交换足够快，在接近台阶的位置，吸附分子的浓度将与其平衡浓度一致，与气相的过饱和度没有关系，

故有 $\sigma_s = 0$，而在远离台阶处，$\sigma_s = \sigma$，此时，$\Psi = \sigma - \sigma_s$ 可表示为

$$\Psi = \sigma \exp(\mp \frac{y}{x_s}) \tag{3-20}$$

式中，y 是台阶之间的距离，当 $y>0$ 时，使用负号，当 $y<0$，使用正号。应用式(3-20)，设 $y=0$，从式(3-19)就可得到进入台阶的分子流 j_v，它的单位是 $cm^{-1} \cdot s^{-1}$。当台阶推进速率 $v_\infty = j_v / n_0$ 时，此处 n_0 是平衡时在生长界面上吸附分子的浓度，$1/n_0$ 是每个分子位置的面积，有

$$v_\infty = 2\sigma x_s \nu \exp(-\frac{W}{kT}) \tag{3-21}$$

式中，$W = W_s + W'_s$，其中 W'_s 是一个吸附分子从扭折到生长界面的蒸发能，W 是一个吸附分子从扭折再次蒸发进入气相所需要的能量；因子 2 是考虑到来自 $y>0$ 和 $y<0$ 贡献而加上的。从式(3-21)可知，生长界面上台阶的推进归因于从气相到一宽度为 x_s 的带并在台阶两个面凝聚的分子。式(3-21)表示了在给定方向上台阶推进速率的最大值，如果 D_s 和 x_s 与台阶推进的方向无关，那么台阶推进速率也与它的结晶学取向没有关系。如果在扭折和生长界面吸附分子层之间的交换不是足够快，在扭折附近不能维持 $\sigma_s = 0$，则式(3-21)应乘上因子 β，$\beta = (1 + x_s \tau / a \tau_s)^{-1} < 1$，$\tau$ 是在台阶附近重新建立平衡所需要的弛豫时间。此时，紧邻台阶区域的吸附分子过饱和度为 $\sigma_s(0) = (1-\beta)\sigma$。当 $x_s \gg x_0$ 时，v_∞ 与台阶的结晶学曲线没有关系，当 $x_s \gg x_0$ 的条件不能满足时，紧邻台阶区域的吸附分子过饱和度将不再是一个常数，而是 x_0 的函数，此时需要考虑台阶边缘吸附分子扩散的影响。如果通过台阶边缘的分子流的贡献不能被忽略，即使 $x_s \gg x_0$，紧邻台阶区域的吸附分子过饱和度也是一个常数。当通过台阶边缘的分子流的贡献可以被忽略时，经处理，可得到台阶推进速率的表达式：

$$v_\infty = \left[2\sigma\beta x_s \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)\right] \pi \frac{x_s}{x_0} \ln\left(\frac{2x_0}{\gamma a}\right) = c_0 \beta \left[2\sigma x_s \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)\right] \tag{3-22}$$

式中，γ 是 Euler 常数，它的值为 1.78；因子 $c_0 = \pi(x_s / x_0)\ln(2x_0/\gamma a) < 1$。对 c_0 进行计算是十分困难的，通常可通过假设台阶边缘存在扩散并忽略直接从生长界面到扭折的分子流来求得 c_0。

用无量纲因子 $(D_e n_{e0})/(D_s n_{s0} a)$ 来表示台阶边缘扩散的分子流与生

长界面上扩散的分子流的相对重要性，其中 D_e 和 n_{e0} 分别是台阶边缘吸附分子的扩散系数和平衡浓度，n_{s0} 是生长界面吸附分子的平衡浓度。这个因子等于 $(x_e/a)^2$，其中 x_e 是在台阶边缘吸附分子之间的平均距离。定义一个处在台阶边缘的吸附分子的平均寿命为 τ_e，其表达式为

$$\tau_e = \frac{n_{e0}a}{D_s n_{s0}} = \left(\frac{1}{\nu}\right)\exp\left[\frac{(W'_e + U_s)}{kT}\right] \tag{3-23}$$

则有

$$x_e^2 = \frac{D_e n_{e0}}{D_s n_{s0}} \approx a^2 \exp\left[\frac{(W'_e + U_s - U_e)}{kT}\right] \tag{3-24}$$

式中，W'_e 是一个处在台阶边缘的吸附分子运动到生长界面所需要的能量；U_e 是一个吸附分子在台阶边缘扩散的活化能。由于 $D_s > D_e$，$n_{s0}a < n_{e0}$，如果 $x_e > a$，进入扭折的分子流都经过台阶边缘；如果 $x_e < a$，吸附分子直接从生长界面进入扭折凝聚；如果 $x_e \approx a$，台阶边缘并不全部地存在；如果 $x_e = 0$，则有 $W'_e = 0$，$U_e = U_s$。

完全忽略台阶边缘的扩散效应，也可得出 x_e-a 之间的关系。对于立方面心晶体(111)晶面，用 φ 表示最近邻吸附分子的相互作用能，有 $W'_e = 2\varphi$，$U_s \approx 0$，$U_e \approx 2\varphi$，因此 $x_e \approx a$，由此可以得出在 x_s/a 取一定值时因子 c_0 与 x_0/a 的关系，如图 3-6 所示。当 x_s/a 值分别取 10、10^2 和 10^3 时，随着 x_0/a 值从 1 增大至 10^4，因子 c_0 值从 1 迅速减小并趋于 0；如果 $x_0 \geqslant x_s$，c_0 在 1 邻近略有变化。归结起来，通过确定生长界面上吸附分子的平均位移 x_s 和扭折之间的平均距离 x_0 值，W. K. Burton、N. Cabrera 和 F. C. Frank 证明了在气相晶体生长中，台阶推进的速率与其结晶学取向实际上是没有关系的。

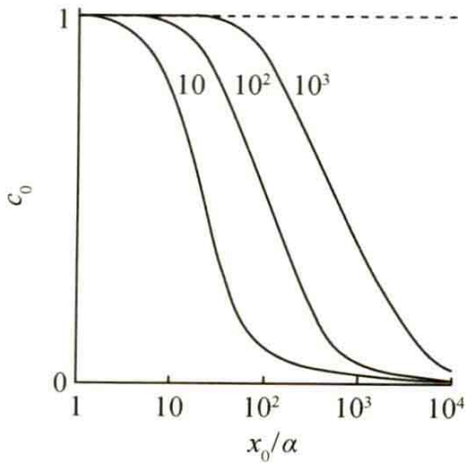


图 3-6　W. K. Burton、N. Cabrera 和 F. C. Frank 给出的生长界面吸附分子平均位移 x_s 与生长界面上平衡位置间的距离 a 的比值 x_s/a 为 10、10^2 和 10^3 时，因子 c_0 随台阶上扭折之间的平均距离 x_0 与 a 的比值 x_0/a 增大的变化曲线。台阶推进速率 v_∞ 与因子 c_0 成正比，$c_0 = \pi(x_s/x_0)\ln(2x_0/\gamma a) < 1$
引自：The Growth of Crystal, 1951, 243: 307

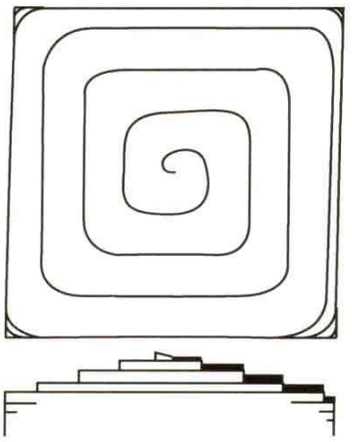


图3-7　单个螺旋位错引起的光滑界面生长示意图，由于台阶推进速率与其结晶学取向有关，最终在正方形生长界面上形成了一金字塔状锥体，锥体底部面积与生长界面相同

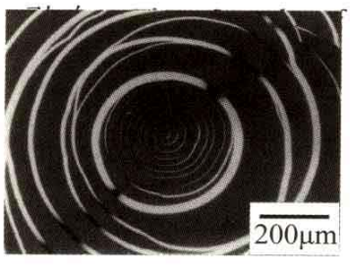


图3-8　采用原子力显微镜在PVT法生长的6H-SiC晶体(0001)面上观察到的由单个螺旋位错引起的螺旋生长线(中心区域)和由两个螺旋位错相交引起的螺旋生长线，在由此产生的梯形台阶上，还可观察到许多个与单个螺旋位错相对应的螺旋生长线

引自：Journal of Crystal Growth，1998，191：86

螺旋位错生长机制需要回答的第二个问题是：单个螺旋位错或多个螺旋位错形成的台阶是如何在光滑界面上推进的。W. K. Burton、N. Cabrera和F. C. Frank应用拓扑学方法，给出了螺旋生长台阶线轨迹完整的图景[viii]。

讨论由单个螺旋位错引起的光滑界面生长的问题。在过饱和条件下，螺旋位错引起的台阶自身将卷绕成螺旋状，产生连续的台阶线，新的台阶层在螺旋上增加，螺旋位错的方向始终保持与生长界面垂直。如果螺旋台阶的推进速率与其结晶学取向无关，在生长界面上将形成一个圆锥；如果螺旋台阶推进的速率与其结晶学取向有关，则将形成一个金字塔状锥体(图3-7)。在实际PVT法碳化硅晶体生长中，人们也曾观察到与晶面结晶学取向无关的环形螺旋生长线(图3-8)。如图所示，采用原子力显微镜，在PVT法生长的6H-SiC晶体(0001)面上，采用原子力显微镜，可以观察到由单个螺旋位错引起的并呈规则阿基米德(Archimedean)线状的螺旋生长线(中心区域)。在这个螺旋生长线的周围，可以观察到由两个螺旋位错相交引起的螺旋生长线。在由此产生的梯形台阶上，还可观察到与单个螺旋位错相对应的螺旋生长线。

讨论多个螺旋位错引起的光滑界面生长的问题。当生长界面上存在多个螺旋位错时，这些螺旋位错将发生相互作用，大致有如下四种情况：(1)光滑界面上存在一对符号相反的螺旋位错，当两者之间的距离小于临界值$2\rho_c$时(ρ_c是螺旋线的曲率半径)，它们不会引起界面生长；当两者之间的距离远大于这个临界值时，它们将产生连续的闭合环(图3-9)。(2)光滑界面上存在两对螺旋位错，如果它们的螺旋圈在相交处叠合，

在给定时间内经过任意一个远点的台阶数目相同，那么这两对螺旋位错就如同只有一对螺旋存在。(3)光滑界面上存在两对类似的符号相反的螺旋位错，把螺旋每秒钟转圈的数目 $\omega/2\pi$ 称为该螺旋的活度，当这两对螺旋位错的间隔大于一对螺旋位错内两个螺旋的间隔时，就具有与一对螺旋位错单独存在时相同的活度，除非这两对螺旋位错相距甚远，否则在宏观上与一对螺旋位错存在时没有区别。(4)生长界面上存在两组螺旋位错，当它们的螺旋圈是闭合环状并以相同的速率推进时，它们相交的轨迹是一根双曲线，在对称的情况下，这些螺旋位错中心的连线可用一根直线来进行平分。

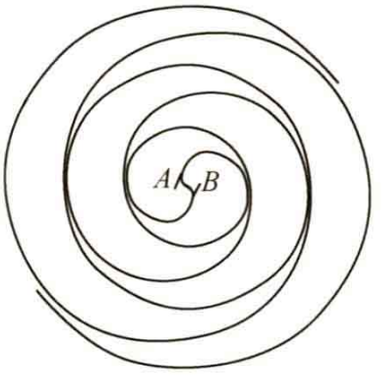


图3-9　一对左旋和右旋螺旋位错引起的光滑界面生长示意图，由于台阶推进速率与其结晶学取向有关，最终在正方形生长界面上形成了一金字塔状锥体，锥体底部面积与生长界面面积相同

引自：The Growth of Crystal，1951，243：311

在光滑界面上，如果存在两个简单螺旋位错，大致会出现以下几种情况：(1)如果这两个螺旋位错具有相反的符号，那么它们相交的轨迹将把所覆盖的区域分成两部分，每个部分生长所需的台阶分别由其中的一个螺旋位错供给。(2)如果这两个螺旋位错在它们中心连线的平分点相交，此时，因螺旋圈旋转速率改变而产生的影响将沿着台阶，从它们的交点向各自的中心传递。(3)如果这两个螺旋位错在接近于其中一个螺旋位错的中心处相交，前者螺旋圈的旋转速率将变大，使得螺旋圈内两者的旋转成为同步的，两个螺旋位错的相交轨迹也变成对称的。(4)如果这两个螺旋位错具有相像的符号并且是相互远离的，它们相交的轨迹也把覆盖的区域分为两部分，这两个螺旋位错有自我建立起对称状态的倾向，它们的相交线不再是直线，而是S状曲线，当中心距离 l 大于 $2\pi\rho_c$ 时(图

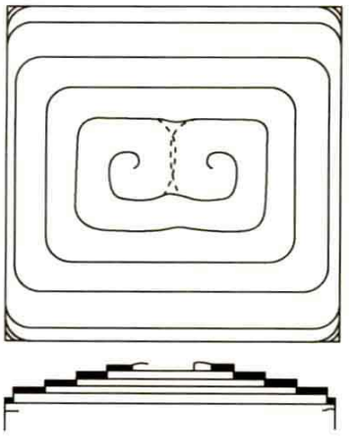


图3-10　在光滑界面上，一对具有相像符号螺旋位错引起的螺旋生长线相交轨迹的拓扑分析图。这两个螺旋位错中心的距离 $l>2\pi\rho_c$

引自：The Growth of Crystal，1951，243：314

3-10)，两者相交的轨迹与中心线的夹角为 $\arctan(l/4\rho_c)$，在渐近线上趋于无穷大，与中心线的夹角为 $\arccos(2\pi\rho_c/l)$，这对螺旋位错的活度与单个螺旋位错是没有区别的。(5)如果这两个螺旋位错具有相像的符号且相互的间距较小，当间隔小于 $2\pi\rho_c$ 时(图 3-11)，两者除了在接近原点处之外不会再有相交点。相交的轨迹是从一个螺旋位错中心到另一个螺旋位错中心的 S 状曲线，不再把覆盖区域分成两个部分，两根螺旋线将覆盖全部区域。在 $l \ll \rho_c$ 的极端情况下，实际得到的是完整的有着 $\pm r$ 分支的阿基米德螺旋，这个阿基米德螺旋仍由一对螺旋构成，每旋转半圈相交并互换中心；如果 $l \ll \rho_c$，螺旋中心的偏移几乎不对螺旋的旋转产生影响，使得这对螺旋位错的活度是单个螺旋位错活度的 2 倍。

讨论光滑界面上存在一组具有相同符号的螺旋位错的情况。如果每个螺旋位错与它最近邻的螺旋位错的间隔小于 $2\pi\rho_c$，将产生有 s 个分支的螺旋体系。假设这些螺旋位错的中心处在一根直线上排列(这是最有可能的)，该直线的长度为 L，则每个分支需要 $2(L+2\pi\rho_c)/v_\infty$ 量级的时间才能完成围绕这组螺旋位错的旋转，这组螺旋位错的活度是单个螺旋位错活度的 $s/(1+L/2\pi\rho_c)$ 倍(图 3-12)，当 L 与 ρ_c 相比较小时，这组螺旋位错的活度是单个螺旋位错的 s 倍；当 L 较大时，螺旋位错的平均距离是 $l=L/s$，这组螺旋位错的活度是单个螺旋位错的 $2\pi\rho_c/l$ 倍。如果这些螺旋位错的中心不在一条直线上，它们仍然促进晶体生长，但在光滑界面上形成的不是一个锥体，而是一个坑。

螺旋位错生长机制需要回答的第三个问题是：*光滑界面的生长速率与过饱和度有怎样的关系*。这是光滑界面上晶体生长的微观机制与宏观可测量之间关系的表述，也是螺旋位错生长机制最终能够得到实验验证的落脚点。

讨论生长界面上存在单个螺旋位错的情况。随着过饱和度的增加，起源于单个螺旋位错的台阶将迅速收缩成一个螺旋，它的中心位于螺旋位错处，直至其中心的曲率达到一个临界值 $1/\rho_c$，整个螺旋以固定的形状平稳地旋转。螺旋中曲率半径为 ρ 部分的法向推进速率可由下式表示：

$$v(\rho)=v_\infty\left(1-\frac{\rho_c}{\rho}\right) \tag{3-25}$$

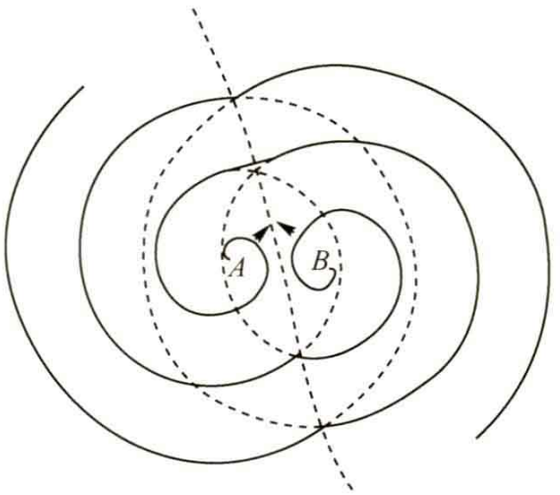


图 3-11　在光滑界面上，一对具有相像符号螺旋位错引起的螺旋生长线相交轨迹的拓扑分析图。这两个螺旋位错中心的距离 $l<2\pi\rho_c$

引自：The Growth of Crystal，1951，243：315

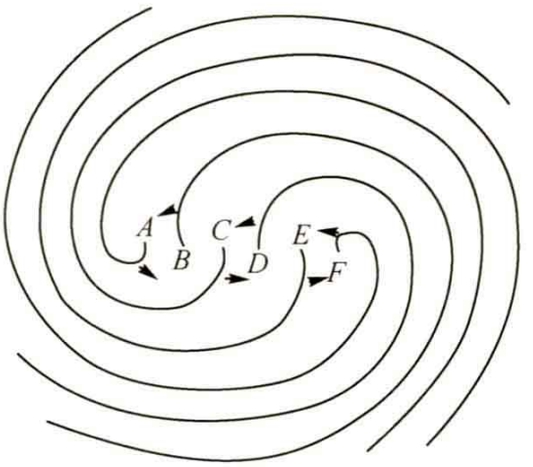


图 3-12　在光滑界面上，一组具有相同符号的螺旋位错引起的螺旋生长线的拓扑分析图。各螺旋位错的中心在一根直线上排列，每个螺旋位错与它最近邻的螺旋位错的间隔小于 $2\pi\rho_c$

引自：The Growth of Crystal，1951，243：315

在极坐标中，螺旋可以 $\theta(r)$ 表示，极径为 r 处的曲率半径为

$$\rho = \frac{1 + r^2\,\theta'(r)^2}{2\theta'(r) + r^2\,\theta'(r)^3 + r\theta''(r)} \tag{3-26}$$

式中，$\theta'(r)$ 和 $\theta''(r)$ 分别是 $\theta(r)$ 的一阶导数和二阶导数。当螺旋旋转的角速度为 ω 时，极径为 r 处的法向速率为

$$v(r) = \omega r\left[1 + r^2\,\theta'(r)^2\right]^{-1} \tag{3-27}$$

作近似处理，有

$$\theta(r) = \frac{3^{\frac{1}{2}}}{2(1 + 3^{\frac{1}{2}})}\left[\frac{r}{\rho_c} + \ln\left(1 + \frac{r}{3^{1/2}\rho_c}\right)\right] \tag{3-28}$$

$$\omega = \frac{3^{\frac{1}{2}}v_\infty}{2\rho_c(1 + 3^{\frac{1}{2}})} = 0.63\,\frac{v_\infty}{2\rho_c} \tag{3-29}$$

螺旋每秒钟转圈的数目 $\omega/2\pi$ 被定义为该螺旋的活度，则锥体垂直生长的速率 R（即光滑界面的生长速率）为

$$R = \frac{\omega a}{2\pi} = \frac{n_0 \Omega v_\infty}{4\pi \rho_c} \tag{3-30}$$

式中，$a = n_0\Omega$ 是一个台阶的高度，其中 n_0 是在生长界面上每平方厘米区域拥有的可吸附分子位置的数目；Ω 是吸附分子的体积。当 r 值较大时，相邻两根螺旋线之间的距离 y_0 为

$$y_0 = \frac{2\pi}{\theta'(r)} = 4\pi\rho_c \tag{3-31}$$

式(3-30)给出了气相生长中光滑界面以一个螺旋位错生长时的生长速率，式中的 v_∞ 是远离螺旋位错中心处的台阶推进速率，它可表示为

$$v_\infty = 2\sigma x_s \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \tanh\left(\frac{y_0}{2x_s}\right) \beta c_0(x_0, y_0) \tag{3-32}$$

将式(3-31)代入式(3-32)后，再代入式(3-30)，有

$$R = \beta\Omega n_0 \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left(\frac{\sigma^2}{\sigma_1}\right) \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \tag{3-33}$$

式中，σ_1 是过饱和度的临界值，$\sigma_1 = (2\pi\rho_c / x_s)\sigma = 2\pi\gamma a / kTx_s$。如果吸附分子在光滑界面上的平均位移 x_s 大于连续螺旋线之间的距离，在低过饱和度（$\sigma \ll \sigma_1$）的情况下，可得到光滑界面生长速率 R 与气相过饱和度 σ 之间的抛物线关系：

$$R = \beta\Omega n_0 \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tag{3-34}$$

在高过饱和度（$\sigma \gg \sigma_1$）的情况下，则可得到光滑界面生长速率 R 与气相过饱和度 σ 之间的线性关系：

$$R = \beta\Omega n_0 \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \sigma \tag{3-35}$$

当 $\gamma/kT \approx 4$，$x_s \approx 4 \times 10^2$，有 $\sigma_1 \approx 10^{-1}$。如果 $x_s \gg x_0$ 的条件不能满足，式(3-33)应乘上因子 $c_0(\sigma/\sigma_1, b)$：

$$c_0\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}, b\right) = \left[1 + 2b\left(A + B\frac{\sigma}{\sigma_1}\right) \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)\right]^{-1} \tag{3-36}$$

式中，$b = x_0/2\pi x_s$，$A = \ln[4b x_s / a(1 + (1 + b^2)^{1/2})]$，$B = \arctan b$。在低过饱和度情况下，因子 R/R_1 应乘上 $c_0(0, b) = (1 + 2bA)^{-1}$，其中 R_1 为体系过饱和度达到临界值 σ_1 时光滑界面的生长速率；在高过饱和度情况下，R/R_1 应乘上 $c_0(\infty, b) = (1 + 2Bb)^{-1}$（图 3-13）。

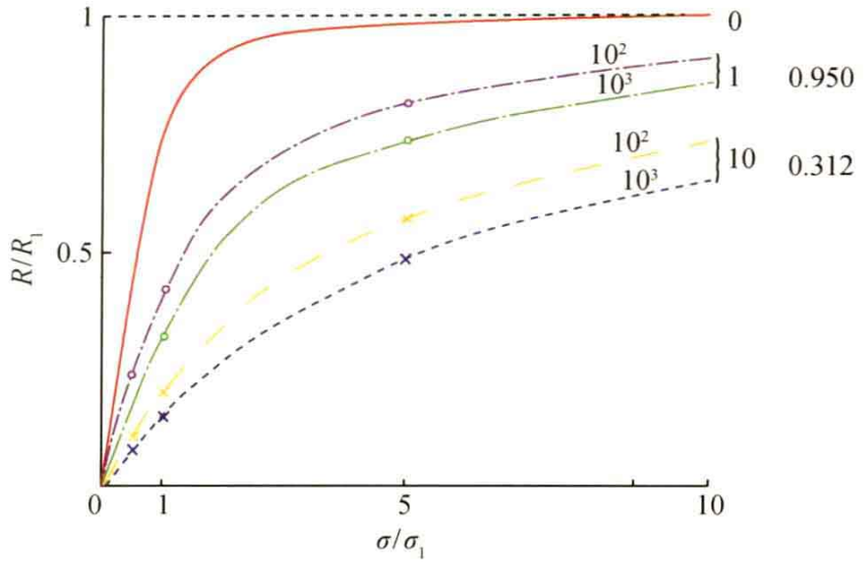


图 3-13　光滑界面上由单个螺旋位错引起生长时，因子 R/R_1 随 σ/σ_1 的变化曲线。二者函数关系：$R/R_1=(\sigma/\sigma_1)\tanh(\sigma/\sigma_1)$，式中，$R$ 为光滑界面的生长速率，R_1 体系为过饱和度达到临界值 σ_1 时光滑界面的生长速率，图中的曲线标出了相应的 x_s/a 值

引自：The Growth of Crystal，1951，243：318

考虑光滑界面上由一组螺旋位错引起的生长。当界面上存在一组平衡位错，其中左螺旋位错的数目与右螺旋位错的数目相等，此时，必然存在另一个过饱和度临界值 $\sigma_2=2\gamma a/kTl$，当气相过饱和度 σ 低于 σ_2 时，此光滑界面不会发生生长。当界面上存在一组非平衡螺旋位错时，此光滑界面的生长速率 R 可表示为

$$R=\frac{\Omega n_0\varepsilon(\sigma)\nu_\infty}{4\pi\rho_c} \tag{3-37}$$

代入式(3-32)给出的 ν_∞ 表达式，并应用式(3-18)将两根螺旋线之间的距离 y_0 用气相过饱和度 σ 及其临界值值 σ_1 表示，式(3-37)就成为

$$R=\beta\Omega n_0\nu\exp\left(-\frac{W}{kT}\right)\varepsilon(\sigma)\left(\frac{\sigma^2}{\sigma_1}\right)\tanh\left[\frac{\sigma_1}{\varepsilon(\sigma)\sigma}\right] \tag{3-38}$$

式(3-38)表示的 R 与 σ 的关系不可能超出线性规律。对于一组非平衡的螺旋位错，R 值不可能小于从式(3-33)得出的光滑界面的生长速率；对于一组平衡的螺旋位错，当气相过饱和度低于临界值 σ_2 时，R 将趋于零。

PVT 法碳化硅晶体生长过程中生长界面上螺旋位错的起源与运动。将螺旋位错生长机制应用到 PVT 法碳化硅晶体生长之中，需要回答这样

一个问题：在与碳化硅晶体(0001)面平行的生长界面上，螺旋位错究竟在何处产生。在 PVT 法碳化硅晶体生长体系中，晶体生长首先是在籽晶的生长面上发生的。一般地，籽晶生长面与碳化硅晶体的(0001)面或(000-1)面平行，除此之外，系统中不存在与碳化硅晶体其他晶面族平行的生长界面。在晶体生长的过程中，生长界面始终与籽晶生长面保持平行。在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，存在着一类备受关注的缺陷，它就是微管道(micropipe)。迄今为止，人们普遍认为微管道与生长界面上的螺旋位错有着密切的联系，即微管道是螺旋位错的重要起源，微管道本身就是中空的螺旋位错。但也有一些研究结果表明，生长界面上的螺旋位错与堆垛层错、刃位错等缺陷有着密切的关系[ix]。在第 4 章中，我们将对碳化硅晶体中包括微管道在内的各类结晶学缺陷进行更仔细的讨论。图 3-14 给出了采用高分辨率透射电子显微技术在 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体(11-20)面上观察到的一个微管道。从图可以看到，随着生长界面沿着晶体 z 轴方向向环境相的推移，这个微管道分裂成了一个直径更小的微管道和一个$|\vec{B}|$与 6H-SiC 晶胞参数 c 相等的螺旋位错。我们把这样的螺旋位错称为基本螺旋位错。分裂前微管道的半径约为 6.02nm；分裂而成的微管道的半径约为 3.05nm。图 3-15 是分裂而成的微管道沿着晶体 z 轴方向延伸的高分辨率透射电子显微镜照片。该微管道$|\vec{B}|$小于 6H-SiC 多型晶体中微管道可稳定存在的$|\vec{B}_0|$，使得它在邻近晶体生长面的地方终结。图 3-14和图 3-15 是 PVT 法碳化硅晶体生长中，生长界面上的螺旋位错起源于微管道的一个重要证据。

一些研究者在所发表的研究文章中，给出了从热力学出发导出的微管道半径与其 Burgers 矢量 $\vec{B}$ 关系的表达式。例如，J. Heindl 等认为，把微管道视为空核螺旋位错的模型(model of a hollow core dislocation)是描述碳化硅晶体中微管道生成与运动的重要基础[x]。在微管道的形成过程中，在它周围区域产生的张力 E_{dis} 和微管道内表面产生的能量 $E_{\mathrm{s}}^{\mathrm{mp}}$ 必然要取最小值，因此，螺旋位错的 Burgers 矢量 $\vec{B}$ 和空核半径 r_0 之间存在以下关系：

$$\frac{\mathrm{d}(E_{\mathrm{dis}}+E_{\mathrm{s}}^{\mathrm{mp}})}{\mathrm{d}r_0}=0 \tag{3-39}$$

$$E_{\mathrm{dis}}=\frac{\mu|\vec{B}|^2}{4\pi}\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \tag{3-40}$$

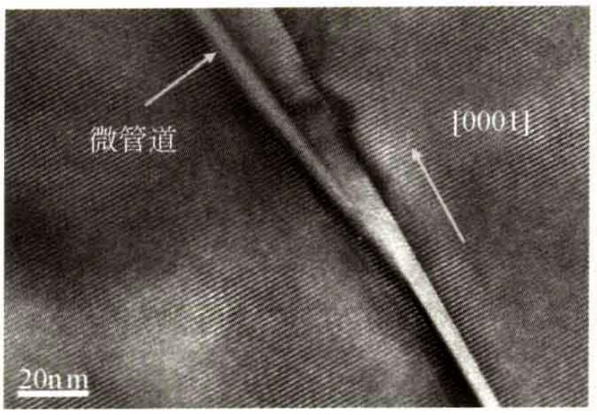


图3-14　采用高分辨率透射电子显微技术在PVT法生长的6H-SiC晶体(11–20)面[与生长面(0001)面垂直的纵切面]上观察到的一个微管道。随着生长界面沿晶体 z 轴方向向环境相的推移，这个微管道分裂成一个直径更小的微管道和一个 $|\vec{B}|$ 与6H-SiC晶胞参数 c 相等的螺旋位错。分裂前微管道半径约为6.02nm，分裂而成的微管道半径约为3.05nm

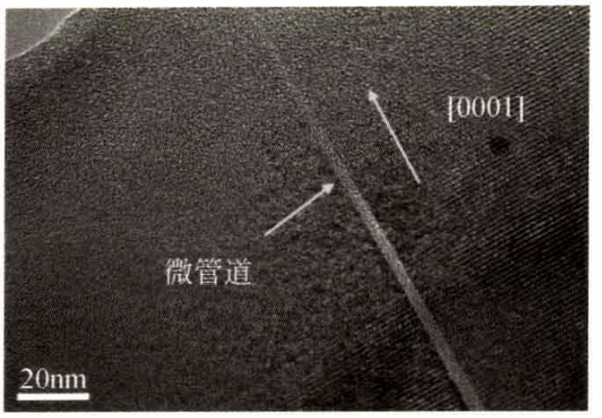


图3-15　在与图3-14所示的同一样品中，分裂而成的微管道沿着晶体 z 轴方向延伸的高分辨率透射电子显微镜照片。由于该微管道的 $|\vec{B}_0|$ 小于6H-SiC多型晶体中微管道可以稳定存在的 $|\vec{B}_0|$，使得它在邻近晶体生长面的地方终结

$$E_s^{mp} = 2\pi r_0 \gamma \tag{3-41}$$

式中，μ 是碳化硅晶体的切变模量(shear module)[xi]；γ 是微管道单位内径长度的表面能。在碳化硅晶体中，一个热力学稳定的微管道的空核半径 r_0 应当满足以下关系式：

$$r_0 = \frac{\mu |\vec{B}|^2}{8\pi^2 \gamma} \tag{3-42}$$

上式即为微管道空核半径与相应的螺旋位错Burgers矢量 $\vec{B}$ 关系的表达式。可知，r_0 正比于 $|\vec{B}|^2$，即微管道的空核形态是由其所含有的螺旋位错来稳定的，微管道能够在碳化硅晶体中稳定存在并能与生长界面一起延长，是由于在其周围区域形成了位错线需要克服的高能垒。产生微管道的螺旋位错Burgers矢量绝对值 $|\vec{B}|$ 的最小值可以是碳化硅晶体晶胞参数 c 值的2倍，也可以是 c 值的4倍。由1.7节可知，6H-SiC晶胞参数 c 值为15.11976Å，$2c$ 值约为3nm，$4c$ 值约为6nm。图3-14所示的微管道半径分裂前后分别为6.02nm和3.05nm，这与J. Heindl等的推导结果是一

致的。

又如，D. I. Cherednichenko 等导出了微管道半径与碳化硅晶体宏观力学特性参数的关系[xii]。在碳化硅晶体中，如果某个螺旋位错的吉布斯自由能 $G \leqslant 0$，在其中心将自然地形成空核。螺旋位错的吉布斯自由能 G 与空核半径 r 有如下关系：

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}r} = 2\pi\gamma\left(\frac{r}{r_c} - \frac{U(r)r}{\gamma} + 1\right) \tag{3-43}$$

式中，r_c 是在非应力面上成核点的临界半径，$r_c = \Omega\gamma/\Delta\mu$；$\Delta\mu$ 是气相中一个气相组分 Si_mC_n 粒子向结晶相（晶体）迁移过程的势能差；Ω 是碳化硅晶体中单个粒子的体积，$\Omega = M/N_A\rho$；M 是气相组分 Si_mC_n 的摩尔质量；ρ 是碳化硅晶体的密度；N_A 是 Avogadro 常量；γ 是生长界面的比表面自由能，$\gamma \approx 10^{-16}Y/4a_0$；$Y$ 是碳化硅晶体的杨氏模量；a_0 是平衡时晶格常数，$a_0 \approx (\Omega)^{\frac{1}{3}}$；$U(r)$ 是螺旋位错核的比应变能，$U(r) = (1/2\pi r)[\mathrm{d}E(r)/\mathrm{d}r]$。为了确定 $U(r)$，把单个螺旋位错的线性能量密度近似表示为

$$E(r) = \left(\frac{\mu|\vec{B}|^2}{8\pi}\right)\ln\left[1 + \frac{r^2}{r_h^2}\right] \tag{3-44}$$

式中，$r_h = (\mu|\vec{B}|^2/8\pi^2 U_0)^{\frac{1}{2}}$，它表明了晶体中塑性形变的作用和螺旋位错中心的单一性；μ 是碳化硅晶体的切变模量；U_0 是螺旋位错中心的比应变能。一般地，U_0 小于材料的熔融潜热 ΔH_M，即有 $U_0 \leqslant \Delta H_M$。碳化硅晶体没有熔融相，因此，碳化硅晶体的 U_0 没有确定值，但可近似为

$$U_0(\mathrm{SiC}) \approx 1.5\Delta H_M(\mathrm{Si}) = 80\mathrm{kJ/mol} \tag{3-45}$$

对于完美的晶格结构，U_0 可表示为

$$U_0 = P_M\Lambda n \tag{3-46}$$

式中，P_M 是碳化硅晶体中与粒子间化学键相联系的最大压强，即所谓的分子压强（molecule pressure）；Λ 是由导致碳化硅晶体中 Si—C 化学键断裂的活化能决定的晶格体积；n 是碳化硅晶体的粒子浓度，即单位体积含有的硅原子和碳原子数。碳化硅晶体晶格中分子压强可通过对格位粒子（硅原子和碳原子）相互作用的类弹性力 ΔF 作级数展开而求得。作二级泰勒级数展开，有

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 = -\beta_0\xi + g_0\xi^2 \tag{3-47}$$

式中，β_0 是碳化硅晶体的弹性常数；g_0 是碳化硅晶体中粒子振动的非谐振常数；ξ 是碳化硅晶体中粒子位移的幅度；$\Delta F_1 = -\beta_0\xi$ 表示碳化硅晶体中，

因粒子从平衡位置位移而产生的与粒子间化学键有关的相互作用力。碳化硅晶体表面的粒子密度等于 $1/a_0^2$，因此，由 ΔF_1 产生的分子压强为

$$P_M = \frac{\xi \beta_0}{a_0^2} \tag{3-48}$$

式中，β_0/a_0即是碳化硅晶体的杨氏模量 Y；ξ/a_0表示晶体中相应的晶格畸变。晶格中的粒子先于晶格塑性形变而偏离平衡位置的最大值由式 $\Delta a=\beta_0/2\,g_0$确定。这样，$P_M=(\beta_0/2\,g_0)(Y/a_0)$。$\Delta F_2=g_0\xi^2$表示碳化硅晶体中由于粒子热振动的不对称性而产生的附加作用力，通过确定 ΔF_2的平均值 $\Delta \overline{F}_2=g_0\,\overline{\xi^2}$，可得出由这种附加作用力产生的碳化硅晶体的表面压强P_f为

$$P_f = \left(\frac{g_0}{a_0^2}\right)\overline{\xi}^2 \tag{3-49}$$

P_f 可被称为声子压强(phonon pressure)。另外，在碳化硅晶体中，粒子平均势能 $\Delta \overline{U}$正比于结晶相温度，即 $\Delta \overline{U}=\beta_0\,\overline{\xi}^2=kT/2$。将 $\Delta \overline{U}$与式 (3-49) 表示的 P_f 结合起来，有

$$P_f = \frac{g_0 kT}{2\,\beta_0\,a_0^2} \tag{3-50}$$

引入 Gruneisen 系数 η，它可表示为 $\eta=(V/2\beta)\mathrm{d}\beta/\mathrm{d}V$，式中，$\beta$ 是碳化硅晶体中一个粒子处在位移位置时的力参数，$\beta=\beta_0-g_0\Delta a$；$\mathrm{d}V/V$ 是碳化硅晶体的相对体积畸变。令 $\mathrm{d}V/V=3\mathrm{d}a/a$，$\beta=\beta(a)$，则有

$$\eta = \frac{a_0\,g_0}{6\beta} \approx \frac{a_0\,g_0}{6\,\beta_0} \tag{3-51}$$

从而可得到在碳化硅晶体中粒子位移的最大值 Δa：

$$\Delta a \approx \frac{a_0}{12\eta} \tag{3-52}$$

分子压强 P_M为

$$P_M = \frac{Y}{6\eta} \tag{3-53}$$

声子压强 P_f为

$$P_f = 3\eta kTn \tag{3-54}$$

当 $\Lambda \approx (a_0+\Delta a)^3$ 时，螺旋位错最大畸变点的比能量为

$$U_0 = P_M\left(1+\frac{1}{12\eta}\right)^3 \tag{3-55}$$

由此，碳化硅晶体中螺旋位错的比应变能 U_0就可用晶体的宏观力学特性

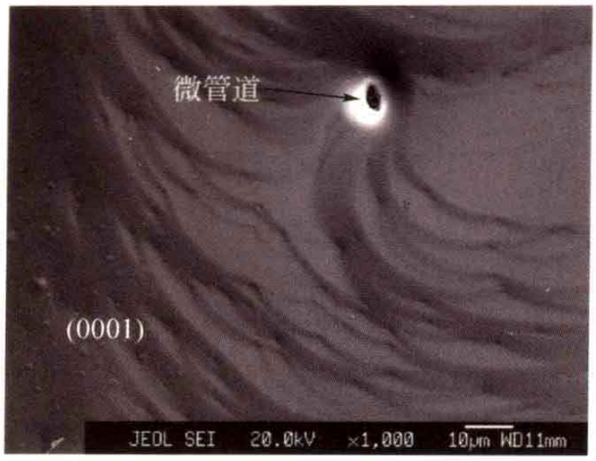


图3-16　在PVT法生长的6H-SiC晶体(0001)面上露头的微管道的扫描电子显微镜照片。此微管道的直径约为5μm

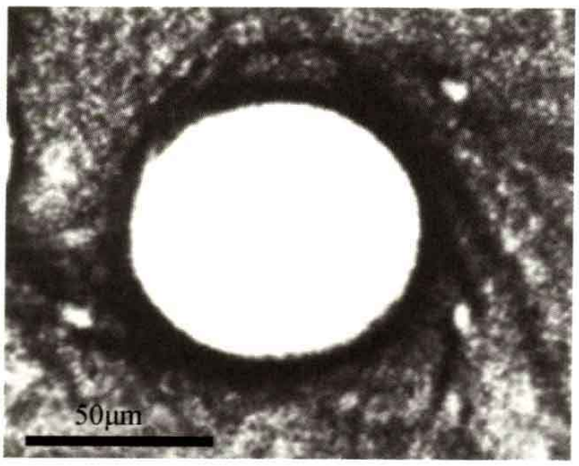


图3-17　在PVT法生长的6H-SiC晶体(0001)面上观察到的微管道的同步辐射白光反射X射线衍射形貌像。图中白色区域的直径不一定是微管道的直径，原子力显微镜检测表明，此微管道的直径为4μm

引自：Applied Physics Letters，1999，74：353

参数来表示。D. I. Cherednichenko 等代入了碳化硅晶体的相关数值：$\rho = 3.2\times10^{3}$ kg/m^3，$Y = 4.4\times10^{11}$ Pa，$\eta = 2$，$M=41$，得到 $P_M \approx 3.7\times10^{10}$ Pa，$U_0 \approx 531.4$kJ/mol。此处得到的 U_0 值与碳化硅晶体的蒸发能十分接近。

考虑6H-SiC晶体中微管道的热稳定性。该微管道的比应变能为 U_0，取螺旋位错的 Burgers 矢量绝对值 $|\vec{B}_0| = 15.2\times10^{-10}$m，$|\vec{B}| = n|\vec{B}_0|$，$n \geqslant 4$，得到晶体的比表面自由能 $\gamma \approx 3.98$J/m^2，切变模量 $\mu = 1.9\times10^{11}$ Pa。设气相的饱和比 $\alpha_0 \approx 1.1$，得到 $|\vec{B}_0| = 15.2$Å 的螺旋位错不具有空心核；$|\vec{B}| = 9|\vec{B}_0|$ 的螺旋位错则具有空心核，其平衡半径约为4nm。D. I. Cherednichenko 等认为，最初存在于籽晶中的 $|\vec{B}_0| = 15.2$Å 的螺旋位错，在生长过程中仅以单个螺旋位错的形式繁衍进入晶体；$|\vec{B}|$ 数倍于 $|\vec{B}_0|$ 的超级螺旋位错(super screw dislocation，SSD)能够产生空心核。在实际PVT法生长的碳化硅晶体中观察到微管道半径，一般都在微米量级(图3-16和图3-17)，但从计算得到热力学稳定的空核螺旋位错的平衡半径在纳米量级，因此，这些空核螺旋位错又是晶体中微管道的初始形式。

进一步讨论在碳化硅晶体中一个微管道分裂成一个微管道和一个基本螺旋位错的问题。微管道的分裂必须满足两个条件。一个是 Burgers 矢

量的分解条件，以 $\vec{B}_1$ 表示分裂前微管道的 Burgers 矢量，$\vec{B}_2$ 和 $\vec{B}_3$ 分别表示分裂而成的微管道和基本螺旋位错的 Burgers 矢量，它们应满足以下关系式：

$$|\vec{B}_1|^2 > |\vec{B}_2|^2 + |\vec{B}_3|^2 \tag{3-56}$$

另一个是分解的能量条件，即总的能量因微管道的分裂而降低。设分裂前微管道的半径为 r_1，分裂而成的微管道半径为 r_2，由式(3-40)和式(3-41)，分裂前微管道的总能量 E_0 由因该微管道的形成而在其周围区域产生的张力 E_{dis}^1 和该微管道内表面产生的能量 $E_{\text{g}}^{\text{mp-1}}$ 构成：

$$E_0 = E_{\text{dis}}^1 + E_{\text{g}}^{\text{mp-1}} = \frac{\mu |\vec{B}_1|^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R_1}{r_1}\right) + 2\pi r_1 \gamma \tag{3-57}$$

式中，R_1 是与该微管道相关的螺旋位错的镜像半径，如果是单个螺旋位错，R_1 一般取 1μm；如果是一个螺旋位错组，R_1 值取这些螺旋位错间距的 1/2。分裂而成的一个微管道和一个基本螺旋位错的总能量 E 为

$$E = E_2 + E_3 = E_{\text{dis}}^2 + E_{\text{s}}^{\text{mp-2}} + E_{\text{dis}}^3 = \frac{\mu |\vec{B}_2|^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R_2}{r_2}\right) + 2\pi r_2 \gamma + \frac{\mu |\vec{B}_3|^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R_3}{r_3}\right) \tag{3-58}$$

式中，E_2 是分裂而成的一个微管道的能量；E_3 是分裂而成的一个基本螺旋位错的能量。设分裂成的基本螺旋位错是一个完美的螺旋位错，有 $R_3/r_3 = e$，式中 e 为自然对数的底。取碳化硅晶体的剪切模量 μ 为（200 ± 20）GPa，$\gamma \approx 4.0 \text{J/m}^2$，$|\vec{B}_2|$ 取 $4\pi\gamma/\mu \approx 2.512\text{nm}$，对于 6H-SiC 晶体，$|\vec{B}_3|$ 为 1.5118nm。设分裂而成的微管道与基本螺旋位错之间的距离较大，彼此间不存在相互作用，R_2 取 1μm，应用式(3-42)，可求得平衡时分裂而成的微管道的半径 r_2 约为 3.996nm；应用式(3-58)，可求得分裂而成的一个微管道和一个螺旋位错的总能量 E 约为 691.4215×10^{-9} J/m。设在分裂过程中没有能量损失，即有 $E = E_0$，求解式(3-42)和式(3-57)组成的联立方程组：

$$\begin{cases} r_1 = \dfrac{\mu |\vec{B}_1|^2}{8\pi^2\gamma} \\ E_0 = \dfrac{\mu |\vec{B}_1|^2}{4\pi} \ln\left(\dfrac{R_1}{r_1}\right) + 2\pi r_1 \gamma \end{cases} \tag{3-59}$$

得到：$r_1 = 4.26\text{nm}$，$|\vec{B}_1| \approx 2.5937\text{nm}$。由此可知，从能量角度看，当微

管道的半径大于4.26nm时，它才可能发生分裂。分裂前微管道的Burgers矢量绝对值 $|\vec{B}_1|$ 必须满足以下条件：$|\vec{B}_1| > \sqrt{|\vec{B}_2|^2 + |\vec{B}_3|^3} \approx 2.932\text{nm}$。从式(3-42)可求得平衡时分裂前的微管道半径 r_1 为5.44nm。综合微管道分裂的Burgers矢量条件和能量条件可知，只有当微管道的半径大于5.44nm时，它才会发生分裂。这个结论与图3-14所示的在PVT法生长的6H-SiC晶片中一个微管道发生分裂的检测结果是吻合的。在图3-14中，分裂前的微管道半径约为6.02nm，大于其最小半径计算值5.44nm；分裂而成的微管道半径约为3.05nm，略低于其半径计算值3.996nm。将检测得到的微管道半径值及所取的 μ 和 γ 值代入式(3-42)，得到 $|\vec{B}_1|$ 为3.082nm，$|\vec{B}_2|$ 为2.194nm。当Burgers矢量绝对值 $|\vec{B}|$ 大于2.5nm时，螺旋位错才可能具有稳定的空心核，由此可推断在所取切变模量值和微管道单位内径长度的表面能值的条件下，图3-14所示分裂而成的微管道因其半径过小，不能稳定存在。我们采用高分辨率透射电子显微镜技术，沿着晶体 z 轴方向继续观察分裂而成的微管道的运动，发现它果然在接近晶体生长面的地方终止了(图3-15)。

综上所述，螺旋位错生长机制(即晶体生长的BCF理论)是半个多世纪以来在晶体生长理论研究中出现的最卓越的研究成果。它从此前的晶体生长理论研究中关于生长界面的分类、晶体生长的台阶过程、完整晶体的结晶形态等一系列重要研究结果出发，综合运用热力学和拓扑学方法，证明了螺旋位错可以为光滑界面生长提供无尽的台阶，完美地解决了低指数晶面生长的重大问题，使得晶体生长理论研究告别了纯粹结晶学的时代，是晶体生长理论研究发展史上的一个重要里程碑。在近二十年来的PVT法碳化硅生长研究中，人们发现在碳化硅晶体中存在着一类重要的结晶缺陷，这就是微管道；认识到微管道的形成及运动与螺旋位错有着十分密切的关系，它本身也可纳入螺旋位错的范畴，即是一种空核螺旋位错；在碳化硅晶体的生长过程中，微管道和螺旋位错相互作用，在晶体中运动与繁衍。可以说，BCF理论比较圆满地解决了将螺旋位错生长机制应用于PVT法碳化硅晶体生长时，在低指数的生长界面上螺旋位错来自何处、在晶体中螺旋位错如何繁衍与运动的重要问题。

3.3 气相组分在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中的地位

螺旋位错机制在 PVT 法碳化硅晶体生长体系应用时必须满足的约束条件。从 3.2 节可知，在螺旋位错生长机制中，事实上存在着两个重要的假设：第一，无论环境相是气相还是液相，在生长界面上吸附的粒子是相同的单分子或单原子；第二，在生长界面上，台阶的高度与一个单分子或单原子的高度是相等的。第一个假设实质上忽略了在采用不同技术生长不同组分与结构的晶体时环境相的差异性，忽略了环境相对生长界面上结晶过程的作用；第二个假设则是简化了生长界面上台阶状态的变化及其对生长界面上结晶过程的作用。对于环境相的化学组成相对简单、粒子间不发生相互作用的晶体生长体系，这两个假设不会使理论演绎结果与实验事实发生过大的偏差。例如，在熔体籽晶提拉法生长硅晶体的体系中，环境相(熔体)是由单一的硅原子构成的，结晶相(晶体)也是由单一的硅原子构成的，不存在其他的掺杂粒子或熔剂粒子，处在熔融态的硅原子在温度梯度、浓度梯度和机械力(如对熔体进行搅拌)的作用下，有序地向生长界面迁移。此时，采用螺旋位错生长机制来讨论晶体生长的问题，是不会遇到什么困难的。

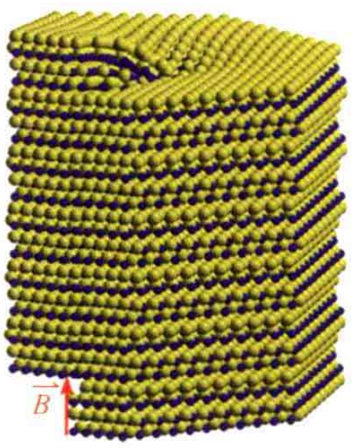


图 3-18 根据螺旋位错生长机制推想的 PVT 法 4H-SiC 晶体生长的示意图。在生长界面中心仅存在一个位错，其 Burgers 矢量 $\vec{B}$ 的方向与晶体 z 轴平行，其绝对值与一个晶胞高度相等

图 3-18 给出了根据螺旋位错生长机制推想的 PVT 法 4H-SiC 晶体生长过程的示意图。可以看到，根据螺旋位错生长机制，在生长界面的中心，有而且仅有一个螺旋位错露头。在生长大直径(如 50.8mm、76.2mm、101.6mm，甚至更大)碳化硅晶体时，生长界面的直径等于(等径生长时)或大于(扩径生长时)籽晶生长面的直径。这意味着在直径为毫米量级的生长界面上，也只允许存在一个螺旋位错露头点，而且它应位于生长界面的中心，其 Burgers 矢量的方向应与晶体 z 轴平行，绝对值应与 4H-SiC 晶体一个晶胞在 z 轴方向上的高度相等。从 1.6 节可知，在 4H-

SiC 晶体中，每个晶胞在 z 轴方向上含有四个硅氧双原子层，高度约为 10.08Ånm。可以想象，在由螺旋位错源源不断提供的台阶上，吸附的气相组分 Si_mC_n 首先应是单一的，其次是它在 z 轴方向上应含有四个硅碳双原子层，高度与一个4H-SiC晶胞在 z 轴方向上的高度相等。如果气相中形成了与上述气相组分的大小和构型有着差异的气相组分 Si_mC_n，它们是不能够在螺旋位错提供的台阶上吸附和结晶的，即使吸附在台阶上，也将破坏台阶的平衡结构，在晶体中形成结晶缺陷，甚至中断晶体的生长。

归结起来，当碳化硅晶体按螺旋位错机制生长时，存在以下三个约束条件：(1)无论生长界面的直径有多大，生长界面的中心始终有且仅有一个螺旋位错的露头点。(2)在生长界面上吸附的气相组分 Si_mC_n 必须是单一的，即它们的大小和构型始终符合在螺旋位错产生的台阶上结晶的要求，使得台阶的高度始终保持一致，并按理想的路径延续下去。(3)无论气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及运动状态如何变化，它们对生长界面上的结晶过程不会产生任何的影响，或者所有的影响都是可被忽略的。

满足第一个约束条件的困难：生长界面中心是否始终有且仅有一个螺旋位错的露头点。如3.2节所述，在碳化硅晶体中，微管道与螺旋位错有着密切的联系，微管道是螺旋位错的重要起源，一个半径大于临界值的微管道可能分裂成一个半径更小的微管道和一个基本螺旋位错。如果在晶体生长过程中，微管道与螺旋位错按这样的方式繁衍，即便在籽晶生长面的中心有且仅有一个微管道或螺旋位错的露头点，也难以使得生长界面上始终只有一个微管道或螺旋位错的露头点，而且这个露头点还必须位于生长界面的中心。图3-19给出了一块沿PVT法生长的4H-SiC样品的照片，样品面与晶体(11-20)面平行，所用籽晶的直径为72mm，晶体生长面的直径略大于籽晶的直径。在样品的中心区域与右部边缘区域，存在着大量与晶体 z 轴平行的孔道和微管道，它们都是从籽晶生长面上的一个小区域繁衍而成的。随着晶体的长大，孔道和微管道露头点在生长界面上的分布范围不断扩展，直至晶体生长终止，从而在晶体中形成了两个孔道和微管道高度密集的区域，其中的一个呈漏斗状。

在PVT法碳化硅晶体生长中，石墨坩埚顶部中心点温度一般控制在2000~2300℃内。籽晶生长面的温度略高于该点的温度。在这样高的温度

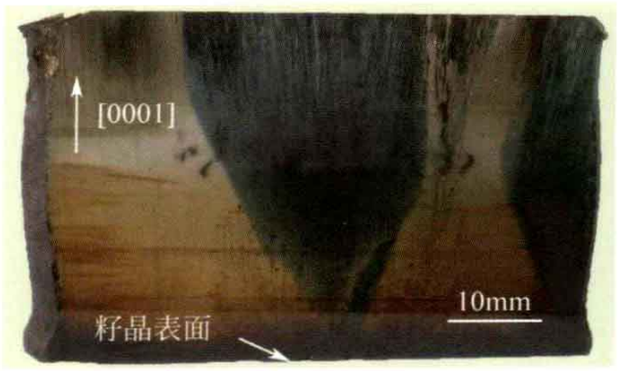


图 3-19　一块从沿 PVT 法生长的 4H-SiC 晶体(11–20)面方向切取的样品照片，所用籽晶的直径为 72mm，样品厚度为 10mm，两个通光面都进行了研磨抛光。在晶体中心区域与右部边缘区域存在着大量与晶体 z 轴平行的孔道和微管道，它们都是从籽晶生长面上的一个小区域繁衍而成的

下，与生长原料区中固态碳化硅颗粒一样，籽晶生长面的表层在生长起始阶段将发生非化学计量比分解升华。如果籽晶背面与石墨固定支架之间存在一定的间隙，籽晶背面也会发生非化学计量比分解升华，这就是通常所说的籽晶的背升华。在此过程中，一些硅原子独立地或者连同一些碳原子形成起始态气相组分 $Si_mC_n^0$，离开籽晶而进入气相，同时，在籽晶生长面(和背面)表层的相应区域内留下了一些碳原子，形成了线度在纳米至数微米量级的石墨化点。如果某个区域内聚集了较多的石墨化点，就构成了一个石墨化区。

如果选用的籽晶质量不高，在其生长面上某些区域具有较高的微管道密度，那么在生长起始阶段，这些区域将首先发生石墨化，当籽晶发生背升华，还将形成贯穿籽晶的孔道。这些孔道是晶体中微管道和螺旋位错的起始点。图 3-20 给出了一个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体的籽晶背面和生长面照片，所用籽晶的直径为 50.8mm。晶体整体是通透的，因此当用普通白光源照射晶体侧部时，可以从垂直晶体生长面的方向观察籽晶生长面的结晶状况。如该图所示，籽晶形成了两个贯通的孔道，在籽晶的生长面和背面对应区域可分别观察到它们的露头点(图中用白色圆圈标识的区域)，在籽晶生长面上，孔道露头点周围区域石墨化了，尺度为数毫米。此外，如果籽晶生长面上某些区域含有其他类型的结晶缺陷(如堆垛层错等)，这些区域在生长起始阶段也会发生石墨化，形成石墨化点甚至石墨化区，但不会形成贯穿籽晶的孔道。从图 3-20(b)可以看到，籽晶生长面上还存在若干尺度在毫米量级并呈黑色的石墨化区，在籽晶背面没有发现与之对应的孔道露头点。

在生长起始阶段，当籽晶生长面和背面发生严重的非化学计量比分解升华(表层石墨化的深度较大)时，籽晶中也会形成大量的贯通孔道，极大地增加了在晶体中形成微管道和螺旋位错的概率。图 3-21 是另两个

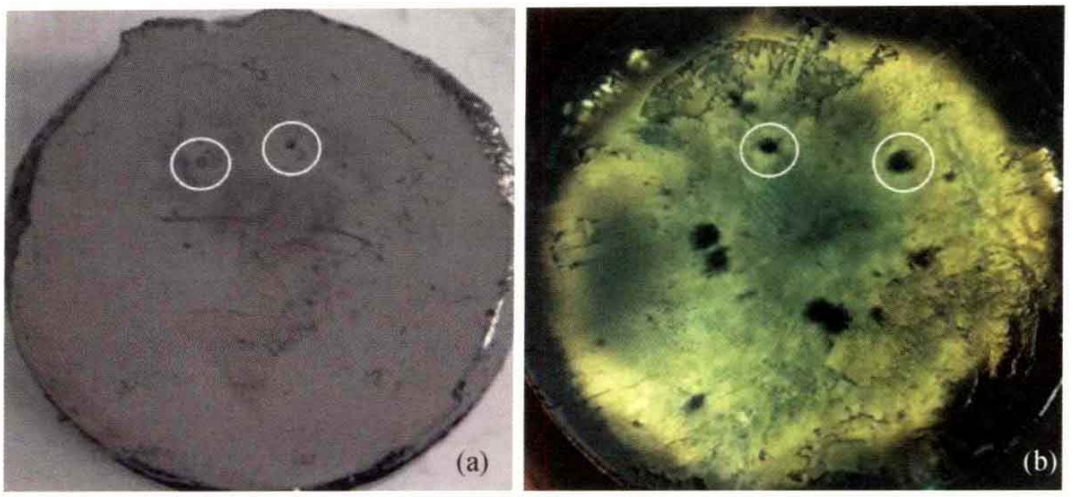


图 3-20　一个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体的籽晶背面照片(a)和从晶体顶部垂直向籽晶生长面观察的照片(b)，籽晶的直径为 50. 8mm。在生长起始阶段，籽晶生长面上有两个区域发生石墨化，形成了从籽晶生长面到籽晶背面贯通的孔道(图中白色圆圈标识的区域)，以及若干区域也发生石墨化、但没有形成贯通籽晶的孔道，从垂直晶体生长面的方向可观察到相应的黑色区域

PVT 法生长的 6H- SiC 晶体籽晶背面的照片，所用籽晶的直径均为 50. 8mm。可以看到，这两个晶体的籽晶背面都出现了大量的孔道露头点，它们的分布范围很大，在图 3-21(a)中，露头点的直径在微米量级；在图 3-21(b)中，露头点的直径相对更大一些。在生长起始阶段，这些孔道露头点自然成为微管道和螺旋位错的起始点。在与图 3-21(a)对应的实验中，籽晶的生长面和背面虽都进行了加工处理，但表面粗糙度较大，面型也没有得到严格的控制，将籽晶固定在石墨固定支架之后，两者之间存在微米量级的间隙；在与图 3-21(b)对应的实验中，籽晶的生长面和背面都进行了加工处理，表面粗糙度较小，但所选用石墨固定支架的水平翘曲度较大，将籽晶固定在石墨固定支架之后，两者之间也存在微米量级的间隙。在籽晶发生背升华时，这些间隙是气相组分Si_mC_n输运的通道。当籽晶与石墨固定支架之间不存在间隙时，籽晶的背升华将受到抑制。因此，在实验中，某些工艺过程没有得到精细的控制，也会造成生长界面上出现大量的微管道和螺旋位错。

概括起来，在生长起始阶段，籽晶生长面将发生非化学计量比分解升华，有可能在某些区域形成石墨化点甚至石墨化区；籽晶背面有可能发生背升华，有可能在籽晶中形成贯通的孔道。导致这些情况的因素很多，在许多场合下，是多个单项因素综合作用的结果。在籽晶生长面上，

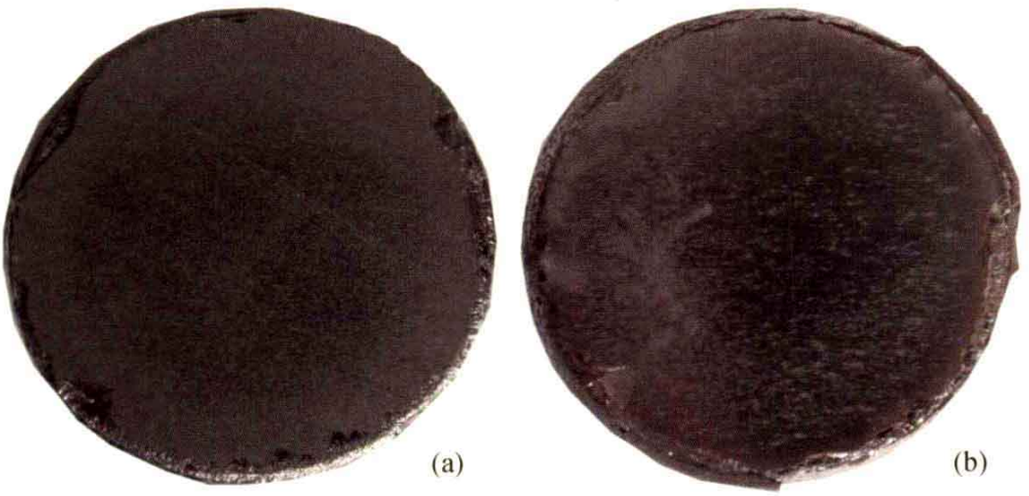


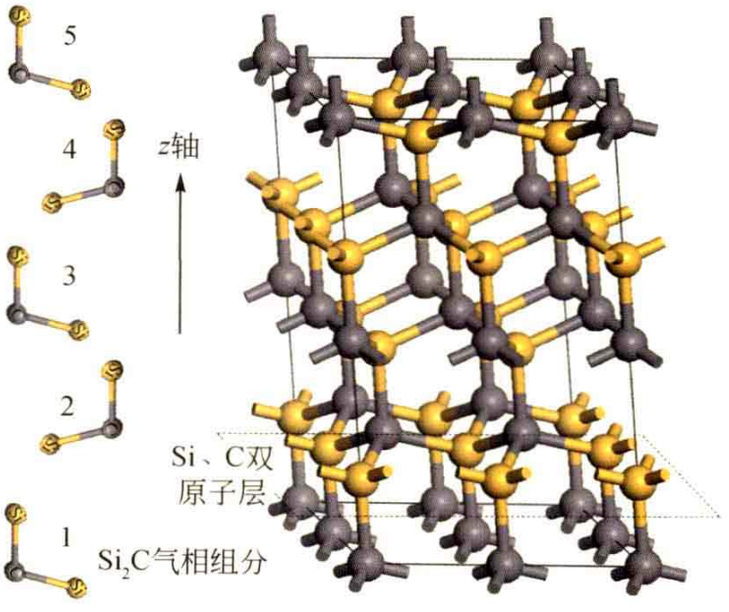
图 3-21　两个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体的籽晶背面照片。(a) 因籽晶背面表面粗糙度相对过高，使得籽晶背面与石墨固定支架间出现微米量级间隙；(b) 因石墨固定支架不平整，使得籽晶背面与石墨固定支架间出现微米量级间隙，导致籽晶背面发生大面积背升华

这些孔道和微管道的露头点、石墨化点或石墨化区的分布是没有规则的，由此衍生的微管道和螺旋位错还将在晶体中繁衍，因此，在实际的 PVT 碳化硅晶体生长中，要使生长界面中心始终有且仅有一个微管道或螺旋位错的露头点，整个生长界面始终以一个螺旋位错机制进行生长，几乎是不可能实现的理想状况。

满足第二个约束条件的困难：气相组分 Si_mC_n 是否始终符合在由螺旋位错提供的台阶扭折处沉积结晶的要求。对图 3-18 所示的 PVT 法 4H-SiC 晶体生长的图景做进一步的讨论。做如下假设：(1) 在生长过程中，起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 之间不发生相互作用，气相中不存在中间态气相组分 $Si_mC'_n$，部分起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 运动至紧邻生长界面的区域后，转变为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$。(2) 在起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 中，仅有富硅的气相组分 Si_2C 可以转变为结晶态气相组分，即在由螺旋位错提供的台阶上吸附结晶的是单一的气相组分 Si_2C。为使台阶保持一致的高度并按理想的路径延续下去，气相组分 Si_2C 在生长界面上的行为大致有：①多个气相组分 Si_2C 在紧邻生长界面的区域中连接成符合在台阶上结晶要求的聚集体[我们把它表示为 $(Si_2C)_n$，式中 n 表示所含单个 Si_2C 的数目]，聚集体 $(Si_2C)_n$ 依次在生长界面上吸附，向台阶上的扭折处扩散，并在那里结晶。②气相组分 Si_2C 首先在生长界面上吸附，然后在生长界面上连接成聚集体 $(Si_2C)_n$，再向台阶上的扭折处扩散，最后在那里结晶。③气

相组分 Si_2C 首先在生长界面上吸附，然后向台阶上的扭折处扩散，在扭折处连接成聚集体$(Si_2C)_n$，最后在那里结晶。

图 3-22 是单个气相组分 Si_2C 和一个 4H-SiC 晶胞的结构示意图。从图中可以看到，在气相组分 Si_2C 中，碳原子与两个硅原子构成两个硅碳双键，如果使其中的一个硅碳双键与晶体 z 轴平行，那么另一个硅碳双键与晶体 z 轴之间的夹角就为 120°。我们把前者称为直键，把后者称为斜键。当标注为 1 的气相组分 Si_2C 的直键与标注为 2 的气相组分 Si_2C 的斜键通过脱去一个硅原子而连接起来，就构成了聚集体 Si_3C_2；该聚集体的直键与标注为 3 的气相组分 Si_2C 的斜键以相同的方式连接起来，就构成了聚集体 Si_4C_3，…，当五种气相组分 Si_2C 按此形式依次连接起来，就构成了聚集体 Si_6C_5。这样的聚集体在 z 轴方向上的高度恰与 4H-SiC 晶体单个晶胞的高度相等，根据螺旋位错生长机制，可以判断它符合在 4H-SiC 晶体生长界面上台阶扭折处结晶的要求。



4H-SiC 灰色球体：C，黄色球体：Si

图 3-22　气相组分 Si_2C 和一个 4H-SiC 晶胞的结构示意图。从结晶学角度看，五种气相组分 Si_2C 通过高选择性的脱硅反应，可构成一个聚集体 Si_6C_5，其高度与一个 4H-SiC 晶胞在晶体 z 轴方向上的高度相等，符合在螺旋位错提供的台阶扭折处结晶的要求

然而，上述的结晶学演绎是十分牵强的。事实上，单个气相组分Si_2C是碳化硅晶体的一个结构单元，在三维空间中，如果把许多个气相组分Si_2C按一定规则通过选择性脱硅反应连接起来，一定能够构成碳化硅晶体

的结构。同样，富碳的气相组分 SiC_2 也是碳化硅晶体的一个结构单元，在三维空间中，如果把许多个气相组分 SiC_2 按一定规则通过选择性加硅反应，也一定能够构成碳化硅晶体的结构。以气相组分 SiC_2 或 Si_2C 出发，“凑”出一个符合在 4H-SiC 晶体生长界面台阶扭折处沉积结晶要求的聚集体 $(Si_2C)_n$ 或 $(SiC_2)_n$，是一个“伪”演绎。此外，n 个气相组分 Si_2C 或 SiC_2，或者在气相中，或者在生长界面上，或者在生长界面上的台阶扭折处，连接成一个在晶体 z 轴方向上的高度与某种碳化硅晶体多型单个晶胞高度相等的聚集体 $(Si_2C)_n$，也是一个高度理想化的臆想。

根据 BCF 理论，对于任何一种气相晶体生长系统，只要测得在低饱和度条件下晶体生长速率与过饱和度之间存在抛物线关系，或者测得在高饱和度条件下晶体生长速率与过饱和度之间存在线性关系，就可断定晶体是按螺旋位错机制生长的。对于 PVT 法碳化硅晶体生长体系来说，需要对系统的过饱和度做出准确的定义，确定过饱和度和晶体生长的测量方法。遗憾的是，迄今为止，我们还没有得到也没有发现碳化硅晶体生长速率与特定的过饱度之间关系的实验证据。因此，从生长界面结晶过程和气相组分 Si_mC_n 的物理化学特性角度看，要使气相组分 Si_mC_n 始终符合在由螺旋位错提供的台阶扭折处沉积结晶的要求，是难以想象的。

满足第三个约束条件的困难：气相出现的波动是否对生长界面上的结晶过程产生影响。气相出现波动对生长界面上的结晶过程影响，指气相温度场、压力场或流体场在瞬间（一般在毫秒至秒的范围）出现大幅度变化，破坏了业已建立起来的晶体稳定生长状态，此时，生长界面的温度，中间态气相组分 Si_mC_n' 和结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 的大小、构型及在气相中的分布都将随之变化。当波动消失后，一些状况的变化是可逆的，经过一个弛豫过程恢复到原来的状态，一些状态的变化则是不可逆的。PVT 法碳化硅晶体生长过程一般要持续进行数十小时甚至上百小时，在这样长的时间内，因外部因素引发的气相波动是很难避免的。

忽略气相波动对生长界面上结晶过程的影响，实质上是忽略气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及在气相中的分布对生长界面上结晶过程的影响，也就是假定在晶体生长过程中，气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及在气相中的分布是恒定的。但是，即使在晶体生长过程中，气相的温度场、压力场和流体场不因外部因素发生波动，气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及在气相中的分布也会随着晶体生长发生变化。例如，随着生长界面向环境相

的推移、气相体积逐渐减小，有限元分析结果表明，生长界面温度有所升高，气相的轴向温度梯度有所减小，紧邻生长界面区域内气相组分Si_mC_n的浓度也有所增加。严格地说，在晶体生长过程下，气相组分Si_mC_n处在一个亚平衡态之中。上述这些变化对生长界面上的结晶过程也有重要的影响。

生长界面上结晶过程发生的变化必然在晶体中留下痕迹。我们选取了一个PVT法生长的6H-SiC晶锭，对它进行了整形定位，然后沿着与籽晶生长面[即晶体(0001)面]平行的方向进行切割，共切出了38块晶片，晶片的直径均为50.8mm。把最接近晶体生长面的晶片编为第1号晶片，其他晶片的编号以此为起点向籽晶生长面方向依次增大，这样，最接近籽晶生长面的晶片为第38号晶片。对这些晶片分别进行了拉曼光谱面扫描，并将检测值与6H-SiC、15R-SiC和4H-SiC多型标准峰进行比对，得到了各晶片的多型结构图像。

图3-23和图3-24给出了第35号、第34号、第30号、第9号晶片的多型结构图像。其中，图3-23(a-1)、(a-2)和(a-3)是临近籽晶生长面的第35号晶片的多型结构图像；图3-23(b-1)、(b-2)和(b-3)是与其相邻的第34号晶片的多型结构图像；图3-24(a-1)、(a-2)和(a-3)是第30号晶片的多型结构图像；图3-24(b-1)、(b-2)和(b-3)是临近晶体生长面的第9号晶片的多型结构图像。从图3-23可以看到，在这两块晶片近中心右侧，出现了两个偏离6H-SiC多型结构的岛状区域，它们的位置一一对应，相比之下，第34号晶片出现的岛状区域的面积更大一些，并且含有一定的4H-SiC多型结构成分。在这两块晶片的边缘，都出现了五个以15R-SiC多型结构为主的岛状区域，它们的位置一一对应，但面积有所差异。在第34号晶片近中心左侧，出现了一个面积较小、以15R-SiC多型结构为主的岛状区域，但在第35号晶片中，没有出现类似的区域。在第35号晶片左下侧，出现了一个面积较大、边界不规则且以15R-SiC多型为主的岛状区域，但在第34号晶片中，没有出现类似的岛状区域。

从图3-24可以看到，在第30号晶片近中心区域和中心左侧，出现了两个面积较大、偏离6H-SiC多型结构的岛状区域，在中心右侧，出现了一个面积较小、偏离6H-SiC多型结构的岛状区域。与图3-23(b)相比较，可以知道位于中心左侧以15-SiC多型结构为主的岛状区域是从第34号晶片“遗传”而来的；与图3-23(a)和(b)相比较，位于近中心区域的并不

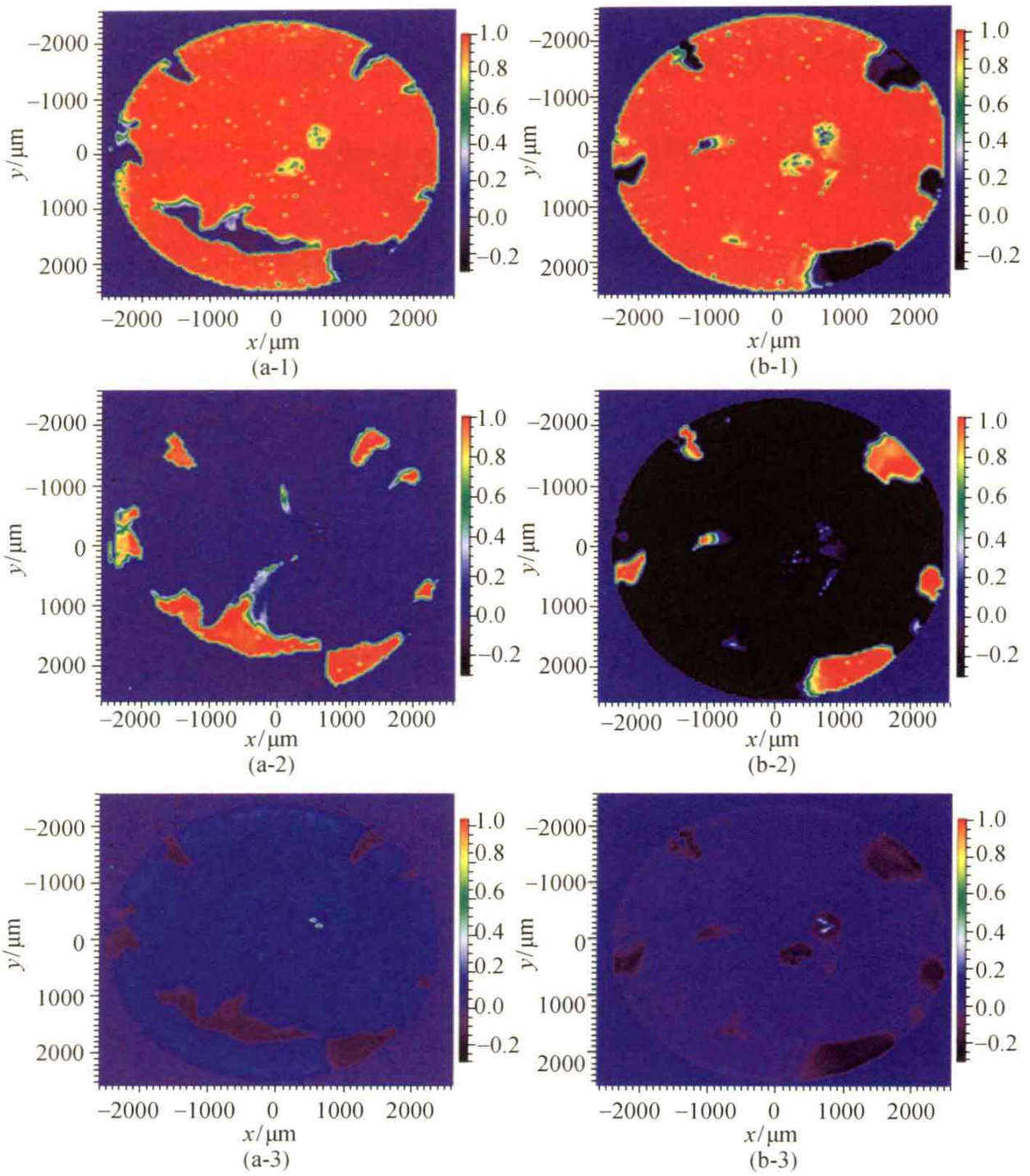


图 3-23　将一个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体沿与籽晶生长面平行的方向切成 38 块晶片，对其中近邻籽晶生长面且相邻的第 35 号和第 34 号晶片进行拉曼光谱面扫描，并分别与 6H-SiC 多型[(a-1)和(b-1)]、15R-SiC 多型[(a-2)和(b-2)]和4H-SiC多型[(a-3)和(b-3)]标准峰进行比对的多型结构图像。在第 35 号晶片中心左下侧，出现了一个面积较大、边界不规则且以 15R-SiC 多型结构为主的岛状区域

以 15-SiC 多型结构为主的岛状区域是从第 35 号晶片和第 34 号晶片“遗传”而来的，在生长界面向气相推移约 4mm(即第 35 号晶片与第 30 晶片之间的距离)后，这两个岛状区域的面积都显著扩大。在第 35 号和第 34

号晶片边缘位置出现的五个岛状区域，除了左上角边缘的之外，其余四个岛状区域没有在第 30 号晶片中出现，表明它们随着晶体的生长而消失了。在第 9 号晶片中心右侧，出现了两个面积较大、边界更为规整、偏

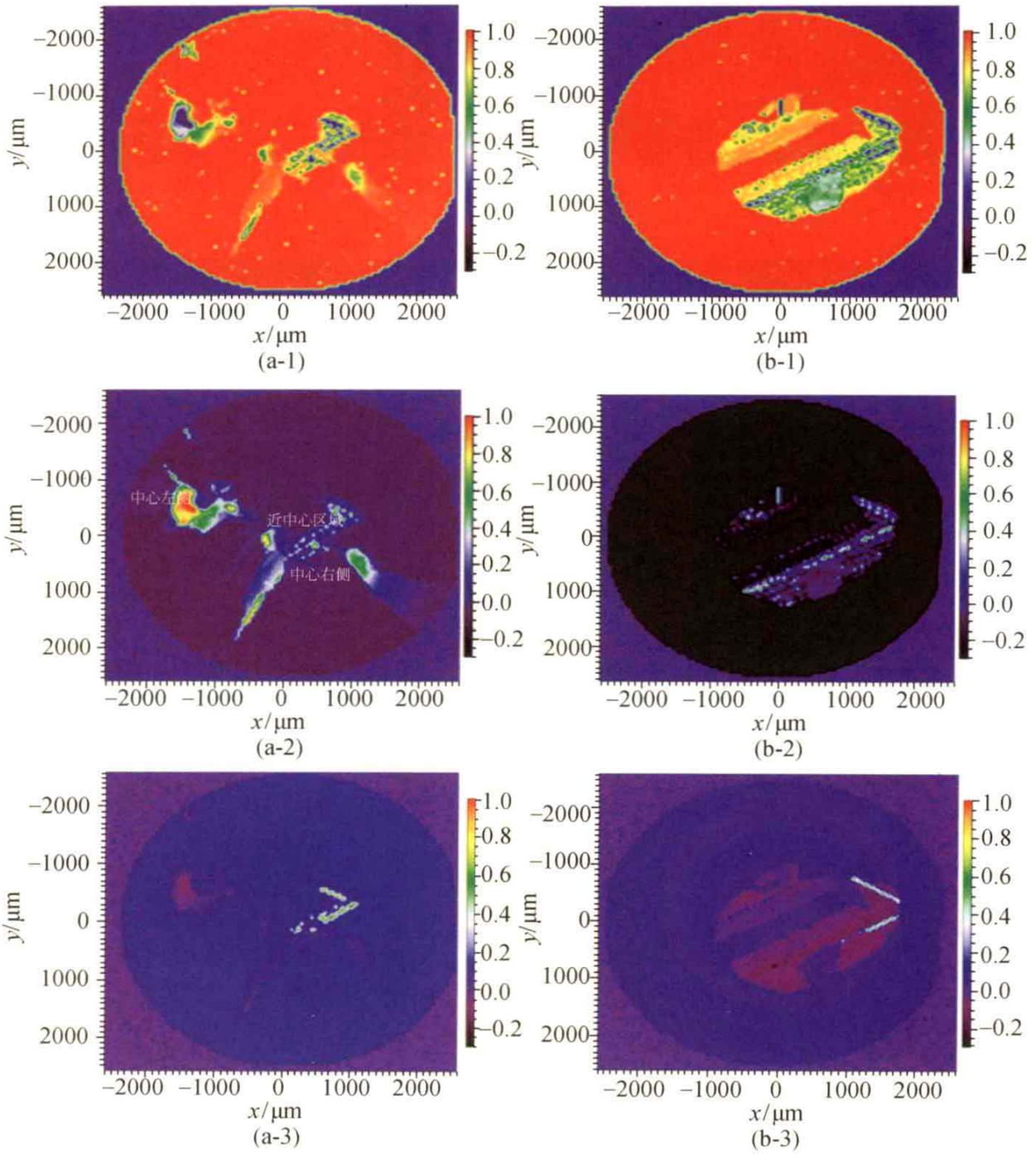


图 3-24　对第 30 号、第 9 号晶片进行拉曼光谱面扫描并分别与 6H-SiC 多型[(a-1)和(b-1)]、15R-SiC 多型[(a-2)和(b-2)]和 4H-SiC 多型[(c-3)和(b-3)]标准峰进行比对的多型结构图像。在第 30 号晶片近中心区域和中心左侧，出现了两个面积较大、偏离 6H-SiC 多型结构的岛状区域，在中心右侧，出现了一个面积较小、偏离 6H-SiC 多型结构的岛状区域。在第 9 号晶片中心右侧，出现了两个面积更大、边界更为规整、偏离 6H-SiC 多型结构的岛状区域，它们的位置并不与在第 30 号晶片中心右侧出现的一个岛状区域的位置严格对应

离 6H-SiC 多型结构的岛状区域，其他区域则具有均匀的 6H-SiC 多型结构。这两个岛状区域的位置并不与在第 30 号晶片中心右侧出现的一个面积较小、偏离 6H-SiC 多型结构的岛状区域的位置严格对应，面积也要大很多，这说明在第 9 号晶片中出现的两个岛状区域是在第 30 号晶片之后的晶体生长过程中形成并逐渐扩展而成的。

造成碳化硅晶体中形成偏离主体多型结构的岛状区域的原因主要是：(1)籽晶生长面上存在偏离主体多型结构的岛状区域，在晶体生长过程中，它们被“复制”到晶体中，随着晶体的生长，有的岛状区域消失了，有的岛状区域在晶体中存续繁衍。(2)在晶体生产过程的某个时间点上，气相发生了大的波动，晶体稳定生长状态被破坏，此时，生长界面的温度、气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及在气相中的分布都发生了变化，从而在生长界面上形成了新的偏离主体多型结构的岛状区域，波动消失后，随着生长界面继续向气相推移，有的岛状区域消失了，有的岛状区域在晶体中存续繁衍。因此，在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，为了应用螺旋位错机制而忽略气相波动对生长界面上结晶过程的影响，也是不可取的。

气相组分在 PVT 法碳化硅晶体生长机理研究中的地位。螺旋位错生长机制是对晶体生长过程的抽象。它更关注生长界面上台阶的产生、结构与运动，但忽略了环境相中物质的变化与运动，以及这种变化对生长界面上结晶过程的作用。如果将螺旋位错机制简单地应用于 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，我们会遇到一些问题和困难，根本原因是在 PVT 法碳化硅晶体生长中，环境相中物质的变化与运动对生长界面上结晶过程的作用是不能被忽略的。这也许又是一个理论在一项具体实践中陷入困境的例子，但这丝毫不会影响这个理论在一个更大范围内的准确性与适用性[xiii]。正是由于理论与实践之间的矛盾运动，才不断激励人们对客观现实进行更加深入的思考，进而不断地完善与发展相关的理论。

在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，气相组分 Si_mC_n 占有极为重要的地位。从生长原料区到晶体区的质量输运，从固态碳化硅颗粒到碳化硅晶体的物相转变，都是通过气相组分 Si_mC_n 的运动、相互作用和在生长界面上的结晶过程来实现的。在晶体生长过程中，对某些可控变量进行调节，或者应外部因素引发的气相波动，都会导致气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及其在气相中的分布发生变化，从而对生长界面上结晶过程产生直接的

影响。随着生长界面缓慢地向气相推移，气相的体积逐渐减小，生长界面的温度逐渐升高，也将导致气相组分 Si_mC_n 的大小、构型及其在气相中的分布发生缓慢的变化。因此，在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，既要研究生长界面的结构与结晶过程之间的关系，更要关注气相组分 Si_mC_n 对生长界面上结晶过程的作用。对气相组分 Si_mC_n 的研究，可以成为贯穿全部 PVT 法碳化硅晶体生长研究的一根主线。

3.4 纯硅气相组分 Si_m 的稳定构型与能量

硅原子在单晶材料、微晶材料和纯硅团簇 Si_m 中的配位数和成键能。按照化学组成的差异，气相组分可分为纯硅气相组分 $Si_m(n=0)$、纯碳气相组分 $C_n(m=0)$、硅碳气相组分 Si_mC_n 和掺杂气相组分 $Si_{m-x}C_{n-y}Y_{x+y}$（式中 Y 表示掺杂粒子）四类。自本节起，我们重点讨论纯硅气相组分 Si_m、纯碳气相组分 C_n 和硅碳气相组分 Si_mC_n 的大小、构型与能量。如前所述，当把气相组分 Si_mC_n 作为一个独立的物理客体时，它与团簇是一致的，因此，在讨论气相组分 Si_mC_n 的大小、构型与能量时，我们主要引用了迄今公开发表的关于纯硅团簇 Si_m、纯碳团簇 C_n 和硅碳团簇 Si_mC_n 的相关研究结果。为与文献的叙述保持一致，我们在许多场合仍然使用了“纯硅团簇”、“纯碳团簇”或“硅碳团簇”这样的名词。

K. Raghavachari 等对纯硅团簇 Si_m 进行了计算实验[xiv]，得出了这样的结论：单个硅原子在晶体、微晶与团簇中的有效成键数（即配位数）和成键能是不相同的，所处“环境”在结晶学上的有序性越高，单个硅原子的配位数越接近于 4，成键能也越大。在晶体中，每个硅原子的配位数都为 4，它与紧邻的四个硅原子分别构成硅硅共价键，成键能为 4.63eV；而在纯硅团簇 Si_m 中，每个硅原子的配位数和成键能都小于在其在晶体中的数值。例如，在由六个硅原子构成的团簇 Si_6 中，每个硅原子的配位数是 3.2，成键能为 3.65eV；在由十个硅原子构成的团簇 Si_{10} 中，每个硅原子的配位数是 3.4，成键能为 3.9eV。在纯硅微晶中，单个硅原子的配位数与成键能又小于在 m 数相同的纯硅团簇 Si_m 中单个硅原子的配位数。例如，在纯硅微晶 Si_6 和 Si_{10} 中，单个硅原子的配位数分别是 2.0 和 2.4。这也说明纯硅团簇 Si_m 在结晶学上的有序性要高于 m 数相同的纯硅微晶。

***m*≤7 的纯硅团簇 S_m 的稳定构型与能量。**纯硅团簇 Si_m 可以看成是由

一个纯硅团簇 Si_{m-1} 在合适的成键位置上连接一个硅原子而构成的[xv]。例如，一个纯硅团簇 Si_3[图 3-25(a)]连接一个硅原子，就构成了一个纯硅团簇 Si_4。新增硅原子可在两个位置上与纯硅团簇 Si_3 连接：(1)纯硅团簇 Si_3 中任意两个硅原子相连而构成的棱的外侧位置，新增硅原子与这两个硅原子连接，并且与原有的三个硅原子处在同一平面上，形成一个菱形的纯硅团簇 Si_4[图 3-25(b)，空间群为 D_{2h}]。(2)纯硅团簇 Si_3 中由三个硅原子构成的平面的外侧位置，新增硅原子同时与这三个硅原子连接，形成一个具有四面体构型的纯硅团簇 Si_4[图 3-25(c)，空间群为 T_d]。新增硅原子在第一个位置的连接形式可称为棱加帽(edge capping，EC)，在第二个位置上的连接方式可称为面加帽(face capping，FC)。这样，纯硅团簇 Si_4 就有两种构型。通常，棱加帽形式可形成相对更稳定的团簇，面加帽形式则相反，但这两种形式往往同时存在。

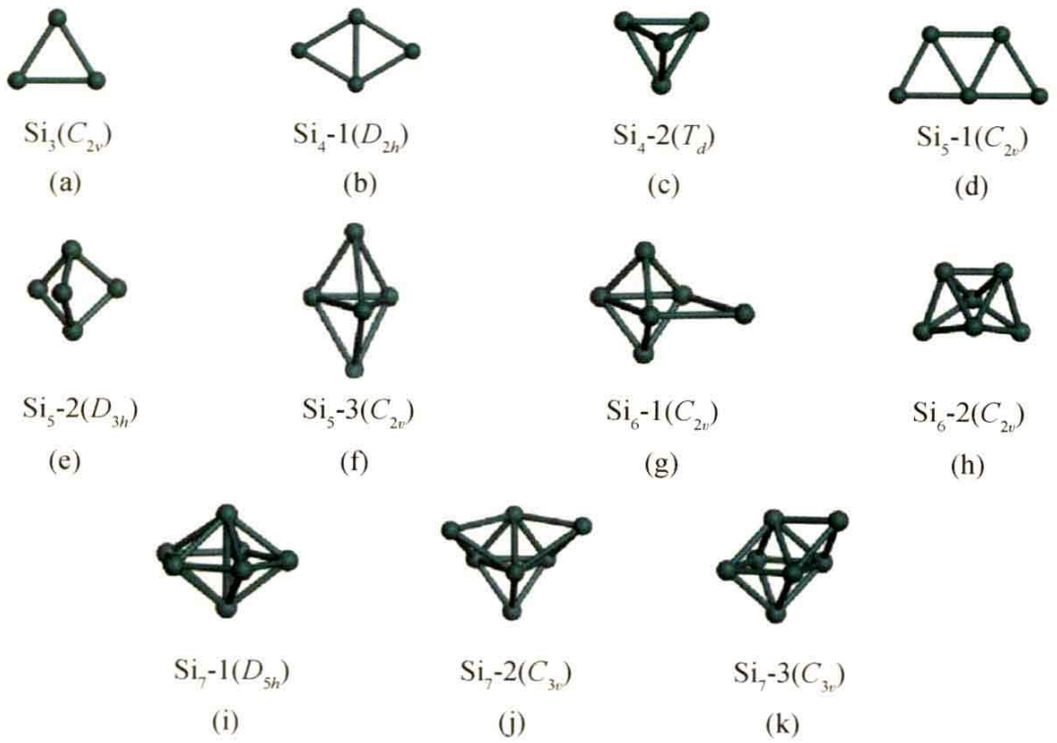


图 3-25　纯硅团簇 Si_3(a)、Si_4(b，c)、Si_5(d～f)、Si_6(g，h)和 Si_7 团簇(i～k)的稳定构型示意图

菱形纯硅团簇 Si_4 通过棱加帽形式连接一个硅原子，可构成梯形的纯硅团簇 Si_5[图 3-25(d)，空间群为 C_{2v}]；通过面加帽形式连接一个硅原子，可构成四方锥型纯硅团簇 Si_5[图 3-25(e)，空间群为 D_{3h}]。四面体纯硅团簇 Si_4 通过面加帽形式连接一个硅原子，可构成三方双锥型纯硅团簇

Si_5[图 3-25(f)，空间群为 C_{2v}]。这样，纯硅团簇 Si_5有三种构型，其中三方双锥构型最稳定。如果三方双锥型纯硅团簇 Si_5中的正三角形以棱加帽形式连接一个硅原子，就构成一个棱加帽三方双锥型纯硅团簇 Si_6[图 3-25(g)，空间群为 C_{2v}]；如果它的一个锥面以面加帽形式连接一个硅原子，就构成一个双加帽四面体型纯硅团簇 Si_6[图 3-25(h)，空间群为 C_{2v}]。棱加帽三方双锥是纯硅团簇 Si_6最稳定的构型，但双加帽四面体构型的能量与它十分接近。

纯硅团簇 Si_7有五种稳定构型，分别是五方双锥构型[图 3-25(i)，空间群为 D_{5h}]、三重面加帽四面体构型[图 3-25(j)，空间群为 C_{3v}]、面加帽八面体构型[图 3-25(k)，空间群为 C_{3v}]，及其棱加帽八面体构型(空间群为 C_{2v})和面加帽三棱柱构型(空间群为 C_{2v})。在具有五方双锥构型的纯硅团簇 Si_7中，五边形中硅硅键的键长为 2.48Å，大于硅单晶中硅硅键的键长(2.35Å)，处在锥体顶点的两个硅原子彼此间的距离为 2.58Å，并分别与处在五边形角点的硅原子成键相连，键长均为 2.47Å。五角双锥构型是纯硅团簇 Si_7中最稳定的构型。在图 3-25(k)所示的面加帽八面体构型中，面加帽硅原子与八面体中三个硅原子形成的硅硅键比八面体中硅硅键更短。图 3-25(h)所示的纯硅团簇 Si_6的双加帽四面体构型也可视为一个面加帽三方双锥构型，如果在与面加帽锥面相邻的锥面上再以面加帽形式连接一个硅原子，就构成了图 3-25(j)所示的三重面加帽四面体型纯硅团簇 Si_7；如果以三方双锥的两个锥体顶点硅原子、一个三角形角点硅原子和一个面加帽的硅原子作为一个梯形，通过棱加帽形式再连接一个硅原子时，就构成了图 3-25(i)所示的五方双锥型纯硅团簇 Si_7。

$m>7$ 的纯硅团簇 Si_m的稳定构型与能量。图 3-26(a)~(f)给出了纯硅团簇 Si_8的主要构型。对于图 3-25(k)所示的面加帽八面体型纯硅团簇 Si_7，如果在与已连接一个硅原子的锥面相对的锥面上通过面加帽形式再连接一个硅原子，就形成了图 3-26(a)中标为 Si_8-1 的双加帽八面体型纯硅团簇 Si_8(空间群为 D_{3d})。当这个构型经过 Jahn-Teller 畸变，空间群从 D_{3d}转变为 C_{2h}，就成为图 3-26(b)中标为 Si_8-2 的双加帽八面体构型。计算结果表明，后一种构型比前一种构型更稳定。对于图 3-25(j)所示的三重面加帽四面体型纯硅团簇 Si_7，如果余下的那个面也通过面加帽形式连接一个硅原子，就形成了图 3-26(c)中标为Si_8-3的四重面加帽四面体型纯硅团簇 Si_8(空间群为 C_{2v})。计算结果表明，图 3-26(c)所示的构型比

图 3-25(b)所示的构型更稳定。当图 3-26(c)所示的构型经 Jahn-Teller 畸变，空间群从 C_{2v}转变为 C_{3v}，就形成了图 3-26(d)中标为Si_8-4的四重加帽四面体构型。如果图 3-25(i)所示的五方双锥型纯硅团簇 Si_7以面加帽形式连接一个硅原子，就构成图 3-26(e)标为 Si_8-5 的面加帽五方双锥型纯硅团簇 Si_8(空间群为 C_s)；如果以棱加帽形式连接一个硅原子，就构成图 3-26(f)中标为 Si_8-6 的棱加帽五方双锥型纯硅团簇 Si_8-6(空间群为 C_{2v})。计算结果表明，前一种构型比后一种构型更稳定，但两者都不如图 3-25(b)所示的构型稳定。除了上述六种构型外，纯硅团簇 Si_8还有一种构型，它是由面加帽三棱柱型纯硅团簇 Si_7的一个棱面通过面加帽形式再连接一个硅原子而形成的(空间群仍为 C_{2v})，但这种构型也不如图 3-26(b)所示的构型稳定。

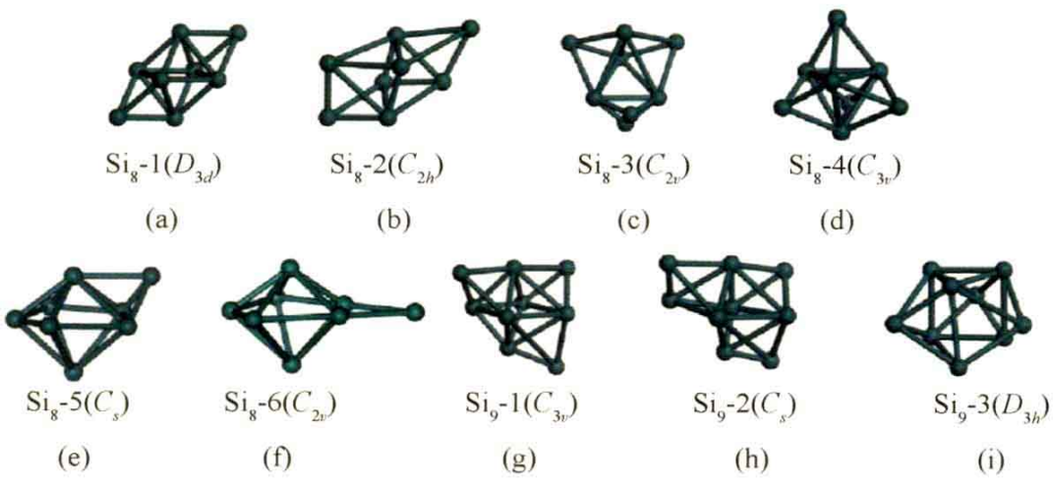


图 3-26　纯硅团簇 Si_8(a～f)和 Si_9(g～i)的稳定构型示意图

纯硅团簇 Si_9有三种稳定构型。第一种构型是图 3-26(g)所示的三重面加帽八面体构型，即八面体的三个面都以面加帽形式分别连接一个硅原子（空间群为 C_{3v})。如果这种构型经 Jahn-Teller 畸变，空间群从 C_{3v}转变为 C_s，就形成了图 3-26(h)所示的第二种构型。第三种构型可从一个纯硅团簇 Si_8的双重面加帽三棱柱构型以面加帽形式再连接一个硅原子而成[图 3-26(i)，空间群为 D_{3h}]。计算结果表明，第三种构型的稳定性低于前两种构型。

纯硅团簇 Si_{10}有四种稳定构型。第一种构型是四重面加帽八面体构型[图 3-27(a)]，当图 3-26(g)所示的一个纯硅团簇 Si_9的三重面加帽八面体构型以面加帽形式连接一个硅原子，就形成了这种构型，它的空间群为 T_d，是纯硅团簇 Si_{10}中最稳定的构型。其中，加帽硅原子与八面体中硅

原子之间的键长为2.38Å，明显小于八面体中硅硅键的键长(2.57Å)，与硅单晶中硅硅键的键长(2.35Å)十分接近；八面体中硅原子的配位数为6，即与紧邻硅原子形成了四个“弱”键和两个“强”键，而面加帽硅原子的配位数则为4。第二种构型是与碳烷中碳原子骨架十分相似的构型[图3-27(b)，空间群为 T_d]。第三种构型是四重面加帽三棱柱构型[图3-27(c)]，当图3-26(i)所示的一个三重面加帽三棱柱纯硅团簇 Si_9 以面加帽形式再连接一个硅原子，即三棱柱的三个矩形和一个三角形分别连接一个硅原子，就形成了这种构型(空间群为 C_{3v})。第四种构型是双重面加帽四方反棱柱构型[图3-27(d)，空间群为 D_{4d}]。除了上述四种构型之外，纯硅团簇 Si_{10} 还可以有五方棱柱和五方反棱柱两种构型，前者的空间群为 D_{5h}，后者的空间群为 D_{5d}。计算结果表明，前者比后者更稳定，但两者都不如图3-27(a)所示的四重面加帽八面体构型稳定。

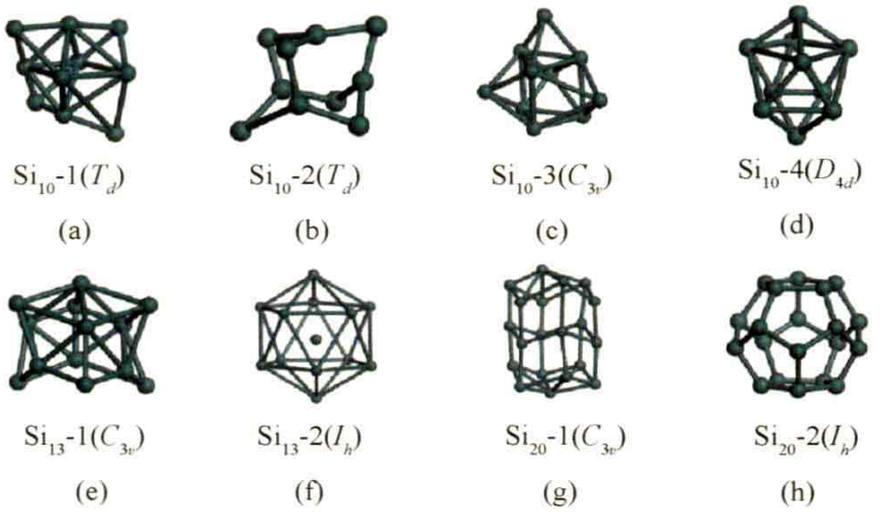


图3-27　纯硅团簇 Si_{10}(a~d)、Si_{13}(e，f)和 Si_{20}(g，h)的稳定构型示意图

图3-27(e)~(h)是J. C. Crossman和L. Miláš给出的纯硅团簇 Si_{13} 与 Si_{20} 的稳定构型示意图[xvi]。纯硅团簇 Si_{13} 有两种构型，它们分别是空间群为 C_{3v} 的面加帽三方反棱柱构型[图3-26(e)]和空间群为 I_h 的二十面体构型[图3-27(f)]，前者比后者更为稳定。纯硅团簇 Si_{20} 也有两种构型，它们分别是空间群为 C_{3v} 的伸长笼状构型[图3-26(g)]和空间群为 I_h 的十二面体构型[图3-26(h)]。伸长笼状构型是J. C. Crossman和L. Miláš通过计算发现的团簇 Si_{20} 的一种新构型。在这种构型中，除了位于上下两个顶点位置的硅原子外，其他的硅原子的配位数都为4，这与环状纯硅团簇 Si_{20} 中硅原子的配位数是不同的。伸长笼状构型的总能量低于对称性更高的十

二面体构型，两者的差距为4eV。

3.5 纯碳气相组分 C_n的稳定构型与能量

纯碳团簇 C_n的稳定构型、能量与 n 数的关系。K. Raghavachari 对由2～10个碳原子构成的纯碳团簇 C_2～C_{10}的稳定能进行了计算[xvii]。图3-28给出了纯碳团簇 $C_n(2\leqslant n\leqslant 10)$稳定构型的示意图。计算结果表明，由于存在很强的 π 键，所有纯碳团簇 C_n都既有直链状的构型，也有单环状的构型。对于具有与 m 数较小的纯硅团簇 Si_m类似的三维构型的纯碳团簇 C_n，它们的能量都高于 n 数相同且具有直链状或单环状构型的纯碳团簇 C_n。例如，纯碳团簇 C_5可具有与纯硅团簇 Si_5类似的三角双锥构型[图3-25(f)]，但它的能量比直链型纯碳团簇 C_5高出4.1eV。具有与石墨结构紧密相关的饱和环状构型的纯碳团簇 C_n是非常不稳定的，这是由于其中的碳原子在同一平面上的 π 键没有太多的重叠。例如，具有类萘构型的纯碳团簇 C_{10}的能量比单环型纯碳团簇 C_{10}的能量高出2.7eV。

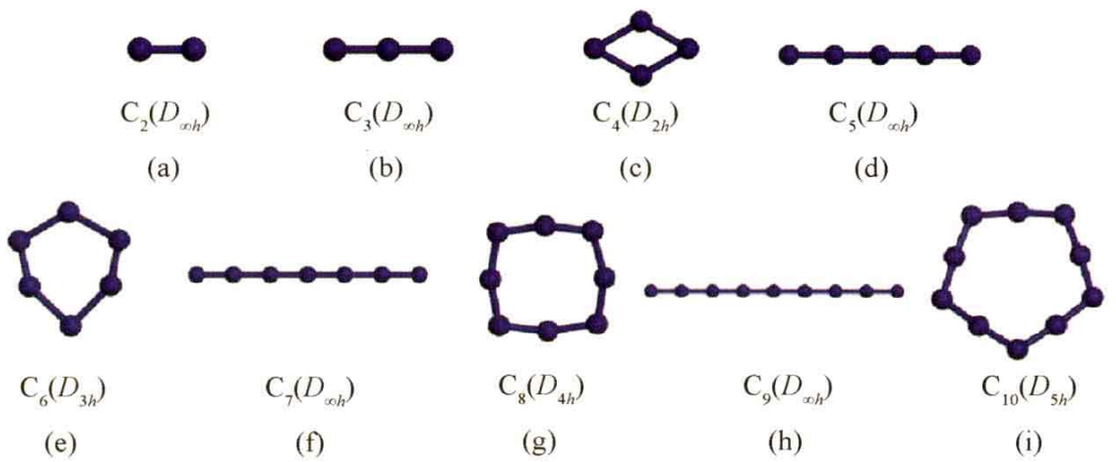


图3-28 直链型和单环型纯碳团簇 $C_n(2\leqslant n\leqslant 10)$稳定构型示意图

对于有着 $2n$ 个 2π 电子的直链型纯碳团簇 C_n，当 n 为奇数时，它有着稳定的单重基态构型；当 n 为偶数时，它有着相对不稳定的三重基态构型，但其中有一些构型的稳定性和 n 数相等的单环型纯碳团簇 C_n的构型相等。在这些纯碳团簇 C_n构型中，存在着 n 个 π 电子和 n 个平面内赝 π 电子。所谓赝 π 电子，指它们在有限制的大环中将变为真实的 π 电子。

对于环型纯碳团簇 C_n，它因成环而增加的键能将抵消因杂化产生的应变能，使得 n 数为偶数的纯碳团簇 C_n有着单重闭环基态构型。单环型

纯碳团簇 C_6 比直链型纯碳团簇 C_6 更稳定，前者的能量比后者约低 0.4eV；单环型纯碳团簇 C_4 和 C_8 的能量与 n 数相等的直链型纯碳团簇十分接近，但前者比后者略微稳定些。

概括起来，纯碳团簇 C_n 的稳定构型、能量与 n 数有如下关系：(1)当 $2 \leqslant n \leqslant 7$ 时，n 数为奇数的纯碳团簇 C_n 比相邻的 n 为偶数的纯碳团簇更稳定。(2)纯碳团簇 C_{10} 由于存在完全填充的 π 轨道，其稳定性明显高于 n 数小于 10 的纯碳团簇。(3)n 数为偶数的纯碳团簇 C_n 的电离能略高于相邻的 n 数为奇数的纯碳团簇。(4)当 n 数较大时，n 数为偶数的纯碳团簇 C_n 既可以直链状构型存在，也可以单环状构型存在，但直链状构型的电离能低于单环状构型，使得离子状纯碳团簇有着与中性纯碳团簇不同的基态构型，例如，离子状纯碳团簇 C_{10}^+ 的基态构型是单环型构型，离子状纯碳团簇 C_8^+ 和 C_6^+ 的基态构型是直链型构型，但中性纯碳团簇 C_8 和 C_6 的稳定构型均为环状构型。(5)对于 n 数大于 10 的纯碳团簇 C_n，由于环状构型的应变能更小，因此这种构型比直链状构型更加稳定。(6)当 n 为 40～80 时，纯碳团簇 C_n 将具有空心椭球或球状构型。

纯碳团簇 C_{10} 和 C_{20} 的稳定构型与能量。J. C. Grossman 等研究了纯碳团簇 C_{10} 和 C_{20} 的稳定构型和能量[xviii]。纯碳团簇 C_{10} 有四种稳定构型，包括直链状构型、环状构型、炔环状构型和扭曲五边形构型。在扭曲五边形构型中纯碳团簇 C_{10} 中，所有碳原子的配位数都为 3。纯碳团簇 C_{20} 有三种稳定构型，包括环状构型、五边形(也可称为盆状)构型和 fullerene 笼状构型(图 3-29)。计算结果表明，关联能对这三种构型的纯碳团簇 C_{20} 的总能量有着重要的影响，其中，笼状构型的关联能最高，因为它所含 sp^2 杂化的碳碳键数目最多；盆状构型的关联能次之，但团簇的总能量最低；环状构型的关联能比笼状构型低很多，团簇的总能量高于盆状构型，但低于笼状构型。

平面单环型纯碳团簇 C_n($n=4N+2$)的能量。T. Torelli 等对平面单环型纯碳团簇 C_n 进行了研究，它们的 n 数为 $4N+2$，N 为自然数[xix]。这类纯碳团簇 C_n 有三种构型，分别是环状构型(空间群为 D_{nh}，如图 3-30 中标注为 A 的构型)、碳碳键键角交替变化的扭曲环状构型(空间群为 $D_{(n/2)h}$，如图 3-30 中标注为 B 的构型)和碳碳键键长交替变化的扭曲环状构型(空间群亦为 $D_{(n/2)h}$，如图 3-30 中标注为 C 的构型)。用 $4N+2$ 来表示这类纯碳团簇的碳原子数，意味它们有双共轭 π 电子，构型又是平面状的。



图 3-29　纯碳团簇 C_{20} 的环状构型、五边形(盆状)构型和 fullerene 笼状构型的示意图和相应的 HF(Hartree-Fock)价电子密度等值面图

引自：Physical Review Letters，1995，75(21)：3870

图 3-30 标注为 A 的环状构型有着很强的苯环稳定性。在能级最高的填充分子轨道(highest occupied molecular orbital，HOMO)和能级最低的非填充分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital，LUMO)之间存在着几电子伏特的间隙，团簇的对称性将 HOMO 至 LUMO 的激发与基态波函数混合，产生第二级 Jahn-Teller 畸变，这个畸变导致图 3-30 标注为 B 和 C 的扭曲

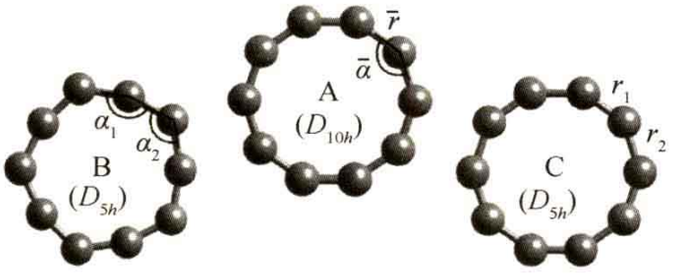


图 3-30　最稳定的平面单环型纯碳团簇环状 C_{10} 团簇构型示意图，如 n 数以 $4N+2$ 表示，此处 $N=2$。图中标注为 A 的是环状构型；标注为 B 的是碳碳键的键角交替变化的扭曲环状构型，碳碳键平均键角为 $\bar{\alpha}=(\alpha_1+\alpha_2)/2$，交替变化率为 $A_\alpha=(\alpha_1-\alpha_2)/\bar{\alpha}$；标注为 C 的是碳碳键的键长交替变化的扭曲环状构型，碳碳键平均键长为 $\bar{r}=(r_1+r_2)/2$，交替变化率为 $A_r=(r_1-r_2)/\bar{r}$

引自：Physical Review Letters，2000，85(8)：1702

环状构型的形成。对于纯碳团簇 C_{10}，碳碳键键角交替变化的扭曲环状构型具有更低的能量；对于纯碳团簇 C_{14} 和 C_{18}，随着环半径的增加，平面内轨道交互作用变小，碳碳键键角交替变化的扭曲环状构型就变得不稳定了。当 N 趋于无穷大时，纯碳团簇 C_n 将成为一个有着两个半充满 π 键的半金属聚合物。

3.6 硅碳气相组分 Si_mC_n 的稳定构型与能量

***m+n=3* 的硅碳团簇 Si_mC_n 的稳定构型与能量。**近年来，关于硅碳团簇 Si_mC_n 的大小、构型与能量的研究文章日趋增多。一些研究者认识到，采用化学气相沉积、化学气相渗透(chemical vapour infiltration，CVI)等技术制备非晶态碳化硅材料时，前驱物(如甲基三氯硅烷 CH_3SiCl_3)分解而成的气态的硅-碳原子聚集体与材料的结构与性能有着密切的关系。由于受模拟计算的理论、技术及设备的限制，目前还只能对 $m+n$ 数较小的硅碳团簇 Si_mC_n 的稳定构型与能量进行分析。需要说明的是，本节所列的中性硅碳团簇 Si_mC_n 的键长、键角及能量数据主要引自 J. L. Deng 等的研究文章[xx]，带负电荷的离子型硅碳团簇 Si_mC_n 的相关数据主要引自 S. Hunsicker 等的研究文章[xxi]，这些数据与其他研究文章发表的数据有些出入，但数值量级是一致的。

$m+n=3$ 的硅碳团簇 Si_mC_n 有两种，分别是 SiC_2 和 Si_2C。

对于硅碳团簇 SiC_2 有两种稳定构型，一种是三角环状构型[图 3-31(a)，空间群为(C_{2v}，$^1A_1$)]；另一种是直链状构型。计算结果表明，前者的能量比后者约低 0.14eV。在三角环型硅碳团簇 SiC_2 中，碳碳键的键长 r_{C-C} 为 1.2726Å，两个硅碳键之间的夹角 α_{C-Si-C} 为 40.3°[xxii]。如果一个三角环型硅碳团簇 SiC_2 俘获了一个电子，就形成了一个带负电荷的离子型三角环型硅碳团簇 SiC_2^-，它的能量仅比带负电荷的直链型硅碳团簇 SiC_2^- 低 0.02eV。在离子型三角环型硅碳团簇 SiC_2^- 中，硅碳键的键长 r_{Si-C} 较相同构型的中性硅碳团簇 SiC_2 有所减小，但 α_{C-Si-C} 值保持不变。

对于硅碳团簇 Si_2C，它也有两种稳定构型，一种是折链状构型[图 3-31(b)，空间群为(C_{2v}，$^1A_1$)]；另一种也是直链状构型。当两个硅碳键的键长 r_{Si-C} 为 1.7081Å、两个硅碳键之间的夹角 $\alpha_{Si-C-Si}$ 为 114.5°时，折链

状构型最为稳定。如果折链状构型中性硅碳团簇 Si_2C 俘获了一个电子，就形成了带负电荷的离子型硅碳团簇Si_2C^-，此时，$\alpha_{Si-C-Si}$值有所增大，进而演变成直链状构型。

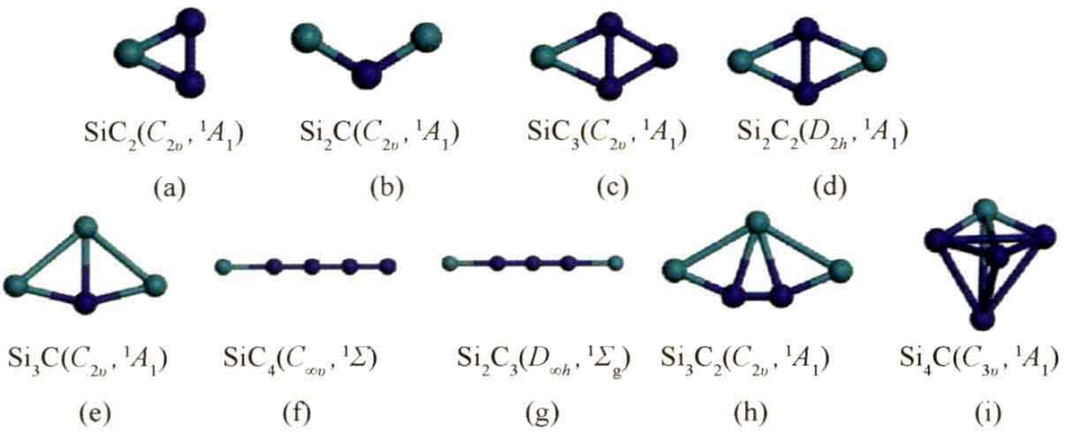


图 3-31　$m+n=3$ 的硅碳团簇 Si_mC_n(包括 SiC_2和 Si_2C)、$m+n=4$ 的硅碳团簇 Si_mC_n(包括 SiC_3、Si_2C_2和Si_3C)、$m+n=5$ 的硅碳团簇 Si_mC_n(包括 SiC_4、Si_2C_3、Si_3C_2和 Si_4C)部分稳定构型的示意图

$m+n=4$ 的硅碳团簇 Si_mC_n的稳定构型与能量。$m+n=4$ 的硅碳团簇 Si_mC_n有三种，分别是 SiC_3、Si_2C_2和 Si_3C。

对于硅碳团簇 SiC_3，它有三种稳定构型，第一种是有一跨环碳碳键的扁长菱形状构型[图 3-31(c)，空间群为(C_{2v},$^1A_1$)]；第二种是以硅原子为一个端点的直链状构型[空间群为(C_{2v},$^1\Sigma$)]；第三种是有一跨环硅碳键的扁圆环状构型[空间群为(C_{2v},$^1A_1$)]。计算结果表明，第一种构型最稳定，它的能量比第二种构型低 0.17eV，比第三种构型低 0.19eV。在第一种构型中，跨环碳碳键的键长 r_{C-C}为 1.4685Å，另两个碳碳键的键长 r'_{C-C} 为 1.4392Å，两个硅碳键的键长 r_{Si-C}为 1.8447Å，两个碳碳键之间的夹角 α_{C-C-C}为 61.4°。对于带负电荷的直链状离子型硅碳团簇 SiC_3^-，俘获的电子被局域于位于端点的硅碳键，使得该硅碳键的键长比相同构型的中性硅碳团簇 SiC_3中的缩短约 2%，团簇的能量比有一跨环碳碳键的扁长菱形状构型约高 0.18eV。

对于硅碳团簇 Si_2C_2，它有三种稳定构型，分别是菱形[图 3-31(d)，空间群为(D_{2h},$^1A_1$)]、畸变梯形状(空间群为 C_s)和直链状。在菱形构型中，碳碳键的键长 r_{C-C}为 1.4317Å，介于碳碳单键键长($r^s_{C-C}=1.54$Å)和碳碳双键键长($r^d_{C-C}=1.34$Å)之间；硅碳键的键长 r_{Si-C}为 1.8412Å。计算

结果表明，在上述三种稳定构型中，畸变梯形状构型的能量比菱形状构型高0.18eV，直链状构型的能量又比畸变梯形状构型高0.18eV。对于带负电荷的离子型硅碳团簇 $Si_2C_2^-$，菱形状构型的能量比畸变梯形状构型高0.25eV；直链状构型的能量也比畸变梯形状构型高0.1eV。

硅碳团簇 Si_3C 有六种稳定构型。计算结果表明，有一跨环硅碳键的斜方构型[图3-31(e)，空间群为(C_{2v},$^1A_1$)] 最为稳定。在这个构型中，跨环硅碳键的键长 $r_{Si—C}$ 为1.9413Å；两个等价硅原子分别与同一个碳原子构成的硅碳键键长 $r_{Si—C}$ 为1.7660Å，这两个硅碳键之间的夹角 $\alpha_{Si—C—Si}$ 为163.59°。对于带负电荷的离子型硅碳团簇 Si_3C^-，这种构型也是最稳定的。

$m+n=5$ 的硅碳团簇 Si_mC_n 的稳定构型与能量。$m+n=5$ 的硅碳团簇 Si_mC_n 有四种，分别是 SiC_4、Si_2C_3、Si_3C_2 和 Si_4C。

在硅碳团簇 SiC_4 中，计算结果表明，硅原子为端点的直链状构型[图3-31(f)，群为($C_{\infty v}$,$^1\Sigma$)]最稳定，它的能量比单环状构型[空间群为(C_{2v},$^1A_1$)] 低0.62eV。在这种团簇中，硅碳键的键长 $r_{Si—C}$ 为1.6070Å，碳碳键的键长依次为 $r^1_{C—C}$ = 1.2782Å、$r^2_{C—C}$ = 1.3013Å、$r^3_{C—C}$ = 1.2855Å。对于带负电荷的离子型硅碳团簇 SiC_4^-，这种构型依然是最稳定的。

在硅碳团簇 Si_2C_3 中，有九种稳定构型，其中，硅原子为两端的中心对称直链状构型[图3-31(g)，空间群为($D_{\infty h}$,$^1\Sigma_g$)]最为稳定，其能量比空间群为 C_s 的环状构型低0.68eV，比空间群为 C_1 的棱加帽四面体构型低1.38eV，比空间群为 C_{2v} 的畸变面加帽四面体构型低1.55eV。在这种团簇中，硅碳键的键长 $r_{Si—C}$ 为1.6908Å，碳碳键的键长 $r_{C—C}$ 为1.2926Å。一个中性的硅碳团簇 Si_2C_3 俘获一个电子后，就形成了一个带负电荷的离子型直链状硅碳团簇 $Si_2C_3^-$，计算结果表明，它的稳定性有所增加。

对于硅碳团簇 Si_3C_2，最稳定的构型是有两个跨环硅碳键的平面五边形构型[图3-31(h)，空间群为(C_{2v},$^1A_1$)]。这种构型也可看成一个双重棱加帽的三角形，它的能量比畸变双锥构型低0.52eV，比其他的由三个硅原子被一个碳原子二聚体桥连而成的三维或直链状构型低0.76eV。在这种团簇中，碳碳键的键长 $r_{C—C}$ 为1.3690Å，棱加帽硅原子与三角形中硅原子的键长 $r_{Si—Si}$ 为2.5742Å，与三角形中碳原子的键长 $r_{Si—C}$ 为1.7265Å。一个中性的硅碳团簇 Si_3C_2 俘获一个电子后，就形成了一个带负电荷的离

子型硅碳团簇 $Si_3C_2^-$，但增加一个电子对平面五边形构型的稳定性没有太大的影响。经 300～600K(27～327℃)温度下的退火处理，中性硅碳团簇 Si_3C_2 的其他一些稳定构型也将转变为平面五角形构型。

在硅碳团簇 Si_4C 中，最稳定的构型是碳原子位于顶点的三角双锥构型[图 3-31(i)，空间群为(C_{3v},$^1A_1$)]，或者是畸变五边环状构型(空间群为 C_{2v})，前者的能量比后者低 0.022eV[xxiii]。在三角双锥构型中，碳原子与三个硅原子形成的硅碳键的键长 $r^1_{C—Si}$ 是相等的，均为 1.8451Å；碳原子与另一个硅原子的键长 $r^2_{C—Si}$ 为 2.5105Å，这个硅原子与另三个硅原子形成的硅硅键的键长 $r_{Si—Si}$ 也是相等的，为 2.3777Å。对于离子型硅碳团簇 Si_4C^-，空间群为 C_{2v} 的三角双锥构型也是最稳定的。

***m+n=6* 的硅碳团簇 Si_mC_n 的稳定构型与能量。** $m+n=6$ 的硅碳团簇 Si_mC_n 有五种，它们分别是 SiC_5、Si_2C_4、Si_3C_3、Si_4C_2 和 Si_5C。硅碳团簇 SiC_5 团簇有三种稳定构型，第一种是硅原子位于端点的直链状构型[图 3-32(a)，空间群为($C_{\infty v}$,$^3\Sigma$)]，第二种是平面五边形环状构型[空间群为(C_{2v},$^1A_1$)]，第三种是有一跨环碳碳键的菱形 SiC_3+碳原子直链 C_2 的构型，其中，硅原子位于端点的直链状构型是最稳定的，它的能量比后两种构型分别低 0.24eV 和 0.39eV。在这种构型中，将碳原子以硅原子端为起点分别标注为 C(1)、C(2)、C(3)、C(4)和C(5)，则硅碳键的键长 $r_{Si—C}$ 为 1.7256Å，键长 $r_{C(1)—C(2)}$ 为 1.2830Å，$r_{C(2)—C(3)}$ 为 1.2871Å，$r_{C(3)—C(4)}$ 为 1.2909Å，$r_{C(4)—C(5)}$ 为 1.3031Å。对于离子型硅碳团簇 SiC_5^- 团簇，平面五边形环状构型和菱形+碳原子直链构型的能量有所升高，分别比直链状构型高出 0.81eV 和 1.18eV。

对于硅碳团簇 Si_2C_4，两个硅原子分别位于端点的直链状构型[图 3-32(b)，空间群为($C_{\infty h}$,$^3\Sigma_g$)] 是最稳定的，它的能量比平面六边形环状构型[空间群为 (C_s,$^1A_1$)]低 0.79eV，平面六边形环状构型的能量比畸变平面六边形环状构型低 0.08eV，畸变平面六边形环状构型又比三角形 S_2C+碳原子直链 C_3 构型低 0.64eV。在直链状构型中，将一个端点的硅原子标注为Si(1)，把另一个端点的硅原子标注为 Si(2)，把与 Si(1)连接的碳原子标注为C(3)，把与 Si(2)相连的碳原子标注为 C(4)，将与 C(3)和C(4)连接的两个碳原子分别标注为 C(1)和 C(2)，键长 $r_{Si(2)—C(4)}$ 和 $r_{Si(1)—C(3)}$ 是相等的，均为 1.7269Å，$r_{C(1)—C(3)}$ 和 $r_{C(2)—C(4)}$ 也是相等的，

均为 1.2990 Å。对于离子型硅碳团簇 $Si_2C_4^-$，直链状构型仍然是最稳定的，其能量比平面六边形环状构型低 0.48eV，比畸变平面六边形环状构型低 0.62eV，比三角形 Si_2C+碳原子直链 C_3 构型低 0.71eV。

对于硅碳团簇 Si_3C_3，底面有一个由三个碳原子构成的等腰三角形的五角锥体构型[图 3-32(c)，空间群为(C_s，$^3A'$)]是最稳定的，其能量比三角形 Si_3+碳原子直链 C_3 构型低 0.92eV。在这个构型的由三个碳原子构成的等腰三角形中，将位于顶点的碳原子标注为 C(1)，将位于底边两个端点的碳原子分别标注为 C(2)和 C(3)，$r_{C(1)—C(2)}$ 和 $r_{C(1)—C(3)}$ 是相等的，均为 1.7219Å，$r_{C(2)—C(3)}$ 相对更小一些，为 1.3229Å；将五边形底面中的两个硅原子分别标注为 Si(2)和 Si(3)，将五角锥体顶点的硅原子标注为 Si(1)，则 $r_{Si(1)—Si(2)}$ 和 $r_{Si(1)—Si(3)}$ 是相等的，均为 2.5480Å，而 $r_{Si(2)—C(2)}$ 为 1.8857Å；五角锥体锥面顶角的角度为 44°。

在硅碳团簇 Si_4C_2 的稳定构型中，两个碳原子位于四边形对角顶端的八面体构型[图 3-32(d)，空间群为(D_{2d}，$^1A_1$)]是最稳定的，它的能量比两个碳原子桥连硅四面体 Si_4 构型(空间群为 C_{2v})低 1.7eV[xxiv]。在八面体构型中，四个硅硅键键长 $r_{Si—Si}$ 是相等的，均为 2.5539Å；在由两个硅原子和两个碳原子构成的四边形构型中，四个硅碳键的键长 $r_{Si—C}$ 均为 1.8123Å，一个碳碳键的键长 $r_{C—C}$ 为 1.8170Å。而在离子型硅碳团簇 $Si_4C_2^-$ 的稳定构型中，硅原子面加帽四方锥(两个碳原子位于锥体底面对角顶端位置)构型变得最稳定，它的能量比八面体构型低 0.46eV。

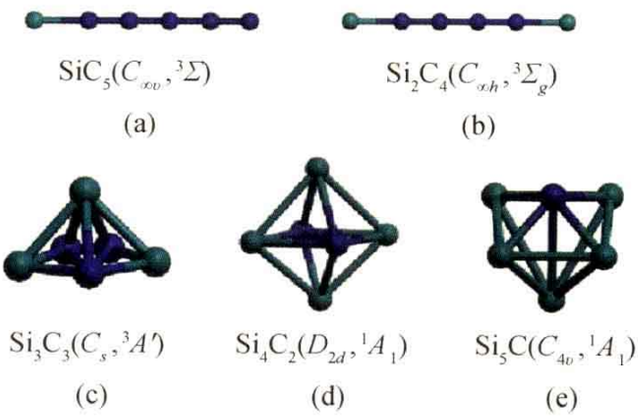


图 3-32　$m+n=6$ 的硅碳团簇 Si_mC_n(包括 SiC_5、Si_2C_4、Si_3C_3、Si_4C_2 和 Si_5C)部分稳定构型的示意图

对于硅碳团簇 Si_5C，一个碳原子位于顶端的八面体构型[图 3-32(e)，

空间群为(C_{4v},$^1A_1$)]是最稳定的，它的能量比空间群为 C_{2v}的八面体构型低 2.3eV。在八面体构型中，处于八面体一个顶端的碳原子与四边形中每个硅原子形成的硅碳键的键长$r_{C—Si}$均为 1.8943Å；处在八面体另一个顶端的硅原子与四边形中每个硅原子形成的硅硅键的键长r_{Si-Si}均为 2.4450Å；分处八面体两个顶端的硅原子与碳原子形成的硅碳键的键长$r'_{C—Si}$为 2.2711Å。对于离子型硅碳团簇 Si_5C^-，空间群分别为 C_{2v}和 C_s的畸变八面体相对更稳定，后者的能量比前者约低 0.01eV。

***m*+*n*=7 的硅碳团簇 Si_mC_n的稳定构型与能量**。对于带负电荷的离子型硅碳团簇 $Si_2C_5^-$，它有两种稳定构型，第一种是空间群为 $D_{\infty h}$的直链状构型，其中两个硅原子分别位于直链的两端；另一种是空间群为 C_s的五角环状构型，其中两个硅原子在环中呈对角分布。计算结果表明，后者的能量比前者约低 0.72eV。对于相同构型的中性硅碳团簇 Si_2C_5，五角环状构型的能量也是低于直链状构型的能量。对于硅碳团簇 Si_5C_2，它的稳定构型是平面三角形构型[图 3-33(i)，空间群为 C_{2v}]。对于中性的硅碳团簇 Si_6C 和带负电荷的离子型硅碳团簇 Si_6C^-，它们都有两种稳定构型，一种是图 3-33(j)所示的五角双锥构型，其中碳原子位于锥体的顶端；另一种是空间群为 C_{2v}的畸变五角双锥构型。在畸变五边形构型中，碳原子与四个硅原子构成一个五边形，另两个硅原子分别位于锥体的顶端。由于硅碳键的键长与碳碳键的键长不相等，使得这个五边形发生了畸变。

M. Bertolus 等发现在硅碳团簇 Si_mC_n中，碳原子和硅原子的化学特性有很大差异。碳原子的电子轨道可发生 sp 和 sp^2杂化，使得碳原子之间化学键性质在一个大的范围内变化，由此带来相应的纯碳团簇 Si_mC_n构型在一个很大的范围内变化；相反，硅原子的电子轨道不发生杂化，硅原子与硅原子之间只能形成单键，此时，纯硅团簇 Si_m只可能具有压缩的三维构型，即使对于原子数很小的纯硅团簇 Si_m也是如此。通过对 $m+n\leqslant6$ 的硅碳团簇 Si_mC_n构型的研究，M. Bertolus 等发现富硅的硅碳团簇 S_mC_n($m>n$)的构型与纯硅团簇 Si_m的构型相似，富碳的硅碳团簇 S_mC_n($m<n$)的构型与纯碳团簇 C_n的相似。随着硅碳团簇 Si_mC_n中 n 的逐渐减小、m 的逐渐增大，它的构型有可能从类纯碳团簇构型向类纯硅团簇结构转变。为此，他们采用从头分子动力学模拟(*ab initio* molecular dynamics，AIMD)和密度泛函理论(density functional theory，DFT)方法，研究了 $m+n=7$ 的硅碳团簇 Si_3C_4和 Si_4C_3的稳定构型、能量和化学键的振动频率[xxv]。图 3-33(a)～

(d)给出了硅碳团簇 Si_3C_4 的四种稳定构型示意图，图 3-33(e)~(h)给出了硅碳团簇 Si_4C_3 的四种稳定构型示意图。可以看到，在硅碳团簇 Si_3C_4 的稳定构型中，有三种构型含有由两个碳原子连接而成的基元，我们把这样的基元称为 C-C 单元；在硅碳团簇 Si_4C_3 的稳定构型中，有三种构型含有由三个碳原子连接而成的基元，我们把这样的基元称为 C-C-C 单元。计算结果表明，在硅碳团簇 Si_3C_4 的稳定构型中，有 40% 的构型含有两个 C-C 单元，有 30% 的构型具有平面状结构，有 30% 的构型具有类平面状结构，有 40% 的构型具有压缩的三维结构。在硅碳团簇 Si_4C_3 的稳定构型中，有 35% 的构型含有一个 C-C-C 单元，有 26% 的构型具有平面状结构，有 26% 的构型具有类平面状结构，有 48% 的构型具有压缩的三维结构。

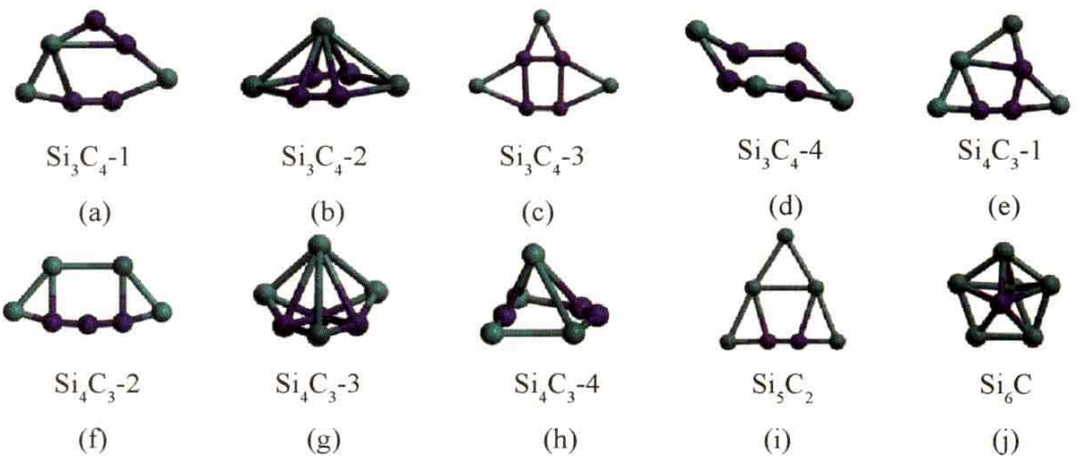


图 3-33　$m+n=7$ 的硅碳团簇 Si_mC_n(包括 Si_3C_4、Si_4C_3、Si_5C_2 和 Si_6C)部分稳定构型的示意图

***m+n*=8 的硅碳团簇 Si_4C_4 的稳定构型与能量。**M. Bertolus 给出了硅碳团簇 Si_4C_4 的三种最稳定构型[图 3-34(a)~(c)]。这三种构型都含有两个 C-C 单元，其中，在图 3-34(a)所示的构型中，两个 C-C 单元首尾相连，构成了一个四碳闭环；在图 3-34(b)所示的构型中，两个 C-C 单元连接起来，构成了一个四碳折链。在这些构型中，碳碳键的键长小于 1.62Å；硅碳键的键长为 2.38Å；硅硅键的键长为 2.66Å。在硅碳团簇 Si_4C_4 的稳定构型中，有 20% 的构型具有平面状结构，有 40% 的构型具有类平面结构，有 40% 的构型具有压缩的三维结构。

J. Y. Hou 等也采用密度泛函理论对硅碳团簇 Si_4C_4 的稳定构型进行了研究[xxvi]。结果显示，这种团簇除了上述的三种稳定构型之外，还有

图 3-34(d)～(i)所示的六种稳定构型。这六种构型也都含有两个 C-C 单元，其中，在图 3-34(d)、(e)、(f)、(h)和(i)所示的构型中，两个 C-C 单元连接起来，构成了一个四碳折链。在这六种构型中，图 3-34(e)所示的空间群为 C_{2v} 的平面三角形构型是最稳定的。在这种构型中，左右两边各两个碳原子形成的碳碳键的键长均为 1.428Å，上部两个碳原子形成的碳碳键的键长为 1.385Å。M. Bertolus 等通过计算证明，图 3-34(a)所示的锥状构型是硅碳团簇 Si_4C_4 最稳定的构型，但 J. K. Hou 等的计算结果表明锥状构型的能量比平面三角形构型的能量高出 0.101eV。

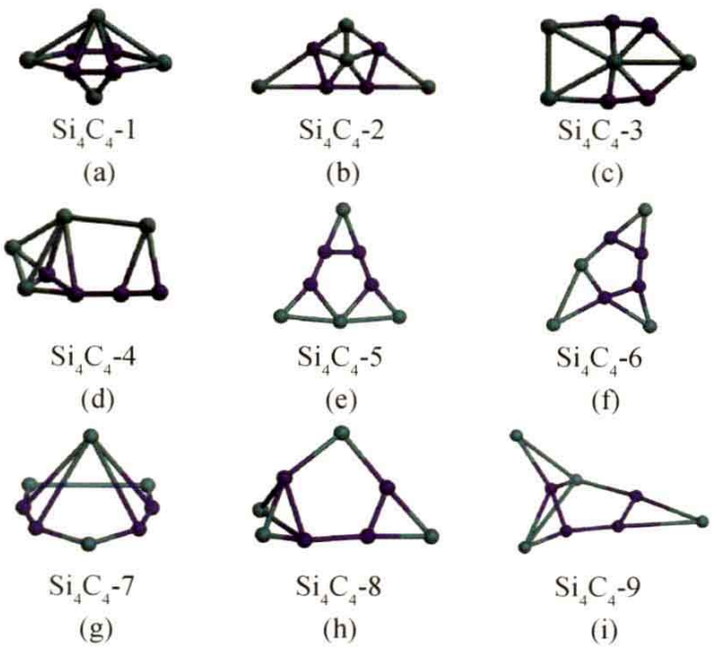
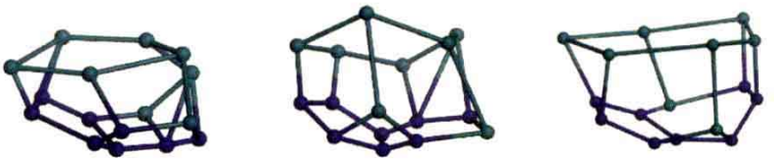


图 3-34　$m+n=8$ 的硅碳团簇 Si_4C_4 稳定构型的示意图。每个构型都含有两个 C-C 单元，其中，在(a)所示的构型中，两个 C-C 单元首尾相连，形成了所谓的四碳闭环；在(b)、(d)、(e)、(f)、(h)和(i)所示的构型中，两个 C-C 单元连接起来，形成一个四碳折链

$m+n=16$ 的硅碳团簇 Si_8C_8 的稳定构型与能量。B. Song 等指出，对于硅碳原子数相等的硅碳团簇 Si_mC_n，当 $m+n\geqslant 8$ 时，它们的构型将从二维构型向三维构型转变，而且更倾向于形成笼状构型。当 $m+n\geqslant 12$ 时，团簇的体积较大，使得其表面能计算变得十分复杂，难以给出全部稳定构型的图景[xxvii]。图 3-35 是硅碳团簇 Si_8C_8 三种稳定构型的示意图。在这些构型中，硅原子成单环或多环连接，碳原子也成单环或多环连接，硅原子环和碳原子环再连接起来，构成一个笼状构型。在这三种构型中，都可找到由八个碳原子和最近邻的一个硅原子构成的一个五边形和一个六边

形，两者又通过共用两个碳原子的方式连接起来。同时，在图 3-35(a)和(b)所示的构型中，存在着由五个硅原子构成的一个五边形；在图 3-35(c)所示的构型中，存在着由六个硅原子构成的一个六边形。计算结果表明，图 3-35(b)所示构型的能量比图 3-35(a)所示构型的能量高出 0.114eV；图 3-35(c)所示构型的能量比图 3-35(a)所示构型的能量高出 0.368eV。



Si_8C_8-1　　Si_8C_8-2　　Si_8C_8-3

(a)　　(b)　　(c)

图 3-35　$m+n=16$ 的硅碳团簇 Si_8C_8 三种稳定构型示意图

3.7　气相组分 Si_mC_n 构型的转变

气相组分 Si_mC_n 构型转变概述。在 3.4～3.6 节中，我们列出了关于纯硅团簇 Si_m($m\leqslant20$)、纯碳团簇 C_n($n\leqslant20$)、硅碳团簇 Si_mC_n($m+n\leqslant16$)的稳定构型与能量的研究结果。这些结果适用于 PVT 法碳化硅晶体生长体系中的气相组分 Si_mC_n。

归结起来，纯硅气相组分 Si_m 可看成气相组分 Si_{m-1} 在合适的成键位置连接一个硅原子形成的，连接的形式有棱加帽和面加帽两种。随着 m 的增大，纯硅气相组分 Si_m 的构型都属于压缩的三维结构范畴。对于纯碳气相组分 C_n，当 n 较小时，它的构型主要有直链状和闭环状两种，当 n 较大(例如$n>10$)时，除了直链状和闭环状外，还可以盆状和笼状构型存在。对于硅碳气态组分 S_mC_n，一般地，富硅气相组分 Si_mC_n($m>n$)的构型与纯硅气相组分 Si_m 的构型相似，富碳气相组分 Si_mC_n($m<n$)的构型与纯碳气相组分 C_n 的构型相似，随着 n 的逐渐减小、m 的逐渐增大，它们的构型将从类碳团簇构型向类硅团簇构型转变。总体上说，硅碳气相组分 Si_mC_n 的构型可以分为两类，一类是含有 C-C 单元并被硅原子包围的平面构型；另一类是由直链 C-C-C 单元和压缩的赝锥体部分构成的构型。

在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，固态碳化硅颗粒通过分解升华过程，不断产生出起始态气相组分 $Si_mC_n^0$；起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 进入气相

后，通过相互作用，生成具有与之不同构型的中间态气相组分$Si_mC'_n$；中间态气相组分$Si_mC'_n$在从紧邻生长原料区域向紧邻生长界面区域输运的过程中，还将发生相互作用，在满足能量最低原理的条件下，形成新构型的中间态气相组分$Si_mC'_n$；在各种构型的中间态气相组分$Si_mC'_n$中，符合生长界面结晶过程要求的构型就是结晶态气相组分$Si_mC_n^*$；随着晶体的生长，生长界面上的结晶过程又不断“消耗”着结晶态气相组分$Si_mC_n^*$，使得气相组分Si_mC_n从产生到“湮灭”中经历的一系列构型转变反应持续进行下去。所谓气相组分Si_mC_n的构型转变，指气相组分Si_mC_n在输运过程中发生的从简单构型向复杂构型、从不适合生长界面上沉积结晶的构型向符合生长界面结晶过程要求的构型转变。

气相组分Si_mC_n与一个气态硅原子连接后构成气相组分$Si_{m+1}C_n$时构型发生的转变。硅碳气相组分Si_mC_n容易与单个气态硅原子发生相互作用，构成具有新构型的气相组分$Si_{m+1}C_n$。图3-36是M. Bertolus给出的若干个硅碳气相组分Si_mC_n连接一个气态硅原子构成新的气相组分$Si_{m+1}C_n$时构型转变的示意图[xxviii]。在图3-36中，第一行表示了一个气相组分Si_3C_2连接一个气态硅原子构成一个气相组分Si_4C_2，再连接一个气态硅原子构成一个气相组分Si_5C_2时构型发生的变化；第二行给出了一个气相组分Si_3C_3连接一个气态硅原子构成一个气相组分Si_4C_3，再连接一个气态硅原子构成一个气相组分Si_5C_3时构型发生的变化；第三行给出了一个气相组分Si_3C_4连接一个气态硅原子构成一个气相组分Si_4C_4，再连接一个气态硅原子构成一个气相组分Si_5C_4时构型发生的变化。

如图3-36中第一行所示，气相组分Si_3C_2的稳定结构是含有C-C单元的平面扇形构型，它可以通过面加帽方式连接一个气态硅原子，构成了一个具有赝锥体构型的气相组分Si_4C_2。如果这个气相组分Si_4C_2（由三个硅原子和一个C-C单元构成的平面）的另一侧再以面加帽方式连接一个气态硅原子，就可构成一个具有赝锥体构型的气相组分Si_5C_2。又如图3-36中第三行所示，气相组分Si_3C_4的稳定构型是含有两个C–C单元的六方锥，如果六方锥底面的一个C-C单元以棱加帽方式连接一个气态硅原子，就构成了一个具有赝锥体构型的气相组分Si_4C_4。如果这个气相组分Si_4C_4位于底面另一侧的C-C单元再以棱加帽方式连接一个气态硅原子，就构形成了一个具有赝锥体构型的气相组分Si_5C_4。

对于一个m和n数较小的气相组分Si_mC_n，它连接单个气态硅原子或

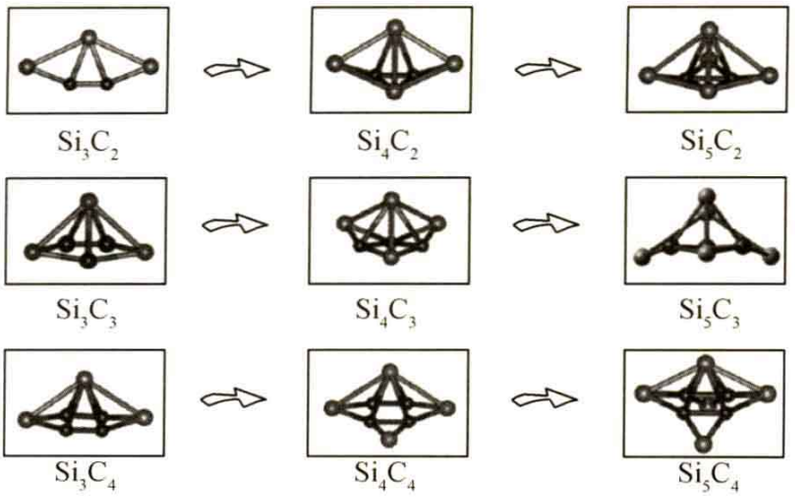


图 3-36　气相组分 Si_mC_n 与单个气态硅原子连接后构成气相组分 $Si_{m+1}C_n$ 时构型发生转变的示意图。图中第一行表示了一个气相组分 Si_3C_2 连接一个气态硅原子构成一个气相组分 Si_4C_2，再连接一个气态硅原子构成一个气相组分 Si_5C_2 时构型发生的变化；第二行表示了一个气相组分 Si_3C_3 连接一个气态硅原子构成一个气相组分 Si_4C_3，再连接一个气态硅原子构成一个气相组分 Si_5C_3 时构型发生的变化；第三行表示了一个气相组分 Si_3C_4 连接一个气态硅原子构成一个气相组分 Si_4C_4，再连接一个气态硅原子构成一个气相组分 Si_5C_4 时构型发生的变化

引自：Journal of Chemical Physics，2004，120(9)：4336

碳原子后，将构成一个具有新的构型的气相组分 $Si_{m+1}C_n$ 或 Si_mC_{n+1}，这在能量上必然是有利的，即新的构型必然有相对更低的能量。图 3-37(a) 给出了在气相组分 Si_mC_3 和 Si_mC_4 中，硅原子数 $m(0\leqslant m\leqslant 4)$ 与其结合能关系的计算结果；图 3-37(b) 给出了气相组分 Si_3C_n 和 Si_4C_n 中碳原子数 $n(0\leqslant n\leqslant 4)$ 与其结合能关系的计算结果。从图 3-37 可以看到，一个气相组分 Si_mC_3 或者一个气相组分 Si_mC_4 连接一个气态硅原子，它们的结合能是增大的；一个气相组分 Si_3C_n 或者一个气相组分 Si_4C_n 连接一个气态碳原子，它们的结合能也是增大的。随着 m 数的增大，气相组分 Si_mC_3 和 Si_mC_4 的结合能呈线性增大；同样，随着 n 数的增大，气相组分 Si_3C_n 和 Si_4C_n 的结合能也呈线性增大，它们的斜率几乎是相同的。这表明这些气相组分每连接一个气态硅原子或者一个气态碳原子而获得的结合能增大值是一个常数，与起始的 m 数或 n 数没有关系。图 3-37(b) 所示的曲线斜率略大于图 3-37(a) 所示曲线的斜率，这表明气相组分 Si_mC_n 每连接一个气态碳原子而获得的结合能增大值略高于它每连接一个气态硅原子而获得的结合能增大值。

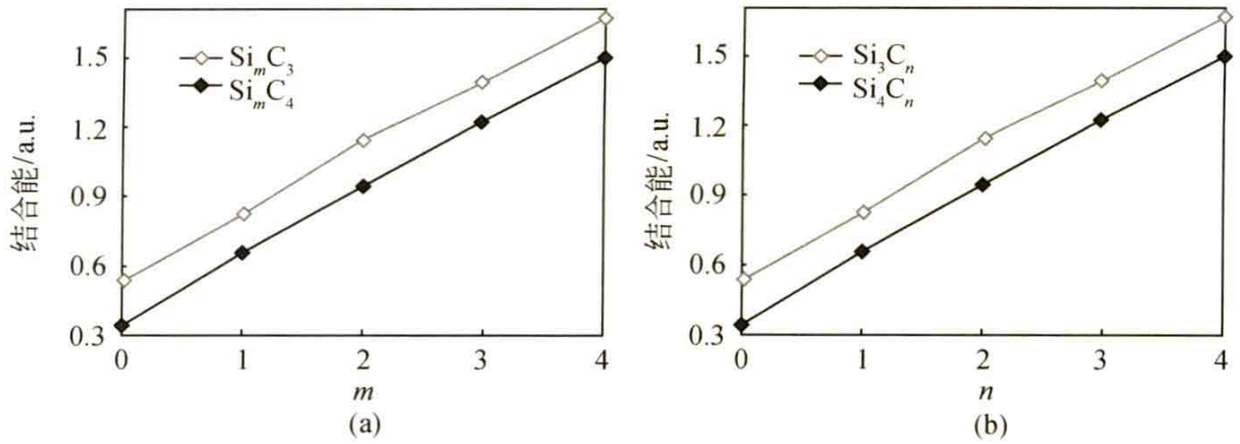


图 3-37　(a) 气相组分 Si_mC_3 和 Si_mC_4 的硅原子数 $m(0 \leqslant m \leqslant 4)$ 与结合能的关系曲线；(b) 气相组分 Si_3C_n 和 Si_4C_n 的碳原子数 $n(0 \leqslant n \leqslant 4)$ 与结合能的关系曲线

引自：Journal of Chemical Physics，2004，120(9)：4337

接近真实晶体生长条件下气相组分 Si_mC_n 构型的转变。我们采用分子动力学模拟方法，研究了部分 $3 \leqslant m+n \leqslant 5$ 的气相组分 Si_mC_n（包括气态的 Si_2C、SiC_2、Si_3C、SiC_3、Si_4C、SiC_4 六种）在近似 PVT 法碳化硅晶体真实生长温度与压力下的构型。所设温度为 2573K（2300℃），压强为 0.1MPa[xxix]。在这六种气相组分中，气态的 Si_2C 和 SiC_2 属于起始态气相组分 $Si_mC_n^0$；气态 Si_3C 和气态 Si_4C 分别是气态 Si_2C 连接一个或两个气态硅原子构成的；气态 SiC_3 和气态 SiC_4 分别是气态 SiC_2 连接一个或两个气态碳原子构成的，它们都属于中间态气相组分 Si_mC_n'。

在 3.6 节中，我们介绍了这些气相组分的稳定构型。如图 3-31 所示，对于 $m+n=3$ 的气相组分 Si_2C 和气相组分 SiC_2，前者的稳定构型是折链构型，后者的稳定构型是三角环状构型；对于 $m+n=4$ 的气相组分 Si_3C 和 SiC_3，两者的稳定构型均为平面闭环型；对于 $m+n=5$ 的气相组分 Si_4C 和 SiC_4，前者的稳定构型是三角双锥构型，后者的稳定构型为直链构型。作如下假设：除了气相组分 Si_2C 之外，其他的气相组分 Si_mC_n 在形成之初并不具有上述的稳定构型，它们都具有非闭环构型。如图 3-38 所示，在 $m>n$ 的三种气相组分 Si_2C、Si_3C 和 Si_4C 中，位于端点的硅原子配位数为 1，即这个硅原子仅与位于中心的碳原子构成一个硅碳共价键；在 $m<n$ 的三种气相组分 SiC_2、SiC_3 和 SiC_4 中，位于端点的碳原子也仅与位于中心的硅原子构成一个硅碳共价键。不考虑这些气相组分 Si_mC_n 相互作用构成新的中间态气相组分 Si_mC_n'，以这些构型作为起始态，对它们在接近真实生长条件下的行为进行分子动力学模拟。图 3-39 是这些气相组分在温度为

2300℃、气相压强为0.1MPa时构型的示意图。可以看到，与起始态构型相比较，气相组分 Si_2C 的构型没有发生大的变化[图3-38(a)和图3-39(a)]。对于气相组分 SiC_2，它的构型从起始态的折链型[图3-38(b)]转变为含有一个C-C单元的三角环状构型[图3-39(b)]，而且随着动力学模拟步长的增大，硅碳键的键长表现出逐渐增大的趋势，进而发生断裂，形成气态的二碳聚集体(C_2)和气态硅原子，其中气态的二碳聚集体(C_2)可能进一步发生分解，形成气态的碳原子。这说明在中间态气相组分Si_mC_n'中既有来自起始态气相组分$Si_mC_n^0$的气态碳原子，还有由中间态气相组分Si_mC_n'分解或相互作用分解生成的气态碳原子。在接近真实晶体生长条件下，气相组分 SiC_2构型与它的稳定构型是一致的。

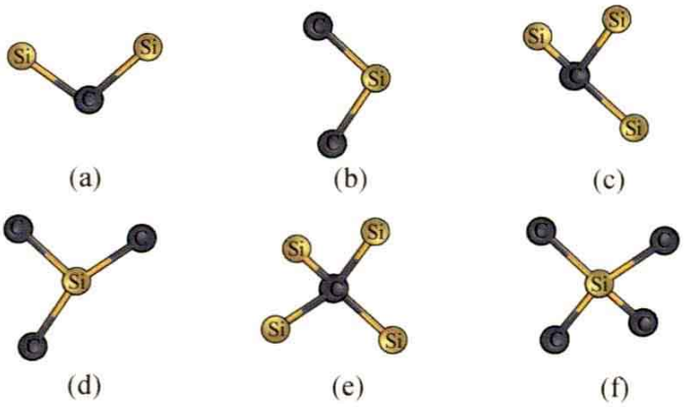


图3-38　在PVT法碳化硅晶体生长初期，固态碳化硅粉体分解升华形成的气相组分 Si_2C(a)、SiC_2(b)、Si_3C(c)、SiC_3(d)、Si_4C(e)和 SiC_4(f)的起始态构型示意图

讨论 $m+n=4$ 的气相组分 Si_3C 和 SiC_3的情况。气相组分 Si_3C 的稳定构型是有一个跨环硅碳键的斜方构型[图3-31(e)]。在接近晶体真实生长条件下，气相组分 Si_3C 的构型从起始态的非闭环构型[图3-38(c)]转变为折链状构型[图3-39(c)]，其中两个硅原子位于端点，分别与一个硅原子和一个碳原子连接。这种构型并不稳定，还可能发生分解，形成一个气相组分 Si_2C 和一个气态硅原子，也可能通过位于端点的两个硅原子连接和碳原子与次近邻硅原子连接，形成有一跨环硅碳键的斜方构型。对于气相组分 SiC_3，它的构型则转变为含有一个跨环碳碳键的扁长菱形状构型[图3-39(d)]。这种构型也可看成一个由三个碳原子构成的三角环以棱加帽方式连接一个硅原子而构成的，它与图3-31(c)所示的气相组分 SiC_3的稳定构型是一致的。这种构型可发生两种演化：一是两个碳碳键断裂，形成

一个具有三角环状构型的气相组分 SiC_2 和一个气态碳原子；另一是两个硅碳键断裂，形成一个气态环状的三碳聚集体(C_3)和一个气态硅原子。

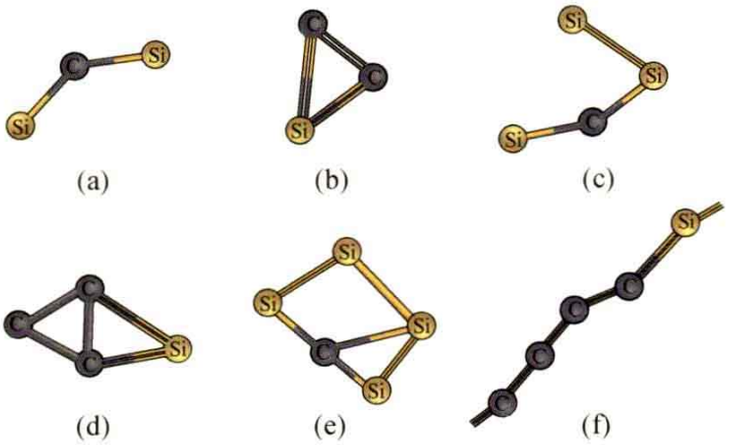


图 3-39　在温度为 2573K、压强为 0.1MPa 条件下，采用分子动力学模拟得到的气相组分 Si_2C(a)、SiC_2(b)、Si_3C(c)、SiC_3(d)、Si_4C(e)和 SiC_4(f)的构型示意图

讨论 $m+n=5$ 的气相组分 Si_4C 和 SiC_4 的情况。在接近真实晶体生长条件下，气相组分 Si_4C 的构型从起始态的非闭环构型[图 3-38(e)]转变为有一个跨环硅碳键的梯形环状构型[图 3-39(e)]。这种构型也可看成由一个碳原子和三个硅原子构成的四边形环以棱加帽方式连接一个硅原子而成的。气相组分 Si_4C 的稳定构型是一个碳原子位于顶点的三角双锥[图 3-31(i)]，它与上述的梯形环状构型比较接近，根据能量最低原理，梯形环状构型具有进一步转变为三角双锥构型的倾向。例如，在梯形环状构型中，如果那个不与碳原子连接的硅原子与对角的那个硅原子(也可看成棱加帽的硅原子)连接起来，并通过结构重整，就形成了一个碳原子位于顶点的三角双锥。对于气相组分 SiC_4，在接近真实晶体生长条件下，它的构型从起始态的非闭环构型[图 3-38(f)] 转变为链状构型[图 3-39(f)]。这种构型与图 3-31(f)所示的气相组分 SiC_4 的稳定构型是十分接近的。

概括起来，气相组分 Si_mC_n 的构型转变有五个特点：(1)起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 连接单个硅原子或碳原子，可形成 m 或 n 更大但更稳定的中间态气相组分 Si_mC_n'。(2)这些中间态气相组分 Si_mC_n' 并不是一开始就具有相应的稳定结构，在接近真实晶体生长的条件下，它们除了通过相互作用生成新构型的中间态化学组分 Si_mC_n' 之外，自身也可发生构型转变。一般地，对于 $m+n$ 相同且 $m>n$ 的中间态气相组分 Si_mC_n'，它们的构型从起始态非闭环状构型转变成含有跨环硅碳键或者跨环碳碳键的闭环状构型；对

于 $m+n$ 相同且 $m<n$ 的中间态气相组分$Si_mC'_n$，它们的构型从起始态的非闭环构型转变成含有一个 C-C-C 单元或两个 C-C 单元的构型。(3)计算结果表明，中间态气相组分$Si_mC'_n$的 $m+n$ 越大，发生构型转变后，它的能量越低。例如，计算得到的气相组分 Si_4C 发生构型转变后的能量就低于气相组分 Si_2C 发生构型转变后的能量。(4)发生构型转变的中间态气相组分$Si_mC'_n$还可能发生演变，一种可能是它发生分解，生成 $m+n$ 更小的中间态气相组分$Si_mC'_n$和气态的硅原子，或者气态的碳原子，另一种可能是它的构型发生重整，转变为能量更低的稳定构型，具体的是含有 C-C 单元并被硅原子包围的平面构型，或者是由直链 C-C-C 单元和压缩的赝锥体部分构成的构型。(5)在气相中，不可能没有 m 和 n 相差很大的气相组分 Si_mC_n，但主要的是 m 和 n 接近乃至相等的气相组分 Si_mC_n。只有 m 和 n 接近乃至相等的气相组分 Si_mC_n才可能通过生长界面的结晶过程，转变为碳化硅晶体中与 z 轴垂直的硅碳双原子层中的格位粒子。从能量角度看，从起始态气相组分$Si_mC^0_n$转变为 m 与 n 相差很大的中间态气相组分$Si_mC'_n$的过程需要能量，从 m 与 n 相差很大的中间态气相组分$Si_mC'_n$转变为 m 和 n 接近甚至相等的气相组分 Si_mC_n过程也需要能量，如果固态碳化硅颗粒经历这样的一个过程最终转变为碳化硅晶体，显然是不符合热力学基本原理的。

3.8 气相组分 Si_mC_n的化学序

气相组分 Si_mC_n的化学序。从固态碳化硅粉体到气相组分 Si_mC_n，再从气相组分 Si_mC_n 到碳化硅晶体，PVT 法碳化硅晶体生长经历固-气和气-固两个相变。在关于连续相变的研究中，俄罗斯著名物理学家 L. D. Landau 提出了序参量概念，认为连续相变的特征是物质有序程度的改变及与之相伴随的物质对称性质的变化。通常在临界温度以下的相，对称度较低，有序度较高，序参量不为零；临界温度以上的相，对称度较高，有序度较低，序参量为零，随着温度的升高，序参量连续变化并趋于零。Landau 的序参量概念揭示了物质连续相变过程的本质，序参量把物质微观结构变化与外部条件(如温度)联系在一起。推而广之，对于固态(特别是结晶态)物质，它的某个物理性质的连续变化必然与其微观结构(即构成物质的粒子的连接与排列状况)变化直接相关，如果能够在物质的微观结构中找到一个特定的序参量，就可以把它的某个重要物理

特性表示为这个序参量的函数。序参量体现了固态物质研究中一个十分重要的物理概念，这个概念以及相应的物理思想与方法同样适用关于气相组分Si_mC_n大小和构型的研究。

在讨论生长界面上的结晶反应时，我们需要考虑中间态气相组分Si_mC_n'的大小和构型与生长界面结构的一致性问题，因为只有一致性高的中间态气相组分Si_mC_n'才可能转变为结晶态气相组分$Si_mC_n^*$，进而通过生长界面结晶过程转变为格位粒子。我们可以用结晶学方法来描述中间态气相组分Si_mC_n'的大小和构型与生长界面结构的一致性，例如，确定它的硅原子和碳原子的配位数、硅碳键的键长与键角、悬键的空间位置等结晶学参数，并与生长界面硅碳键的键长与键角、悬键的空间位置进行比较，得出它与生长界面结构一致性程度的结论。但是，结晶学方法在处理 $m+n$ 较大、构型复杂的中间态气相组分Si_mC_n'时，就会显得力不从心。

K. Xue 提出，用化学序(chemical order，CO)和拓扑序(topological order，TO)这两个参量，可以完整地描述由硅原子和碳原子构成的体系的结构特征。化学序和拓扑序都反映了体系中硅原子和碳原子排列的有序程度，它们都包含近程序(short- range order，SRO)和中程序(medium- range order，MRO)这两个部分[xxx]。在 4H-SiC 多型、6H-SiC 多型和15R-SiC多型结构中，都不存在碳碳键。对于一个硅原子数和碳原子数比为 1∶1 的体系，当它的结构越接近于完整的六方晶系或三方晶系结构时，碳原子与碳原子连接构成环状单元的可能性就越小。因此，当这个体系的结构从无定形逐渐转变为六方晶系或三方晶系结构时，我们可用体系中碳碳键数目$N_{C—C}$和硅碳键数目$N_{Si—C}$的比值来表示它的微观结构的变化，这个比值被定义为体系的化学序χ：

$$\chi = \frac{N_{C—C}}{N_{Si—C}} \tag{3-60}$$

如果这个体系的结构完全是无定形的，其$N_{C—C}=N_{Si—C}$，体系χ为 1；如果此体系的结构是完整的六方晶系或三方晶系，它没有碳碳键，即$N_{C—C}=0$，体系χ为 0。

如 3.6 节所述，对于中间态气相组分Si_mC_n'，如果 m 显著小于 n，它的构型就将变得与纯碳气相组分 C_n的构型相似；如果 m 显著大于 n，它的构型就将与纯硅气相组分 Si_m的构型相似；相比之下，如果 m 与 n 接近甚至相等，它的构型与生长界面结构有更高的一致性。对于 m 与 n 接近甚至相

等的中间态气相组分$Si_mC'_n$，随着 $m+n$ 的变化，它的构型也将发生变化，这就使得有一些构型与生长界面结构的一致性更高一些，有一些构型则低一些。当一个中间态气相组分$Si_mC'_n$的构型与生长界面结构越接近，它含有的碳碳键数目$N_{C—C}$就越少，相应的化学序χ值也就越小，直至为零；反之，它含有的碳碳键数目$N_{C—C}$就越多，相应的化学序χ值也就越大。举例来说，对于气相组分 Si_3C_3，$m+n=6$，$m=n$，它的稳定构型是五角锥体构型[图3-32(c)]，这个构型含中有三个碳碳键和八个硅碳键，化学序为0.38。又如，对于气相组分 Si_4C_4，$m+n=8$，$m=n$，它的一种稳定构型是含有两个 C-C 单元的平面三角形构型[图3-34(b)]，这种构型含有三个碳碳键，10 个硅碳键，化学序值为0.30。这样，根据这两种气相组分的化学序χ，可直接断定气相组分 Si_4C_4构型与生长界面结构的一致性要高于气相组分 Si_3C_3的。

中间态气相组分$Si_mC'_n$化学序值的定义域为[0，1]，当$\chi=0$时，它不含有碳碳键，它的构型与生长界面结构的一致性最高；当$\chi=1$时，$N_{C—C}$与$N_{Si—C}$相等，它的构型与生长界面结构有着最大的差距。除非通过相互作用构成化学序χ更小的中间态气相组分$Si_mC'_n$，或者自身发生分解生成化学序小于1的中间态气相组分$Si_mC'_n$，否则，化学序大于1的中间态气相组分$Si_mC'_n$是不可能成为结晶态气相组分$Si_mC^*_n$、进而转变为晶体中格位粒子的。

从概念上说，中间态气相组分$Si_mC'_n$的化学序也包括短程序和中程序两部分，但是，由于所含硅原子数 m 和碳原子数 n 有限，它的化学序主要是由近程序相关的硅原子与碳原子连接方式决定，因此，考虑它的中程序乃至远程序是没有意义的。

结晶态碳化硅体系和非结晶态碳化硅体系的近程序。分子动力学模拟方法是研究中间态气相组分$Si_mC'_n$化学序中近程序的有力工具。我们首先要了解结晶态碳化硅体系(即碳化硅晶体)和非结晶态碳化硅(即无定形碳化硅)体系的近程序，因为它们是中间态气相组分$Si_mC'_n$近程序的两个极端状态。我们选取了一个含有300个硅原子和碳原子的6H-SiC多型原胞，进行了微正则系综(micro-canonical ensemble，即NVE守恒，体系的粒子数 N、体积 V 和总能量 E 是确定的)的分子动力学模拟，得到了该体系原子对的整体关联函数、碳碳原子对的关联函数、硅硅原子对的关联函数和硅碳原子对的关联函数。这四个关联函数分别用$g_{total}(r)$、$g_{C\text{-}C}(r)$、

$g_{Si\text{-}Si}(r)$和$g_{Si\text{-}C}(r)$来表示，式中，r是原子对中两个原子之间的距离。图3-40给出了结晶态碳化硅体系的整体关联函数$g_{total}(r)$和硅碳原子对关联函数$g_{Si\text{-}C}(r)$曲线。从图可以看到，该体系表现出长程有序的特征，在第一近邻位置仅有$g_{Si\text{-}C}$峰，不存在$g_{C\text{-}C}$峰或$g_{Si\text{-}Si}$峰，这表明碳原子仅与最近邻的硅原子连接构成硅碳键，而没有与最近邻的碳原子连接构成碳碳键，同样，硅原子仅与最近邻的碳原子相连接构成硅碳键，而没有与最近邻的硅原子连接形成硅硅键。分子动力学模拟结果还表明，在第二近邻位置上，碳碳原子对和硅硅原子对的距离都是相等的。

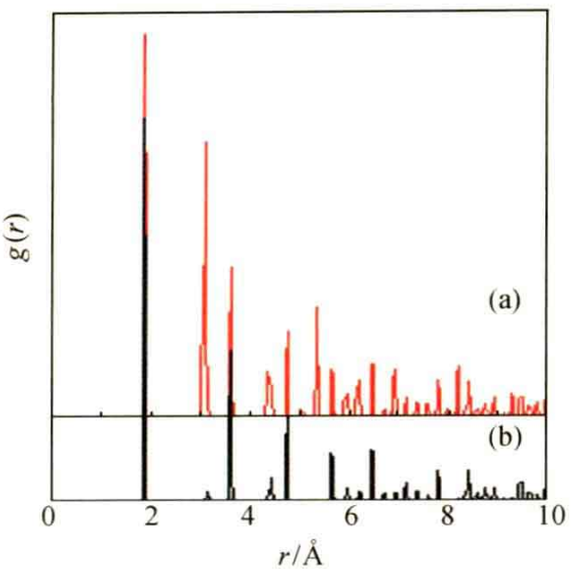


图3-40　采用分子动力学模拟得到的碳化硅晶体中原子对整体关联函数g_{total}(a)和硅碳原子对关联函数$g_{Si\text{-}C}$(b)与原子间距离的关系曲线，模拟对象是一个含有300个原子的6H-SiC多型原胞

K. Xue等给出了非结晶态碳化硅体系的高温快速淬火处理分子动力学模拟结果(图3-41)，模拟对象是一个含有512个硅原子和碳原子的具有闪锌矿型结构的体系，硅原子数与碳原子数相等。从图3-41(d)所示的整体关联函数$g_{total}(r)$可知，该体系具有短程有序、长程无序的结晶学特征，在第一近邻位置和第二近邻位置上，同时出现了碳碳原子对、硅硅原子对和硅碳原子对，其中硅碳原子对是短程序的主要部分。在图3-41(a)中，随着淬火速率的减小，第一个$g_{C\text{-}C}$峰的位置没有发生偏移，始终位于1.56Å处，但峰值显著减弱；第二个$g_{C\text{-}C}$峰的位置从淬火速率为10^{14}K(℃)/s时的2.54Å处偏移至淬火速率为10^{12}K(℃)/s时的3.07Å处。在上述两个位置中，前一个与C-C-C单元中碳碳键的键长相当，后一个与3C–SiC多型中碳原子与次近邻碳原子的距离相当。在图3-41(b)中，降低淬火速率，位于1.89Å的第一个$g_{Si\text{-}C}$峰有所增强，但位于2.84Å的第二个$g_{Si\text{-}C}$峰有所减弱。后一个位置与C-C-Si单元中硅碳键的键长相当。在图3-41(c)中，降低淬火速率，位于2.38Å处的第一个$g_{Si\text{-}Si}$峰有所减弱，但位于3.04Å的第二个$g_{Si\text{-}Si}$峰有所增强。分子动力学模拟结果还表明：所有以碳原子为中心原子的键角都围绕着109°分布，半高宽仅为19°，这个

数值与标准的碳硅配位四面体 C-Si_4 的键角是一致的；以硅原子为中心原子的键角则围绕着 106.5°分布，半高宽达到 35°，这表明对于一个标准的硅碳配位四面体 Si-C_4 来说，如果位于端点的一个碳原子被硅原子取代，它的结构就将发生畸变。在一个标准的硅碳配位四面体 Si-C_4 中，位于中心位置的硅原子的配位数是 4，而在畸变的硅碳配位四面体中，这个硅原子的配位数也将发生变化。因此，在非结晶态碳化硅体系中，既存在着四配位的硅原子，也可能存在三配位或者五配位的硅原子，这是它的重要的结晶学特征。该体系的化学序与高温快速淬火的速率相关，当淬火速率为5×10^{11} K(℃)/s时，它的化学序为 0.358；当淬火速率为 5×10^{12} K(℃)/s时，化学序为 0.47；当淬火速率为 5×10^{13} K(℃)/s 时，化学序增大至 0.576，这表明淬火速率越低，体系中碳碳键越少。

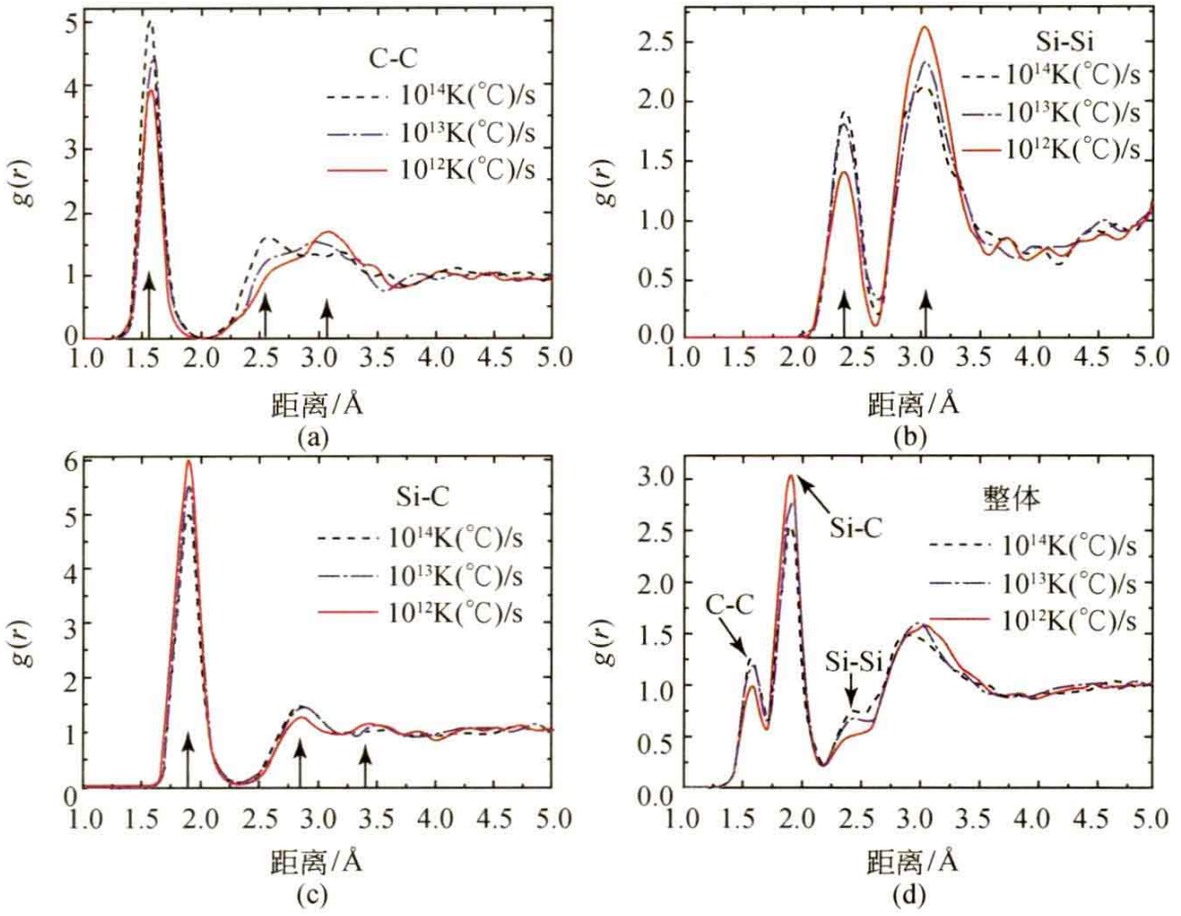


图 3-41　高温下液态碳化硅体系经快速淬火处理得到的非结晶态碳化硅体系的碳碳原子对关联函数 $g_{C\text{-}C}$(a)、硅硅原子对关联函数 $g_{Si\text{-}Si}$(b)、硅碳原子对关联函数 $g_{Si\text{-}C}$(c)、体系原子对整体关联函数 g_{total}(d)与原子间距离的关系曲线，模拟对象是一个含有 512 个原子的具有闪锌矿型结构的碳化硅晶体体系，淬火速率分别为 10^{14}K(℃)/s、10^{13}K(℃)/s 和 10^{12}K(℃)/s

引自：Journal of Applied Physics，2008，104：053518

气相组分 Si_3C_4、Si_4C_4 和 Si_8C_8 的近程序[xxxi]。对于气相组分 Si_3C_4，$m+n=7$，它有四种稳定构型[图 3-33(a)~(d)]。对这四种稳定构型进行直观的结晶学分析就可知道，在图 3-33(d)所示的含有一个 C-C 单元的平面环状构型中，有一个碳碳键和六个硅碳键，它的化学序值最小，为 0.167；在图 3-33(b)所示的含有两个 C-C 单元锥状构型中，有两个碳碳键、八个硅碳键和两个硅硅键，它的化学序值列第二，为 0.25；在图 3-33(a)所示的含有两个 C-C 单元平面环状构型中，有两个碳碳键、六个硅碳键和一个硅硅键，它的化学序值列第三，为 0.33；在图 3-33(c)所示的含有两个 C–C 单元三重硅原子棱加帽平面构型中，有四个碳碳键和六个硅碳键，它的化学序值最大，为 0.67。图 3-42 给出了采用高温快速淬火分子动力学模拟得到的该种气相组分的整体关联函数 $g_{total}(r)$ 和碳碳原子对关联函数 $g_{C\text{-}C}(r)$、硅碳原子对关联函数 $g_{Si\text{-}C}(r)$ 和硅硅原子对关联函数 $g_{Si\text{-}Si}(r)$ 曲线。可以看到，在第一近邻位置上，同时出现了 $g_{C\text{-}C}$、$g_{Si\text{-}C}$ 和 $g_{Si\text{-}Si}$ 峰，这表明它含有硅碳键、碳碳键和硅硅键，这就使得它的化学序大于 0。这个结果与上述对该种气相组分稳定构型的结晶学分析是一致的。从 $g_{C\text{-}C}$、$g_{Si\text{-}C}$ 和 $g_{Si\text{-}Si}$ 峰的强度可以判断，在该种气相组分中，碳碳键和硅碳键在化学键中占有主要比例；从关联函数峰的形态可以判断，碳碳键和硅碳键的键长接近正态分布，分布范围也很窄。

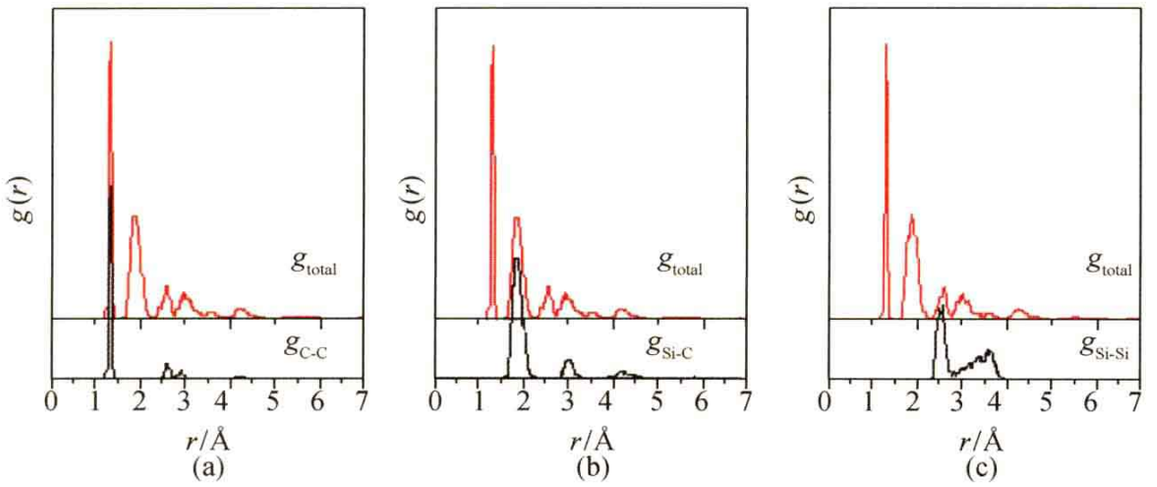


图 3-42　气相组分 Si_3C_4 原子对整体关联函数 g_{total}、碳碳原子对关联函数 $g_{C\text{-}C}$(a)、硅碳原子对关联函数 $g_{Si\text{-}C}$(b)、硅硅原子对关联函数 $g_{Si\text{-}Si}$(c)与原子间距离的关系曲线

讨论 $m+n=8$ 且 $m=n$ 的气相组分 Si_4C_4 的近程序。该种气相组分有九种稳定构型，每种稳定构型中都含有两个 C-C 单元。我们对它的四种稳

定构型进行结晶学分析。在图 3-34(c)所示的平面环状构型中，有两个碳碳键、八个硅碳键和四个硅硅键，它的化学序值最小，为 0.25；在图 3-34(b)所示的平面三角形构型中，有三个碳碳键、10 个硅碳键和一个硅硅键，它的化学序值位居第二，为 0.30；在图 3-34(a)所示的六方双锥构型中，有四个碳碳键、12 个硅碳键和四个硅硅键，它的化学序值列第三，为 0.33；在图 3-34(d)所示的锥体+平面环状构型中，有三个碳碳键、七个硅碳键和四个硅硅键，它的化学序值最大，为 0.43。图 3-43(a)~(c)分别给出了由高温快速淬火分子动力学模拟得出的气相组分 Si_4C_4 的整体关联函数 $g_{total}(r)$、碳碳原子对关联函数 $g_{C\text{-}C}(r)$、硅碳原子对关联函数 $g_{Si\text{-}C}(r)$ 和硅硅原子对关联函数 $g_{Si\text{-}Si}(r)$ 曲线。与气相组分 Si_3C_4 的近程序相似，在该种气相组分的第一近邻位置，同时出现了 $g_{C\text{-}C}$、$g_{Si\text{-}C}$ 和 $g_{Si\text{-}Si}$ 峰，这表明它既含有硅碳键，也含有碳碳键和硅硅键。从关联函数峰的强度可以判断，在它的全部化学键中，碳碳键和硅碳键占有主要比例；与气相组分 Si_3C_4 近程序相比较，它的碳碳键和硅碳键的键长不再呈正态分布，分布范围也更宽。

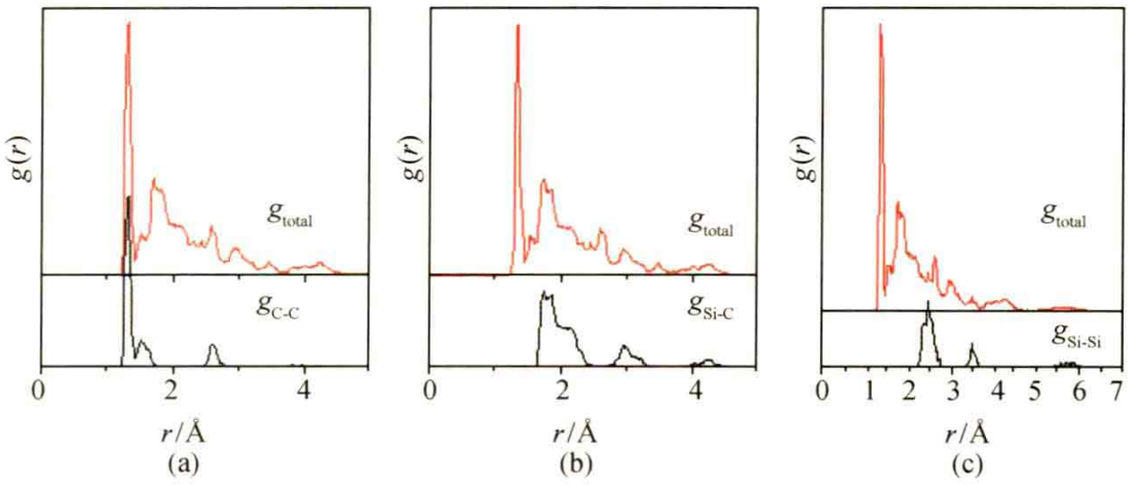


图 3-43　气相组分 Si_4C_4 原子对整体关联函数 g_{total}、碳碳原子对关联函数 $g_{C\text{-}C}$(a)、硅碳原子对关联函数 $g_{Si\text{-}C}$(b)、硅硅原子对关联函数 $g_{Si\text{-}Si}$(c)与原子间距离的关系曲线

讨论 $m+n=16$ 且 $m=n$ 的气相组分 Si_8C_8 的近程序。图 3-35 给出了气相组分 Si_8C_8 的三种笼状稳定构型。在这三种笼状稳定构型中，都存在一个由五个碳原子构成的五边形环，一个由五个碳原子和一个最近邻硅原子构成的六边形环，两者通过共用两个碳原子的方式连接起来。对于图 3-35(a)和(b)所示的两种笼状构型，它们都有八个 C—C 键、九个

Si—C键和八个 Si—Si 键，化学序值均为 0.89。对于图 3-35(c)所示的笼状构型，它有八个 C—C 键、八个 Si—C 键和八个 Si—Si 键，化学序值为 1。图 3-44 给出了该种气相组分的整体关联函数$g_{\text{total}}(r)$、碳碳原子对关联函数$g_{\text{C-C}}(r)$、硅碳原子对关联函数$g_{\text{Si-C}}(r)$和硅硅原子对整体关联函数$g_{\text{Si-Si}}(r)$曲线。可以看到，它的第一近邻位置上也出现了$g_{\text{C-C}}$、$g_{\text{Si-C}}$和$g_{\text{Si-Si}}$峰，说明它含有碳碳键、硅碳键和硅硅键。从峰形可以判断，碳碳键的键长基本呈正态分布，分布范围相对更窄，而硅碳键和硅硅键的键长则不再呈正态分布，分布范围相对更宽。

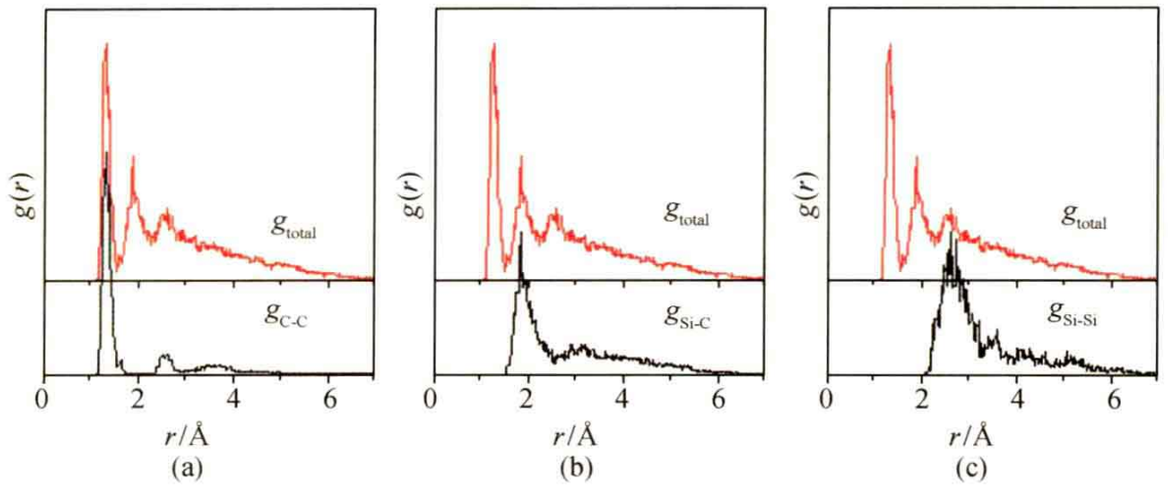


图 3-44　气相组分 Si_8C_8 原子对整体关联函数 g_{total}、碳碳原子对关联函数 $g_{\text{C-C}}$(a)、硅碳原子对关联函数 $g_{\text{Si-C}}$(b)、硅硅原子对关联函数 $g_{\text{Si-Si}}$(c)与原子间距离的关系曲线

综合上述气相组分 Si_3C_4、Si_4C_4和 Si_8C_8化学序的高温快速淬火分子动力学模拟结果，可以得出以下结论：(1)中间态气相组分$Si_mC'_n$的化学序位于结晶态碳化硅体系(即碳化硅晶体)和非结晶态碳化硅体系之间。(2)在中间态气相组分$Si_mC'_n$近程序的第一近邻位置上，一般都出现碳碳原子对关联函数$g_{\text{C-C}}(r)$、硅碳原子对关联函数$g_{\text{Si-C}}(r)$和硅硅原子对关联函数$g_{\text{Si-Si}}(r)$的峰，表明它们既含有硅碳键，也含有碳碳键和硅硅键。(3)对于特定的中间态气相组分$Si_mC'_n$，在它的近程序中，如果$g_{\text{C-C}}(r)$峰和$g_{\text{Si-C}}(r)$峰的峰形越对称，半高宽值越小，它的化学序值越小，其构型与碳化硅晶体结构的一致性越高。(4)对于所含硅原子数 m 与碳原子数 n 接近甚至相等的中间态气相组分$Si_mC'_n$，二维构型的化学序小于三维构型的化学序；在三维构型中，赝锥体构型的化学序值小于笼状构型的化学序值，这说明二维构型与碳化硅晶体结构的一致性最高，赝锥体构型次

之，笼状构型最低。(5)当 $m+n<8$ 时，中间态气相组分Si_mC_n'的构型以平面环状为主；当 $m+n=8$ 时，它的构型除了平面环状之外，还出现了赝锥体状或者赝锥体与平面环状连接的几何体；当 $m+n>8$ 时，它的构型主要是赝锥体状和笼状；随着 $m+n$ 的进一步增大，它的构型则以笼状为主，这样，$m+n<8$ 的中间态气相组分Si_mC_n'的化学序值相对更小，它的构型与碳化硅晶体结构的一致性更高，$m+n=8$ 的中间态气相组分Si_mC_n'的化学序值次之；$m+n>8$ 的中间态气相组分 Si_mC_n'的化学序值相对更大，它的构型与碳化硅晶体结构的一致性更低，而且随着 $m+n$ 的增大，它的构型与碳化硅晶体结构的一致性还将继续下降。(6)$m+n\leqslant 8$ 的具有平面环状构型的中间态气相组分Si_mC_n'与碳化硅晶体结构有着更好的一致性，能够优先转变为结晶态气相组分$Si_mC_n^*$，进而转变为晶体中的格位粒子。

3.9 气相组分 Si_mC_n的相互作用

气相中气相组分 Si_mC_n的第 I 类、第 II 类和第 III 类相互作用。在气相中，气相组分 Si_mC_n相互作用的机理并不是相同的。如果在起始态气相组分$Si_mC_n^0$中，$m+n=1$ 的气态硅原子和碳原子数目远高于 $m+n=2$ 的气态 SiC、$m+n=3$ 的气态 Si_2C 和 SiC_2的数目，单个的气态硅原子或碳原子就将在这些气相组分的表面上吸附，形成新的气相组分 Si_mC_n'。我们把这类反应归结为气相中气相组分 Si_mC_n的第 I 类相互作用，它可用化学反应式(3-61)表示：

$$\begin{cases} Si_m\ C_n^0 + Si \longrightarrow Si_{m+1}\ C_n,\ Si_{m+1}\ C_n + C \longrightarrow Si_{m+1}\ C_{n+1},\ \cdots \\ Si_m\ C_n^0 + C \longrightarrow Si_m\ C_{n+1},\ Si_m\ C_{n+1} + Si \longrightarrow Si_{m+1}\ C_{n+1},\ \cdots \end{cases} \tag{3-61}$$

反之，如果在起始气相组分 $Si_m\ C_n^0$ 中，$m+n=1$ 的气态硅原子和碳原子数目远低于 $m+n=2$ 或 $m+n=3$ 的气相组分的数目，则将发生两个 $m+n=2$ 或 $m+n=3$ 的气相组分的聚结反应(coagulation)。我们把这类反应归结为气相中气相组分 Si_mC_n的第 II 类相互作用。用 $Si_m\ C_n^0$ 和 $Si_p\ C_q^0$ 分别表示参与聚结反应的两个气相组分，则气相组分 Si_mC_n的第 II 类相互作用可用化学反应式(3-62)表示：

$$Si_m\ C_n^0 + Si_p\ C_q^0 \longrightarrow Si_{m+p}\ C_{n+q} \tag{3-62}$$

例如，两个气态 Si_2C 聚结起来，可形成一个中间态气相组分 Si_4C_2；两个气态 SiC_2 聚结起来，可形成一个中间态气相组分 Si_2C_4；等等。

如 2.2 节所述，起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 的大小及构型与温度密切相关。例如，温度为 1227~2273℃ 时，固态碳化硅颗粒主要以两条途径发生分解：一条途径是固态碳化硅颗粒分解成气态硅原子和固态碳原子；另一条途径是固态碳化硅颗粒分解成气态硅原子和气态 SiC_2。气态硅原子和气态 SiC_2 都进入气相，但碳原子残留在固态碳化硅粉体之中，导致局部的石墨化。这就是说，在这个温度范围内，气相中气态碳原子的数目是十分有限的。由此可知，当温度从 1200℃ 逐渐升至实际生长温度（如 2300℃）时，在起始气相组分 $Si_mC_n^0$ 中，气态硅原子的数目最多，富碳气相组分 SiC_2 的数目次之，富硅气相组分 Si_2C、符合化学计量比的气相组分 SiC 和气态碳原子的数目则很小。此时，气相组分 Si_mC_n 第 I 类相互作用和第 II 类相互作用主要以化学式(3-63)进行：

$$SiC_2+Si \longrightarrow Si_2C_2,\ Si_2C_2+SiC_2 \longrightarrow Si_3C_4,\ Si_3C_4+Si \longrightarrow Si_4C_4 \tag{3-63}$$

在碳化硅晶体生长过程中，气相与生长体系其他部分将建立起热力学平衡。此时，在气相中，无论是紧邻生长原料区一端的温度，还是紧邻生长界面一端的温度，都不再随时间改变。在单位时间内，气相从外部获得的惰性气体粒子的质量和向外部输出的惰性气体粒子的质量是相等的，从生长原料区获得的气相组分 $Si_mC_n^0$ 的质量等于随惰性气体分子一起输出到外部的中间态气相组分 Si_mC_n' 质量与在生长界面上消耗的结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 质量之和。当气相中惰性气体分子的质量和气相组分 Si_mC_n 的总质量不再随时间改变时，气态硅原子与其他中间态气相组分 Si_mC_n' 之间的相互作用达到了热力学平衡，这个平衡是由中间态气相组 Si_mC_n' 失去硅原子和气态硅原子在它们的表面上吸附并发生连接来支撑的，即在单位时间内，中间态气相组分 Si_mC_n' 失去的硅原子的总数目与在它们的表面吸附的气态硅原子的总数目是相等的。$m+n$ 存在一个临界值，当某些中间态气相组分 Si_mC_n' 的 $m+n$ 数低于这个临界值时，单位时间内它们失去的硅原子数目将高于在它们表面吸附的硅原子数目；反之，当某些中间态气相组分 Si_mC_n' 的 $m+n$ 值高于这个临界值时，单位时间内它们失去的硅原子数目将低于在它们表面吸附的硅原子数目。这样，在平衡条件下，$m+n$ 值较大的中间态气相组分 Si_mC_n' 逐渐长大，$m+n$ 值较小的中间态气相组分

Si_mC_n'逐渐消失。总的结果是：在气相中，中间态气相组分Si_mC_n'的$m+n$的平均值随时间而增大。这个过程是受它们在气相中的输运过程控制的。在其他粒子反应体系中，也存在类似的在平衡条件下，物质从一部分粒子转移到另一部分粒子并导致体系中粒子平均粒度增大的反应[xxxii]。通常，这类反应被称为聚集反应(coalescence)，我们把它归结为气相中气相组分Si_mC_n的第 III 类相互作用。

气相组分 Si_mC_n 相互作用的结晶学分析。在 3.6 节中，我们列出了$m+n\leqslant 8$的气相组分分 Si_mC_n的稳定构型。根据这些结果，我们对气相组分Si_mC_n的三类相互作用进行一些结晶学分析。

如图 3-31(a)所示，起始态气相组分 SiC_2的一种稳定构型是平面三角环状构型，它的另一种稳定构型是直链状构型。在气相中，如果一个平面三角环状起始态气相组分 SiC_2与一个自由的气态硅原子相遇并发生第 I 类相互作用，前者的两个碳原子可分别与这个硅原子连接，形成一个具有平面菱形构型的中间态气相组分Si_2C_2[图 3-45(a)]。这种构型是中间态气相组分Si_2C_2最稳定的构型。如果生成的平面菱形中间态气相组分Si_2C_2再与一个平面三角环状气相组分 SiC_2相遇，由于含有 C-C 单元的构型更稳定，因此前者的两个碳原子可与后者的两个碳原子连接，构成一个四碳矩形闭环；同时，前者中的一个硅碳键断裂，相应的硅原子与后者中的一个碳原子连接起来，最终形成一个含有四碳矩形闭环的平面赝三角形中间态气相组分 Si_3C_4-3[图 3-45(b)]。这样的平面赝三角形构型是中间态气相组分 Si_3C_4最稳定的构型之一，它在图 3-33(c)中被标注为 Si_3C_4-3。这个反应属于气相组分 Si_mC_n第 II 类相互作用的范畴。当生成的平面赝三角形中间态气相组分 Si_3C_4继续与一个自由气态硅原子相遇时，如果其两个相对的硅原子与四碳矩形闭环端点上的碳原子之间已有的两个硅碳键断裂，然后相应的两个硅原子和两个碳原子分别与这个自由硅原子连接起来，使得这个硅原子的配位数达到 4，就可构成一个含有两个 C-C 单元的平面环状(也可视为赝三角形)中间态气相组分 Si_4C_4[图 3-45(c)]。这种构型在图 3-34(e)中被标注为 Si_4C_4-5，它是中间态气相组分Si_4C_4最稳定的构型之一。这个反应属于气相组分第 I 类相互作用的范畴。综上所述，起始态气相组分$Si_mC_n^0$通过第 I 类和第 II 类相互作用生成 $m+n$更大的中间态气相组分 Si_mC_n'的过程，在结晶学上是完全可行的。

如图 3-31(h)所示，含有一个 C-C 单元的平面五边形构型是中间态气

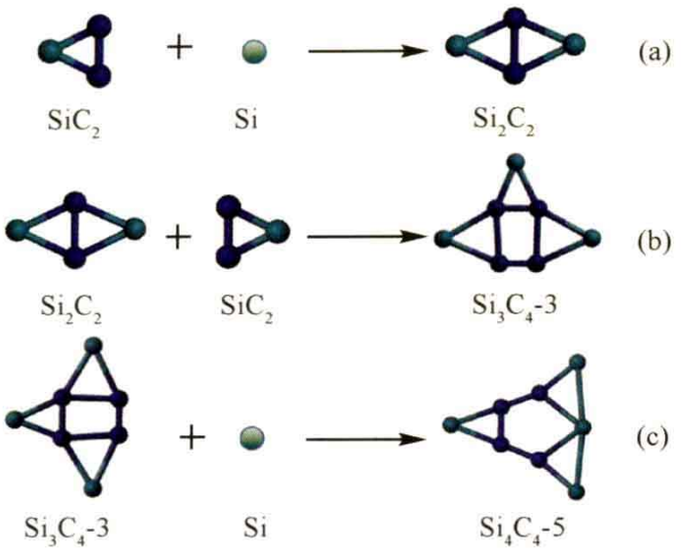


图 3-45　气相组分 Si_mC_n之间发生相互作用的结晶学示意图。(a)一个平面三角环状构型的气相组分 SiC_2和一个气态硅原子发生第 I 类相互作用，生成一个平面菱形气相组分 Si_2C_2；(b)气相组分 Si_2C_2再和一个气相组分 SiC_2发生第 II 类相互作用，生成一个含有四碳矩形闭环的平面赝三角形气相组分 Si_3C_4-3；(c)气相组分 Si_3C_4-3 再与一个气态硅原子发生第 I 类相互作用，生成一个含有两个 C-C 单元的平面环状气相组分 Si_4C_4-5

相组分 Si_3C_2最稳定的构型。在平衡的条件下，当一个具有这种构型的中间态气相组分 Si_3C_2与一个平面菱形中间态气相组分 Si_2C_2相遇时，后者脱去一个硅原子，两个碳原子与前者的两个碳原子连接，就形成一个含有两个 C-C 单元的平面赝三角形中间态气相组分 Si_4C_4(图 3-46)，这个构型与图 3-45(c)所示产物气相组分 Si_4C_4的构型是相同的。这个反应属于气相组分的第 III 类相互作用。由此可知，中间态气相组分Si_mC_n'通过第 III 类相互作用生成 $m+n$ 更大的中间态气相组分Si_mC_n'，在结晶学上也是完全可行的。

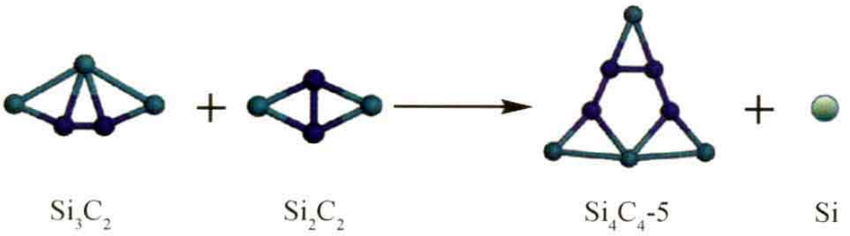


图 3-46　一个含有 C-C 单元的平面五边形气相组分 Si_3C_2和一个含有C-C单元的平面菱形气相组分 Si_2C_2通过第 III 类相互作用、生成一个含有两个 C-C 单元的平面赝三角形气相组分 Si_4C_4的结晶学示意图

需要说明的是，在图3-45(b)和(c)所示的反应中，存在着产物气相组分 Si_3C_4 和 Si_4C_4 通过局部硅碳键重整形成更稳定构型的情况。从能量角度看，生成更为稳定构型时释放出的能量足以补偿局部硅碳键重整所需要的能量，因此，这样的局部碳碳键重整是能够实现的。另外，从3.8节可知，含有四碳矩形闭环的平面赝三角形中间态气相组分 Si_3C_4 和含有两个C-C单元的平面环状中间态气相组分 Si_4C_4 都具有较小的化学序 χ，与生长界面结构有更高的一致性，它们将优先转变为结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$，进而转变为晶体中的格位粒子，这就使得生长界面上的结晶过程将成为图3-45和图3-46所示反应的决速步，有利于平衡向生成具有上述构型的中间态气相组分 Si_3C_4 和 Si_4C_4 的方向移动。

气相组分 Si_mC_n 第 III 类相互作用的临界值。如上所述，$m+n$ 不同的气相组分 Si_mC_n 有着不同的稳定构型，$m+n$ 相同的气相组分 Si_mC_n 有多种不同的稳定构型，但稳定构型数目不是无限的，每一种稳定构型都有着确定的结晶学特征，因此，在气相中，气相组分 Si_mC_n 是可被完全分辨的。无论是通过第I类相互作用或第II类相互作用，还是通过第III类相互作用，起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 都将转变为 $m+n$ 更大的中间态气相组分 Si_mC_n'。这样，除了化学序外，我们可以把 $m+n$ 作为表征气相组分 Si_mC_n 结晶学特性的一个基本状态参量。

作如下近似处理：(1)设在平衡条件下，单位体积气相中惰性气体粒子、起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 的数目是一个常数。(2)根据3.8节对气相组分 Si_mC_n 化学序的分析结果和生长界面上的结晶反应是气相组分 Si_mC_n 相互作用的决速步的结论，设由起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 相互作用生成的主要是 m 和 n 接近甚至相等的中间态气相组分 Si_mC_n'。(3)根据3.6节中关于 $m+n$ 值相同的气相组分 Si_mC_n 虽然有多种稳定构型、但彼此能量十分接近的结论，当 $m+n$ 值相同时，每种构型的中间态气相组分 Si_mC_n' 数目是相同的。(4)注意到气相组分 Si_mC_n' 的 $m+n$ 值是有限的，设气相有 p 个状态参量，并把它们分别标注为 $(m+n)_1$，$(m+n)_2$，…，$(m+n)_p$。在单位体积中，每个状态参量对应于 a_1，a_2，…，a_p 种稳定构型，每种稳定构型分别有 b_1，b_2，…，b_p 个中间态气相组分 Si_mC_n'。对应于状态参量 $(m+n)_1$，它有 a_1 种稳定构型，由于每种稳定构型拥有的中间态气相组分 Si_mC_n' 数目是相同的，所以它有 a_1b_1 个中间态气相组分 Si_mC_n'，依次类推，如果气相有 p 个状态参量，各状态参量分别有 a_1b_1，a_2b_2，…，a_pb_p 个中间态气

相组分$Si_mC'_n$。以符号$\{a_pb_p\}$表示数列a_1b_1，a_2b_2，a_3b_3，…，a_pb_p，它的物理意义是：平衡时$m+n$值不同的中间态气相组分$Si_mC'_n$在气相中的分布。

单位体积中，中间态气相组分$Si_mC'_n$的数目N为

$$N = \sum_{i=1}^{p} a_i b_i \tag{3-64}$$

这些中间态气相组分$Si_mC'_n$所含原子数目N_b为

$$N_b = \sum_{i=1}^{p} a_i b_i (m+n)_i \tag{3-65}$$

每个中间态气相组分$Si_mC'_n$所含原子的平均数目$\bar{n}_b$为

$$\bar{n}_b = \frac{N_b}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{p} a_i b_i (m+n)_i}{\sum_{i=1}^{p} a_i b_i} \tag{3-66}$$

对于气相组分Si_mC_n第III类相互作用来说，$\bar{n}_b$是一个很重要的参数，即$m+n$值的临界值，$m+n$数小于$\bar{n}_b$的中间态气相组分$Si_mC'_n$将要消失，$m+n$值大于$\bar{n}_b$的中间态气相组分$Si_mC'_n$将会长大，同时，$\bar{n}_b$值也将随着时间的推移而有所增加。

3.10 气相组分Si_mC_n在生长界面上的结晶

多个螺旋位错共存并相互作用导致生长界面水平原子层的去平坦化。在本节中，我们将着重讨论结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在生长界面上的结晶机制。在生长实验中，我们总是使用经过挑选的碳化硅晶片作为籽晶。它们的生长面都经过了完整流程的精细加工处理，不存在机械加工划痕等损伤，表面的平均粗糙度R_a一般控制在0.5nm以下，因此，可以认为生长面在水平原子层上是平坦的。在生长过程中，生长界面的局面在水平原子层上的平坦度常因某种原因而被破坏，此时，这些局部区域的表面粗糙度将显著大于籽晶生长面的表面粗糙度，我们把这种现象称为生长界面水平原子层的去平坦化，或者粗糙化。结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在水平原子层平坦化区域的结晶过程，必然不同于它在水平原子层已粗糙化区域的结晶过程。这样，在生长界面上，不同区域水平原子层上的平坦度，决定了吸附结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在这些区域上的行为存在差异。

在3.3节，我们谈到螺旋位错生长机制是解决光滑界面晶体生长问题的重要理论成果，但对于PVT法碳化硅晶体生长来说，生长界面中心有且仅有一个螺旋位错只是一个高度理想化的情况。在生长过程中，微管道缺陷既可从籽晶中“遗传”，也可起源于生长界面上某些新生的结晶缺陷(如包裹体等)，还可起源于生长界面水平原子层结构因温度场、压力场、气流场波动而发生的变化。这些不同起源的微管道缺陷都可成为晶体中螺旋位错的起始点。因此，在生长界面上，螺旋位错的分布是随机的：在某些区域，可能存在着多个螺旋位错；在另一些区域，则可能具有很低的螺旋位错密度。

图3-47是M. Dudley等采用原子力显微镜在一个PVT法生长的4H-SiC晶体(0001)面上观察到两个底层相互交叠、近乎同心的螺旋台阶[xxxiii]。图中最底层台阶的直径约为150μm，最上层台阶的直径约为45μm。这些螺旋台阶的高度与生长台阶的理论高度有很大的差距，前者的高度达到了数十至数百微米，但后者一般为碳化硅晶体某种多型一个或多个晶胞的高度。这些螺旋台阶与螺旋位错相关联。如果在螺旋位错提供的台阶上结晶的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$大小与构型发生变化，使得两个独立的螺旋位错机制生长的区域在水平原子层上出现高度差，就会形成两个高度不同的螺旋台阶。当这两个螺旋台阶相互靠近时，需要吸附一层外来物质进行结构补偿。这些外来物质可以是气相中的各类气相组分Si_mC_n(包括不属于结晶态气相组分$Si_mC_n^*$范畴的中间态气相组分Si_mC_n'、起始态气相组分$Si_mC_n^0$中的气态硅原子和碳原子)，可以是杂质粒子，也可以是孔道(即在相应的微观区域形成一个空洞)。随着外来物质被包裹并长入晶体，这些螺旋台阶的上部就会形成一个所谓的“悬层”。如果包裹的是气相组分Si_mC_n或杂质粒子，“悬层”将向上凸起(如图3-47所示的情况)；如果包裹的是孔道，“悬层”将向下凹陷。此时，生长界面上起始高度相同的水平原子层将不再沿这两个螺旋台阶的结合线对应

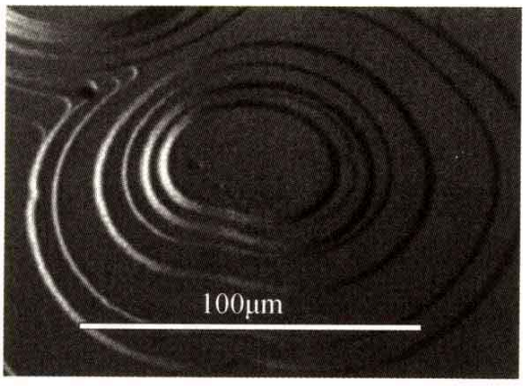


图3-47 采用原子力显微镜在一个PVT法生长的4H-SiC晶体样品(0001)面上观察到的两个叠合的生长螺旋台阶。图中单个生长螺旋台阶的最大直径约为150μm

引自：Applied Physics Letters，1999，75：784

地结合起来，而是形成了结构错位。这个微观区域将生成符号相反的螺旋位错，在原子层水平结合部位出现结构错位。由于结构错位的量值取决于两个相互靠近的台阶的相对尺度和包裹体侧向与垂直方向的尺度，因此，形成的螺旋位错的 Burgers 矢量并不完全相同。如果包裹的外来物质是尺度较大的包裹体或者包裹体群，向上突出的悬层高度将超过原子层结合线的长度，导致这个微观区域生成螺旋位错群。相应的螺旋位错并不一定作对称分布，但它们的 Burgers 矢量之和一定为零。

图 3-48 和图 3-49 是我们采用光学显微镜在一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片上观察到的螺旋生长台阶，晶面与晶体(0001)面平行。在图 3-48 所示的范围内，存在着多个边界没有任何结晶取向规则的区域，它们彼此间有着微米量级的高度差。在图中的中心区域，可看到呈右旋阿基米德线状的螺旋生长台阶；在其周围的其他区域，可看到近似同心的圆弧状的生长台阶。这表明这些区域都是以独立的螺旋位错机制生长的。对于位于图中心区域的螺旋生长台阶，其底层直径约为 200μm，有着与图 3-11所示两个螺旋位错相互作用拓扑图一致的螺旋台阶线。这表明起始时该区域有两个符号相像的螺旋位错，彼此间的距离小于 $2\pi\rho_c$，ρ_c 是螺旋线的临界曲率半径，并且台阶的推进速率与其结晶取向没有关系。由于相邻区域之间存在较大的结构错位，需要由层错等结晶缺陷进行结构补偿，才能实现相互连接。这样，图中所示区域内形成了没有无结晶取向规则的梯形形貌。在图 3-49 所示的另一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中心右侧区域，可以观察到到由多个圆弧连接而成的梯形形貌，在梯形顶部区域，存在着一个呈六次对称的螺旋生长线，这说明相应螺旋生长台阶的推进速率与其结晶取向有关，螺旋生长线的对称性与 6H-SiC 晶体(0001)面的结构对称性相一致。在这个螺旋生长线的右下侧，又可看到呈左旋阿基米德线状的螺旋生长台阶，但它的台阶高度要小于由多个圆弧连接而成的梯形台阶高度。

综上所述，生长界面水平原子层去平坦化的起源、特征可以归结为以下几点：(1)当生长界面某个区域存在多个螺旋位错时，它们周边的区域就将以独立的螺旋位错机制进行生长，两个紧邻的螺旋位错的间距，决定了它们之间相互作用的结果，相应生长台阶的推进速率，既可与台阶的结晶取向无关，也可与台阶的结晶取向相关，对于后者，螺旋生长台阶的几何形态与碳化硅晶体(0001)面的结构对称性一致。(2)在生长界

面上，各螺旋位错的起源与特性并不相同，决定了在相应生长台阶上沉积与结晶的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$大小与构型并不一致，此时，对应于不同螺旋位错的区域在水平原子层上将出现高度差，存在着结构错位，即在生长界面上由这些区域构成的范围内，生长界面水平原子层的平坦化遭到了破坏。(3)以各自独立的螺旋位错机制生长的区域之间的结构错位，需要其他结晶缺陷来补偿，在它们的交界处，将会自发地生成诸如层错、包裹体等结晶缺陷，这些结晶缺陷又将成为新的螺旋位错起始点，如此周而复始，就形成了晶体中结晶缺陷高度密集的区域。

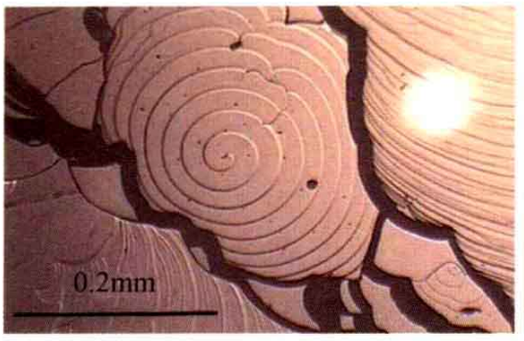


图3-48　采用光学显微镜在一块PVT法生长6H-SiC晶片上观察到的螺旋生长台阶。晶面与晶体(0001)面平行，所用籽晶的直径为50.8mm

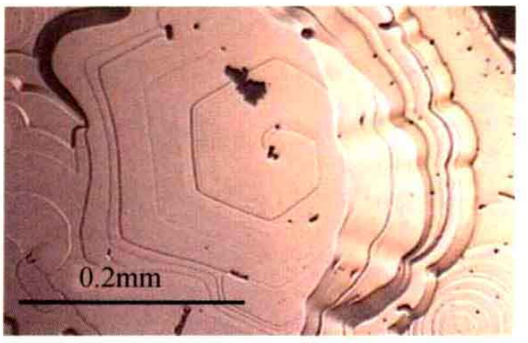


图3-49　采用光学显微镜在一块PVT法生长6H-SiC晶片观察到的螺旋生长台阶和六次对称螺旋生长线。晶面与晶体(0001)面平行，所用籽晶的直径为50.8mm

籽晶的结晶缺陷导致生长界面水平原子层的去平坦化。在生长的起始阶段，籽晶生长面将发生非化学计量比的分解升华。如果使用的是高结晶质量籽晶，从理论上说，籽晶生长面上各点的分解升华速率是一致的，此时，籽晶生长面水平原子层的平坦性没有被破坏；反之，如果使用的是存在多型共生缺陷的籽晶，具有不同多型结构区域分解升华的速率不再是一致的，这将导致籽晶生长面水平原子层的平坦性被破坏。

为了认识存在多型共生缺陷籽晶的生长面在生长起始阶段分解升华的图景，我们对一块4H-SiC晶片进行了高温处理。该晶片直径为76.2mm，它的两个表面都经过了完整流程的精细冷加工处理，经检测，表面的均方根粗糙度R_q值都在1nm以内。在实验中，首先将系统抽至高真空状态，然后向系统通入惰性气体，使其压强达到并保持在1066.4Pa，再将温度升至2050℃并保温2h，然后降温，取出晶片进行检测。图3-50给出了高温处理前后该晶片的拉曼面扫描图像与4H-SiC、6H-SiC和15R-

SiC 多型标准峰对比得出的多型结构图像。可以看到，在高温处理前，该块晶片的大部分区域具有 4H-SiC 多型结构[图 3-50(a-1)]，但在它中心偏右侧和近边缘左侧，有三个具有 6H-SiC 多型结构的区域[图 3-50(a-2)]，在中心右上侧和左下侧，有两个面积较大的具有 15R-SiC 多型结构的区域[图 3-50(a-3)]。高温处理后，晶片上不同多型结构区域的分布与

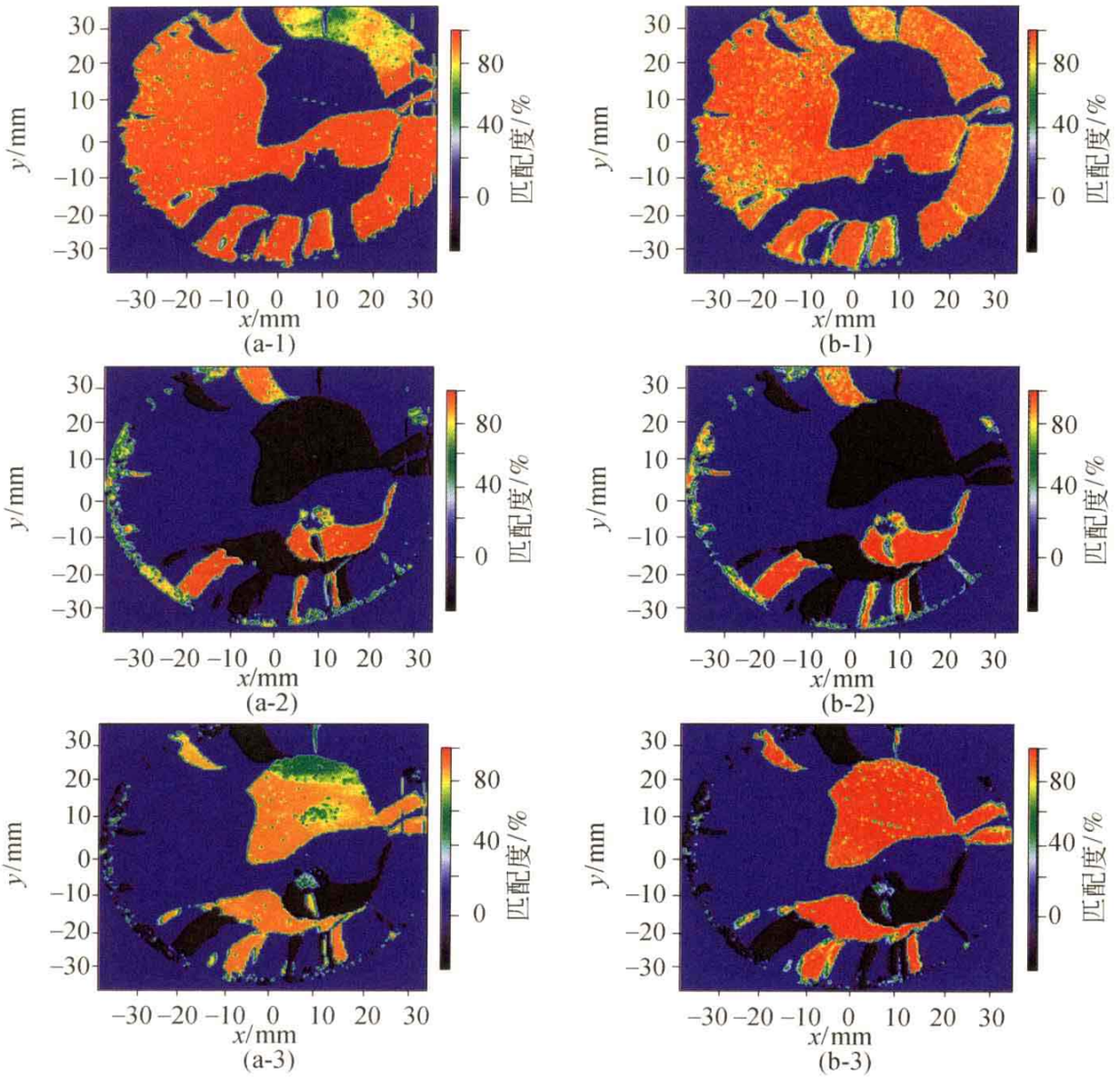
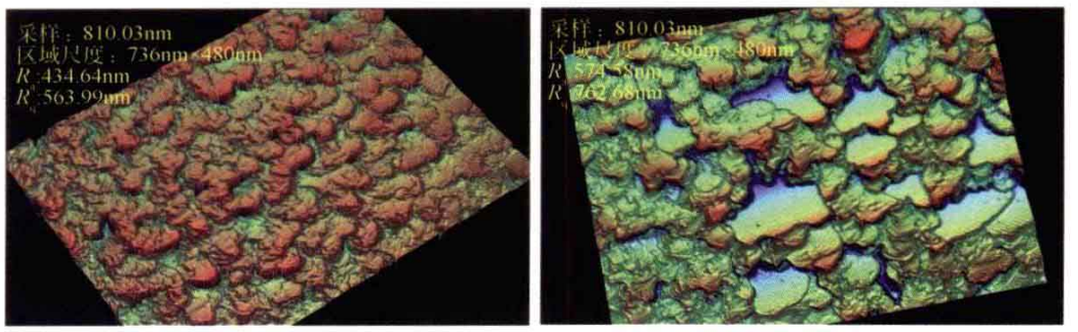


图 3-50　一块含有大面积多型共生缺陷的 4H-SiC 晶片生长面高温处理前后的拉曼面扫描图像，晶片直径为 76.2mm。加热前将晶体生长系统抽至高真空状态，然后通入惰性气体，使系统压强达到并保持在 1066.4Pa，再将温度升至 2050℃并保温 2h。图中(a-1)、(a-2)和(a-3)分别是高温处理前样品的拉曼扫描图像与 4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像；(b-1)、(b-2)和(b-3)是高温处理后样品的拉曼扫描图像与 4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像

面积没有发生明显的变化，但在具有4H-SiC多型结构的区域，出现了更多的面积较小的岛状区域，它们与4H-SiC多型标准峰的匹配度(%)值低于高温处理前相同区域的匹配度值[图3-50(b-1)]；具有15R-SiC多型结构的区域，它们与15R-SiC标准峰的匹配度值明显增大提高[图3-50(b-3)]，该区域的颜色由图3-50(a-3)中的橘黄色与绿色混杂变为图3-50(b-3)中的红色。

图3-51(a)和(b)分别给出了高温处理后，该块晶片中具有4H-SiC多型结构区域和具有15R-SiC多型结构区域的三维光学轮廓照片。可以看出，经高温处理后，区域表面的平坦性被破坏，具有15R-SiC多型结构的区域表面平均粗糙度 R_a 值是具有4H-SiC多型结构的区域表面的132.2%，其均方根粗糙度 R_q 值是后者的135.2%，由此可以判定，在真实生长温度下，具有15R-SiC多型结构区域的分解升华速率要高于具有4H-SiC多型结构区域。从图还可看得，分解升华后，这两个区域也形成了不同的表面形貌，与具有4H-SiC多型结构区域相比，具有15R-SiC多型结构区域出现了面积更大的台面。光学轮廓检测还表明，在这两个区域之间，并不存在确定的交界面。



(a)　　(b)

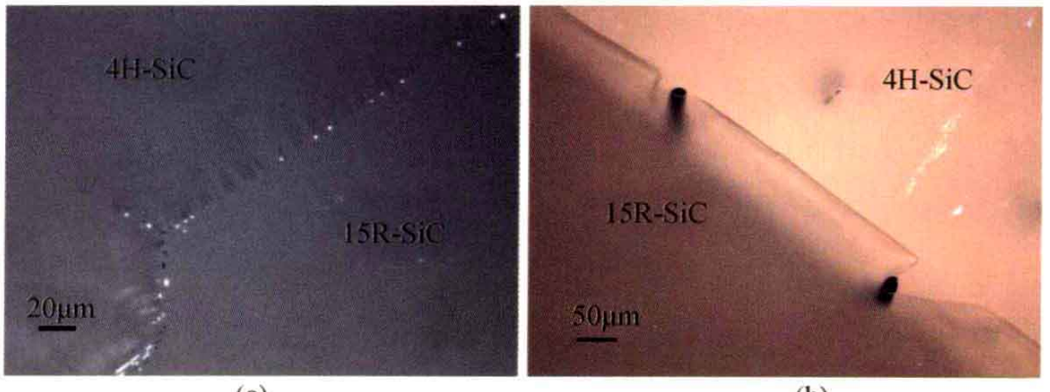
图3-51　经高温处理后，与图3-49相同的晶片中具有4H-SiC多型结构的区域(a)和主要具有15R-SiC多型结构区域(b)的三维光学轮廓照片。晶片直径为76.2mm，晶片显示区域的尺寸均为736nm×480nm。图中 R_a 为表面平均粗糙度，R_q 为均方根粗糙度

我们选择了一块直径为76.2mm，存在多型共生缺陷的4H-SiC晶片作为籽晶进行晶体生长，在得到的晶锭中切取晶片，对其中一块晶片进行了压蜡实验。在实验中，首先在一块表面经过精细加工处理的陶瓷板上均匀涂覆一层石蜡，然后将其加热，使石蜡融化，再将晶片放置在石蜡层上，并施加一定的压力，使晶片平整地粘贴在陶瓷板上。此时，在晶片上的某些区域，石蜡从黏结面渗透到非黏结表面(见图3-52中的深色



图 3-52　对一块直径为 76. 2mm 的 4H-SiC晶片进行压蜡实验后拍摄的光学照片。图中深色区域是从晶片与陶瓷板粘贴的表面渗透到另一个表面的石蜡，显示了供石蜡渗透的孔道在该晶片上的分布，这些区域正是晶片上岛状生长区之间的交界区域

区域)。对比晶片的拉曼面扫描图像会发现，这些区域恰是晶片中具有不同多型结构区域的交界区域。图 3-53 是另两块直径为 76. 2mm 的 4H-SiC 晶片多型共生缺陷交界区域的光学显微照片，在生长实验中，所选用的籽晶都含有多型共生缺陷。图 3-53(a)是其中一块晶片的光学显微暗像场，该晶片只有一个晶面进行了精细加工处理；图 3-53(b)是另一块晶片的光学显微明像场，该晶片的两个晶面都进行了精细加工处理。检测结果表明，在这两块晶片中，绝大部分区域具有 4H-SiC 多型结构，同时存在若干面积较小、具有 15R-SiC 多型结构的孤立区域。在图 3-53(a)所示的晶片中，沿着 4H-SiC 多型结构区域和 15R-SiC 多型结构区域的交界线，整齐排列着许多孔道；图 3-53(b)所示的晶片中，在不同多型结构区域的交界区域也存在着孔道，它们的直径约为 15μm，一端在具有 4H-SiC 多型结构的区域内，另一端在具有15R-SiC多型结构的区域内。



(a)　　(b)

图 3-53　两块直径为 76. 2mm 的 4H-SiC 晶片多型共生缺陷交界区域的光学显微照片。(a)单面抛光处理晶片的暗场光学显微像；(b)双面抛光处理晶片的明场光学显微像

归结起来，因籽晶结晶缺陷导致的生长界面水平原子层去平坦化具有五个特征：(1)当籽晶存在大面积多型共生缺陷时，在生长起始阶段，

具有不同多型结构区域有着不同的分解升华速率，导致籽晶生长面水平原子层的平坦性被破坏，并使这些区域有着不同的形貌，此时，结晶态气相组分$Si_mC_n^*$不可能在籽晶生长面上整体地以理想的螺旋位错机制结晶。(2)具有不同多型结构的区域，只能适应特定大小与构型的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$沉积结晶；但是，特定的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$能够在具有特定的多型结构区域以理想的螺旋位错机制进行生长。(3)从本书第1章可知，单个4H-SiC晶胞在晶体z轴方向上的高度为1.008nm，单个15R-SiC晶胞的高度为3.780nm，因此，体积相对更大的结晶态气相组分$Si_{mC_n^*}$将优先在具有15R-SiC多型结构的区域结晶，体积相对较小的则优先在4H-SiC多型结构的区域结晶，具有不同多型结构区域之间必然出现高度差和结构错位。(4)在具有不同多型结构区域的交界区域，将自发地生成诸如孔洞、层错、包裹体等结晶缺陷，以对它们之间的结构错位做出补偿。(5)不同大小与构型的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在具有不同多型结构区域上独立地结晶，使得这些区域在晶体中得以继承并繁衍。如果籽晶存在大面积多型共生缺陷，由此得到的晶体通常也会存在多型共生缺陷，一些多型共生缺陷区域的位置与籽晶中的多型共生缺陷有着严格的对应关系。

杂质粒子对结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在生长界面上结晶过程的影响。在PVT法碳化硅晶体生长系统中，不可能没有杂质粒子。此处所说的杂质粒子，不包括为提高碳化硅晶体某一物理特性而有选择地加入的固态或气态杂质粒子。这些杂质粒子包括：由石墨坩埚生长腔内壁发生升华而产生的气态碳粒子，存在于固态碳化硅颗粒中的经升华而成的气态氮粒子，存在于石墨坩埚或石墨保温材料中的经升华而成的气态金属粒子等。这些杂质粒子在气相中将发生相互作用，例如，单个碳粒子可结合成气相组分C_n；气态氮粒子可取代气相组分Si_mC_n中的硅原子，形成化学组成可表示为$Si_{m-x}N_xC_n$的气相组分。在生长过程中，这些含杂质气相组分将同硅碳气相组分Si_mC_n一起，向紧邻生长界面区域输运，有的将在生长界面上沉积并进入晶体。

图3-54给出了一块6H-SiC晶片的光学照片，晶面与晶体(11-20)面平行，所用籽晶的直径为50.8mm，晶体生长面的直径略大于籽晶的直径。对该晶片进行拉曼面扫描检测，图3-55(a)给出了与6H-SiC多型标准峰比对得出的多型结构图像，图3-55(b)是与15R-SiC多型标准峰比对

得出的多型结构图像。从图 3-54 可以看到，在紧邻籽晶生长面中心位置，存在一个呈现绿色的区域。检测表明，在此次生长实验所用的碳化硅粉体中，氮含量达到了数百 ppm（百万分之一浓度）。在生长起始阶段，由于存在轴向温度梯度和径向温度梯度，在籽晶生长面上，中心区域的温度低于其他区域的温度，籽晶生长面的温度又低于生长原料区顶部的温度，这样，大量吸附在固态碳化硅颗粒表面的氮粒子升华，集聚在籽晶生长面中心区域，在这里形成一个呈绿色的氮粒子浓度很高的区域，这不但破坏了籽晶生长面水平原子层的平坦性，而且改变了籽晶生长面的结晶过程。从图 3-55 可以看到，出现了许多偏离 6H-SiC 多型结构但面积较小的岛状区域；在

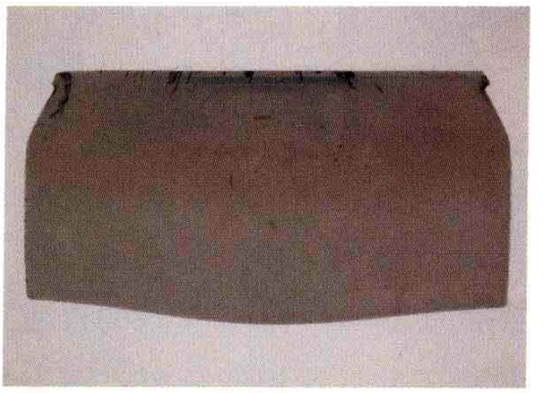


图 3-54　一块 6H-SiC 晶片的光学照片。晶面与晶体（11－20）面平行，所用籽晶的直径为 50.8mm，晶体生长面的直径略大于籽晶的直径。在晶片紧邻籽晶生长面中心位置，存在一个呈现绿色的区域，该区域聚集了较多的氮粒子

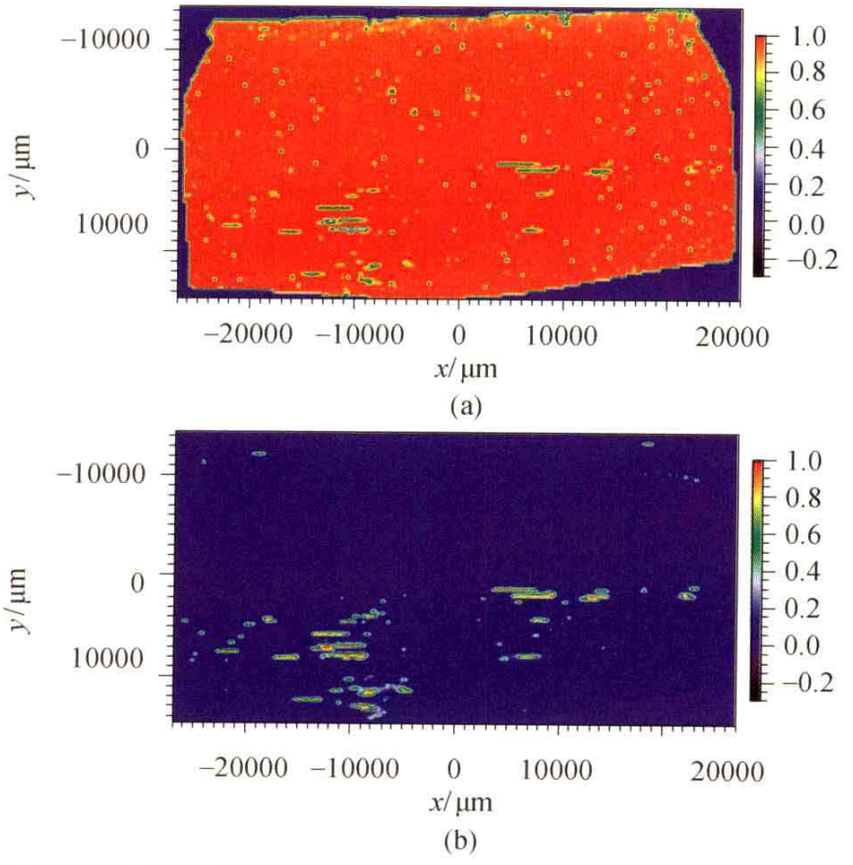


图 3-55　图 3-54 所示晶片的拉曼面扫描图像。（a）与 6H-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像；（b）与 15R-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像

生长的中后期，晶体中还出现了许多具有 15R-SiC 多型结构的岛状区域。

在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，还可观察到碳粒子包裹体等结晶缺陷。例如，在图 3-56(a)所示的 4H-SiC 晶片中，出现了由许多个被包裹的碳粒子聚集体，单个碳粒子的直径为几微米，但整个聚集体的尺度达到了数百微米。在图 3-56(b)中，晶片上还出现了具有六边形结晶形态的空洞的聚集区，单个空洞的尺度为几十微米，聚集区的尺度则达到了毫米量级。此处所说的空洞与图 3-53 所示的孔道是碳化硅晶体中两种不同类型的结晶缺陷，孔道在沿晶体 z 轴方向的一定尺度内具有贯穿性，空洞则不具有类似的贯穿性，它在沿晶体 z 轴方向上的尺度一般为几微米。

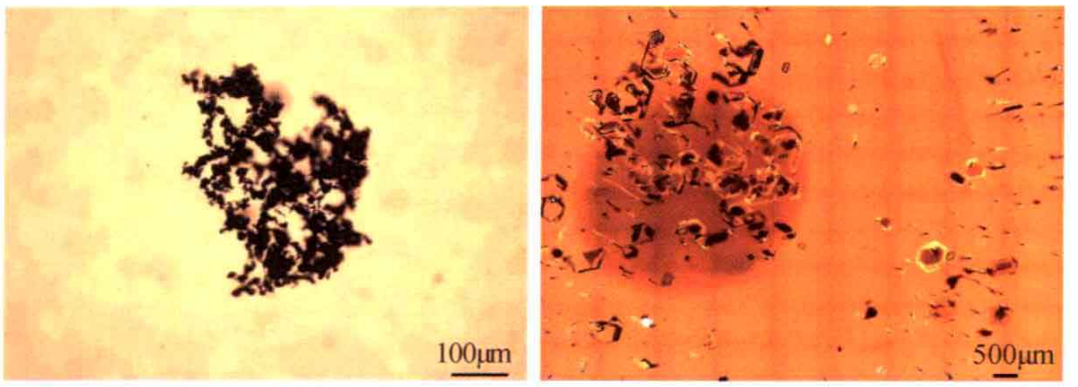


图 3-56　在两块 4H-SiC 晶片中被包裹的碳粒子聚集体(a)和六边形空洞(b)的透射光学显微照片。所用籽晶的直径为 76.2mm

归结起来，即便选用了高结晶质量、生长面进行了精细加工处理的籽晶进行碳化硅晶体生长，在生长过程中，杂质粒子集群式地或者独立地沉积在生长界面上，同样破坏生长界面水平原子层的平坦性，并将改变生长界面结晶过程，还将在晶体中形成包裹体缺陷。

PVT 法碳化硅晶体的岛状生长机制。作为本章的总结，我们把上述实验与分析结果综合归纳起来，形成了所谓的 PVT 法碳化硅晶体的岛状生长机制。

图 3-57 给出了 PVT 法碳化硅晶体岛状生长机制示意图，它的含义与特征主要有：

1）在 PVT 法碳化硅晶体过程中，结晶态气相组分$Si_mC_n^*$不可能在整个生长界面上以单一的螺旋位错机制进行生长。在整个生长界面上以单一的螺旋位错机制生长只是一个理想状况和研究工作追求的终极目标。

2）岛状生长机制指在生长界面的不同区域，结晶态气相组分$Si_mC_n^*$

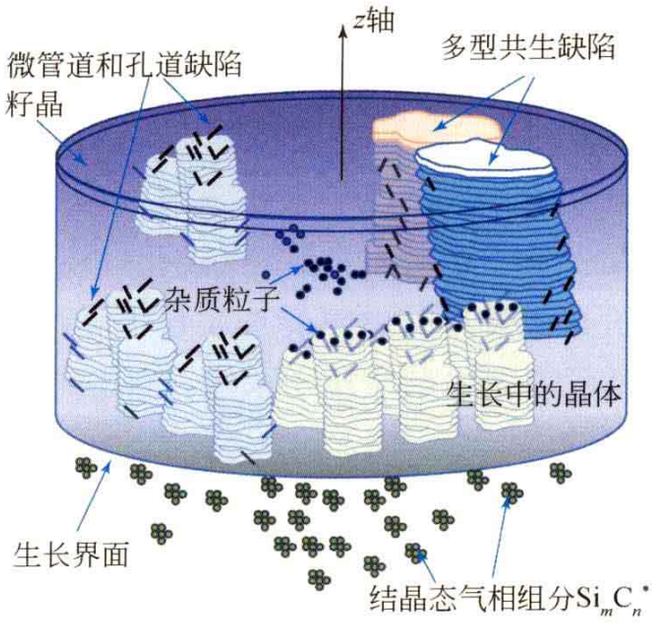


图 3-57　PVT 法碳化硅晶体岛状生长机制示意图

以独立的单一或多重螺旋位错机制沉积结晶，形成的结晶区域可以有相同的多型结构，也可以有不同的多型结构，彼此之间通过一定形式的结晶缺陷作为结构错位补偿连接起来，最终在晶体中形成若干个形同孤岛的区域。对于 PVT 法生长的碳化硅晶体来说，晶体中岛状区域的体积越大，数量越多，它的结晶质量就越差。

3）结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在生长界面上以岛状生长机制沉积结晶的一个主要原因，是生长界面水平原子层的平坦性遭到破坏。在生长起始阶段，如果籽晶中存在多型共生缺陷，具有不同多型结构的区域就会以不同的速率发生分解升华，破坏籽晶生长面水平原子层的平坦性。如果籽晶中存在较多的微管道或孔道缺陷，它们将成为螺旋位错的起源，导致结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在紧邻它们的区域以独立的螺旋位错机制沉积结晶。当两个微管道或孔道缺陷之间的距离小于一个临界值时，与之相对应的两个岛状区域还将发生相互作用。结果是，籽晶中的结晶缺陷在晶体中被复制与繁衍，籽晶的结晶质量对 PVT 法碳化硅晶体生长至关重要，是生长出高结晶质量晶体的必要条件。同时，生长界面上还可能因其他因素的变化形成新的结晶缺陷，随着晶体的长大，这些结晶缺陷可能消失，但也可能被复制与繁衍，因此，选用结晶质量高的籽晶，并不一定生长出结晶质量高的碳化硅晶体。

4）气态的杂质粒子可与气相组分Si_mC_n相互作用，形成含杂质粒子的气相组分，也可直接在生长界面上温度相对较低的区域沉积，进而以

包裹体、多个被包裹粒子形成的聚集体、替位或填隙粒子等形式进入晶体，这将改变结晶态气相组分$Si_mC_n^*$在生长界面上沉积结晶的过程。如果生长界面上某个区域原以单一螺旋位错机制生长，由于杂质粒子的沉积，形成新的螺旋位错起始点，这个区域就将分解成多个区域，每个区域以独立的螺旋位错机制生长。控制生长原料(碳化硅粉体)、输入系统的气态物质、石墨坩埚、石墨保温材料等的杂质粒子含量，最大限度地降低吸附在固态材料与部件表面的杂质粒子浓度，对 PVT 法碳化硅晶体生长来说，也是至关重要的。

5）在生长界面上，相邻岛状区域之间存在着高度差和结构错位，需要一定形式的结晶缺陷进行补偿。这些结晶缺陷可以是层错、孔道、空洞等。如果晶体的某些区域出现了高密度的层错、孔道、空洞等结晶缺陷，一些结晶缺陷甚至呈现出有规则的排列，说明在紧邻这些缺陷的区域，结晶态气相组分$Si_mC_n^*$以彼此独立的螺旋位错机制沉积结晶。在晶体中，多型共生缺陷往往孪生层错、孔道、空洞等结晶缺陷。

6）在生长过程中，生长界面上的岛状区域也在不断演变。当生长腔内轴向温度梯度、生长界面径向温度梯度、气相压强、输入系统的气态物质流量、结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的大小与构型等因素之间有着最好的匹配与耦合，就可使彼此相邻的岛状区域实现结晶学意义上的连接，在新形成的生长界面上成为面积更大的可以单一螺旋位错机制生长的区域。这就是 PVT 法碳化硅晶体生长这样有组织的复杂生长系统需要进行许多轮优化迭代的原因。反之，当系统的中频感应加热频率、功率、气相压强在瞬间出现扰动，原本以单一螺旋位错机制生长的区域也可能分解成若干个岛状生长区域，在新形成的生长界面上各自以单一的螺旋位错机制生长。因此，在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，既存在通过对若干可控变量进行精细调节促使晶体结晶质量不断提高可能，也存在因可控变量精细控制的缺失、实验室技术保障条件的劣质化导致晶体结晶质量不断下降的风险。

符号说明和注解

1　正文所用符号说明(不含元素与化合物符号)

括号内数字表示符号在正文中出现的先后顺序

3.1 气相组分概述

（1）$Si_{m-x}C_{n-y}Y_{x+y}$：气相组分 Si_mC_n 的部分硅原子或碳原子被掺杂粒子 Y 取代后形成的气相组分

（2）$Si_mC_n^0$：起始态气相组分

（3）Si_mC_n'：中间态气相组分

（4）$Si_mC_n^*$：结晶态气相组分

（5）J_{vp-p}：单位时间内气相从生长原料区获得的起始态气相组分$Si_mC_n^0$的质量

（6）J_{ig}：单位时间内气相从外部获得的惰性气体分子的质量

（7）J_{ig+vp}：单位时间内从气相输送到外部的气态物质质量

（8）J_{vp-c}：单位时间内在生长界面上消耗的结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的质量

（9）ξ：生长原料（固态碳化硅颗粒）的转化率，是J_{vp-c}与J_{vp-p}的百分比

（10）$\nu_{Si_mC_n^0}$：起始态气相组分$Si_mC_n^0$的反应系数

（11）$\nu_{Si_mC_n^*}$：结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的反应系数

（12）$\nu^1_{Si_mC_n'}$：在起始态气相组分$Si_mC_n^0$转变为中间态气相组分Si_mC_n'的反应中，中间体气相组分Si_mC_n'的反应系数

（13）$\nu^2_{Si_mC_n'}$：在中间态气相组分Si_mC_n'转变为结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的反应中中间体气相组分Si_mC_n'的反应系数

（14）$\mu_{Si_mC_n^0}$：起始态气相组分$Si_mC_n^0$的化学势

（15）$\mu_{Si_mC_n'}$：中间态气相组分Si_mC_n'的化学势

（16）$\mu_{Si_mC_n^*}$：结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的化学势

（17）$r_{Si_mC_n}$：假设构成气相组分 Si_mC_n 的硅原子和碳原子是具有一定体积的刚性圆球时气相组分 Si_mC_n 的半径

（18）$U(r)$：半径为 r 的气相组分 Si_mC_n 的相互作用势能

（19）r_W：气相组分 Si_mC_n 的 Winner-Seitz 半径

（20）M_{Si}：气相组分 Si_mC_n 中硅原子的质量

（21）M_C：气相组分 Si_mC_n 中碳原子的质量

（22）ε_{Si}：气相组分 Si_mC_n 中每个硅原子的结合能

（23）ε_C：气相组分 Si_mC_n 中每个碳原子的结合能

（24）E：气相组分 Si_mC_n 的能量

（25）E_{sur}：气相组分 Si_mC_n 的表面能

（26）a：气相组分 Si_mC_n 的比表面自由能

（27）ΔG：吉布斯自由能变化

（28）γ：气相组分 Si_mC_n 的比表面张力

（29）A：气相组分 Si_mC_n 的表面积

（30）μ_g：气相组分 Si_mC_n 中单个硅原子或碳原子的化学势

（31）μ_0：气相中单个自由硅原子或碳原子的化学势

（32）$\Delta\mu$：气相中生成气相组分 Si_mC_n 的过饱和度

（33）$n_{Si_mC_n}$：气相组分 Si_mC_n 的数目

（34）n_0：气相中粒子的总数

（35）P_{sat}：气相组分 Si_mC_n 的饱和蒸气压

（36）P_0：气相组分 Si_mC_n 在一个宏观平面上的饱和蒸气压

（37）S：起始态气相组分 $Si_mC_n^0$ 的分压 $P_{Si_mC_n^0}$ 与气相组分 Si_mC_n 的饱和蒸气压 P_{sat} 的比值

（38）β：表示团簇结构演变的参数

（39）Ω：气相组分 Si_mC_n 的构型常数

3.2 PVT 法碳化硅晶体生长的螺旋位错机制

（40）BCF：以 W. K. Burton、N. Cabrera 和 F. C. Frank 三位创造者的姓氏第一个字母命名的晶体生长理论

（41）x_s：在生长界面上吸附分子的平均位移

（42）x_0：台阶上扭折之间的平均距离

（43）v_∞：台阶的推进速率

（44）D_s：吸附分子的扩散系数

（45）τ_s：生长界面上吸附分子再次蒸发进入气相前的平均寿命

（46）U_s：生长界面上两个相邻的平衡位置之间的活化能

（47）a：生长界面上两个相邻的平衡位置之间的距离

（48）W_s：一个吸附分子从生长界面到气相的蒸发能

（49）ω：形成一个扭折所需要的能量

（50）a：台阶方向上吸附分子之间的距离

（51）ϕ：密堆积台阶最近邻相互作用能

（52）grad：梯度算符

（53）σ：气相的过饱和度

（54）σ_s：在生长界面上吸附分子的过饱和度

（55）P：气相的真实压强

（56）P_0：气相的饱和压强

（57）n_s：生长界面上吸附分子的真实浓度

（58）n_{s0}：生长界面上吸附分子的平衡浓度

（59）j_v：从气相到生长界面的分子流

（60）Ψ：气相过饱和度与生长界面上吸附分子过饱和度的差值

（61）y：台阶之间的距离

（62）n_0：平衡时在生长界面上吸附分子的浓度

（63）W_s'：一个吸附分子从扭折到生长界面的蒸发能

(64) W：一个吸附分子从扭折再次蒸发进入气相所需要的能量

(65) β：因子

(66) τ：在台阶附近重新建立平衡所需要的弛豫时间

(67) γ：Euler 常量

(68) c_0：因子

(69) x_e：在台阶边缘吸附分子之间的平均距离

(70) τ_e：一个处在台阶边缘的吸附分子的平均寿命

(71) W'_e：一个处在台阶边缘的吸附分子运动到生长界面所需要的能量

(72) U_e：一个吸附分子在台阶边缘扩散的活化能

(73) ρ，ρ_c：螺旋线的曲率半径

(74) $\omega/2\pi$：螺旋的活度

(75) $\theta(r)$：在极坐标中表示的螺旋

(76) $\theta'(r)$，$\theta''(r)$：$\theta(r)$的一阶导数和二阶导数

(77) ω：螺旋旋转的角速度

(78) R：光滑界面的生长速率

(79) a：一个台阶的高度

(80) n_0：在生长界面上每平方厘米区域拥有的可吸附分子的位置数

(81) Ω：吸附分子的体积

(82) y_0：相邻两个螺旋线之间的距离

(83) σ_1，σ_2：过饱和度的临界值

(84) $c_0(\sigma/\sigma_1, b)$：因子

(85) R_1：过饱和度达到临界值σ_1时光滑界面的生长速率

(86) E_{dis}：微管道形成时在其周围区域产生的张力

(87) E_g^{mp}：微管道内表面产生的能量

(88) μ：碳化硅晶体的切变模量

(89) γ：微管道单位内径长度的表面能

(90) r_0：微管道的空核半径

(91) $|\vec{B}|$：Burgers 矢量绝对值

(92) r_c：非应力面上成核点的临界半径

(93) $\Delta\mu$：气相中一个气相组分 Si_mC_n 粒子向结晶相(晶体)迁移过程的势能差

(94) Ω：碳化硅晶体中单个粒子的体积

(95) M：气相组分 Si_mC_n 的摩尔质量

(96) ρ：碳化硅晶体的密度

(97) N_A：Avogadro 常量

(98) γ：生长界面的比表面自由能

(99) Y：碳化硅晶体杨氏模量

（100）U_0：螺旋位错中心的比应变能

（101）P_M：碳化硅晶体中与粒子间化学键相联系的最大压强，即分子压强

（102）Λ：由导致碳化硅晶体中硅-碳化学键断裂的活化能决定的晶格体积

（103）n：碳化硅晶体的粒子浓度

（104）ΔF：碳化硅晶体中粒子相互作用的类弹性力

（105）β_0：碳化硅晶体的弹性常数

（106）g_0：碳化硅晶体中粒子振动的非谐振常数

（107）ΔF_1：碳化硅晶体中因粒子从平衡位置位移而产生的与粒子间化学键有关的相互作用力

（108）ΔF_2：碳化硅晶体中由于粒子热振动的不对称性而产生的附加作用力

（109）P_f：碳化硅晶体的表面张力，即声子压强

（110）η：Gruneisen 系数

（111）β：在碳化硅晶体中一个粒子处在位移位置时的力参数

（112）dV/V：碳化硅晶体的相对体积畸变

（113）Δa：碳化硅晶体中粒子位移的最大值

（114）$\vec{B}_2$：由一个微管道分裂而成的微管道的 Burgers 矢量

（115）$\vec{B}_3$：由一个微管道分裂而成的基本螺旋位错的 Burgers 矢量

（116）r_1：分裂前微管道的半径

（117）r_2：分裂而成的微管道半径

（118）E_0：分裂前微管道的总能量

（119）E_{dis}^{l}：分裂前微管道因其形成在周围区域产生的张力

（120）$E_g^{mp\text{-}l}$：分裂前微管道内表面产生的能量

（121）R_1：分裂前与微管道相关的螺旋位错的镜像半径

（122）E：分裂而成的一个微管道和一个基本螺旋位错的总能量

（123）E_2：分裂而成的一个微管道的能量

（124）E_3：分裂而成的一个基本螺旋位错的能量

（125）e：自然对数的底

3.3 气相组分在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中的地位

（126）$(Si_2C)_n$，$(SiC_2)_n$：由 n 个气相组分 Si_2C 或 SiC_2 连接而成的聚集体

3.5 纯碳气相组分 C_n 的稳定构型与能量

（127）HOMO：highest occupied molecular orbital 的缩写，能级最高的填充分子轨道

（128）LUMO：lowest unoccupied molecular orbital 的缩写，能级最低的非填充分子轨道

3.6 硅碳气相组分 Si_mC_n 的稳定构型与能量

（129）CVI：chemical vapor infiltration 的缩写，化学气相渗透

（130）r_{C-C}：气相组分 Si_mC_n 中碳碳键的键长

（131）r_{Si-Si}：气相组分 Si_mC_n 中硅硅键的键长

（132）r_{Si-C}：气相组分 Si_mC_n 中硅碳键的键长

（133）$\alpha_{Si-C-Si}$：气相组分 Si_mC_n 中两个硅碳键之间的夹角

（134）α_{C-C-C}：气相组分 Si_mC_n 中两个碳碳键之间的夹角

（135）AIMD：*ab initio* molecular dynamics 的缩写，分子动力学模拟

（136）DFT：density functional theory 的缩写，密度泛函理论

3.8 气相组分 Si_mC_n 的化学序

（137）CO：chemical order 的缩写，化学序

（138）TO：topological order 的缩写，拓扑序

（139）SRO：short-range order 的缩写，近程序

（140）MRO：medium-range order 的缩写，中程序

（141）χ：体系的化学序

（142）N_{C-C}：体系中碳碳键的数目

（143）N_{Si-C}：体系中硅碳键的数目

（144）$g_{total}(r)$：原子对的整体关联函数

（145）$g_{C-C}(r)$：碳碳原子对的关联函数

（146）$g_{Si-Si}(r)$：硅硅原子对的关联函数

（147）$g_{Si-C}(r)$：硅碳原子对的关联函数

3.9 气相组分 Si_mC_n 的相互作用

（148）$(m+n)_p$：状态参量

（149）a_p：与每个状态参量相对应的稳定构型

（150）b_p：每个稳定构型拥有的中间态气相组分 Si_mC_n' 的数目

（151）$\{a_pb_p\}$：数列 a_1b_1，a_2b_2，…，a_pb_p

（152）N：单位体积中中间态气相组分 Si_mC_n' 的数目

（153）N_b：中间态气相组分 Si_mC_n' 所含原子数

（154）$\bar{n}_b$：每个中间态气相组分 Si_mC_n' 所含原子的平均数

3.10 气相组分 Si_mC_n 在生长界面上的结晶

（155）R_a：平均粗糙度

Ⅱ 注解

i B. M. Smirnov 给团簇下了这样一个定义：团簇是由一定数目的原子按照同样的结合方式构成的体系，它一方面介于原子和分子之间，另一方面介于固体和液体之间。团簇的范围是十分广阔的，它包括相同分子构成的体系，也包括相互排斥的粒子构成的体系。作者认为，由于有着变幻的数目，团簇才被视为一个特殊的物理客体。

对于气体中的固态团簇，它指构成团簇的原子数目，而气体中团簇的数目是构成团簇原子数目的函数，有着局部的最小值；团簇的各种性质也在一些原子数目是另一个原子数函数之处取得极值。作者指出，团簇的性质不是其尺寸的单调函数，但是，如果团簇中的一些性质或过程由其他方法来确定，并且团簇的性质与其尺寸之间不存在有规则的非单调关系，此时，这个关系就可被简化，成为单调函数。这样，就有了一个关于团簇的模型，团簇是一个具有体积的原子体系的系列。最简单的团簇模型是液滴模型，即把团簇看成从液体中“切出”来的一个液滴，团簇的原子密度与宏观液体是相同的。这个模型对液态团簇多少是有效的，它是否适用于固态团簇取决于团簇性质相对于其尺寸的平均值。这样，团簇性质与其尺寸有着单调的关系，液滴模型对于那些性质并不具有尺寸选择性的团簇是有效的。团簇有着成长着的表面，这就是说，团簇中的表面原子数目可能是其全部原子的重要部分。因此，团簇的一些性质和过程是由其表面原子相互作用决定的，而表面原子的行为影响着团簇的性质，包括团簇电荷的稳定性、原子从团簇表面的蒸发过程、因原子在表面吸附导致团簇的生长等。见：Smirnov B M. Cluster Processes in Gas and Plasmas. Weinheim：WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co.，2010:5。

ii Winger-Seitz 半径是在关于凝聚态物理研究的文献中常见的一个物理参数，它是由物理学家 E. Wigner 和 F. Seitz 定义的，可用来表示在一个体系中某个物理量的密度。对于一个三维体系，有 $1/n=(4/3)\pi r_W^3$，从而有 $r_W=(3/4\pi n)^{\frac{1}{3}}$，式中，$n$ 是体系中价电子的粒子密度，r_W 即 Winger-Seitz 半径。对于一个不发生相互作用的体系，有 $r_W=(3M/4\pi\rho N_A)^{\frac{1}{3}}$，式中，$M$ 为体系的摩尔质量，N_A 是 Avogadro 常量。

iii B. M. Smirnov 在处理由同种原子构成的团簇几何形态时，引入了参数 β，把团簇可能具有的高对称性几何形态联系起来。设构成团簇的原子是具有一定体积的刚性圆球，在空间做六方密堆积，形成立方面心结构。取一个立方体，它的边长为 $2L$。选择{100}面族为参照面，在每个与{111}面族相交的立方顶点区域切下一个规则的三角锥体，就可得到一族多面体，它有 14 个面，其中六个晶面属于{100}面族，六个晶面属于{111}面族。令 βL 为切下的三角锥体交叉棱的长度(切下的规则的三角锥体也可看成一个四面体，它的底面与{111}面族平行，其余三个锥面大小相等，底面的三条边即是此处所提的三角锥体交叉棱)。当 $\beta<1$ 时，相应的多面体有六个八边形晶面和八个正三角形晶面；当 $\beta=1$ 时，相应的多面体有六个正四边形晶面和八个正三角形晶面；当 $\beta>1$ 时，相应的多面体有六个正四边形晶面和六个六边形晶面；当 $\beta=1.5$ 时，相应多面体有六个正四边形晶面和八个正六边形晶面；当 $\beta=2$ 时，相应的多面体就成为一个正八面体，它的六个顶点与起始立方体六个正方形的中心相一致。B. M. Smirnov 在讨论团簇表面能时，把各晶面的自由能作为 β 和 L 的函数，从而把团簇表面能与其几何形态联系起来。但是，这样处理的逻辑起点是团簇具有高对称性的几何形态。例如，当 $0<\beta<1$ 时，六个八边形晶面的面积为 $s_{100}=4L^2-2\beta^2L^2=4L^2(1-\beta^2/2)$，八个正三角形晶面的面积为 $s_{111}=(L\beta)^2\sqrt{3}/2$。令 ε_{sur}^{100} 为六个八边形晶面的比表面能，a

为两个最近邻原子之间的距离，每个原子的面积为 a^2，形成一个(100)晶面时每个表面原子有四个化学键被打开，以打开一个化学键所需能量为单位，则 $\varepsilon_{sur}^{100}=2/a^2$。同样，在八个正三角形晶面上，每个原子的面积为 $\sqrt{3/2}a^2$，$\varepsilon_{sur}^{111}=\sqrt{3}/a^2$。这样，团簇表面能为 $E_{sur}=6s_{100}\ \varepsilon_{sur}^{100}+8s_{111}\varepsilon_{sur}^{111}=12\ (L^2/a^2)(4-\beta^2)$，团簇体积为 $V=8L^3-8V_0=8L^3-4/3(L\beta)^3$，进而有 $E_{sur}=An^{\frac{2}{3}}$，$n^{\frac{2}{3}}=2^{\frac{1}{3}}V^{2/3}/a^2A=3(4-\beta^2)/2^{\frac{1}{3}}(1-\beta^3/6)^{\frac{2}{3}}$。对于密堆积结构的立方团簇，$A=9.52$；对于原子短程相互作用的立方多面体团簇，$A=8.07$。再如，当 $1<\beta<2$，团簇表面能为 $E_{sur}=6s_{100}\ \varepsilon_{sur}^{100}+8s_{111}\varepsilon_{sur}^{111}=12L^2(5-2\beta)/\mathrm{a}^2$，团簇体积为 $V=(8\beta^3/3-12\beta^2+12\beta+4)L^3$，比表面能为 $A=6\times(5-2\beta)/(4\beta^3/3-6\beta^2+6\beta+2)^{\frac{2}{3}}$。对于 $\beta=1.5$ 的正切角八面体，$A=7.56$；对于 $\beta=2$ 的正八面体，$A=7.86$。见：Smirnov B M. Cluster Processes in Gas and Plasmas. Weinheim：WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co.，2010：27，37。

iv 根据生长基元模型，低受限度条件下晶体生长可表述为一个基元过程，它由三个阶段组成。(1)生长基元与晶核的形成。环境相中离子相互作用，动态地形成组成和几何构型不同的生长基元，它们不停地运动，相互转化，随时产生或湮灭。如果晶核是以均相成核机制形成，则组成粒子数超过临界值、几何构型满足一定结晶学要求的生长基元即成为晶核。(2)生长基元在生长界面上运动。由于对流、热力学无规则运动或者离子间的电性引力，生长基元在生长界面上吸附，并在生长界面做迁移运动。(3)生长基元在生长界面上结晶。在生长界面上吸附的生长基元在生长界面某一适当位置结晶，长入结晶相，使得生长界面不断向环境相推移；同时，在生长界面上吸附的生长基元也可能脱附，重新回到环境相。生长条件变化对晶体生长体系的作用集中体现在环境相中生长基元的形成过程之中。对于同种晶体，在不同生长条件下可形成不同的生长基元，最终形成具有不同生长形态或不同结构(同质变体)的晶体。生长基元在生长界面上的吸附、运动、结晶及脱附过程主要与生长界面的结构有关。当这些过程受到干扰，晶体内部就会形成缺陷。见：施尔畏，陈之战，元如林，郑燕青．水热结晶学．北京：科学出版社，2004：36。

v S. Amelinckx 在样品表面沉积了一层很薄的且高反射的银膜，以提高非常小的表面台阶的可视性。他观察到由单分子台阶组成的螺旋位错和台阶高度为35Å的螺旋位错的结果，第一个螺旋具有六方对称性，螺旋线间距近似线性地逐渐增加，这表明生长速率是螺旋线曲率半径的增函数(至少在曲率半径不太大的情况下如此)。见：Amelinckx S. Spiral growth on carborudum crystal faces. Nature，1951，167：940。

vi 晶体生长过程是环境相粒子不断进入晶体格位并成为结晶相的过程，环境相粒子进入晶体格位的方式就是所谓的生长机制，它主要取决于环境相与结晶相之间的界面结构。所谓粗糙界面，指在微观上是凹凸不平的生长界面；所谓光滑界面，指在微观上是光滑的、同时存在台阶且台阶上存在扭折的生长界面。K. A. Jackson 提出了光滑界面和粗糙界面定量判断标准。设环境相是液相，液相与结晶相之间的界面(即生长界面)处于局部平衡状态，此时生长界面结构具有表面自由能最低的形式。设在

生长界面上，初始时有 N_T 个被液相粒子占据的位置，若其中有 N 个粒子进入晶体格位，则生长界面的表面自由能的相对变化 ΔG_{sur} 由式 $\Delta G_{sur}/(N_T k_T) = \alpha x(1-x) + x\ln x + (1-x)\ln(1-x)$ 表示，式中，$x=N/N_T$ 为生长界面上进入晶体格位粒子所占的位置分数，α 为 Jackson 因子。当 $\alpha \leqslant 2$ 时，生长界面表面自由能极小值在 $x=0.5$ 处，生长界面的平衡结构中有一半的位置被进入晶体格位的粒子占据，这时生长界面在微观上是粗糙界面；当 $\alpha>2$ 时，生长界面表面自由能在接近 $x=0$ 和 $x=1$ 处取得极小值，生长界面的平衡结构中极大变化位置被进入晶体格位的粒子占据，这时生长界面在微观上是光滑界面。

vii 见：Burton W K, Cabrera N, Frank F C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, Part I. Movement of steps on a crystal surface. The Growth of Crystal, 1951, 243: 300。

viii 见：Burton W K, Cabrera N, Frank F C, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, Part II. Rates of growth of a crystal surface. The Growth of Crystal, 1951, 243: 310。

ix E. K. Sanchez 等指出，在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，还有一类缺陷被称为成串出现的位错(threading dislocation)，它具有螺旋位错和刃位错的特征。E. K. Sanchez 分析了已有的关于成串位错的形成模型。一是认为成串螺旋位错能够在第二相存积在生长界面上的侧向过度生长中形成，已观察到一些微管道起源于晶体中的包裹体；二是成串位错能够在略为错向的颗粒边界上形成；三是在生长过程中的塑性形变可繁殖成基面位错(basal plane dislocation)，它们可以滑移到与生长面相交的晶面上，分裂成偏位错(partial dislocation)，在偏位错之间留下侧向的堆垛层错，虽然起始的基本面位错有〈11-20〉Burgers 矢量，但偏位错的 Burgers 矢量具有沿 z 轴的分量，一部分螺旋线在自由面上消失，释放的弹性能将把位错线有效地固定在生长面上，这些位错将有螺旋位错与刃位错分量；四是认为成串位错是在生长过程中从籽晶繁衍到晶体中的，已观察到在籽晶/晶体界面处新的成串位错的成核，也有研究者提出成串刃位错是晶体生长或后期冷处理过程中第二滑移体系活化的结果。经过对样品的仔细检测分析，E. K. Sanchez 认为，在碳化硅晶体生长速率、堆垛层错的形成、成刃位错/螺旋位错的密度这三者之间存在着相互关系。在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，通过二维成核机制在生长表面上形成岛状结构(2D-island)。在这些岛状结构中，有许多含有基面堆垛层错，当有缺陷的岛状结构聚集起来，它们的堆垛顺序不再匹配，彼此间的差距将导致在基面上形成偏位错。根据堆垛顺序，形成 Shockley 和(或)Frank 偏位错，它们的 Burgers 矢量具有基面和 z 轴方向的分量。随着岛状结构侧向生长，位错的长度沿着应力方向伸长，如果位错朝减小缺陷长度的表面滑移或“爬越”，应力能将得到降低。由于岛状结构的高度只是几个硅碳双原子层，因此，这样的运动很可能发生。与 CVD 制备相比较，PVT 法有更高的生长温度，所以位错的滑移和爬越更容易发生。如果基面偏位错属于 Shockley 类型，那么相应的成串位错具有刃位错特征，

而属于 Frank 类型的基面偏位错则将转变为螺旋位错，以这样的方式形成的成串位错都应是偏位错。见：Sanchez E K，Liu J Q，De Graef M，et al. Nucleation of threading dislocations in sublimation grown silicon carbide. Journal of Applied Physics，2002，91：1143。

x 在微管道形成机理方面，J. Heindl 等指出，有人认为在生长过程中，生长面上出现了凹地，它随后吸引位错，使得空管道在生长过程中能够稳定存在；有人认为晶体中形成了具有很大 Burgers 矢量的位错，空核是其降低能量的结果；有人认为在生长过程中，籽晶上的粒子被“推到”生长层，在它们的后面留下了空洞；有人提出层状晶体中存在一个径向杂质梯度，它导致晶格从中心位置沿径向发生连续的畸变，形成箍状应力场，某些晶面的滑移可减小此应力场的作用，晶面的滑移形成了螺旋位错；还有人提出生长界面上的障碍物将改变螺旋位错的运动，由螺旋位错运动台阶环绕的障碍物成为一个凹地，单个螺旋位错将在此集聚。J. Heindl 等发现碳化硅晶体中的微管道与堆垛层错群(stacking fault cluster)的边界相联系，这些层错的堆垛方向与晶体的(11-1)面平行。与这些堆垛层错相邻的偏位错(partial dislocation)具有大的 Burgers 矢量，所有不完全位错一端的 Burgers 矢量都为 1/6[2-11]，Burgers 矢量和为 m/6[2-11]，式中 m 为整数。微管道在不完全位错群处形成，具有复合的 Burgers 矢量，其中一个分量是绕 z 轴的螺旋分量，另一个分量是基面(一般也是生长面)矢量的刃分量。J. Heindl 认为，在改进 Lely 法碳化硅晶体生长中，成核条件是很难控制的，由于生长面可在很大范围内显现不同高度的台阶，不同区域有着不同的生长机制，容易形成晶粒状包裹体，因此，对晶体生长初始过程的理解可给出抑制微管道的方法。见：Heindl J，Strunk H P，Heydemann V D，et al. Micropipes：hollow tubes in silicon carbide. Physica Status Solid A，1997，162：251。

xi 切变模量，又称为剪切模量，指材料在弹性形变的范围内，切应力与切应变的比值。

xii 见：Cherednichenko D I，Khlebnikov Y I，Khlebnikov I I，et al. Dislocation as a source of micropipe development in the growth of silicon carbide. Journal of Applied Physics，2001，89：4139。

xiii W. K. Burton、N. Cabrera 和 F. C. Frank 讨论了理论推导结果与气相晶体生长实验的比较。研究对象是从萘蒸气中生长 $C_{10}H_8$ 晶体、在 0℃下气相生长磷 P_4 单晶和碘 I_2 单晶。实验结果表明：对于 $C_{10}H_8$ 晶体和 P_4 晶体，在低过饱和度(10^{-3})情况下，其生长速率与过饱和度仍服从线性关系；对于 I_2 单晶，当过饱和度低于 10^{-2} 时，生长速率变得很小，与过饱和度的关系不再服从线性规则。晶体生长速率 R 与过饱和度 σ 之间的线性关系可写为 $R=[\beta\Omega\, p_0(2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}]\sigma$，根据等式：$n_0\,\nu\exp[-W/(kT)]=p_0(2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}$，前者即 $R=\beta\Omega\, n_0\,\nu\exp[-W/(kT)]$，式中，$\beta$ 通常被称为凝固因子，p_0 是饱和压强，m 是分子的摩尔质量。作者对实验所得 R/σ 值和理论推导的 $R/(\beta\sigma)$ 值进行了比较。对于 $C_{10}H_8$ 晶体，$R/\sigma=0.8\times10^{-4}$ cm/s，$R/(\beta\sigma)=1.5\times10^{-4}$ cm/s，$\beta=$

0.5；对于 P_4 晶体，$R/\sigma=0.9\times10^{-5}$cm/s，$R/(\beta\sigma)=0.8\times10^{-4}$ cm/s，$\beta=0.1$；对于 I_2 单晶，$R/\sigma=0.9\times10^{-4}$cm/s，$R/(\beta\sigma)=3.0\times10^{-4}$cm/s，$\beta=0.3$。上述结果表明，对于气相分子晶体生长体系，螺旋位错生长机制推导的结论与实验结果吻合得很好。见：Burton W K，Cabrera N，Frank F C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces，Part II：Rates of growth of a crystal surface. The Growth of Crystal，1951，243：320。

xiv K. Raghavachari 等应用全电子从头分子轨道计算法（all-electron *ab initio* molecular-orbital techniques）对硅团簇 Si_m 构型进行了研究。小团簇更倾向于具有棱加帽构型，但对于相对大的团簇，面加帽构型与棱加帽构型在能量上是相当的。菱形 S_4 团簇可看做是一个三角形 Si_3 团簇通过棱加帽形式连接一个硅原子形成的，它比三角形 Si_3 团簇通过面加帽形式连接一个硅原子形成的四面体 Si_4 团簇更稳定。基态 Si_5 团簇是菱形 Si_4 团簇的短对角线通过棱加帽形成，这个结构还将通过“缠绕”，使得三个“帽子”的位置变为等价。此时，有一个对应于四面体面加帽构型的三重态，它的能量高出约 0.9eV。基态 Si_6 团簇是三角双锥体，其能量仅比面加帽结构（即双加帽四面体构型）低 0.1eV。更大团簇的结构尚未被考虑得更细致，但它们趋向于相同的构型。Si_7 团簇的构型是一个三加帽四面体，它也可看做是单加帽八面体，其中面加帽被明显放大了。Si_8 和 Si_9 团簇结构尚不明确，但它们很可能是从双加帽八面体和三加帽八面体构型衍生而来。Si_{10}团簇结构是一个四加帽八面体，这个八面体的键长为 2.65Å，表明形成了所谓的偏键（partial bond）。加帽的四个硅原子键长为 2.37Å，与八面体各面上的硅原子很好地键连起来，使整个构型具有 T_d 对称性。计算得出的团簇结构比微晶结构更稳定，能量低 3～6 eV。特别地，计算得出的 Si_6 团簇紧凑构型比六方“椅”状微晶构型更稳定，两者能量差约为 5.5eV。计算得出的 Si_{10}团簇与碳烷构型微晶有相同的对称性 T_d，但两者硅硅键的特性是不同的。例如，在碳烷构型 Si_{10}微晶中，呈二价硅原子间键长约为 3.8Å，但计算得出的 Si_{10}团簇结构中，硅原子间键长缩短为 2.65Å，形成了一个偏键八面体。虽然计算得出的团簇结构都比微晶结构紧凑，但这不是决定团簇结构对称性的一个标准。通常，四方锥体 Si_5 团簇或八面体 Si_6 团簇是不稳定的，这是因为在这些团簇构型中有一个顶点原子处在“不利”的位置上，它们将重组成另一种含有成键数更小但能量更低的构型。见：Raghavachari K，Logovinsky V. Structure and bonding in small silicon clusters. Physical Review Letters，1985，55：2853。

xv K. Raghavachari 在另一篇研究文章中指出，m 较小的硅原子团簇趋于规则的或畸变的多面体结构，包括在许多场合出现的加帽形式。这样的结构并不是重现硅单晶的晶格结构。反之，如果类似晶体的几何特性在团簇中显现，此团簇需要由许多（如数百个）硅原子构成。在硅原子团簇中，许多硅原子的配位数大于 4，在许多场合下，硅原子的配位数为 6。意味着，硅原子团簇中硅原子并不具有金刚石中碳原子那样的配位四面体结构，硅原子团簇也表现出类金属的特点。但是，硅原子团簇又不同

于密堆积的金属体系，硅原子配位数的饱和值为6，如果它继续成键，将因“过度拥挤”而使团簇不稳定。造成团簇中硅原子配位数与晶体中硅原子配位数不同的主要原因是团簇的原子表面具有更重要的地位，表面原子将产生更大的驱动力使团簇形成更紧凑的结构，以降低团簇的表面能。见：Raghavachari K. Bonding and stabilities of small silicon clusters: A theoretical study of Si_7-Si_{10}. Journal of Chemical Physics, 1988, 89(4): 2219。

xvi J. C. Crossman 和 L. Miláš 采用高精度量子蒙特卡罗模拟(high- accuracy quantum Monto Carlo, HAQMC)研究了关联性对 Si_m 团簇的结构与电子特性的影响，结果发现，对于不同构型的团簇，其单个硅原子的价电子关联能量发生显著的变化，即使大的团簇也是如此。局域密度近似(local density approximation, LDA)模拟退火给出了空间群为 C_{3v} 的加帽三方反棱柱 Si_{13} 团簇在能量上更有利的结果，这是由于在计算中并未充分地关注团簇中电子的关联性，恰当的计算显示空间群为 I_h 的二十面体 Si_{13} 团簇更稳定。二十面体 Si_{13} 团簇高能量轨道上的填充是单重 A_g^2、单重 G_g^2 和三重 G_g^2，这个可能性来自这样一个事实，即 Si_{13}^{++} 团簇是一个闭壳的分子，它的一级虚轨道(virtual orbital) A_g 和 G_g 在能量上是十分接近的。Si_{13} 团簇的两个开壳态与双填充的四重退化轨道 G_g 在能量上是一致的，而闭壳态 A_g 的能量更高，这与 LDA 中发现的二十面体 Si_{13} 团簇的 Jahn-Taller 不稳定性是一致的。二十面体 Si_{13} 团簇确实有更高的关联能，但它并不足以使硅原子克服彼此间的库伦力并互换“贡献”，因此加帽三方反棱柱 Si_{13} 团簇在总能量上更低。J. C. Crossman 和 L. Miláš 分析了 QMC 结果与实验数据之间存在偏差的原因，认为主要是赝势的不准确性、固定节点的误差和非局域项的近似处理造成的。见：Crossman J C, Miláš L. Quantum Monte Carlo determination of electronic and structural properties of Si_n cluster. Physical Review Letters, 1995, 74(8): 1323。

xvii K. Raghavachari 等采用了全电子从头分子轨道计算法对 C_n 团簇($2 \leqslant n \leqslant 10$)的构型、稳定性和碎片特性进行了研究，给出团簇基态构型的能量、团簇基态构型的谐波振动频率、相应的零点能量、中性和离子团簇的碳碳键的键能。在计算实验中，考虑了团簇可能形成的几何构型(包括直链状、单环状和三维构型)，并在给出的对称约束条件下进行了优化，得到的团簇基态构型中碳碳键长度与实验值很好地吻合。计算了团簇的谐波振动频率并做了相关的零点振动校正。C_2 团簇的伸长频率为 $1940cm^{-1}$，C_3 团簇的伸长频率为 $1367cm^{-1}$ 和 $2311cm^{-1}$，比实验值约高 10%；C_3 团簇的弯曲频率为 $154cm^{-1}$，高于实验值 $64cm^{-1}$。见：Raghavachari K, Binkley J S. Structure stability and fragmentation of small carbon clusters. Journal of Chemical Physics, 1987, 87(4): 2191。

xviii J. C. Grossman 等研究了团簇构型与其能量之间的关系。作者使用 HF(Hartree-Fock)方法和局部密度近似(local density approximation, LDA)方法计算了不同构型 C_{20} 团簇的碳碳键能。想象中用这两种方法得出的笼状构型能量会有较大的变化，因为这种构型起源是对称性最高的构型，有着很大的 Jahn-Teller 不稳定性，但是，实

际得到的能量变化仅有 0.5eV，而环状构型的能量变化范围更大，是笼状构型的两倍。见：Grossman J C，Miláš L. Raghavachari K. Structure and stability of molecular Carbon：Importance of electron correlation. Physical Review Letters，1995，75(21)：3870。

xix T. Torelli 等采用高精度量子蒙特卡罗模拟研究了 $n \leqslant 22$ 的平面单环 C_n（$n=4N+2$）团簇的结构。见：Torelli T，Miláš L. Electron correlation in C_{4N+2} carbon rings：aromatic versus dimerized structures. Physical Review Letters，2000，85(8)：1702。

xx J. L. Deng 等在第一性原理计算的基础上，使用量子化学计算程序包中的精确模型高斯方法（accurate model chemistry Gaussian-1，-2，-3）和完全基组方法（complete basis sets，CBS）对气态 Si_mC_n（$3 \leqslant m+n \leqslant 6$）的稳定构型、振动频率、电子激发能和热力学特性进行了研究。在计算中，选择压强为 0.1MPa，温度为 298.5 ~ 2000K。见：Deng J L，Su K H，Wang X，et al. Thermodynamic properties of the most stable gaseous small silicon-carbon clusters in their ground states. The European Physical Journal D，2008，49：21。

xxi S. Hunsicker 等采用密度泛函理论（density functional theory，DFT）对带负电荷的 $S_mC_n^-$ 团簇的构型与稳定性进行了研究，并与组分与构型相同的中性 Si_mC_n 团簇的特性进行了比较，团簇中的原子数（即 $m+n$ 值）不超过 8。见：Hunsicker S，Jones R O. Structure and bonding in mixed silicon-carbon clusters and their anions. Journal of Chemical Physics，1996，105(12)：5048。

xxii Z. Y. Jiang 等采用密度泛函理论（density functional theory，DFT）对 $Si_{n-m}C_m$（$3 \leqslant n \leqslant 8$）团簇的构型、电子特性和稳定性进行了研究，并使用量子化学计算软件包 6-311G(d)基组对构型进行了优化。对于 Si_2C 团簇，它有空间群分别为 C_{2v} 和 $D_{\infty h}$ 两种构型，直链状构型的 $^1\Sigma_g^+$ 态 的能量比三角形构型的 $^3B_2$ 态的能量低 220.28kJ/mol。见：Jiang Z Y，Xu X，Wu H，et al. First principle studies on the structures，electronic states and stability of $Si_{n-m}C_m$ clusters. Journal of Molecular Structure，2003，621：279。

xxiii 在 Z. Y. Jiang 等报道的计算实验结果中，碳原子位于顶点的三角双锥构型（空间群为 C_{3v}）的能量比畸变五边环状构型（空间群为 C_{2v}）高 5.78kJ/mol。见：Jiang Z Y，Xu X，Wu H，et al. First principle studies on the structures，electronic states and stability of $Si_{n-m}C_m$ clusters. Journal of Molecular Structure，2003，621：281。

xxiv 在 Z. Y. Jiang 等和 S. Hunsicker 等的文章中，认为对于 Si_4C_2 团簇，空间群为 C_{2v} 的两个碳原子桥连平面环形 Si_4 构型是最稳定的。见：Jiang Z Y，Xu X，Wu H，et al. First principle studies on the structures，electronic states and stability of $Si_{n-m}C_m$ clusters. Journal of Molecular Structure，2003，621：282；Hunsicker S，Jones R O. Structure and bonding in mixed silicon-carbon clusters and their anions. Journal of Chemical Physics，1996，105(12)：5056。

xxv M. Bertolus 等认为，由于小的硅碳团簇不存在原子间势（interatomic potential），所以可以使用从头分子动力学（*ab initio* molecular dynamics，AIMD）和 Car-Parrinello

(CP)方法进行团簇表面能(PES)研究。AIMD 已被广泛地用来研究不同类型的团簇并已被证明是非常有效的，它的成功在于分子动力学与起源于密度泛函理论(density functional theory，DFT)的原子间势的耦合，这对研究表面能是十分有用的，避免了在分析原子间相互作用时作出假设。这样，不同类型的成键都可在相同精度内进行描述。CP 方法在处理最高填充分子轨道和最低空分子轨道的禁带宽度时是十分有效的。然而，ATMD 和 CP 方法都是非常耗时的，为此，作者设计了一个技术路径，在一合理的时间内得到大量团簇构型。见：Bertolus M，Finocch F，Millié P. Investigating bonding in small silicon-carbon clusters: Exploration of the potential energy surface of Si_3C_4，and Si_4C_4 using *ab initio* molecular dynamics. Journal of Chemical Physics，2004，120(9)：4333。

xxvi J. Y. Hou 等采用密度泛函理论方法研究了 Si_nC_n 团簇($n=1\sim10$)的结构特性和电子特性，包括团簇的最低能量结构、键能及相应的稳定性、HOMO-LUMO 间隙和 IR 谱，发现：(1)随着 n 的增大，团簇在 $n=4$ 处发生从两维构型向三维构型的转变，倾向于形成笼状构型，团簇中的碳原子倾向于五元环；(2)随着 n 的增大，团簇的键能单调变化，但在 $n=2$，6，9 处，团簇具有相对更高的稳定性，团簇的 HOMO-LUMO 间隙对 n 的变化也很敏感，它的范围从 0.59eV 增大至 1.69eV；(3)对于所有的团簇，电荷能够从硅原子位置转移到碳原子位置，Si—C 键同时具有共价键和离子键特性。见：Hou J Y，Song B. Density functional study of structural and electronic properties of Si_nC_n($n=1\sim10$) clusters. Journal of Chemical Physics，2008，128：154304。

xxvii B. Song 等在另一篇文章中，报道了采用密度泛函理论方法研究 Si_nC_n 团簇($n=10\sim15$)的结构特性的结果。这些团簇的稳定构型都是笼状构型，其中碳原子和硅原子分别形成两个不同的亚单元，碳原子倾向于连接成五边形环和六边形环，畸变的硅四面体也在一些笼状构型中出现。见：Song B，Yong Y，Hou J Y，et al. Density functional study of Si_nC_n($n=10\sim15$) clusters. The European Physical Journal D，2010，59：399。

xxviii M. Bertolus 等对 Si_3C_3、Si_4C_3 和 Si_4C_4 团簇中硅硅键(Si—Si)、硅碳键(Si—C)及碳碳键(C—C)的键长、硅原子和碳原子的配位数和团簇中的键角进行了系统的分析，给出了团簇中硅原子与碳原子配位结构的特点：对于碳原子来说，大量团簇具有平面构型和大部分碳原子具有三配位数说明大部分碳原子的电子轨道发生了 sp^2 杂化，但四配位的碳原子数目增加和键角趋于正四面体的 110°表明这是 sp^3 杂化的开端；团簇中大部分硅原子具有小的配位数，键角一般也小于 100°，尽管随着团簇尺寸的增大，硅原子平均配位数和压缩构型比例略有增大，但大部分硅原子的电子轨道仍然没有发生杂化。在团簇中，C—C 键、Si—C 键和 Si—Si 键的键长，以及它们的平均键长，是硅原子与碳原子配位数的函数。C—C 键和 Si—C 键平均键长的变化比 Si—Si 键平均键长的变化大得多。例如，对于 Si_3C_4 团簇，C—C 键键长的变化幅度为 11.7%，Si—C 键键长的变化幅度为 14.3%，但 Si—Si 键键长的变化幅度为 4.5%。对于 Si_4C_4 团簇，C—C 键键长的变化幅度为 15.5%，Si—C 键键长的变化幅度为

16.9%，但 Si—Si 键键长的变化幅度仅为 2.8%。在相同配位数的情况下，碳原子的平均键长比硅原子的平均键长更短。例如，在 Si_3C_4 团簇中，四配位的碳原子平均键长为 1.47Å；在 Si_4C_3 团簇中，四配位的碳原子平均键长为 1.42Å；在 Si_4C_4 团簇中，四配位的碳原子平均键长为 1.41Å；而在金刚石或乙烷分子中，四配位的碳原子平均键长为 1.54Å。这与 Si—C 键中存在离子键成分有关，它使碳原子周围的电子密度增大，从而增强了 C—C 键。相反，对应于硅原子不同的配位数，团簇中 Si—Si 键的平均键长都大于在硅原子数很大的结构体中 Si—Si 键的平均键长，而团簇中 Si—C 键的平均键长大于硅碳原子数很大的结构体中 Si—C 键的平均键长，其中硅原子的配位数大于 3。见：Bertolus M，Finocchi F，Millié P. Investigating bonding in small silicon-carbon clusters：Exploration of the potential energy surface of Si_3C_4 and Si_4C_4 using *ab initio* molecular dynamics. Journal of Chemical Physics，2004，120(9)：4336。

xxix 计算势采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法的 CASTEP 程序。在计算实验中，交换关联能选择广义梯度近似(generalized gradient approximation，GGA)，硅原子和碳原子均采用 Perdew-Wangl 和 991 的交换关联函数，分子间的相互作用采用模守恒赝势，布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法，K 点网格取 1×1×1，平面波基函数的截断能量取 310 eV，这种选择使布里渊区积分和平面波函数截断的计算误差满足设定的能量误差要求(10^{-5} eV/atom)。所选取的超晶格是包含了 1 个 Si—C 基团分子的格子，并且考虑了周期性边界条件。在计算实验中，首先利用经典分子动力学在目标温度和压强下对该晶胞进行模拟，使基团充分气化；然后把最终组态作为第一性原理分子动力学模拟的初始结构，对其进行模拟，这样就可使计算体系处于流体状态。模拟的系综为 NPT，动力学过程的时间步长取 1fs，动力学过程循环数取 500 次，设置的初始温度和压强分别为 2573 K 和0.1 MPa，离子温度通过 Nose 方法控制，压强通过 Parrinello-Rahman 方法加到系统上面。在动力学模拟过程中，随着模拟格子体积的变化，分子在原胞中不断地旋转和振动，最后温度和压强分别稳定在 2573 K 和 0.1 MPa 附近。

xxx K. Xue 等指出，在研究化学组成为 SiC 的物质体系结构中，一个基本的问题是，虽然碳硅四面体常被用来度量原子间的短程序(short-range order，SRO)，但与原子间中程序(medium-range order)相关的这些硅碳四面体连接的图像尚不清楚，因此，需要对中程序做出具体的定义，也需要解决短程序与中程序之间的关联性问题。另一个基本的问题是化学序(chemical order，CO)和拓扑序(topological order，TO)之间是否存在着联系。一些文献报道认为拓扑非晶结构是由临界化学畸变引起的，而另一些文献报道则认为，存在拓扑畸变的体系不存在化学畸变。K. Xue 等采用从头计算分子动力学方法对 α-SiC 结构(六方或三方晶系)进行了模拟。他们没有人为地控制体系的化学序，而是改变熔体淬火过程的冷却速率来产生具有不同化学序的无定形样品。如果相应的变化是确定的，就可认识体系化学序与拓扑序之间可能的联系，并可揭示隐藏这些可能联系之中的机制。为了建立拓扑序和化学序之间的相关性，需要把拓扑

短程序和中程序以化学序的函数来进行描述。模拟对象是一个含有512个原子的闪锌矿原胞，密度选取为3.2175g/cm^3。在所有方向上都考虑了周期性边界条件，模拟的系综为NPT，采用Tersoff势模拟原子间的相互作用，采用改变粒子运动的速率来模拟对体系的加热或冷却。在模拟中，首先将闪锌矿原胞(即结晶态碳化硅)加热至6000K，在没有外加压力下平衡200ps，然后将平衡的液态体系的温度逐渐降至室温(300K)，冷却速率为$5\times10^{11}\sim1\times10^{14}$ K/s，在100ps内发生了结构弛豫，在之后的20ps内出现了不同的结构特性。见：Xue K，Niu L S，Shi H J. Effects of quench rate on the short- and medium- range orders of amorphous silicon carbide：A molecular- dynamics study. Journal of Applied Physics，2008，104：053518。

xxxi 在对气相组分Si_mC_n的短程序进行分子动力学模拟中，作了四个假设：(1)气相组分的大小与化学组成假设：考虑到在PVT法碳化硅晶体生长体系中，气相中除了气相组分Si_mC_n外，还存在大量的惰性气体分子，同时受计算实验硬件条件的限制，因此设$m+n\leqslant16$，硅原子数与碳原子数之比接近1或等于1。(2)赝势假设：在量子力学计算中，用赝原子及其赝势代表真正的势能的方法已被证明有效，而且能够节省计算时间，在模拟实验中，采用了基于局部密度近似(local density approximation，LDA)的密度泛函理论，交换关联能处理采用无梯度校正的局域近似，这种赝势已被证明可以正确地预测气相组分的基态。(3)CP分子动力学假设：采用基于第一原理的Car-Parrinello分子动力学模拟方法，即模拟中势能面始终位于Born-Oppenheimer势能面附近。(4)周期边界效应消除假设：采取泊松解法消除周期边界条件引起的映像效应，当原胞尺寸足够大的时候，边界的影响可以不予考虑，我们选取了边长为19Å的立方原胞，以消除周期边界效应。

xxxii 在对水热条件下氧化物晶粒形成机理的研究中，我们提出了晶粒第I类聚集生长和第II类聚集生长的概念。第I类聚集生长指在低受限度生长体系中，为降低晶粒总的表面自由能而发生的小粒度晶粒的重结晶反应，在此过程中，物料从一部分晶粒向另一部分晶粒转移，使得体系晶粒的平均粒度逐渐增大。第II类聚集生长指小粒度晶粒聚集在一起，当某些显露的晶面结构相容时，彼此之间发生键连，形成粒度更大的晶粒，它包括晶粒之间的无取向聚集(random aggregation)和满足结晶学要求的定向排列(oriented attachment)。对于第I类聚集生长，定义晶粒的粒度为R，晶粒临界平均粒度为R^*，结果体系中，$R<R^*$的晶粒将会消失，$R>R^*$的晶粒将会长大，而$R=R^*$的晶粒具有零生长速率。晶粒的临界平均粒度R^*可表示为$R^*=(2C_0\,\Omega\,\alpha)/(\overline{C}_t-C_0)$，由于体系中晶粒平均粒度$\overline{R}_t$逐渐增大，过饱和度则逐渐减小，因此$R^*$随着时间的推移而逐渐增大。体系中晶粒的稳定态分布函数可写为$f(R,\ t)=f(R/R^*)$。可以证明，体系中晶粒的临界平均粒度R^*等于晶粒的平均粒度$\overline{R}$，经推演，可得到晶粒临界粒度$\overline{R}$、第I类聚集反应发生时晶粒的平均粒度$\overline{R}_0$与反应时间t的关系：$\overline{R}^3-\overline{R}_0^3=[8D\Omega^2\,C_0\,\alpha/9\ (kT)]t$，式中，$D$为晶粒在溶液中体扩散系数；$\Omega$为晶粒的摩尔

体积；C_0 为晶粒半径无限大时在溶液中的溶解度；α 是晶粒的比表面自由能；T 为体系的温度。见：施尔畏，陈之战，元如林，郑燕青．水热结晶学．北京：科学出版社，2004：224。

xxxiii M. Dudley 等发现在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，螺旋位错（包括微管道）群在包裹体（包括碳粒子、硅粒子与空洞）密集出现的区域成核，SWBXT 检测表明，大量的 Burgers 矢量绝对值 $|\vec{B}|$ 为 1c 的位错也在这些包裹体处成核。在孤立的包裹体处成核的微管道常成对地出现，在晶体的生长面上也观察到由两个邻近的螺旋位错关联的生长螺旋相互作用而形成的台阶结构。两个高度不同的大台阶在生长面上相互靠近，需要吸附一层外来物质，包括溶质、空洞或杂质。由于凸出的刃吸附物质的速度高于凹下的刃，随着外来物质被包裹并长入晶体，在它们上部形成了一悬层。这一悬层易畸变，也易受到振动。当两个大台阶靠近时，起始高度相同的水平原子层将不再沿两个大台阶结合线对应地结合起来。形成相反符号的螺旋位错，可以平衡上述水平原子层结合的错位，其 Burgers 矢量绝对值 $|\vec{B}|$ 与错位的量值相同。错位的量值取决于两个相互靠近的台阶的相对尺度和包裹体侧向与垂直方向的尺度，所以形成的螺旋位错的 Burgers 矢量并不完全相同，事实上，微管道相关的螺旋位错的 Burgers 矢量绝对值 $|\vec{B}|$ 可数十倍于晶胞参数 c 值。对于尺度较大的包裹体或者包裹体群，向上突出的悬层将超过原子层结合线的长度，导致符号（Burgers 矢量方向）相反的螺旋位错群的形成，它们并不一定是对称分布的，但它们的 Burgers 矢量之和为零。可以想象，一个邻近的台阶与一个螺旋台阶相遇时，台阶高度并不相同，当两个与 Burgers 矢量不同的螺旋位错相关的螺旋台阶相遇时，或者如果台阶聚集发生于位错群时，台阶高度也不相同。同时，以二维成核机制形成的岛状结构的聚集以及形成的空洞都将导致生长台阶的形成。这些不同包裹体为在生长过程中微管道和实心螺旋位错的形成提供了机会。见：Dudley M，Huang X R，Huang W，et al. The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide. Applied Physics Letters，1999，75：784。

1234

碳化硅晶体的结晶缺陷

4.1 碳化硅晶体结晶缺陷概述

晶体缺陷研究概述。在晶体中，任何偏离晶格严格周期性排列的现象都属于缺陷的范畴。在任何一个人工制备的晶体中，都存在着缺陷；没有任何缺陷的晶体，只是晶体生长研究者追求的终极目标。全面认识晶体中缺陷的结构、形态与分布，认识缺陷的形成、发育与运动的规律，确定缺陷与晶体生长条件和晶体应用性能之间的关系，始终是晶体生长研究的重要方面。

经过多年的发展，晶体缺陷研究大致形成了三种方式。(1)以优化晶体生长条件为核心目的的晶体缺陷研究。对于PVT法生长的碳化硅晶体来说，不但要认识晶体中不同结构、形态与尺度的缺陷，更要去理解它们的形成、发育、运动以及与晶体生长条件之间的关系，从而优化生长条件，最大限度地降低晶体的缺陷密度，提高晶体的结晶完整性。(2)以获得或提高改善晶体应用性能为核心目的的晶体缺陷研究。对于PVT法生长的碳化硅晶体来说，常常人为地在晶体中掺加特定的杂质粒子，在晶格中制造出某些特定的缺陷，以获得或提高晶体的某些应用性能，这就要去认识杂质粒子在晶格中的位置和分布，以及它们与晶体特定应用性能之间的关系。

(3)就缺陷而研究缺陷，随着固态材料检测表征技术及设备的快速发展，更多的晶体缺陷细节被揭示，更多的新缺陷被发现，在这种方式的晶体缺陷研究中，一般不关心缺陷的形成与晶体生长条件之间的关系，不关心缺陷与晶体应用之间的关系，更多地关注缺陷自身特性和相应检测表征技术的发展，这样，对晶体缺陷特性的研究，相关检测表征技术的发展，逐渐从前两种方式中分化出来，成为固体物理学中一个独立的研究分支。在实际的研究工作中，上述三种方式常常交织在一起，表观上似乎还没有十分清晰的界面。

瑞典 Linköping 大学的 O. Kordina 对上述晶体缺陷的研究方式作了一段精辟的描述，他说道：晶体生长研究者的视角与光谱学家有很大的差别。通常，晶体生长研究者的工作是提供高质量的甚至高纯度的晶体材料，被一名晶体生长研究者视为至宝的一张光致发光(photoluminescence，PL)谱，也许不能使一名光谱学家产生任何的激情；相反，晶体生长研究者认为是失败实验结果的样品，却常常会引起光谱学家的极大兴趣。[i] O. Kordina 这里所说的光谱学家，也许是一位重点关注晶体应用性能的研究者，更可能是一位充满激情的、执著地在奇妙的晶体缺陷“世界”中探索的研究者。

碳化硅晶体结晶缺陷的含义。在本书的前三章中，我们频繁地使用了碳化硅晶体结晶缺陷这个词。为什么我们要在晶体缺陷一词中加上“结晶”这两字；对于 PVT 法生长的碳化硅晶体来说，什么是结晶缺陷、什么又是非结晶缺陷，这些都是需要加以说明的问题。

在现行的晶体学教科书中，晶体缺陷是根据它们在三维晶格空间中的几何特征来分类的，具体有点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷四种。点缺陷可分为两类：一类是因晶体中的格位粒子[包括本征粒子和非本征粒子(即杂质粒子)]、空位及极化子之间发生相互作用而形成的色心[ii]，造成了对晶格严格周期性排列的破坏；另一类是在外场的作用下，粒子从原来的格位运动到新的格位，造成了对晶体严格周期性排列的破坏。例如，由晶格热振动产生的 Frenkel 缺陷和 Shockley 缺陷就属于后一类点缺陷的范畴(Frenkel 缺陷指晶体的一个本征粒子受热后脱离格位，形成了一个空位和一个填隙粒子；Shockley 缺陷指晶体的一个本征粒子受热后脱离格位，形成了一个空位和一个处在晶体表面正常格位的粒子)。显然，Frenkel 缺陷和 Shockley 缺陷与通过人为掺杂在晶体中制造出来

的点缺陷是有根本区别的。线缺陷指在晶体中沿着特定的结晶学取向发生的晶格偏离严格周期性排列的现象，常见的有刃位错、螺旋位错等，前者排列的结晶学取向与其 Burgers 矢量垂直，后者排列的结晶学取向与其 Burgers 矢量平行。面缺陷指晶体中沿着特定的非闭合晶面发生的晶格偏离严格周期性排列的现象，常见的有晶界、堆垛层错等。体缺陷指晶体中沿着特定的闭合晶面发生的晶格偏离严格周期性排列的现象，常见的有包裹体、双晶等。无论是线缺陷、面缺陷，还是体缺陷，都是在晶体生长过程中格位粒子在外场的作用下发生错排以降低晶体内能的结果。

在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，为了优化生长条件，提高晶体的结晶均匀性和完整性，需要充分认识各种缺陷的形成、发育与运动的规律。如果对碳化硅晶体中缺陷的研究仅仅局限于缺陷个体特性的范围之内，就会把碳化硅晶体缺陷研究与碳化硅晶体生长研究完全割裂开来，这是我们所不希望的。基于这样的认识，我们提出了结晶缺陷的概念，它指在生长过程中形成的、非人为制造的、与生长条件密切相关的偏离理想晶体的不规则性和不完整性，除此之外的缺陷则属于非结晶缺陷。无论是把晶体中的缺陷分为结晶缺陷和非结晶缺陷，还是把它们分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷，缺陷作为一个独立的物理客体的属性不会改变，只是在不同分类体系中有不同的名称罢了。

晶体结晶缺陷的多样性。晶体中结晶缺陷的属性与所选用的生长技术(方法)密切相关，采用不同的生长技术(方法)生长的晶体，往往有特定的结晶缺陷，这就构成了晶体结晶缺陷的多样性。例如，对于熔体坩埚下降法(Bridgman 法)生长的晶体来说，包裹体是主要的结晶缺陷，它包括杂质粒子包裹体、被包裹物质在高温下升华而在晶体中留下的空洞等；对于熔体籽晶提拉法(Czochralski 法)生长的晶体来说，包裹体不再是主要的结晶缺陷，取而代之的是螺旋位错、刃位错、晶界等。又如，在水热法生长的晶体中，难以观察到微管道、孔道这样的结晶缺陷，但在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，这类结晶缺陷却频繁出现，成为需要重点加以遏制的对象。在晶体种类及晶体生长技术(方法)还很有限的时候，研究者能够从不同晶体的结晶缺陷中概括出若干种“公共”缺陷，并可从对这些“公共”缺陷的一般性认识出发，去研究特定晶体中的结晶缺陷。但是，随着晶体种类的不断增多，晶体生长技术(方法)不断

发展，追求“大一统”的研究方法论越来越显现出它的局限性。在 PVT 法生长的碳化硅晶体结晶缺陷研究中，我们不能简单地套用对其他晶体中的结晶缺陷进行研究而得出的结论；同样，在对其他晶体中的结晶缺陷进行研究中，我们也不能简单地推广在碳化硅晶体结晶缺陷研究中得出的结论[iii]。

PVT 法生长的碳化硅晶体中结晶缺陷的分类。需要对 PVT 法生长的碳化硅晶体结晶缺陷进行分类。近二十年来，在学术刊物上发表了许多关于碳化硅晶体结晶缺陷的研究文章，内容不但涉及微管道、位错等对碳化硅晶体使用性能产生致命影响的缺陷，也涉及堆垛层错、包裹体等其他形式的结晶缺陷。需要指出的是，自 20 世纪 90 年代起，Cree 公司、II-IV 公司等实现了碳化硅晶片的商业化生产，他们在不断优化生长技术、提高晶片质量的过程中，必然对碳化硅晶体结晶缺陷进行十分深入的研究，然而相关的研究结果并没有公开发表。综合在已公开发表的研究文章中的相关观点与结论，碳化硅晶体的结晶缺陷大致有以下两种分类方法。

G. Dhanaraj 等[iv]把碳化硅晶体结晶缺陷分为三种类型。第一类是生长螺旋和微管道(growth spiral and micropipe)。20 世纪 50 年代，研究者就在气相生长的碳化硅晶片生长面上观察到螺旋位错的露头点。螺旋位错在碳化硅晶体生长面上的露头点产生了一个高度与 Burgers 矢量相等的台阶，结晶分子(即第 3 章中定义的结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$)在这些台阶的边缘处被吸附，只要位错线与晶面相交，台阶就会在晶面上持续出现，台阶线自身呈现以位错线为中心的闭合圆或螺旋线，它们的高度是碳化硅晶体一个晶胞在晶体 z 轴方向上高度的整数倍。根据 Burgers 矢量的符号，闭合圆或螺旋线可以顺时针方向循环的形态出现，也可以逆时针方向循环的形态出现；根据 Burgers 矢量的大小，处在螺旋线中心处的位错可以有封闭的核，也可以有空心的核，空心核螺旋位错就是微管道。沿着生长方向形成空心核螺旋位错是晶体降低局部应变能的结果。第二类是多型性(polytypism)。它既包括在相近生长条件下得到的偏离“目标晶体”的多型结构，也包括同一晶体生成的多种多型结构[v]。如果生长条件没有得到优化，碳化硅晶体中可形成具有不同多型结构的区域，导致晶体结晶质量的下降。第三类是石墨化(graphitization)。在 PVT 法碳化硅晶体生长过程中，在一定的温度下，固态碳化硅颗粒发生非化学计量比分解升华，

形成具有不同大小与构型的气相组分 Si_mC_n，由于气态硅的分压高于其他气相组分的分压，当体系有任何形式的气态物质流失时，气相就会变为富碳的；籽晶生长面也会发生非化学计量比分解升华，使得它也变为富碳的。在富碳的籽晶生长面上生长，将导致碳化硅晶体中形成多晶；在富碳的气相中生长，将导致晶体中出现碳粒子包裹体，而碳粒子包裹体又可成为微管道和螺旋位错的起始点；固态碳化硅粉体的石墨化，将降低它的分解升华速率，导致晶体生长速率的下降。

T. S. Sudarhan 等[vi]把碳化硅晶体的结晶缺陷分为两类。一类是从籽晶继承并繁衍的缺陷，包括沿着晶体生长方向(一般与晶体 z 轴方向平行)延展的刃位错、螺旋位错、微管道等结晶缺陷；另一类是由于在生长过程中发生的“意外”成核而产生及衍生的缺陷，包括因晶体的热应力而产生的塑性形变、异相成核、硅粒子和碳粒子包裹体等。

综合上述 G. Dhanaraj 和 T. S. Sudarhan 的分类法，我们把碳化硅晶体的结晶缺陷分为多型共生缺陷、镶嵌结构缺陷、粒子包裹体与空洞、堆垛层错、孔道与微管道五种类型。从结晶缺陷起因的角度看，这五类结晶缺陷既可以是从籽晶继承与繁衍的，也可以是在生长过程中发生“意外”成核而产生与繁衍的。从结晶缺陷的尺度看，多型共生缺陷的尺度最大，一般为数毫米至数十毫米；镶嵌结构缺陷、粒子包裹体和空洞的尺度次之，一般为数微米至数百微米；堆垛层错、孔道和微管道的尺度最小，一般为数纳米至数微米。从结晶缺陷在三维晶格空间中的几何特征角度看，多型共生缺陷、镶嵌结构缺陷、粒子包裹体与空洞、孔道与微管道四种结晶缺陷都属于体缺陷的范畴，堆垛层错则属于面缺陷的范畴。在本章中，我们将重点讨论碳化硅晶体中的多型共生缺陷、镶嵌结构缺陷和堆垛层错三类重要的结晶缺陷；对于粒子包裹体与空洞，将在4.5节中通过与镶嵌结构缺陷的比较，对它的主要特征予以说明；对于孔道与微管道，凡在3.2节中已有详细阐述的内容，在本章中就不再赘述。

4.2 碳化硅晶片结晶质量的整体评价

碳化硅晶片结晶质量整体评价方法概述。目前，PVT 法生长的碳化硅晶体的主要用途是将其加工成直径为 50.8mm(2 in)、76.2mm(3 in)、101.6mm(4 in)甚至更大的、厚度为 0.35 ~ 0.50mm 的圆形晶片，作为半

导体材料外延制备的衬底。在 PVT 法碳化硅晶体生长研究中，需要根据半导体材料外延制备的基本要求，对完成全部精细加工程序的碳化硅晶片质量做出整体评价，包括晶片结晶质量的整体评价和晶面加工质量的整体评价。对碳化硅晶片结晶质量进行整体评价是晶体结晶缺陷研究的基础，它可使得研究工作按照从整体到局部、从宏观到微观、从全体到个体的思路展开，避免关注个体忽视整体、关注局部忽视全局带来的局限性和片面性。

从检测技术(方法)角度看，对碳化硅晶片质量进行整体评价和对晶体缺陷个体进行研究是有本质区别的。前者选用技术(方法)的原则是在获得反映晶片整体结晶质量信息的前提下，检测成本要低，检测可“在线”(生长加工流程)进行，检测中不需要复杂的样品制备过程，不会对晶片造成不可修复的破坏；后者在选用技术(方法)中首先追求的是检测精度，以在最小的区域内获得最为丰富的信息。

偏振光技术(polarized light technique，PLT)。自本小节起，我们将介绍若干可用于碳化硅晶片结晶质量整体评价的技术(方法)。偏振光技术可分为两种：一种是偏振光衬度像技术；另一种是偏振光显微面扫描技术。将被测碳化硅晶片的两个晶面进行精细加工处理，使得晶片透光，使用一个光束截面大于晶面面积的偏振光源，从垂直于晶面的方向照射晶片，可在另一个晶面相同的方向上接收到透过光，由于通过晶片中缺陷区域的偏振光强将发生变化，因此可以直接获得完整晶片的衬度像。这是偏振光衬度像技术的原理。如果入射偏振光的光束截面较小，每次仅可获得晶片上某个区域的衬度像，通过沿晶面 X 轴和 Y 轴方向移动晶片，改变晶面与入射偏振光相交的位置，逐个获得晶片上各区域的衬度像，再使用图像处理技术，就可获得完整晶片的衬度像。这是偏振光显微面扫描技术的原理。偏振光显微面扫描技术的检测精度要高于偏振光衬度像技术，但两者共同的特点是所用设备简单，价格也不昂贵，检测前不需要样品制备过程，检测过程也不会对晶片构成损伤。偏振光技术虽然不能直接确定被测晶片中不同衬度区域的多型结构，也不能定量描述晶片的结晶均匀性，但它可以给出关于晶片结晶质量的直观图像，是一种成本低且便捷的整体评价技术。

图 4-1 是 R. Madar 等[vii]在其研究文章中给出了一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片偏振光显微面扫描像。图 4-1(a)所示的晶片是从晶体中部切取的，

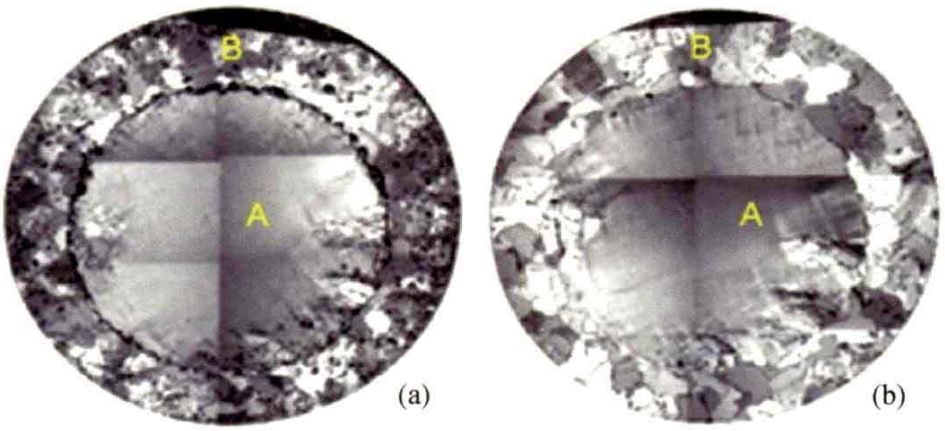


图 4-1　一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片的偏振光显微面扫描像。所用籽晶的直径为 20mm，其中一块晶片从晶体中部切取(a)，另一块晶片从接近晶体生长的部分切取(b)，根据晶片中不同区域衬度的变化，可判断这两块晶片含有大量的多型共生缺陷

引自：Journal of Physics：Condensed Matter，2002，14：13009

图 4-1(b)所示的晶片是从接近晶体生长面的部位切取的，所用的籽晶直径为 20mm。可以看到，晶片直径约是籽晶直径的 1.5 倍，表明该晶体实现了扩晶生长。图中标注为 A 的区域是晶片中与籽晶生长面对应的区域，标注为 B 的区域是扩晶生长的区域，两者之间有着确定的界线，但图 4-1(a)中显示的界线更为清晰完整。在同一块晶片中，A 区域的结晶质量要好于 B 区域的结晶质量，后者是由许多尺度不一的晶粒构成的。

从图 4-1 可以判断，这两块晶片并不具有良好的结晶均匀性和完整性。图 4-2 是我们对一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片进行偏振光显微面扫描检测获得的衬度像，晶片直径为 76.2mm，在 X 轴和 Y 轴方向上的扫描步长设定为 2mm。可以看到，晶片右上方边缘和左下方边缘的衬度与其他区域的衬度有明显的差异，出现了大量的波状条纹和放射状条纹，中心偏左上区域内，也出现了少量的条纹，这表明，在上述这些区域中，存在着较高的结晶缺陷密度，其他区域则具有较好的结晶均匀性。总体上看，这块晶片不具有良好的结晶均匀性。

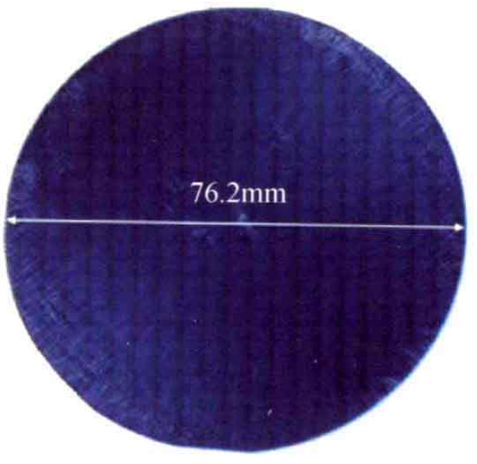


图 4-2　一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片的偏振光显微面扫描像，晶片直径为 76.2mm。从图可以判断该晶片的边缘和近中心的数个区域存在高密度的层错、孔洞、微管道等结晶缺陷



图 4-3　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的偏振光衬度像，晶片直径为 50.8mm。从图可以判断在该晶片中存在两个多型共生缺陷和高密度的其他类型结晶缺陷

图 4-3 是一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的偏振光衬度像，晶片直径为 50.8mm。可以看到，标注为 A 和 B 区域的衬度与晶片其他区域的衬度有明显的差异，彼此之间有着确定的色界，由此可判断它们是晶片中的两个多型共生缺陷；在晶片的其他区域，出现了大面积的波状条纹，说明该晶片有着很高的结晶缺陷密度。通过图 4-3，可以判断该晶片不具有良好的结晶均匀性，结晶质量劣于图 4-2 所示的晶片。

在碳化硅晶片结晶质量整体评价中，可以组合使用偏振光技术和其他检测技术（方法）。例如，首先使用偏振光技术对晶片进行检测，如果检测结果表明被测晶片的整体结晶质量过低，除非要深入了解晶片中结晶缺陷的类型与特征，否则就没有必要采用其他技术（方法）对晶片作进一步检测了。

光应力技术（optical stress technique，OST）。X. Ma 等应用光应力技术[viii]对碳化硅晶片结晶质量进行了整体评价。碳化硅晶片中的各种结晶缺陷，包括微管道、包裹体、堆垛层错、晶界及其他晶格畸变，在其周围形成了一个应力场，当一束偏振光照射晶片时，这些区域将产生双折射，使得入射偏振光在不同方向上的传输速度发生改变，透过晶片的出射光出现的椭圆率与应力方向、强度有关。将出射光椭圆率的变化转变为可视数字信息，就可绘制出被测晶片的应力变化“地图”（像），从而在不破坏被测晶片的情况下，对晶片中缺陷的分布和密度有一个整体的了解。具体检测过程是，将两个晶面均经过精细加工处理的晶片固定在一个具有微米级精度的电驱动 X-Y 平台上，将平台放置在一对与显微镜连接的偏光器之间，用高强度线性偏振光束照射晶面的某个区域，光束截面直径为 5mm；透过晶片的出射光由分析器接收并进行分析，相应的图像由与显微镜连接的电荷耦合元件（charge-coupled device，CCD）相机捕获，通过计算机控制，自动改变晶面与入射偏振光相交的位置，并使用图像处理技术，获得整块晶片的应力变化图像。对一块直径为 50.8mm 的碳化硅晶片进行面扫描，需要 15～90min 的时间。光应力技术的原理与偏振光

显微面扫描技术的原理是基本一致的。图 4-4 给出了两块直径为 50.8mm 的碳化硅晶片光学应力像。在图 4-4(a)所示的晶片中，有一根从上至下的裂纹，部分区域的衬度与其他区域有着显著差异，在图 4-4(b)所示晶片的边缘，有三个区域的衬度与其他区域有着显著差别，可以判断它们是晶片中的多型共生缺陷。总体上看，这两块碳化硅的结晶均匀性并不好，存在着较高的结晶缺陷密度。从检测成本和便捷性两个方面看，光应力技术与偏振光技术是相当的。

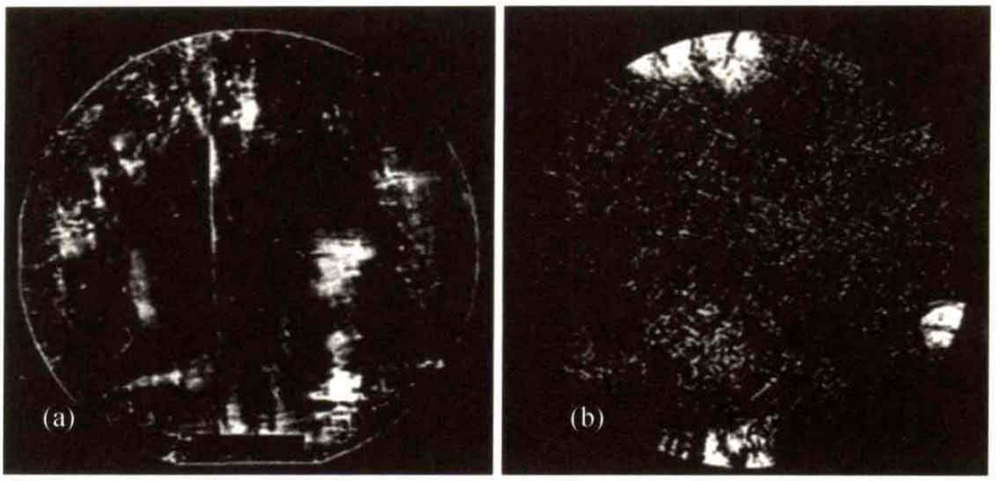


图 4-4　两块 PVT 法生长的碳化硅晶片的光学应力像，晶片直径为 50.8mm，图(a)所示晶片有一从上至下的裂纹，图(b)所示晶片边缘有三个区域的衬度与其他区域有显著差别，表明它们是多型共生缺陷
引自：Applied Physics Letters，2002，80：3299

低温光致发光光谱(low temperature photoluminescence，LTPL)**技术与低温紫外吸收**(low temperature ultraviolet absorption，LTUA)**技术**。J. P. Bergman 等采用低温光致发光光谱技术与低温紫外吸收技术对碳化硅晶片结晶质量进行了整体评价[ix,x]。如图 4-5(b)所示，他们选取了一块直径为 50.8mm 的低掺杂 4H-SiC 晶片，在 2K(-271℃)温度下测得了该晶片中不同区域的光致发光峰，由于这些发光峰对应的能量位置与被测区域的多型结构有关，因此，他们根据检测结果绘制出该晶片的多型结构“地图”。可以看到，在该晶片的中心区域，出现了具有 6H-SiC 多型结构的多型共生缺陷，在晶片右上方区域和近中心区域，出现了具有 15R-SiC 多型结构的多型共生缺陷。同时，他们对同一块晶片进行 77K(-196℃)温度下紫外吸收光谱检测，获得了该晶片的低温紫外吸收像[图4-5(a)]。晶片的低温紫外吸收像不能直接确定晶片中不同区域的多型结构，但通过色度

差，可直观地了解晶片的结晶均匀性。结合图4-5(a)和图4-5(b)的检测结构可以判断，图4-5(a)中标注为A的岛状浅色度区域具有6H-SiC多型结构，标注为B的岛状深色度区域具有15R-SiC多型结构，其余区域具有4H-SiC多型结构。由于含有大面积多型共生缺陷，这块晶片的结晶均匀性不是很好。

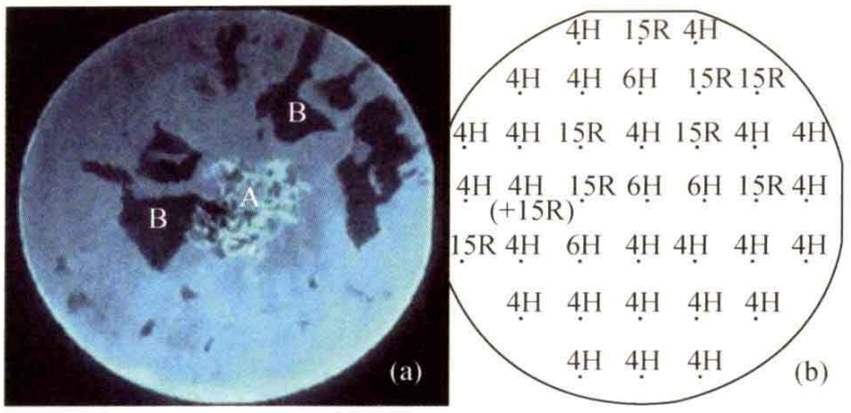


图4-5　一块PVT法生长的4H-SiC晶片在77K(-196℃)温度下紫外吸收光多型结构像(a)和2K(-271℃)温度下光致发光光谱(PL)多型结构"地图"(b)，晶片直径为50.8mm，在晶片的一些区域，存在着具有6H-SiC多型和15R-SiC多型结构的多型共生缺陷

引自：Material science-silicon carbide：defects and fundamental properties. www. ifm. ku. se

与偏振光技术和光应力技术相比较，低温光致发光光谱技术与低温紫外吸收技术所需的仪器设备昂贵，检测需要在低温(液氮)和极低温(液氦)条件下进行，检测成本很高，检测时间也会很长，因此只能作为对特定晶片进行特定目的检测的手段。

X射线衍射摇摆曲线面扫描(X-ray diffraction rocking curve mapping，XRDRCM)**技术**。在1.11节中，我们对X射线衍射摇摆曲线检测技术原理与具体检测过程作了介绍。这是一种可对碳化硅晶片结晶质量作出整体评价的重要技术[xi]。图4-6(a)和(b)分别给出了一块6H-SiC晶片的偏振光衬度像和X射线衍射摇摆曲线半高宽像，晶片直径为50.8mm。从图4-6(a)可以看到，在晶片中心偏右位置，出现了两个衬度与周围区域有着显著差异的岛状区域，界线也很清晰完整，在晶片边缘，出现了大量的波状条纹和放射状条纹，有些区域的衬度与晶片其他区域的衬度也有着显著的差异。从图4-6(b)可以看到，晶片上不同点的X射线衍射摇摆曲线半

高宽值差异很大，图中呈浅蓝至深蓝色的区域，半高宽值一般小于120″，表明这些区域的结构与6H-SiC多型结构一致，呈黄色的区域，半高宽值为180″~240″，呈红色的区域，半高宽值为300″~360″，表明这些区域的结构已严重偏离6H-SiC多型结构。在图4-6(a)所示的晶片中心偏右位置上出现的两个岛状区域，在图4-6(b)中所示的半高宽值均大于240″，由此可判定这两个区域是晶片中的多型共生缺陷。在晶片边缘，有些区域的半高宽值小于60″，有些区域的半高宽值大于180″，还有一些区域的半高宽值甚至高于360″。综合图4-6(a)和(b)所示的检测结果可以知道，该晶片边缘区域的结晶均匀性很差，存在着很高的结晶缺陷密度，晶片中心偏右区域则有两个多型共生缺陷。

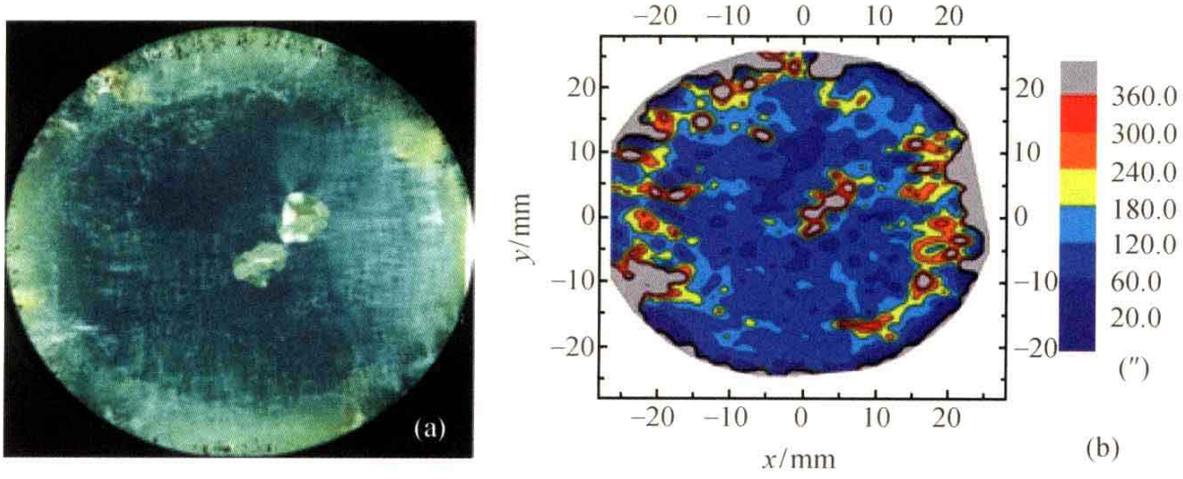


图4-6　一块PVT法生长的6H-SiC晶片偏振光衬度像(a)和X射线衍射摇摆曲线半高宽像(b)，晶片直径为50.8mm。在晶片中心右侧区域和边缘区域存在着多型共生缺陷

M. A. Capano等对以(001)硅片为衬底外延制备的3C-SiC多形单晶膜结晶质量进行了高分辨X射线衍射检测[xii]，发现受光电子吸收效应的限制，样品对X射线衍射的强度随X射线在样品中穿透深度的增加而呈指数式衰减，在碳化硅晶体的表面上，对入射X射线产生衍射的“取样深度”(sampling depth)仅为5~10μm。因此，使用X射线衍射摇摆曲线半高宽面扫描技术，获得的只是晶片表面上一个厚度为十余微米薄层的结晶状况信息。

拉曼光谱面扫描(Raman spectrograph mapping，RSM)**技术**。在1.14节中，我们对拉曼光谱面扫面技术与具体检测过程作了介绍。这也是一种可对碳化硅晶片结晶质量作出整体评价的重要技术，而且其准确性和

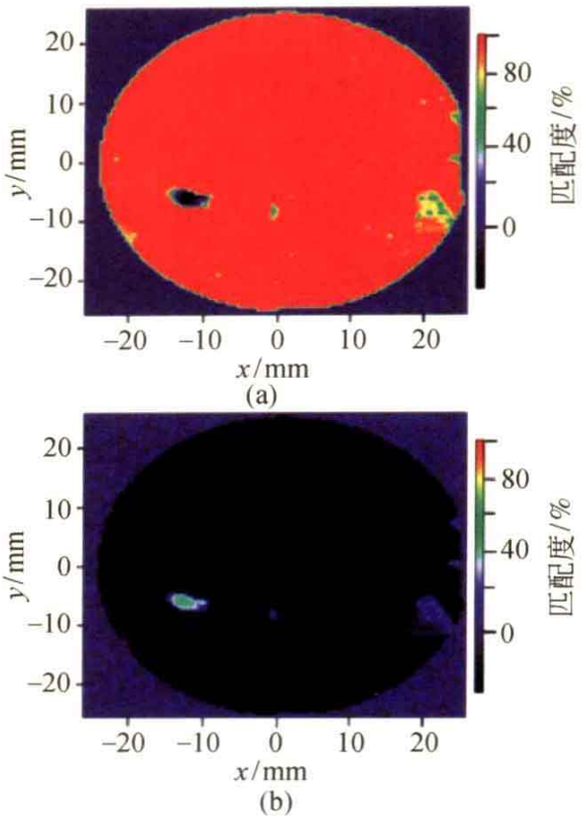


图 4-7　一块 PVT 法生长的6H-SiC 晶片拉曼光谱面扫描像。其中(a)是与6H-SiC 多型标准峰比对得到的多型结构图像，(b)是与 15R-SiC 多型标准峰进行比对得到的多型结构图像，晶片直径为 50.8mm。在晶片左侧区域和右侧边缘存在着多型共生缺陷

便捷性越来越明显。图 4-7 是一块6H-SiC 晶片的拉曼光谱面扫描像，其中图 4-7(a)是与 6H-SiC 多型标准峰比对得到的多型结构图像，图4-7(b)是与15R-SiC 多型标准峰比对得到的多型结构图像。从图4-7(a)可以看到，在晶片左下部有一个岛状区域，它的结构严重偏离了 6H-SiC 多型，从图 4-7(b)可以知道，该区域的结构已接近于 15R-SiC 多型，由此可以判定，这个区域是晶片中的一个多型共生缺陷。从图4-7(a)还可看到，在晶片的右边缘，存在着三个结构偏离 6H-SiC 多型的区域，其中一个区域的面积相对较大，但在图 4-7(b)中，这些区域都不具有显著的 15R-SiC 多型结构特征，这说明它们不属于多型共生缺陷的范畴，可能存在着密度很高的结晶缺陷。

无论是采用 X 射线衍射摇摆曲线半高宽面扫描技术，还是采用拉曼光谱面扫描技术，都可准确地给出被测晶片结晶质量的全“地图”，可以确定多型共生缺陷及其他结晶缺陷在晶片中的分布；同时，通过对从同一个晶体中切取的晶片进行系统性检测，可以获得晶体中多型共生缺陷及其他结晶缺陷的形成、发育与运动的轨迹。在3.3 节，我们给出了从同一个碳化硅晶体中切取的四块晶片的拉曼光谱面扫描像，获得了晶体中多型共生缺陷起源与繁衍的重要信息。然而，这两种技术的应用都依赖于昂贵的仪器，完成单块晶片检测的时间也很长，这就决定了它们只能作为对特定晶片进行特定目的检测的工具。

腐蚀像光反射(optical reflection etching imaging，OREI)**检测方法**。E.

Emorhokpor 等建立了碳化硅晶片结晶质量整体评价的腐蚀像光反射检测方法[xiii]。据报道，该方法已被 II-IV 公司采用，作为评价碳化硅晶片整体结晶质量的常规技术手段。具体检测步骤如下：首先将被测晶片在 400 ~ 450℃的熔融氢氧化钾中腐蚀 10 ~ 20min，此时，晶片的碳面仍然平整光滑，但在硅面上，显露位错、晶界等结晶缺陷侵蚀的特征；然后对晶片的硅面进行加工处理，使其表面粗糙度达到 15Å 左右；再将晶片放入自动二维扫描系统进行检测。这个二维扫描系统由配有激光自动聚焦系统的光学反射显微镜、分辨率为 1024 像素×1024 像素的 CCD 相机、承担操作控制与图像分析任务并配有专用图形处理软件的计算机这三个模块组成。当入射光垂直均匀地照射到被测晶片表面时，可得到相应的亮场像，反射到物镜的光被收集与聚焦，由 CCD 相机形成彩色图像。在亮场像中，晶片表面的凹坑、划痕、颗粒等缺陷将显示深色度的特征，在暗场像中，它们显示浅色度的特征，但微管道在两种模式中都显示深色度的特征。图 4-8 是E. Emorhokpor等给出的一块直径为 50. 8mm 的 6H-SiC 晶片腐蚀像光反射亮场像。该图像不但反映了微管道在晶片中的分布，而且可以定量地确定晶片中某些区域的微管道密度。例如，作者根据检测结果，确定图 4-8 中浅绿色区域的微管道密度，它们分别是 $75cm^{-2}$ 和 $41cm^{-2}$。图 4-9 是 2000 年 Cree 公司发表的一块 4H-SiC 晶片经熔融氢氧化钾腐蚀后的光反射亮场像，晶片直径为 50. 8mm。图中的深色点对应于晶片中的微管道，整个晶片的微管道密度仅为 $1. 1cm^{-2}$。对图 4-8 和图 4-9 进行比较，可以判断后者的结晶质量明显高于前者的结晶质量。

腐蚀像光反射检测方法可定量测定碳化硅晶片的微管道密度，但晶片必须经过熔融氢氧化钾腐蚀处理，因此是一种对晶面构成损伤的检测方法。然而，如果对腐蚀后的晶面进行二次精细加工处理，晶片厚度还能满足使用的要求，那么晶片仍然具有使用价值，这就是说，腐蚀像光反射检测方法也是一种不会对被测晶片构成不可修复损伤的方法。

同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌(synchrotron white-beam reflection X-ray topography，SWBRXT)**技术**。同步辐射光源为晶体缺陷研究提供了新的技术手段，使用这项技术对碳化硅晶片结晶质量进行整体评价已经成为现实[xiv,xv]。例如，W. M. Vetter 等采用同步辐射光源和三坐标衍射仪，对

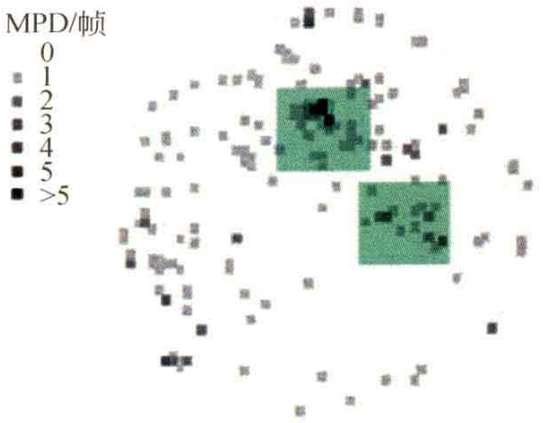


图 4-8　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片腐蚀像光反射显微亮场图像，晶片直径为 50.8mm。图中浅绿色区域的微管道密度分别为 75cm^{-2}和 41cm^{-2}，晶片平均微管道密度为 47cm^{-2}

引自：www.gaas.org

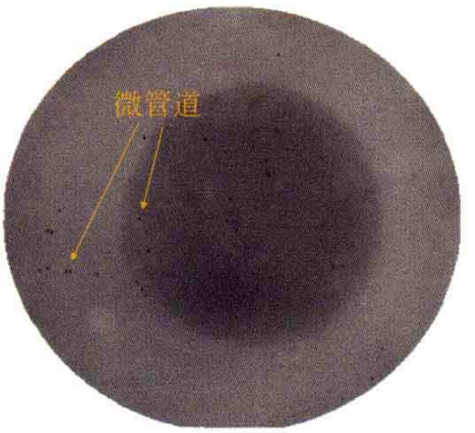


图 4-9　Cree 公司发表的一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片经熔融氢氧化钾腐蚀后的光反射显微亮场图像，晶片直径为 50.8mm。图中深色点对应于晶片的微管道，该晶片的微管道密度仅为 1.1cm^{-2}

引自：Journal of Crystal Growth，2000，211：327

一块 3C-SiC 晶片进行了检测，得到了衬底和在衬底(-1 -1 -1)面生长的晶片白光反射 X 射线衍射形貌像[图 4-10(a)和(b)][xvi]。该晶片呈赝正六边形，对角线距离约为 3mm。可以看到，与 X 射线衍射摇摆曲线半高宽

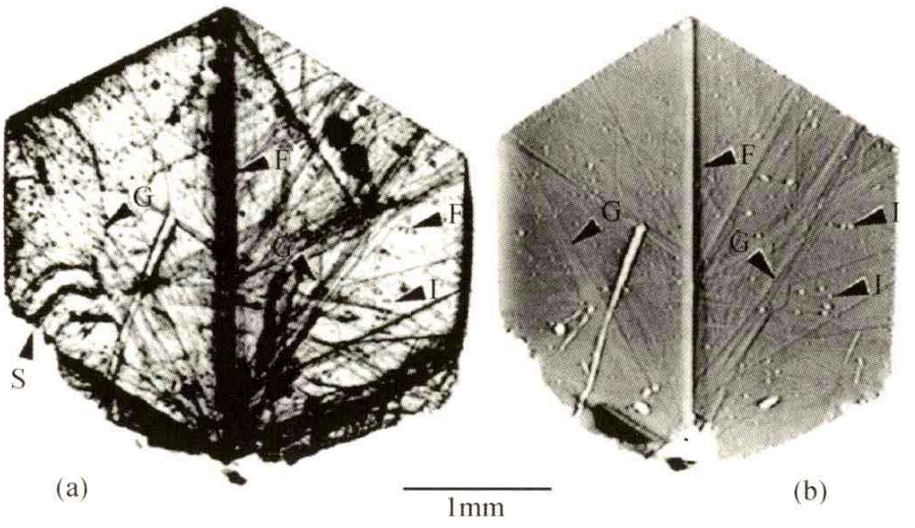


图 4-10　一块 Baikov 法制得的 3C-SiC 晶片同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌像，晶片呈赝正六边形，对角线距离约为 3mm

引自：Journal of Crystal Growth，2004，260：201

面扫描技术及拉曼光谱面扫描技术一样，同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌技术也是直接获得被测晶片的整体结晶质量信息，但检测结果的分辨率更高，只要掌握位错等缺陷像衬度在不同衍射条件下的消光规则，就可对晶片的缺陷密度作出半定量判断。图 4-11 是 E. Emorhokpor 等给出的一块直径为 50.8mm 的 6H-SiC 晶片同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌像。根据晶片不同区域衍射衬度的变化，可以判断该晶片有一条裂纹，起始于晶片右上部边缘，呈直线向左下部延伸；同时，晶片左上部和左下部边缘区域的结晶质量明显低于其他区域的结晶质量。

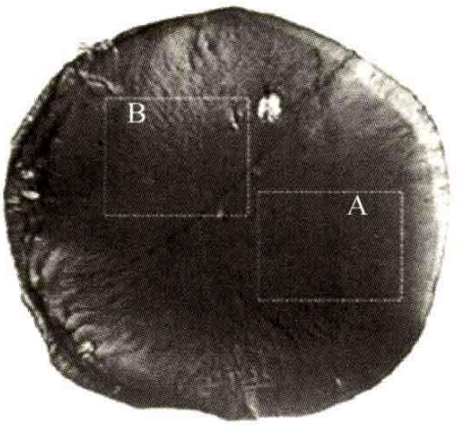


图 4-11　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌像，晶片直径为 50.8mm
引自：www.gaas.org

同步辐射光源是一个需要耗费巨资才能建立和运行的大型实验装置，目前，仅有为数不多的研究者能有机会使用同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌技术对晶体的结晶质量和缺陷进行检测与分析。因此，在碳化硅晶体生长研究中，这项技术还只能作为对采用其他检测技术(方法)获得的结果和得出的结论进行验证的工具。

4.3　碳化硅晶片几何特性和表面加工质量的整体评价

碳化硅晶片几何特性检测技术。如果采用碳化硅晶片作为衬底材料进行相应的半导体材料外延制备，晶面的几何特性及加工质量与其结晶质量一样，对外延层的沉积过程及结晶质量有着十分重要的影响。一块碳化硅晶片，即便有着十分完美的结晶质量，如果其表面的几何特征与加工质量不能满足外延制备的要求，也不具有使用的价值。同时，晶面的几何特性与加工质量对晶片结晶质量的检测表征至关重要，如果晶面上存在许多在加工过程中形成的损伤，它们会对检测表征的结果形成干扰，甚至使结果成为虚假。因此，在碳化硅晶片质量评价中，除了对结晶质量进行评价之外，还应包括对晶片几何特性和表面加工质量的评价。

晶片的几何特征是通过精细加工处理过程来实现的。一般情况下，用晶片的平均厚度(average thickness，AT)、总厚度变化(total thickness variation，TTV)和翘曲度(BOW)三个参数来表征。其中，总厚度变化是晶片平整度的量度，定义为在对晶片厚度扫描或一系列点的厚度测量中最大厚度与最小厚度之间的绝对差值，翘曲度则是晶片中线面凹凸形变(即面形变化)的量度。

M. A. Mastro 等[xvii]建立了碳化硅晶片面型形变的 X 射线衍射摇摆曲线检测方法。他们选用的 X 光源为 Cu $K\alpha$，光斑尺寸为 1mm×1mm，被测样品是直径为 50.8mm 和 76.2mm 的 4H-SiC 晶片，其平面法线从晶体 z 轴向(11-20)面方向偏斜 8°，相应的二维扫描格点分别为 13mm×13mm 和 21mm×21mm，格点间距分别为 5mm 和 4mm。对于对称的(0004)面衍射峰，检测了旋转角度 Φ 为 0°(被测晶面与 X 射线束的截面平行)和 90°(被测晶面与 X 射线束的截面垂直)的摇摆曲线。对于非对称的(10-3)衍射峰，检测了 Φ 为 40°和 100°的摇摆曲线，进而得到相应的摇摆曲线等高线像和半高宽等高线像(图 4-12)。由检测结果可判断，被测晶面有一轻度不对称的“碗状”曲线，一些样品的晶面曲率为 0.1°～0.2°，还有一些样品的晶面曲率约为 2°。半高宽等高线像中显示的大范围面形变是由晶片中的小角度晶界引起的。对于从碳化硅晶体中接近籽晶生长面部位切取的晶片和从接近晶体生长面部位切取的晶片，在它们的摇摆曲线等高线像和半高宽等高线像中，后者的面形曲率比前者高出 2.5°，并有更高的缺陷密度。

市售的晶片几何特性检测仪为完成全部精细加工程序的碳化硅晶片几何特性检测提供了极大的方便。在检测中，将晶片放置仪器的样品架上，设置好参数，对晶片进行多点扫描，此时，处于晶片上下两个面的传感器将获得相关位置信息，通过计算，就可得出对应的表面几何参数，并可给出直观的晶片表面形貌和数据列表。晶片表面扫描点的数目越多，检测的精度越高。我们对一块直径为 76.2mm 的 4H-SiC 晶片表面进行五点扫描检测，扫描点在晶片上的位置图 4-13 所示。所测五点的 AT 值分别为 583.43μm、588.45μm、582.55μm、583.35μm 和 582.70μm；TTV 值分别为 16.02μm、10.05μm、8.57μm、17.07μm 和 10.36μm；BOW 值分别为 4.04μm、1.09μm、3.30μm、2.78μm 和 1.97μm。图 4-14 是经图像处理后得到的该晶片表面的三维形貌图，它非常直观地显示了晶片表

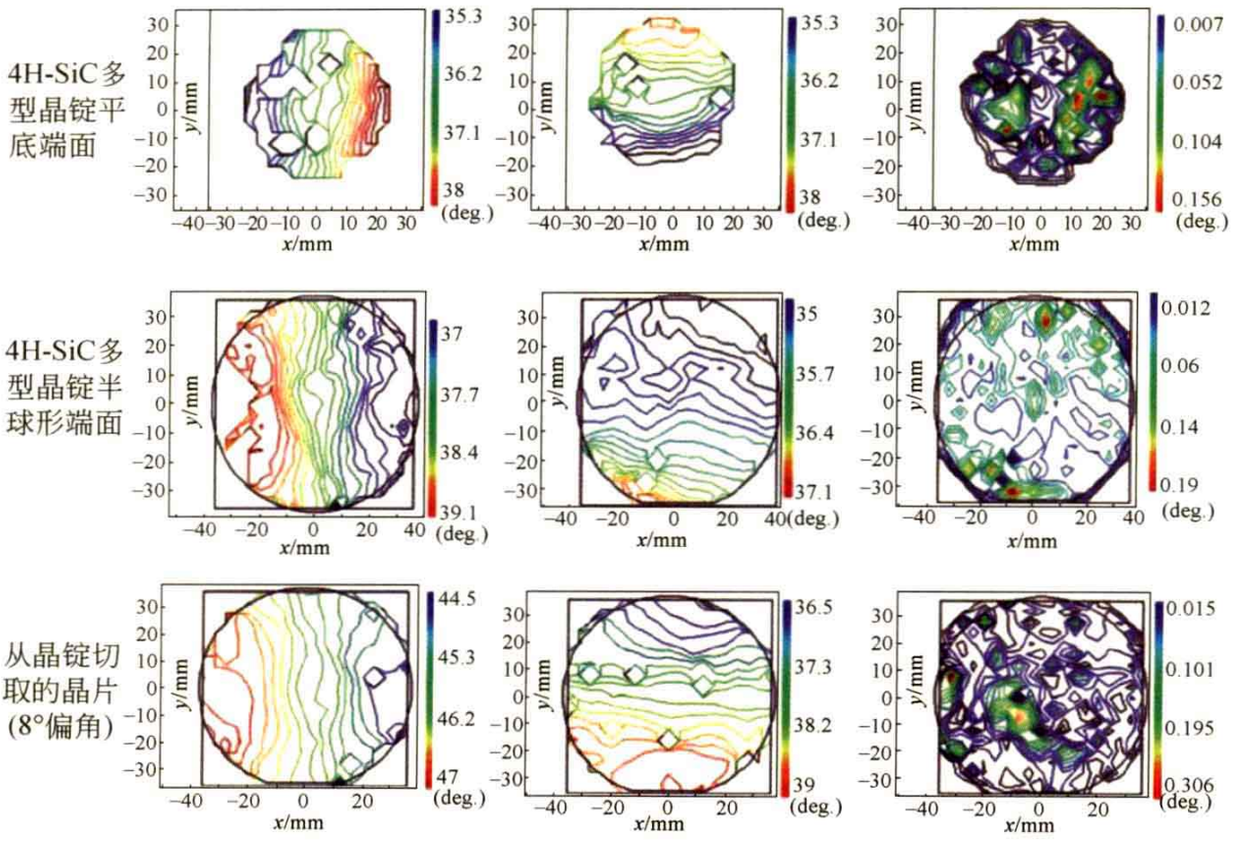


图 4-12　从一个 PVT 法生长的 4H-SiC 晶体接近籽晶生长面(图中注为晶锭平底端面)部位切取的晶片和接近晶体生长面(图中注为晶锭半球形端面)部位切取的晶片(0004)面 X 射线衍射摇摆曲线等高线像和半高宽等高线像。图中，左起第 1 栏是旋转角度 Φ 为 0°处晶片的衍射峰摇摆曲线像；第 2 栏是旋转角度 Φ 为 90°处晶片的摇摆曲线像；第 3 栏是旋转角度 Φ=90°处晶片的摇摆曲线半高宽像，晶片直径均为 76.2mm

引自：Journal of Applied Physics，2006，100：093510

面的面型变化。从图 4-14 可以看到，在一条过晶片中心的直线上，晶片边缘区域的厚度高于中心区域的厚度(见图中棕红色区域，它对应于 0.5 ~ 0.6μm 值)；在另一条与之垂直的直线上，晶片边缘区域的厚度低于中心区域的厚度(见图中深蓝色区域，对应于-1.0 ~ -0.8μm 值)。该晶片表面酷似一个马鞍。

碳化硅晶片表面加工质量评价技术。评价碳化硅晶片加工质量的优劣主要有：(1)加工后，晶面上是否存在划痕，用作外延制备衬底晶片的表面不允许存在划痕。(2)加工后，晶面上是否出现原子台阶，它对提高外延制备的结晶层质量有着十分重要的影响。(3)晶面的亚表面损伤层的厚度是否控制在设定的范围之内。

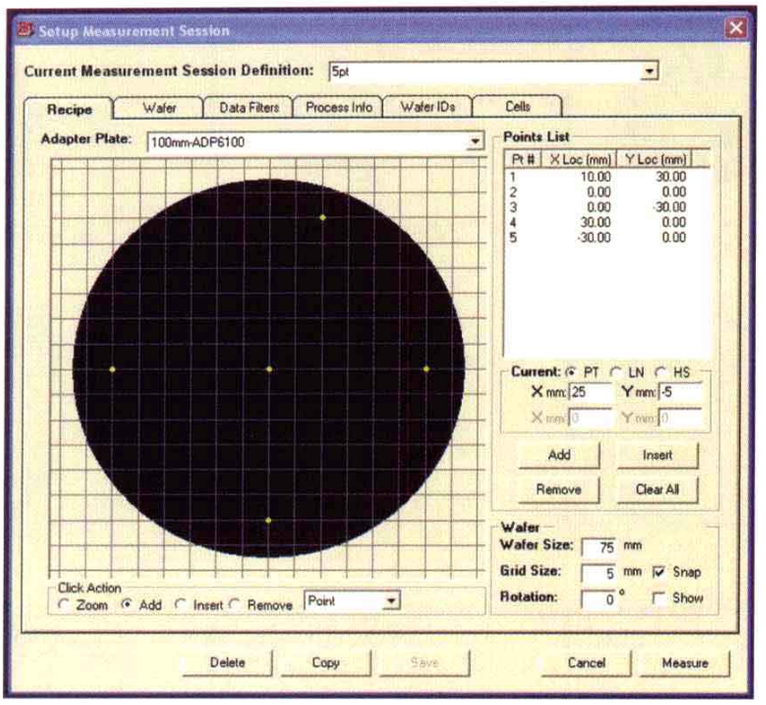


图 4-13　采用市售的晶片几何特性检测仪对一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片进行五点扫描检测，扫描点在晶面上的位置见电脑截屏图，晶片直径为 76. 2mm

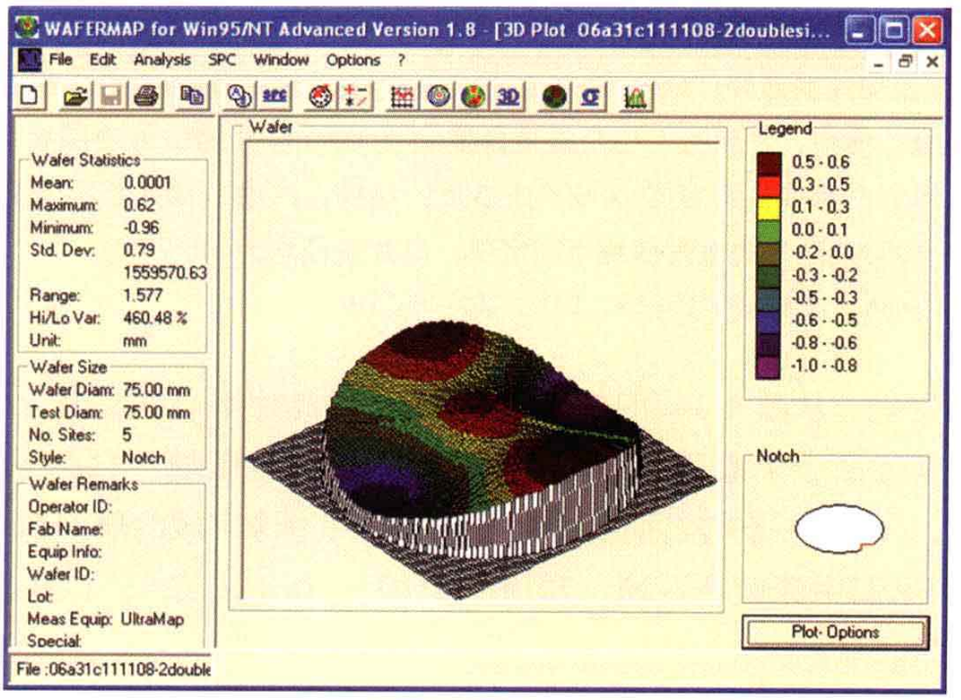


图 4-14　采用市售的晶片几何特征检测仪对图 4-13 所用的晶片进行检测时得到的晶片表面的三维形貌图。该晶片的面形似一个“马鞍”，在一条过晶片中心的直线上，晶片边缘区域的厚度高于中心区域的厚度，在另一条与之垂直的直线上，晶片边缘区域的厚度低于中心区域的厚度

光学显微镜是观察晶面上是否存在划痕的简便且有效的工具。例如，首先将市售光学显微镜调至反射模式，将物镜和目镜分别调至5倍和10倍的位置，沿晶片的外沿扫描一圈，观察晶面上是否有划痕；然后将显微镜调至暗场模式，将物镜和目镜分别调至20倍和10倍的位置，先沿晶面上一条过中心的直线进行扫描，再沿一条与之垂直的直线进行扫描，观察晶面上是否存在划痕。光学轮廓仪(optical surface profiler，OSP)也可用来检测晶面上微区域是否存在划痕，它不仅可给出被测微区域的几何特性参数，如平均粗糙度值 R_a、峰谷值 $P\text{-}V$ [xviii] 和均方根粗糙度值 RMS[xix]，采用图像处理技术，还可给出微区域二维或三维形貌像。图4-15是我们使用光学轮廓仪获得的两块PVT法生长的6H-SiC晶片表面某一微区域的二维形貌像，晶片直径为50.8mm，微区域范围为736μm×480μm。可以看到，图4-15(a)所示晶片表面的划痕明显多于图4-15(b)所示晶片。

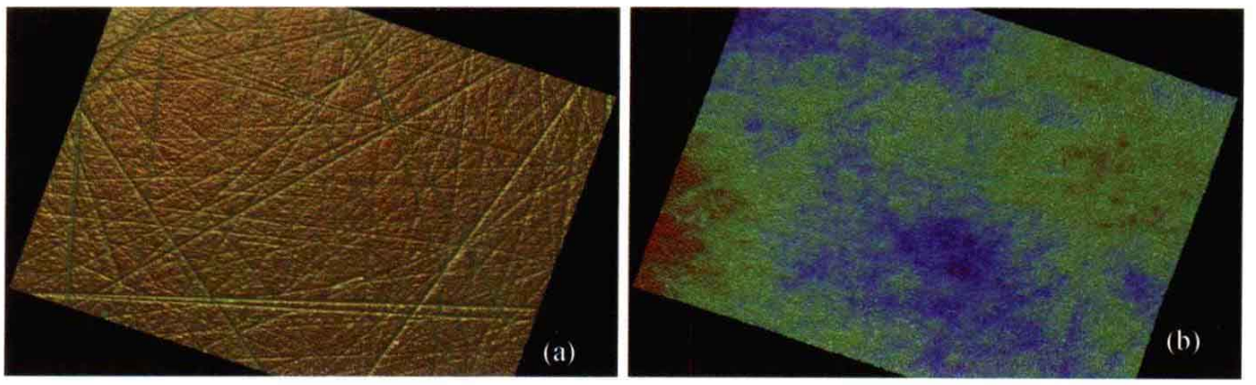


图4-15　两块完成全部精细加工处理程序的PVT法生长的6H-SiC晶片表面一个微区域的光学轮廓二维形貌像，晶片直径为50.8mm，微区域范围为736μm×480μm。(a) R_a=0.55nm，R_q=0.75nm，R_t=43.68nm；(b) R_a=0.48nm，R_q=0.61nm，R_t=4.83nm。R_a 表示平均粗糙度，R_q 表示均方根粗糙度，即RMS，R_t 表示峰谷值，即 $P\text{-}V$。(a)所示晶片表面的划痕明显多于(b)所示晶片表面

目前，原子力显微镜是检测经完成全部精细加工处理程序的碳化硅晶片表面是否出现原子台阶的主要工具。与扫描电子显微镜和透射电子显微镜相比较，原子力显微镜检测更为简便，不需要在检测前从被测晶片中切取规定尺寸的样片。在检测前，只需用有机溶剂仔细擦拭晶片，去除晶片表面的吸附颗粒，然后将其放入样品室即可进行检测。在检测中，一般首先选择晶片定位边附近的点，检测一个相对较大的区域，根据观察到的台阶疏密程度，再设置一个更小的区域，获得分辨率更高的原子台阶图像。对于硅面偏角在0.5°左右的晶片，检测范围一般设定为

5μm×5μm 和 500nm×500nm。图 4-16 是一块完成全部精细加工处理程序的 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的表面原子力显微镜照片。其中，图 4-16(a)的检测区域为 5μm×5μm，图 4-16(b)的检测区域为 500nm×500nm。在检测区域内，晶面的均方根粗糙度 RMS 约为 0.15nm，出现了规则排列的原子台阶，台阶宽度约为 41.7nm。

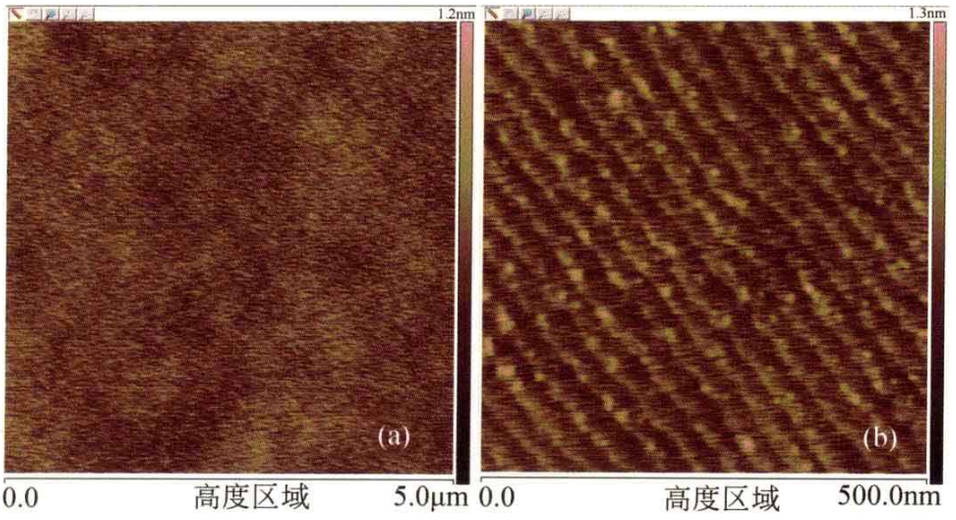


图 4-16　一块完成全部精细加工处理程序的 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片表面原子力显微镜照片，晶片直径为 76.2mm。(a)检测区域为 5μm×5μm；(b)检测区域为 500nm×500nm。经加工处理，晶面上出现了规则排列的原子台阶，台阶宽度约为 41.7nm

透射电子显微镜(TEM)技术可用来观察晶片亚表面损伤层的厚度。具体过程是：取一块完成全部精细加工处理程序的碳化硅晶片，在晶片截面依次沉积金属铂(Pt)层、正硅酸乙酯(tetraethoxysilane，TEOS)层、金属钨(W)层作为保护层，然后采用聚焦离子束(focused ion beam，FIB)方法获得晶片截面的薄片[其透射电子显微像如图 4-17(a)]，然后选择低放大倍率和高放大倍率，分别获取低透射电子显微像和高透射电子显微像。可以看到，在低放大倍率透射电子显微像中，被测晶片截面显示平整[图 4-17(b)]；在高放大倍率透射电子显微像中，截面也没有显现亚表面损伤层[图 4-17(c)]。如 1.12 节所述，在透射电子显微检测中，样品制备过程十分复杂与费时，因此，它只能用来对晶片进行抽检。在碳化硅晶片的实际加工过程中，需要建立一个合理的晶片表面加工质量的分级评价方式与相应的标准，组合使用各项评价技术，保证晶片在完成全部精细加工处理程序之后，拥有符合要求的表面加工质量。从图 4-17(c)还可

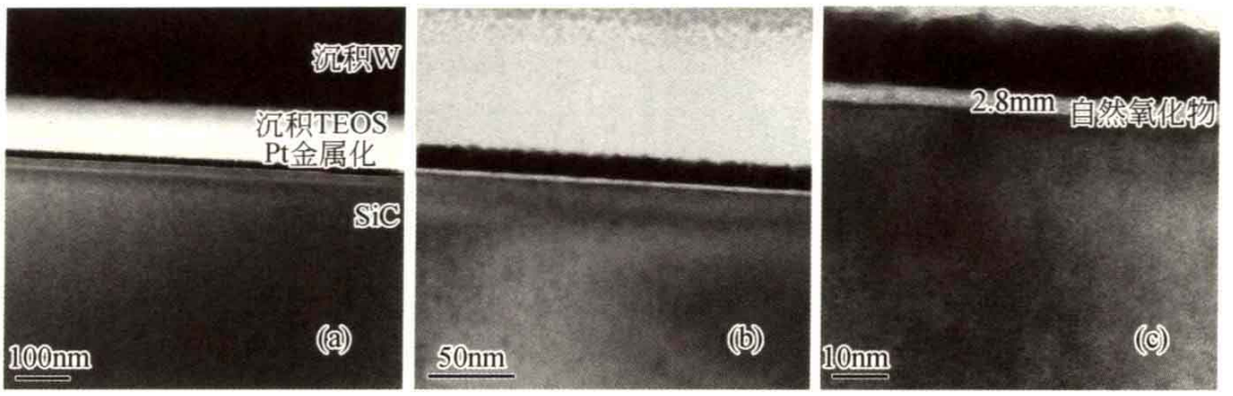


图 4-17　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片截面透射电子显微像，晶片直径为 50.8mm。(a)晶片表面沉积的金属铂(Pt)层、正硅酸乙酯(TEOS)层和金属钨(W)层后的透射电子显微像；(b)低放大倍率透射电子显微像，显示晶片截面平整；(c)高放大倍数透射电子显微像，显示晶片截面不存在压表面损伤层

看到，在晶片截面上，还可观察到一层自然氧化层，它的厚度约为 2.8nm。

4.4　多型共生缺陷

多型共生缺陷的含义。在 3.3 节和 3.10 节中，我们给出了 PVT 法生长的碳化硅晶体中出现的多型共生缺陷的拉曼光谱面扫描像，讨论了这类结晶缺陷在晶体中的起源、繁衍与运动。多型共生缺陷是 PVT 生长的碳化硅晶体特有的、易生的、与其他结晶缺陷密切相关的一类结晶缺陷。在本节中，我们将对这类结晶缺陷的含义和特征再作些说明。

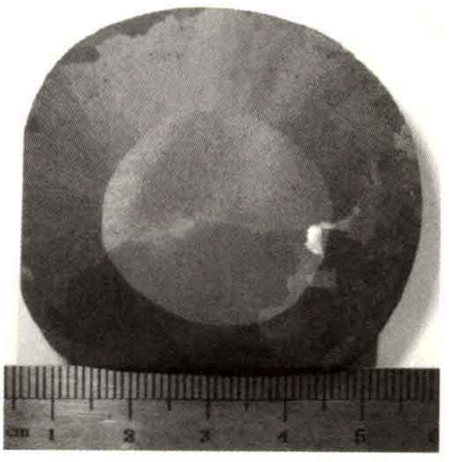


图 4-18　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片光学照片。晶片中存在明度差有着显著差异的区域，表明晶片中存在多型共生缺陷

引自：Journal of Crystal Growth, 2006, 292: 198

在已公开发表的研究文章中，我们也常见到关于碳化硅晶体多型共生缺陷的报道。例如，在早期关于 Lely 法碳化硅晶片生长的研究文章中，晶片出现的多色现象就受到了关注[xx]。实际上，晶片中呈现不同颜色的区域说明晶片具有不同的碳化硅晶体多型结构，即晶片含有多型共生缺陷。Q. S. Chen 等在其研究文章[xxi]中给出了一块用 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片照片(图 4-18)。虽然这是一张黑

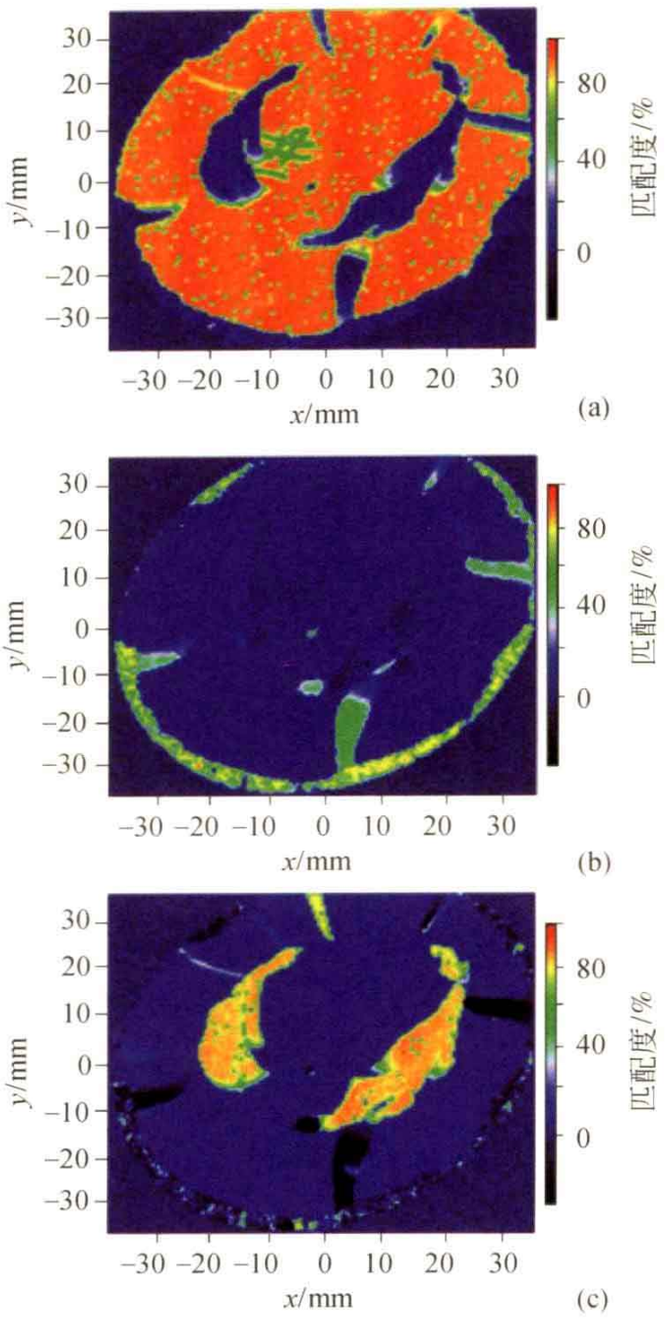


图 4-19　一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片拉曼面扫描像，晶片直径为 76.2mm。(a)与 4H-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像；(b)与 6H-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像；(c)与 15R-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像。在晶片近中心区域和边缘区域存在着多型共生缺陷

白照片，但仍可清晰地看到该晶片不但含有一个内核，而且在它的不同区域有着显著的明度差，由此可推断这些区域有着不同的多型结构，是晶片中的多型共生缺陷。

我们再来剖析 PVT 法生长的碳化硅晶体中多型共生缺陷的一个实例。图 4-19 是对一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片进行拉曼面扫描并与 4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 多型标准峰比对得出的多型结构图像，晶片的直径为 76.2mm。从图 4-19(a)可以看到，该晶片的大部分区域具有 4H-SiC 多型结构，但在晶片近中心的左右两侧，分别有一个面积为数百平方厘米的岛状区域，它们的结构严重偏离 4H-SiC 多型结构，在晶片边缘，出现了四个从边缘向中心延伸、绕垂直于晶面方向近似呈四次对称分布的区域，单个区域的面积为数十平方厘米，它们的结构严重偏离 4H-SiC 多型结构，在晶片边缘的其他区域，它们的结构也严重偏离 4H-SiC 多型结构。从图 4-19(b)可以看到，位于晶片边缘的三个向中心延伸区域及其他区域其结构也更接近于 6H-SiC 多型结构。从图 4-19(c)可看到，位于晶片近中心左右两侧的岛状区域和一个从晶片边缘向中心延伸区域的结构更接近 15R-SiC 多型。在每次生

长实验前，我们都要确定晶体的目标多型结构，例如，是生长6H-SiC晶体，还是生长4H-SiC晶体，并据此来调节生长系统的可控变量。在对应于图4-19的生长实验中，我们确定的目标多型结构是4H-SiC多型。如果所得晶体的主体部分具有目标多型结构，但某些区域的结构严重偏移目标多型结构，这些区域就是晶体的多型共生缺陷。或者说，如果在一块PVT法生长的碳化硅晶体中，出现两种及以上的多型结构，那么具有与目标多型结构不一致的多型结构区域就是多型共生缺陷。这是多型共生缺陷确切的含义。例如，在图4-19所示的4H-SiC晶片中，具有15R-SiC多型或6H-SiC多型结构的区域就是晶片的多型共生缺陷。大量实验结果表明，在PVT法生长的6H-SiC晶体中，经常出现具有4H-SiC多型和15R-SiC多型结构的多型共生缺陷；在PVT法生长的4H-SiC晶体中，经常出现具有6H-SiC多型和15R-SiC多型结构的多型共生缺陷。

多型共生缺陷的特征。归结起来，多型共生缺陷具有以下四个特征：(1)如果对垂直于晶体z轴方向切取的晶片观察，多型共生缺陷的面积一般为数十至数百平方厘米。(2)多型共生缺陷区域和晶片(体)主体结构区域显示不同的颜色，彼此间有确定的色界，通常，用肉眼即可判别，但多型共生缺陷的色界线没有确定的结晶学取向。(3)从原子尺度上看，多型共生缺陷与晶片(体)主体结构体区域之间存在一个过渡区，在过渡区内部，实现了两种及以上结构的有序连接。(4)由于多型共生缺陷区域与晶体主体结构区域之间存在着结构错位，需要其他类型的结晶缺陷进行补偿。

图4-20(a)给出了一块含有多型共生缺陷的PVT法生长的4H-SiC晶片光学照片，图4-20(b)和(c)是同一块晶片中多型共生缺陷和晶片主体结构区域交界处的光学显微明场像。晶片直径为76.2mm。图中具有4H-SiC多型结构的晶片主体结构区域呈现棕红色，具有6H-SiC多型结构的多型共生缺陷区域呈现绿色。无论是位于晶片右上方边缘的多型共生缺陷区域，还是位于晶片左方边缘的多型共生缺陷区域，它们与晶片主体结构区域之间的色界线走向是随机的，没有确定的结晶学取向。图4-20具体地显示了多型共生缺陷的第二个特征。

图4-21(a)是一块含有多型共生缺陷的PVT法生长的6H-SiC晶片照片，晶片直径为50.8mm。图中呈现绿色的区域是晶片主体结构区域，它具有6H-SiC多型结构；位于晶片右上方边缘的呈现棕红色区域是多型共生缺

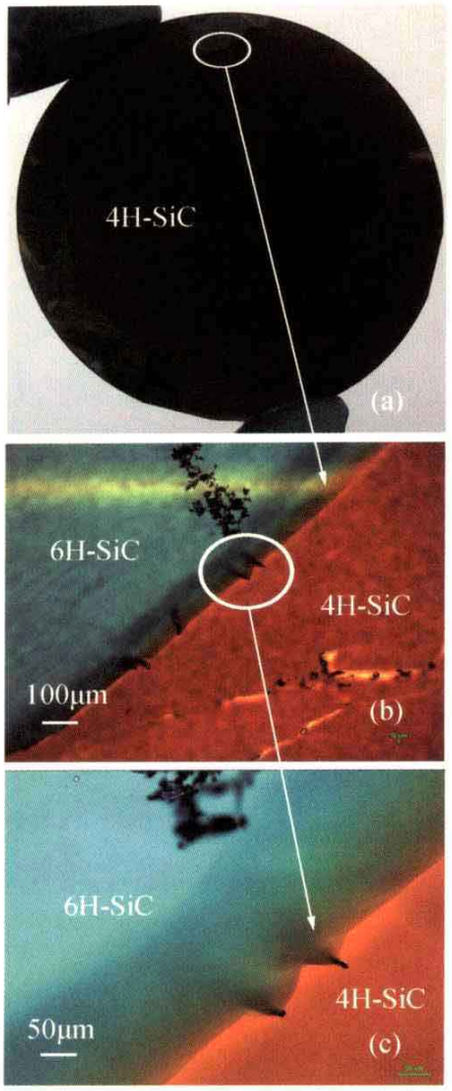


图 4-20　一块含有多型共生缺陷的 PVT 法生长的 4H-SiC 和 6H-SiC 晶片光学照片(a)和局部区域的光学显微明场像(b，c)，晶片直径为 76.2mm。其中图(b)是图(a)中圆环标注区域的放大图，图(c)是图(b)中圆环标注区域的放大图

陷区域，它具有4H-SiC 多型结构。我们沿着图 4-21(a)所注的箭头方向、在标注为 A、B、C 的区域分别切取了样品，进行了高分辨透射电子显微和选区电子衍射检测。样品面均与晶体(0001)面平行。图 4-21(b)是 A 区域(即多型共生缺陷区域)样品的高分辨透射电子显微照片和选区电子衍射像。可以看到，该区域的晶面间距为 0.253nm，这个数值与 JCPDS 中 4H-SiC 多型(0004)面的 d 值是一致的。图 4-21(d)是 C 区域(即晶片主体结构区域)的高分辨透射电子显微照片和选区电子衍射像。可以看到，该区域的晶面间距为0.155mm，这个数值与 JCPDS 中6H-SiC 多型(11–20)面的 d 值是一致的。图 4-21(c)是 B 区域的高分辨率透射电子显微照片和选区电子衍射像，图中左上方属于多型共生缺陷区域，右下方属于晶片主体结构区域。可以看到，无论是多型共生缺陷区域，或是晶片主体结构区域，还是两者之间的过渡区，都显示出清晰的晶格条纹。我们在图 4-21(c)中标注了一个从左上方指向右下方的箭头，并给出了沿此箭头方向获取的四张选区电子衍射像。从图 4-21(c)可以看到，第一张选区电子衍射像所示的衍射花样与图4-21(b)中所示的 4H-SiC 多型电子衍射花样完全相同，随着电子衍射选区从多型共生缺陷区域向晶片主体结构区域移动，与中心光斑最近邻的六个衍射点的强度逐渐减弱，直至完全消失，当选区完全落入晶片主体结构区域时，电子衍射像与图 4-21(d)所示的 6H-SiC 多型电子衍射花样完全相同。因此，B 区域是多型共生缺陷区域与晶片主体区域之间的过渡区，它在晶体(0001)面上的宽度接近 10nm，它的结构既不是完全的 4H-SiC 多型结构，也不是完全的 6H-SiC 多型结构，而是这两种多型结构的有序

结合。图 4-21 具体地显示了多型共生缺陷的第三个特征。

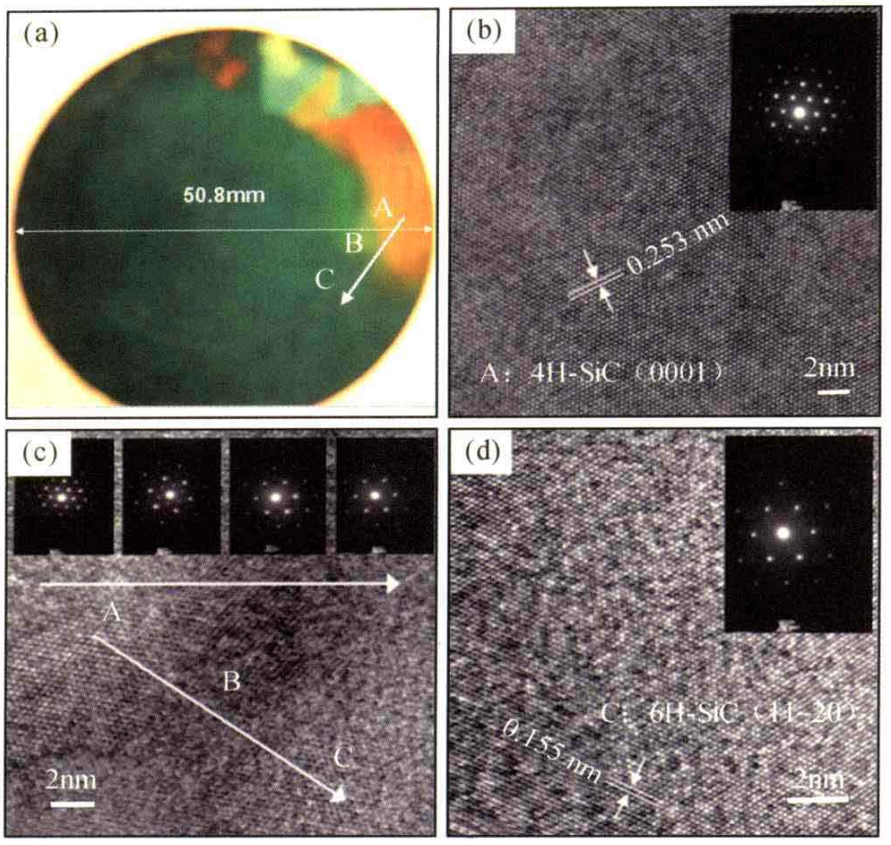


图 4-21 (a)一块含有多型共生缺陷的 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片照片，晶片直径为 50.8mm；(b)标注为 A 区域的高分辨透射电子显微照片和选区电子衍射像；(c)沿图(a)中标注的箭头方向，从标注为 A 区域至标注为 C 区域的高分辨透射电子显微照片和选区电子衍射像；(d)标注为 C 区域的高分辨透射电子显微照片和选区电子衍射像。在图(a)中，呈现绿色的区域是晶片主体结构区域，它具有 6H-SiC 多型结构；呈现棕红色的区域是多型共生缺陷区域，它具有 4H-SiC 多型结构

在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，多型共生缺陷将必然滋生其他类型结晶缺陷，它们主要集聚在多型共生缺陷区域与晶体主体区域之间的过渡区内。在 6H-SiC 晶体中，时常生成 15R-SiC 多型共生缺陷。我们在含有 15R-SiC 多型共生缺陷的 6H-SiC 晶体中，分别切取与晶体(0001)面和(1–100)面平行的晶片，并使得具有 15R-SiC 多型结构的多型共生缺陷区域和具有 6H-SiC 多型结构的晶体主体结构区域同时在这两个晶面上显露，然后分别对晶片主体结构区域和多型共生区域进行精确 X 射线定向，定向误差控制在±5′以内。结果表明：在与晶体(0001)面平行的晶片上，晶体主体结构区域和多型共生缺陷区域显露的都是(006)面；在与晶体(1–100)面平行的晶片上，晶体主体结构区域和多型共生缺陷区域显露的也都是(1–100)面。从结晶取向和粒子格位匹配的角度看，在与晶体 z 轴

平行的方向上，具有 6H-SiC 多型结构的晶体主体结构区域和具有 15R-SiC 多型结构的多型共生缺陷区域需要通过堆垛层错层作为过渡区才能连接起来。图4-22是在与晶体 z 轴平行的方向上，6H-SiC 多型和 15R-SiC 多型连接的情况。可以看到，在与晶体 z 轴平行的方向上，两个 15R-SiC 晶胞的尺度与五个 6H-SiC 晶胞的尺度相等。将图中最底层的硅碳双原子层

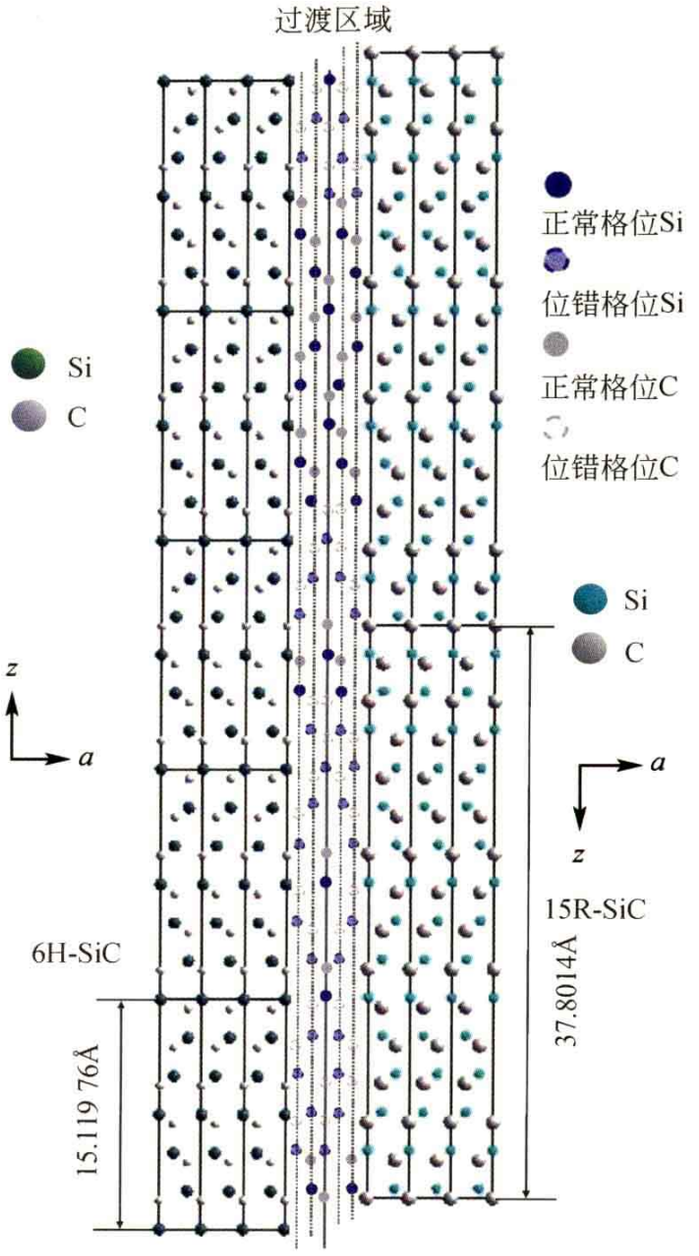


图 4-22　沿晶体 z 轴方向，具有 6H-SiC 多型结构区域和具有 15R-SiC 多型区结构域通过堆垛层错过渡层连接在一起的示意图。将图中最底层的硅碳双原子层编号为 1，其他硅碳双原子的编号自下而上逐次增大，在所示的 30 个硅碳双原子层中，第 1、4、9、10、14、15、16、17、18、19、20、21、25、26 共计 14 个硅碳双原子层可以无堆垛层错连接，其余 16 个硅碳双原子层之间产生了堆垛位错

对齐，两个 15R-SiC 晶胞以 ABCACBCABACABCB-ABCACBCABACABCB…方式连接，五个 6H-SiC 晶胞以 ABCACB-ABCACB-ABCACB-ABCACB-ABCACB…方式连接，将图中最底层的硅碳双原子层编号为 1，其他硅碳双原子的编号自下而上逐次增大，在所示的 30 个硅碳双原子层中，第 1、4、9、10、14、15、16、17、18、19、20、21、25、26 共计 14 个硅碳双原子层可以无堆垛层错连接起来，其余 16 个硅碳双原子层之间产生了堆垛位错。图 4-22 具体地显示了多型共生缺陷的第四个特征。

在图 4-22 中，仅用一个 6H-SiC 晶胞间隔来表述 6H-SiC 晶胞与 15R-SiC 晶胞在晶体 a 轴方向上的连接，这个间隔层尺度与图4-21(c)得到的与晶体(0001)面上，具有 4H-SiC 多型结构的多型共生缺陷区域与具有 6H-SiC 多型结构的晶体主体结构区域之间的过渡层宽度约为 10nm 的结果是一致的。但在一些碳化硅晶体中，我们也观察到过渡层在与晶体(0001)面上的宽度达到数微米甚至毫米量级，这表明多型共生区域与晶体主体结构区域之间需要几百个至上万个晶胞构成的堆垛位错层来逐渐分散堆垛位置的差异。图 4-23 是一个 PVT 法生长的碳化硅晶体顶部的照片。经逐点拉曼光谱检测，图中黄色虚线内的区域(A 区域)具有 6H-SiC 多型结构，黄色虚线外的区域(B 区域)具有 4H-SiC 多型结构，两者之间的过渡层在晶体(0001)面上的宽度达到了 3.76mm，以至于我们用肉眼就可以清晰地辨别出这个过渡层。在过渡层内，除了堆垛层错外，还会形成直径为数微米的孔洞，以释放聚集在过渡层内的应力。如图4-20(b)和(c)所示，在具有 6H-SiC 多型结构多型共生缺陷区域(图中呈现绿色)和具有 4H-SiC 多型结构的晶体主体结构区域(图中呈现棕红色)之间的色界线上，存在着多个孔洞，它们的一端在晶片主体结构区域，另一端则在多型共生缺陷区域。



图 4-23　一个 PVT 法生长的碳化硅晶体的照片，所用籽晶的直径为 76.2mm。图中黄色虚线内的区域(A 区域)具有 6H-SiC 多型结构，黄色虚线外的区域(B 区域)具有 4H-SiC 多型结构，两者之间的过渡层在与晶体(0001)面上的宽度达到 3.76mm

多型共生缺陷的运动。如前所述，在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，

许多多型共生缺陷是从籽晶继承并繁衍而成的。选用有多型共生缺陷的晶片作为籽晶，很难生长出没有多型共生缺陷的碳化硅晶体；但是，选用没有多型共生缺陷的晶片作为籽晶，却有可能生长出有多型共生缺陷的碳化硅晶体。在晶体生长过程中，多型共生缺陷也处在运动之中，即随着生长界面向生长原料区推移，多型共生缺陷的形态、位置、大小都会发生变化：一些小的多型共生缺陷变大了，一些大的多型共生缺陷却变小了，一些多型共生缺陷消失了，一些多型共生缺陷又诞生了。

图 4-24 是从同一个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体中切取的五块晶片的 X 射线衍射摇摆曲线半高宽面扫描像和其中的一块晶片的偏振光衬度像，晶片直径均为 50.8mm。在检测中，选取的衍射晶面是 6H-SiC 多型的(0004)面。与 3.3 节所述的相同，我们也把从该晶体中切取的全部晶片进行编号，把最接近籽晶生长面的晶片编为第 38 号晶片，沿着晶体 z 轴方向，晶片的编号逐渐减小。与图 4-24(a)~(e)对应的晶片分别是第 33 号、第 30 号、第 21 号、第 10 号和第 9 号晶片；与图 4-24(f)对应的是第 17 号晶片。从图可知，晶体的主体结构区域具有 6H-SiC 多型结构[图 4-24(a)~(e)中显示为深蓝至浅蓝色的区域]，在第 33 号晶片近中心右侧，有一个显示为灰色的区域，它的半高宽值大于 360″[图 4-24(a)]，说明这是一个多型共生缺陷区域。随着晶体的长大，这个多型共生缺陷区域的面积逐渐增大，在第 17 号晶片中，它在 X 轴上的尺度达到了 20mm[图 4-24(f)]，在第 10 号晶片和第 9 号晶片中，它的面积没有继续明显增大[图 4-24(d)和(e)]。虽然第 10 号晶片和第 9 号晶片是两块相邻的晶片，但在晶体中，这个多型共生缺陷区域的形态仍有着细微的差异。

图 4-25 是另外两块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片拉曼光谱面扫描并与 6H-SiC 多型结构标准峰比对得出的多型结构图像。这两块晶片也是从同一个晶体中切取的，晶片直径均为 50.8mm。在这两块晶片中，与图 4-25(a)对应的第 30 号晶片更接近籽晶生长面，与图 4-25(b)对应的第 21 号晶片更接近晶体生长面，前者与籽晶生长面的间隔约为 7mm，与后者的间隔约 9.7mm。可以看到，随着晶体的长大，在第 30 号晶片中显露的 A、B、C 三个多型共生缺陷，在第 21 号晶片中完全消失了；在第 21 号晶片中显露的 D、E 这两个多型共生缺陷，并不是从第 30 号晶片中遗传并繁衍来的。

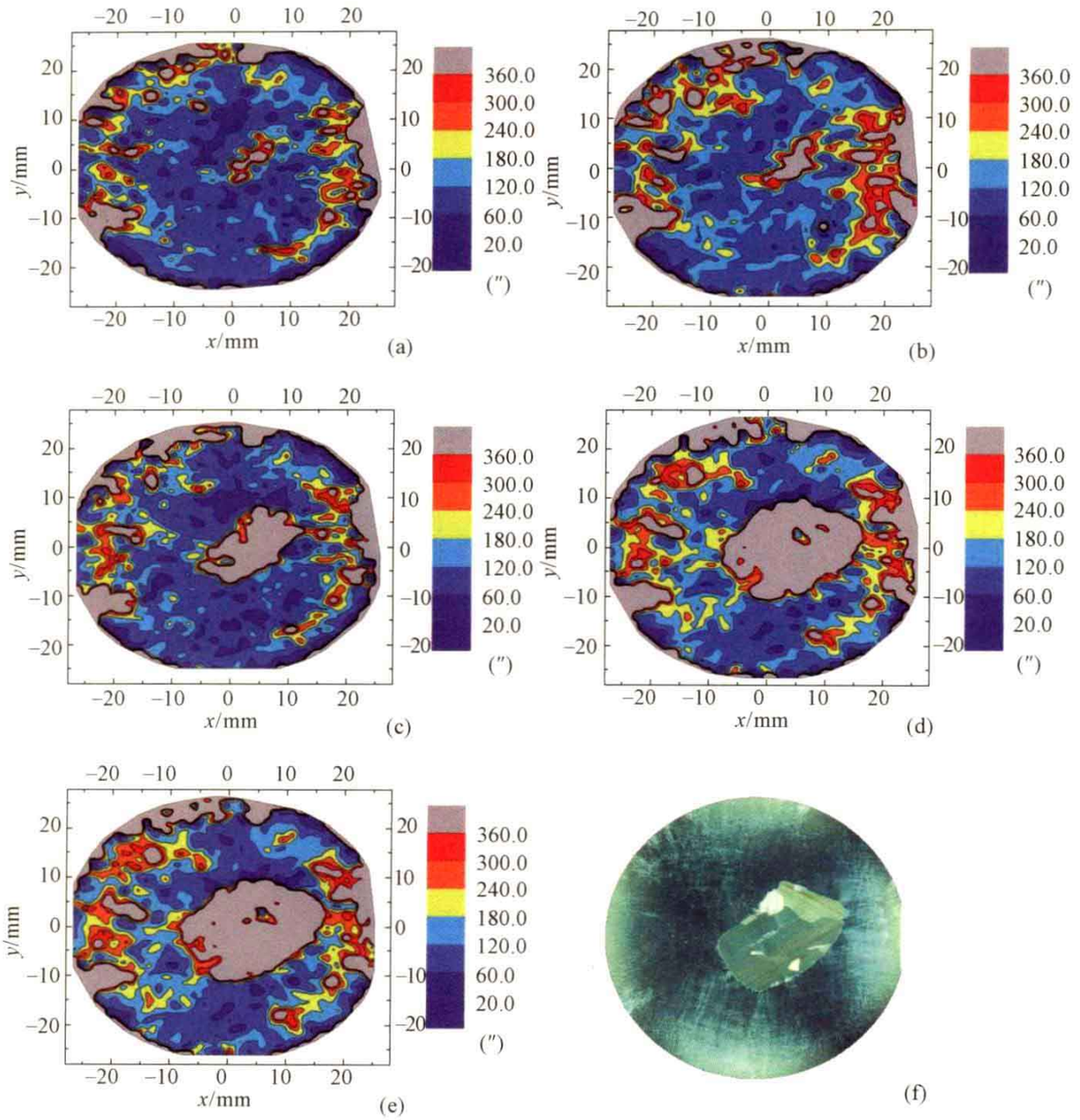


图 4-24　从同一个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体切取晶片，将最接近籽晶生长面的晶片编为第 38 号晶片，沿着晶体 z 轴方向，晶片的编号逐渐减小，对其中的第 33 号晶片(a)、第 30 号晶片(b)、第 21 号晶片(c)、第 10 号晶片(d)、第 9 号晶片(e)进行 X 射线衍射检测得到的摇摆曲线半高宽扫描像和对第 17 号晶片进行偏振光检测得到的衬度像(f)。晶片直径均为 50.8mm。在晶片近中心右侧，有一个多型共生缺陷区域，随着晶体的生长，这个区域的面积逐渐增大

在 3.10 节中，我们从 PVT 法碳化硅晶体的岛状生长机制出发，讨论了多型共生缺陷的问题，在本节，我们从更多的实验事实出发，阐述了多型共生缺陷的内涵、特征及其在晶体中的运动，概括起来，有四个要点：(1)多型共生缺陷是 PVT 法生长的碳化硅晶体特有的一类结晶缺陷，

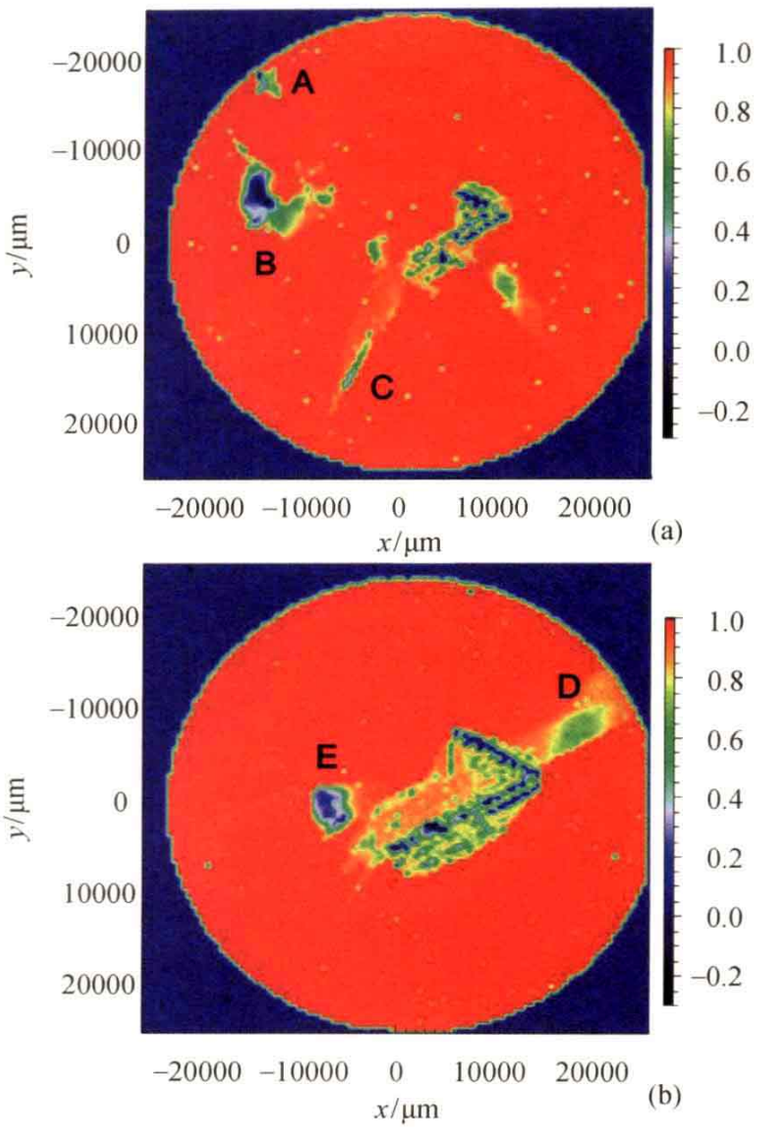


图 4-25　从同一个 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体中切取的两块晶片，进行拉曼光谱面扫描并与 6H-SiC 多型结构标准峰比对得出的多型结构图像，晶片直径均为 50.8mm。晶片编号方法同图 4-24，(a) 第 30 号晶片的多型结构图像，(b) 第 21 号晶片的多型结构图像。随着晶体的长大，图 (a) 中标注为 A、B、C 的多型共生缺陷区域在图 (b) 中完全消失

在用其他技术(方法)生长的晶体中，观察不到这样一类结晶缺陷。(2)碳化硅晶体生成多型共生缺陷的根本原因是碳化硅晶体的各多型个体有着良好的结晶学相容性和相近的形成自由能，如果我们以硅氧双原子层作为基本结构单元去观察碳化硅晶体各个多型的结构，就很容易理解这里所说的结晶学相容性和相近的形成自由能：不同碳化硅晶体多型的结构差异只是硅氧双原子层在沿晶体 z 轴方向上的连接(堆垛)顺序发生了改变，在生长过程中，生长界面上某些区域的硅氧双原子层间发生堆垛程

序错位是容易的。(3)多型共生缺陷可以从籽晶遗传并繁衍，也可在生长过程中新生并繁衍，当温度场或气流场发生一次瞬间波动，就会破坏生长界面水平原子层的平坦性，或者改变结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$ 在紧邻生长界面区域内的构型与分布，从而导致生长界面上生成新的多型共生缺陷。(4)多型共生缺陷的存在，不但严重破坏碳化硅晶体的结晶完整性，而且诱发与衍生其他类型的结晶缺陷，因此它对晶体的结晶质量产生致命的影响，从某种意义上说，如何抑制和消除多型共生缺陷，是 PVT 法碳化硅晶体生长研究的第一要务。

4.5 镶嵌结构缺陷

镶嵌结构缺陷的含义。镶嵌结构缺陷是 PVT 法生长的碳化硅晶体另一类常见的结晶缺陷。在本节中，我们将讨论镶嵌结构缺陷的含义、特征及其在晶体中的运动。图 4-26 给出了一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片中镶嵌结构缺陷的光学显微透射像。该晶片的直径为 76.2mm，厚度为 430μm，晶面与晶体(0001)面平行。可以看到，镶嵌结构缺陷在晶面上的分布与形态有以下特点：(1)它们是无规则地分布在晶片上的，在晶体中不具有贯穿性，调节光学显微镜目镜焦距，可以发现镶嵌结构缺陷个体在晶体 z 轴方向上的尺度在数微米至数十微米范围内。(2)每个镶嵌结构缺陷个体在晶片总占据着一个封闭空间，在晶片厚度范围内，调节光学显微镜目镜的焦距，就可看到在聚焦面上显现的镶嵌结构缺陷个体与晶体主体结构区域之间存在确定的界线，在某个聚焦面显现的界线，有些是非封闭的[图 4-26(a)和(c)]，有些是封闭的[图 4-26(b)和(d)]；在某个聚焦面上，可以看到某个镶嵌结构缺陷个体的某一段界线，在另一个聚焦面上，可看到它的另一段界线，如果把这些在不同聚焦面上显现的界线“拼接”起来，就是一个具有几何形态的封闭分界线。(3)镶嵌结构缺陷的界线一般都是六边形，有的是正六边形[图 4-26(a)和(c)]，有的是畸变六边形，六边形对角线的尺度在数十至数百微米范围内，在这些六边形中，三组对边都是平行的。

在图 4-26(d)左下方，有一个界线为封闭畸变六边形、界线内区域的衬度与其他区域有着显著差异的镶嵌结构缺陷，表明它与其他区域之间存在着高度差。在晶面加工处理过程中，当一个镶嵌结构缺陷的封闭性

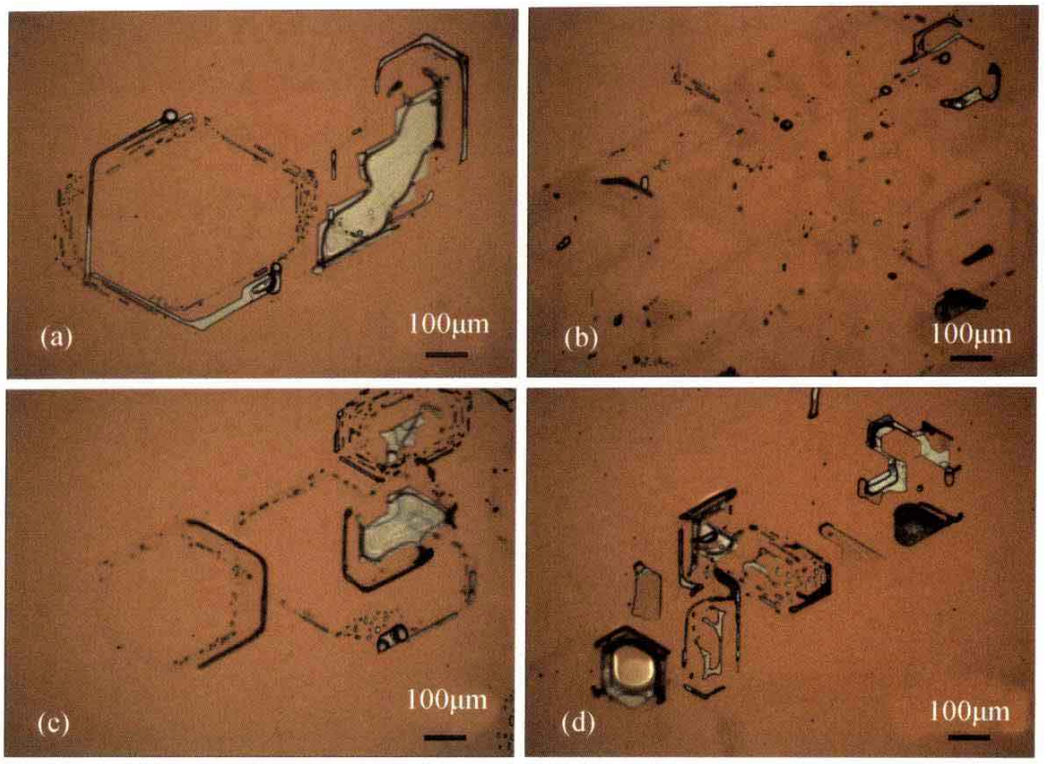


图 4-26　一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片中镶嵌结构缺陷的光学显微透射像，晶片直径为 76.2mm，厚度为 430μm，晶面与晶体(0001)面平行。(a)和(c)在不同的聚焦面上，镶嵌结构缺陷区域与晶体主体区域之间显现非闭合界线，把分段界线“拼接”起来，就是一个正六边形；(b)镶嵌结构缺陷个体显现封闭的六边形界线，其中的三组对边是相互平行的；(d)镶嵌结构缺陷区域的封闭性被破坏，包裹的固态物质全部丢失，在晶面上形成了一个空穴

被破坏，包裹的固态物质全部丢失，就会再形成一个图 4-26(d)所示的具有确定结晶学形态的空穴。图 4-27 是我们在另一块 PVT 法生长的 4H-SiC

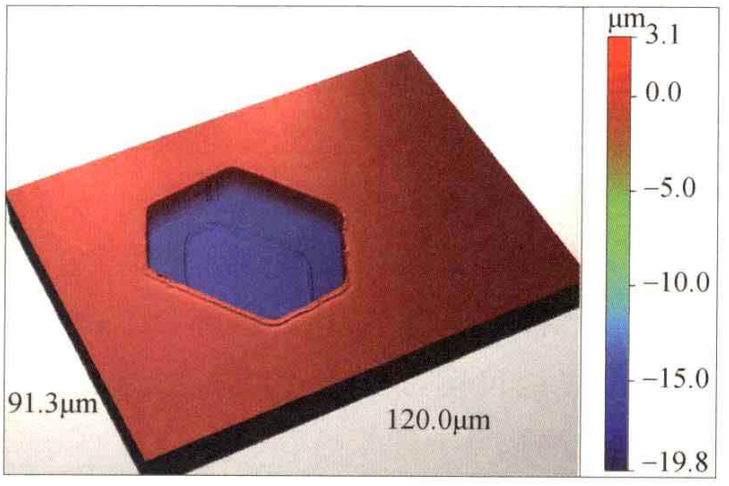


图 4-27　在一块 PVT 法生长的 4H-SiC 晶片中一个镶嵌结构缺陷封闭性被破坏后留下的正六边形空穴的光学轮廓仪照片。被测区域尺寸为 120.0μm×91.3μm。晶片直径为 50.8mm，空穴的深度约为 18μm

晶片表面观察到的一个正六边形空穴，它也是因一个镶嵌结构缺陷封闭性被破坏、包裹的固态物质全部丢失后在晶面上留下的。该晶片的直径为50.8mm，空穴深度约为18μm。在现有的研究文章中，也有在PVT法生长的碳化硅晶片表面观察到类似空穴的报道。例如，T. A. Kuhr 等在 PVT 法生长的 4H-SiC 和 6H-SiC 晶体中，观察到六边形状空穴，它的一组边与晶体[1-100]方向垂直，深度约为 21μm(图4-28)。T. A. Kuhr 等认为它们源于直径与石墨坩埚黏结层中的六方空洞，在晶体生长过程中，这些空洞在与晶体 z 轴平行的温度梯度作用下，通过与位错的相互作用，逐渐向晶体中移动[xxii]。但是，根据其他实验证据，我们判断这也是因镶嵌结构缺陷的封闭性被破坏、包裹的固态物质全部丢失而在晶面上留下的空穴。

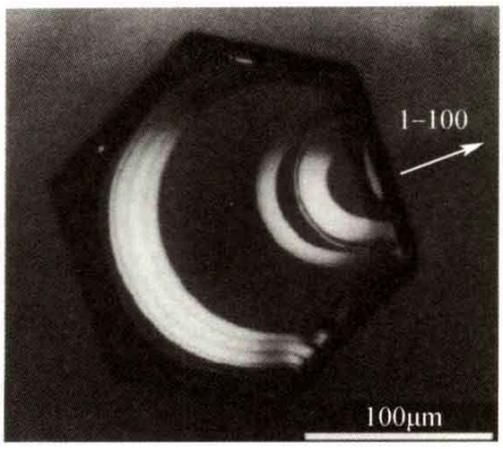


图 4-28　T. A. Kuhr 等在 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片表面观察到的六方形空穴。它的一组边与晶体[1-100]方向垂直，深度约为 21μm

引自：Journal of Applied Physics，2001，89：4625

这样，我们可以给出镶嵌结构缺陷的确切含义：镶嵌结构缺陷常常聚集在 PVT 法生长的碳化硅晶体的某个区域，它们彼此之间按一定的结晶学取向排列，每个镶嵌结构缺陷个体与晶体主体结构之间有着封闭的、具有确定结晶学形态的界面，使得界面包裹的结晶态物质晶格的周期性排列在界面处中止，如果它的个体封闭性被破坏，就会在晶片表面留下一个有着确定结晶学形态的空穴。镶嵌结构缺陷可看成结晶态物质被包裹在晶体中具有确定结晶学形态的封闭空穴之中，也可看成一些具有确定结晶学形态的结晶体(也可称为镶嵌体)镶嵌(寄生)在晶体之中。

镶嵌结构缺陷的特征。镶嵌结构有如下四个特征：

镶嵌结构缺陷的第一个特征是：镶嵌体在与晶体(0001)面平行的晶面上显现的尺度一般为数十至数百微米，在沿晶体 z 轴方向上显现的尺度为数微米至数十微米。镶嵌体和晶体主体结构区域对可见光产生不同的折射，因此，当用肉眼观察晶体时，可以看到镶嵌体以一个个白色的闪点散布在晶体之中。

镶嵌结构缺陷的第二个特征是：镶嵌体与晶体主体结构区域之间的界面有着确定的三维结晶学形态。图 4-29 和图 4-30 是在不同的 6H-SiC

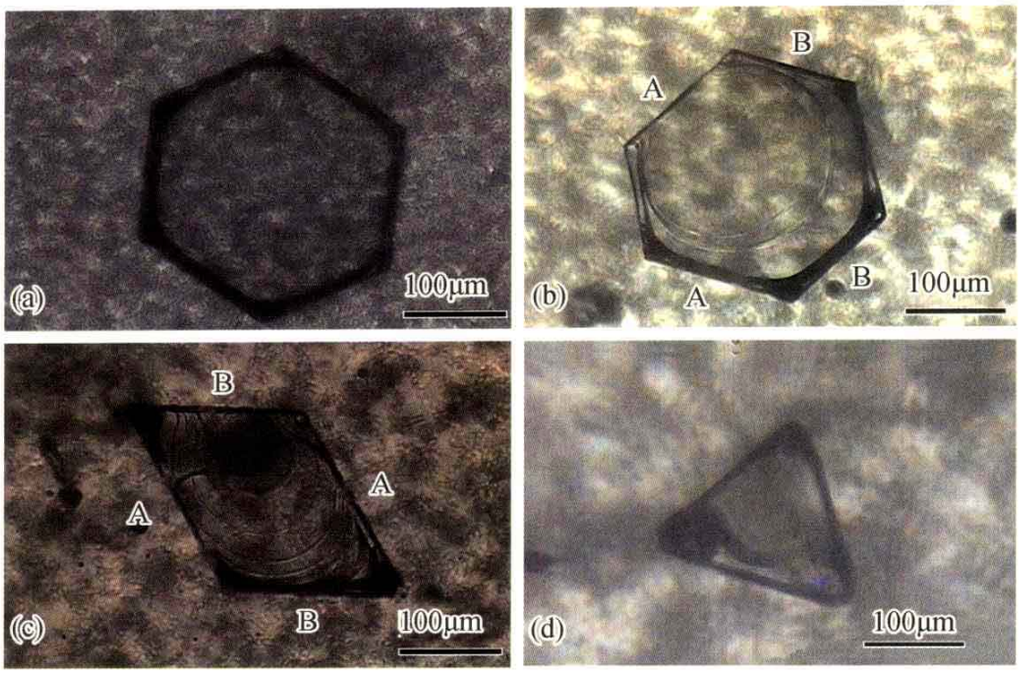


图 4-29　PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中镶嵌结构缺陷的光学显微透射像。晶片直径均为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行，镶嵌体和晶体主体结构区域之间界面在与(0001)面平行的聚焦面上显现不同的结晶学形态：(a)封闭的正六边形；(b)封闭的六边形；(c)封闭的平行四边形；(d)封闭的正三角形

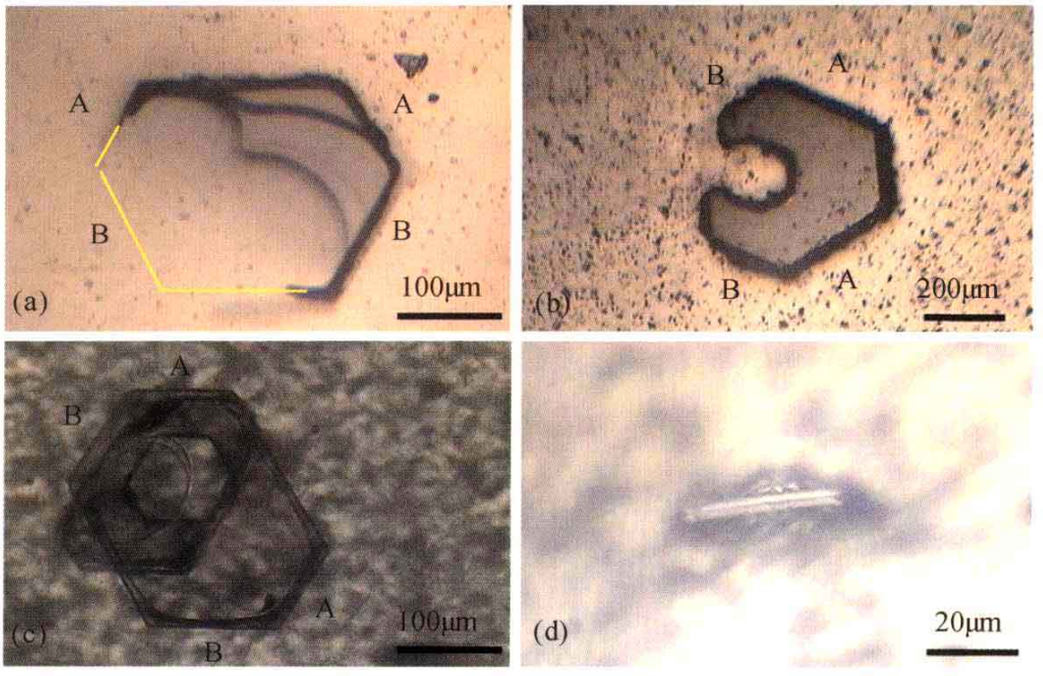


图 4-30　PVT 法生长的 6H-SiC 晶片镶嵌结构缺陷的光学显微透射像。晶片直径均为 50.8mm，镶嵌体和晶体主体结构区域之间界面在与(0001)面平行的聚焦面上显现不同的结晶学形态：(a)开口的六边形；(b)缺失一个圆形的封闭的六边形；(c)三个封闭的六边形的组合；(d)封闭的矩形

晶片中获得的镶嵌结构缺陷光学显微透射像，晶片直径均为50.8mm，晶面均与晶体(0001)面平行，图中深色衬度区域是镶嵌体与晶体主体结构之间的界面在晶面上显现的界线。可以看到，在(0001)面上，镶嵌体与晶体主体结构区域之间的界面显现不同的结晶学形态，归纳起来，主要有：(1)封闭的正六边形[图4-29(a)]。(2)封闭的六边形[图4-29(b)]，其中，标注为A的两条边相对较长，标注为B的两条边相对较短。(3)封闭的平行四边形[图4-29(c)]，其中，标注为A的一组对边相对较长，标注为B的一组对边相对较短。(4)封闭的正三角形[图4-29(d)]。(5)开口(界线没有闭合)的六边形[图4-30(a)]，其中，标注为A的两条边相对较短，标注为B的两条边相对较长。(6)缺失一个圆形的封闭六边形[图4-30(b)]，其中，标注为A的两条边相对较长，标注为B的两条边相对较短。(7)三个封闭六边形的叠合[图4-30(c)]，其中，三个六边形的对边都相互平行，对于面积最大的六边形，标注为A的两条边相对较短，标注为B的两条边相对较长，对于面积中等的六边形，一组对边相对最长，一组对边次之，还有一组对边相对最短，其中，相对最长的一组对边与面积最大六边形中相对最长的两条边之间的夹角为60°，对于面积最小的六边形，相对较短的一组对边与面积最大的六边形没有标注的一组对边平行，最长的一组对边与标注为A和B的一组对边平行。(8)封闭的矩形[图4-30(d)]。

如1.6节和1.7节所述，4H-SiC和6H-SiC多型的点群为6mm，根据结晶学的晶体理想形状理论，构成这两种晶体的单形是六方双锥和六方柱[xxiii]，因此，当镶嵌体具有4H-SiC或6H-SiC多型结构时，它的结晶形态是一个六方柱单形和一个六方双锥单形构成的聚形(图4-31)，显露的结晶面有柱面{10-10}、{11-20}和锥面{10-1l}、{11-2l}。定义镶嵌体的六次对称轴与其在(0001)面上的投影之间的夹角θ为镶嵌取向，从图4-31可以看到，当θ=90°，即镶嵌体的六次对称轴与晶体z轴方向平行时，镶嵌体与晶体主体结构区域之间的界面在晶体(0001)面上的投影是正六边形；当0<θ<90°时，界面的投影为六边形，其中有两条边相对较长，有两条边相对较短；随着镶嵌体的六次对称轴在保持θ不变的情况下围绕z轴旋转，显现的六边形形态将发生变化；当θ和镶嵌体锥面-六次对称轴之间夹角相等、镶嵌体某个锥面的法线垂直于晶体(0001)面时，界面的投影是三角形；当θ=0°、镶嵌体某个柱面的法线垂直于晶体(0001)面时，界面的投影则是矩形。

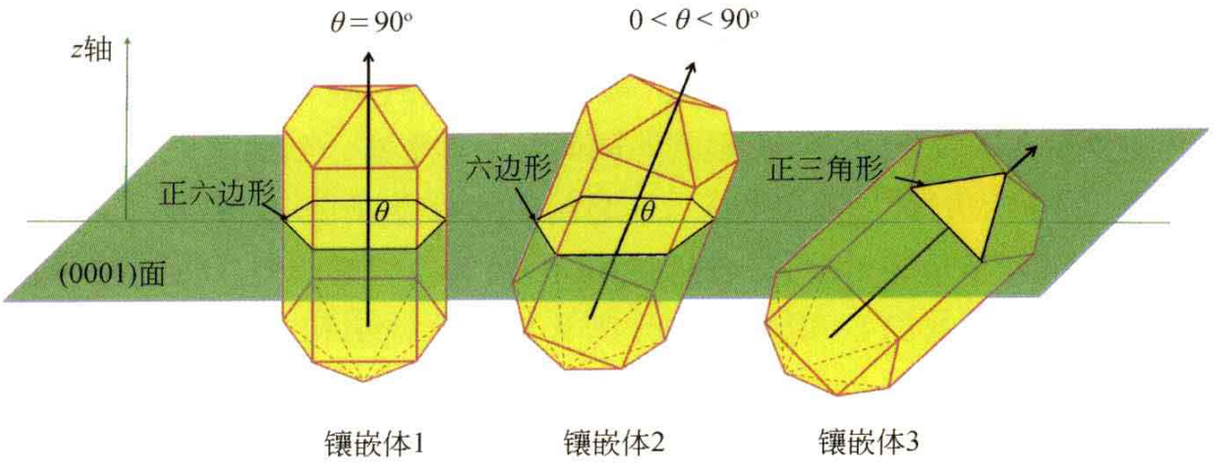


图 4-31　在点群为 6mm 的 4H-SiC 和 6H-SiC 多型中，当镶嵌体也具有 4H-SiC 或 6H-SiC 多型结构时，它的结晶形态是由一个六方柱单形和一个六方双锥单形构成的聚形，镶嵌体在晶体中的镶嵌取向可由其六次对称轴与晶体(0001)面的夹角 θ 表示。当 θ=90°时，镶嵌体与晶体主体之间的界面在(0001)面上的投影是正六边形；当 0<θ<90°时，界面的投影是六边形；当 θ 和镶嵌体锥面-六次对称轴之间的夹角相等、镶嵌体某个锥面的法线垂直于晶体(0001)面时，界面的投影是三角形；当 θ=0°、镶嵌体某个柱面的法线垂直于晶体(0001)面时，界面的投影是矩形

在同一个碳化硅晶体中，镶嵌体的大小与结晶学形态不可能是完全相同的。例如，两个具有由一个六方柱单形和一个六方双锥单形构成的聚形结晶学形态的镶嵌体，它们的柱面在沿六次对称轴方向上的尺度可能是不同的，它们的锥面与六次对称轴之间的夹角也可能是不同的，同时，它们在晶体中的镶嵌取向也可能是不同的，结果是，它们与晶体主体结构区域之间界面在晶体(0001)面上投影的结晶学形态和尺度将出现差异。但是，大量实验表明，在晶体(0001)面上，镶嵌体与晶体主体结构区域之间界面的投影大多是六边形，彼此间也以对边平行的取向规则排列，这是由 4H-SiC 和 6H-SiC 多型的对称性决定的。此外，一些镶嵌体之间将发生相互作用(这是由 PVT 法碳化硅晶体生长过程决定的)，导致界面的投影出现交替或开口的现象。

镶嵌结构缺陷的第二个特征决定了它与碳化硅晶体中包裹体缺陷[xxiv ~ xxvi]的区别。在 3.10 节中，我们曾给出了在一块 4H-SiC 晶片中碳粒子包裹体的光学显微透射像。图 4-32(a)是一块 6H-SiC 晶片的照片，晶面与晶体(0001)面平行，所用籽晶直径为 75mm，晶片实现了扩径生长，

但晶片中与籽晶不直接对应的边缘区域是由大量的小晶粒构成的，或者说，这个区域只是一个陶瓷体。在晶片与籽晶对应的区域(图中呈现绿色)，存在着大量黑色小点，它们是碳粒子包裹体。图4-32(b)是该块晶片局部区域的光学显微反射像，可清晰地看到碳粒子包裹体的分布与形态。将图 4-32(b)和图 4-29 或图 4-30 进行比较可以知道，碳粒子包裹体在晶面上的分布是随机的，排列是无规则的，尺度一般不大于 10μm，明显小于镶嵌体的尺度。在较强的可见光照射下，晶体中碳粒子包裹体以一个个黑色小点的形态分布在晶体之中，用肉眼就可判别。

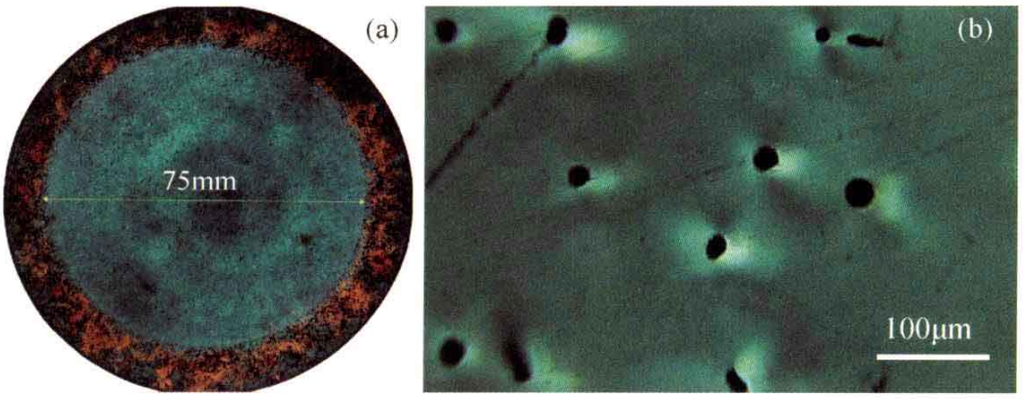


图 4-32　(a)一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的照片，所用籽晶的直径为 75mm，晶片实现了扩径生长，但晶片中与籽晶不直接对应的边缘区域是由大量的晶粒构成的；在晶片与籽晶对应的区域中，存在着大量黑色小点，它们是碳粒子包裹体；(b)该块晶片局部区域的光学显微反射像，可清晰地看到碳粒子包裹体的分布与形态

D. D. Avrov 等在石墨加热改进 Lely 法生长的 6H-SiC 晶体中观察到碳粒子包裹体，发现它们的尺度范围为数微米到数十微米，在空间分布上表现出无规则的特征。他们认为这些碳粒子主要来自生长系统中与气相直接接触的石墨部件[xxvii]。我们在实践中，当生长温度相对较高，或者使用质量较差的石墨部件(包括石墨坩埚、石墨隔热材料)时，在碳化硅晶体中，更容易形成碳粒子包裹体。经电子探针分析(electronic probe analysis，EPA)技术检测[xxviii]，在碳粒子包裹体中，碳元素的摩尔分数为 70%，同时还有其他杂质离子，包括铁离子(Fe^{2+})，钙离子(Ca^{2+})，铬离子(Cr^{2+})，氧离子(O^{2-})等。我们对图 4-33 中所示的 6H-SiC 晶面上的碳粒子包裹体进行了电子探针检测，碳粒子包裹体中化学组成(摩尔分数)是：硅(Si)元素含量为 18.47%，碳(C)元素含量为 74.22%，氧(O)元素含量为 7.31%。



图 4-33　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的扫描电子显微照片，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。图中左区域有一个气态包裹体因其封闭性被破坏而在晶面上留下的空穴，左下区域有三个碳粒子包裹体

在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，还会出现气态包裹体，即气态物质被包裹在晶体之中。气态包裹体在三维空间中也是封闭的，尺度在数微米至数十微米之间，在晶体中没有贯穿性。如果在晶片加工过程中，某个气态包裹体的封闭性被破坏，也会在晶面上留下一个空穴，但空穴不会具有结晶学形态。在图 4-33 中左上区域，就有一个气态包裹体在晶面上留下的空穴。电子探针检测结果表明，空穴区域的化学组成(摩尔分数)是：硅(Si)元素含量为 18.93%，碳(C)元素含量为 26.36%，氧(O)元素含量为 43.48%，铁(Fe)元素含量为 11.23%。

镶嵌结构缺陷的第三个特征是镶嵌体的化学组成与碳化硅晶体的化学计量比是一致的，但它与晶体主体结构区域之间界面的化学组成，则完全偏离碳化硅晶体的化学计量比，碳元素显著高于硅元素含量，并富集着较多的杂质粒子。图 4-34 是一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中镶嵌结构缺陷的扫描电子显微照片，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。从图 4-34 可以看到，镶嵌体与晶体主体结构区域之间界面在(0001)面上的投影是正六边形，对角线尺度略大于 200μm。我们采用电子探针技术对镶嵌体、晶体主体结构区域及两者相交区域的化学组成进行了检测，图中标注为 a ~ g 的点分别是电子探针检测点的位置，表 4-1 给出了

相应的检测结果。在邻近镶嵌体中心的 a 点，碳(C)元素含量为 51.53%，硅(Si)元素含量为 48.47%，略偏离碳化硅晶体的化学计量比；在镶嵌体中临近与晶体主体结构区域之间界线的 b 点，硅(Si)元素含量为 52.11%，碳(C)元素含量为 47.89%，明显偏离碳化硅晶体的化学计量比；在位于晶体主体结构区域中的 c 点，碳元素含量为 50.62%，硅元素含量为 49.38%，与碳化硅晶体的化学计量比十分接近。在镶嵌体中临近与晶体主体结构区域之间界线的 d 点，硅(Si)元素含量为 42.02%，碳(C)元素含量为 46.70%，还含有氧(O)元素(10.22%)和铁(Fe)元素(1.06%)，明显偏离碳化硅晶体的化学计量比。以镶嵌体与晶体主体结构区域之间界线处为一维线性坐标轴的原点 O，设从 O 点向晶体主体结构区域的方向为坐标轴的正方向，即晶体主体结构区域中任一点到 O 点的距离值均为正值；从 O 点向镶嵌体的方向为负方向，即镶嵌体中任一点到 O 点的距离值为负值。随着检测点向 O 点的靠近，碳(C)元素和硅(Si)元素含量偏离碳化硅晶体化学计量比的程度越来越大(图 4-35)，在离 O 点约±20μm的区间内，碳(C)元素含量达到 80% 左右，硅(Si)元素含量则减少至 10% 以下，而且出现了氧(O)、钙(Ca)等杂质元素，其中氧(O)元素含量接近 10%，其他杂质元素的含量不足 1%。例如，在 e 点，氧(O)元素含量为 9.83%，钙(Ca)元素含量为 0.23%；在 f 点，氧(O)元素含量为 9.79%，钙(Ca)元素含量为 0.10%；在 g 点，氧(O)元素含量为 10.09%，钙(Ca)元素含量为 0.12%(以上均为摩尔分数)。另外，我们对其他碳化硅晶片中的镶嵌结构缺陷也进行了电子探针检测，得到了相同的结果。这表明，在晶面上镶嵌体与晶体主体结构区域相界区域不再具有与碳化硅晶体一致的化学组成，而且聚集着一定量的杂质元素。

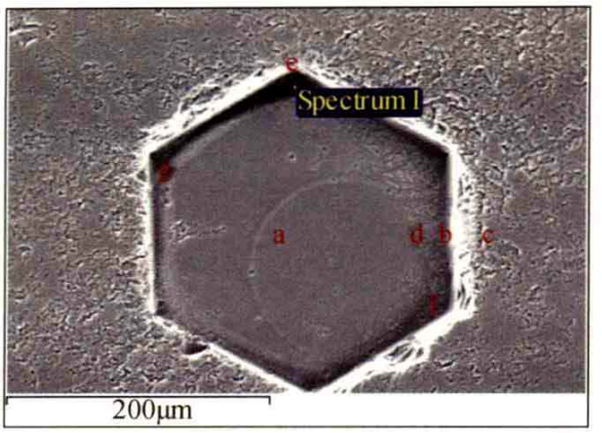


图 4-34　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中镶嵌结构缺陷的扫描电子显微照片，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行，采用电子探针对镶嵌体、晶体主体和两者间界面的化学组成进行了检测，图中标注为 a ~ g 的点分别为电子探针检测点的位置

表 4-1　图 4-34 所示 6H-SiC 晶面上标注为 a ~ g 点化学组成的电子探针检测结果

测量点	摩尔分数/%				
	C	O	Si	Fe	Ca
a	51.53	–	48.47	–	–
b	47.89	–	52.11	–	–
c	50.62	–	49.38	–	–
d	46.70	10.22	42.02	1.06	–
e	82.92	9.83	7.02	–	0.23
f	76.80	9.79	13.25	–	0.10
g	80.21	10.09	9.58	–	0.12

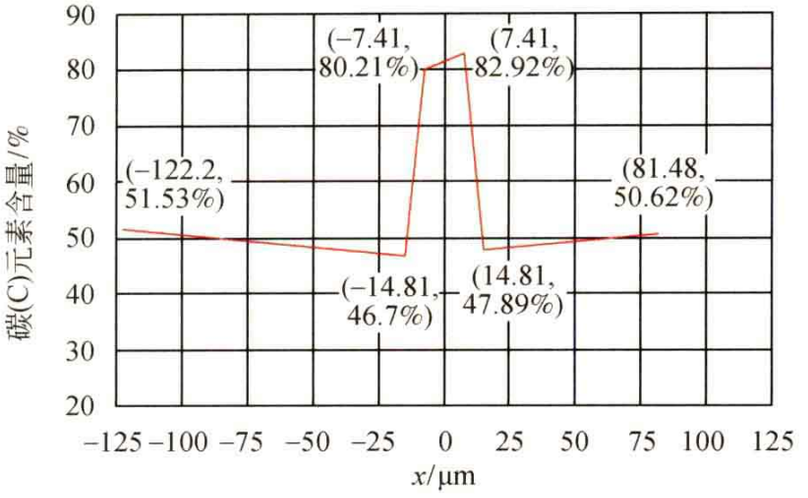


图 4-35　在晶体(0001)面上，以镶嵌体与晶体主体结构区域相界处为一维线性坐标轴的原点 *O*，设从 *O* 点向晶体主体结构区域的方向为坐标轴正方向，向镶嵌体的方向为坐标轴的负方向，根据表 4-1 电子探针检测结果绘制的图 4-34 所示 6H-SiC 晶面上标注为 a ~g 点碳元素含量与距离之间的关系曲线

镶嵌结构缺陷的第四个特征是镶嵌体是：一个完整的结晶体，具有与晶体主体结构区域相同的结构。为了准确地了解镶嵌体的结构，我们在一些含有镶嵌结构缺陷的 6H-SiC 晶片中切取了样品，样品面与晶体(0001)面平行，对样品进行了熔融氢氧化钾腐蚀实验，腐蚀温度为 550℃，腐蚀时间为 10min[xxix,xxx]。图 4-36 是腐蚀后样品面的光学显微透射照片。可以看到，腐蚀后，镶嵌体与晶体主体结构区域之间的相界区域被部分或完全去除[图 4-36 中的深衬度区域]。在图 4-36(a)中，镶嵌体与晶体主体结构区域具有相同的腐蚀形貌；在图 4-36(b)~(d)中，镶嵌体显露为一个完整的六方柱，对腐蚀后的样片进行高温快速退火处理，一些六方柱状镶嵌体完整脱落，在样品面上留下相应的空穴。

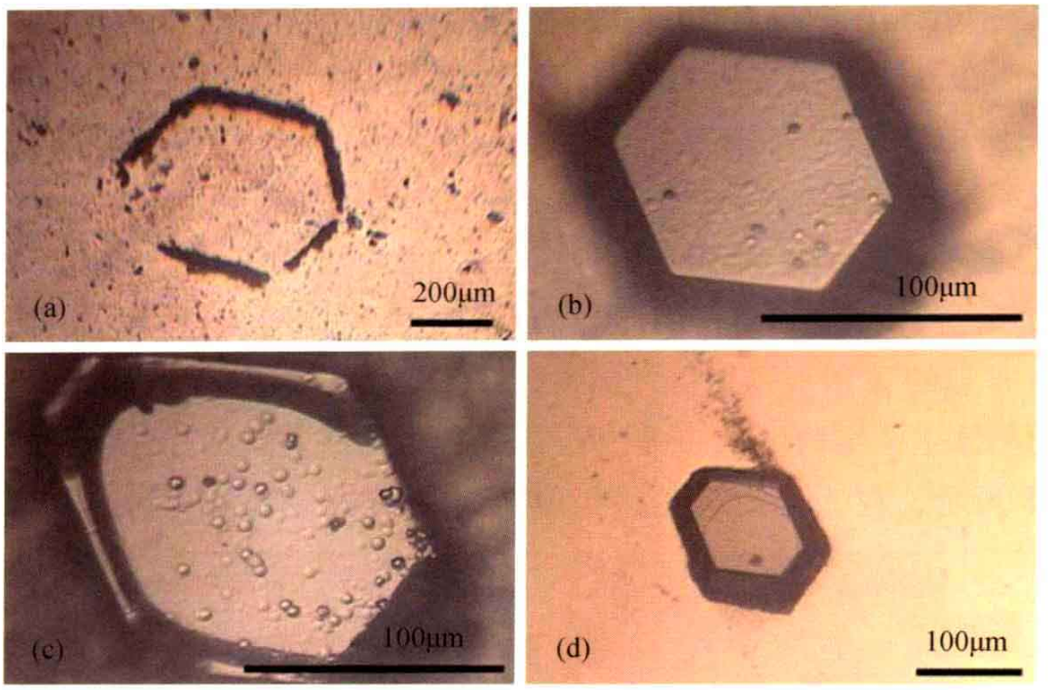


图 4-36　一块含有镶嵌结构缺陷的 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片经熔融氢氧化钾腐蚀后的光学显微透射像，腐蚀温度为 550℃，腐蚀时间为 10min。(a)镶嵌体与晶体主体结构区域之间的相界区域被部分去除，但两者的腐蚀形貌是一致的；(b)、(c)、(d)镶嵌体与晶体主体结构区域之间的相界区域被完全去除，镶嵌体显露为完整的六方柱

图 4-37 给出了一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中一个镶嵌结构缺陷区域的室温拉曼光谱。其中，曲线(a)是镶嵌体的拉曼谱线，曲线(b)是晶体主体结构区域的拉曼谱线，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。可以看到，曲线(a)和曲线(b)都出现了三个强度相对较高的拉曼峰，它们的拉曼位移分别是 766cm^{-1}、788cm^{-1} 和 966cm^{-1}。从表 1-7 列出的 6H-SiC 多型各支声学模的位置与数目可知，位于 766cm^{-1} 的谱线对应于 6H-SiC 多型一支 $x=1$ 的平面光学模 E_2，位于 788cm^{-1} 的谱线对应于 6H-SiC 多型一支 $x=0.33$ 的平面光学模 E_2。这表明镶嵌体

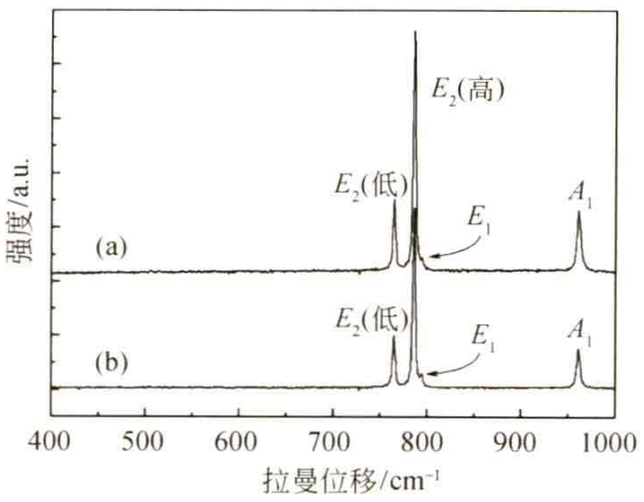


图 4-37　在一块含有镶嵌结构缺陷的 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中，镶嵌体(a)和晶体主体(b)的室温拉曼光谱，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行

与晶体主体结构区域都具有6H-SiC多型结构。

我们在另一块PVT法生长的6H-SiC晶片中，选择了一个在(0001)面上具有正六边形形态的镶嵌结构缺陷，对镶嵌体中心点A和晶体主体结构区域中紧邻镶嵌体的B～E四个点进行了X射线衍射摇摆曲线检测。晶片直径也为50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。图4-38给出了相应的检测结果，其中，图4-38(a)是检测点的示意图，图4-38(b)是位于镶嵌体中心A点的X射线衍射摇摆曲线，图4-38(c)～(f)分别是位于紧邻镶嵌体的晶体主体结构区域中B、C、D、E点的X射线衍射摇摆曲线。如图4-38所示，在A点的X射线衍射摇摆曲线中，有一个对称的单峰，半

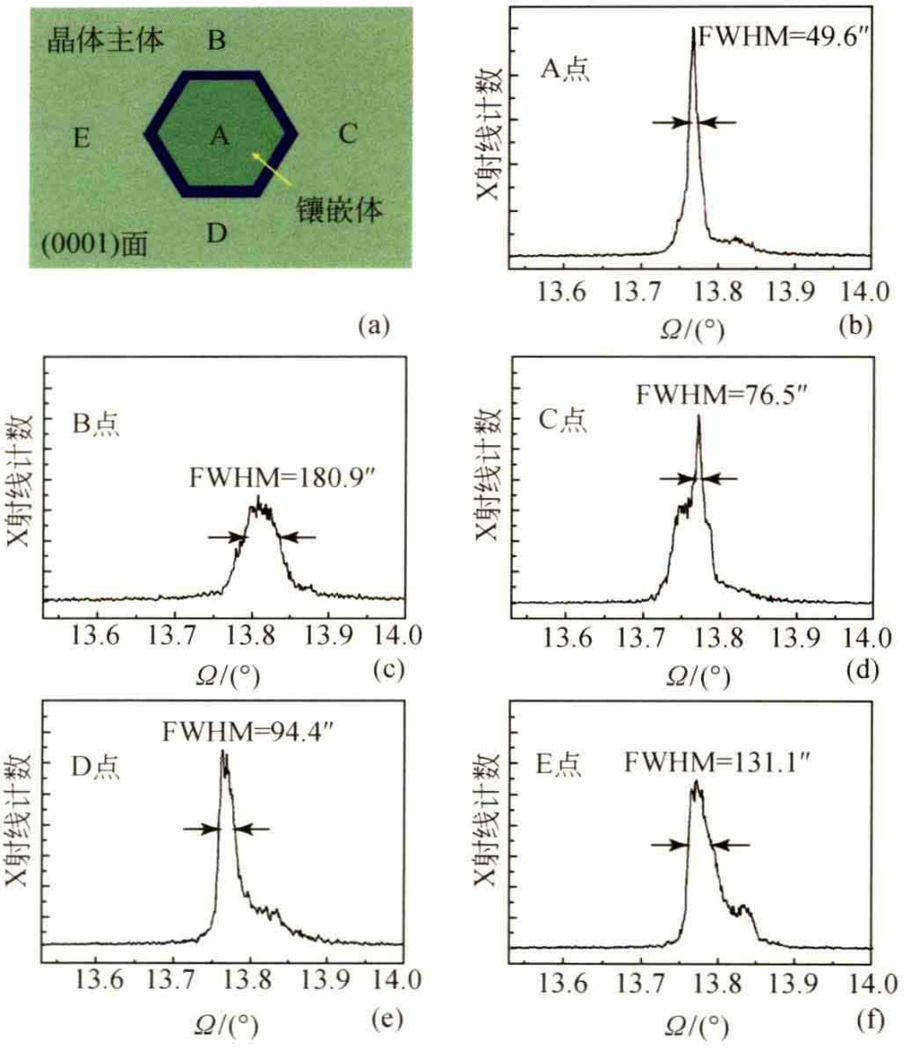


图4-38　一块含有镶嵌结构缺陷的6H-SiC晶片不同区域的X射线衍射谱线和摇摆曲线的半高宽值，晶片直径为50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。(a)为检测点位置示意图，(b)～(f)为图(a)中标注为A、B、C、D、E点的X射线衍射谱线和摇摆曲线半高宽值，表明镶嵌体是一个具有6H-SiC多型结构的结晶体

高宽值(FWHM)为49.6″，表明镶嵌体结晶良好，具有6H-SiC多型结构；在B点的X射线衍射摇摆曲线中，也出现了一个对称的单峰，但半高宽值达到了180.9″，远高于A点的半高宽值；在C、D和E点的X射线衍射摇摆曲线中，均出现了带“卫星”峰的不具有高斯对称的衍射峰，半高宽值分别达到76.5″、94.4″和131.1″，均高于A点的半高宽值，这表明紧邻镶嵌体的晶体主体结构区域虽然也具有6H-SiC多型结构，但结晶质量已明显下降。在图4-38(d)~(f)中出现了带“卫星”峰的衍射峰，说明当X射线束照射这些微区域时，由于在这些微区域中有两个不同的晶面，它们对入射的X射线产生了选择性反射，当入射角符合布拉格方程时，就会产生部分叠加的两个衍射峰。对碳化硅晶片进行X射线衍射摇摆曲线检测时，如果被X射线束照射的微区产生了由一个主峰和一个“卫星峰”构成的衍射峰，这个微区域就可能紧邻着一个镶嵌结构缺陷。

镶嵌结构缺陷的第二个特征和第四个特征决定了它与多型共生缺陷的区别。镶嵌结构缺陷是由两部分构成的：一是镶嵌体；二是镶嵌体与晶体主体结构区域之间的界面。多型共生缺陷也是由两部分构成的：一是结晶体；二是结晶体与晶体主体结构之间的界面。但是，对于镶嵌结构缺陷来说，镶嵌体的结构和晶体主体结构区域的结构是相同的，两者之间的界面有确定的结晶学形态；对于多型共生缺陷来说，结晶体的结构与晶体主体结构区域的结构是不同的，两者之间的界面也没有确定的结晶学形态。此外，与镶嵌结构缺陷相比，多型共生缺陷的空间尺度要大得多。

镶嵌结构缺陷的形成。生长界面上不同区域以独立的岛状生长机制生长是形成镶嵌结构缺陷的根本原因。在生长系统中，气相与结晶相(晶体)之间的生长界面不可能时时与处处都具有水平原子层的平坦性，在某一时刻，由于温度场及气流场的波动，结晶态气相组分$Si_mC_n^*$的大小与构型随之发生变化，导致生长界面某些区域与籽晶生长面的距离小于另外一些区域与籽晶面的距离，形成了一些水平原子层面的凹陷。这些凹陷既可成为杂质粒子的聚集点，也可成为新的岛状生长的成核点。考虑凹陷的情况，从热力学的角度看，如果生长界面与气相的界面能γ_{cf}大于生长界面与晶核的界面能γ_{sc}，那么，生长界面与晶核的界面面积A_{sc}越大，晶核的形成能越小。生长界面上的凹陷能够有效地增加A_{sc}，从而有效地降低晶核的形成能，甚至使晶核在凹陷中在过热或不饱和条件下

稳定存在。考虑一个简单的状态，如果生长界面上出现的凹陷是一个圆柱形空腔，那么新晶核的形成引起的吉布斯自由能变化 $\Delta G(r)$ 由下式表示：

$$\Delta G(r)=\frac{\pi r^2 h}{\Omega_s}\Delta g+2\pi r\gamma_{sf}\left[\frac{r(1-\sqrt{1-\cos^2\theta})}{\cos^2\theta}-\cos\theta\left(h+\frac{r}{2}\right)\right] \tag{4-1}$$

式中，Ω_s 为晶核中单个粒子的体积，并假设晶体中硅原子和碳原子的体积是相同的；Δg 为气相中的单个粒子转变为晶核中的单个粒子所引起的吉布斯自由能变化值；h 为圆柱形空腔的高度；r 为圆柱形空腔的半径。若气相过饱和，即 $\Delta g<0$，则随着 h 的增大，ΔG 总是减小的，使得晶核将自发增长；如果气相不饱和，即 $\Delta g>0$，当 r 满足

$$r<\frac{2\gamma_{sf}\Omega_s\cos\theta}{\Delta g} \tag{4-2}$$

晶核也可稳定存在。如果成核点是生长界面上的凹角，考虑一个球冠形晶核在生长界面上的凹角处形成，用 ζ 表示凹角的角度，当 $\zeta=90°$ 时，球冠形晶核半径 r^* 可表示为

$$r^*=\frac{2\Omega_s\gamma_{sf}}{\Delta g} \tag{4-3}$$

球冠形晶核的形成能 ΔG^* 为

$$\Delta G^*=\frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2}f_2(\cos\theta) \tag{4-4}$$

凹角处的成核率 $I_{凹}$ 与在平坦生长界面上的成核率 $I_{平}$ 的比值 $I_{凹}/I_{平}$ 为

$$\ln\left(\frac{I_{凹}}{I_{平}}\right)=\frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2}\left[f_1(\cos\theta)-f_2(\cos\theta)\right] \tag{4-5}$$

从式(4-5)可知，不管 ζ 的大小如何，在凹角处的成核率 $I_{凹}$ 总大于平坦生长界面上的成核率 $I_{平}$。由此可知，生长界面上出现的凹陷较其他区域更容易成为新的岛状生长的成核点。在生长界面上发生的这类成核，属于T. S. Sudarhan 等归纳的在碳化硅晶体生长过程中发生的“意外”成核，也与E. K. Sanchez等提出的在生长界面上通过二维成核机制形成的岛状结构(2D-island)是一致的[xxxi]。随着生长界面向生长原理区的推移，这些“意外”出现的晶核将独立地吸附结晶态气相组分 $Si_mC_n^*$，以独立的螺旋位错机制逐渐长大，同时，部分相邻的晶粒也会聚合起来，形成结晶完好的

镶嵌体，直至它们完全被晶体主体包覆。随着镶嵌体的形成，凹陷处的杂质粒子将迁移至镶嵌体与晶体主体的界面处，因镶嵌体的形成而产生的应力也通过杂质粒子迁移而得到缓解，结果是镶嵌体与晶体主体结构区域具有更高的杂质浓度。

从结晶学角度看，这些“意外”出现的晶核生长成为结晶完好的镶嵌体，必须满足特定碳化硅晶体多型结构对称性的要求，如果镶嵌体是4H-SiC或6H-SiC晶粒，它们必然会具有一个六方柱单形和一个六方双锥单形聚合而成的结晶学形态。因此，在镶嵌结构缺陷中，理想的镶嵌体是一个被晶体主体完全包覆的具有完整结晶学形态的碳化硅晶粒。我们采用与生长碳化硅晶体相同的PVT法设备，以物质的量比为1:1的高纯硅粉和碳粉为起始物，进行了碳化硅晶粒制备实验，制备温度为1400℃。图4-39给出了制得的6H-SiC晶粒的扫描电子显微照片。可以看到，晶粒粒度范围为百余纳米至数十微米之间，这与图4-29和图4-30所示的镶嵌体的尺度相当；粒度相对较大的晶粒具有更完整的结晶学形态，其中一些晶粒表面附集着许多粒度在百余纳米的小粒子，有些晶粒的某一晶面上连生出一个也具有相同结晶学形态的小晶粒。图中所示晶粒的结晶学形态有三种：(1)由一个六方柱单形、一个六方双锥单形和一个平面单形聚合成的结晶学形态，图4-39所示的晶粒就具有这样的结晶学形态。显露的晶面有底面[即{0001}面族]、柱面[即{1-100}面族和{11-20}面族]和锥面[即{1-10l}面族和{11-2l}面族，其中$l\geqslant 2$]；晶粒(1-100)面和(11-20)面显露的面积并不相等。目前，我们还不能用某种技术(方法)去准确地判别显露面积大的晶面是(1-100)面还是(11-20)面。这些晶粒的底面也不再是一正六边形，而是有一组对边相对较长，有一组对边相对较短，还有一组边处于两者之间。(2)图4-39(a)所示晶粒缺失一部分而形成的结晶学形态，图4-39(b)中标注为B的晶粒就具有这样的结晶学形态。(3)图4-39(b)中标注为C的双晶[xxxii]晶粒。在这些晶粒中，表示两个单体之间对称取向的几何要素是一个平面，这个平面与晶粒的(0001)面相平行。上述结果再次证明，生长4H-SiC或6H-SiC晶体时，在晶体中形成的镶嵌结构缺陷中，完整的镶嵌体结晶学形态是一个六方柱和一个六方双锥的聚形，但镶嵌体的大小与结晶学形态不可能是完全相同的。

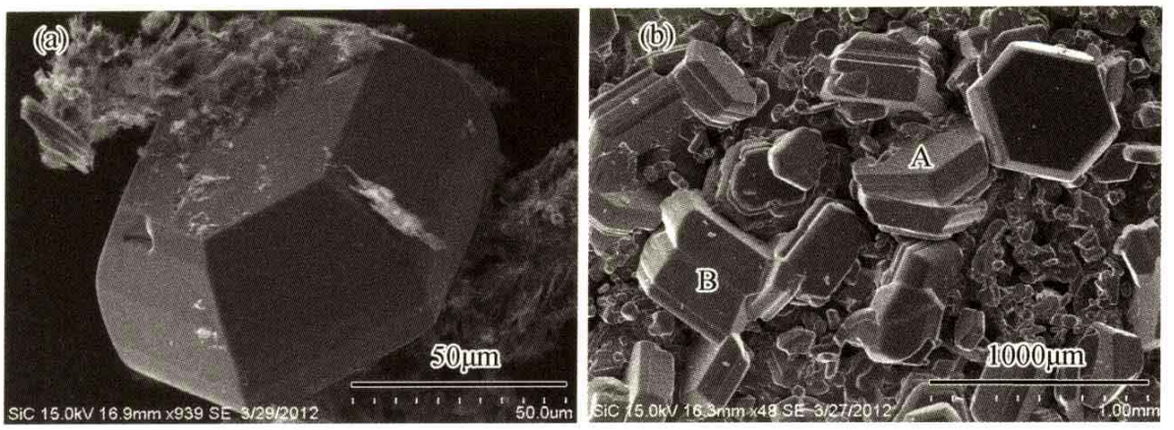


图 4-39　在与生长碳化硅晶体相同的 PVT 法设备中，以高纯硅粉和碳粉为起始物制备的 6H- SiC 晶粒的扫描电子显微照片，制备温度为 1400℃。图(a)中的晶粒具有一个六方柱单形、一个六方双锥单形和一个平面单形聚合而成的结晶学形态；图(b)中标注为 A 的晶粒具有图(a)所示晶粒缺失一部分而成的结晶学形态；标注为 B 的晶粒是双晶

4.6　堆垛层错

堆垛层错的含义。在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，多型共生缺陷或镶嵌结构缺陷将伴生堆垛层错(stacking fault，SF)。如 1.2 节所述，在具有层状结构的晶体中，原子层沿晶体某一特定方向作周期性堆接，形成了一定的堆接次序，如果在晶体中的某一区域，堆接次序偏离了理想晶体的堆接次序，这个区域就产生了堆垛层错。在一些晶体中，堆接次序仅在一个晶胞内的原子层内发生错排，经历了这些原子层后，它又恢复到理想晶体的堆接次序；在另一些晶体中，堆接次序发生错排后，原子层将按照新的堆接次序一直堆接下去；当在整个晶面上形成堆垛层错时，一般不引起晶格畸变，只是使晶体的周期性与对称性发生变化。

对于碳化硅晶体来说，堆垛层错指在晶体 z 轴方向上，硅氧双原子层之间的堆接次序发生了错排。碳化硅晶体结构和 PVT 法生长技术的特点，决定了它容易生成堆垛层错。堆垛层错是碳化硅晶体在生长过程中对外场变化的一个响应，或者是释放晶体中形成其他类型结晶缺陷而在其相邻区域产生的应变能的一个途径。从某种意义上说，碳化硅晶体的多型变体是其多型个体形成堆垛层错的结果。

堆垛层错的符号体系。碳化硅晶体每一种多型都有多个不同类型的堆垛层错，它们需要有一个方便的符号体系来表示[xxxiii]。在1.2节中，我们用A、B、C字母分别表示三种不等价的硅碳双原子层，用这三个字母的组合表示不同的碳化硅晶体多型沿晶体 z 轴方向的堆接次序。这是目前通行的表示碳化硅晶体多型堆接次序的ABC符号体系。

在碳化硅晶堆垛层错的研究中，除了使用ABC符号体系之外，还常使用Hägg符号体系和Zhdanov符号体系。在Hägg符号体系中，堆接次序AB、BC和CA都用“+”表示，反转的堆接次序BA、CB、AC都用“-”表示，这样，3C-SiC多型堆接次序可表示为(+++)的循环；2H-SiC多型的堆接次序表示为(+-)的循环；4H-SiC多型的堆接次序表示为(++--)的循环；6H-SiC多型的堆接次序表示为(+++---)的循环；15R-SiC晶胞的堆接次序表示为(+++--)(+++--)(+++--)=$(+++--)_3$的循环。

Zhdanov符号体系是在Hägg符号体系的基础上形成的，它由一系列整数构成，其中第一个数字表示连续的Hägg符号体系中定义的“+”号数目，第二个数字表示连续的Hägg符号体系中定义的“-”号数目，第三个数字再表示连续的“+”号数目，以此类推。这样，3C-SiC多型的堆接次序可表示为$(3)_n$；2H-SiC多型的堆接次序可表示为$(11)_n$；4H-SiC多型的堆接次序可表示为$(22)_n$；6H-SiC多型的堆接次序可表示为$(33)_n$；15R-SiC多型的堆接次序可表示为$[(32)_3]_n$。以“-”起头的堆接次序用相对应的以“+”起头的堆接次序加上*号来表示。例如，用Hägg符号体系中表示为(---+++)的堆接次序，用Zhdanov符号体系中可表示为$(33)^*$。加*号的堆接次序表示不加*号的堆接次序绕晶体 z 轴旋转180°后的状况，即从另一边去观察晶体的堆接次序。

此外，在一些研究文章中，也有用Aα、Bβ、Cγ来表示碳化硅晶体中三种不等价的硅碳双原子层，其中大写的英文字母表示处于非等价格位的硅原子，希腊字母表示处于非等价格位的碳原子。这样，3C-SiC多型的理想堆接次序可表示为…AαBβCγ-AαBβCγ…。在本节中，为了与所引用研究文章中的表述方式一致，我们在讨论碳化硅晶体的堆垛层错时，交替使用了上述四种符号体系。

3C-SiC多型的堆垛层错。早在1972年，R. Stevens就发表了关于Lely法制备的碳化硅晶片中堆垛层错的研究文章[xxxiv]。他指出，在具有面心立方结构的晶体中，{111}面族的堆接次序可表示为ABCABC…。在具

有立方闪锌矿和金刚石结构的晶体中，沿[111]方向，有成对出现的类金刚石和非立方闪锌矿的格位，它们与面心立方结构中的单个格位一致。将3C-SiC多型的理想堆接次序表示为…AαBβCγ-AαBβCγ…，其中，Aα表示沿晶体z轴方向的第一个硅碳双原子层，Bβ表示第二个硅碳双原子层，Cγ表示第三个硅碳双原子层。如果在上述堆接次序中，移动或插入一个硅碳双原子层，晶体就形成了堆垛层错。例如，在表示为AαBβCγ-BβCγAα的堆接次序中，有一个Aα硅碳双原子层的位置发生了移动，即在第二个堆接周期中，第一个硅碳双原子层Aα与第三个硅碳双原子Cγ的位置发生了对换。这类堆垛层错被称为3C-SiC多型的本征型或移动型堆垛层错(图4-40)。又如，与理想堆接程序…AαBβCγ-AαBβCγ…相比较，在表示为AαBβCγ-Bβ-AαBβCγ的堆接次序中，插入了一个Bβ双原子层(图4-41)。这类堆垛层错被称为非本征型或插入型堆垛层错。

3C-SiC晶体中形成本征型或非本征型堆垛位错后，晶格发生畸变，由此产生的应力可通过处于没有发生应变的格位上原子的适度移动而缓解，或者说，为降低晶格的应力，堆接次序还将发生重排。对于表示为AαBβCγ-BβCγAα的本征型堆垛层错，第三层硅碳双原子层中的γ格位碳原子可移至α格位，重排成AαBβCα-BβCγAα的堆接次序，或者第四层硅碳双原子层中的B格位硅原子可移动至A格位，重排成AαBβCγ-AβCγAα的堆接次序。对于表示为AαBβCγ-Bβ-AαBβCγ的非本征型堆垛位错，第三层硅碳双原子层中的γ格位碳原子可移动至α格位，重排成AαBβCα-Bβ-AαBβCγ的堆接次序；或者第五层硅碳双原子层中的A格位硅原子可移动到C格位，重排成AαBβCγ-Bβ-CαBβCγ的堆接次序；或者第四层硅碳双原子层中的B格位硅原子移动至A格位，重排成AαBβCγ-Aβ-AαBβCγ的堆接次序；或者第五层硅碳双原子层中的A格位硅原子移动至C格位，重排成AαBβCγ-Bβ-CαBβCγ的堆接次序。处于不同硅碳双原子层的硅原子和碳原子的移动也可同时发生。例如，当第三层硅碳双原子层中的γ格位碳原子移动至α格位、第五层硅碳双原子层中的A格位硅原子移动至C格位时，就构成了AαBβCα-Bβ-CαBβCγ的堆接次序；当第四层硅碳双原子层中的B格位硅原子移动至A格位、第五层硅碳双原子层中的A格位硅原子移动至C格位时，就构成了AαBβCγ-Aβ-CαBβCγ的堆接次序。

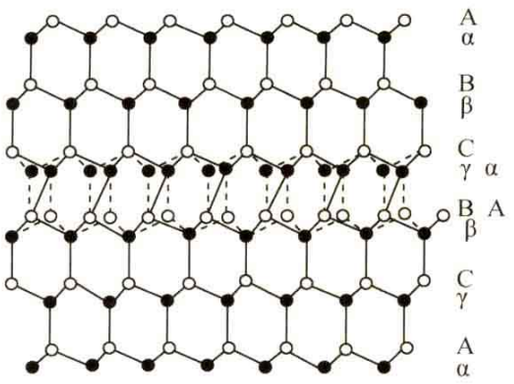


图 4-40　3C-SiC 多型在{111}面族形成一个本征堆垛层错后{110}面族结构的投影。其中 Aα 表示沿自上而下方向的第一个硅碳双原子层，Bβ 表示第二个硅碳双原子层，Cγ 表示第三个硅碳双原子层。形成本征型堆垛层错后，因晶格畸变产生的应力可通过相应格位上的原子的适度移动而缓解。当第三层硅碳双原子层中的 γ 格位碳原子移动至 α 格位时，就构成 AαBβCα-BβCγAα 的堆接次序；当第四层硅碳双原子层中的 B 格位硅原子移动至 A 格位时，就构成 AαBβCγ-AβCγAα 的堆接次序

引自：Journal of Materials Science，1972，7：517

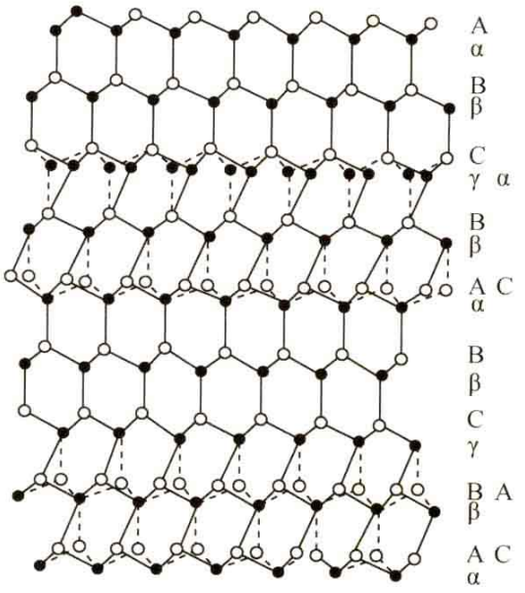


图 4-41　3C-SiC 多型形成一个非本征型堆垛层错后{110}面族结构的投影。Aα 表示沿自上而下方向的第一个硅碳双原子层，Bβ 表示第二个硅碳双原子层，Cγ 表示第三个硅碳双原子层。形成非本征型堆垛层错后，因晶格畸变而产生的应力可通过相应格位上原子的适度移动而缓解。当第三层硅碳双原子层中的 γ 格位碳原子移动至 α 格位、第五层硅碳双原子层中的 A 格位硅原子移动至 C 格位时，就构成了 AαBβCα-Bβ-CαBβCγ 的堆接次序；当第四层硅碳双原子层中的 B 格位硅原子移动至 A 格位、第五层硅碳双原子层中的 A 格位硅原子移动至 C 格位时，就构成了 AαBβCγ-Bβ-CαBβCγ 的堆接次序

引自：Journal of Materials Science，1972，7：517

4H-SiC 多型的堆垛层错。规定在4H-SiC多型的每一个硅碳双原子层中，碳原子都位于硅原子上方，与硅原子相键连的碳原子的位矢与晶体 z 轴正方向相平行。4H-SiC多型的理想堆接次序在Zhdanov符号体系中可表示为$(22)_n$（图4-42的第一列）。讨论4H-SiC多型沿晶体 z 轴方向插入两个及以上滑移层的情况。当在晶胞中间位置插入一个滑移层时，就构成了[1SF(31)]（图4-42的第二列），式中，1SF表示一个堆垛层错；如果沿 z 轴正方向在此滑移面的近邻面再插入一个滑移层，并与一个(22)晶胞相接，就构成了[2SF(62)]（图4-42的第三列）；如果一个[2SF(62)]沿晶体 z 轴正方向与一个[1SF(31)]连接，就构成了[3SF(71)]（图4-42的第四列）；如果沿晶体 z 轴正方向在[3SF(71)]上部滑移面的近邻面再插入一个滑移层，并与一个(22)晶胞相接，就构成了[4SF(10，2)]（图4-42的第五列）。

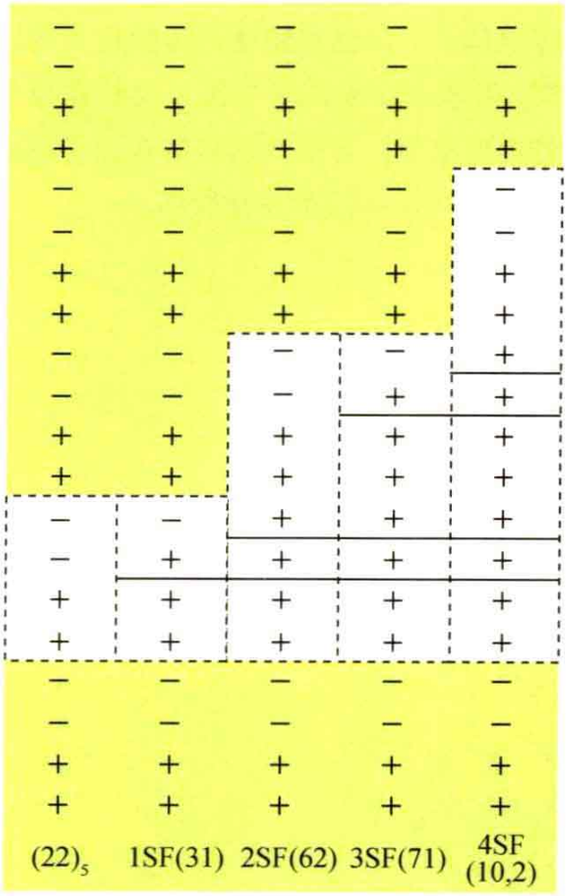


图4-42　从[11–20]晶面方向观察到的4H-SiC多型沿晶体 z 轴方向的理想堆接次序和分别插入1~4个滑移层后的堆接次序。所示堆垛次序涉及五个晶胞，图中虚线框表示晶胞或超晶胞，框内的实线表示滑移面的位置

引自：Silicon Carbide：Recent Major Advances. Berlin，Heidelberg：Springer-Verlag，2004：94

在堆垛层错[2SF(62)]、[3SF(71)]和[4SF(10，2)]中，有六个及以上硅碳双原子层以3C-SiC多型的堆接次序连接，使得这部分区域具有立方结构，如同在六方结构的4H-SiC多型中镶嵌了一个立方包裹体（cubic inclusion，CI），或者说，在4H-SiC多型中，可以形成[2SF(62)]、[3SF(71)]和[4SF(10，2)]这三种立方包裹体。从图4-42还可看到，当滑移层数目从奇数变为偶数时，按3C-SiC多型堆接次序连接的硅碳双原子层数目有一个较大的增加。

6H-SiC 多型的堆垛层错。与讨论4H-SiC多型的堆垛层错相同，规定在6H-SiC多型的每一个硅碳双原子层中，碳原子都位于硅原子上方，

与硅原子相键连的碳原子的位矢都与晶体 z 轴正方向平行。如图 4-43 中第一列所示，6H-SiC 多型的理想堆接次序只涉及三个晶胞，因此，它的理想堆接次序可表示为[(33)$_n$]，当晶体因某种原因在堆接次序中插入一个滑移层后，位于滑移面上部的第一个硅碳双原子层的堆垛符号随之发生变化，原为“+”的改变为“-”，原为“-”的改变为“+”，其他硅碳双原子层的堆垛符号不变。以“|”表示滑移面，在 6H-SiC 多型理想堆接次序中插入一个滑移层后，在 Hägg 符号体系中，这个变化可表示…(+++---)|(+++---)…，位于滑移面上部的第一个硅碳双原子层堆垛符号由“+”变为“-”，晶体的堆接次序改变为…(+++---)|(-++---)…，如果采用 Zhdanov 符号体系，形成堆垛层错的晶胞可表示为[(123)*]，晶体完整的堆接次序就可表示为…(33)(123)*(33)…(图4-43第二列)。改变晶胞的选择，即从(33)改变为(33)*(图 4-43 第二列虚线框)，上述的堆垛层错又可表示为…(33)*(42)*(33)*…，这意味着 6H-SiC 多型的理想堆接次序既可表示为(33)$_n$，也可表示为[(33)$_n^*$]。这样，…(33)(123)*(33)…和…(33)*(42)*(33)*…表示的是 6H-SiC 多型中相同的堆垛层错。

如果选择晶胞为(33)，除了上述滑移层之外，晶胞(33)还可能插入五种位置相异的滑移层(图 4-43 的第三列至第七列)，选择不同的晶胞，它们则可分别表示为[1SF(3111)*]，选择的晶胞为(33)*；[1SF(24)],选择的晶胞为(33)；[1SF(42)],选择的晶胞为(33)；[1SF(3111)]，选择的晶胞为(33)；[1SF(24)*]，选择晶胞为(33)*。

概括起来，当且仅当插入一个滑移层时，6H-SiC 多型可能形成六种堆垛层错。上述六种堆垛层错并非都是不等价的。以[1SF(42)*]为例，将晶体绕其 z 轴旋转 180°，各硅碳双原子层用 Hägg 符号体系表示的堆垛符号都发生改变，即“+”号变为“-”号，“-”号变为“+”号，将晶胞位置沿晶体 z 轴方向平移 $c/2$，堆接次序，就可表示为[1SF(42)]，这意味着[1SF(42)*]和[1SF(42)]是等价的(图 4-43 中的第二列和第五列)。作同样的操作，可以发现[1SF(3111)*]和[1SF(3111)]是等价的(图 4-43 中的第三列和第六列)；[1SF(24)*]和[1SF(24)]是等价的(图 4-42 中的第四列和第七列)。这样，6H-SiC 多型只有三种不等价的堆垛层错，它们分别是[1SF(42)]、[1SF(24)]和[1SF(3111)]。经相同的分析可知，3C-SiC 多型只有一种堆垛层错，它是[1SF(111)]；4H-SiC 多型有两种堆

垛层错，分别是[1SF(31)]和[1SF(13)]。

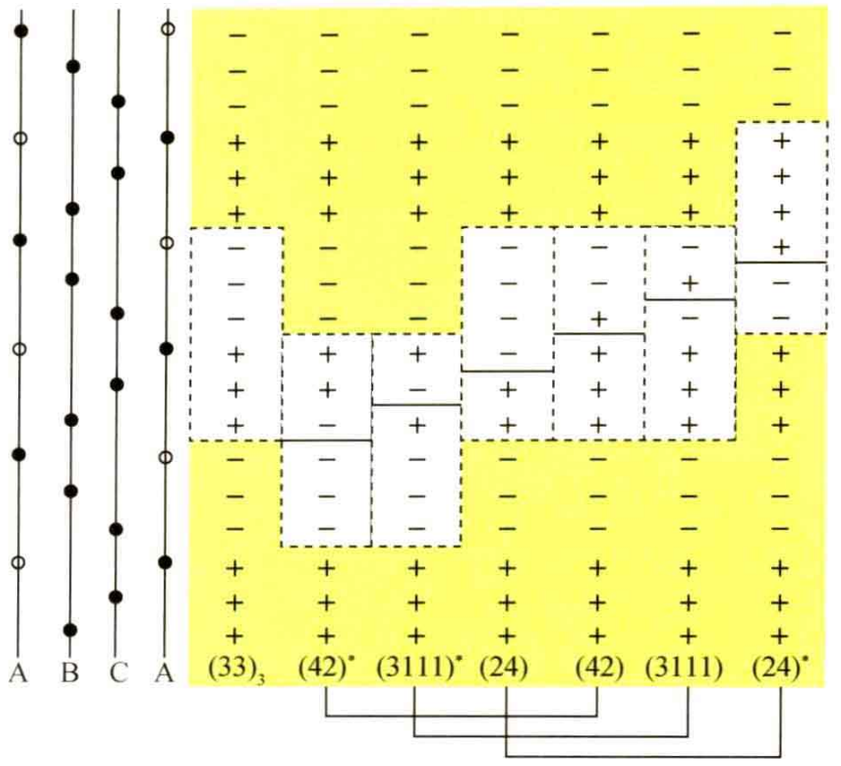


图 4-43　从晶体[11–20]面方向观察到的 6H-SiC 多型沿晶体 z 轴方向的理想堆接次序和六种堆垛层错，所示堆接次序涉及三个晶胞，图中虚线框表示所选择的晶胞，框内的实线表示滑移面的位置

引自：Silicon Carbide：Recent Major Advances. Berlin，Heidelberg：Springer-Verlag，2004：91

与 4H-SiC 多型相似，6H-SiC 多型也可形成四种堆垛层错（立方包裹体），它们分别是[1SF(42)]、[2SF(51)]、[3SF(93)]和[4SF(10，2)]，但无论是滑移面数目从奇数变为偶数，还是从偶数变为奇数，按 3C-SiC 多型堆接次序连接的硅碳双原子层都是增加三个。

15R-SiC 多型的堆垛层错。与讨论 6H-SiC 多型的堆垛层错相同，规定在 15R-SiC 多型的每一个硅碳双原子层中，碳原子都位于硅原子上方，与硅原子相键连的碳原子的位矢都与晶体 z 轴正方向平行。如图 4-44 中第一列所示，当选用 Zhdanov 符号体系时，15R-SiC 多型的理想堆接次序可表示为$[(32)_3]$，其中(32)是一个菱形次晶胞，每个 15R-SiC 多型晶胞由三个(32)次晶胞构成。15R-SiC 多型晶胞的理想堆接次序也表示为$[(23)_3^*]$，其中$(23)^*$也是一个菱形次晶胞，每个 15R-SiC 多型晶胞由三个$(23)^*$次晶胞构成。15R-SiC 多型可形成五种堆垛层错。第一种堆垛层错对应的晶胞可表示为(332232)（图 4-44 的第二列），如以$(32)^*$作为次

晶胞，此时，晶胞可表示为[(23)*(32)*(23)*]。第二种堆垛层错对应的晶胞可表示为(32111232)(图 4-44 的第三列)，如以(1112)作为次晶胞，晶胞可表示为[(32)(1112)(32)]。第三种堆垛层错对应的晶胞可表示为(322332)(图 4-44 的第四列)，如以(23)作为次晶胞，晶胞可表示为[(32)(23)(32)]。第四种堆垛层错对应的晶胞可表示为(324132)(图 4-44的第五列)，如以(41)作为次晶胞，晶胞可表示为[(32)(41)(32)]。第五种堆垛层错对应的晶胞可表示为(323142)(图 4-44 的第六列)，如以(14)*作为次晶胞，晶胞可表示为[(23)*(14)*(23)*]。

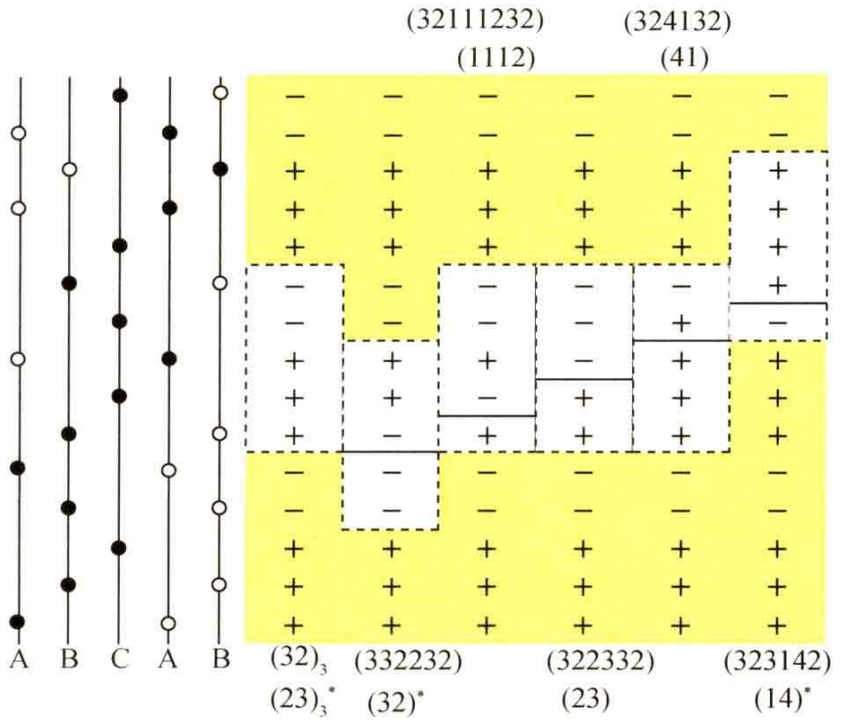


图 4-44　从[11–20]晶面方向观察到的 15R-SiC 多型沿晶体 z 轴方向的理想堆接次序和五种堆垛层错。图中虚线框表示所选择的次晶胞，框内的实线表示滑移面的位置

引自：Silicon Carbide：Recent Major Advances. Berlin，Heidelberg：Springer-Verlag Berlin Heidelberg，2004：93

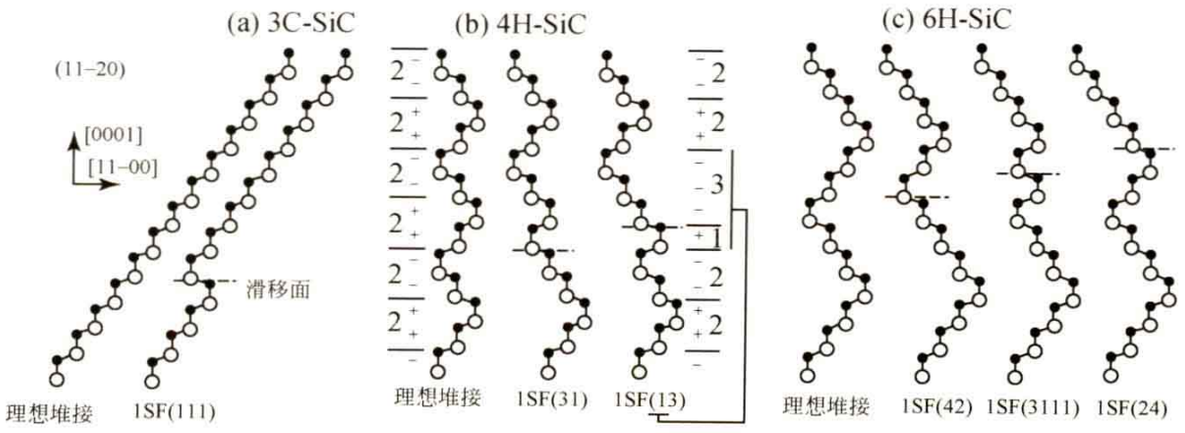
概括起来，15R-SiC 多型有五种堆垛层错，它们可分别表示为[1SF(32)*]、[1SF(1112)]、[1SF(23)]、[1SF(41)]和[1SF(14)*]。对于 15R-SiC 多型，我们不能作类似于 4H-SiC、6H-SiC 等具有六方对称结构的多型那样的绕晶体 z 轴旋转 180°的对称操作，因此，[1SF(23)]和[1SF(32)*]不具有空间对称联系，但交换硅碳双原子层中硅原子和碳原子的位置，一种堆垛层错可转变为另一种堆垛层错。例如，交换硅原子

和碳原子的位置后，[1SF(41)]可转变为[1SF(14)*]，或者[1SF(14)*]可转变为[1SF(41)]。

碳化硅晶体主要多型堆垛层错的总结。表4-2归纳了迄今为止在研究文章中报道的、以Zhdanov符号体系表示的碳化硅晶体主要多型中可能形成的基本堆垛层错和立方包裹体的结构。图4-45给出了这些堆垛层错和立方包裹体在晶体(11-20)面的结构示意图。需要说明的是，这些堆垛层错是从这些多型的结构出发推演出来的。

表4-2　选用Zhdanov符号体系表示的碳化硅晶体主要多型沿晶体z轴方向的理想堆接次序、以垂直于晶体z轴方向插入一个滑移层后形成的堆垛层错和插入两个及以上滑移层后形成的堆垛层错(立方包裹体)

碳化硅晶体多型	3C-SiC	2H-SiC	4H-SiC	6H-SiC	15R-SiC
沿晶体z轴的理想堆接次序	$(3)_n$	$(11)_n$	$(22)_n$	$(33)_n$	$[(32)_3]_n$
以垂直于晶体z轴方向插入一个滑移层后形成的堆垛层错	1SF(111)		1SF(31) 1SF(13)	1SF(42) 1SF(24) 1SF(3111)	1SF(32)* 1SF(1112) 1SF(23) 1SF(41) 1SF(14)*
以垂直于晶体z轴方向插入两个及以上滑移层后形成的堆垛层错(立方包裹体)			2SF(62) 3SF(71) 4SF(10, 2)	2SF(51) 3SF(93) 4SF(10, 2)	



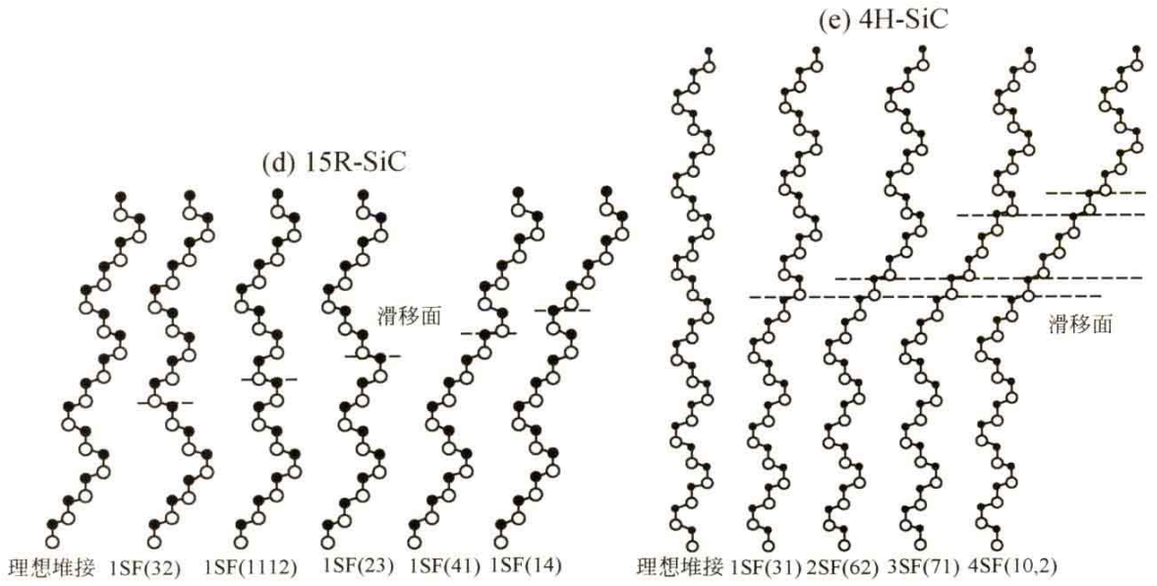


图 4-45　沿垂直于晶体 z 轴方向插入一个滑移面后 3C-SiC(a)、4H-SiC(b)、6H-SiC(c)、15R-SiC(d)多型形成的堆垛层错，以及插入两个滑移面后 4H-SiC(e)多型形成的立方包裹体在晶体(11–20)面上的结构示意图

引自：Journal of Physics：Condensed Matter，2002，14：12733

PVT 法生长的碳化硅晶体中堆垛层错的高分辨透射电子显微像。高分辨透射电子显微镜能够对 PVT 法生长碳化硅晶体中的堆垛层错进行精细的观察[xxxv]。图 4-46(a)~(d)给出了在不同的 6H-SiC 多型样品(11–20)面上获得的高分辨透射电子显微像。在所示的晶格条纹像中，每个晶格条纹的法线都与晶体[0001]方向平行，它们分别对应于一个硅碳双原子层，构成晶格条纹的各像点呈“之”字形周期性排列，反映了硅碳双原子层之间的堆接次序。每个像点在晶体[0001]方向上的尺度约为 2.5Å，从各晶格条纹在此方向上的衬度变化看，每六个晶格条纹构成一个周期，因此，每个周期在晶体[0001]方向上的尺度约为2.5Å×6=15Å，这一数值与 6H-SiC 多型的理论晶胞参数 c 值是相当的。在 1.7 节中，我们选用的 6H-SiC 多型理论晶胞参数 c 值为 15.11976Å。

T. L. Daulton 等在其关于从远古(先于太阳形成的)陨石中分离出的“前太阳粒子”(presolar grain)组成与结构的研究文章中，给出了 6H-SiC 等多型高分辨透射电子显微像中各像点与晶体结构的关系(图 4-47)[xxxvi]。如图4-47所示，每个深衬度的像点对应于晶体中一对硅原子和碳原子，如果把对应于深衬度像点的三个硅原子连接起来，就可构成一个偏三角形。全部的深衬度像点可且仅可构成两种偏三角形，它们彼此间存在一个与纸面相垂直的对称面，即如果把其中的一种偏三角形旋转 180°，就

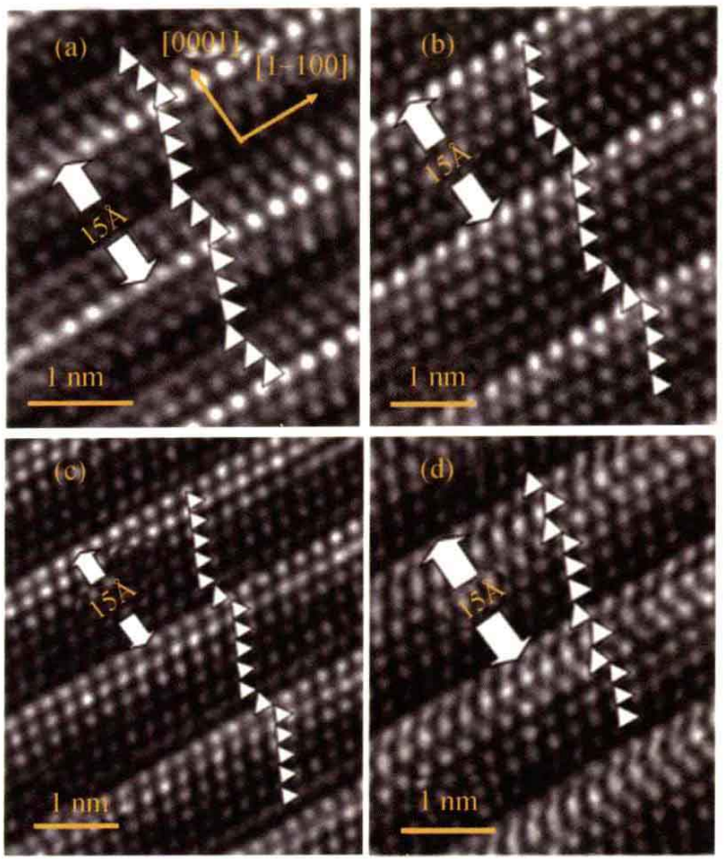


图 4-46　PVT 法生长的 6H-SiC 多型样品(11–20)面的高分辨透射电子显微照片。在沿晶体 z 轴方向约 1.5nm 范围内，含有六个晶格条纹，每个晶格条纹对应于一个硅碳双原子层，构成晶格条纹的各像点呈“之”字形周期性排列，表现出不同的堆接次序（堆垛层错），它们分别是：(a)[(33)]，(b)[1SF(24)]，(c)[2SF(51)]和(d)[1SF(3111)]

可得到另一种偏三角形。将 3C-SiC 多型中由三个硅原子构成的偏三角形标注为“+”三角形，每个 3C-SiC 多型晶胞有三个“+”三角形。将“+”三角形旋转 180°后形成的偏三角形标为“–”三角形，每个 2H-SiC 多型晶胞有一个“+”三角形和一个“–”三角形；每个 4H-SiC 多型晶胞有两个“+”三角形和两个“–”三角形；每个 6H-SiC 多型晶胞有三个“+”三角形和三个“–”三角形。

在图 4-47 中，2H-SiC、4H-SiC 和 6H-SiC 多型的浅衬度像点是呈“之”字形周期性排列的。在图 4-46 中，我们也按照相同的规则插注了两种偏三角形。从图 4-46(a)可以看到，如果以把任一种偏三角形标注为“+”三角形，把另一种偏三角形标注为“–”三角形，则每个晶胞沿晶体 z 轴方向有三个“+”三角形和三个“–”三角形，这表明在被检测区域中，样品具有 6H-SiC 多型的理想堆接次序。在图 4-46(b)中，每个晶胞沿晶体 z

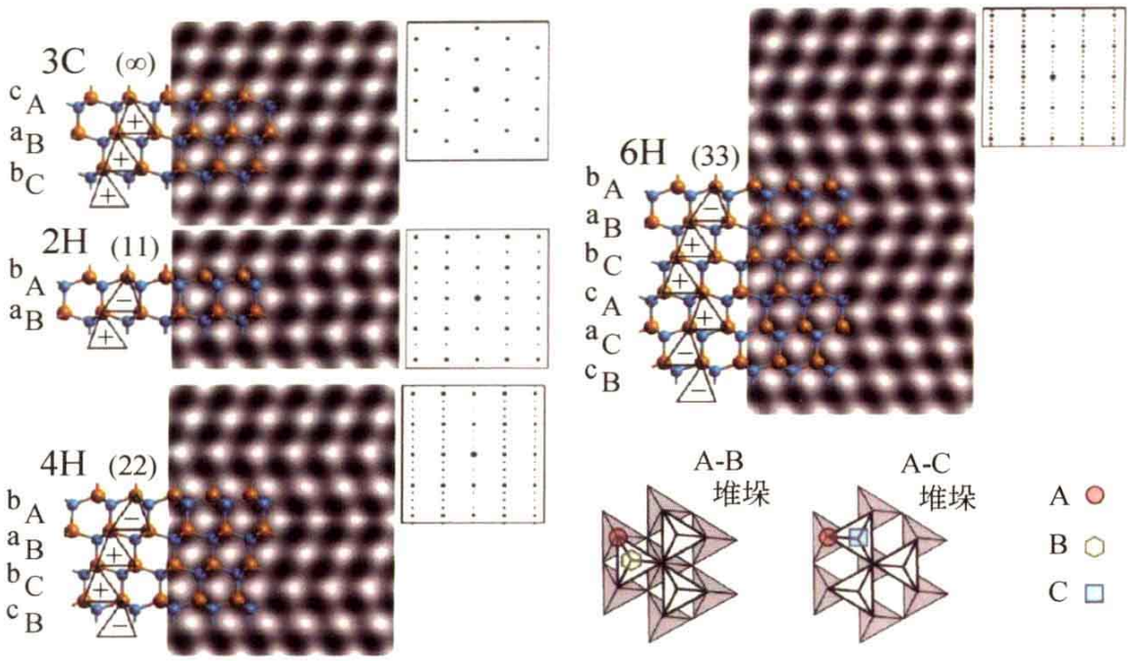


图 4-47　3C-SiC、2H-SiC、4H-SiC 和 6H-SiC 多型高分辨透射电子显微像与晶体结构的关系。每个深衬度像点对应于一对硅原子和碳原子，蓝色的小球表示碳原子，橙色的小球表示硅原子。将 3C-SiC 多型中由三个硅原子构成的偏三角形标注为“+”三角形，每个 3C-SiC 晶胞有三个“+”三角形。将“+”三角形旋转 180°后形成的偏三角形标注为“−”三角形，每个 2H-SiC 晶胞有一个“+”三角形和一个“−”三角形；每个 4H-SiC 晶胞有两个“+”三角形和两个“−”三角形；每个 6H-SiC 晶胞有三个“+”三角形和三个“−”三角形

引自：Geochimica of Cosmochimica Acta，2003，67：4747

轴方向有两个“+”三角形和四个“−”三角形，或者有两个“−”三角形和四个“+”三角形，而且四个“−”三角形或“+”三角形连续堆接，对照图 4-43，可知样品在被检测区域中存在着堆垛层错[1SF(24)]。在图 4-46(c)中，每个晶胞沿晶体 z 轴方向有一个“+”三角形和五个“−”三角形，或者有一个“−”三角形和五个“+”三角形，而且五个“−”三角形或五个“+”三角形连续堆接，对照图 4-43 和表 4-2，可知该样品晶胞中存在着两个滑移面，形成了堆垛层错[2SF(51)]。在图 4-46(d)中，每个晶胞沿晶体 z 轴方向有四个“+”三角形和两个“−”三角形，或者有四个“−”三角形和两个“+”三角形，它们以(+++−+−)或(−−−+−+)次序堆接，对照图 4-43，可知样品在被检测区域中存在着堆垛层错[1SF(3111)]。

从图 4-46 还可看到，6H-SiC 多型的堆垛层错可在彼此连接的晶胞中同

时出现，例如，1SF(24)、2SF(51)同时出现在三个晶胞中；1SF(3111)同时出现在两个晶胞中。该现象可被称为堆垛层错的复制，但在碳化硅晶体中，复制堆垛层错的晶胞数目是有限的，一般不超过三个。

图4-48给出了不同的15R-SiC多型样品(11-20)面的高分辨透射电子显微照片。在图4-48(a)中，所有晶格条纹的法线都与晶体z轴方向平行，根据构成晶格条纹的像点衬度的差异，可以确定每五个晶格条纹构成一个周期，它对应于15R-SiC多型的一个次晶胞。一个次晶胞在晶体z轴方向上的尺度约为14Å，由于一个15R-SiC晶胞由三个次晶胞构成，这样，样品的晶胞参数c值将达到约14Å ×3=42Å，高于1.8节给出的15R-SiC多型的理论晶胞参数c值(37.8014Å)。根据构成晶格条纹像点的衬度差异，可看到各像点也作“之”字形周期性排列，在一个次晶胞中，有三个像点沿同一方向呈直线排列，接着的两个像点的排列方向则偏转了一个角度，由此可以确定，样品中硅碳双原子层在晶体z轴方向上的堆接次序为$(32)_3$，这是15R-SiC多型的理想堆接次序。从图4-48(b)可看到，各个次晶胞中像点的堆接次序发生了变化。在第一个次晶胞中，像点的堆接次序为$(32)^*$；在第二个次晶胞中，像点的堆接次序也为$(32)^*$；在第三个次晶胞中，像点的堆接次序为$(14)^*$。对照图4-44，可以确定样品在所检测区域中存在着堆垛层错[1SF$(14)^*$]。从图4-48(c)可以看到，在第一个次晶胞中，像点的堆接次序为(32)；在第二个次晶胞中，像点的堆接次序则改变为(23)；在第三个次晶胞中，像点的堆接次序又变为(32)。对照图4-44，可以确定样品在所测区域中存在着堆垛层错[1SF(23)]。在图4-48(d)中，第一个次晶胞中像点的堆接次序为(32)；第二个次晶胞中像点的堆接次序为(23)；第三个次晶胞中像点的堆接次序也为(23)，由此可确定样品在所测区域中存在两个滑移面，根据Zhdanov符号体系的规则，可将相应的晶胞堆接次序表示为[(32)1SF(23)1SF(23)]。在图4-48(e)中，第一个次晶胞中像点的堆接次序为(32)；第二个次晶胞中像点的堆接次序为(41)；第三个次晶胞中像点的堆接次序也为(41)，表明样品在所测区域中也存在两个滑移面，晶胞的堆接次序可表示为[(32)1SF(41)1SF(41)]。

碳化硅晶体中堆垛层错的形成。堆垛层错属于晶体塑性形变的范畴，它的形成是晶体中热应力释放的结果[xxxvii]。在PVT法碳化硅晶体生长中，生长温度通常高于2000℃，此时，晶体将发生一定程度的热膨胀，其在

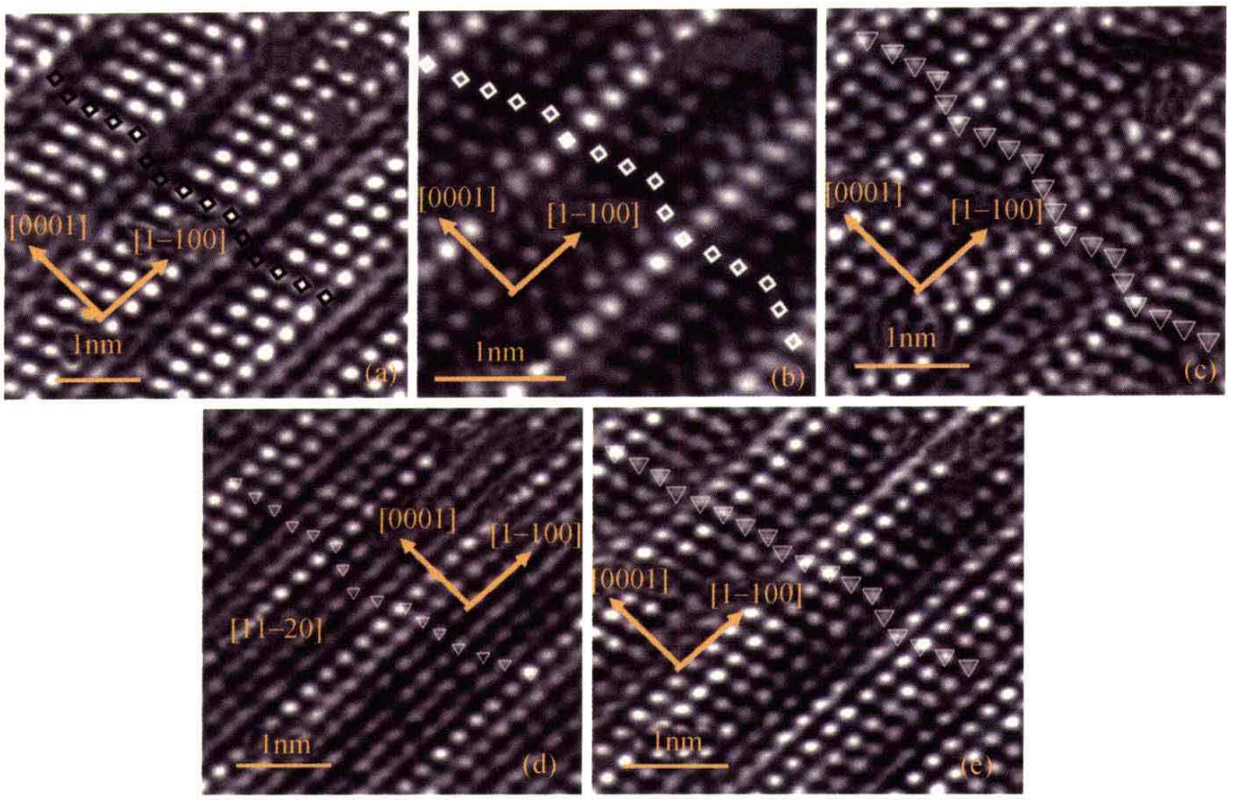


图 4-48　PVT 法生长的 15R-SiC 多型(11–20)面的高分辨透射电子显微照片。每个晶格条纹对应于一个硅碳双原子层，每五个晶格条纹构成一个次晶胞，每三个首尾相接的次晶胞构成一个晶胞。构成晶格条纹的各像点呈“之”字形周期性排列，表现出不同的堆接次序，含有滑移面的晶胞堆接次序(堆垛层错)分别是：(a)[$(32)_3$]，(b)[(32)*1SF(14)*(32)*]，(c)[(32)*1SF(14)*(32)*]，(d)[(32)1SF(23)1SF[23]]，(e)[(32)1SF(41)1SF(41)]

晶体 a 轴方向上的热膨胀值 $\Delta L_{a\text{-axis}}$ 和在晶体 z 轴上的热膨胀值 $\Delta L_{c\text{-axis}}$ 可由式(4-6)和式(4-7)表示：

$$\Delta L_{a\text{-axis}} = 4.20 \times 10^{-6}\left(\frac{T_E - T_C}{L}x + T_C\right)x \tag{4-6}$$

$$\Delta L_{c\text{-axis}} = 4.68 \times 10^{-6}\left(\frac{T_E - T_C}{L}x + T_C\right)x \tag{4-7}$$

式中，T_E 和 T_C 分别是生长界面边缘和中心的温度，通常，T_E 值高于 T_C 值，$T_E - T_C$ 即是生长界面的径向温度梯度；L 是生长界面的半径，单位为 mm；x 是晶体 a 轴或 z 轴上的一点至生长界面中心的距离，单位为 mm。在这两个方程式中分别代入相应的数据，就可得到晶体在生长温度下热膨胀定量的尺度范围。例如，当 $T_E = 2300℃$、$T_C = 2200℃$、$L = 20mm$ 时，晶体在 z 轴方向上的热膨胀值约为 0.2mm。同时，由于在生

长过程中温度场和气流场的波动是不可避免的，因此，晶体中不同区域的热膨胀并不相同，这样，晶体中集聚了大量的热应力。这些热应力可通过偏位错(partial dislocation)的形成与移动、进而在晶体中形成堆垛层错而得到释放，也可通过晶面滑移而得到释放。碳化硅晶体的层状结构为其{0001}面族发生滑移提供了必要的条件。U. Lindefelt 和 H. Iwata[xxxviii]提出，在较低的温度下，碳化硅晶体中的热应力将引起偏位错在(0001)面上的移动。例如，在4H-SiC、6H-SiC 等具有六方对称结构的碳化硅晶体中，一个 Burgers 矢量为$(a/3)\langle 2\ -1\ -10\rangle$的完整位错可以分裂成两个偏位错：

$$\left(\frac{a}{3}\right)\langle 2\ -1\ -10\rangle \rightarrow \left(\frac{a}{3}\right)\langle 1\ -100\rangle + \left(\frac{a}{3}\right)\langle 10\ -10\rangle \qquad (4\text{-}8)$$

每一个偏位错都对应于一个上部分粒子相对于下部分粒子的滑移，而且都不具有原始的平移矢量，结果是在两层粒子之间形成了堆垛层错。

碳化硅晶体中堆垛层错的形成能。定义堆垛层错形成能 γ(stacking fault energy，SFE)为形成一个堆垛层错单位面积所需要的能量；堆垛层错的宽度为晶体{0001}面族上与此堆垛层错相关的起始位错(leading dislocation)与收尾位错(trailing dislocation)的间距。堆垛层错形成能是表征堆垛层错特性的一个重要参数。例如，对于 4H-SiC、6H-SiC 等具有六方对称结构的碳化硅晶体，堆垛层错形成能 γ 与堆垛层错宽度 d 之间有着如下关系：

$$\gamma = \frac{b^2}{24\pi d}\left[\left(2\sin^2\varphi - \cos^2\varphi\right)k_1 + \left(3\cos^2\varphi - \sin^2\varphi\right)k_2\right] \qquad (4\text{-}9)$$

式中，b 为位错 Burgers 矢量的绝对值；φ 为位错 Burgers 矢量与位错线方向之间的夹角；k_1和 k_2为从晶体弹性系数计算得到的能量因子。从式(4-9)可以看到，堆垛层错形成能越低，相应的堆垛层错的宽度就越大。事实上，在碳化硅晶体中常可观察到很宽的堆垛层错，这与其相应的堆垛层错形成能较低是一致的。

堆垛层错形成能可以通过基于密度泛函理论的第一性原理计算[xxxix]得到。例如，H. Iwata 等采用超晶胞从头计算法(*ab initio* supercell method)和 ANNNI 模型(the axial next nearest neighbour ising model)，对碳化硅晶体中不同类型的堆垛层错的形成能进行了计算[xl]，所得结果如表 4-3 所示。可以看到，3C-SiC 多型的堆垛层错形成能都是负值；6H-SiC 多型的堆垛层错[1SF(3111)]的形成能达到 40.1 mJ/m^2(采用超晶胞方法)和 36.6

mJ/m^2(采用 ANNNI 模型)，明显高于堆垛层错[1SF(42)]和[1SF(24)]的形成能；15R-SiC 多型的堆垛层错[1SF(3322)](即[1SF(32)*])和[1SF(2233)](即[1SF(23)])的形成能均接近于零，堆垛层错[1SF(1112)]的形成能达到 $38.7mJ/m^2$(采用超晶胞方法)，与 6H-SiC 多型堆垛层错[1SF(3111)]的形成能相当。由此可以推断，具有立方结构的 3C-SiC 多型难以形成堆垛层错；6H-SiC 多型难以形成堆垛层错[1SF(3111)]；15R-SiC 多型难以形成堆垛层错[1SF(1112)]。这个结论与图 4-48 所示的实验结果是一致的。我们没有在 15R-SiC 多型中观察到堆垛层错[1SF(1112)]。

表 4-3　H. Iwata 等采用超晶胞从头计算法和 ANNNI 模型计算得到的碳化硅晶体主要多型的堆垛层错形成能

硅化硅晶体多型	堆垛层错类型	采用超晶胞方法计算得到的堆垛层错形成能/(mJ/m^2)	采用 ANNNI 模型计算得到的堆垛层错形成能/(mJ/m^2)	实验值/(mJ/m^2)
3C-SiC	1SF(111)	-1.71	-6.27	
4H-SiC	1SF(31)	17.7	18.2	14.7±2.5
	1SF(13)	18.1	18.2	
6H-SiC	1SF(42)	3.10	3.14	2.9±0.6 2.5±0.9
	1SF(3111)	40.1	36.6	
	1SF(24)	3.35	3.14	
15R-SiC	1SF(3322)	0.03	0	
	1SF(1112)	38.7	36.6	
	1SF(2233)	0.1	=1SF(3322)	
	1SF(41)	20.8	21.4	
	1SF(14)	20.7	21.4	

注：1SF(3322)即是表 4-2 中的 1SF(32)*，1SF(2233)即是表 4-2 中的 1SF(23)

引自：Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: 12739

H. Iwata 等在另一篇研究文章中，报道了 4H-SiC 多型中堆垛层错(立方包裹体)[1SF(31)]、[2SF(62)]、[3SF(71)]和[4SF(10, 2)]形成能

的第一性原理计算结果(表4-4)，这些堆垛层错在碳化硅晶体(11-20)面显现的结构如图4-45(e)所示。从表可以看到，堆垛层错[2SF(62)]的形成能显著低于[1SF(31)]的，[4SF(10，2)]的也显著低于[3SF(71)]的，这意味着滑移面数为偶数的堆垛层错更容易在4H-SiC多型中形成[xli]。J. Q. Liu等通过高分辨X射线衍射和高分辨透射电子显微技术检测，发现PVT法生长的4H-SiC多型晶片经1150℃、90min氩气气氛下退火处理后，在晶片的中心区域存在大量的堆垛层错[2SF(62)]，在6mm×6mm区域内，它的密度达到$5\times10^5\ cm^{-2}$，堆垛层错之间平均相距约20个晶胞[xlii]。这一实际检测结果与H. Iwata等根据第一性原理计算结果作出的推断是一致的。

表4-4　H. Iwata等采用超晶胞从头计算法和ANNNI模型计算得到的4H-SiC多型立方包裹体形成能

立方包裹体类型	采用超晶胞方法计算得到的形成能/(mJ/m^2)	采用超晶胞方法计算得到的形成能比值	采用ANNNI模型计算得到的形成能/(mJ/m^2)	采用ANNNI模型计算得到的形成能比值
1SF(31)	$\gamma_1=17.7$	$\gamma_1/\gamma_2=3.8$	18.4	$\gamma_1/\gamma_2=5.9$
2SF(62)	$\gamma_2=4.7$		3.1	
3SF(71)	$\gamma_3=20.3$	$\gamma_3/\gamma_4=3.8$	21.6	$\gamma_1/\gamma_2=7.0$
4SF(10，2)	$\gamma_4=5.4$		3.1	

引自：Journal of Applied Physics，2003，93：1584

我们对6H-SiC多型的堆垛层错形成能也进行了采用基于密度泛函理论的第一性原理计算[xliii]。在计算中，交换关联能[xliv]采用广义梯度近似方法(generalized gradient approximation，GGA)处理[xlv]，以减少采用局域密度近似后对带隙低估的影响，取平面波截断势E_{cut}为400 eV，体系总能量的收敛条件为1×10^{-5} eV，Hellman-Feynman力的收敛条件为5×10^{-5} eV。在计算单点能之前，对体系结构进行了充分的优化，使得晶格常数的改变与原子的弛豫同时发生，K点采用Monk horst-Pack格子，其数目随计算体系的不同而不同，在确定K点数目之前，进行了收敛及精度测试，以在满足计算精度要求的前提下尽可能减少计算量。在计算堆垛层错形成能时，选用了原子数$N=36$的超晶胞，它由三个完整的或含有堆垛层错缺陷的6H-SiC晶胞沿晶体z轴方向堆接而成，包括[(33)(33)(33)]、[1SF(24)1SF(24)1SF(24)]、[2SF(51)2SF(51)2SF(51)]和[1SF(3111)1SF(3111)1SF(3111)]。

同时，我们也采用 ANNNI 模型进行了堆垛层错形成能计算。结果表明，如果涉及轴向超过三层的最近邻原子相互作用时，电子相互作用能为零，这意味着此时各堆垛层错不会相互干涉。我们对在晶体 z 轴方向上由六个 6H-SiC 晶胞构成的超晶胞进行了计算，$N=72$。在这六个晶胞中，有三个是完整的 6H-SiC 晶胞，另三个是含有堆垛层错[1SF(24)]的 6H-SiC 晶胞，它们相间堆接而成，堆接次序可表示为[1SF(24)(33)1SF(24)(33)1SF(24)(33)]。计算结果表明，堆垛层错形成能并没有由于超晶胞中原子数 N 的增加而发生变化。

当选用 $N=72$ 的超晶胞时，堆垛层错形成能 γ 可表示为

$$\gamma = \frac{E_f}{A} = \frac{E_{faulted} - E_{perfect}}{\left(\frac{\sqrt{3}\,a^2}{3}\right)} \tag{4-10}$$

式中，$E_{faulted}$ 是含有堆垛层错超晶胞的能量；$E_{perfect}$ 是不含有堆垛层错超晶胞的能量；A 为此超晶胞的底面面积。表 4-5 给出了上述四种经弛豫处理的晶胞参数与堆垛位错能计算值。从表 4-5 可以看到，生成堆垛层错后，经弛豫处理的晶胞参数 c 值都大于无堆垛层错 6H-SiC 晶胞参数 c 值。例如，生成堆垛层错[1SF(3111)]后，晶胞参数 c 值为 15.1770Å，大于无堆垛层错 6H-SiC 晶胞参数 c 值(15.1580Å)。尽管 c 值之间的差异难以通过高分辨透射电子显微技术等手段进行检测，但表明含有堆垛层错[1SF(3111)]的构型有着更大的应力，表现得更不稳定。在堆垛层错形成能方面，堆垛层错[1SF(24)]的形成能为 2.434 mJ/m^2，堆垛层错[2SF(51)]的形成能为 21.403 mJ/m^2，堆垛层错[1SF(3111)]的形成能达到了 47.053 mJ/m^2。计算结果也表明，6H-SiC 多型更易形成堆垛层错[1SF(24)]。

表 4-5　采用基于 DFT 的第一性原理计算得到的 6H-SiC 多型中堆垛层错 1SF(24)、2SF(51)与 1SF(3111)的堆垛层错形成能和弛豫晶胞参数

项目	a/Å	c/Å	E_o/eV	E_f/eV	γ/(mJ/m^2)
[(33)(33)(33)]	3.0881	15.1580	-90.63668	-	-
[1SF(24)1SF(24)1SF(24)]	3.0887	15.1587	-90.63542	0.0013	2.434
[2SF(51)2SF(51)2SF(51)]	3.0889	15.1597	-90.62562	0.0111	21.403
[1SF(3111)1SF(3111)1SF(3111)]	3.0872	15.1770	-90.61240	0.0243	47.053

注：选用 $N=36$ 的超晶胞，它由三个完整的或含有堆垛层错的 6H-SiC 晶胞沿晶体 z 轴方向堆接而成

此外，我们还选用 $N=72$ 的超晶胞，对 6H-SiC 多型中堆垛层错[(33)(24)(33)(24)(33)(24)]和[(33)(33)(33)(24)(24)(24)]的堆垛层错形成能和晶胞参数进行了计算。由于两者的类型和所含堆垛层错数量相同而堆接次序不同，我们把前者称为间隔式堆垛层错，标注为 S-[1SF(24)]$_3$，把后者称为连续式堆垛层错，标注为C-[1SF(24)]$_3$。计算结果表明，S-[1SF(24)]$_3$ 和 C-[1SF(24)]$_3$ 的形成能是相同的，均为 2.496 mJ/m^2，经弛豫处理的晶胞参数 a 值也十分接近，但 C-[1SF(24)]$_3$ 晶胞参数 c 值大于 S-[1SF(24)]$_3$的，这表明在 6H-SiC 多型中，当沿晶体 z 轴方向的应力足够大时，才可能形成连续式堆垛层错 C-[1SF(24)]$_3$。换言之，间隔式堆垛层错比连续式堆垛层错更容易在 6H-SiC 多型中形成。

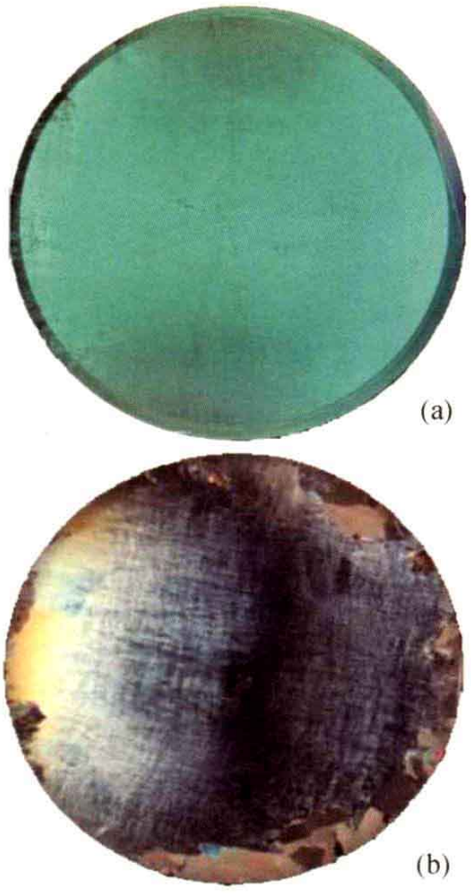


图 4-49　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片(a)和一块 4H-SiC 晶片(b)的偏振光衬度像。6H-SiC 晶片的直径为 50.8mm，4H-SiC 晶片的直径为 76.2mm，晶面均与晶体(0001)面平行。根据 4H-SiC 晶片出现大面积波纹状条纹，可判断它有着高于 6H-SiC 晶片的堆垛层错密度

碳化硅晶片中堆垛层错的宏观判别。高分辨透射电子显微技术能够准确检测 PVT 法生长的碳化硅晶体中堆垛层错的位置、类型与特性，但是，使用这项技术检测时，样品制备过程十分复杂，技术难度也很高，还将对被测晶片构成无法修复的破坏，因此难以成为一个常规的检测手段。

堆垛层错的形成是晶体内部热应力释放的结果。当一块碳化硅晶片含有大量堆垛层错时，晶片的残余应力的分布是不均匀的，堆垛层错密度高的区域，有着更强的残余应力。用一束偏振光照射整个晶片时，堆垛层错密度高的区域将使入射偏振光在不同方向上的传输速度发生改变，这样，通过对晶片偏振光衬度像的分析，就可判断晶片中哪些区域的堆垛层错密度相对更高一些。虽然相应的检测结果是定性的，但它在实际研究中有着重要的价值。图 4-49 给出了一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片和一块 4H-SiC 晶片的偏振

光衬度像，前者的直径为50.8mm，后者的直径为76.2mm，晶面均与晶体(0001)面平行。X射线衍射逐点检测结果表明，图4-49(a)所示的6H-SiC晶片结晶良好，在该晶片的偏振光衬度像中，除了位于左侧边缘的三个区域与近中心的两个区域之外，晶片其他区域所显现的衬度没有发生明显的变化，由此可判断该晶片中残余应力的分布总体上是均匀的，不存在大范围的堆垛层错。对于图4-49(b)所示的4H-SiC晶片，X射线衍射逐点检测结果表明，在晶片中不存在多型共生缺陷的区域，并不具有高的结晶质量；在该晶片的偏振光衬度像中出现了大面积的无规则波纹状条纹，显现的衬度很不均匀，表明在晶片中，不但存在很强的残余应力，而且残余应力分布也很不均匀，由此可以判断晶片的堆垛层错密度很高，并有大量的衍生结晶缺陷。

4.7 孔道与微管道

PVT法生长的碳化硅晶体中孔道与微管道的区别。孔道是晶体的一类空心管状缺陷。在许多晶体中，例如碘化镉(CdI_2)、碘化铅(PbI_2)、硫化锌(ZnS)、云母晶体、六方铁酸钡($FeTiO_3$)晶体以及氮化镓(GaN)单晶薄膜等，都可观察到孔道。如3.2节所述，在PVT法生长的碳化硅晶体中，微管道也是一种孔道。图4-50是碳化硅晶体中一个微管道剖面的高分辨率透射电子显微照片，样品是从一个PVT法生长的6H-SiC晶体中切取的，样品面与晶体(11-20)面平行。可以看到，该微管道与周围区域有着清晰的界面，这些区域像点清晰，沿着晶体z轴方向，硅碳双原子层以(33)堆接次序连接，没有出现堆垛层错。在所检测的范围内，随着生长界面向生长原料区推移，该微管道发生了一次扩增，直径从3nm增大至4nm。

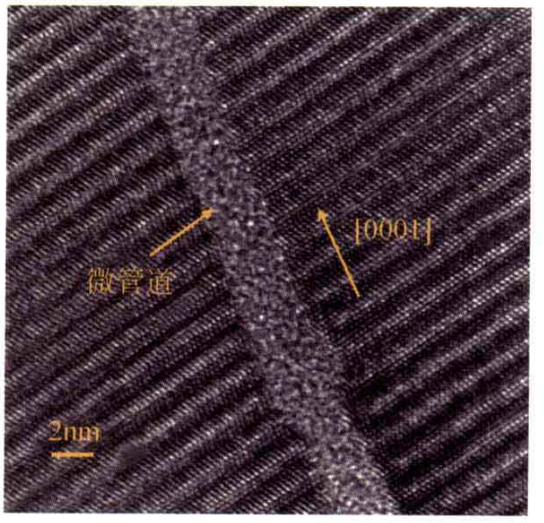


图4-50 从一个PVT法生长的6H-SiC晶体中切取的样品的高分辨透射电子显微照片，样品面与晶体(11-20)平行。微管道与周围区域有着清晰的界面，在所示的尺度范围内，微管道直径发生了一次扩增，从3nm增大至4nm

从词义上说，孔道包含了微管道。之所以在本节中我们把孔道与微管道并提并加以研究，是因为微管道是 PVT 法生长的碳化硅晶体中一种具有特殊地位的结晶缺陷。在使用碳化硅晶片作为衬底进行同质或异质外延材料制备时，衬底中微管道密度的大小将直接决定外延层的结晶质量。同时，微管道与碳化硅晶体中的螺旋位错是一对孪生“兄弟”，微管道是螺旋位错的重要起源，微管道本身就是具有空心核的螺旋位错[xlvi]。但是，在碳化硅晶体中，除了微管道之外，还存在与螺旋位错没有孪生关系的孔道。例如，在图 4-20(c)中，在具有 6H-SiC 多型结构的多型共生缺陷区域与具有4H-SiC多型结构的晶体主体结构区域交界处，存在着多个直径为数微米的孔道，它们的一端在多型共生缺陷区域，另一端在晶体主体结构区域。由于多型共生缺陷区域与晶体主体结构区域各自以独立的螺旋位错机制生长，因此在两者相交区域不可能出现完整发育的螺旋位错，换言之，这些孔道并没有孪生出螺旋位错。概括起来，本节所说的孔道，是指 PVT 法生长的碳化硅晶体中那些与螺旋位错没有孪生关系的空心管状缺陷。

采用偏振光技术，能够对碳化硅晶体中的微管道和孔道作出判别。图 4-51 是一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片的偏振光透射衬度像，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。在图 4-51(a)中，圆环标注的是微管道在晶面上的露头点。微管道孪生螺旋位错，其露头点周围区域存在着螺旋位错，微管道露头点集聚的区域有着较强的残余应力，分布也不会是均匀的，因此，在偏振光衬度像中，该区域就会显现出条纹状衬度。在图 4-51(b)中，圆环标注的是孔道在晶面上的露头点。孔道与螺旋位错没有直接的联系，其露头点周围区域的热应力通过形成孔道而得到释放，孔道露头点集聚的区域不可能存在很强的残余应力，分布也是均匀的，因此，在偏振光衬度像中，该区域不会显现类似于图4-51(a)所示的条纹状衬度。

微管道与其他结晶缺陷的关系。在 3.2 节中，我们谈到，微管道的空核形态是由其所含有的螺旋位错来稳定的，微管道能够在碳化硅晶体中稳定存在并能与生长界面一起延展，是由于在其周围区域形成了位错线需要克服的高能垒。这里，我们只是表述了微管道与相应的螺旋位错之间的关系，以及它得以在碳化硅晶体中延展的原因，没有涉及它与晶体中其他结晶缺陷的关系。

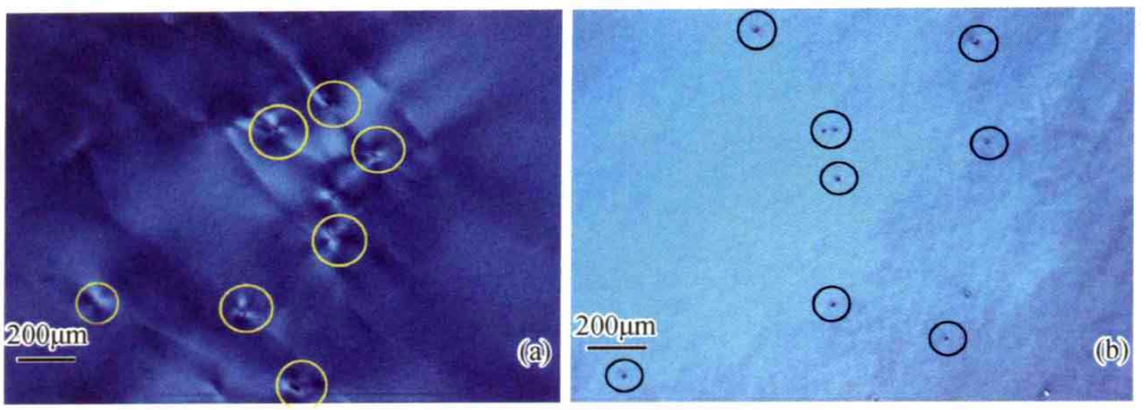


图 4-51　一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶片中微管道(a)和孔道(b)的偏振光显微衬度像，晶片直径为 50.8mm，晶面与晶体(0001)面平行。图中以圆环标注的是微管道或孔道在晶面上的露头点，微管道露头点周围区域显现条纹状衬度，孔道露头点周围区域衬度没有显著变化

大量实验结果表明，在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，许多微管道是由其他类型结晶缺陷诱发并繁衍的。M. Dudley 等采用同步辐射反射白光 X 射线形貌技术，在 4H-SiC 多型样品的(1–100)面上观察到微管道高度密集区域(图4-52)，样品是从美国先进技术材料公司(Advanced Technology Materials Inc.)在 1995 年采用 PVT 法生长的 4H-SiC 晶体中切取的[xlvii]。从图 4-52(b)可以看到，在所检测的区域内，大量的微管道都起源于一个包裹体缺陷。需要说明的是，根据图 4-52(b)所示深色衬度线的尺度，可判断这些微管道的直径均在数微米范围内，远大于图4-50所示的单个基本微管道的直径，后者在纳米量级。M. Dudley 等在另一篇研究文章中，采用同步辐射白光反射 X 射线形貌技术和原子力显微镜，观察到与晶体(0001)面平行的 6H-SiC 样品面上显露的单个微管道，确定

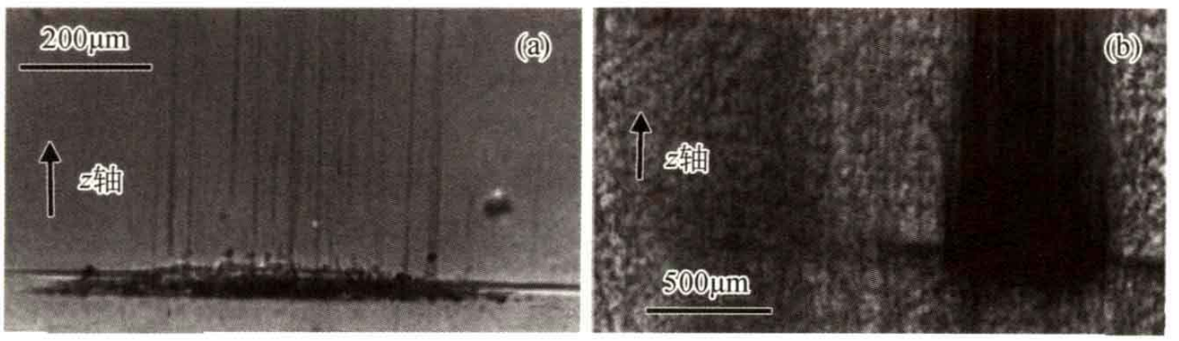


图 4-52　PVT 法生长的 4H-SiC 晶体(1–100)面的光学显微照片(a)和同一区域的同步辐射白光反射 X 射线形貌照片(b)。从图(b)可看到，在样品左上部区域与右部区域存在着密集的微管道

引自：Applied Physics Letters，1999，75：784

它的直径为4μm，并根据以衍射动力学方程为基础的数值模拟结果，判断它实际上是一个 Burgers 矢量大小等于八个 6H-SiC 晶胞在晶体 *z* 轴上的高度的超级空核螺旋位错[xlviii]。因此，图4-52(b)所显示的微管道也是这类超级空核螺旋位错。

图 4-53 给出了一块 6H-SiC 多型样品经 500℃ 氢氧化钾腐蚀后出现的蚀坑的光学显微透射照片。样品从一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体中切取，样品面与晶体(11–20)面平行。如图 4-53(a)所示，三个微管道起源于样品中同一个镶嵌结构缺陷，这个镶嵌体在垂直于晶体 *z* 轴方向上的尺度约为 175μm。在图 4-53(b)中，样品中的一个包裹体缺陷既是一个微管道的起源处，又是另一个微管道的终结处。图 4-54 是另一块 6H-SiC 多型样品经 500℃ 氢氧化钾腐蚀后出现的蚀坑的光学显微透射照片，样品与图 4-53 所用样品源自同一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体，样品面与晶体(11–20)面平行。可以看到，在所检测的范围内，随着生长界面向生长原料区的推进，有一个微管道分裂成两个微管道，它们的延展方向最初与晶体 *z* 轴有一个夹角，但逐渐地自我调整至与晶体 *z* 轴平行，同时，标注为 A 的一个包裹体又诱发出一个新的微管道。

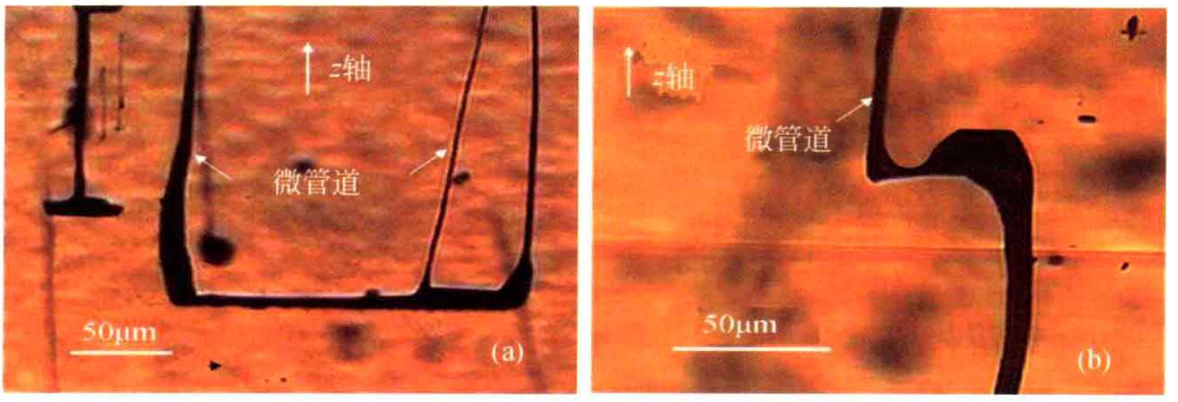


图 4-53　经 500℃熔融氢氧化钾腐蚀后样品表面形成的蚀坑的光学显微透射照片。样品从一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体中切取，样品面与晶体(11–20)面平行。晶片直径为 50.8mm。(a)三个微管道起源于样品中同一个镶嵌结构缺陷；(b)一个包裹体缺陷既是一个微管道的起源处，又是一个微管道的终结处

在 PVT 法生长的碳化硅晶体中，除了从镶嵌结构缺陷、包裹体等结晶缺陷诱发微管道，或者微管道自身分解成新的微管道之外，还会出现从籽晶遗传并繁衍的微管道。图 4-55 是一块 6H-SiC 晶片的偏振光衬度像，该晶片取自一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体，所用籽晶的直径为

50.8mm，晶面与晶体(11-20)面平行。从该图可以看到，晶片显现了从籽晶遗传的深色衬度线，它们对应于晶片中的微管道及孔道。

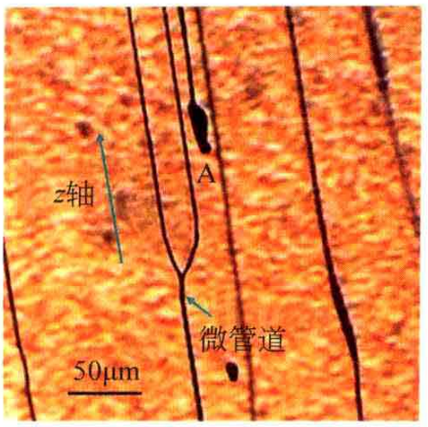


图 4-54　经 500℃氢氧化钾腐蚀后样品面形成的蚀坑的光学显微透射像。样品从与图 4-53 相同的一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体中切取，样品面与晶体(11-20)面平行，晶片直径为 50.8mm。图中一个微管道分裂成两个微管道，标注为 A 的包裹体诱发出一个微管道

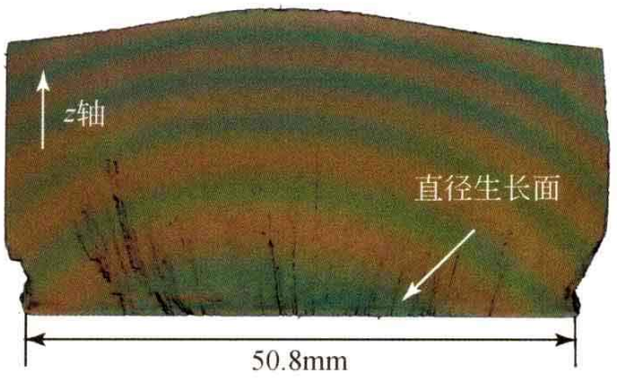


图 4-55　从一块 PVT 法生长的 6H-SiC 晶体切取的与晶体(11-20)面平行的晶片的偏振光衬度像。所用籽晶的直径为 50.8mm，从籽晶承袭的深色衬度线对应于晶片中的微管道与孔道

籽晶的结晶质量对碳化硅晶体中结晶缺陷的形成与繁衍起着基础与关键的作用。晶体中最初的微管道、孔道乃至多型共生缺陷来自对籽晶生长面上相应区域中相同类型结晶缺陷的复制。我们把晶体中最初的结晶缺陷称为起始结晶缺陷。随着生长界面向生长原料区的推移，如果选用杂质含量较高的生长原料、质量低劣的石墨坩埚和石墨保温材料，晶体生长又始终处在一个不适宜和不稳定的温度场和气流场之中，起始结晶缺陷将在晶体中繁衍，从而在晶体中更大的范围内形成密度更高的结晶缺陷。这就是 PVT 法生长碳化硅晶体中籽晶结晶质量的“蝴蝶效应”，也可称为晶体结晶质量的“迭代劣化”。反之，即便选用了结晶质量较低的籽晶，但选用了纯度很高的生长原料、高品质的石墨坩埚和石墨保温材料，并使得晶体生长始终处在一个最优化的且稳定的温度场和气流场之中，起始结晶缺陷在晶体中的繁衍将得到有效的抑制，从而在生长过程的中后期获得比籽晶更为优异的晶体。从结晶质量得到优化的晶体部分切取晶片，将其作为籽晶再次进行生长，如此周而复始，反复迭代，

就可能生长出高结晶质量的晶体。这就是 PVT 法生长碳化硅晶体中晶体结晶质量的“迭代优化”。如同任何一个化学反应过程同时存在正反应与逆反应一样，PVT 法生长碳化硅晶体的过程同时存在着晶体结晶质量被“迭代劣化”或被“迭代优化”的可能性。如何增大“迭代优化”的可能性，减小“迭代劣化”的可能性，是 PVT 法碳化硅晶体生长研究的核心问题。这是 PVT 法碳化硅晶体生长研究的辩证法。

符号说明和注解

Ⅰ 正文所用符号说明(不含元素与化合物符号)

括号内数字表示符号在正文中出现的先后顺序

4.1 碳化硅晶体结晶缺陷概述

(1) PL：photoluminescence 的缩写，光致发光

4.2 碳化硅晶片结晶质量的整体评价

(2) PLT：polarized light technique 的缩写，偏振光技术

(3) OST：optical stress technique 的缩写，光应力技术

(4) CCD：charge-coupled device 的缩写，电荷耦合元件

(5) LTPL：low temperature photoluminescence 的缩写，低温光致发光光谱

(6) LTUA：low temperature ultraviolet absorption 的缩写，低温紫外吸收

(7) XRDRCM：X-ray diffraction rocking curve mapping 的缩写，X 射线衍射摇摆曲线面扫描

(8) RSM：Raman spectrograph mapping 的缩写，拉曼光谱面扫描

(9) OREI：optical reflection etching imaging 的缩写，腐蚀像光反射

(10) SWBRXT：synchrotron white-beam reflection X-ray topography 的缩写，同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌

4.3 碳化硅晶片几何特性和表面加工质量的整体评价

(11) AT：average thickness 的缩写，平均厚度

(12) TTV：total thickness variation 和缩写，总厚度变化

(13) BOW：翘曲度

(14) OSP：optical surface profiler 的缩写，光学轮廓仪

(15) R_a：平均粗糙度

(16) P-V：峰谷值

(17) RMS：均方根粗糙度

（18）TEOS：tetraethoxysilane 的缩写，正硅酸乙酯

（19）FIB：focused ion beam 的缩写，聚焦离子束

4.5 镶嵌结构缺陷

（20）EPA：electronic probe analysis 的缩写，电子探针分析

（21）Ω_s：晶核中单个粒子的体积

（22）Δg：气相中的单个粒子转变为晶核的单个粒子相所引起的吉布斯自由能变化值

（23）h：圆柱形空腔的高度

（24）r：圆柱形空腔的半径

（25）ζ：凹角的角度

（26）r^*：球冠形晶核的半径

（27）ΔG^*：球冠形晶核的形成能

（28）$I_{凹}$：凹角处的成核率

（29）$I_{平}$：平坦生长界面上的成核率

4.6 堆垛层错

（30）SF：stacking fault 的缩写，堆垛层错

（31）$\Delta L_{a\text{-axis}}$：碳化硅晶体在晶体 a 轴方向上的热膨胀值

（32）$\Delta L_{c\text{-axis}}$：碳化硅晶体在晶体 z 轴方向上的热膨胀值

（33）T_E：生长界面边缘的温度

（34）T_C：生长界面中心的温度

（35）x：碳化硅晶体中在晶体 a 轴或 z 轴上的一点至生长界面中心的距离

（36）SFE：stacking fault energy 的缩写，堆垛层错形成能，也就是堆垛层错的形成能

（37）γ：堆垛层错形成能符号

（38）d：堆垛层错宽度

（39）b：位错 Burgers 矢量的绝对值

（40）φ：位错 Burgers 矢量与位错线方向之间的夹角

（41）k_1，k_2：能量因子

（42）ANNNI：the axial next nearest neighbour ising 的缩写

（43）GGA：generalized gradient approximation 的缩写，广义梯度近似法

（44）$E_{faulted}$：含有堆垛层错的超晶胞的能量

（45）$E_{perfect}$：不含堆垛层错的超晶胞的能量

（46）A：超晶胞的底面面积

Ⅱ 注解

i 见：www. ifm. liu. se。

ii 在本征碳化硅晶体中，常故意掺加杂质粒子，以获得或改善晶体特定的应用性能。这类粒子进入碳化硅晶体后，或者取代格位上的硅原子，或者取代格位上的碳原子，或者进一步与晶体中其他本征缺陷结合形成缺陷基团。它们无论以何种方式存在，都属于碳化硅晶体点缺陷的范畴，但不属于本章讨论的结晶缺陷的范畴。A. A. Lebedev 归纳了碳化硅晶体中处于禁带能量较低区域的三种色心。(1)L 心，在采用离子注入法、通过向 6H-SiC 多型中注入铝粒子以形成 p-n 结构时，可检测到电离能为 E_v+0.24eV、σ_p 为 10～15cm^{2}的深中心，这些深中心就是所谓的 L 心。在升华法制备的 4H-SiC 多型样品和 CVD 法制备的 4H-SiC 多型、6H-SiC 多型样品中也可检测到 L 心。L 心是与晶体本征缺陷相关联的缺陷基团，其中含有一个碳原子空位。(2)i 心，在 6H-SiC 多型的 DLTS(deep level transient spectroscopy)谱中，可检测到一个电离能为 E_v+(0.52～0.58)eV 的深中心，它就是所谓的 i 心。i 心也是与晶体本征缺陷相关联的缺陷基团，其中含有一个碳原子空位。(3)D 心，它的电离能为 E_v+0.58eV，比 i 心高出 10%左右，被认为是 4H-SiC 和 6H-SiC 多型特有的背景缺陷。D 心是由一个硼原子和一个碳原子空位构成的缺陷基团。除了上述三种色心外，6H-SiC 多型还有以下几种点缺陷：(1)R 心和 S 心，R 心的电离能为 E_c-0.35eV，S 心的电离能为 E_c-1.27eV。(2)成对色心 E1/E2，电离能为 E_c-0.34/0.41eV。(3)成对色心 Z1/Z2，电离能为 E_c-0.6/0.7eV。在 CVD 法制备的 4H-SiC 多型外延膜中，检测到 Z1 心，电离能为 E_c-(0.63～0.68)eV。在 CVD 法制备的 3C-SiC 多型外延膜中，检测到 SC_1 心和 SC_2 心，前者的电离能为 E_c-0.34eV，后者的电离能为 E_c-0.58eV。Lebedev A A. Deep level centers in silicon carbide: A review. Semiconductors, 1999, 33: 107。

iii 采用 PVT 法生长的是碳化硅晶体，采用 MOCVD 技术制备的是碳化硅单晶薄膜，在一些研究文章中，两者常常被混淆。在碳化硅晶体和碳化硅单晶薄膜中，结晶缺陷不是完全相同的。例如，S. Nakashima 发现，在硅单晶衬底上外延制备的 3C-SiC 单晶薄膜中，主要结晶缺陷是堆垛层错(stacking faults)、双晶晶界(twin boundaries)、反相晶界(anti-phase boundaries)、晶粒晶界(grain boundaries)和位错(dislocation)；而在碳化硅晶体中，主要结晶缺陷是堆垛层错(stacking faults)，不同多型中的包裹体(inclusions of different polytypes)，微纳管道(micropipes, nanopipes)和六方片状缺陷(hexagonal plate-like defects)。见：Nakashima S, Harima H. Characterization of defects in SiC crystals by Raman scattering. Silicon Carbide, Recent Major Advances. //Choyke W J, Matsunami H, Pensl G. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004: 585。

iv 见：Dhanaraj G, Huang X R, Dudley M, et al. Silicon Carbide Crystals-Part I: Growth and Characterization; Byrappa K, Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich, New York: William Andrew Inc., 2003。

v 在 1.3 节中，我们讨论了碳化硅晶体多型的共生与连生，提出了碳化硅晶体多型之间的三种相互关系，其中，第二种类型与本处所提的同一晶体生成多种多型结构是一致的。

vi 见：Sudarshan T S, Maximenko S I. Bulk growth of single crystal silicon carbide. Microelectronic Engineering, 2006, 83: 158。

vii R. Madar 等采用偏振光学显微技术和同步辐射光源 X 射线形貌技术，对籽晶升华法生长的 6H-SiC 和 4H-SiC 晶体中的缺陷进行了研究，观察到以 6H-SiC 的碳面作为籽晶时，籽晶面与生长的晶体之间存在着具有 15R-SiC 多型结构的包裹体，在晶体继续生长了近 1mm 时，15R-SiC 多型结构即转变为 6H-SiC 多型结构。在生长过程中，未被籽晶覆盖的区域上存积生成的晶粒逐渐结合在一起，使得晶体直径扩大。如果在生长初期，生长参数发生了波动，未被直径覆盖的区域上将生成 6H-SiC 多型或 15R-SiC 多型晶粒，当这些晶粒的取向与生长的 4H-SiC 多型晶体一致时，它们将逐渐在晶体中形成一个区域；如果在继续生长的过程中，生长参数适宜于 4H-SiC 多型晶体的生长，这个区域将转变为 4H-SiC 多型结构，但也导致在继续生长的晶体中出现诸如晶界(gain boundary)等的畸变。见：Madar R, Pernot E, Anikin M, et al. Defects in sublimation-grown SiC bulk crystals. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: 13009。

viii 见：Ma X, Parker M, Sudarshan T S. Nondestructive defect delineation in SiC wafers based on an optical stress technique. Applied Physics Letters, 2002, 80: 3298。

ix J. P. Bergman 等把碳化硅晶体(包括 CVD 法制备的碳化硅外延膜)缺陷研究分为三个层次，一是对生长的材料的常规检测，并作为对技术发展的一个反馈；二是对晶体生长或器件使用有重要影响的缺陷的详细研究；三是关于缺陷特征的基础研究。他们采用光致发光(photoluminescence, PL)光谱检测技术对生长的材料进行常规检测，确定掺杂和缺陷存在的状态，同时，他们还发展了若干电学表征方法，包括 *I-V* 测量，*C-V* 测量，高阻测量和深能级瞬态光谱(deep level transient spectroscopy, DLTS)技术等，用于半绝缘碳化硅材料的常规检测。采用少数载流子瞬间光谱(minority carrier transient spectroscopy, MCTS)技术、谱态和时态电子发光(spectral and temporal electroluminescence)测量技术和同步辐射白光反射 X 射线衍射形貌(synchrotron X-ray topography)技术，确定碳化硅晶体中残余的杂质，理解晶体中的缺陷以及它们如何影响材料的性能与器件的使用，控制诱导而成的缺陷。采用 PL 技术、光致发光激发(photoluminescence excitation, PLE)技术、时间分辨 PL 技术、傅里叶变换 PL(FTPL)技术、傅里叶变换红外吸收(FTIR)技术、电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术和光学检测磁共振(optically detected magnetic resonance, ODMR)技术检测碳化硅晶体光学性能与电子结构。见：www. ifm. ku. se。

x 低温光致发光光谱(low temperature photoluminescence, LTPL)技术检测的原理是：一个激发光源(通常使用激光)聚焦在被测的碳化硅晶体样品上，样品通常处在液氦温度甚至更低的温度(<4.2K)下，激光的能量通常高于碳化硅晶体的禁带宽度 E_g，由样品发出的光被收集和聚焦到一单色器的光栅，经此光栅得到的单色光被一检测器检测，通过旋转光栅，不同波长的单色光将被检测，如果此检测器检测到的信号同时被记录下来，就得到了光致发光光谱。碳化硅晶体样品吸收激发光，将在导带产

生电子，在阶带产生空穴，即产生了非平衡态。电子和空穴将以不同的方式结合起来以维持平衡。在低温下，一个电子和一个空穴结合，形成一个自由的激子(free exciton，FE)，它具有高的迁移率和低的结合能，在晶格中运动直至发生辐射或非辐射的重新结合，或者在晶体中某一缺陷处发生非辐射的重新结合，损失一定的能量，形成一个价态激子(bound exciton，BE)。BE 的结合能不但由电子和空穴之间的 Coulomb 作用力决定，也由相关缺陷的局部势能决定。BE 的重新结合将涉及三种粒子。对于施主 BE，涉及两个电子和一个空穴；对于受主 BE，涉及两个空穴和一个电子。这些粒子的相互作用将使 BE 分裂成若干根谱线。以掺铝 6H-SiC 多型为例，Al-BE 可占据晶格中三个不等价格位，每个格位将在禁带中形成一个能级，由于电子与空穴之间的相互作用，每个能级将分裂成不超过六个的分量。这样从理论上分析，在 PL 谱中 Al-BE 应有 18 根相互邻近的特征谱线，虽然这些谱线并没有全部被检测到。见：www. ifm. liu. se。

xi X 射线双晶衍射(X-ray double crystal diffraction)技术是将 X 射线入射束先入射到一个由完整晶体做成的单色器，单色器的衍射光作为样品的入射光，通常通过测量 X 射线双晶摇摆曲线(rocking curve)来获取样品的结构信息。摇摆曲线是指被测样品在布拉格衍射附近随角度变化的强度分布，摇摆在此指样品在布拉格点附近的转动。对于单晶样品，相应的 X 射线摇摆曲线只有一个峰，峰的宽度反映了晶体的质量情况。对于多层薄膜样品，相应的 X 射线摇摆曲线有多个峰，峰的间距、峰的宽度等与薄膜的成分、厚度以及质量有关。X 射线双晶衍射又可分为“标准 X 射线双晶衍射”和“高分辨 X 射线双晶衍射”。前者要求单色器的晶体及衍射面与样品相同，即单色器需要随样品及其衍射条件的变换而更换，这给实验带来了一定的困难。高分辨 X 射线双晶衍射是在单色器上采取一定的技术措施，限制 X 射线束的角发散和 X 射线的能量色散，以使得不必因样品的改变而更换单色器或重调单色器。

xii M. A. Capano 等指出，在高分辨 X 射线衍射、室温拉曼光谱和透射电子显微这三种检测方法中，室温拉曼光谱检测对碳化硅晶片中残余形变有更高的灵敏度，其空间分辨率介于其他两种检测方法之间。见：Capano M A，Kim B C，Smith A R，et al. Residual strains in cubic silicon carbide measured by Raman spectroscopy correlated with X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Journal of Applied Physics，2006，100：08514。

xiii II-IV 公司 E. Emorhokpor 等指出：碳化硅晶体常见的缺陷是位错与微管道，它们存在于各种多型之中。微管道是具有特征 Burgers 矢量的螺旋位错，对于 6H-SiC 多型，其微管道的 Burgers 矢量至少为 $2b_0$；对于 4H-SiC 多型，其微管道的 Burgers 矢量至少为 $3b_0$，此处 b_0 是一个单位螺旋位错的 Burgers 矢量，它等于晶体的晶胞参数 c。对于 6H-SiC 多型，$b_0 = 15.18$Å；对于 4H-SiC 多型，$b_0 = 10.12$Å。见：Emorhokpor E，Kerr T，Zwieback I，et al. Characterization and mapping of crystal defects in silicon carbide. www. gaas. org。

xiv 在真空中，以光速运动的带电粒子在磁场作用下发生偏转，将沿着偏转轨道切线方向发射连续谱的电磁波，这种电磁波就被称为同步辐射光。近三十多年来，全球的同步辐射光源经历了三个阶段的发展。第一代同步辐射光源的电子储存环是为高能物理实验设计的，只是“寄生”地利用从偏转磁铁引出的同步辐射光。第二代同步辐射光源的电子储存环是专门为使用同步辐射光而设计的，主要从偏转磁铁引出同步辐射光。第三代同步辐射光源的电子储存环对电子束发射度和大量使用插件进行了优化设计，使得同步辐射光的亮度大为提高，并且从波荡器等插件引出高亮度、部分相干的准单色光。同步辐射光具有以下特性：(1)宽波段，同步辐射光的波段覆盖面广，具有从远红外、可见光、紫外直到X射线范围内的连续光谱，并且能根据使用者的需要获得特定波长的光。(2)高准直，同步辐射光的发射集中在以电子运动方向为中心的一个很窄的圆锥内，张角非常小，几乎是平行光束。(3)高偏振，从偏转磁铁引出的同步辐射光在电子轨道平面上是完全的线偏振光，此外，可以从特殊设计的插入件得到任意偏振状态的光。(4)高纯净，同步辐射光是在超高真空中产生的，不存在任何由杂质带来的污染，是非常纯净的光。(5)高亮度，同步辐射光源有很高的辐射功率和功率密度，第三代同步辐射光源的X射线亮度是X光机的上千亿倍。(6)窄脉冲，同步辐射光具有优良的脉冲时间结构，其宽度在几十皮秒至几十纳秒之间可调，脉冲之间的间隔为几十纳秒至微秒量级，这种特性对“变化过程”的研究非常有用。(7)可精确预知，同步辐射光的光子通量、角分布和能谱等均可精确计算，因此它可以作为辐射计量(特别是真空紫外到X射线波段计量)的标准光源。

xv 对晶体的X射线衍射形貌(X-ray topography)技术检测也可采用实验室装备的X光源。例如，J. Takahashi等采用Mo $K\alpha$($\lambda=0.711$Å)X光源，对PVT法生长的6H-SiC晶片进行了X射线形貌检测，籽晶分别是(000-1)晶片和(1-100)晶片。被测样品分别按平行于籽晶面和垂直于籽晶面方向切取，厚度为0.8mm。获得的动力学像中的衬度变化符合消光规则，即最强的衍射仅发生在样品中缺陷周围发生晶格畸变的区域，当$\vec{b}\cdot\vec{g}=1$时，衬度最强；当$\vec{b}\cdot\vec{g}=0$时，衬度最弱，式中，$\vec{b}$是位错缺陷的Burgers矢量，$\vec{g}$是衍射矢量。检测发现，在被测样品中都存在沿生长方向延伸的缺陷，它们更多的是在生长初期形成的，在以(000-1)晶片为籽晶生长的样品中，主要缺陷是微管道和螺旋位错，在以(1-100)晶片为籽晶生长的样品中，主要缺陷是堆垛层错和刃位错，这表明在PVT法碳化硅晶体生长过程中，籽晶面的取向，即生长方向，对晶体中缺陷的形成起着关键的作用。见：Takahashi J, Ohtani N, Kanaya M. Structural defects in α-SiC single crystals grown by the modified-Lely method. Journal of Crystal Growth, 1996, 167: 596。

xvi 被测的晶片是用Baikov法制得的。所谓Baikov法，指俄罗斯科学院Baikov冶金学研究所发明的一种碳化硅晶体生长技术，即在氢气氛下，经电阻加热至1920~2020℃，在一石墨棒表面分解甲基三氯硅烷，制取3C-SiC晶体。被测3C-SiC晶片的尺寸为3mm×5mm×1mm。图4-10(a)对应于3C-SiC晶片母体。由于晶片的厚度约是

(02-2)反射消光长度的15倍(ξ_g=54μm)，因此可以得到X射线衍射形貌像。晶片中缺陷以黑色动力学消光衬度来显现。根据图4-10(a)，可判断晶片中具有缺陷密度低于$10^2 cm^{-2}$的区域，因此可认为晶片有较高的结晶质量。在X射线波长为0.50Å时，(11-1)反射的消光长度达到116μm，在晶片(-1 -1 -1)面上生长的双晶薄片的厚度仅为14μm，如果厚度低于消光长度的1/4时，缺陷像都将衰退。因此，在图4-10(b)中显现的是灰色的背景和模糊的缺陷像。见：Vetter W M，Dudly M. Characterization of defects in 3C-silicon carbide crystal. Journal of Crystal Growth，2004，260：201。

xvii 见：Mastro M A，Fatemi M，Gaskill DK，et al. X-ray diffraction study of crystal plane distortion in silicon carbide substrates. Journal of Applied Physics，2006，100：093510。

xviii 即在求值长度L内，固态物体被测区域面轮廓高度相对于中心线面轮廓高度偏差的平均值。

xix 即在求值长度L内，固态物体被测区域面轮廓高度相对于中心线面轮廓高度偏差的均方根值。

xx 1967年，P. R. van Loan等研究了碳化硅晶体呈现的颜色与多型结构的关系，发现许多呈黄色的晶体具有15R-SiC多型结构，大部分呈蓝色的晶体具有6H-SiC多型结构，在呈绿色晶体的结构中，6H-SiC多型结构与15R-SiC多型结构的比例为3:1。他们把同一碳化硅晶体中存在不同颜色区域的现象称为colour zoning，指出在一些碳化硅晶体中，这种现象十分重要。在所谓的非规则分区(irregularly zoned)晶体中，一般有两种颜色的区域，但他们也曾从某一晶体(0001)面上观察到三种颜色的区域。他们认为，这些具有不同颜色的区域由不同的碳化硅晶体多型构成。见：Van Loan P R. A study of polytypism in silicon carbide. The American Mineralogist. 1967，52：948。

xxi 见：Chen Q S，Lu J，Zhang Z-B，et al. Growth of silicon carbide bulk crystal by physical vapor transport method and modeling efforts in process optimization. Journal of Crystal Growth，2006，292：197。

xxii T. A. Kuhr等选用的籽晶是(0001)硅面或(000-1)碳面，生长时，石墨坩埚底部的温度为2200℃，顶部的温度为2090℃，氩气压强为2 Torr。六方空洞沿晶体z轴方向的厚度为5~25μm，横向尺寸为50~250μm，它的一组边与(1-100)方向相垂直。六方空洞首先在籽晶与石墨坩埚黏结层形成。在空洞顶部(指在生长面封闭的空洞的一个面)可观察到蒸发台阶(evaporation step)，在空洞底部(指在朝向籽晶方向晶面上封闭的空洞的一个面)可观察到生长台阶(growth step)，这证明空洞内部发生了碳和硅的输运，使得最初在黏结层中形成的空洞沿着轴向温度梯度在晶体中移动。位错线沿空洞在晶体中移动的轨迹排列，螺旋位错则在空洞角的位置上结合起来，形成微管道。这样，在六方空洞正下方不存在螺旋位错。见：Kuhr T A，Sanchez E K，Skowronski M，et al. Hexagonal voids and the formation of mocropipes during SiC sublimation growth. Journal of Applied Physics，2001，89：4625。

xxiii 单形是结晶学中的一个概念，它指在一个晶体中彼此能对称重复的一组晶面的组合。从32个点群可导出146种结晶学单形。6H-SiC多型具有六方纤锌矿型结构，它的点群为6mm，从理论推导，它有复六方锥、六方锥、复六方柱、六方柱、单面五种结晶学单形。这146种结晶学单形又可归并为47种几何学单形。其中，15种几何学单形为高级晶族(立方晶系)所特有；25种几何学单形为中级晶族(包括三方晶系、四方晶系和六方晶系)所特有；7种几何学单形为低级晶族(包括三斜晶系、单斜晶系和正交晶系)所特有。在本文中，所提单形指的是几何学单形。

xxiv 在矿物学中，包裹体(inclusion)指在均一的或非均一介质中独立存在的某些物质，它的形态可以是固态、液态或者是气态，也可以是几种物态共存，其大小与形状可各不相同。按其与主矿物形成的时间的关系，包裹体可分为原生包裹体、假次生包裹体和次生包裹体；按其含有物的物理状态，可分为岩浆包裹体和流体包裹体，后者又可按气液之间的比例分为气相包裹体(气液比>50%)和液相包裹体(气液比<50%)；按其含有物的相态数，可分为单相包裹体、两相包裹体和多相包裹体；按其含有物的成分，可分为高盐度包裹体、低盐度包裹体、含二氧化碳包裹体、含硫化氢包裹体以及含有机质包裹体等。通过对矿物中包裹体的研究，除可了解成岩成矿物质的相态和相变外，还可获得成矿年龄和成矿温度、压强、成分、同位素、盐度、气体分压、酸碱度等物理化学参数。

xxv G. Dhanaraj等把我们所说的“镶嵌结构缺陷”归入growth defect(生长缺陷)中的polytypism(多型性)之中，并指出虽然由于堆垛层错形成能接近，容易在碳化硅晶体生长过程中形成不同的多型，使得研究者能够根据不同应用的要求，生长各种碳化硅晶体多型晶体，但这也对晶体生长的热力学、动力学条件以及生长腔体的设计提出了更严格的要求。如果晶体生长条件没有被优化，不同碳化硅晶体多型的包裹体将在晶体中出现，导致碳化硅晶体的质量严重下降。见：Dhanaraj G, Huang X R, Dudley M, et al. Silicon carbide crystals-part I: growth and characterization. //Byrappa K, Ohachi T. Crystal Growth Technology. Norwich, New York: William Andrew Inc., 2003: 202。

xxvi V. M. Vetter等采用同步白光反射辐射光源X射线衍射形貌(X-ray topograph)技术和三坐标衍射(triple-axis diffractometry)技术，对Baikov法(高温和氢气氛下，在石墨棒表面分解甲基三氯硅烷)制得的3C-SiC晶体中的缺陷进行了研究，发现样品的(-1-1-1)面被一些厚度大于15μm的碳化硅双晶薄片覆盖，而X射线形貌检测显示样品的主体部分结晶完好。这些双晶薄片应属于包裹体缺陷的范畴。此外，在晶体中还观察到堆垛层错和其他包裹体。见：Vetter V M, Dudly M. Characterization of defects in 3C-silicon carbide crystal. Journal of Crystal Growth, 2004, 260: 201。

xxvii D. D. Avrov在他们的研究文章中，给出了使得悬浮在气相中的碳粒子运动的作用力的表达，以及作用力与生长温度、压强和温度梯度的关系。见：Avrov D D, Bulatov A V, Dorozhkin S I, et al. Defect formation in silicon carbide large-scale ingots grown

by sublimation technology. Journal of Crystal Growth, 2005, 275: 485。

xxviii 所谓电子探针分析技术，是将波长为0.1～1μm的高能电子束与被检测试样相互作用，捕集与分析所产生的特征X射线、二次电子、吸收电子、背散射电子及阴极荧光等信息，获取试样微区（微米尺度）内成分、形貌、化学结合状态等特征。电子探针定性分析的理论基础是1913年Moseley给出的关于入射电子与试样相互作用所产生的X射线波长与元素原子序数的相互关系，即$\sqrt{\nu}=K(Z-\sigma)$，式中ν为元素的特征X射线的频率，Z为原子序数，K、σ为常数，当$\sigma\approx1$时，$\lambda=1.21\times10^2/(Z-1)^2$，式中，$\lambda=c/v$，$c$为光速。每一种元素都有一个特定波长的特征X射线，它不随入射电子的能量而变化，用X射线波谱仪测量电子束激发试样而产生的X射线波长，就可确定试样中元素的种类。电子探针定量分析的基础是：试样中A元素的相对含量C_A与其特征X射线的强度I_A（X射线的统计数）成正比，在相同的分析条件下，同时测量试样和已知成分试样（即标样）中A元素的同名X射线强度，经修正计算，就可得到试样中A元素的相对含量$C_A:C_{(A)}=KI_A/I_{(A)}$，式中I_A和$I_{(A)}$分别为试样和标样中A元素特征X射线的强度。1949年，法国的R. Castaing和A. Cuinier将一台透射电镜改装成世界上第一台电子探针样机；1956年，法国CAMECA公司制成了世界上第一台商业化的电子探针仪；1956年，英国的P. Duncumb发明了电子束扫描方法，并在1959年安装在电子探针仪上，使得电子探针的电子束能够在一个小区域内进行扫描，从而获得该区域的元素分布和形貌特征。而后，电子探针具有了彩色图像处理和图像分析功能。目前，电子探针、扫描电镜可以与任何一家厂商的能谱仪组合，向更微区、更微量、功能更齐全的方向发展。见：本书编写组．现代无机材料组成与结构表征．北京：高等教育出版社，2006：395。

xxix M. Katsuno等对碳化硅晶体熔融氢氧化钾腐蚀进行了研究。碳化硅晶体中的微管道是一些具有很大Burgers矢量的螺旋位错，在其周围存在大量的弹性应力，采用所谓的缺陷选择性腐蚀时，可在被腐蚀的表面产生明显的大的六方形蚀坑，因此可用这个方法对微管道进行粗略的表征。被腐蚀的样品取自用改进Lely法生长的碳化硅晶体，包括4H-SiC、6H-SiC和15R-SiC晶体，以及氮掺杂6H-SiC晶体（n型，载流子浓度为$3\times10^{16}\sim3\times10^{19}cm^{-3}$）和硼掺杂6H-SiC晶体（p型，载流子浓度为$2\times10^{15}cm^{-3}$），样品尺寸为5mm×5mm×0.5mm，腐蚀面为（0001）面、（1-100）面和（11-20）面。熔融氢氧化钾的温度范围为460～550℃，腐蚀时间范围为30～90min，腐蚀速度根据腐蚀前后样品厚度的变化计算得出，腐蚀时对样品进行旋转。氮气氛下腐蚀速率是空气下腐蚀速率的20%，这表明在熔融氢氧化钾中溶解的氧在碳化硅晶体腐蚀中起着重要作用，样品表面发生的热氧化（thermal oxidation）是其腐蚀的决速步。（000-1）碳面的腐蚀速率是（0001）硅面的四倍；（11-20）面和（1-100）面的腐蚀速率与（000-1）碳面的大致相同。（11-20）面和（1-100）面的热氧化速率与（0001）硅面的十分接近。热氧化和腐蚀之间的区别源自作为氧化阻挡层的$Si_4C_{4-x}O_2$。当样品面法线与晶体z轴负方向的倾斜角大于19.5°，例如（11-20）面和（1-100）面，这一氧化

阻挡层将明显地抑制样品表面的氧化；另外，即使在样品表面形成了这一氧化阻挡层，但它也将迅速地溶解在熔融氢氧化钾中，使得样品表面的腐蚀速率并不减小。无论是氮掺杂样品，还是硼掺杂样品，在所掺浓度的范围里，它们表面的腐蚀速率都没有受到影响。实验结果表明，掺杂浓度增大一个数量级，掺氮样品碳面的腐蚀速率的变化小于1%；掺氮样品碳面和与其相垂直的(11-20)面、(1-100)面的腐蚀速率变化恰好相反，前者的腐蚀速率增大，后两者的腐蚀速率减小。对于不同的碳化硅晶体多型样品，随着其六方成分(即第1章定义的碳化硅晶体多型的HTC值)增加，相应的样品表面腐蚀速率增大。见：Katsuno M，Ohtani N，Takahashi J，et al. Mechanisim of molten KOH etching of SiC single crystals：Comparative study with thermal oxidation. Japanese Journal of Applied Physics，1999，38：4661。

xxx R. T. Bondokov 等认为，在碳化硅晶体熔融氢氧化钾腐蚀时，蚀坑样式因化学过程参数(如腐蚀温度，腐蚀时间等)而变化，也取决于掺杂物浓度、掺杂物种类、表面抛光、次表面损伤层和其他的材料特性，同时难以在碳面上观察到位错的腐蚀点。他们进行了碳化硅晶体气态氢氧化钾腐蚀实验。选用的实验样品取自改进 Lely 法生长的直径为50.8mm的4H-SiC晶体，样品面分别是(0001)和(11-20)面；也选用了以(1-100)面生长的晶体，样品面与生长面平行。晶体氮掺杂浓度的范围是5×10^{16}～$3\times10^{19}cm^{-3}$，但在蚀坑样式中没有发现与掺杂浓度相关的证据。使用装有氢氧化钾的镍(Ni)坩埚和样品支架，并将它放入马弗(muffle)炉内，样品放置在坩埚的顶部而不是放入坩埚内，保证样品容易与气态氢氧化钾接触。腐蚀温度为700～1000℃，腐蚀时间为几分钟至40min。当样品面与气态氢氧化钾接触时，两者立即发生反应。与熔融氢氧化钾腐蚀相比较，碳化硅晶体气态氢氧化钾腐蚀结果有如下特点：不再出现圆形蚀坑，蚀坑形态与掺杂浓度没有关系；碳面上位错蚀坑呈六方形，在(11-20)面和(1-100)面上位错蚀坑呈不规则四边形或正方形；碳面、硅面、(11-20)面和(1-100)面的腐蚀速率相近。相关实验结果可以用吸附/脱附相关过程作出解释，气相中的氢氧化钾分子在样品表面吸附，表面上存在缺陷的区域捕获迁移的氢氧化钾分子，在这些区域发生化学反应，反应产物与未反应的氢氧化钾分子又从表面脱附，重新进入气相。见：Bondokov R T，Khlebnikov I I，Lashkov T，et al. A method for defect delineation in silicon carbide using potassium hydroxide vapor. Japanese Journal of Applied Physics，2002，41：7312。

xxxi E. K. Sanchez 等认为，碳化硅晶体生长速率、堆垛层错的形成、成串刃位错和螺旋位错密度三者存在关联，在PVT法碳化硅晶体生长过程中，通过二维成核机制在生长表面上形成岛状结构(2D-island)。岛状结构的成核临界半径r_c可表示为$r_c=\alpha\phi/2kT\ln(\sigma+1)$，式中，$k$是Boltzmann常量；$\sigma$是过饱和度；$\phi$是同为最近邻粒子的结合能。把硅碳双原子层中不同的堆积位置分别标注为A、B和C，在岛状结构成核的过程中，吸附在表面的粒子可能占据两个不同的位置，这两种可能性之间的差距就是形成堆垛层错和生成完美晶体之间的差距，两种位置的能量差距由碳化

硅晶体堆垛层错形成能决定。见：Sanchez E K，Liu J Q，De Graef M，et al. Nucleation of threading dislocations in sublimation grown silicon carbide. Journal of Applied Physics，2002，91：1143。

xxxii 双晶指两个互不平行的同种单体按一定的对称关系相互取向而组成的规则连生晶体，这种相互取向的对称关系表现为在构成双晶的两个单体之间，当其中的一个单体通过某个假想平面的反映，或者绕某一假想轴线旋转180°，或对于某个假想点进行倒反变换后，必能与另一单体重合，或达到完全平行一致的方位。

xxxiii 见：Lindefelt U，Iwata H. Electronic Properties of Stacking Faults and Thin Cubic Inclusions in SiC Polytypes.//Choyke W J，Matsunami H，Pensl G，ed. Silicon Carbide：Recent Major Advances. Berlin，Heidelberg：Springer-Verlag，2004，90。

xxxiv R. Stevens 在文章中指出，晶体生长的历史难以追溯，因此，很难区别晶体中的SF是由应力产生的还是在生长过程中形成的。碳化硅晶体有着各种SF和许多多型结构，表明其堆垛层错形成能(stacking-fault energy，SFE)很低，并且与晶体结构相关。R. Stevens 给出了不同碳化硅晶体多型的SFE，6H-SiC多型的SFE为9 erg/cm^2(9×10^{-7} J/cm^2)；3C-SiC多型的SFE为13 erg/cm^2(1.3×10^{-6} J/cm^2)。见：Stevens R. Defects in silicon carbide. Journal of Materials Science，1972，7：517。

xxxv 见：Chen B，Shi E，Chen Z，et al. Stacking fault duplication in 6H-SiC single crystal. Japanese Journal of Applied Physics，2008，47：4491。

xxxvi T. L. Daulton 等发现，在从远古(早于太阳形成的)陨石中分离出的“前太阳粒子”(presolar grain)中，物质最主要的形式是纳米尺度的金刚石和微观尺度或亚微观尺度的结晶态碳化硅，它们的含量一般为300～1800ppm。在结晶态碳化硅中，通过高分辨透射电子显微镜检测，仅观察到3C-SiC和2H-SiC这两种多型结构。他们认为这是恒星喷发时压强相对较低和碳化硅凝聚温度相对较低的直接结果。见：Daulton T L，Bernatowicz T J，Lewis R S，et al. Polytype distribution of circumstellar silicon carbide：microstructural characterization by transmission electron microscopy. Geochimica of Cosmochimica Acta，2003，67：4743。另一篇内容相近的研究文章发表在《科学》上。见：Daulton T L，Beratowicz T J，Lewis R S，et al. Polytype distribution in circumstellar silicon carbide. Science，2002，296：1852。

xxxvii 塑性形变是研究金属材料缺陷时常用的概念，它指材料中发生的一类不能恢复原状的形变。在室温下，晶体塑性形变的主要方式是滑移，即晶体的一部分沿着一定的晶面和晶向相对于晶体的另一部分产生相对移动。滑移通常是沿着晶格中原子密度大的晶面(滑移面)和原子密度最大的晶向(滑移方向)发生的。结构不同，晶体的滑移面和滑移方向数目也不相同。就金属材料而言，在其他条件基本相同的情况下，具有面心立方结构的金属其塑性优于具有体心立方结构的金属，具有体心立方结构的金属其塑性优于具有密排六方结构的金属。晶体中晶面的滑移是靠位错的运动实现的，当位错沿滑移面移动到晶体表面时，就会产生大小等于Burgers矢量绝对值的

滑移台阶，如果沿此滑移面有大量位错运动到晶体表面，将使得晶体的一部分相对另一部分沿滑移面发生相对位移。应力指物体由于外因(受力、温度变化等)或内在缺陷而变形时，在它内部任一截面单位面积上两方的相互作用力，与截面相垂直的作用力称为正应力或法向作用力，与截面相切的作用力称为剪应力或切应力。

xxxviii 见：Lindefelt U，Iwata H. Electronic Properties of Stacking Faults and Thin Cubic Inclusions in SiC Polytypes.//Choyke W J，Matsunami H，Pensl G，ed. Silicon Carbide：Recent Major Advances. Berlin，Heidelberg：Springer-Verlag，2004：90。

xxxix 近年来，基于密度泛函理论(density functional theory，DFT)的第一性原理计算(first principle calculation)已被广泛地应用于各类材料的研究之中，它从材料的原子核、电子或其他结构单元自身的性质和它们之间的相互作用出发，只借助基本常量和某些合理的近似，而不依赖所研究材料的实验数据，来预测微观体系的状态和性质。从理论上说，只要输入电子和原子核的特性参数后，通过求解薛定谔方程，就可得到含有任意一个电子的原子或分子的波函数、能量、电子密度分布函数以及其他的物理化学特性参数，但“困难仅在于当严格应用这些定律时所得到的方程，求解过于复杂”。经过长期时间，现已形成了哈特里-福克(Hartree-Fock)方法和 DFT。DFT 不再把电子密度分布作为电子波函数的分布，而是作为试探函数，将体系总的能量表示为电子密度的泛函。它如实地将微观体系作为电子和原子核构成的多离子系统，求出体系总能量，根据总能量与电子结构、原子核构型的关系，确定体系的基态结构，并可在基态基础上，进一步计算在有限温度下体系的各种性质和行为。DFT 将 $3N$ 维波函数问题简化为三维粒子密度问题，而粒子密度仅是空间坐标的函数，又是可通过实验直接观测的物理量，从而在材料研究中表现出很强的生命力。为 DFT 发展作出重要贡献的 W. Kohn 也因此而获得 1998 年度诺贝尔化学奖。

xl H. Iwata 等对碳化硅晶体中的堆垛层错、立方包裹体、双晶晶界等平面缺陷(planar defects)的形成能进行了计算，采用的方法有：(1)超晶胞从头计算法(*ab initio* supercell method)，即应用局部密度近似(local density approximation，LDA)下的 DFT，包括以含有 s-、p-和 d-对称 Gaussian 轨道为基础对波函数进行扩展，以平面波为基础描述电荷密度，使用标准守恒的赝势描述离子与电子的相互作用，在计算 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 多型堆垛层错和 4H-SiC 多型立方包裹体时，选用了原子数 $N=96$ 的超晶胞，在计算 15R-SiC 多型堆垛层错和 3C-SiC 多型双晶晶界时，选用了 $N=120$ 的超晶胞，这些原子沿 z 轴分层排列后，堆垛层错、立方包裹体、双晶晶界等缺陷将会重复出现，并沿垂直于 z 轴的方向无限延伸。由于所选用超晶胞的尺寸足够大，因此可以排除缺陷与缺陷之间的相互作用；(2)ANNNI 模型(axial next nearest neighbour ising model)，在计算中，ANNNI 模型只考虑到第 n 级最近邻硅碳双原子层之间的相互作用，但不能区别硅碳双原子层中成对出现的硅原子和碳原子换位后几何结构的差异，采用 ANNNI 模型是一种近似的方法，可对采用 DFT 的第一性原理计算得到的碳化硅晶体多型堆垛层错形成能值进行验证，在实际计算中，仅考虑至第三

级最近邻硅碳双原子层之间的相互作用。见：Iwata H，Lindefelt U，Oberg S，et al. Theoretical study of planar defects in silicon carbide. Journal of Physics：Condensed Matter，2002，14：12733。LDA 是由 J. C. Slater 于 1951 年(早于 DFT 的诞生)提出并应用的，它用具有相同密度的均匀电子气的交换关联泛函作为对应的非均匀体系的近似值，即假设空间某点的交换关联能只与该点的电荷密度有关，其数值等于相同密度的均匀电子气的交换关联能。定义单一电子的交换关联能为$E_{xc}[n(\vec{r})]$，则$E_{xc}[n(\vec{r})]=\int e_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})\,d\vec{r}$。LDA 是一极其简单的近似，它只适用于与均匀电子气相类似或者空间电荷密度缓慢变化的系统。但出人意料的是，这样一个简单近似往往能给出很好的结果。用 LDA 计算得到的材料键长、声子频率等参数与实验均只有几个百分点的误差，使得 DFT 得到十分广泛的应用。但是，LDA 也有许多不足之处，比如系统地高估结合能，计算所得到的晶格常数总是存在误差等，因此，不能用来描述均匀电子气、空间缓慢变化电子气及强关联系统(如过渡族金属氧化物)。

xli H. Iwata 等认为，在 4H-SiC 多型中，堆垛层错[2SF(62)]形成能低于堆垛层错[1SF(31)]的形成能，堆垛层错[4SF(10，2)]的形成能低于堆垛层错[3SF(71)]的形成能，其原因是堆垛层错之间的相互作用，在堆垛层错[2SF(62)]中的第二个滑移面与第一个滑移面(即堆垛层错[1SF(31)]中的滑移面)互为近邻，堆垛层错[4SF(10，2)]的第四个滑移面与第三个滑移面互为近邻。见：Iwata H，Lindefelt U，Obery S，et al. Cubic polytype inclusion in 4H-SiC. Journal of Applied Physics，2003，93：1577。

xlii J. Q. Liu 等对在 PVT 法生长过程中通过氮气掺杂的 4H-SiC 晶片进行了研究，晶片室温下的载流子浓度为$(2\sim4)\times10^{19}\,cm^{-3}$。他们把在晶片中心区域内观察到的堆垛层错[2SF(62)]归于双 Shockley 层错。Shockley 层错在一相对窄的温度范围(800～1000℃)内产生于剪切应力的作用，而且在相应的区域仅有一个成键偏位错发生移动，但掺氮 4H-SiC 晶片中的双 Shockley 层错[2SF(62)]则在高于 1000℃的温度下和没有剪切应力存在的情况下形成，或者说，用机械剪切应力的作用不能解释为什么在退火过程中掺氮 4H-SiC 晶片可形成双 Shockley 层错。J. Q. Liu 等认为，层错形成的动力是电子从导带到量子阱(quantum well，QW)态的跃迁。碳化硅晶体中的异质多型结构，如 4H/3C/4H-SiC、6H/3C/6H-SiC 等，就是一种“人造”的 QW。见：Liu J Q，Chung H J，Kuhr T，et al. Structural instability of 4H- SiC polytype induced by n- type doping. Applied Physics Letters，2002，80：2112。

xliii 见：Chen B，Shi E，Chen Z，et al. Stacking fault duplication in 6H-SiC single crystal. Japanese Journal of Applied Physics，2008，47：4491。

xliv W. Kohn 和 L. J. Sham 将$F[n(\vec{r})]$泛函写成两部分泛函之和：$F[n(\vec{r})]=T[n(\vec{r})]+V_{ee}[n(\vec{r})]$，式中，$T[n(\vec{r})]$为动能泛函；$V_{ee}[n(\vec{r})]$为电子相互作用泛函。$F[n(\vec{r})]$可表示为$F[n(\vec{r})]=T_s[n(\vec{r})]+J[n(\vec{r})]+E_{xc}[n(\vec{r})]$，式中，$E_{xc}[n(\vec{r})]$被称为交换关联能(exchange correlation energy)；$T_s[n(\vec{r})]$为近似动能泛函；$J[n(\vec{r})]$

为电子相互排斥能。$E_{xc}[n(\vec{r})]$可被进一步写为$E_{xc}[n(\vec{r})]=T[n(\vec{r})]-T_s[n(\vec{r})]+V_{ee}[n(\vec{r})]-J[n(\vec{r})]$。在 DFT 中，所有近似都被集中到交换关联能项，所以密度泛函理论的精度直接由交换关联相关的能量泛函的近似方式决定。寻找更好的交换关联近似是 DFT 发展的一条主线。

xlv 近年来，在 LDA 的基础上，形成了广义梯度近似(generalized gradient approximation，GGA)方法。在 GGA 方法中，交换关联能是电子密度及其梯度的泛函。与 LDA 相比较，GGA 更精确地考虑空间某处附近电荷密度对交换关联能$E_{xc}[n(\vec{r})]$的影响，例如，考虑了电子密度的一级梯度对$E_{xc}[n(\vec{r})]$的贡献，有$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})]=\int f_{xc}[n(\vec{r}),|\nabla n(\vec{r})|]\mathrm{d}\vec{r}$。目前，构造 GGA 交换关联泛函主要有两个流派，一个流派是以 A. D. Becke 为代表，其主要观点是“一切都是合法的，人们可以任何理由选择任何可能的泛函形式，而这种形式的好坏由实际计算来决定”，通常拟合大量的计算数据得到泛函的参数；另一个流派是以 J. P. Perdew 为代表，他们认为发展交换关联泛函必须以一定的物理规律为基础，这些规律包括标度关系、渐进行为等。与 LDA 相比较，在计算晶格常数时，使用 GGA 可得到更精确的能量与结构，但与实验结果相比较依然存在误差。通常情况下，GGA 比 LDA 更适合于非均匀密度体系的计算。

xlvi N. Sugiyama 等对改进 Lely 法生长的碳化硅晶体的台阶结构与位错进行了研究。在硅面为籽晶面制得的 6H-SiC 样品的生长面上，可观察到双螺旋生长形貌，许多小螺旋出现在大螺旋构成的阶梯上，在大螺旋中心出现一个微管道，微管道繁衍的单台阶高度为 $8c$。在以碳面为籽晶面制得的 6H-SiC 样品的生长面上，可观察到具有六方特征的脊，它的方向是[11-20]，没有出现大螺旋，大部分生长台阶高度为 0.75nm。在没有障碍物的区域，也可观察到台阶间的闭合，微管道繁衍的复合螺旋台阶高度为 $c/2$。在以碳面为籽晶面制得的 4H-SiC 样品的生长面上，可观察到形态规则的台阶，大部分台阶高度为 1.0nm，与 4H-SiC 晶胞参数 c 相当。这表明 4H-SiC 晶体沿[10-10]和[11-20]方向的生长速率并不相等。台阶的闭合是由于台阶流运动速度的差异造成的，更高的晶体生长速率需要有更高的台阶流运动速率，从而导致台阶的闭合，而改进 Lely 法碳化硅晶体的生长速率远高于 CVD 法碳化硅单晶薄膜的生长速率。经 500℃熔融氢氧化钾腐蚀后，在以硅面为籽晶面生长的 6H-SiC 样品(0001)面上，可观察到大、中、小三类蚀坑。大蚀坑一般位于大螺旋的中心，它们对应于微管道；中蚀坑一般位于台阶高度为 $1c$ 的小螺旋中心，它们对应于螺旋位错；小蚀坑的分布不具有形态特征，也不集聚在大螺旋的边界处，它们对应于 Burgers 矢量与晶体{0001}面族相平行的刃位错。垂直于晶体生长方向的不同晶面的腐蚀像观察表明，垂直生长 60μm 后，中蚀坑向外偏移 3～10μm；垂直生长 200μm 后，向外偏移 10～40μm。螺旋位错周围存在着应力场，当位错位于大螺旋的阶梯时，各向同性的应力场将在生长面上延展，当大螺旋台阶越过此位错，此应力场变为各向异性，使得螺旋位错沿台阶流的方向移动，以降低晶格畸变的能量。中蚀坑就从大螺旋的中心向外偏

移，但邻近微管道的位错则向微管道偏移，这是相应的应力场相互作用的结果。小蚀坑可沿任意方向偏移，这表明刃位错的运动与大螺旋相应的台阶流没有联系。垂直生长200μm，刃位错可偏移100μm。见：Sugiyama N，Okamoto A，Okumura K，et al. Step structure and dislocation of SiC single crystals grown by modified Lely method. Journal of Crystal Growth，1998，191：84。

xlvii 见：Dudley M，Huang X R，Huang W，et al. The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide. Applied Physics Letters，1999，75：784。

xlviii X. R. Huang 等指出，在碳化硅晶体中，衍射动力学方程可表示为$s_g(\vec{r})=s_0+2\sin\theta_B(\vec{r})n(\vec{r})$，式中，$\vec{r}$为位置矢量；$\vec{s}_0$是入射X射线光束的单位矢量；$\vec{s}_g(\vec{r})$为衍射光束的单位矢量；$\vec{n}(\vec{r})$与衍射矢量$\vec{g}$相平行，与衍射面相垂直；$\theta_B(\vec{r})$为Bragg角，它可表示为$\theta_B(\vec{B})=\pi/2-1/\cos[-s_0,n(\vec{r})]$。对于与晶体生长面相垂直的螺旋位错，其晶格位移可表示为$u_z=b\varphi/2\pi$，$u_\varphi=-br/2\pi(\sqrt{r^2+z^2}-z)$，式中，$b$是Burgers矢量$\vec{b}$的绝对值，$u_\varphi$是因表面弛豫效应产生的位移。当$u_\varphi$与(0001)衍射面的取向无关时，可得到$\vec{n}(\vec{r})$在极坐标系中三个分量的表达式：$n_r=0$，$n_\varphi=-b/\sqrt{b^2+4\pi^2r^2}$，$n_z=2\pi r/\sqrt{b^2+4\pi^2r^2}$。根据这些基本关系式，X. R. Huang 等进行了微管道衍衬像的数值模拟，所得结果与微管道的SWBXT像很好地吻合，这证明微管道就是螺旋位错。对于6H-SiC多型完整的螺旋位错而言，沿晶体z轴方向的Burgers矢量是晶胞参数$c=15.18$Å的整数倍，因此，SWBXT像中微管道的衬度直径(contrast diameter，指正文图3-17中白色区域的直径)只能取若干离散值，每个值都与Burgers矢量有关。他们进行了Burgers矢量为$8c$($b=121.36$Å)的微管道衍衬像的模拟，得到的衬度直径与正文中图3-17中白色区域直径一致，表明相应的微管道是一个$8c$超大螺旋位错。见：Huang X R，Dudley M，Vetter W M，et al. Direct evidence of micropipe- related pur superscrew dislocation in SiC. Applied Physics Letters，1999，74：353。

后　记

本书起稿于2006年5月，终稿于2012年2月，历时近6个年头。

中国科学院上海硅酸盐研究所碳化硅晶体项目部拥有一支年轻的充满活力的研究团队，成员是：杨建华、张建生、郑燕青、严成锋、孔海宽、忻隽、陈建军、肖兵、刘熙、高攀、刘学超、庄击勇、陈辉、王乐星、黄维、涂小牛、卓世异、熊泽。随着研究工作的发展，项目部还将补充新的成员。大家对本书的撰写给予了全力支持，提供了许多实验数据与资料。

本书部分实验数据引自近年来曾在项目部学习、现在国内其他单位工作的博士研究生的学位论文，他们是：李祥彪、陈博源。

Document generated by Anna’s Archive around 2023-2024 as part of the DuXiu collection (https://annas-blog.org/duxiu-exclusive.html).

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

{
  "filename": "XzEzMDQzNzczLnppcA==",
  "filename_decoded": "_13043773.zip",
  "filesize": 94287392,
  "md5": "ec44ba34bb02a030a06b310e6fbbf5f0",
  "header_md5": "18dcfee73fe7175fe5fd9ab5dbf75082",
  "sha1": "dc4fdc8925fb18fea0934827ccf713a58199cfe6",
  "sha256": "e97cfbc5d7441907ac84f83d4c0d085fad8dbaf12701c295fed57660c210e0d1",
  "crc32": 2896102466,
  "zip_password": "52gv",
  "uncompressed_size": 106422085,
  "pdg_dir_name": "_13043773",
  "pdg_main_pages_found": 361,
  "pdg_main_pages_max": 361,
  "total_pages": 381,
  "total_pixels": 1814026344,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}