

第一章 绪论

1.1 引言

以碳化硅 (SiC) 及氮化镓 (GaN) 为代表的宽禁带材料, 是继硅 (Si) 和砷化镓 (GaAs) 之后的第三代半导体。与 Si 和 GaAs 为代表的传统半导体材料相比, SiC 在工作温度、抗辐射、耐高击穿电压性能等方面具有很大优势[1]。SiC 作为目前发展最成熟的宽带隙半导体材料, 具有高热导率、高击穿场强、高饱和电子漂移速率和高键合能等优点, 其优异的性能可以满足现代电子技术对高温、高频、高功率、高压以及抗辐射的新要求, 因而被看作是半导体材料领域最有前景的材料之一[2—6]。SiC 与其它半导体材料的特性对比见表 1.1[7, 8]所示。SiC 器件在航空、航天探测、核能开发、卫星、石油和地热钻井勘探、汽车发动机等高温 (350~500°C) 和抗辐射领域具有重要应用; 高频、高功率的 SiC 器件在雷达、通信和广播电视领域具有重要的应用前景[9—12]。此外, 由于 SiC 与 GaN 的晶格和热膨胀相匹配, 因而也成为制造高亮度 GaN 发光和激光二极管的理想衬底材料。

正是因为 SiC 所具备的优良特性和 SiC 器件所展示的巨大应用潜力, 对 SiC 的单晶生长和缺陷研究一直是国际上的研究热点。美国和日本分别制定了“国防与科技计划”和“国家硬电子计划”, 都将 SiC 作为重点研究课题[13]。SiC 高温微电子学的迅猛发展始于九十年代初, 包括 SiC 单晶的制备[14, 15]、外延材料的生长[16]和各种高温、高频、大功率 SiC 器件的研发[17]。国际上目前已经实现 SiC 单晶生长产业化的公司主要包括 Cree、Sterling Semiconductor、ATMI、Northrop Grumman、II-VI Inc.、SiCrystals 和 Nippon Steel 等。在 SiC 单晶生长技术方面, 目前国际上主要采用物理气相传输法 (PVT) 生长 SiC 单晶。以美国 Cree 公司为代表的晶片制造商, 已经实现了 2 英寸和 3 英寸 SiC 晶片的商业化, 并且成功研制出 4 英寸 SiC 晶片[18]。

在 SiC 薄膜制备方面, 化学气相沉积技术 (CVD) 是目前器件用 SiC 材料的主要生长技术, 以 Cree、Northrop Grumman、Sterling Semiconductor、TDI、SiCrystal AG 和 Hoya 等公司为主要代表。在器件研制方面, 一些新型的 SiC 功率器件相

继问世,如双极晶体管、CCD 器件、双注入 MOS 器件、CMOS 集成电路(包括 NAND、NOR、XOR 等在内的数字电路)和功率 DMOS 集成电路等,特别是 SiC 蓝色发光二极管、肖特基势垒二极管[19]和 MESFET 器件等已实现商品化,其它 SiC 器件尚处于研发阶段。

表 1.1 SiC 与其它半导体材料的性能比较[7, 8]

参 数	6H-SiC	4H-SiC	3C-SiC	Si	GaAs
带隙 E_g [eV]	3.0	3.2	2.3	1.1	1.43
能带类型	间接	间接	间接	间接	直接
熔点 T_m [K]	3100	3100	3100	1690	1510
德拜温度 T_D [K]	1200	1200	1430	645	400
工作温度 T_w [K]	1200	—	840	410	570
热导率 K [W/(cm·K)]	5—7	5—7	3—5	1.35	0.45
介电常数 ϵ	9.8	9.8	9.8	12	12
电子迁移率 μ_e [cm ² /(V·s)]	370	800	750	1350	6000
空穴迁移率 μ_h [cm ² /(V·s)]	90	115	40	480	320
临界击穿电场 $E_{cr} \times 10^{-5}$ [V/cm]	2.1	2.0	0.7	0.2	0.26
饱和载流子速率 $V_s \times 10^{-7}$ [cm/s]	2.0	2.0	2.5	1.0	1.0

1.2 碳化硅的结构特征

SiC 是 IV-IV 族二元化合物半导体,它的基本结构是 Si-C 四面体结构,如图 1.1 所示,属于密堆积结构。SiC 的四面体结构中 Si-C 键能很强,原子间通过四面体 sp^3 杂化结合在一起,并且有一定程度的极化。但是层与层之间的键能相对来说较弱,这就导致了 SiC 具有较多种类的晶型。SiC 多型晶体的晶格常数 a 可以看作常数,而晶格常数 c 不同,并由此构成了数目很多的 SiC 同质多型体。我们可以把这些多型体看作是由六方密堆积的硅层组成,紧靠着硅原子有一层 C 原子存在,在密排面上 Si-C 双原子层有三种不同的堆垛位置,即 A、B 和

C, 如图 1.2 所示。由于 Si-C 双原子层的堆垛顺序不同, 就分别形成了立方闪锌矿 (β) 和六方纤锌矿结构 (α) 的 SiC 晶体。表 1.2 列出了最常见的 SiC 多型体及其不同的表示方法。表 1.2 中所列出的 SiC 多型体的几种表示法, 其具体标定方法为:

1. 各种 SiC 多型体按照发现先后加以标定;
2. Ramsdell: 用数字表示在晶胞中 SiC 层的重复单位, C、H 和 R 分别表示立方、六方和菱形晶胞;
3. Nabarro—Frank: 将位置 A、B 和 C 写成三角形的形式, 如果按照 A、B、C 三角形的顺时针循环可以找到下一层时, 用 “ Δ ” 来表示, 在逆时针的情况下则用 “ ∇ ” 来表示;
4. Wyckoff—Lely: 考虑相邻两层, 当位置相同时记做 “h”, 否则记做 “k”, 以此来表示周围原子相似于六方点阵或者立方密堆积点阵;
5. Жданов: 第一个数字表示按照三角形 ABC 的顺时针循环时, 下一层的出现次数, 下一个数字表示随后逆时针循环时的出现次数。

表 1.2 常见 SiC 晶体多型体的不同表示法[20]

	Ramsdell	Nabarro—Frank	Wyckoff—Lely	Жданов
3C	β -SiC ABC	Δ	k	(1)
4H	SiC III ABAC	$\Delta\Delta\nabla\nabla$	hk	(22)
6H	SiC II ABC ACB	$\Delta\Delta\Delta\nabla\nabla\nabla$	hkk	(33)
15R	SiC I ABC ACB CAB ACA BCB	$\Delta\Delta\Delta\nabla\nabla$	$hkhkk$	(32)

目前已经发现的 SiC 晶型超过了 200 种, 这些晶型属于三种基本的结晶学类型: 立方 (C)、六方 (H) 和菱形 (R)。除 2H-SiC 和 3C-SiC 这两种晶型外, 其它所有晶型均为闪锌矿和纤锌矿结构的混合体, 形成一维超晶格结构[21]。常见的晶型为 4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 等, 它们沿着晶体学 c 轴方向的堆垛顺序见图 1.3 所示, 其中数字代表堆垛周期中的 Si-C 双原子层数。图 1.3 中的空心圆圈代表 Si 原子, 实心圆代表 C 原子。从图 1.3 中可知, 6H-SiC 晶体中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ABCACBA……, 4H-SiC 中 Si-C 双原子层沿着 c 轴的堆垛顺序为 ABCBA……, 15R-SiC 中 Si-C 双原子层沿着

c 轴的堆垛顺序为 ABCACBCABACABCBA……。常见 SiC 多型晶体的单胞参数和空间群如表 1.3 所示。这些多型的 SiC 晶体具有相同的化学成分，但是它们的物理性质，特别是带隙、载流子迁移率、击穿电压等半导体特性有很大的差别[22]。这些多型 SiC 晶体在扩散、氧化等器件制备和加工过程中也表现出各自的固有特性[23]。利用 SiC 的这一特点，可以制作 SiC 不同晶型的异质复合结构和超晶格，由于它们的晶格完全匹配，从而能够制得性能优异的器件。

SiC 具有非常高的热稳定性和化学稳定性，在一般温度下，几乎不存在体内的杂质扩散[24]，常温下不与任何已知的酸性蚀刻剂发生反应。这些性质使 SiC 器件可以在高温下保持较高的可靠性，并且能够在苛刻的或者腐蚀性的环境中正常工作。SiC 的硬度非常高，莫氏 (Mohs) 硬度在 9.2~9.3 范围内，仅次于金刚石。努普 (Knoop) 实验测得 SiC 在常温下表面显微硬度在 2900~3100kg·mm⁻² 范围内[25]。

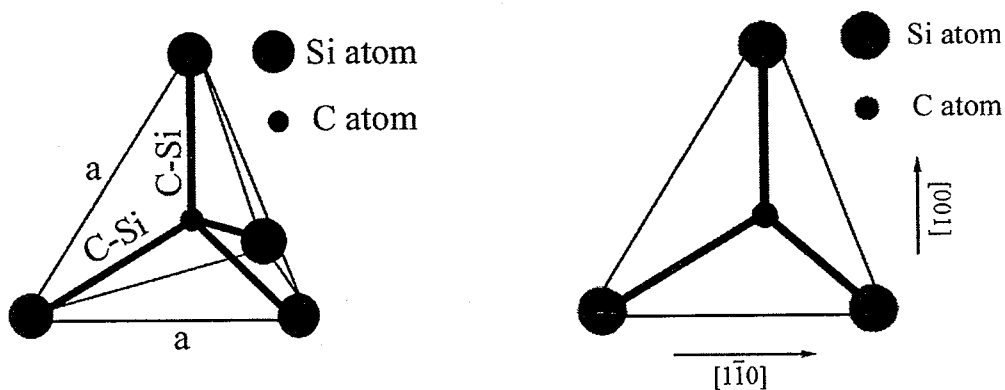


图 1.1 SiC 的硅/碳四面体结构示意图

(a) 四面体结构立体图；(b) 四面体沿[001]方向硅、碳原子的相对位置示意图

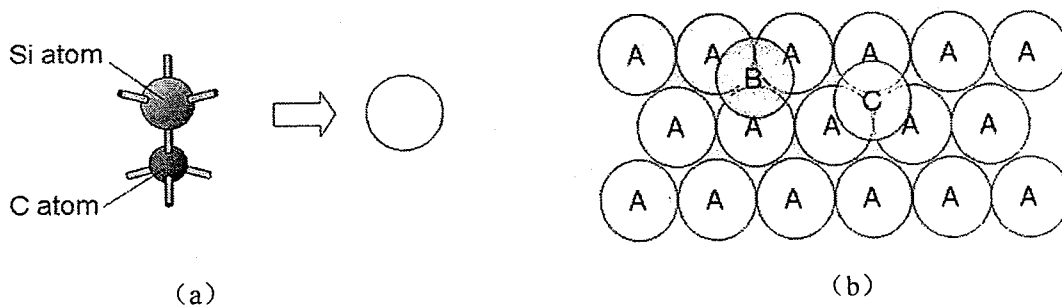


图 1.2 SiC 晶体在密排面上的堆垛位置示意图

(a) 将硅原子和相邻碳原子看作一个单元；(b) 硅/碳原子单元沿[001]方向的堆垛位置

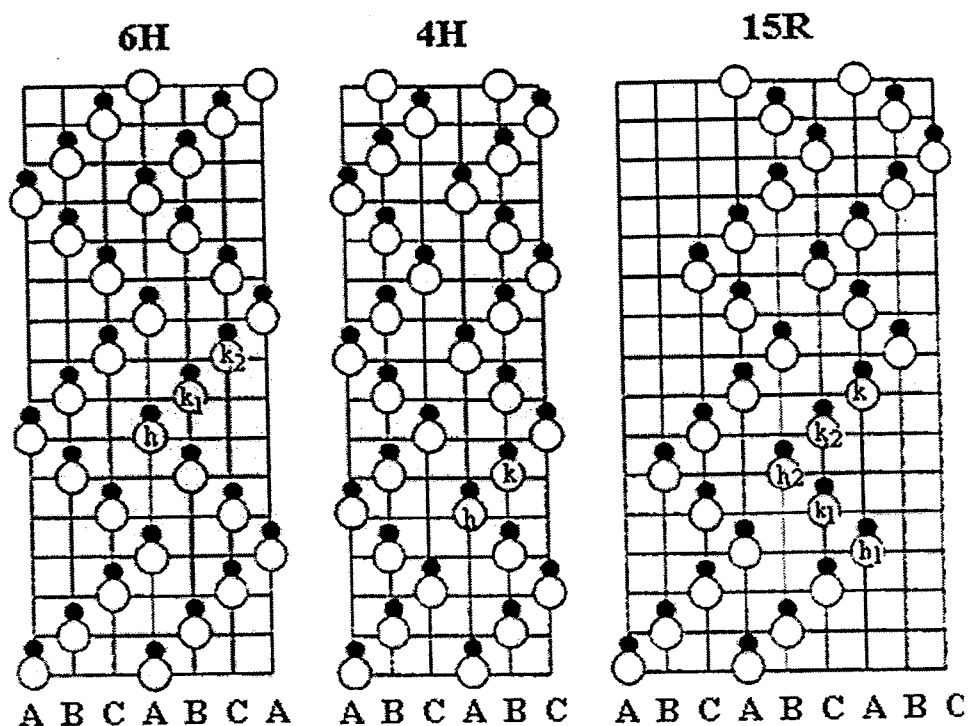


图 1.3 4H、6H 和 15R-SiC 晶体沿[0001]方向的堆垛方式示意图

表 1.3 常见晶型的 SiC 晶体的单胞参数和空间群表

晶型	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α	β	γ	空间群
3C	4.439	4.439	4.439	90°	90°	90°	F $\bar{4}3m$
4H	3.073	3.073	10.053	90°	90°	120°	P6 ₃ mc
6H	3.073	3.073	15.08	90°	90°	120°	P6 ₃ mc
15R	12.69	12.69	12.69	13°55'	13°55'	13°55'	R3m

1.3 碳化硅单晶的生长方法

SiC 是最早发现的半导体材料之一。早在 1824 年, Berzeliusz 就在陨石中发现了这种物质, 但直到 1885 年 Acheson 才第一次使用焦炭与硅石混合在电熔炉中高温加热获得 SiC 单晶[26]。1892 年, Acheson 将石英砂、焦炭、少量木屑以及 NaCl 的混合物放在电弧炉中加热到 2700°C, 最终获得了 SiC 鳞片状单晶[27]。这种 SiC 晶体的生长方法被称为 Acheson 法。采用 Acheson 法时, 由于原料中含有的杂质多, 获得单晶的杂质浓度较高, 结晶完整性较差, 不能用于制造电子器件。

1955 年, 飞利浦实验室的 Lely 提出了一种生长高质量单晶的方法, 迈出了 SiC 单晶生长史上的重要一步[28]。该方法是将 SiC 粉料置于石墨坩埚内, 在 2500°C 下 Ar 或 H₂ 气氛中加热, 料升华产生的气相由多孔性石墨空心衬套进入内腔生长室, 在内腔壁低温处结晶生成薄板状单晶。使用 Lely 法生长 SiC 晶体, 可以有控制的进行掺杂。单晶杂质浓度可以达到 $10^{18}-10^{19}$ 个原子/cm³, 缺陷密度很低。但与 Acheson 法相同, Lely 法也无法做到有效控制单晶的生长, 生长的单晶尺寸是随机、有限的, 而且不能控制特定单一晶型的晶体生长。

由于同时期 Si 技术的兴起和成熟, 使 SiC 的研究相对滞后了, 直到 1978 年前苏联科学家 Tairov 和 Tsvetkov 开创性的提出采用籽晶升华法 (seeded sublimation method) 来生长 SiC 单晶[29], 即所谓“改进的 Lely 法”(modified Lely method) 和物理气相传输法 (PVT 法), 才从根本上克服了 SiC 自液相生长困难这一障碍, SiC 晶体生长由此步入一个崭新的时代。所谓 PVT 法就是将 SiC 粉料加热到 2200—2400°C, 使其升华到冷端籽晶上结晶成块状晶体。生长过程中需要控制的主要工艺参数包括生长温度、温度梯度、生长面与料面间距以及惰性气体压力等。一般地, 生长温度控制在 1800—2600°C 之间, 惰性气体压力 <20Torr, 温度梯度控制在 15—35°C/cm 之间, 生长面与料面间距可以在几毫米到数十毫米之间变化, 典型的生长速率为 0.2—2mm/小时[30, 31]。这种方法的关键技术有两点: 第一是建立一个合适的温场, 从高温到低温形成稳定的气相 SiC 输运流; 第二是要求气相 SiC 能够在衬底上外延生长。此后, Ziegler 等[32]、Stein 等[33]和 Barret 等[30]先后对 Tairov 和 Tsvetkov 提出的方法作了改进, 使之更加适合于生长大尺寸、高质量的 SiC 单晶。发展至今, PVT 法成为目前生长大尺寸、高质量 SiC 单晶的唯一成熟方法。目前国际上只有少数几个机构掌握了 PVT 法生长 SiC 单晶的关键技术, 其原因在于 PVT 法生长过程难于控制, 这主要包括四个方面[34—37]: 第一, 单晶生长涉及到多个生长参数的动态控制问题, 而这些工艺参数之间是相互制约的; 第二, 影响生长室内气相过饱和度的因素较多; 第三, 在界面稳定性控制问题上, 迄今为止气相法界面稳定性理论远未成熟; 第四, 生长过程中 SiC 粉料被碳化并结晶长大, 对气相组成以及生长过饱和度造成一定的影响。

基于 SiC 外延生长的 SSM 法 (Sublimation Sandwich Method) 而进行的 SiC 单

晶生长,是升华法生长SiC单晶的另一分支,该方法适合在近平衡状态下进行SiC的外延生长。由于该方法生长速度较高,每小时可生长几毫米厚的外延层,因而也可以被用于生长SiC体单晶[38]。与PVT法相比,SSM法更易于抑制微管和多型等缺陷的形成。对SSM法生长过程中出现的第二相包裹物缺陷的研究,也加深了对PVT法生长过程中相关问题的认识。但是SSM法的生长稳定性较低,对于生长较厚的SiC单晶,还需要进一步的深入研究以获得更加稳定的生长条件。

瑞典 Linköping 大学于 1995 年提出了高温化学气相沉积法 (HTCVD) 来生长 SiC 单晶[39]。在一般的化学气相沉积 (CVD) 过程中,可以方便地对气相组成加以控制从而获得高质量的生长层。但 CVD 的温度低,生长速率慢,应用到 SiC 单晶生长上就需要提高温度,需要对热流和气流的安全性、气相与坩埚反应和自坩埚的逸失以及单晶在生长过程中的石墨化问题进行很好地控制。目前 HTCVD 法生长尚在研究之中,可望成为一种生长大尺寸、高质量 SiC 单晶的重要方法。

2004 年日本丰田中央研发实验室的 Nakamura 等人[40]使用“重复 a 面生长法”,即“RAF 法”(Repeated a-face growth process)生长出了高质量的 2 英寸 SiC 晶体,该方法被认为是消除 SiC 晶体缺陷和提高晶体质量的有效方法。它同 PVT 法的主要区别在于气相升华过程中选择的晶体生长面不同。PVT 法通常采用 c 面作为生长面进行 SiC 晶体生长,与 PVT 法不同,RAF 法采用了 a 面进行重复生长后再进行 c 面生长的过程。使用 RAF 方法生长 SiC 可以完全抑制微管形成,Madar[41]在《自然》杂志中对于使用 RAF 方法生长 SiC 晶体做出了很高的评价,认为“它的工艺是材料科学界的一项重大革新”。目前,RAF 法生长高质量 SiC 单晶成为 SiC 晶体生长领域一个新的研究热点。

1.4 碳化硅的晶体缺陷及其研究现状

SiC 晶体的缺陷主要包括微管[42]、位错[43]、层错[44]、多型性[45]、异质包裹物[46]、小角度晶界和平面六方空洞[47]等。这些晶体缺陷的存在有以下两方面的原因:籽晶自身缺陷在晶体生长过程中进一步的延伸;单晶生长过程中由于偏离化学计量比而形成缺陷。因为 SiC 晶体中一种缺陷的存在往往会诱发其它缺陷的产生,所以对这些缺陷进行研究并且在晶体生长过程中进行有效的控制,对于提高 SiC 晶体质量是非常重要的。

1.4.1 微管

微管对 SiC 器件的使用性能起决定性作用,被称为 SiC 器件的“杀手型”缺陷,是限制 SiC 材料应用的主要障碍之一。随着单晶尺寸不断增大,微管密度呈急剧上升的趋势。

关于 SiC 晶体中微管的起源,主要存在以下几种不同的看法。一种基于 Frank 理论的观点认为,微管是柏格斯矢量较大的螺位错。由于与位错相关的应变能正比于柏格斯矢量的平方,包含微管的晶体通过去除位错的核心来降低其应变能,因此微管的中心形成空心管状结构[48]。与 Frank 理论相反, Mahajan[49]提出了微管形成的交互理论,即含有碳或石墨的硅液滴能够使微管形核。Dudley 等人[50]基于同步辐射白光 X-射线形貌术,直接观察到微管由位错对构成,提出微管以双螺位错为核而形成的观点,认为微管的中心实际上包含了双螺位错,该螺位错对具有大小相同、方向相反的柏格斯矢量。

对于微管的形成机制,目前主要从微管的可能起源(外来夹杂[51]、多型夹杂[52]、空位团聚[53]、小角度晶界、籽晶背面升华以及由籽晶复制)进行解释。在实际生长过程中常采取偏离 c 轴一定角度进行生长、使用高质量的籽晶、控制生长初期生长速率、完善籽晶固定方法、控制 SiC 粉料纯度和控制外来夹杂等途径来控制微管密度[54—56]。

微管具有一个重要的特点,即它们在扩展过程中有可能发生合并、分解甚至闭合[57—60]。Glass 等人[15]认为只有在 SiC 晶体生长过程中才会发生微管的分解, Takahashi 等人[61]认为螺旋生长机制在微管的分解过程中起到重要作用。微管的合并、分解和闭合主要由生长动力学控制,而非平衡热力学。微管的闭合是形成的反过程,微管的分解也与其形成密切相关[62]。动态跟踪微管的形成与发展,以探讨微管的形成与分解机制,并建立两者之间的联系,提炼出微管存在与消亡的一般规律,将可从理论上指导单晶生长,对微管的形成进行有效的控制。

1.4.2 多型性

由于 SiC 晶体的堆垛层错能较低、不同晶型的 SiC 形成自由能相近、生长面上的晶体点阵常数(即晶格常数“a”)几乎相同,所以在晶体的生长过程中不同

的晶型易于相互转化,生长过程中很容易出现多种晶型的 SiC 晶体同时存在的现象,即多型现象[63]。多型结构是限制 SiC 单晶质量的另一种重要缺陷,它不仅导致微管的形成,还会诱发小角度晶界的形成[64]。为获得单一晶型的 SiC 单晶,需要在准平衡条件下,使单晶在能够传送结构信息的晶面上生长,并控制好生长初期的 SiC 结晶[34]。

在晶体生长过程中,各种晶型的 SiC 晶体不存在固定的形成温度范围。温度、杂质、压力、过饱和度、籽晶取向和极性以及生长区的 Si/C 原子比,都会影响到 SiC 多型结构的形成[65—67]。Lendenmann 等人[68]通过对 SiC 单晶生长面的台阶高度与各种多型结构的点阵常数进行对比,研究了台阶结构对多型性和 SiC 晶面极性的依赖关系。在晶体生长过程中多种晶型的 SiC 相互转换,多型界面处经常产生微管[69]和平面六方空洞[70]等缺陷。

1.4.3 堆垛层错

完整的 SiC 晶体可以看成是由许多相同密勒指数的密排面顺序堆垛而成。晶体中局部区域密排面的正常堆垛顺序如果出了差错,就要出现堆垛层错(简称层错)的晶体面缺陷。例如,4H—SiC 和 6H—SiC 的理想晶体就是在密排面上分别按照 ABCBA.....和 ABCACBA.....堆垛而成的。为了简明表示堆垛顺序,除了用 ABCABC.....这种表示方式外,还可以用符号“+”表示 AB、BC 和 CA 堆垛顺序,用符号“-”分别表示 BA、CB 和 AC 堆垛顺序,即“Hägg 表示法”。使用这种表示法,我们可以得到 4H—SiC 和 6H—SiC 完整晶体和具有层错缺陷的晶体在密排面方向上的堆垛顺序,见表 1.3。表 1.3 中的竖线“|”表示滑移面的位置,使用括号来表示晶格单胞。从表 1.3 中可知,6H—SiC 中存在四种堆垛层错,即 1SF (42)、2SF(51)、3SF (93) 和 4SF (10, 2),4H—SiC 晶体中存在四种堆垛层错,即 1SF (31)、2SF(62)、3SF (71) 和 4SF (10, 2)。从[110]方向观察,表 1.3 中列出的堆垛顺序的示意图如图 1.4 所示。图 1.4 中的空心圆圈和实心圆圈分别代表了沿 c 轴方向的 Si 原子和 C 原子[71—73]。

1999 年 ABB 公司关于 p-i-n 二极管的研究,极大推动了堆垛层错的相关研究。该公司发现在 4H—SiC p-i-n 二极管中发现了退化现象,即在恒定电流下二极管中正向压降随使用时间的增加而逐渐增大[74, 75]。值得注意的是,这种退化现象是与晶体的结构缺陷,主要是与堆垛层错的产生有关。在晶体生长过程中,

微管会在同层错相关的缺陷处形成[76], 对 SiC 晶体中层错缺陷的控制, 是提高器件性能和寿命不可忽视的一个重要方面。

表 1.3 理想晶体和具有层错缺陷的 4H-SiC 和 6H-SiC 晶体的堆垛顺序表

堆垛层错的类型	堆垛顺序 (Hägg 表示法)
6H-SiC 理想晶体	...(+ + + - - -)(+ + + - - -)(+ + + - - -)...
1SF(42)	...(+ + + - - -)(- + + - - -)(+ + + - - -)...
2SF(51)	...(+ + + - - -)(- - + - - -)(+ + + - - -)...
3SF(93)	...(+ + + - - -)(- - - - -)(+ + + - - -)...
4SF(10,2)	...(+ + + - - -)(- - - - -)(- + + - - -)...
4H-SiC 理想晶体	...(+ + - -)(+ + - -)(+ + - -)(+ + - -)...
1SF(31)	...(+ + - -)(- + - -)(+ + - -)(+ + - -)...
2SF(62)	...(+ + - -)(- - - -)(+ + - -)(+ + - -)...
3SF(71)	...(+ + - -)(- - - -)(- + - -)(+ + - -)...
4SF(10,2)	...(+ + - -)(- - - -)(- - - -)(+ + - -)...

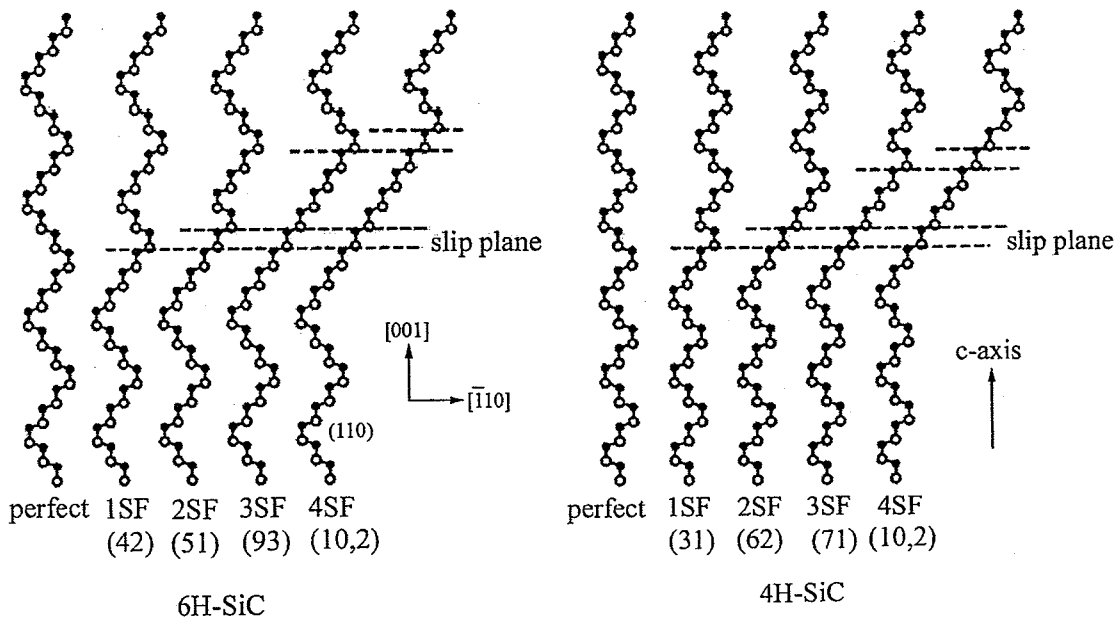


图 1.4 6H 和 4H-SiC 完整晶体和存在层错缺陷晶体的堆垛示意图

1.4.4 异质包裹物

在 SiC 晶体生长过程中, 籽晶表面所进行的晶体生长过程并不是一个简单的合成过程。多种气相在生长室内的分压不稳定, 会造成 SiC 晶体生长前沿气相的 Si/C 比远远偏离 SiC 化学计量比, 形成 Si 或者 C 包裹物[77—79]。由于原料、坩埚、保温材料等都含有少量的杂质元素, 这些杂质元素在高温生长过程中也会被晶体生长前沿所捕获, 形成杂质包裹物[80—82]。SiC 晶体中的异质包裹物会诱导产生其它的晶体缺陷, 比如说微管、螺位错、平面六方空洞和晶向偏移区域等[83, 84]。Powell 等人[52]和 Hofmann 等人[85]已经证实了在硅包裹物和碳包裹物的表面会形成微管缺陷。

1.4.5 小角晶界

在晶体生长过程中, 由于气相组分过饱和使晶坯边缘进行择优生长, 从而产生了偏离籽晶方向的晶格失配区域[64]。在晶格失配区域, 不同晶向的晶粒之间形成晶界。与晶坯边缘比较, 晶坯的中心区域通常具有较好的晶体质量, 晶界密度较低[86]。Ohtani 等人[87]发现在小角晶界附近区域, 沿着 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向存在[001]结构, 从而提出了小角晶界的一个结构模型, 即晶界处倾斜的刃位错墙导致了(001)晶面倾斜。在生长室内壁与晶体接触处, 晶向偏离是比较严重的。晶向偏离所产生的晶界, 在 SiC 晶体生长过程中起到了 Frank—Read 位错源的作用, 在这些晶格失配区域会产生位错环或者半环。SiC 晶体冷却过程中, 晶体生长过程中产生的应力场会在冷却时使空隙聚集而形成沉积缺陷[88]。

1.4.6 平面六方空洞

平面六方空洞也称为平面宏观缺陷或中空基面缺陷[17, 89, 90]。从垂直于[001]方向观察纵切片中的六边形空洞, 在平行于(001)基面方向上其横向尺寸较大, 一般为几百个微米[91]。平面六方空洞的形成有两种机制。一种机制认为平面六方空洞是由于生长过程中的气体包裹物形成的。SiC 晶体在生长过程中, 如果生长条件控制不好, 可能存在多个生长源, 造成不同高度的生长台阶在某一位位置汇合, 导致气体被包裹。在随后的晶体生长过程中, 被包裹的气体将逐步凝固在空穴的内壁上, 由于晶体的对称性导致这种内生生长的各向异性, 最终在晶体

内留下六角形的空洞,即平面六方空洞。另一种机制认为在晶体生长过程中,平面六方空洞是由于籽晶—坩埚盖界面的不完全生长造成的[33,85]。Kühr 等人[47]通过对六方空洞顶部(靠近生长前沿)和底部(靠近籽晶)的升华台阶进行研究,发现 SiC 晶体生长过程中,六方空洞内部存在 SiC 的质量输运过程,在生长着的 SiC 晶体内部,平面六方空洞可以沿着温度梯度的正方向移动,即向着温度升高的方向移动。

平面六方空洞对 SiC 器件的危害较大,Sudarshan 等人[92]采用具有六边形空洞的 SiC 制造的金属—氧化物—半导体—电容器结构(MOS—capacitor structure),其氧化物层的电击穿点位于空洞的六条边上。平面六方空洞在晶体生长过程中会诱导产生微管、异质包裹物等其它缺陷[47],因此对 SiC 晶体中的平面六方空洞进行控制是十分必要的。

1.5 本论文的主要研究内容及意义

由以上文献综述可以知道, SiC 作为一种先进的半导体材料,对于未来电子信息产业具有重要的作用,它在微电子和光电子等领域的应用前景难以估量。SiC 晶体的相关研究在基础科学研究领域和技术应用领域都具有极其重要的意义。高质量晶体是半导体和信息产业最基础的原材料,它的制备水平制约了微电子和光电子器件的性能。国外在 SiC 器件研究方面取得的重大进展,均是在获得高质量 SiC 单晶的基础上进行的。目前市场上的 SiC 单晶产品主要包括掺杂 p/n 型和半绝缘单晶。掺杂 SiC 单晶主要用于制作光电器件和大功率器件,半绝缘 SiC 单晶主要用于制作微波器件。在 X—波段(8—12GHz)工作的高频大功率器件已经应用到军用雷达和卫星通讯上, S—波段(1.55—5.2GHz)工作的高频大功率器件已经成功应用到了高清晰电视图像的发送和传播领域, SiC 高温探测器在航天发动机上已经获得了应用。我国在 SiC 晶体研究起步较晚,目前 SiC 体单晶的生长主要采用 PVT 法进行。虽然我国已经能够生长直径 2 英寸的 6H—SiC 晶体和 4H—SiC 晶体,但是晶体生长工艺仍然不够稳定,质量也有待于进一步提高。为了打破西方国家对我国实行的高科技特别是军事高新科技封锁,我国决不能长期依靠进口价格昂贵的 SiC 单晶及其器件来发展第三代半导体产业,深入开展 SiC 晶体生长、缺陷和性能的研究具有很强的紧迫性和必要性。

提高 SiC 晶体质量,就意味着必须降低晶体中的缺陷密度。由于 PVT 法生

长 SiC 单晶需要控制的工艺参数较多, 并且这些参数在生长过程中不断发生变化, 所以晶体中的缺陷控制比较困难。这些缺陷将降低 SiC 晶体质量, 成为限制 SiC 材料应用的一个最主要障碍。对 SiC 晶体中的缺陷进行系统深入的研究, 不仅仅能够对 SiC 晶体生长过程中各种缺陷的形成和发展有全面的了解, 更重要的是对这些缺陷的分布、形成、发展和变化的相关研究可以为在不同生长阶段下 SiC 晶体生长条件的优化提供可靠的依据, 如 SiC 晶体中过多的包裹物意味着生长室内这一生长阶段的气相偏离化学计量比较大。尽管目前国际上已经针对微管和多型性这两种缺陷的形成机理和控制措施进行了大量的研究, 但结果的适用性和关键性还需要进一步研究。对于其它的 SiC 晶体生长难题, 如生长可重复性、半绝缘单晶生长和晶体生长过程中的掺杂控制等, 也存在如上所述的问题。此外, 对于控制碳化硅晶体中的缺陷数量, 目前的相关研究主要定位于优化 PVT 法的生长工艺或使用 RAF 法来生长 SiC 晶体这两条路线。本论文采用了一种新的途径来改善晶体质量并减少缺陷数量, 即对已经生长出来的 SiC 晶体进行退火处理。与其它相关研究比较, 该方法具有工艺简单、容易实现、成本较低等特点, 是提高 SiC 晶体质量的一种新方法和新途径。

因此, 本论文主要在以下几个方面进行了研究:

1. 对 SiC 晶体中的微管、位错、层错、包裹物、多型和平面六方空洞等主要缺陷进行了系统表征, 并提出了 SiC 晶体中微管和微管密度的检测方法标准草案;
2. 研究了 SiC 晶体中各种缺陷之间的相互作用, 包括包裹物与微管的相互作用、多型界面与微管的相互作用、平面六方空洞与微管的相互作用和层错与多型界面的相互作用, 研究了具有枝晶状硅包裹物的形成机制;
3. 研究了三种不同类型微管的形成和发展: 第一类微管由晶体中的包裹物、平面六方空洞和多型等缺陷诱导形成; 第二类微管是从籽晶中继承下来并不断扩展而形成的; 第三类微管由晶体中已经存在的微管发生分裂与合并而形成;
4. 对 SiC 晶体的腐蚀工艺进行了优化, 研究了 SiC 晶体极性面和 SiC 不同晶型的鉴别方法, 表征了 SiC 不同极性面的腐蚀形貌;
5. 探索了 SiC 晶体退火处理的工艺参数并研究了退火对提高 SiC 晶片质量的

作用。退火条件主要包括退火温度、退火时间、退火过程中的保护气氛压力、SiC 晶体的表面预处理、坩埚中的粉料、SiC 在坩埚中的放置方式等,使用 X-射线双晶衍射和显微观察手段对退火前后 SiC 晶片的整体质量进行表征。

参考文献

1. Sze S M, Semiconductor devices: Physics and Technology, John Wiley and Sons, 1985, p.30.
2. Casady J B and Johnson R W, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review, Solid State Electronics, 1996 (39): 1409-1422.
3. Sumakeris J J, Jenny J R and Powell A R, Bulk crystal growth, epitaxy, and defect reduction in silicon carbide materials for microwave and power devices, Mrs Bulletin, 2005 (30): 280-286.
4. Zolper J C and Skowronski M, Advances in silicon carbide electronics, Mrs Bulletin, 2005 (30): 273-275.
5. 李嘉席, 孙军生, 陈洪建, 张怀恩, 第三代半导体材料生长与器件应用的研究, 河北工业大学学报, 2002 (31): 42-51.
6. Shaffer P T B, A review of the structure of silicon carbide, Acta. Cryst., 1969 (B25): 477-488.
7. Lebedev A A and Chelnokov V E, Wide-gap semiconductors for high-power electronics, Semiconductor, 1999 (33): 999-1001.
8. Chelnokov V E and Syrkin A L, High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems, Mater. Sci. Eng. B, 1997 (46): 248-253.
9. Yakimova R and Janzén E, Current status and advances in the growth of SiC, Diam. Relat. Mater., 2000 (9): 432-438.
10. Li C, Duster J S and Kornegay K T, A nonvolatile semiconductor memory device in 6H-SiC for harsh environment applications, IEEE Trans. Electron Devices, 2003 (24): 72-74.

11. Peng X Y, Kruger P and Pollmann J, Metallization of the 3C-SiC (001)-(3×2) surface induced by hydrogen adsorption: a first-principles investigation, *Phys. Rev. B*, 2005 (72): 245320-(1-12).
12. Seely J F, Kjornrattanawanich B, Holland G E and Korde R, Response of a SiC photodiode to extreme ultraviolet through visible radiation, *Opt. Lett.*, 2005 (30): 3120-3122.
13. Ren X M, Development of SiC single crystal growth and device study, *Semi. Info.*, 1998 (135): 7-12.
14. Schulze N, Barrett D L and Pensl G, Near-equilibrium growth of micropipe-free 6H-SiC single crystals by physical vapor transport, *Appl. Phys. Lett.*, 1998 (72): 1632-1634.
15. Glass R C, Henshall D, Tsvetkov V F and Carter C H, Jr., SiC seeded crystal growth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1997 (202): 149-162.
16. Neudeck P G, Powell J A, Beheim G M, Benavage E L and Abel P B, Enlargement of step-free SiC surfaces by homoepitaxial web growth of thin SiC cantilevers, *J. Appl. Phys.*, 2002 (92): 2391-2400.
17. Müller S G, Glass R C, Hobgood H M, Tsvetkov V F, Brady M, Henshall D, Malta D, Singh R, Palmour J and Carter C H, Jr, Progress in the industrial production of SiC substrates for semiconductor devices, *Mater. Sci. Eng. B*, 2001 (80): 327-331.
18. Müller S G, Glass R C, Hobgood H M, Tsvetkov V F, Brady M, Henshall D, Jenny J R, Malta D and Carter C H, Jr., The status of SiC bulk growth from an industrial point of view, *J. Cryst. Growth*, 2000 (211): 325-332.
19. Selder M, Kadinski L, Durst F and Hofmann D, Global modeling of the SiC sublimation growth process: prediction of thermoelastic, *IEEE Electron Device Lett.*, 1992 (13): 501-510.
20. Lely J A 等人原著, 珥石编译, 碳化硅高温半导体 (二): 物理化学、晶体结构与晶面形貌, 上海科学技术出版社, 1962 年 5 月, p.78.
21. Daulton T L, Bernatowicz T J, Lewis R S, Messenger S, Stadermann F J and Amari S, Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural

- characterization by transmission electron microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003 (67): 4743-4767.
22. Markoc H, Strite S, Gao G B, Lin M E, Sverdlov B and Burns M, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.*, 1994 (76): 1363-1398.
23. Powell J A, Petit J B, Edgar J H, Jenkins I G, Matus L G, Choyke W J, Clemen L, Yoganathan M, Yang J W and Pirouz P, Application of oxidation to the structural characterization of SiC epitaxial films, *Appl. Phys. Lett.*, 1991 (59): 183-185.
24. Cooper J A, Jr., Palmour J W, Gardner C T, Melloch M R and Carter C H, Jr., Dynamic charge storage in 6H-silicon carbide: prospects for high-speed nonvolatile RAMs, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1992 (39): 2646-2647.
25. Shaffer P T B, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965 (48): 601.
26. Knippenberg W F, Growth phenomena in silicon carbide, *Phillips Res. Repts.*, 1963 (18): 161-274.
27. Acheson A G, *Pat. Engl*, 1892 (17911).
28. Yakimova R, Syväjärvi M, Tuominen M, Iakimov T, Råback R, Vehanen A and Janzén E, Seeded sublimation growth of 6H and 4H-SiC crystals, *Mater. Sci. Eng. B*, 1999 (61-62): 54-57.
29. Tairov Y M and Tsvetkov V F, *Proc. 1st European conference of crystal growth*, Zurich, 1976: 188.
30. Barrett D L, Mchugh J P, Hobgood H M, Hopkins R H, McMullin P G, Charke R C and Choyke W J, Growth of large SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 1993 (128): 358-362.
31. Ohtani N, Fujimoto T, Katsuno M, Aigo T and Yashiro H, Growth of large high-quality SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 2002 (237-239): 1180-1186.
32. Ziegler G; Lanig P; Theis D and Weyrich C, Single crystal growth of SiC substrate material for blue light emitting diodes, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1983 (30): 277-281.
33. Stein R A, Formation of macrodefects in SiC, *Physica B*, 1993 (185): 211-216.
34. Drowart J, Maria G D and Inghram M G, Thermodynamic study of SiC utilizing a

- mass spectrometer, *J. Chem. Phys.*, 1958 (29): 1015-1021.
35. Li H Q, Chen X L, Ni D Q and Wu X, Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal, *J. Cryst. Growth*, 2003 (258): 100-105.
 36. Li H Q, Chen X L, Ni D Q and Wu X, An analysis of seed graphitization for sublimation growth of SiC bulk crystal, *Diam. Relat. Mater.*, 2004 (13): 151-156.
 37. Wellmann P J, Herro Z, Sakwe S A, Masri P, Bogdanov M, Karpov S, Kulik A, Ramm M and Makarov Y, Analysis of graphitization during physical vapor transport growth of silicon carbide, *Mater. Sci. Forum*, 2004 (457-460): 55-58.
 38. Karpov S Y, Makarov Y N and Ramm M S, Simulation of sublimation growth of SiC single crystals, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1997 (202): 201-220.
 39. Kordina O, Hallin C, Ellison A, Bakin A S, Ivanov I G, Henry A, Yakimova R, Touminen M, Vehanen A and Janzén E, High temperature chemical vapor deposition of SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 1996 (69): 1456-1458.
 40. Nakamura D, Gunjishima I, Yamaguchi S, Ito T, Okamoto A, Kondo H, Onda S and Takatori K, Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals, *Nature*, 2004 (430): 1009-1012.
 41. Madar R, Silicon carbide in contention, *Nature*, 2004 (430): 974-975.
 42. Cherednichenko D I, Khlebnikov Y I, Khlebnikov I I, Drachev R V and Sudarshan T S, Dislocations as a source of micropipe development in the growth of silicon carbide, *J. Appl. Phys.*, 2001 (89): 4139-4141.
 43. Sugiyama N, Okamoto A, Okumura K, Tani T and Kamiya N, Step structures and dislocations of SiC single crystals grown by modified Lely method, *J. Cryst. Growth*, 1998 (191): 84-91.
 44. Iwata H P, Lindefelt U, Öberg S and Briddon P R, Stacking faults in silicon carbide, *Physica B*, 2003 (340-342): 165-170.
 45. Ottaviani L, Hidalgo P, Idrissi H, Lancin M, Martinuzzi S and Pichaud B, Structural characterization of 6H- and 4H-SiC polytypes by means of cathodoluminescence and X-ray topography, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004 (16): S107-S114.

46. Zhu L N, Li H Q, Hu B Q, Wu X and Chen X L, New type of defects in SiC grown by the PVT method, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005 (17): L85-L91.
47. Kuhr T A, Sanchez E K, Skowronski M, Vetter W M and Dudley M, Hexagonal voids and the formation of micropipes during SiC sublimation growth, *J. Appl. Phys.*, 2001 (89): 4625-4630.
48. Huang X R, Dudley M, Vetter W M, Huang W and Wang S, Direct evidence of micropipe-related pure superscrew dislocations in SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 1999 (74): 353-355.
49. Mahajan S, Origins of micropipes in SiC crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2002 (80): 321-323.
50. Dudley M, Huang X R, Huang W, Powell A, Wang S, Neudeck P and Skowronski M, The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide, *Appl. Phys. Lett.*, 1999 (75): 784-786.
51. Rost H -J, Dolle J, Doerschel J, Siche D, Schulz D and Wollweber J, Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals, *J. Cryst. Growth*, 2001 (225): 317-321.
52. Powell A, Wang S and Brandes G, Growth of low micropipes density SiC wafers, *Mater. Sci. Forum*, 2000 (338-342): 437-440.
53. Mitchell J W, Equilibration of lattice defects in real crystals, *J. Appl. Phys.*, 1962 (33): 406-413.
54. Schulze N, Barrett D L and Pensl G, Near-equilibrium growth of micropipe-free 6H-SiC single crystals by physical vapor transport, *Appl. Phys. Lett.*, 1998 (72): 1632-1634.
55. Liu J L, Gao J Q, Cheng J K, Yang J F and Qiao G J, Model for micropipe formation in 6H-SiC single crystal by sublimation method, *Mater. Lett.*, 2003 (59): 2374-2377.
56. Kato T, Ohsato H, Okamoto A, Sugiyama N and Okuda T, The photoelastic constant and internal stress around micropipe defects of 6H-SiC single, *Mater. Sci. Eng. B*, 1999 (57): 147-149.
57. Gutkin M Y, Sheinerman A G, Argunova T S, Mokhov E N, Je J H, Hwu Y, Tsai

- W -L and Margaritondo G, Micropipe evolution in silicon carbide, *Appl. Phys. Lett.*, 2003 (83): 2157-2159.
58. Gutkin M Y, Sheinerman A G, Argunova T S, Je J H, Kang H S, Hwu Y and Tsai W -L, Ramification of micropipes in SiC crystals, *J. Appl. Phys.*, 2002 (92): 889-894.
59. Vetter W M and Dudley M, Micropipes and the closure of axial screw dislocation cores in silicon carbide crystals, *J. Appl. Phys.*, 2004 (96): 384-353.
60. Hoek B V D, Eerden J P V D and Vennema P, Thermodynamical stability conditions for the occurrence of hollow cores caused by stress of line and planar defects, *J. Cryst. Growth*, 1982 (56): 621-632.
61. Takahashi J, Ohtani N, Kanaya M, Structural defects in α -SiC single crystals grown by the modified-Lely method, *J. Cryst. Growth*, 1996 (167): 596-606.
62. Gutkin M Y, Sheinerman A G, Argunova T S, Mokhov E N, Je J H, Hwu Y and Tsai W -L, Structure transformation of dislocated micropipes in silicon carbide, *Mater. Sci. Forum*, 2004 (457-460): 367-370.
63. Ha S, Skowronski M, Vetter W M and Dudley M, Basal plane slip and formation of mixed-tilt boundaries in sublimation grown hexagonal polytype silicon carbide single crystals, *J. Appl. Phys.*, 2002 (92): 778-785.
64. Katsuno M, Ohtani N, Aigo T, Fujimoto T, Tsuge H, Yashiro H and Kanaya M, Structural properties of subgrain boundaries in bulk SiC crystals, *J. Cryst. Growth*, 2000 (216): 256-262.
65. Syväjärvi M, Yakimova R, Glans P -A, Henry A, MacMillan M F, Johansson L I and Janzén E, Morphology and polytype disturbances in sublimation growth of SiC epitaxial layers, *J. Cryst. Growth*, 1999 (198/199): 1019-1023.
66. Takahashi J, Ohtani N and Kanaya M, Influence of the seed face polarity on the sublimation growth of α -SiC, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995 (34): 4694-4698.
67. Heydemann V D, Schulze N, Barrett D L and Pensl G, Growth of 6H and 4H silicon carbide single crystals by the modified Lely process utilizing a dual-seed crystal method, *Appl. Phys. Lett.*, 1996 (69): 3728-3730.
68. Powell J A, Larkin D J and Abel P B, Surface morphology of silicon carbide

- epitaxial films, *Electron. Mater.*, 1995 (24): 295-301.
69. Wang S, Sanchez E, Kopec A, Zhang M and Hernandez O, Study of polytype switching vs. micropipes in PVT grown SiC single crystals, *Mater. Sci. Forum*, 2004 (457-460): 51-54.
70. Rost H -J, Doerschel J, Schulz D, Siche D and Wollweber J, Macrodefect generation in SiC single crystals caused by polytype changes, *Mater. Sci. Forum*, 2002 (389-393): 67-70.
71. Iwata H, Lindefelt U, Öberg S and Briddon P R, Cubic polytype inclusions in 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 2003 (93): 1577-1585.
72. Iwata H, Lindefelt U, Öberg S and Briddon P R, Theoretical study of planar defects in silicon carbide, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002 (14): 12733-12740.
73. Lindefelt U, Iwata H, Öberg S and Briddon P R, Stacking faults in 3C-, 4H-, and 6H-SiC polytypes investigated by an ab initio, *Phys. Rev. B*, 2003 (67): 155204-(1-12).
74. Lendenmann H, Dahlquist F, Johansson N, Oderholm R S, Nilsson P A, Bergman J P and Skytt P, Long term operation of 4.5kV PiN and 2.5kV JBS diodes, *Mater. Sci. Forum*, 2001 (353-356): 727-730.
75. Bergman J P, Lendenmann H, Nilsson P A, Lindefelt U and Skytt P, Crystal defects as source of anomalous forward voltage increase of 4H-SiC diodes, *Mater. Sci. Forum*, 2000 (353-356): 299-302.
76. Pirouz P, On micropipes and nanopipes in SiC and GaN, *Philos. Mag. A*, 1998 (78): 727-736.
77. Rost H -J, Doerschel J, Irmscher K, Schulz D and Siche D, Influence of nitrogen doping on the properties of 4H-SiC single crystals grown by physical vapor transport, *J. Cryst. Growth*, 2003 (257): 75-83.
78. Iwata H P, Lindefelt U, Öberg S and Briddon P R, Ab initio study of 3C inclusions and stacking fault–stacking fault interactions in 6H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 2003 (94): 4972-4979.
79. Nishiguchi T, Nakamura M, Isshiki T, Ohshima S and Nishino S, Investigation of graphite particle inclusions in 6H-SiC single crystals grown by sublimation boule

- growth technique, Mater. Sci. Forum, 2004 (457-460): 47-50.
80. Hofmann D, Schmitt E, Bickermann M, Kölbl M, Wellmann P J and Winnacker A, Analysis on defect generation during the SiC bulk growth process, Mater. Sci. Eng. B, 1999 (61-62): 48-53.
 81. Glass R C, Augustine G, Balakrishna V, Hobgood H M, Hopkins R H, Jenny J, Skowronski M and Choyke W J, The role of residual impurities in SiC grown by physical vapor transport, Inst. Phys. Conf. Ser. 1996 (142): 37-39.
 82. Hirose F, Kitou Y, Oyanagi N, Kato T, Nishizawa S and Arai K, Characterization of inclusions in SiC bulk crystals grown by modified Lely method, Mater. Sci. Forum, 2002 (389-393): 75-78.
 83. Rost H J, Dolle J, Doerschel J, Siche D, Schulz D and Wollweber J, Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals, Mater. Sci. Forum, 2000 (353-356): 29-32.
 84. Mahajan S, Origins of micropipes in SiC crystals, Appl. Phys. Lett., 2002 (80): 4321-4323.
 85. Hofmann D, Bickermann M, Hartung W and Winnacker A, Analysis on the formation of filamentary and planar voids in silicon carbide bulk crystals, Mater. Sci. Forum, 2000 (338-342): 445-448.
 86. Fujimoto T, Katsuno M, Ohtani N, Aigo T and Yashiro H, 4H polytype grain formation in PVT-grown 6H-SiC ingots, Mater. Sci. Forum, 2002 (389-393): 47-50.
 87. Ohtani N, Fujimoto T, Katsuno M, Aigo T and Yashiro H, Growth and defect reduction of bulk SiC crystal, Mater. Sci. Forum, 2002 (389-393): 29-34.
 88. Tuominen M, Yakimova R, Syväjärvi M and Janzén E, Domain misorientation in sublimation grown 4H SiC epitaxial layers, Mater. Sci. Eng. B, 1999 (61-62): 168-171.
 89. Han R, Xu X, Hu X, Yu N, Wang J, Tian Y and Huang W, Development of bulk SiC single crystal grown by physical vapor transport method, Opt. Mater., 2003 (23): 415-420.
 90. Tuominen M, Yakimova R, Vehanen A and Janzén E, Defect origin and

development in sublimation grown SiC boules, Mater. Sci. Eng. B, 1999 (57): 228-233.

91. Tanaka H, Nishiguchi T, Sasaki M and Nishino S, Observation of planar defects in 2-inch SiC wafer, Mater. Sci. Forum, 2002 (389-393): 79-82.
92. Sudarshan T S, Soloviev S, Khlebnikov I and Madangarli V, Structural defect visualization and oxide breakdown in SiC wafers after thermal oxidation, Mater. Sci. Eng. B, 1999 (61-62): 464-467.

第二章 实验原理及方法

本章简要介绍论文中涉及的样品制备和样品表征方法。表征手段主要包括光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、拉曼光谱、高分辨 X-射线双晶衍射和原子力显微分析等。

2.1 碳化硅晶体生长

2.1.1 碳化硅晶体生长装置

论文中所用的 SiC 晶体均采用 PVT 法制备，使用本组自主研制的中频感应加热晶体生长装置进行晶体生长。图 2.1 和图 2.2 分别是该生长装置的照片和结构示意图。

该设备的感应线圈为金属铜，采用 50kW 的 2500Hz 中频感应电源加热。炉体内径为 60 厘米，采用石墨毡做保温材料。该生长装置的加热温度最高可达 2700°C，温度梯度可达 50 °C /cm，生长室内的真空度可达 10^{-2} Pa 以上，可以充保护气氛并且调节压力。该设备与国内外同类生长炉相比有关键的创新改进，较好的解决了生长过程中感应线圈的放电问题，实现了对炉内气压进行准确实时的动态调控，完全满足了生长高质量 SiC 晶体的要求。

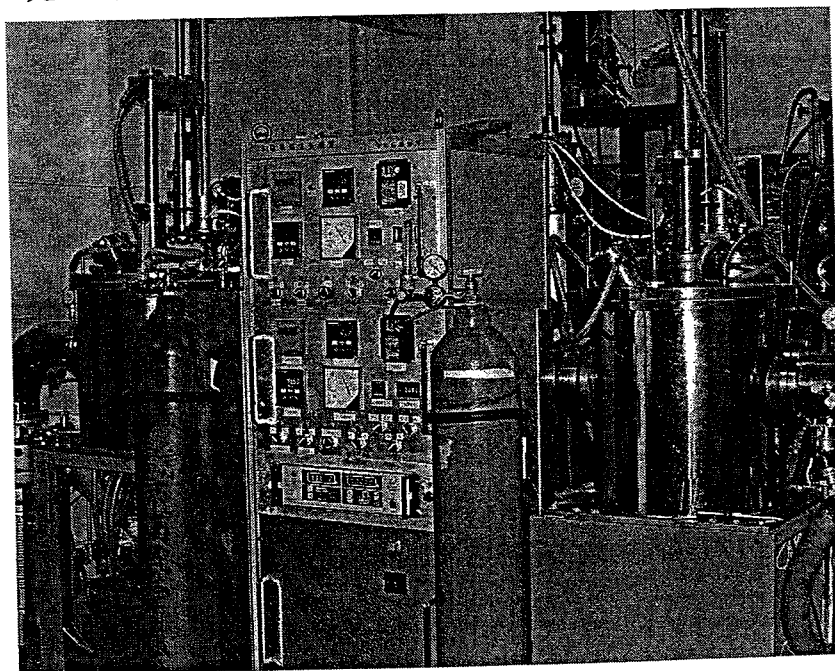


图 2.1 中频感应加热晶体生长装置

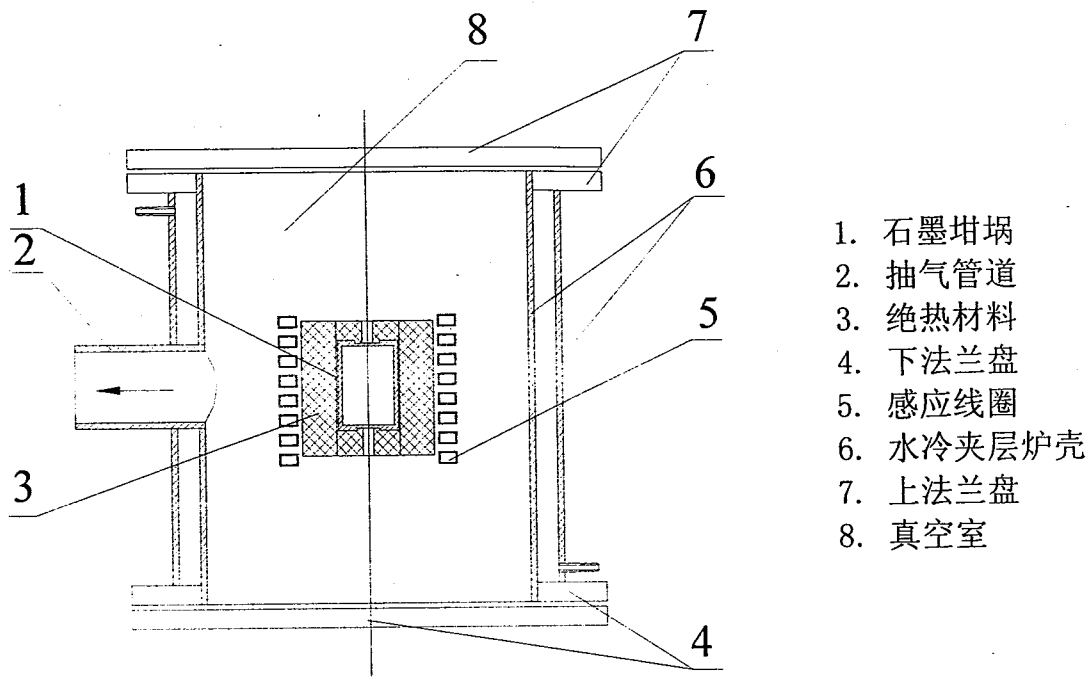


图 2.2 中频感应加热晶体生长装置结构示意图

2.1.2 碳化硅晶体生长过程

PVT 法生长 SiC 晶体，通常将 SiC 晶体作为籽晶放置在石墨坩埚的顶部，将 SiC 粉末作为料源放置在坩埚底部，设计感应线圈进行加热并且控制生长温度梯度，通入氩气来控制生长室的气压。在晶体生长过程中，籽晶温度较低，料源温度较高，两者之间存在一定的温度梯度。晶体生长过程中料源升华并在冷端的籽晶上结晶，就获得了 SiC 体单晶。

论文中使用的 SiC 晶体，其生长过程及生长条件如下所述：将 SiC 籽晶和 6H-SiC 粉料分别置于石墨坩埚的顶端和底端，二者之间的距离为 5mm—40mm。将炉内抽真空至 100Pa 左右，真空泵即停止工作并充入氩气作为保护气氛，在感应加热装置升温过程中，将坩埚置于炉内的低温区（低于 1000 °C）并维持较高的氩气压（1atm），以防止籽晶在升温过程中发生石墨化。当炉内达到预定生长温度（温度范围为 2200 °C—2400 °C）时，将坩埚位置移至感应加热的高温区并保持 90 分钟以达到坩埚内温度平衡。然后将氩气压降至 0.3atm 左右，将籽晶置于炉内的高温区进行热腐蚀。随后将粉料料源置于炉内的高温区，并将氩气压降至 1000—3000Pa，启动 SiC 的晶体生长。当晶体生长结束时，需迅速将坩埚移向下移至低温区，充氩气压至 1atm 并控制炉内降温速率。

2.2 碳化硅晶体的表征手段

2.2.1 扫描电镜和电子能谱分析[1]

可见光的波长较长(400-700 nm), 光的干涉现象限制了光学显微镜的分辨率。而电子被加速后的物质波波长很短, 用来做光源制成显微镜, 分辨能力和放大倍数会增大很多。扫描电子显微镜一般由电子枪、聚光镜、电子束偏转线圈和信号探测系统等组成。镜筒真空度约为 10^{-3}Pa , 电子束经过聚光镜聚焦到试样表面, 束斑直径可达纳米级。电子进入试样后经过复杂的散射过程, 会产生二次电子、背散射电子、吸收电子、X-射线、俄歇电子、阴极发光等信号。一般扫描电镜利用二次电子、背散射电子和吸收电子三种信号进行成像, 成像过程与电视成像原理相似: 电子束在试样表面扫描, 显像管内电子束作同步扫描, 通过探测器接收试样产生的电子信号, 加到显像管栅极, 调制显像管上的亮度从而形成图像。

本论文工作中应用 Hitachi(Tokyo, Japan)S4200 场发射扫描电镜(FE-SEM)对 SiC 晶体材料的形貌进行分析, 利用 SEM 设备上配备的 X-射线电子色散能谱仪对材料的成分进行分析。

2.2.2 透射电镜分析

透射电子显微术在固体材料中的一个重要应用方面就是晶体缺陷研究。本工作中, 主要应用 Philip CM12 和 Philip CM200 透射电镜对 SiC 晶体缺陷的结构进行分析。它以波长极短的电子束作为照明源, 用电磁透镜聚焦成像, 电子进入试样后发生散射或者衍射, 在试样的出射面(下表面)产生振幅和相位衬度。物镜以下的透镜使这一衬度成像于荧光屏或者底片上。

2.2.3 拉曼光谱分析

由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为拉曼散射。拉曼光谱的研究对象可以是各种固体材料: 介电晶体、半导体及其表面、金属及其吸附物、超导体、磁性材料、准低维材料和非晶态材料等[2]。拉曼散射是一种无损测试手段, 不需要对样品进行特别处理。由于 SiC 的拉曼散射信号容易观测, 散射峰的频率、强度及宽度能够提供大量的 SiC 结构信息, 所以成为表征 SiC 晶体结构的非常有力的研究手段[3, 4]。本论文工作中涉及的

拉曼光谱是在室温下由 JY-64000 拉曼光谱仪测试的, 使用激光发光源波长为 532nm 的固体激光器, 空间分辨率为 $1\mu\text{m}$, 波数分辨率为 0.1cm^{-1} 。

3C-SiC 是周期结构最简单的 SiC, 它的第一布里渊区被称为 SiC 的基本布里渊区。 $n\text{H-SiC}$ (如 6H-SiC , $n=6$) 或 $3n\text{R-SiC}$ (如 15R-SiC , $n=5$) 沿 $[001]$ 方向传播的声子, 其色散曲线接近于 3C-SiC 沿 $[111]$ 方向传播的声子色散曲线在基本布里渊区内的折叠, 所以它们的声子模被称为折叠模。对 $n\text{H-SiC}$ 或 $3n\text{R-SiC}$ 来说, 其声子模被分为折叠横声学 (FTA) 模、折叠纵声学 (FLA) 模、折叠横光学 (FTO) 模和折叠纵光学 (FLO) 模。若某 SiC 多型体其简约波矢为 x 的折叠模与 3C-SiC 在基本布里渊区内波矢为 q 的声子模相对应, 那么简约波矢 x 为:

$$x = (q/q_B) = (2m/n) \quad (2.1)$$

式中, m 为整数且 $m \leq \frac{n}{2}$; q_B 为 SiC 基本布里渊区的边界波矢。

对于 $3n\text{R}$ 晶型的 SiC, 横向模为具有拉曼活性的 E 模, 纵向模为具有拉曼活性的 A_1 模。对于 $n\text{H}$ 晶型的 SiC, 横向模包括拉曼及红外活性的 E_1 模和拉曼非活性的 E_2 模, 纵向模包括拉曼活性的 A_1 模和拉曼非活性的 B_1 模。表 2.1 列出了几种典型 SiC 晶体的空间群、单位晶胞原子数和声子模对称性。表 2.2 列出了常见 SiC 晶型的拉曼光谱频率。

Nakashima S 等人[5]指出, 若某一 SiC 多型体的六方百分比为 h , 在其 Raman 活性的 FTA 模和 FTO 模中, 最大强度的 FTA 模和 FTO 模的简约波矢 x 都与该多型体的六方百分比 h 相同。由于不同 SiC 多型体的声子拉曼光谱存在明显的区别, 据此可进行 SiC 多型体鉴别。此处提及的六方百分比 h , 主要是由于 SiC 晶体中的硅碳双原子层沿 $[001]$ 方向有三种堆垛位置, 如图 1.3 中所示的堆垛位置 A、B 和 C。如果在某一位置上的硅碳双原子层与其最紧邻的上、下双原子层之间呈六方堆垛关系, 则这一位置为六方位置 (图 1.3 中标记为 h); 同理, 如果某一位置上的硅碳双原子层与其最紧邻的上、下双原子层之间呈立方堆垛关系, 则这一位置为立方位置 (图 1.3 中标记为 k_1 和 k_2)。为了定量描述 SiC 多型体中六方位置所占的百分比, 引入了“六方百分比”, 用“ h ”表示。不同的 SiC 晶型的六方百分比不同, 如 3C、2H、6H、4H 和 15R-SiC 晶体的六方百分比 h 分别为 0、100%、33%、50%和 40%。

表 2.1 几种常见 SiC 晶体的 SiC 折叠模对称性表[3]

晶型	空间群	单胞原子数	声子模的对称性			
3C	T_d^2	2	$x = (q/q_B) = 0$ (F ₂) , F ₂			
2H	C_{6v}^4	4	$x = 0$	$x = 1$		
横声学模			(E ₁)	E ₂		
纵声学模			(A ₁)	B ₁		
横光学模			E ₁	E ₂		
纵光学模			A ₁	B ₁		
4H	C_{6v}^4	8	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$	
横声学模			(E ₁)	2E ₂	E ₁	
纵声学模			(A ₁)	2B ₁	A ₁	
横光学模			E ₁	2E ₂	E ₁	
纵光学模			A ₁	2B ₁	A ₁	
15R	C_{3v}^5	10	$x = 0$	$x = 0.4$	$x = 0.8$	
横声学模			(E)	2E	2E	
纵声学模			(A ₁)	2A ₁	2A ₁	
横光学模			E	2E	2E	
纵光学模			A ₁	2A ₁	2A ₁	
6H	C_{6v}^4	12	$x = 0$	$x = 0.33$	$x = 0.66$	$x = 1$
横声学模			(E ₁)	2E ₂	2E ₁	E ₂
纵声学模			(A ₁)	2B ₁	2A ₁	B ₁
横光学模			E ₁	2E ₂	2E ₁	E ₂
纵光学模			A ₁	2B ₁	2A ₁	B ₁

表2.2 几种常见SiC晶体的拉曼光谱频率[3]

晶型	简约波矢	频率 (cm ⁻¹)			
		折叠横声学模	折叠横光学模	折叠纵声学模	折叠纵光学模
	$x = (q/q_B)$	FTA	FTO	FLA	FLO
3C	0	—	796	—	972
2H	0	—	799	—	968
	1	264	764	—	—
4H	0	—	796	—	964
	2/4	196, 204	776	—	—
	4/4	266		610	838
6H	0	—	797	—	965
	2/6	145, 150	789	—	—
	4/6	236, 241		504, 514	889
	6/6	266	767	—	—
15R	0	—	797	—	965
	2/5	167, 173	785	331, 337	932, 938
	4/5	255, 256	769	569, 577	860

2.2.4 X—射线双晶衍射分析[6]

X射线双晶衍射仪的工作原理基于布拉格定律，即：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

当X射线的波长不变时，对上式进行微分，就可以得到：

$$\Delta d \sin \theta + d \cos \theta = 0 \quad (2.3)$$

$$\Delta \theta = -\tan \theta \cdot \Delta d \quad (2.4)$$

由式2.4可见, 当晶体中某一区域的反射面面间距 d 发生了 Δd 的变化时, 布拉格角 θ 也相应的发生 $\Delta\theta$ 的变化; 当晶体中存在宏观的弹性应变或者晶体缺陷时, X射线衍射角度也在一定大小范围内发生变化, 以至除了引起X射线摇摆曲线的半峰宽增加外, 还使布拉格角的入射线的反射本领降低, 从而降低了衍射峰的强度。

本论文使用的双晶衍射仪为Philips的X'pert—MRD材料衍射研究系统, 如图2.3所示, 它是基于五晶衍射理论设计并工作的。样品台在电动马达的驱动下可在 X 、 Y 、 Z 、 Θ 和 Ψ 五个方向进行调整和优化, 如图2.4所示。此衍射系统的测角精度可达 0.0001° , 重复精度为 0.001° , 位移精度为 $1\mu\text{m}$, 完全适合SiC晶体缺陷和弹性应力的测试需要。经过调整优化之后, 样品位置处于最佳观测位置, 进行衍射扫描就可得到晶体的摇摆曲线。

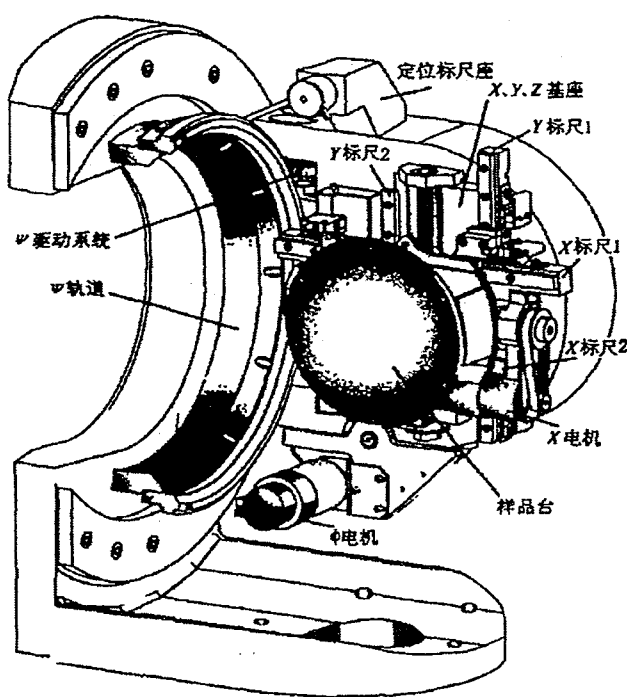


图2.3 双晶衍射仪 (X'pert—MRD) 样品台支架示意图

X—射线五晶衍射示意图如图2.5所示, Philips公司的四晶单色器由两块U形高规整的锗单晶组成, 每一块都有双晶衍射的效果。当X射线入射到晶体1时, 波长符合布拉格公式的X射线被反射, 这部分波长的X射线再被晶体2反射, 成为晶体3的入射光线。X射线在经过了晶体2和3之后, 一般只有很小范围 (在几十

弧秒到十几弧秒内) 的反射宽度, 再经过晶体4的反射, 改变方向后, 照射到待测样品上。由此可知, 经过四晶单色器后, 一束白色X射线变成了波长为 λ 、宽度为 $\Delta\lambda$ 的单色X射线, 再用此束X射线进行双晶衍射分析, 即得到了单色、准直的X射线。

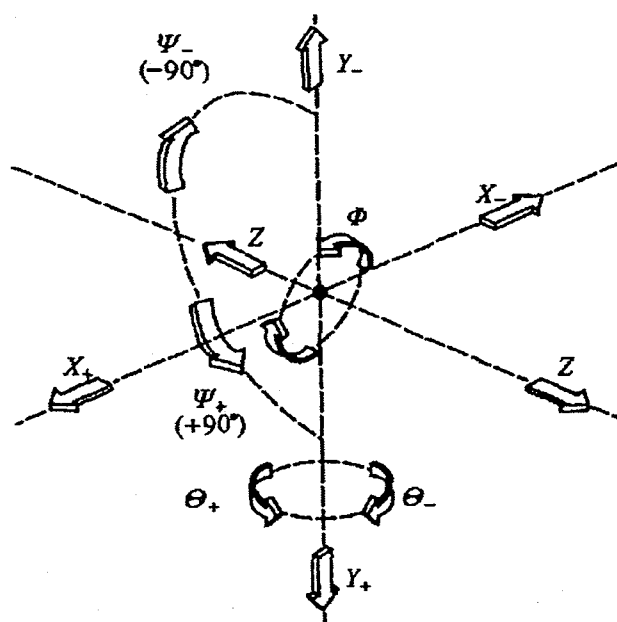


图2.4 双晶衍射仪 (X'pert-MRD) 的样品台调整方式示意图

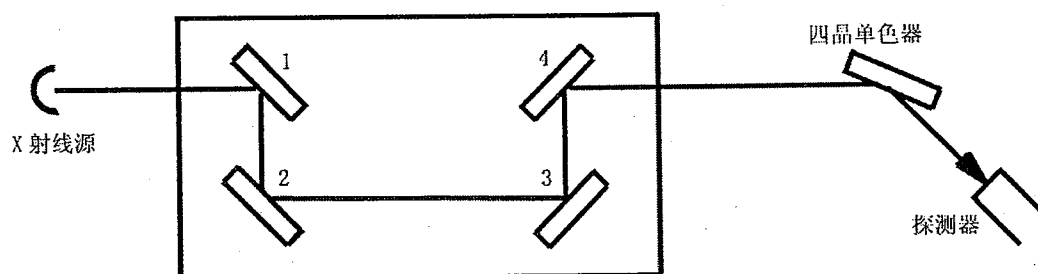


图2.5 X-射线五晶衍射系统示意图

2.2.5 原子力显微分析

原子力显微镜 (AFM) 利用针尖原子与样品表面原子之间的范德华力来获得样品表面形貌信息。AFM系统包括三个部分: 力检测部分、位置检测部分和反馈系统, 如图2.6所示。AFM结合以上三个部分将样品的表面特性呈现出来: 使用微小悬臂来感测针尖与样品之间的交互作用, 此作用力会使悬臂发生摆动, 利用激光将光照射在悬臂的末端, 当摆动形成时, 会使反射光的位置改变而造成

偏移量, 使用激光检测器来记录此偏移量, 同时将信号传递给反馈系统, 待系统做适当的调整后, 即可将样品的表面特性以影像的方式呈现出来。

本论文中使用的原子力显微镜型号为Nanoscope IIIa, 最大水平扫描范围为 $125\mu\text{m}\times 125\mu\text{m}$, 最大垂直扫描范围为 $5\mu\text{m}$, 最高水平分辨率为 0.1nm , 最高垂直分辨率为 0.01nm , 最高放大倍数为100万倍。本文论中AFM系统采用接触式工作模式进行SiC晶体表面形貌分析。

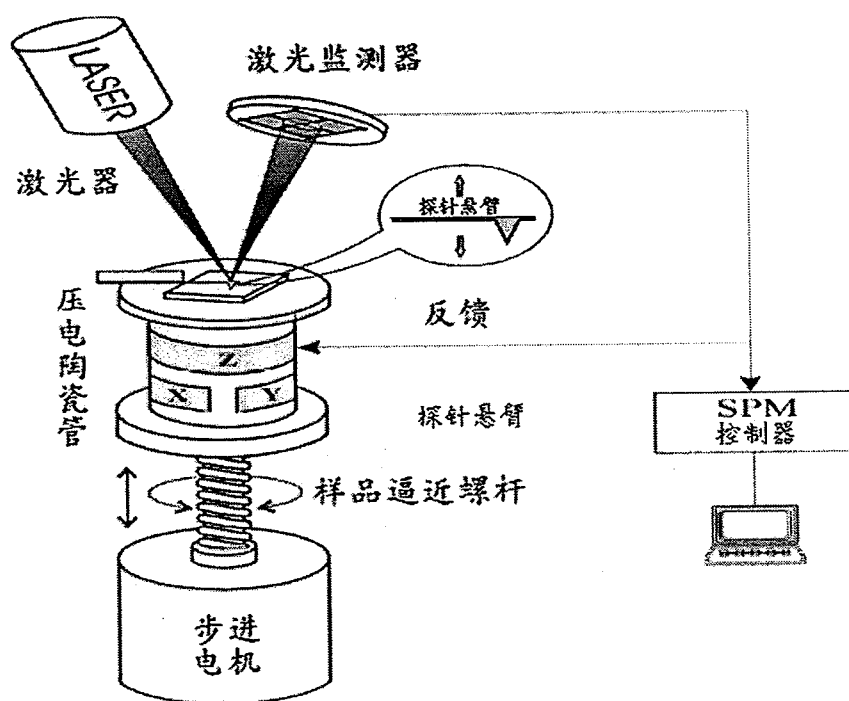


图2.6 原子力显微镜系统结构示意图

参考文献

1. 王华馥, 吴自勤, 固体物理实验方法, 高等教育出版社, 第一版, 1990.
2. 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹, 拉曼光谱在化学中的应用, 东北大学出版社, 第一版, 1998.
3. Nakashima S and Harima H, Raman investigation of SiC polytypes, Phys. Stat. Sol. (a), 1997 (162): 39-64.
4. Nakashima S, Kisoda K and Gauthier J P, Raman determination of structures of long-period SiC polytypes, J. Appl. Phys., 1994 (75): 5354-5360.

5. Nakashima S and Hangyo M, Raman Intensity Profiles and the Stacking Structure in SiC polytypes, Solid State Communications, 1991 (80): 21-24.
6. 王浩, 廖常俊, 范广涵, X 射线双晶衍射技术的发展及应用, 大学物理, 2001 (20): 30-35.

第三章 碳化硅晶体中的微管缺陷

3.1 引言

随着科学技术的发展,宇航、国防和石油勘探等领域对半导体电子器件提出了极为严格的要求,开发研制满足高温、高频、高功率及抗辐射等要求的新型半导体器件成为亟待解决的问题。目前,在半导体行业中占主导地位的 Si 和 GaAs 由于本身条件的限制,对上述要求难以胜任, SiC 成为 Si 和 GaAs 的重要补充和替代,在微电子和光电子等领域的应用前景不可估量。当前,国际上高温、大功率、抗辐照性能最好的半导体器件大部分都是用 SiC 材料制作的。SiC 高频功率器件能够在 500°C 和 X-波段(8—10GHz)下连续工作,这些器件可以应用到无导航天线的运载工具和并联卫星阵列工作的雷达和通信系统中;在混合电动及轻型全电动装甲车、大功率飞行器及海军船舶等方面, SiC 器件能够满足大电流、高电压及高速的 CW 和脉冲电路系统的要求;在太空探索方面, SiC 器件在增加卫星功能、降低发射成本方面起重要作用。

在 PVT 法生长的 SiC 晶体中稳定存在的微管,是最常见的 SiC 晶体缺陷。由于它对高电压或者大电流条件下工作的 SiC 器件危害极大,因此被称为 SiC 晶体的“杀手型”缺陷。Neudeck 等人[1]曾报道由微管导致的微等离子体使高压二极管反向偏压失效。因此,人们采用微管密度作为 SiC 单晶质量好坏的评价标准。

3.2 碳化硅晶体中微管缺陷的表征

本节主要研究了对 SiC 晶体中的微管缺陷在碳面和硅面上进行表征的化学腐蚀方法以及微管的显微形貌。由于 SiC 是极性晶体,所以该腐蚀方法也用来鉴别 SiC 晶体的碳面和硅面。在本论文中,我们采用 KOH 熔液对 SiC 晶体进行化学腐蚀,并对微管的腐蚀形貌进行研究。

样品制备过程如下: SiC 样品经 X-射线定向仪定出晶体学 c 轴方向,沿垂直于 c 轴方向切出 SiC 晶片,晶片的厚度约为 1mm。使用金刚石研磨料和抛光料分别对 SiC 晶片的两面进行研磨和抛光,获得较高光洁度的表面。金刚石磨料的颗粒度分别为 W20、W10 和 W5,需要将金刚石粉配置成适当浓度的研磨液。抛光工序使用颗粒度为 W2.5 的金刚石抛光料进行粗抛,使用颗粒度大小为 W1.0