

和 W0.5 的金刚石抛光料进行精抛。经过抛光的晶片，用肉眼在日光灯下确认晶体表面没有划痕、陷坑、波纹、麻点等。将抛光好的 SiC 样品使用晶片划片机切割成 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的小晶片后，对小晶片进行化学腐蚀和显微镜观察。这样制备出的 SiC 样品适合于观察在垂直于 c 轴方向上的缺陷形貌。对于观察沿 c 轴方向上的缺陷形貌，制备过程中需沿 c 轴切割 SiC 晶片，晶片的研磨和抛光工艺同上。

KOH 溶液的化学腐蚀过程如下：将适量的分析纯 KOH 试剂在常温下放入 Al_2O_3 陶瓷或者金属铂坩埚中，加盖后一起放入 $450-500^\circ\text{C}$ 保温的马弗炉内熔融并静置 30 分钟，保证将 KOH 溶液中的气泡完全释放出来[26]。随后，将 SiC 晶片浸入 KOH 溶液在保温的炉内腐蚀，腐蚀时间为 10—20 分钟。腐蚀结束后，将坩埚从炉中取出，然后使用表面干燥的镊子将坩埚内的晶片取出，静置晶片和坩埚，待其在空气中冷却到室温时方可用清水洗涤。为了去除晶片表面的腐蚀残留物，需要对晶片使用大量清水洗涤，并使用无水乙醇浸泡和擦拭若干次。

3.2.1 微管形貌表征方法

SiC 晶体中的微管缺陷在抛光后的[001]晶面上很难通过显微镜或者扫描电镜观察到，化学腐蚀由于具有低成本、操作简单、对样品尺寸无具体要求等优点而被广泛用来进行 SiC 晶体的缺陷表征。通过选择合适的腐蚀剂和腐蚀条件，由于缺陷区域的局部腐蚀速度与其它完整晶格区域的腐蚀速度不同，所以缺陷就显现出来了，缺陷的这种选择性腐蚀会导致晶片表面产生腐蚀坑或者小丘。已经有许多研究表明，使用熔融态 KOH 对 SiC 晶体进行腐蚀，可以在腐蚀面上观察到 SiC 晶体缺陷[2—8]。另外，SiC 晶体的极性面可以通过化学腐蚀分辨出来，因为在腐蚀过程中晶片表面被腐蚀掉，新形成的表面形貌是与极性相关的。化学腐蚀还可以用来鉴别密排堆积面，即碳面和硅面上具有不同堆垛周期的 SiC 单晶的多种晶型[9]。由于每种晶型都具有不同的腐蚀速度，所以导致了不同晶型在化学腐蚀过程中具有不同的腐蚀特征，这些腐蚀特征可用来鉴别多晶型的存在。

SiC 的化学性质非常稳定，常温下很难与酸、碱相互反应[10, 11]。SiC 单晶在 2158°C 的温度下与磷酸可以发生反应，但是由于磷酸与 SiC 的反应速度非常缓慢，并且会在腐蚀表面残留硅的氧化层，从而阻止了腐蚀的继续进行，因此使用磷酸对 SiC 单晶进行腐蚀是不可取的[12, 13]。在二十世纪五十年代到六十年

代,大量的 SiC 相关研究报道,表明包括 KClO_3 、 K_2CO_3 、 KOH 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Na_2CO_3 在内的多种腐蚀剂对 SiC 单晶均有一定的腐蚀作用[14]。虽然上述腐蚀剂可以达到降低腐蚀温度的效果,但腐蚀温度仍然需要 900°C 至 1000°C 的高温。另外,这些腐蚀剂与坩埚之间的反应也限制了上述腐蚀剂的使用。

使用 KOH 或者 KOH 与其它盐的混合物对 SiC 晶体进行腐蚀,则能够将腐蚀温度降低到 300°C — 600°C 的温度范围内。目前,很多研究机构都使用 KOH 对 SiC 晶体进行腐蚀,如 Northrup—Grumman[15], Linköping 大学[16]和 Nippon Steel[17]等。使用 KOH 对 SiC 晶体进行腐蚀,已经观察到了刃位错和螺位错[18—21],但是对每种特定位错的辨别仍然需要进一步研究。另外, KOH 腐蚀可以暴露出亚晶界[22]、平面六方空洞及其在晶体生长过程中的运动[23]和加工过程中产生的线位错[24]等缺陷。

值得指出的是,使用 KOH 对 SiC 晶片进行腐蚀的过程中需要氧气存在[25]。研究表明,在无氧气存在的情况下, KOH 对 SiC 晶体几乎不发生化学腐蚀。对 SiC 晶体进行的 KOH 的化学腐蚀过程包括 SiC 单晶表面的氧化过程和新生氧化膜的溶解过程。在 SiC 晶体表面的氧化过程中,腐蚀剂的活性原子打破了 SiC 表面的化学键并形成氧化层。新生氧化层在形成之后溶解于熔融态 KOH 中,重新暴露出表面氧化层下方的晶体表面,新表面与 KOH 熔液继续反应并被其溶解。上述反应速度和溶解速度决定了 KOH 熔液对 SiC 晶体进行化学腐蚀的速度。SiC 晶片的腐蚀坑形貌、深度和侧面坡度取决于缺陷处的垂直溶解速度 V_d 、台阶向外横向移动速度 V_s 以及完整部分晶体表面的垂直腐蚀速度 V_p 。经过一段时间的腐蚀,腐蚀坑的深度受 V_d 和 V_p 之差的控制,又取决于晶体缺陷本身的特性,如晶体缺陷和完整晶格之间的不同化学势。

3.2.2 微管的形貌表征以及碳化硅极性面的表征

从 SiC 的晶体结构可知其为极性晶体,在[001]晶面上有不同的极性面,即碳面 $(00\bar{1})$ 和硅面 (001) ,其结构示意图如图 3.1 所示[27]。图 1.3 中的 (001) 方向为硅面方向, $(00\bar{1})$ 方向为碳面方向;沿 (001) 方向硅碳原子键长为 $1.89\text{\AA}$,沿 $(00\bar{1})$ 方向硅碳原子键长为 $0.63\text{\AA}$ 。由于 SiC 的碳面和硅面具有不同的表面自由能,所以在化学腐蚀过程中不同极性面的腐蚀方式不同,腐蚀速度也有很大

的差异。具体说来, 由于碳面的表面自由能较低, 在腐蚀过程中具有比硅面更高的腐蚀速度。碳面在化学腐蚀过程中为各向同性腐蚀, 而硅面在腐蚀液中为各向异性腐蚀 (择优腐蚀)。各向异性腐蚀的腐蚀坑形状跟晶体的结构有关, 晶体的各个晶面具不同的表面自由能, 腐蚀速度不同。因此, SiC 晶体经过熔融态 KOH 的腐蚀后, 微管在碳面和硅面上的形貌不同。微管在碳极性面上通常为圆形或者椭圆形的黑腐蚀坑, 其光学显微照片如图 3.2 所示。在硅极性面上微管形貌为具有六方对称结构的黑色孔洞形貌, 其光学显微照片如图 3.3 所示。微管在 SiC 晶体中的分布是不均匀的, 经常在某一区域密集分布。使用 AFM 对微管在硅面的腐蚀形貌进行了微结构分析, 如图 3.4 所示, 发现微管的边缘处通常高于微管附近晶体的表面。由于微管沿着晶体生长方向有一定的深度, 甚至贯穿整个晶片, 当采用透过光显微模式观察微管时, 由于在焦点附近的一定深度均可以成像, 所以常常可以得到拖着彗星尾形状的微管形貌, 如图 3.5 所示。在偏振光显微模式下, 由于微管附近存在较大的应力场, 因此微管的形貌呈现出类似花瓣的形貌, 如图 3.6 所示。微管被熔融态 KOH 腐蚀后, 在硅面六方腐蚀坑的侧壁有层状结构, 其 SEM 形貌如图 3.7 所示。

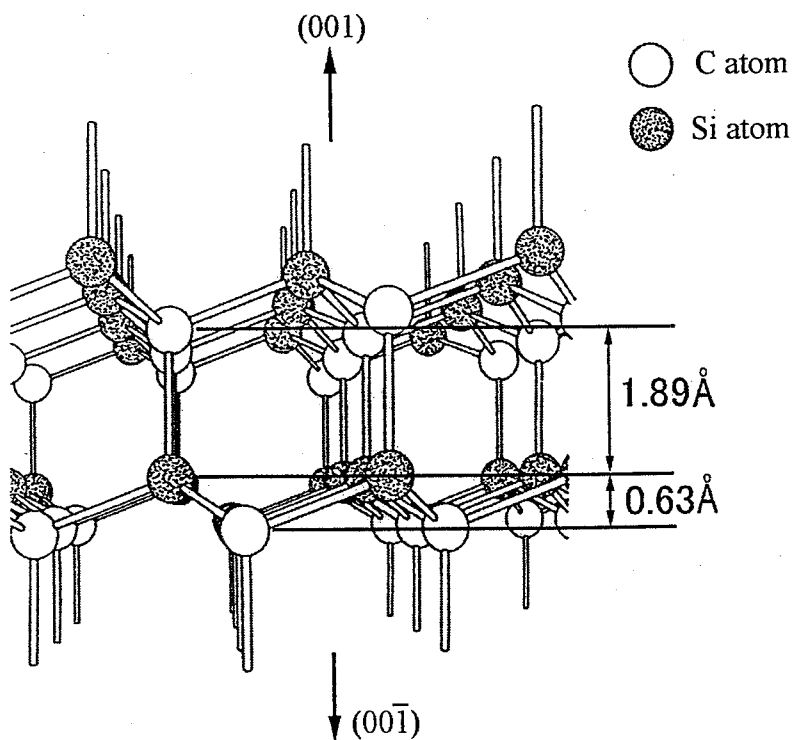


图 3.1 SiC 晶体的极性面示意图

图中 (001) 为硅面方向, (00 $\bar{1}$) 为碳面方向

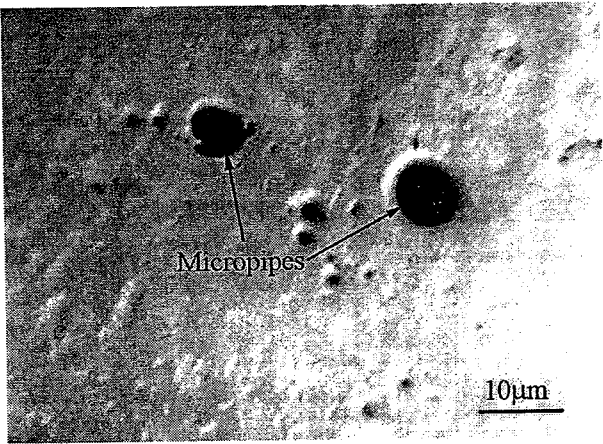


图 3.2 微管在反射光模式下的光学显微形貌（碳面，KOH/480°C/15min）

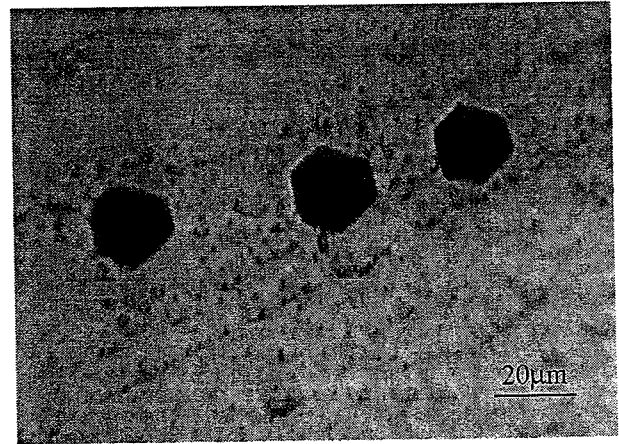


图 3.3 微管在反射光模式下的光学显微形貌（硅面，KOH/480°C/15min）

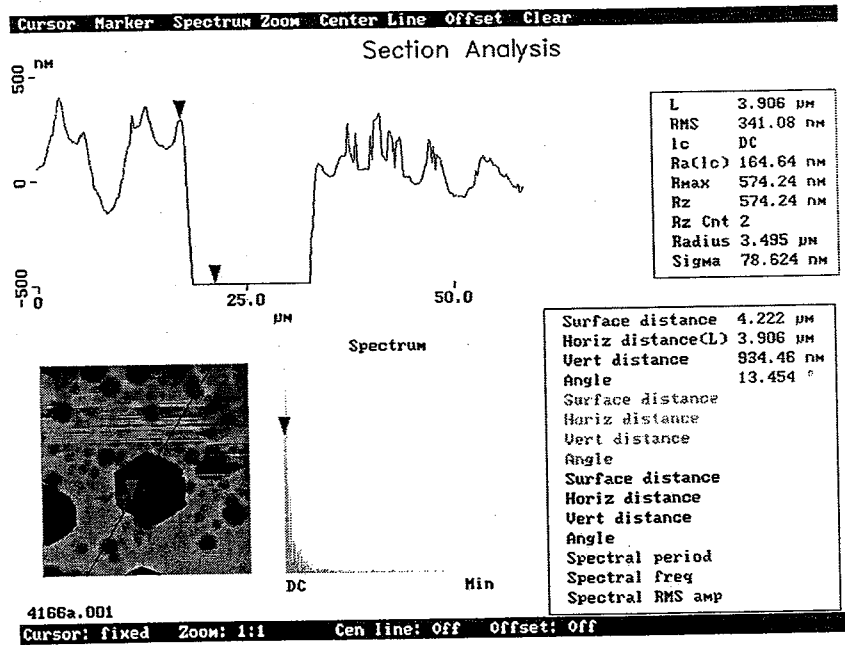


图 3.4 微管硅面腐蚀形貌的原子力显微镜照片（KOH/480°C/15min）

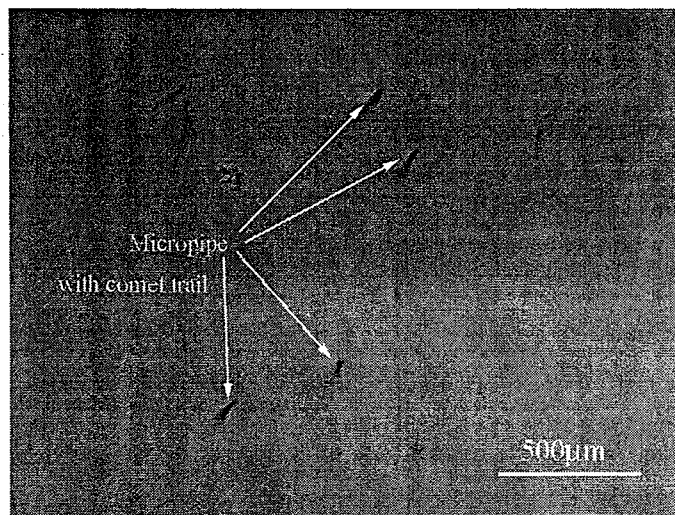


图 3.5 微管在透过光模式下的光学显微形貌 (KOH/480°C/15min)

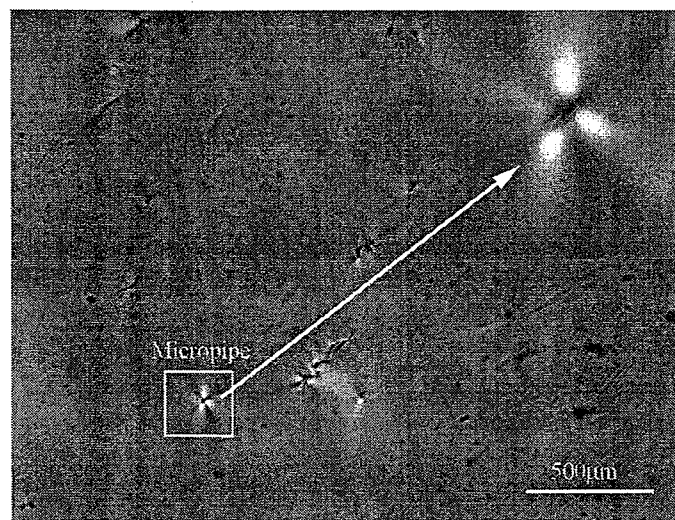


图 3.6 微管在偏振光模式下的光学显微形貌 (KOH/480°C/15min)

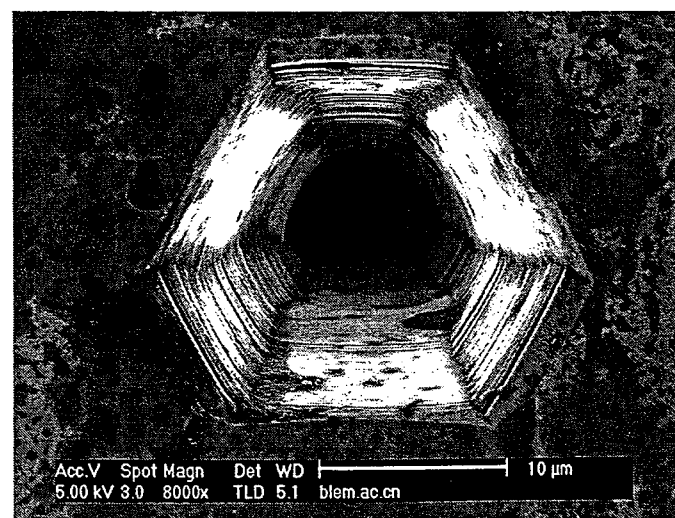


图 3.7 微管的 SEM 形貌 (硅面, KOH/480°C/15min)

通过熔融 KOH 在 480°C 下腐蚀 15min, 我们在 4H-SiC 晶体的硅面观察到了浅六方结构的腐蚀坑, 如图 3.8 所示。该蚀坑的形貌和尺寸与微管相似, 但是它并没有在晶片的 c 轴方向延伸。推测这种形貌的存在, 主要是因为局部区域的晶格结构不完整, 与其它完整晶格的 SiC 晶体的腐蚀速度不同, 所以在 KOH 腐蚀的过程中该区域比完整晶体区域更易于被腐蚀。

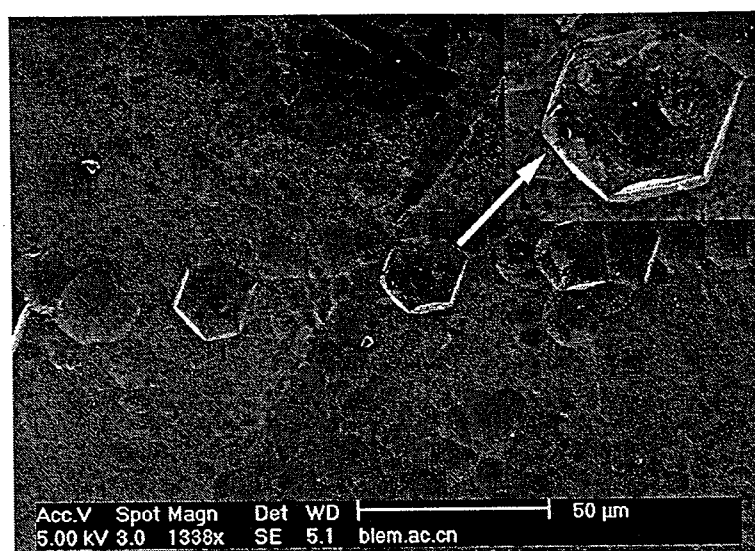


图 3.8 硅面的浅六方结构腐蚀形貌 (KOH/ 480°C /15min)

另外, 我们在 4H-SiC 的碳面上观察到了圆形、椭圆形和具有等边三角形特征的腐蚀坑, 如图 3.9 所示。对 SiC 晶体在碳面的圆形和椭圆形腐蚀形貌的已经有了相关报道, 该腐蚀形貌可能与晶体中存在刃型位错相关。但是在碳面上的等边三角形腐蚀形貌尚未有相关报道。这些三角形的腐蚀形貌尺寸与碳面上的微管形貌尺寸相当, 边长约 $6\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 。Nishiguchi 等人[28]发现, 使用 Archeson 方法生长的 15R-SiC 晶体的 C 面经过化学腐蚀后, 有相似的三角形腐蚀坑出现。Okada 等人[29]在 6H-SiC 的外延膜上通过透射电镜观察到了等腰三角形的缺陷形貌, 认为该缺陷与 (001) 晶面的堆垛层错相关。另外, 我们在腐蚀后的 4H-SiC 晶体的碳面上观察到了凸起的形貌, 见图 3.10。图 3.10 中的凸起, 有的为短棒状, 有的为不规则形状, 尺寸在 $10\mu\text{m}$ — $30\mu\text{m}$ 范围内。对图 3.10 中箭头所指的短棒状凸起物进行 AFM 观察, 发现凸起物的高度为 336nm。碳面经过腐蚀后凸起的形貌表明, 熔融态 KOH 对凸起区域的腐蚀速度低于其它区域。对短棒状凸起和其它平整表面分别进行拉曼表征, 结果均为 4H-SiC 晶体, 并且结晶良

好。

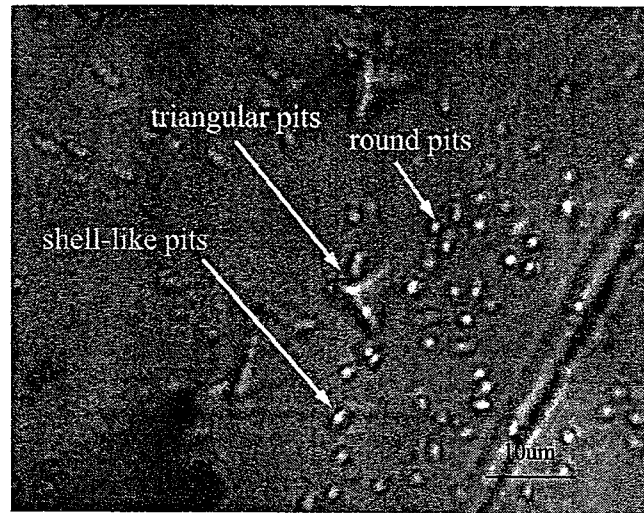


图 3.9 碳面的等边三角形腐蚀形貌 (KOH/480°C/15min)

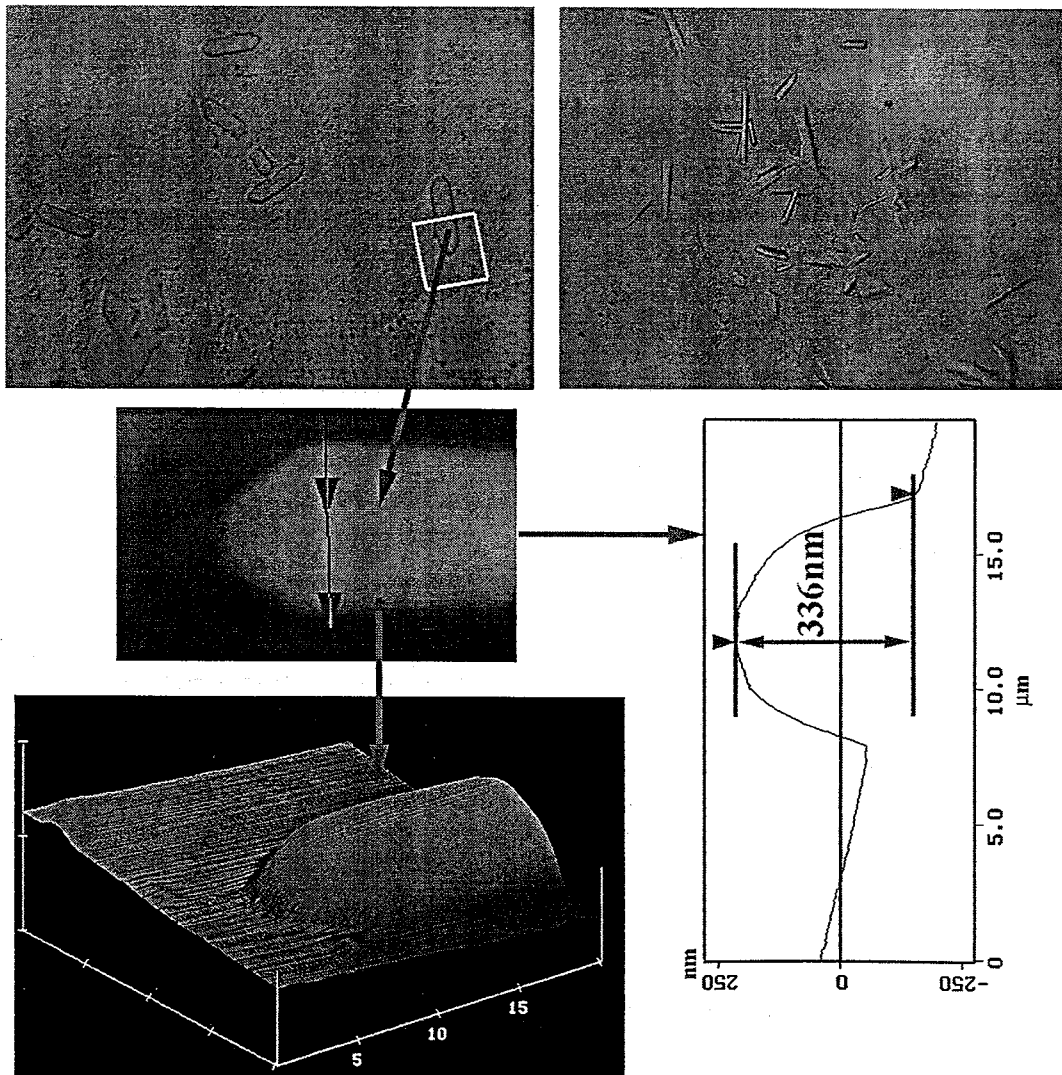


图 3.10 4H-SiC 晶体在碳面的凸起形貌 (KOH/480°C/15min)

3.3 碳化硅晶体中三种来源的微管

本节中根据微管的形成来源,将微管分为以下三类:第一种类型的微管是由于晶体中的其它缺陷诱导形成的,如异质包裹物、多型界面、层错等缺陷;第二种类型的微管是在晶体生长的初始阶段从籽晶中继承下来的,并在晶体生长过程中继续扩展到新生成的 SiC 晶体中;第三种类型微管是由 SiC 晶体中本来已经存在的微管在晶体生长过程中发生微管的分解和合并而产生的。

第一种类型微管的形成是由于在 SiC 晶体生长过程中,出现 SiC 籽晶表面变坏、籽晶的碳化、SiC 粉料和坩埚中含有的杂质对生长室的污染、晶片生长前沿碳颗粒或者硅液滴的形成、多晶型的存在等情况而产生的。图 3.11 使用透过光模式的光学显微镜对双面抛光的 SiC 晶片进行观察,得到的微管在平行于 c 轴方向上的典型形貌。图 3.11 中的黑色线条为微管,微管在包裹物处形成并沿着晶体生长方向扩展,在扩展过程中微管又与一些包裹物相互作用,最终闭合于一个尺寸较大的包裹物处。值得指出的是,微管在扩展的过程中在垂直于 c 轴方向上的尺寸不是一成不变的,尤其是在与包裹物相连的地方,尺寸突然减小,发生了径缩现象。有趣的是,在某些生长条件下,微管的径向尺寸沿 c 轴方向呈周期性变化,在显微镜下观察到“珠状”微管形貌,如图 3.12 所示。图 3.12 中的两个珠状微管的径向尺寸变化周期并不一致,而几百微米的尺度范围内,PVT 法生长 SiC 晶体的生长条件应该是十分接近的,所以可以初步判断,该珠状微管可能不是由生长条件的波动引起的。这种类型的微管主要发生在 SiC 晶体生长过程的升温阶段, SiC 籽晶表面情况的变坏,使得 SiC 晶体的重结晶过程难以控制,易于形成多个 SiC 螺形生长中心。Glass 等人[30]已经证明了多个生长中心会诱导形成小角度晶界。我们在光学显微镜下观察,发现在生长螺旋的中心和多个生长螺旋的交界处易于产生微管缺陷,这意味着生长螺旋数目的增加会导致微管密度的增加。这种类型微管的形成与晶体中缺陷的产生是有密切关系的。籽晶的碳化是形成大量异质包裹物的原因之一[31, 32]。为了减少籽晶碳化给 SiC 晶体生长带来的负面影响,我们采用了以下几种方法:对 SiC 晶体生长的料源进行预处理降低杂质含量;将 SiC 籽晶的生长表面抛光并清洗干净;在晶体生长过程中准确控制 Ar 气的气压。另外,在 SiC 晶体生长过程中,如果生长室内的气相硅碳比远远偏离 1:1,那么富硅的气氛在晶体生长表面容易产生硅液滴,尤其是不合

适的温度梯度会造成更多的硅液滴在晶体生长前沿形成。如果过多的富硅气相从生长室内散逸出去，那么在晶体生长的后阶段，很可能因为粉料中没有足够的硅源提供给晶体生长而在晶体中产生碳颗粒。硅液滴和碳颗粒在生长前沿的出现，会严重影响 SiC 晶体的结晶和生长，导致第一类微管的形成。我们通过改变 SiC 粉料中 Si 的含量来定性控制气相中 Si 的过饱和度，通过改变 SiC 粉料相对于高温线的位置来控制粉料的碳化程度，以减少微管的形成。

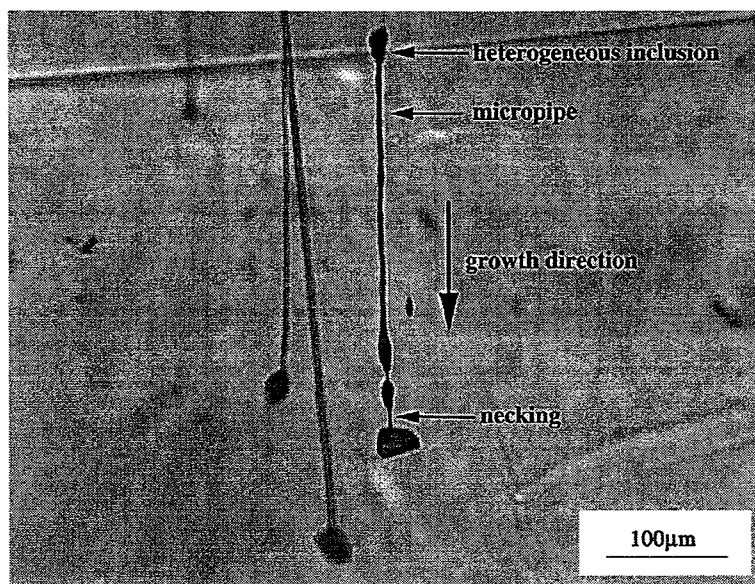


图 3.11 微管在平行于 c 轴的典型形貌
(光学显微镜透过光模式观察)

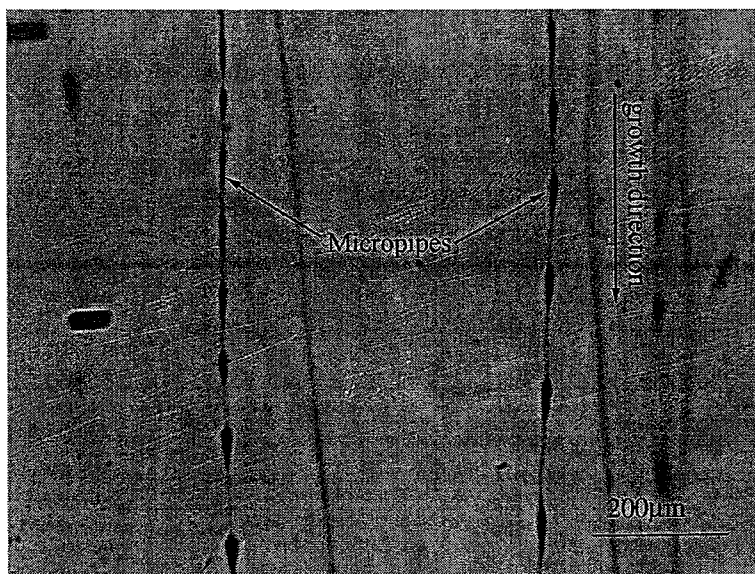


图 3.12 微管在平行于 c 轴方向的珠状形貌
(光学显微镜透过光模式观察)

在 SiC 单晶的 PVT 生长过程中, 籽晶中的微管继续扩展到新生长的晶体中, 就形成了第二种类型的微管。这种微管的形成, 与 SiC 晶体生长过程中坩埚内的气相成分有关。当生长温度达到 2300°C 或者更高时, SiC 粉料升华并且形成主要的气相组成 Si、 Si_2C 和 SiC_2 [33]。这些主要的气相组成在晶体生长前沿分解和结晶。当坩埚中气相成分的硅碳比接近于 1:1 的时候, 晶体生长前沿的 SiC 结晶较完整, 晶体缺陷较少。但是, 研究表明在 SiC 晶体生长的温度下, 坩埚中的气相成分富硅, 即生长过程中坩埚内富硅气相的分压高于富碳气相的分压, 而生长室又并非是一个密封系统, 所以过饱和的富硅气相在晶体生长过程中会发生散逸。这种散逸由于籽晶中微管的存在而更加严重, 由于微管可以作为通道使富硅的气相从生长室内散逸到生长室外。从而, 微管附近区域气相中的硅碳比可能偏离 1:1, 从而无法在微管区域进行 SiC 晶体的结晶过程和生长过程, 因此, 籽晶中原来就存在的微管缺陷在晶体生长的过程中继续扩展下去, 甚至穿透整个晶坯。

第三种类型的微管来自于晶体生长过程中微管的分裂和合并。图 3.13 中所示为微管在平行于 c 轴方向的 SiC 晶片中发生分裂、合并和闭合而形成微管网的典型形貌图。从图 3.13 中可以看出, 微管在图中的位置 1 和位置 5 处发生了微管的分裂, 由一个微管分裂成两个微管; 微管在位置 2 和位置 3 处发生了微管的合并, 由两个微管合并成了一个微管; 在位置 4 处有两个微管闭合于一个黑色的包裹物处。晶体生长过程中, 微管在位置 1、2、3 和 4 处的合并和分裂过程就形成了微管网。Ohtani 等人的研究结果表明, 当微管的扩展方向偏离 c 轴超过约 30° 时, 微管就很难稳定存在, 易于分裂成几个具有较小柏格斯矢量的微管。从图 3.13 中, 可以观察到在位置 1 和 5 处发生分裂的微管, 其扩展方向偏离 c 轴都只有几度, 表明发生分裂的微管与 c 轴生长方向的临界角度不超过 10° 。微管的分裂和合并可以使用螺位错模型来理解。根据 Frank 理论模型, 微管形成和发展的驱动力包括晶格的应力和表面张力。另外, Hoek[34]和 Heindl[35]等人认为微管内部材料的升华也是微管的形成与发展的因素之一。图 3.14 所示为 SiC 晶体的硅面经过 KOH 腐蚀后, 多个微管排成一排的扫描电镜照片, 这一形貌表明了多个微管的密集分布, 可以对应理解为微管网在硅面的腐蚀形貌。

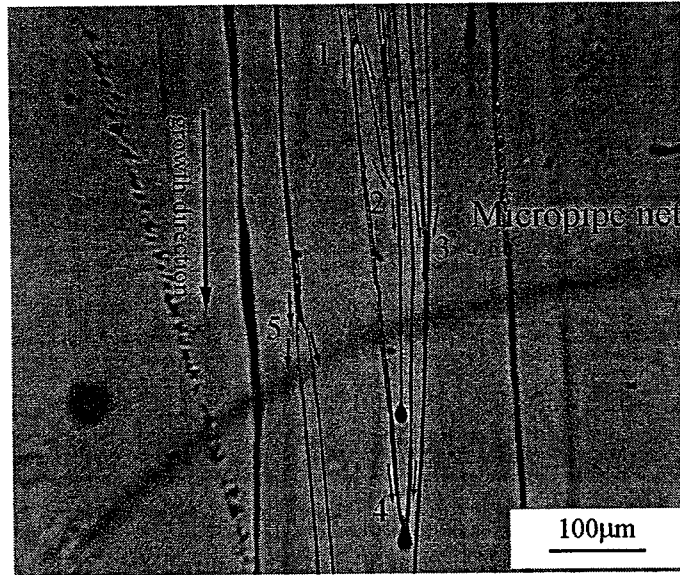


图 3.13 微管网在平行于 c 轴方向上的典型形貌（光学显微镜透过光模式观察）

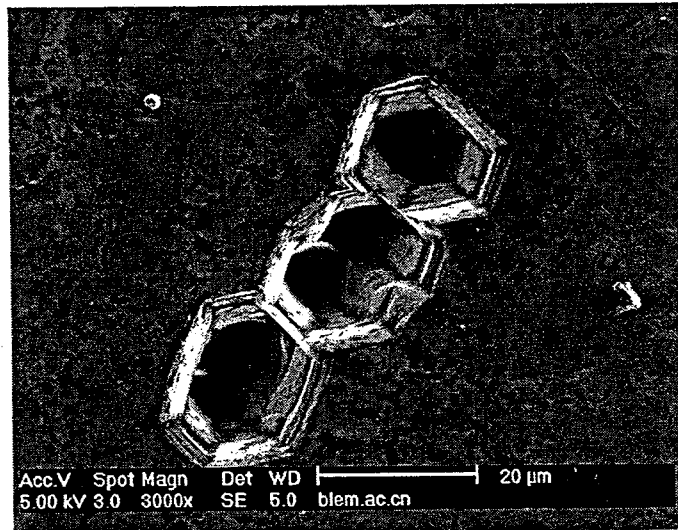


图 3.14 微管在硅面上密集排成行的扫描电镜照片（硅面）

微管的分解与合并，易于在与异质包裹物相互作用时发生。图 3.15 中所示为微管与异质包裹物相互作用后发生分裂和合并的典型形貌图。从图 3.15 (a) 中可知，一个径向尺寸较大的微管在扩展过程中遇到方框中的包裹物，随即分裂成两个径向尺寸较小的微管继续在晶体中延伸。但是分裂后的微管在径向尺度上均明显小于分裂前的尺寸。分裂的两个尺寸相当的微管在晶体生长的过程中平行扩展，并且径向尺度比较均匀。从图 3.15 (b) 中可知，两个平行扩展的微管在遇到尺寸较大的异质包裹物后，结果两个微管均终止了其扩展过程，即包裹物终止了一对微管在晶体中的扩展。

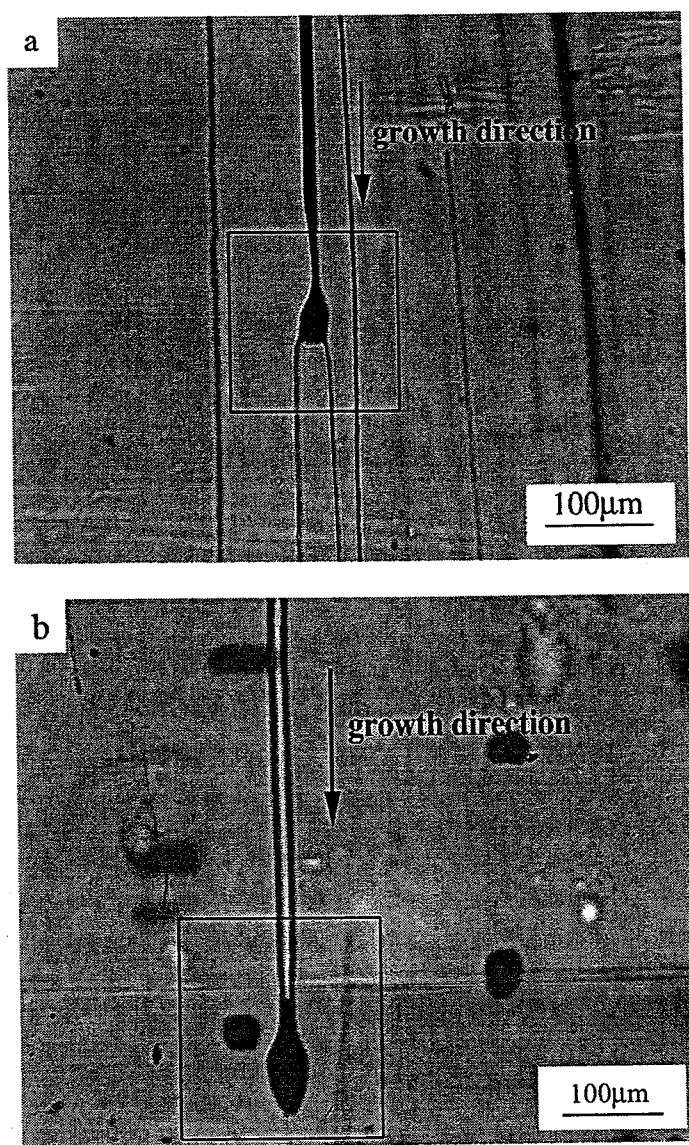


图 3.15 微管与包裹物发生相互作用后的分裂和合并
(光学显微镜的透过光模式下观察)

3.4 碳化硅晶体中微管对晶体生长形貌的影响

在一般的温度梯度下(即 $10-30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$), SiC 晶体的生长模式主要是以二维生长方式和螺旋生长方式来进行的。二维生长方式的示意图见图 3.16 所示。图中 a 为生长方向上每个生长台阶的高度, l 为生长台阶之间的距离。由于 SiC 单晶的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向的原子的结合力不同, 导致这两个方向的生长速度不同, 理想的二维生长面呈六方形。但是图 3.17 中所示的 SiC 晶体的真实二维生长面, 却并非出现规则的六方生长面。这主要是由于生长台阶在遇到微管等较大尺寸的晶体缺陷时会发生扭曲, 表明微管对二维生长台阶的扩展有一定的阻碍作用。

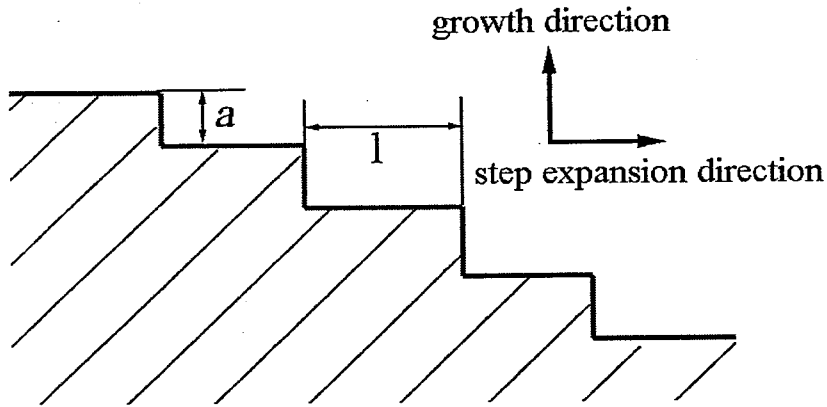


图 3.16 SiC 晶体的二维生长示意图

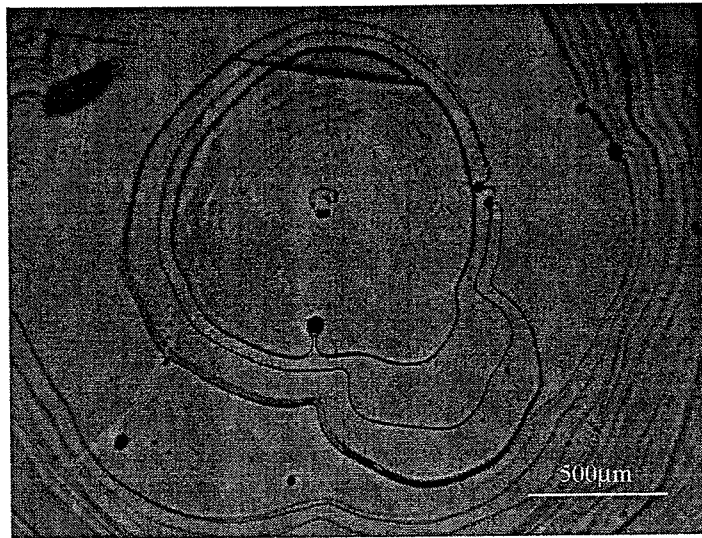


图 3.17 SiC 晶体的二维生长面形貌

（二维生长台阶在与微管等缺陷作用后发生弯曲）

由于晶体生长过程中螺位错形成的台阶边缘成为容易形核的地方，所以在 SiC 生长过程中，微管（本质上是一种具有较大柏格斯矢量的螺位错）和螺位错都会成为螺旋生长源，即螺旋中心。生长台阶的一端固定在位错线上，台阶缠绕微管或者螺位错长大，按照这种方式进行螺旋生长，即可获得 SiC 晶体的螺旋生长表面。图 3.18 所示的是 SiC 晶体的螺旋生长面。在螺旋生长中心，几个微管和位错露头成为螺旋生长的起源，这些螺旋线同方向蜷曲，并向外生长。由于这些蜷线的方向相同，所以不会有很复杂的台阶形貌。当晶体的螺位错和微管密度较高时，将有大量不同方向蜷曲的台阶出现，这些螺旋台阶的形貌比较复杂，在台阶相遇的区域容易形成晶体缺陷。

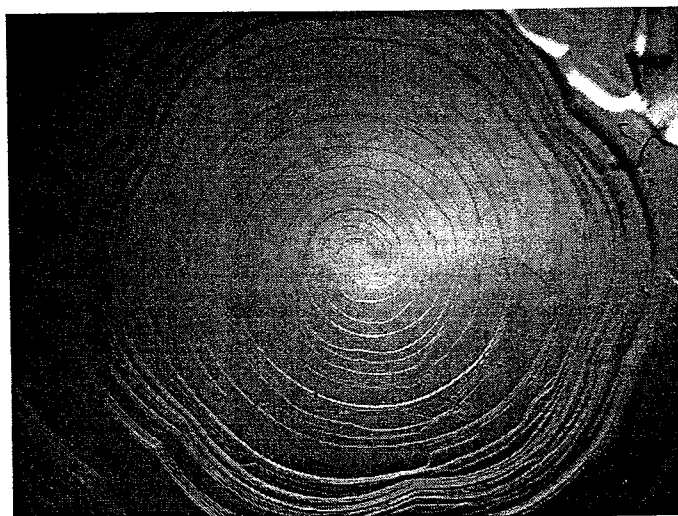


图 3.18 SiC 晶体的螺旋生长面形貌

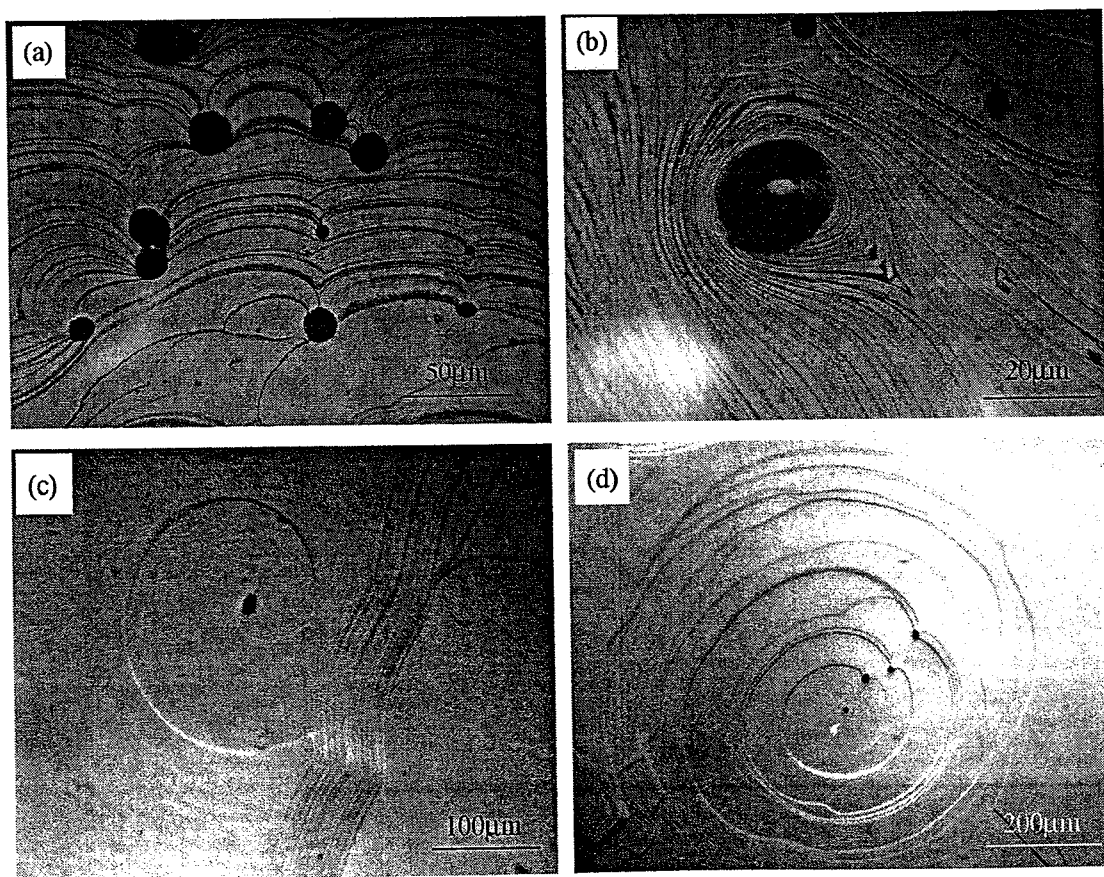


图 3.19 微管对生长台阶扩展的影响

图 3.19 所示为微管缺陷对晶体生长面及生长台阶的作用。从图 3.19 (a) 中，可知微管的存在阻碍了生长台阶的平面扩展，尤其在微管密集出现的区域，在微管间会出现大量的台阶小平面；当微管处于几个生长螺旋的交界处，当螺旋线与微管相交时，这两组螺旋线相互作用，可能绕过微管继续发展，如图 3.19 (b)

所示；图 3.19 (c) 图中所示为微管处形成新的螺旋线，新形成的螺旋线在扩展的过程中与其它生长台阶一起扩展；图 3.19 (d) 中心位置的微管处产生的螺旋线，在绕着中心微管扩展的过程中，生长螺旋线在其它微管处发生弯曲，并且生长螺旋线的数目不断增加，形成了多个同方向弯曲的螺旋线。

在本章微管缺陷研究的基础上，我们提出了 SiC 晶体的微管及微管密度的检测方法标准（草案），如图 3.20 所示。

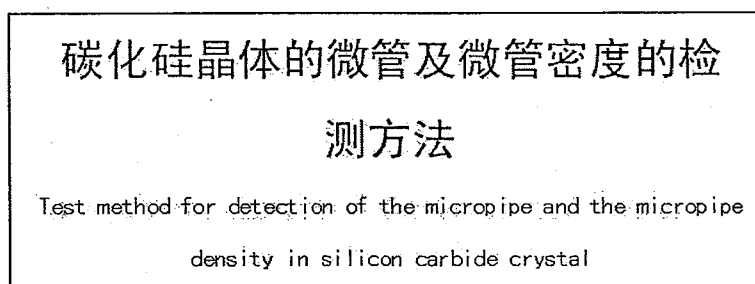


图 3.20 SiC 晶体的微管及微管密度的检测方法标准

3.5 微管的形成机制

微管的形成机制主要可以从热力学、动力学和生长工艺三个方面进行研究。热力学因素主要有晶体生长过程中温场的均匀性、固态扩散和坩埚中的气相成分等；动力学因素主要有晶体生长前沿的形貌、生长过程中的成分过冷、气相过饱和度和晶体生长前沿的结晶等；从生长工艺来控制微管的形成，需要控制晶体生长条件的稳定性（包括晶体生长温度、生长温度梯度和主要气相的分压等）、籽晶的质量及其与坩埚盖的固定方式、SiC 料源与石墨坩埚的杂质含量等。

目前，关于微管形成机制主要有以下两种观点。一种是基于 Frank 理论的空心位错模型[36]，另一种观点认为晶体生长前沿的第二相、杂质和小角晶界是微管形成的主要原因[37, 38]。根据 Frank 理论，如果位错的柏格斯矢量大于一定临界值，该位错的中心在能量上应该形成空心管状结构，即微管结构，以达到能量的降低。假设在一个各向同性的弹性体中，在位错线等距时其应变能密度相同，那么假设存在一个以位错线为中轴、半径为 r 的空心圆柱。那么圆柱表面的剪切模量为 $b/2\pi r$ (b 为位错的柏格斯矢量)，此处的弹性应变能密度为 $\mu b^2/8\pi^2 r^2$ (μ 为材料的刚性模量)。假设此处有厚度为 dr 的材料从圆柱内表面蒸发并沉积在远离圆柱位置的其它地方，那么圆柱的内表面有所增加，假设材料的表面能为 γ ，那么在单位长度上圆柱总能量的增加值为：

$$dF = 2\pi r dr - (\mu b^2 / 8\pi^2 r^2) 2\pi r dr \quad (3.1)$$

令 $dF = 0$ ，即平衡圆柱半径增大所需要的表面自由能和圆柱半径增大释放出的弹性应变能，得到圆柱半径增加的临界值：

$$r = \mu b^2 / 8\pi^2 \gamma \quad (3.2)$$

Frank 理论对于所有种类的位错均适用，Heindl 等人[39]认为微管的形成不仅仅是因为螺型位错的柏格斯矢量大于临界值，而且还存在一定的刃型位错分量。Huang 等人[40]用同步辐射白光 X-射线形貌术 (SWBXT) 证明了微管的本质是螺位错，将 SWBXT 照片和数值模拟结合使用，可以为微管提供有效的定量分析。Si 等人[41]在经过 SWBXT 和 SEM 研究后发现，微管在 6H-SiC 和 4H-SiC 中存在的柏格斯矢量的范围分别为 $2c-7c$ ($c=1.512\text{nm}$) 和 $3c-8c$ ($c=1.005\text{nm}$)。

3.6 本章小结

本章主要研究了微管的表征方法、来源及其对生长形貌的影响。探索了 SiC 晶体合适的化学腐蚀工艺，并提出了 SiC 极性面的鉴别方法。采用熔融态 KOH 在 $450^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ 的温度范围内对抛光 SiC 晶片腐蚀 10-20min，得到了微管的腐蚀形貌，并使用 SEM、AFM 和光学显微镜的反射光模式、透过光模式和偏振光模式对微管形貌进行了表征。

研究了 SiC 晶体中三种不同来源微管的形成和发展。第一类微管由晶体生长过程中的包裹物、平面六方空洞和多型等缺陷诱导形成；第二类微管从籽晶中继承下来并在晶体生长过程中不断扩展形成；第三类微管是由于晶体生长过程中已经存在的微管发生分裂与合并而形成。

由于微管经过熔融态 KOH 腐蚀后在碳面和硅面的形貌不同，可以用来辨别 SiC 晶体的碳面和硅面。在熔融 KOH 腐蚀下，SiC 晶片在碳面和硅面的腐蚀形貌不同，碳面的蚀坑为圆形、椭圆形和三角形，硅面出现了浅六方结构的蚀坑，其中碳面上观察到的三角蚀坑未有报道。在微管缺陷研究的基础上，提出了 SiC 晶体中微管及微管密度的检测方法标准（草案）。

参考文献

1. Neudeck P G and Powell J A, Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers, *IEEE Electron Device Lett.*, 1994 (15): 63-65.
2. Madar R, Pernot E, Anikin M and Pons M, Defects in sublimation-grown SiC bulk crystals, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002 (14): 13009-13018.
3. Dudley M, Huang X R and Vetter W M, Contribution of X-ray topography and high-resolution diffraction to the study of defects in SiC, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003 (36): A30-A36.
4. Okada T, Kimoto T, Yamai K, Matsunami H and Inoko F, Crystallographic defects under device-killing surface faults in a homoepitaxially grown film of SiC, *Mater. Sci. Eng. A*, 2003 (361): 61-74.
5. Syväjärvi M, Yakimova R, Hylén A -L and Janzén E, Anisotropy of dissolution and defect revealing on SiC surfaces, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999 (11): 10041-10046.
6. Yoo W S, Yamashita A, Kimoto T and Matsunami H, Bulk crystal growth of 6H-SiC on polytype-controlled substrates through vapor phase and characterization, *J. Cryst. Growth*, 1991 (115): 733-739.
7. Nishiguchi T, Masuda Y, Ohshima S and Nishino S, A proposal for CVD growth of 15R-SiC by observing the etch pits on 15R-SiC (000 $\bar{1}$) C-face, *J. Cryst. Growth*, 2002 (237-239): 1239-1242.
8. Ha S, Mieszkowski P, Skowronski M and Rowland L B, Dislocation conversion in 4H silicon carbide epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 2002 (244): 257-266.
9. Zhuang D and Edgar J H, Wet etching of GaN, AlN and SiC: a review, *Mater. Sci. Eng. R*, 2005 (48): 1-46.
10. Lely J A 等人原著, 珥石编译, 碳化硅高温半导体 (一): 碳化硅单晶的生长, 上海科学技术出版社, 1962 年 5 月, p.139.
11. Jennings V J, *Mater. Res. Bull.*, 1969 (4): S199-S203.
12. Faust J W, Jr, *Silicon carbide*, Pergamon Press, New York, 1960, p.403.
13. Ellis R C, *Silicon carbide*, Pergamon Press, New York, 1960, p.420.

14. Harris G L, Chemical etching of SiC, EMIS Datarev. Ser., 1995 (13): S134-S135.
15. 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.
16. Yakimova R, Hylén A -L, Tuominen M, Syväjärvi M and Janzén E, Preferential etching of SiC crystals, Diam. Relat. Mater., 1997 (6): 1456-1458.
17. Katsuno M, Ohtani N, Takahashi J, Yashiro H, Kanaya M and Shinoyama S, Etching kinetics of α -SiC single crystals by molten KOH, Mater. Sci. Forum, 1998 (264-268): 837-840.
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. Hofmann D, Bickermann M, Eckstein R, Kölbl M, Müller S G, Schmitt E, Weber A and Winnacker A, Sublimation growth of silicon carbide bulk crystals: experimental and theoretical studies on defect formation and growth rate augmentation, J. Cryst. Growth, 1999 (198/199): 1005-1010.
20. Tuominen M, Yakimova R, Glass R C, Tuomi T and Janzén E, Crystalline imperfections in 4H SiC grown with a seeded Lely method, J. Cryst. Growth, 1994 (144): 267-276.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Sanchez E K, Liu J, Vetter W M, Dudley M, Bertke R, Mitchel W C and Skowronski M, Effect of surface finish on the dislocation density in sublimation

- grown SiC layers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2001 (640): H1.3.1-H1.3.6.
25. Muehlhoff L, Bozack M J, Choyke W J and Yates J T, Jr, Comparative oxidation studies of SiC (000 $\bar{1}$) and SiC (0001) surfaces, *J. Appl. Phys.*, 1986 (60): 2558-2563.
26. Koga K, Fujikawa Y, Ueda Y and Yamaguchi T, *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV: Springer Proceedings in Physics*, ed. Rahman M M, et al. (Santa Clara, Ca), 1992: 7196.
27. Muehlhoff L, Choyke W J, Bozack M J and Yates J T, Jr, Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC (0001) and SiC (000 $\bar{1}$), *J. Appl. Phys.*, 1986 (60): 2842-2853.
28. Takahashi J, Kanaya M and Fujiwara Y, Sublimation growth of SiC single crystalline ingots on faces perpendicular to the (0001) basal plane, *J. Cryst. Growth*, 1994 (135): 61-70.
29. Okada T, Kimoto T, Yamai K, Matsunami H and Inoko F, Crystallographic defects under device-killing surface faults in a homoepitaxially grown film of SiC, *Mater. Sci. Eng. A*, 2003 (361): 67-74.
30. Glass R C, Kjellberg L O, Tsvetkov V F, Sundgren J E and Janzén E, Structural macro-defects in 6H-SiC wafers, *J. Cryst. Growth*, 1993 (132): 504-512.
31. 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.
32. 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.
33. Drowart J, Maria G D and Inghram M G, Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer, *J. Chem. Phys.*, 1958 (29): 1015-1021.
34. 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.
35. Heindl J, Dorsch W, Eckstein R, Hofmann D, Marek T, Müller S G, Strunk H P and Winnacker A, Formation of micropipes in SiC under kinetic aspects, *J. Cryst.*

- Growth, 1997 (179): 510-514.
36. Frank F C, Capillary equilibria of dislocated crystals, *Acta. Cryst.*, 1951 (4): 497-501.
 37. 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.
 38. Cherns D, The structure and optoelectronic properties of dislocations in GaN, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000 (12): 10205-10212.
 39. Heindl J, Dorsch W and Strunk H P, Dislocation content of micropipes in SiC, *Phys. Rev. Lett.*, 1998 (80): 740-741.
 40. 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.
 41. Si W; Dudley M, Glass R; Tsvetkov V and Carter C H, Jr, Experimental studies of hollow-core screw dislocations in 6H-SiC and 4H-SiC single crystals, *Mater. Sci. Forum*, 1998 (264-268): 429-432.

第四章 碳化硅晶体的包裹物、多型、层错、位错和平面六方空洞

4.1 引言

SiC 晶体中的缺陷除了微管之外,还包括异质包裹物、多型界面、层错、位错和平面六方空洞等。这些缺陷在 SiC 晶体生长过程中形成,并且易于在晶体内部诱导形成 SiC 晶体最致命的缺陷—微管,因此深入研究这些缺陷在晶体生长过程中的形成原因、分布规律和控制因素是非常必要的。另外,包括微管、包裹物、多型界面、层错、平面六方空洞和位错在内的主要 SiC 晶体缺陷分布不均匀,常常会观察到多种类型的缺陷在晶体局部区域聚集分布的现象,极大降低了 SiC 晶体的质量。对这些缺陷的分布规律、形成和发展进行研究,为 SiC 晶体质量的提高提供了可靠的依据。由于 SiC 晶体质量的高低在很大程度上决定了 SiC 器件在高温、高频、高功率方面的特性和稳定性,因此,晶体缺陷的相关研究和晶体缺陷的有效控制对于晶体质量的提高是非常重要的。本章对 SiC 晶体中以上几种主要缺陷进行了系统的表征和研究,包括包裹物、多型界面、层错、位错和平面六方空洞的典型形貌特征、分布规律、形成原因及其控制因素等。

4.2 碳化硅晶体的异质包裹物

图 4.1 中所示为 SiC 晶体中硅包裹物的枝晶状典型形貌。从图 4.1 (a) 中的扫描电镜照片可知该包裹物有两种不同形貌,即枝晶状和颗粒状,分别如图 4.1 (c) 和图 4.1 (d) 所示。对其分别进行 EDAX 能谱分析,发现这两种形貌的包裹物成分相同,主要成分为 Si,有少量的 C 和 Cl 存在,如图 4.1 (b) 所示。经过判断,认为 Cl 元素不会在晶体生长过程中产生,因为 X-射线荧光光谱分析结果表明,晶体生长的原料和坩埚均不存在 Cl 元素。Cl 元素主要来自于化学腐蚀过程中的分析纯 KOH。枝晶状硅包裹物的尺寸为几微米,其规则的树枝结构未见相关报道。颗粒状的硅包裹物分布在树枝状包裹物之间,呈圆形或者椭圆形密集分布,其尺寸小于 200nm。

硅包裹物的形成,主要与晶体生长过程中硅液滴的形成有关。我们知道,在 PVT 法生长 SiC 晶体的过程中,粉料中升华的气相主要为 Si、Si₂C 和 SiC₂。根据 Drowart[1]等人的研究,在晶体生长所需要的 2200°C—2600°C 温度范围内,

Si 蒸气的分压比 Si_2C 和 SiC_2 蒸气的分压高出很多, 如图 4.2 所示。有许多研究表明, 坩埚中富硅的气氛在晶体生长表面会产生硅液滴[2—4]。晶体生长过程中的温度梯度如果不合适, 将加剧生长表面硅液滴的形成[5—7]。

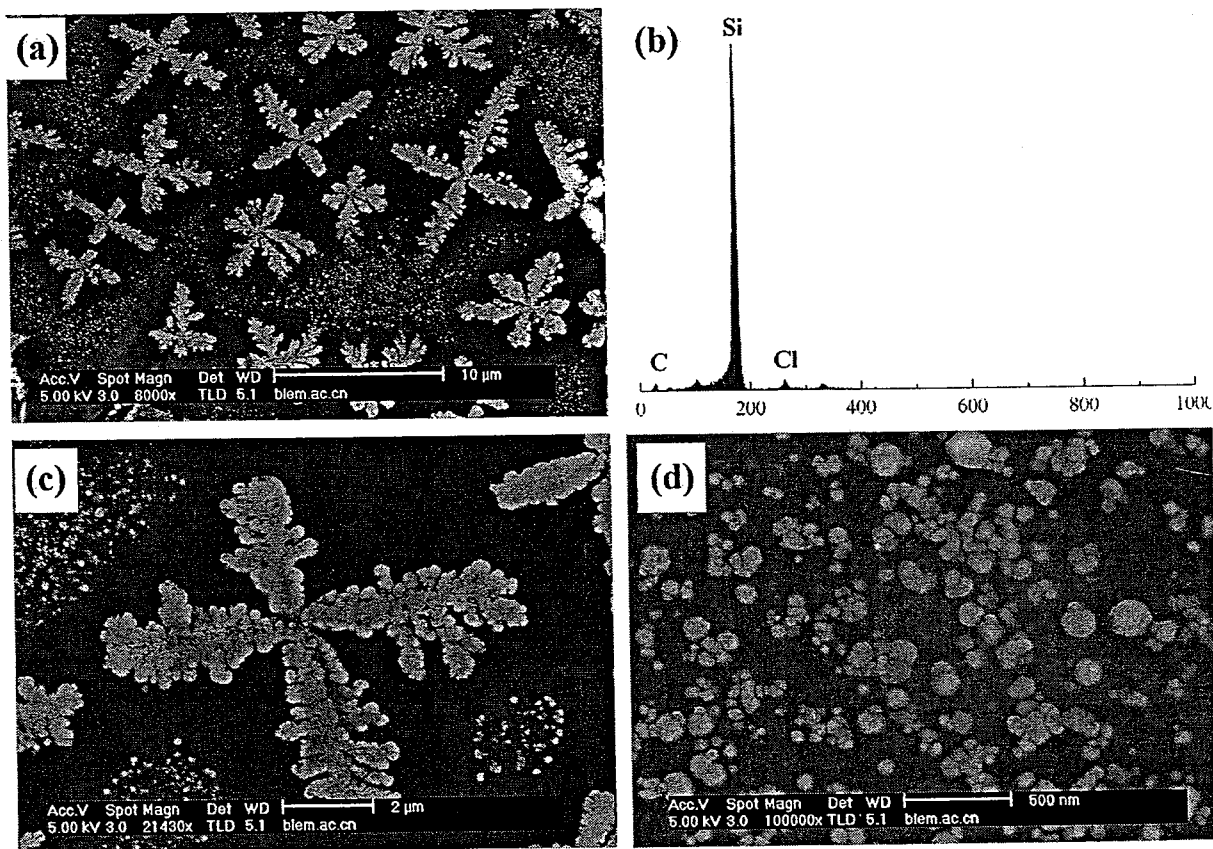


图 4.1 硅包裹物的扫描电镜形貌和 EDAX 分析

晶体生长表面的温度与粉料表面的温度差 ΔT 决定了晶体生长时硅液滴的形成。硅液滴的形成与 ΔT 之间的关系如图 4.3 所示。图 4.3 中的 $P_{\text{Si}}^{\text{sat}}(T)$ 为 Si 蒸气在温度 T 下的饱和蒸气压, $P_{\text{Si}}(T)$ 为 Si 蒸气在温度 T 下坩埚中的分压, 曲线 1 为 Si 蒸气的饱和蒸气压随温度变化的曲线, 曲线 2 为晶体生长过程 Si 蒸气在不同温度下的分压曲线。如果晶体生长表面的温度与粉料表面的温度差 ΔT 足够大, 满足 $P_{\text{Si}}(T_v) > P_{\text{Si}}^{\text{sat}}(T_s)$, 那么就会在晶体生长表面形成硅液滴。

从图 4.3 中可知, 当晶体生长表面的温度和粉料表面的温度相同时, 如图 4.3 中的 A 和 B 点 ($T_{AB} = 2050\text{K}$), 由于 $P_{\text{Si}}(T_{AB}) < P_{\text{Si}}^{\text{sat}}(T_{AB})$, 所以硅液滴不会形成。

然而，当满足条件 $P_{Si}(T_{AB}) = P_{Si}^{sat}(T_{AB})$ 时，如图 4.3 中所对应的 C 点和 D 点，需要在晶体生长表面和粉料表面温度差大于临界温度差 $\Delta T_C^{C-D} = T_D - T_C$ ，才不会形成硅液滴。从图 4.3 中可以看出，对应于不同的生长温度，硅液滴形成的临界温度差不同，由曲线 1 和 2 可以计算得到对应于不同生长温度下，硅液滴形成的临界温度差曲线，见图 4.3 中的曲线 3。从曲线 3 可知，随着晶体生长温度的提高，形成硅液滴的临界温度差不断减少，尤其是在高于 2875K 的温度下。

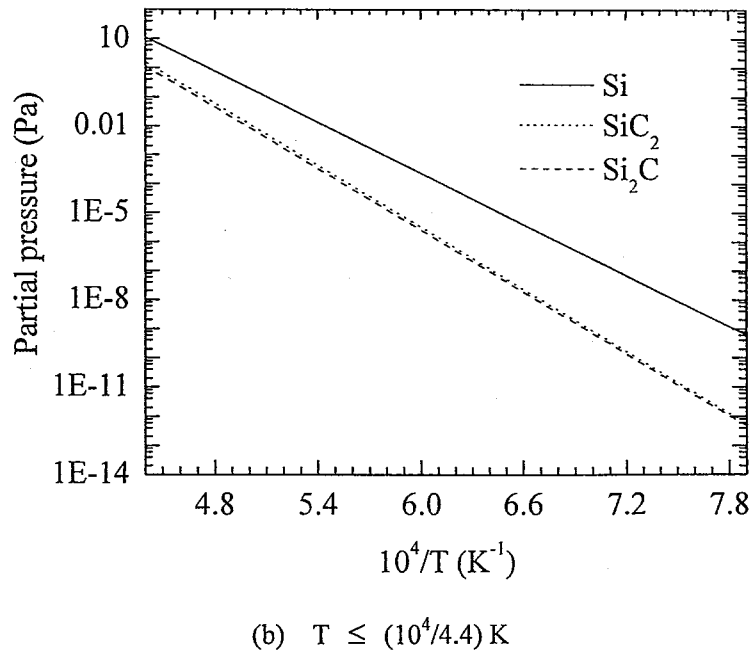
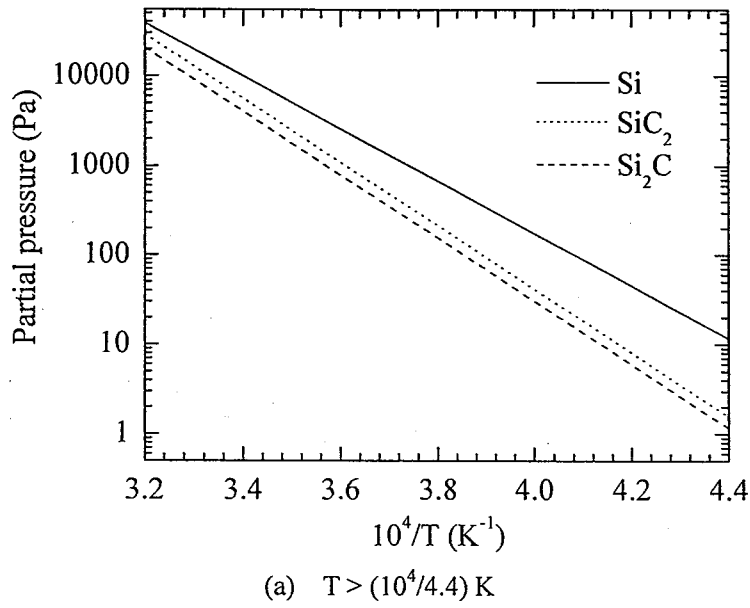
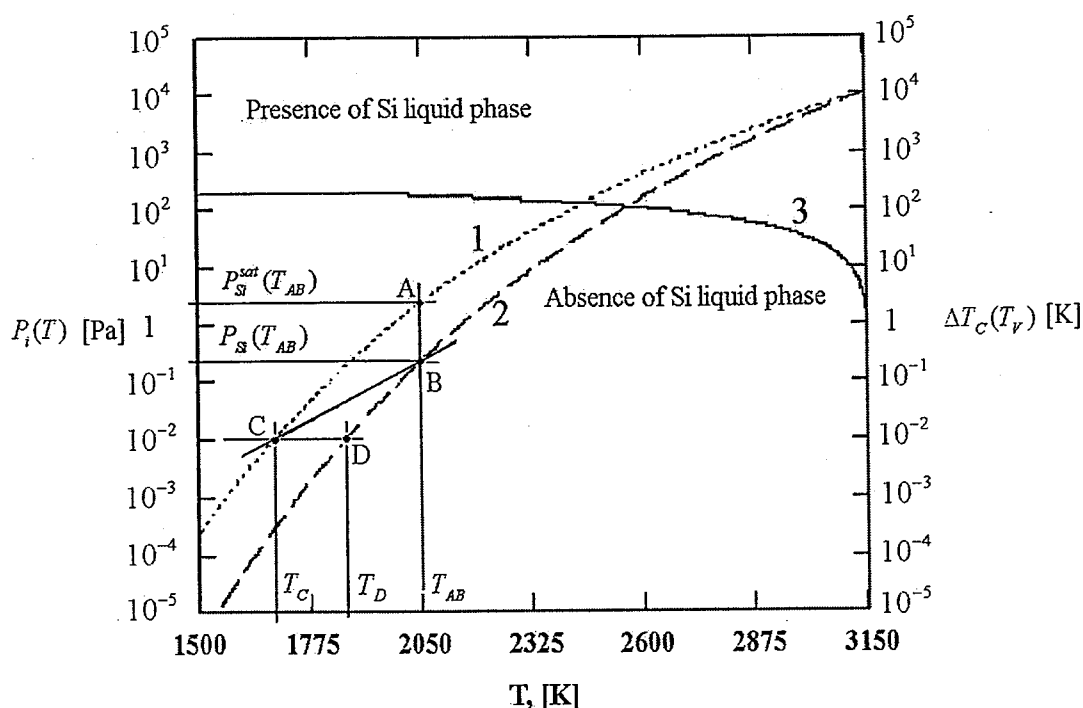


图 4.2 坩埚中气相平衡分压随温度的变化关系[8]

图 4.3 硅液滴的形成条件同坩埚内 ΔT 的关系[9]

如果硅液滴在晶体生长表面形成，它会被随后的 SiC 晶体生长面所覆盖，并被包裹在 SiC 晶体内部。在晶体生长的冷却阶段，当坩埚中的温度降低到硅液滴的结晶温度时（1687K），硅液滴就开始结晶过程。在稳定状态下，由于硅晶体的各向异性，其平衡结晶形态并非球形，而是近于球形的多面体。这些多面体的各个表面均为界面能较小的晶面，而多面体的棱、角位置为界面能较大的晶面。晶体生长降温过程中会发生温度的微扰，这些温度的微扰使硅液滴的结晶过程变为非平衡过程。由于多面体的棱、角位置比平面区域的界面能较高，因而溶质在棱、角位置的扩散速度较快。这种情况下，棱、角处晶体的长大速度大，平面处长大速度小，因此硅多面体就逐渐发展成星形。这些星形再生出分枝，从而就形成了树枝状的硅包裹物。

硅包裹物在晶体生长过程中容易导致其它缺陷的出现，如微管、位错、平面沉淀物和偏离 c 轴生长的晶体区域等[10]。要在晶体生长过程中避免形成硅包裹物，可以采用以下两个方法：首先，因为温度越高，生成硅液滴的临界温度差越小，所以在晶体生长过程中可以选用较低的温度；其次，在晶体生长表面和粉料表面之间保持较低的温度差，可以避免形成硅液滴。

除了硅包裹物，我们在 SiC 晶体中还观察到了椭圆形的碳包裹物，如图 4.4

所示, 尺寸为 $20\mu\text{m}$ 左右。该包裹物的 EDAX 能谱分析结果如图 4.4 中的插图所示, 主要成分为 C, 还有少量的 O 元素存在。这些 O 可能是由于 EDAX 分析过程中 SiC 晶片的表面吸附而产生的。SiC 晶体生长过程中碳包裹物的出现, 主要与坩埚中的气相组分富碳有关。生长温度越高, 坩埚中的硅分压越高。因此硅蒸气就易于从坩埚中散逸出去, 从而导致坩埚中的气相组分富碳。从图 4.2 中可以看出, 当生长温度较高时, 粉料中蒸发的气相中富碳气相的比例就较高, 这也是造成了坩埚中气相富碳的原因之一。另外, 晶体生长条件不稳定, 如生长温度和坩埚内各种气相的分压等生长条件的扰动, 会使晶体生长局部区域的碳过量, 从而形成碳包裹物。为了抑制晶体生长过程中碳包裹物的出现, 需要控制晶体生长温度, 并且在生长工艺上抑制硅的散逸, 如增加石墨坩埚的壁厚、使用致密的石墨纸覆在坩埚内、使用钼坩埚代替石墨坩埚等工艺改进。

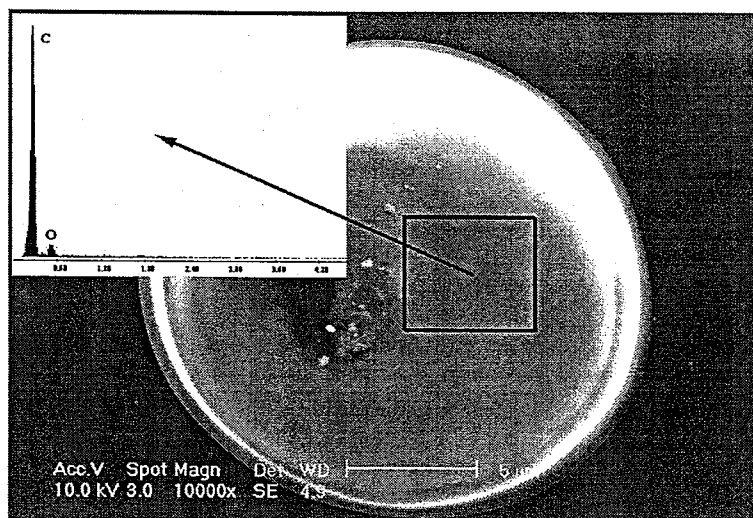


图 4.4 SiC 晶体中的椭圆形碳包裹物

SiC 晶体中包裹物的主要成分不仅仅是 Si 和 C, 我们还观察到了含有一些金属元素 Mg 和较多 O 元素在内的包裹物, 其典型形貌具有一定的分形结构, 如图 4.5 所示。图 4.6 为图 4.5 (b) 中包裹物的电子能谱分析结果, 该包裹物的成分除了 C 和 Si 之外, 还存在较多的 O 和 Mg 元素, 这些元素的成分如表 4.1 所示。从表 4.1 中可知, 该包裹物中 C 原子与 Si 原子的比例接近 2:1, Mg 原子的含量较少, O 元素的含量约为 20at. %。少量 Mg 元素的存在, 可能来自于生长过程中的 SiC 原料、坩埚和保温材料等。此包裹物中 O 元素的含量较高, 其来源尚待进一步研究。

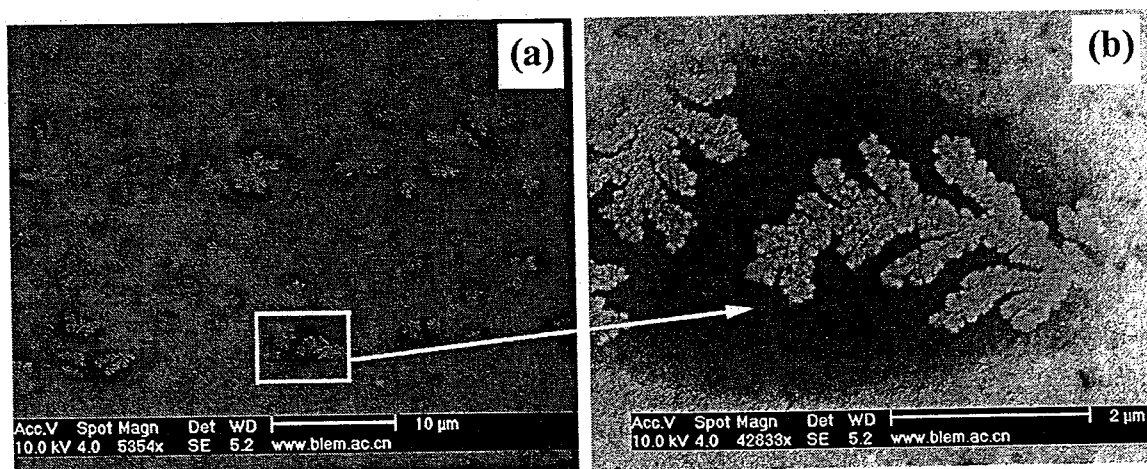


图 4.5 SiC 晶体中包裹物的分形结构

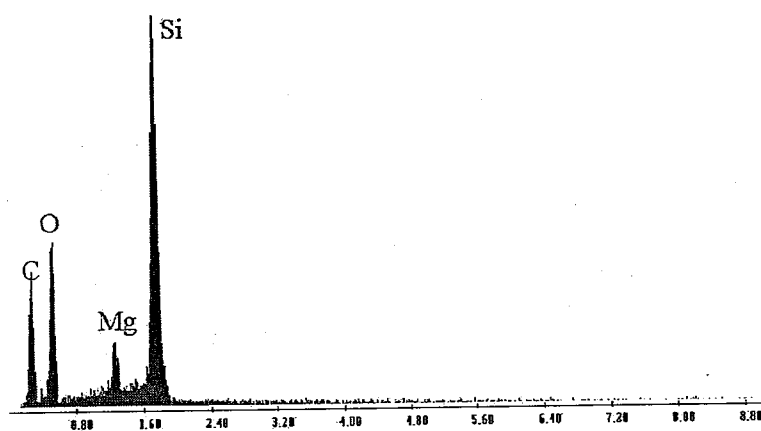


图 4.6 具有分形结构包裹物的 EDAX 分析结果

表 4.1 SiC 晶体中具有分形结构包裹物的成分表

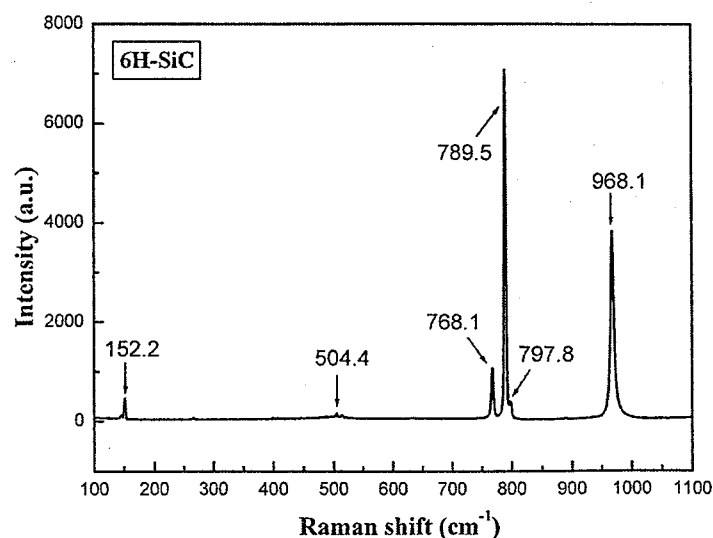
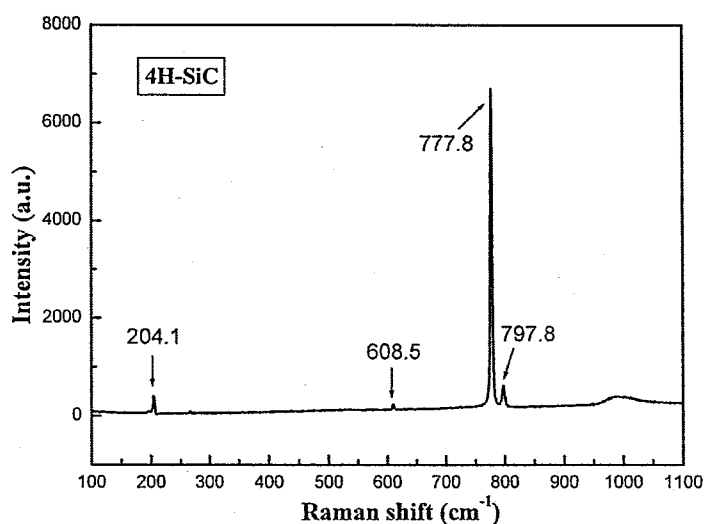
元素	C	O	Mg	Si
wt. %	35.69	18.32	3.69	42.31
at. %	51.46	19.83	2.63	26.09

4.3 碳化硅晶体的多型界面

由于多种 SiC 晶型的结晶能量比较接近, 所以容易在晶体生长过程中出现多型现象。常见的 SiC 晶型有 4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 这三种。对于这些多型晶体, 可以使用拉曼光谱方便的鉴别出来。图 4.7 中分别表示出了 4H、6H 和 15R-SiC 晶体的拉曼检测图。另外, 在进行研磨和抛光后, 可以通过肉眼对

SiC 晶片的晶型进行初步判断。一般说来,在日光灯下 N 型掺杂的 4H-SiC 呈棕色,6H-SiC 呈绿色,15R-SiC 呈黄色。掺杂浓度不同,颜色深浅会有一些的变化,比如说,当 6H-SiC 晶体中的 N 型掺杂浓度较高时,抛光晶片呈深绿色,当掺杂浓度较低时,晶片的绿色就要浅一些。

由于不同晶型的 SiC 晶体在熔融态 KOH 中的腐蚀速度不同,所以使用光学显微镜结合 KOH 腐蚀的方法,就可以观察到不同晶型的晶界。图 4.8 中所示为 4H/6H-SiC 界面处的光学显微形貌。从图 4.8 中可知,在 4H/6H-SiC 多型界面处存在着层状的台阶形貌,而图中箭头所指的微管缺陷则分布在多型界面处。晶体生长过程中,微管易于在多型界面处聚集分布,主要是由于多型界面处的晶格畸变较大,能量较高,微管的形成可以降低界面处的晶格应力和畸变,从而降低了多型界面的能量使其处于稳定状态。



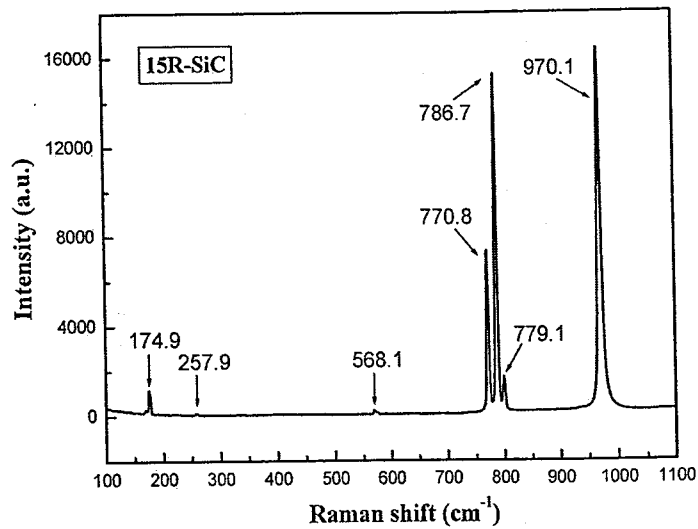
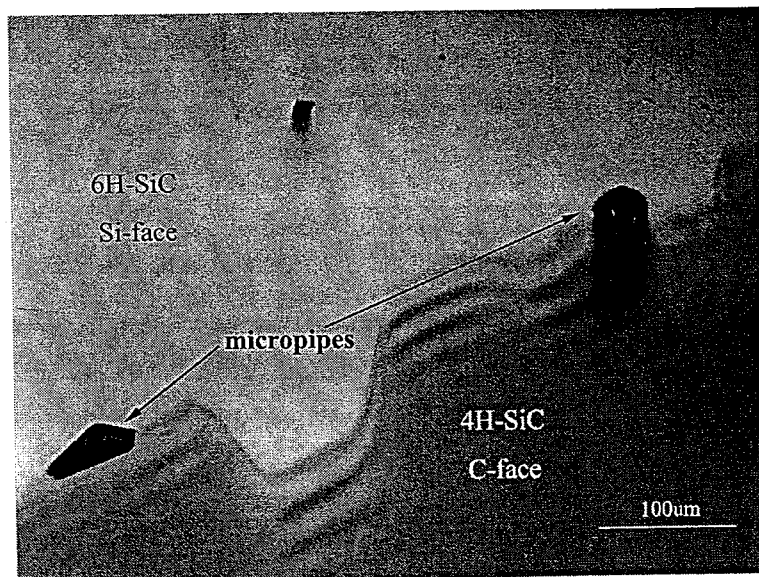


图 4.7 4H、6H 和 15R-SiC 晶体的拉曼光谱

图 4.8 4H/6H-SiC 的多型界面形貌
(光学显微镜反射光模式观察, KOH/480°C/15min)

我们使用电子显微镜对 4H/6H-SiC 的多型界面微结构进行了研究。图 4.9 为 4H/6H-SiC 界面处的低倍透射电镜形貌像衍衬像, 其中图 4.9 (a) 为明场像, 图 4.9 (b) 为暗场像。从图 4.9 可知, 在 A 和 B 区域的界面处有层错 (SF, stacking fault) 存在。图 4.10 和图 4.11 分别为图 4.9 中 A 区和 B 区的衍射花样。4H-SiC 晶体和 6H-SiC 晶体的晶格常数 c 分别为 $10.053\text{\AA}$ 和 $15.08\text{\AA}$, 通过比较界面两边区域在同一带轴的一阶劳厄斑点的半径尺寸, 可以判断出 A 区域为 4H-SiC, B 区域为 6H-SiC 晶体。

图 4.10 (a) 和图 4.10 (b) 分别为图 4.9 中 A 区在不同带轴的衍射花样, 分别出现了对称高阶劳厄斑点, 标定 (a) 图中的带轴为 $[02\bar{1}]$, 标定 (b) 图中的带轴为 $[01\bar{1}]$ 。分别测量图 4.10 中 $[02\bar{1}]$ 带轴和 $[01\bar{1}]$ 带轴的一阶劳厄斑点的半径, 得到 $r_a = 3.0\text{cm}$, $r_b = 3.18\text{cm}$ 。

由高阶劳厄斑点的性质, 其倒易平面面间距为:

$$D_{(uvw)} = \frac{1}{|I_{(uvw)}|} = \frac{1}{\sqrt{a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2}} \quad (4.1)$$

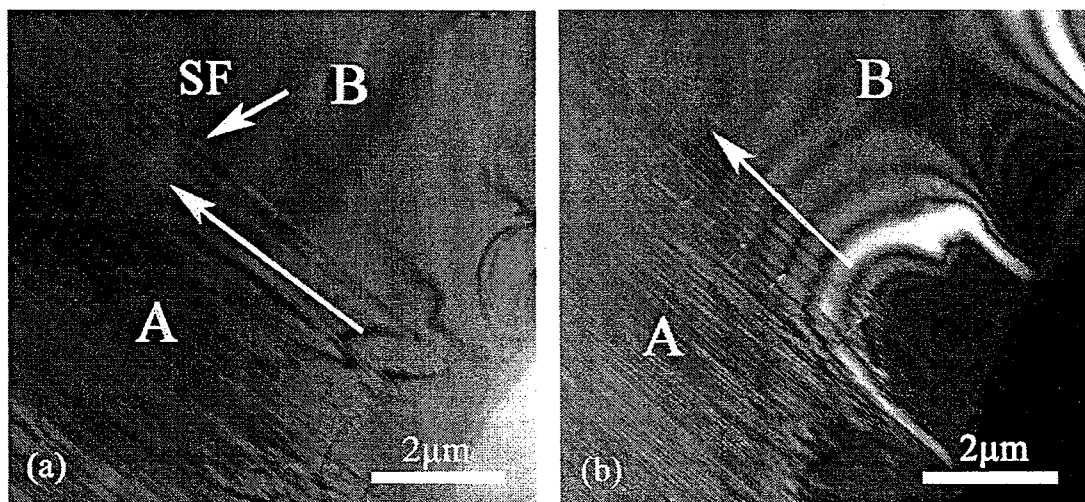


图 4.9 为 SiC 晶界处的低倍透射电镜形貌像衍衬像

$\vec{g} = (100)$, 界面与图中的箭头方向平行, SF (Stacking Faults) 为层错

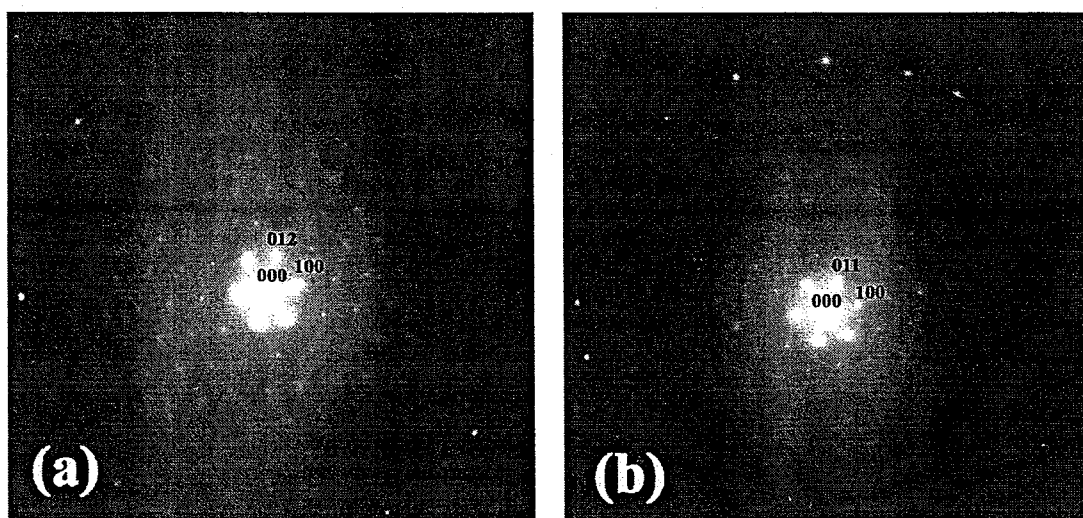


图 4.10 4H-SiC (A 区) 在不同带轴的衍射花样,

图 a: $B = [02\bar{1}]$, 图 b: $B = [01\bar{1}]$

由于,

$$\frac{1}{G_v} = \frac{2NL^2\lambda}{r_N^2} \quad (4.2)$$

所以有:

$$\left| I_{(uvw)} \right|^2 = a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2 = \left(\frac{r_N^2}{2NL^2\lambda} \right)^2 \quad (4.3)$$

将带轴 $[02\bar{1}]$ 和 r_a 分别代入式 4.1, 取 $N=1$, 得到晶格常数 $c_a=9.9349\text{\AA}$ 。同理, 将带轴 $[01\bar{1}]$ 和 r_b 分别代入式 4.1, 取 $N=1$, 得到晶格常数 $c_b=9.8987\text{\AA}$ 。将两个计算值求平均, 可知 4H-SiC 的平均晶格常数 $c=9.9168\text{\AA}$ 。与 4H-SiC 晶体的晶格常数 c 的理论值 $10.053\text{\AA}$ 相比, 相差 1.36%。

图 4.11 (a) 和图 4.11 (b) 分别为图 4.9 中 B 区在不同带轴的衍射花样, 也分别出现了对称高阶劳厄斑点, 标定 (a) 图中的带轴为 $[02\bar{1}]$, 标定 (b) 图中的带轴为 $[01\bar{1}]$ 。分别测量图 4.10 中 $[02\bar{1}]$ 带轴和 $[01\bar{1}]$ 带轴的一阶劳厄斑点的半径, 得到 $r_a = 2.7\text{cm}$, $r_b = 2.84\text{cm}$ 。

由式 4.1 计算可得其 c 轴的晶格常数 $c_a=13.0252\text{\AA}$, $c_b=12.6231\text{\AA}$, 可知 6H-SiC 区域的平均晶格常数 $c=12.824\text{\AA}$, 与理论值 $15.08\text{\AA}$ 相比, 相差 15.0%。

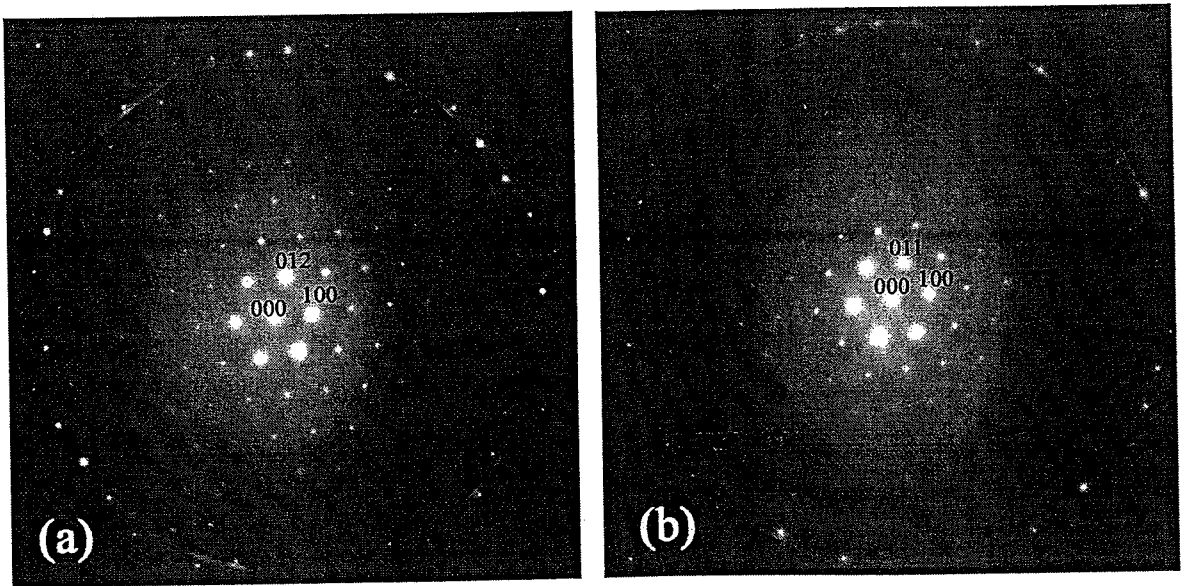


图 4.11 6H-SiC (B 区) 不同带轴的衍射花样

图 a: $B = [02\bar{1}]$, 图 b: $B = [01\bar{1}]$

从 4H-SiC 和 6H-SiC 晶体 c 轴晶格常数来看, 它们在晶界处均有一定的晶格畸变, 尤其是 6H-SiC 的晶格常数与理论值相差较大。下面, 我们通过对晶界处进行选区衍射, 经计算获得了该界面处 A 区域和 B 区域的带轴夹角。

图 4.12 为 4H/6H-SiC 界面处获得的复合衍射花样。图 4.12 (a) 中电子束沿 A 区域的 $[02\bar{1}]$ 方向入射, 所以 B 区域的衍射花样为不对称高阶劳厄斑点。根据正、负一阶劳厄区方法求得 B 区域的偏离角 ρ , 即 A 区域和 B 区域在 A 区域 $[02\bar{1}]$ 带轴的夹角。

$$\tan \rho = \frac{\alpha_{+1}^2 + \alpha_{-1}^2}{2(\alpha_{+1} - \alpha_{-1})} \quad (4.4)$$

式中,

$$\alpha_{+1} = \frac{L_{+1}}{L}, \quad \alpha_{-1} = \frac{L_{-1}}{L}$$

测量得: $L=0.5\text{m}$, $L_{+1}=1.60\text{cm}$, $L_{-1}=1.00\text{cm}$ 。将 L 、 L_{+1} 和 L_{-1} 的值代入式 4.4, 计算得到偏离角 ρ_1 为 3.4° 。

同理, 在界面处将电子束沿 B 区域的 $[02\bar{1}]$ 方向入射, 得到 A 区域的不对称高阶劳厄斑点, 如图 4.12 (b) 所示。将 $L=0.5\text{m}$, $L_{+1}=3.19\text{cm}$ 和 $L_{-1}=1.09\text{cm}$ 带入式 4.4, 计算得到偏离角 $\rho_2=3.1^\circ$ 。

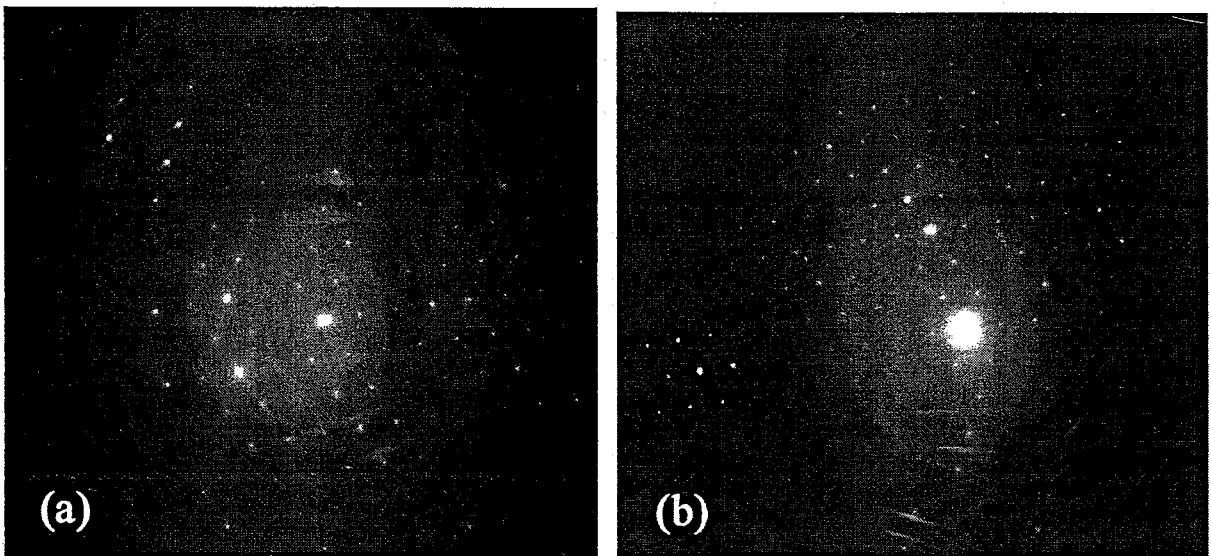


图 4.12 4H/6H-SiC 界面的复合衍射花样

将 ρ_1 和 ρ_2 取平均值, 即可得到 $\rho=3.25^\circ$ 。因此, 在该界面两侧的 4H 和 6H—SiC 晶体在 $[02\bar{1}]$ 带轴的夹角为 3.25° , 该多型界面为小角晶界。由此可见, 在 PVT 法生长 SiC 晶体的过程中, 如果出现多型现象, 就必然存在多型界面。由于多型界面处的晶格畸变较大, 从而会成为缺陷易于产生的位置。

图 4.13 为 4H/6H—SiC 界面处的高分辨晶格像。从图 4.13 中可以看出, 此晶界为非共格晶界, 界面处存在一定厚度的位错墙。因为 SiC 多型体中每一种晶型都只能在特定的温度下稳定生长, 如 4H—SiC 只能在一个大约为 25K 的温度范围内生长, 其温度上限由 4H 与 6H—SiC 的转变温度决定, 温度下限由生长过程中产生缺陷的程度来决定。由于不同晶型 SiC 晶体的热膨胀系数不同, 在晶体学 c 轴方向的晶格常数不同, 因此不同晶型的 SiC 在界面处会产生一定程度的晶格畸变。晶格畸变使晶界附近区域产生了晶格应变场, 同时畸变能使系统能量增大并降低了晶体的稳定性。生长过程中, 晶界处易于产生位错以缓和畸变晶格应力, 这些位错在应力作用下容易产生滑移和攀移[11], 从而使其在晶界处沿垂直于生长方向聚集排列。这样, 就形成了具有大量不同类型位错且位错密度很高的位错墙。位错墙的形成有利于降低晶界应变能从而降低系统总能量。

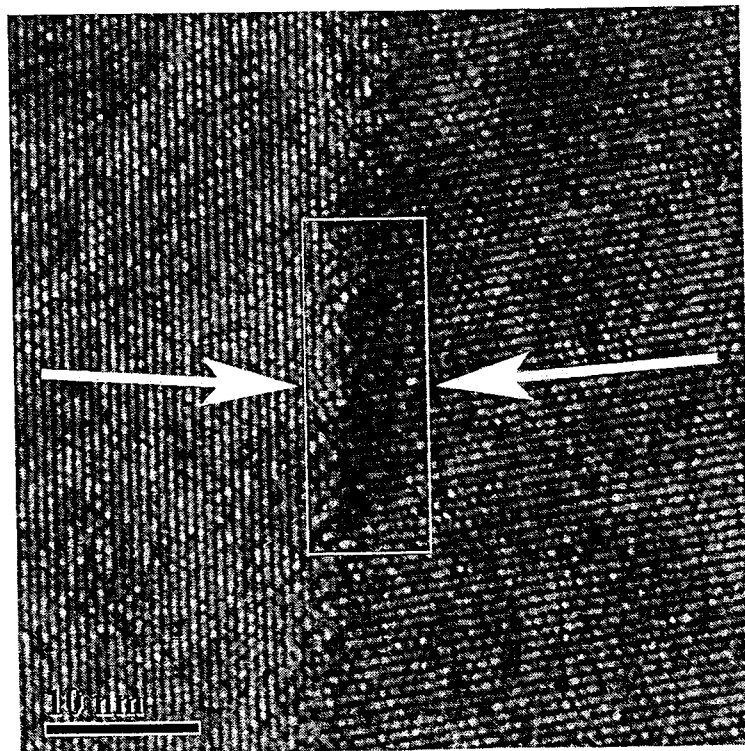


图 4.13 4H/6H—SiC 晶界处的高分辨晶格像

(箭头所指的方框内为 4H/6H—SiC 晶体的非共格晶界)

多型界面处易于出现裂缝。图 4.14 中所示为 4H/15R-SiC 界面处的高分辨晶格像。从图 4.14 中可以看出，在晶界处存在一条明显的裂缝，方向如箭头所示。裂缝起始于界面处的位错墙，然后慢慢变宽，发展成为一条较宽的裂缝。这种裂缝可以沿晶体生长方向平行于生长平面穿透整个晶体，也可以在晶体中消失。裂缝是由于位错墙中的位错间剧烈反应的结果，它的出现依赖于晶界处的位错类型和局部的晶体生长条件。

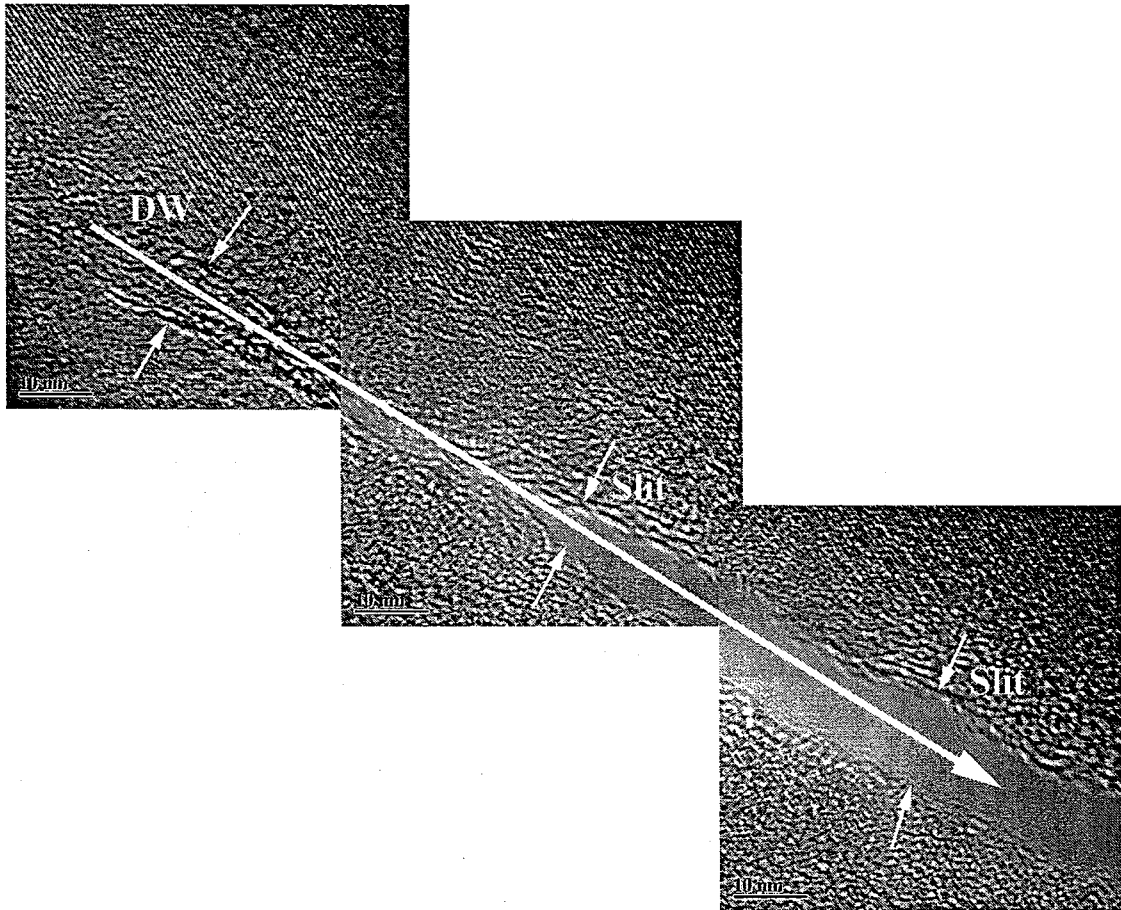


图 4.14 4H/15R-SiC 晶界处的高分辨像

(DW—dislocation wall 位错墙, Slit—裂缝)

4.4 碳化硅晶体中的平面六方空洞

平面六方空洞 (hexagonal voids), 也称作平面缺陷 (planar defects) 或者宏观缺陷 (macrodefects) [12, 13]。SiC 晶片经研磨和抛光后, 采用光学显微镜的透过光模式进行观察, 得到平面六方空洞在[001]晶面上的典型形貌如图 4.15 所示。图 4.15 (a) 中的平面六方空洞的典型形貌为六方结构, 尺寸在 20 μm 以上。