

学校代码	10699
分类号	TB115 TB331
密级	
学号	047040011

题目 化学气相沉积 SiC 膜生长
过程的多尺度模拟

作者 刘翠霞

学科、专业

材料学

指导教师

杨延清 教授

申请学位日期

2009 年 5 月

国内图书分类号: TB115 TB331

西北工业大学

工学博士学位论文

化学气相沉积 SiC 膜生长过程 的多尺度模拟

博士研究生: 刘 翠 霞

导 师: 杨 延 清 教授

申请学位级别: 博 士

学 科、专 业: 材 料 学

所 在 单 位: 材 料 学 院

答 辩 日 期: 2009 年 05 月

授 予 学 位 单 位: 西 北 工 业 大 学

Classified index: TB115 TB331

Dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements
for the degree of Doctor of Philosophy

Multi-length Scale Simulation for the Growth of SiC Film Processed by Chemical Vapor Deposition

Ph.D Candidate: LIU Cuixia

Advisor: Professor YANG Yanqing

Degree Applied for: Doctor of Philosophy

Specialty: Materials Science

School: School of Materials Science and
Engineering

Date of Oral Defence: May, 2009

University Conferring Degree: Northwestern Polytechnical University

摘 要

作为功能材料，SiC具有宽禁带、高临界击穿场强、高电子迁移率、高热导等特性；作为结构材料，具有高比强度、高比刚度、耐腐蚀性强、抗氧化性能强、高温性能良好、基体相容性良好等优点。因此，SiC被广泛应用于微电子、光电子、航空、航天等领域。

目前，化学气相沉积法(CVD)被广泛应用于制备SiC膜(包括纤维)。CVD过程中SiC膜的微观生长机制直接决定了SiC膜的表面形貌和微观结构。由于对SiC膜的微观生长机制缺乏详细的了解，使得该技术的进一步发展受到制约。仅仅通过实验研究，难以完全掌握SiC膜的微观生长机制，因此采用计算机模拟SiC膜的生长过程，对掌握其微观生长机制起到了很好的辅助作用。

本文分别从三维原子尺度和二维晶粒尺度对SiC膜的生长过程进行计算机模拟，并结合这两个尺度模型对SiC膜的微观生长机制进行研究。

在三维原子尺度模拟中，分别在 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向上，建立了 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型。利用MATLAB7.0编程工具强大的图像显示功能，得出 β -SiC晶体点阵中Si和C原子的具体空间排列位置示意图，准确表征了其晶格结构。根据CVD法SiC膜生长过程的微观化学、物理机制，建立了SiC膜的微观化学与物理模型，包括化学反应的动力学Monte Carlo(KMC)模型和气相原子沉积、扩散和脱附物理过程的动力学晶格Monte Carlo(KLMC)模型，模拟了原子尺度SiC膜 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三个晶面的生长过程。讨论了基底温度、反应气氛(MTS)浓度这两个因素对SiC膜的生长速率、表面粗糙度、薄膜厚度以及相对密度等参数的影响。结果表明，SiC膜的生长经历了沉积初期、沉积中期和动态平衡三个阶段。可以观察到小岛的形成、扩展和合并等现象，以及空隙、空位和扭折等缺陷的形成。沉积初期SiC膜的生长速率很大，随后减小直至趋于平稳；随着基底温度的增加， $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面的生长速率随之增大；而对 $\{100\}$ 面而言，温度过高或者过低，生长速率都会降低；SiC膜的表面粗糙度随着基底温度的增加都增大。但粗糙程度不同；基底温度的增加使SiC膜的厚度增加；生长

速率的增加导致相对密度降低。随着MTS浓度的增加，SiC膜的生长速率呈线性增加；表面粗糙度随之增大；厚度随之增加；相对密度也随之增加。

在二维晶粒尺度模拟中，分别采用Potts Monte Carlo(Potts MC)方法和有限差分法，建立了CVD法SiC膜的二维晶粒尺度模型。分析了CVD法SiC膜的二维生长过程中{111}和{100}两个晶面的竞争生长机制。重点讨论了形核密度、生长速率参数与微观组织形貌与之间的关系，找出晶粒尺寸分布的特征函数。结果表明，在晶体生长过程中，出现了竞争生长和晶粒粗化的现象。晶粒尺寸存在“自相似”性，并符合Weibull函数分布规律。

采用生长速率参数，将三维原子尺度模型和二维晶粒尺度模型有机结合。模拟了SiC膜瞬时形貌特征以及晶粒边界的演化过程。讨论了不同生长速率参数对最终薄膜形貌的影响。

关键词 化学气相沉积法；SiC薄膜；多尺度模拟；动力学Monte Carlo

ABSTRACT

As a kind of functional material, SiC has many good characters, such as the wide gap, the high critical breakdown-field-strength, the high electron mobility and the high thermal conductivity. As a kind of structural material, it has the high specific strength, the high specific stiffness, the good corrosion resistance, the good oxidation resistance, the high temperature stability, matrix consistence and other advantages. Therefore, SiC has been widely used in the microelectronics, photoelectron, aviation, astronavigation and other fields.

At the present time, the Chemical Vapor Deposition (CVD) method has been widely used to produce SiC film (including SiC fiber), in which surface morphology and microstructure of SiC film are controlled by the micro-mechanism of growth directly. However, the development of such method is limited because of little knowledge to the micro-mechanism of growth. It is difficult to grasp the full growth mechanics of SiC film through simply operating in the experiments. Therefore, computer is used to simulate the growth of SiC film, which brings great assistance to grasp the micro-mechanism of growth.

The growth process of SiC film is simulated by computer on three-dimensional atomic and two-dimensional grain scales, respectively. Two length scales are combined rationally to study the micro-mechanism of the growth of SiC film.

During the simulation of three-dimensional atomic scale, the math model of three-dimensional atomic space lattice is constructed for $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ orientations of β -SiC. By use of powerful image display function of MATLAB7.0, the position's sketch of the C and Si atom in SiC crystal lattice is got and its crystal structure is characterized accurately. According to the micro-chemical and the physical mechanics of CVD-SiC film, the chemical and physical model of SiC film is constructed with the kinetic Monte Carlo (KMC) method, including KMC model of chemical reaction and the kinetic lattice Monte Carlo (KLMC) model of deposition, diffusion and desorption of atom. The growth process of SiC film of $\{111\}$, $\{110\}$ and $\{100\}$ facets at atom scale are simulated. The influence of substrate temperature and concentration of reaction gas (MTS) to the growth rate, the surface roughness, the film thickness and the relative density is discussed. It shows that the growth process of SiC film has three stages including the first, middle and dynamic balance.

Forming, expanding and merging of some islets can be observed, and much defect, such as gap, void and kink, can be formed. At the first stage of deposition, the growth rate is higher, and it decreases later and stays steady finally. With increase of the substrate temperature, the growth rate of $\{111\}$ and $\{110\}$ facets will increase, but that of $\{100\}$ facet will decrease whether the substrate temperature is higher or lower. With increase of the substrate temperature, the surface roughness and thickness of three facets will all increase, but the degree is different. With increase of the concentration of MTS, the growth rate of SiC film will increase linearly. The surface roughness, thickness and relative density will all increase.

During the simulation of two-dimensional grain scale, the model of two-dimensional grain scale is constructed with the Potts Monte Carlo (Potts MC) method and the finite difference method respectively. The competitive growth mechanics of $\{111\}$ and $\{100\}$ facets of SiC film are analyzed in two-dimension. The relationship between the nucleation density, the growth rate and the microstructure morphology are discussed in detail respectively and the distribution characteristic function of grain size is found. It shows that during the crystal growth process, the competitive growth and the coarsening effect have been found. Different growth velocity ratio results in different preferred orientation of grain. The distribution of grain size has the characteristic of “self-similar”, which is in accordance with Weibull function.

Through the growth velocity ratio, two models of atom scale in three-dimension and grain scale in two-dimension of $\{111\}$ facet and $\{100\}$ facet are combined well. The temporal evolution of film's surface morphology and the location of the grain boundaries in the film can be simulated. The effect of growth velocity ratio on the final surface morphology is discussed.

Key words Chemical Vapor Deposition; SiC film; multi-length scale simulation; kinetic Monte Carlo

论文的主要创新与贡献

(1) 建立 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型：分别在 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 取向上，建立了 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型。在各个取向上，合理转换坐标系，对 β -SiC点阵中的Si和C原子具体位置、近邻关系、边界条件等进行了精确的数学表征，为原子尺度的模拟打下基础。

(2) 建立CVD法SiC膜的微观化学与物理模型：考虑了CVD法SiC膜反应器内可能发生的化学反应，建立了反应器内化学反应的KMC模型，即微观化学模型；考虑了气相原子的沉积、扩散和脱附等物理过程，建立了气相原子的KLMC模型，即微观物理模型。并将这两个模型进行有机结合，形成CVD法SiC膜的微观化学与物理模型。

(3) 建立CVD法SiC膜的二维晶粒尺度模型：分别采用Potts MC方法和有限差分法，建立了 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 两晶面生长过程的二维晶粒尺度模型。模拟了晶体生长过程中的竞争生长机制和晶粒粗化现象。晶粒尺寸存在“自相似”性，并符合Weibull函数分布规律。

(4) 三维原子尺度模型和二维晶粒尺度模型有机结合：采用生长速率参数 α_{3d} 将两尺度模型联系在一起，模拟得到了不同 α_{3d} 时，SiC膜表面的形貌特征。

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
论文的主要创新与贡献.....	V
第一章 绪 论.....	1
1.1 研究目的与意义.....	1
1.2 SiC的特点.....	2
1.2.1 SiC的结晶形态和晶体结构.....	2
1.2.2 SiC的基本特性.....	4
1.3 SiC的制备方法.....	4
1.3.1 先驱体转化法.....	6
1.3.2 活性炭纤维转化法.....	6
1.3.3 超细微粉烧结法.....	6
1.3.4 CVD法.....	7
1.4 薄膜生长过程的计算机模拟.....	9
1.5 存在的问题.....	11
1.6 主要内容及其研究方法.....	12
1.7 关键技术.....	14
第二章 基本理论与方法.....	15
2.1 引 言.....	15
2.2 实验基础.....	15
2.3 理论基础.....	16
2.3.1 CVD法的步骤.....	16
2.3.2 CVD过程中的热力学.....	17
2.3.3 CVD过程中的动力学.....	19
2.3.4 H ₂ /MTS摩尔比的计算.....	20
2.3.5 产物相图.....	21
2.3.6 MC方法.....	24
第三章 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型与结果.....	25
3.1 引 言.....	25
3.2 β -SiC晶体点阵.....	25
3.3 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型.....	26

3.3.1	<111>取向 β -SiC空间点阵的原子坐标.....	26
3.3.2	<111>取向 β -SiC点阵中Si和C原子的近邻.....	32
3.3.3	边界条件的处理.....	37
3.4	<110>取向 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型.....	38
3.4.1	<110>取向 β -SiC空间点阵的原子坐标.....	38
3.4.2	<110>取向 β -SiC点阵中Si和C原子的近邻.....	44
3.5	<100>取向 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型.....	48
3.5.1	<100>取向 β -SiC空间点阵的原子坐标.....	48
3.5.2	<100>取向 β -SiC点阵中Si和C原子的近邻.....	52
3.6	β -SiC三维原子空间排列图.....	55
3.7	本章小结.....	57
第四章 CVD法SiC膜的微观化学与物理模型的建立..... 59		
4.1	引言.....	59
4.2	反应器内化学反应的动力学Monte Carlo(KMC)模型.....	59
4.2.1	CVD法SiC膜表面发生的化学反应.....	59
4.2.2	反应器内化学反应的KMC模拟方法.....	61
4.2.3	KMC方法中使用的时间步骤.....	62
4.3	沉积、扩散和脱附物理过程的动力学晶格Monte Carlo(KLMC)模型..	63
4.3.1	KLMC方法.....	63
4.3.2	气相原子沉积、扩散和脱附过程.....	63
4.4	基本假设.....	66
4.5	微观化学与物理模型的创建.....	66
4.6	模型算法和程序流程图.....	66
4.7	本章小结.....	69
第五章 CVD法SiC膜三个取向生长过程原子尺度模拟..... 71		
5.1	引言.....	71
5.2	CVD法SiC膜的沉积过程中各阶段的定性分析.....	71
5.3	工艺参数对CVD法SiC膜质量的影响.....	75
5.3.1	基底温度对SiC膜生长速率的影响规律.....	76
5.3.2	基底温度对SiC膜表面粗糙度的影响规律.....	77
5.3.3	基底温度对SiC膜厚度的影响规律.....	78
5.3.4	生长速率对SiC膜相对密度的影响规律.....	79
5.3.5	MTS的浓度对SiC膜生长速率的影响规律.....	80
5.3.6	MTS的浓度对SiC膜表面粗糙度的影响规律.....	82

5.3.7 MTS的浓度对SiC膜厚度的影响规律.....	83
5.3.8 MTS的浓度对SiC膜相对密度的影响规律.....	84
5.4 本章小结.....	84
第六章 多晶面CVD法SiC膜二维生长过程的模拟.....	87
6.1 引 言.....	87
6.2 Potts MC模型和实现方法.....	88
6.3 模拟结果与讨论.....	92
6.4 本章小结.....	98
第七章 CVD法SiC膜生长的多尺度模拟.....	99
7.1 引 言.....	99
7.2 CVD法SiC膜的三维原子尺度的模型及结果.....	99
7.2.1 CVD法SiC膜的表面形貌.....	99
7.2.2 {111}面和{100}面生长速率和 a_{3d} 的关系.....	104
7.3 CVD法SiC膜二维晶粒尺度模拟.....	105
7.4 综合三维原子尺度和二维晶粒尺度模拟结果.....	107
7.5 本章小结.....	110
结 论.....	111
参考文献.....	113
攻读博士学位期间所发表的学术论文.....	121
致 谢.....	123

第一章 绪 论

1.1 研究目的与意义

SiC作为一种无机非金属材料，具有优异的物理和化学性能，被广泛应用于航空、航天、汽车、机械、石化等领域，受到众多材料研究者的关注。

作为功能材料，SiC以其特有的宽禁带、高临界击穿场强、高电子迁移率、高热导等特性，成为制作高温、高频、大功率、抗辐射、短波长发光器件及光电集成器件的理想材料。在微电子、光电子等领域起到了独特的作用，成为国际上新材料、微电子、光电子等领域的研究热点，被誉为发展前景十分广阔的第三代半导体材料^[1,2]。利用SiC的宽禁带(2.3eV~3.3eV)的特点，可制作蓝光、绿光发光器件，亦可制作用于监控汽车和飞机发动机的紫外光敏器件。利用它的高热导、绝缘性好等性能，可制作大规模集成电路的基片和封装材料，以及在冶金工业窑炉中的高温热交换器等。另外，SiC也用于制作保护涂层、光致发光器件、场效应晶体管、薄膜发光二极管、500℃以上的高温半导体器件以及非晶Si太阳能电池的窗口材料等。

作为结构材料，SiC纤维具有高强度、高比刚度、耐腐蚀性强、抗氧化性能强、高温性能良好、基体相容性良好等优点，使得它在高技术领域特别是航空、航天领域得到了广泛的应用^[3]。利用它的高硬度、耐磨损、耐酸碱腐蚀性等特点，用来制备机械工业、化学工业中新一代的机械密封材料，如滑动轴承、耐腐蚀的管道、阀片和风机叶片等。与其它材料相比，SiC的耐酸碱腐蚀性更为优异，几乎没有一种材料能与之相比。利用它与基体相容性极好的特点，成为增强金属基(MMC)^[4]、聚合物基(PMC)、陶瓷基(CMC)复合材料极具竞争力的候选增强体^[5]。SiC纤维增强钛基复合材料主要应用于制造空天飞机(NASP)的结构部件，即使在600℃~800℃的高温下，仍具有卓越的强度、韧性、刚度和蠕变抗力^[6,8]。同时可有效地减轻发动机的质量，提高飞行器的有效载荷/结构质量比和飞行速度^[9]。SiC纤维增强的铝基复合材料具有轻质、耐热、高强度、耐疲劳等优点，可用作

制造飞机、汽车、机械等部件及体育运动器材等。SiC纤维增强的环氧树脂复合材料可制作直升机的螺旋桨、飞机与汽车构件等。加入SiC纤维的陶瓷基复合材料与高温合金相比,具有质量轻、耐高温、韧性强等特性,可用于制作宇宙火箭、喷气式发动机的耐热零部件,也可用作核聚变炉的防护层材料^[10]。

目前,化学气相沉积法(CVD)是制备SiC膜(包括纤维)的主要方法。美国和英国已经采用CVD法制备出高性能的SiC纤维,如SCS-6系列^[11]和SM1140^[12]系列,二者均已实现商业生产,但价格十分昂贵。与国外同类产品相比,国内SiC膜(纤维)的性能还存在一定差距,且暂不具备大规模商业生产的条件。由于此类材料具有很强的军事应用背景,所以国外对我国实施严格禁运。随着我国航空、航天、航海事业的飞速发展,对SiC膜(纤维)的需求越来越大。CVD过程中SiC膜(纤维)的微观生长机制直接决定了SiC膜(纤维)的表面形貌和微观结构,深入研究SiC膜的微观生长机制成为获得高性能此类材料的关键,具有重要的现实和理论意义。但仅仅通过实验研究,难以完全掌握SiC膜的微观生长机制,因此采用计算机模拟SiC膜的生长过程,对掌握其微观生长机制起到了很好的辅助作用。

1.2 SiC 的特点

1.2.1 SiC 的结晶形态和晶体结构

SiC属于IV-IV族二元化合物,也是一种稳定的固态化合物。其晶格结构由致密排列的两个亚晶格组成,每个Si或C原子被四个C或Si原子包围着,并通过定向的强四面体 SP^3 键结合在一起^[13-14]。两个最近邻原子之间的中心距为0.189nm。

从晶体结构上讲, SiC最显著的特征是存在同素异构现象。SiC有许多同素多型体,已发现的就有250多种。多型体SiC之间的相互区别仅仅在于每对Si-C原子层的堆垛次序不同,在沿密排方向的原子堆垛过程中,每对Si-C原子层可以有各种不同的堆垛次序,从而构成不同的SiC多型体^[15-16]。由于晶体的对称性取决于堆垛次序的周期性,因此SiC多型体可以分为三种基本类型,即:立方晶系(C)、六方晶系(H)和三角晶系(R),见表1-1。具有六方和三角晶系结构的SiC多型体称为 α -SiC。立方晶系的SiC称为 β -SiC。

表 1-1 SiC 常见多型体及相应的原子排列
Table1-1 The polytype and atom arrangement of SiC

Name	Symbol	Crystal system	Atom arrangement order
β -SiC	3C	Cubic	ABCABC
α -SiC	2H	Hexagonal	ABABAB
α -SiC	4H	Hexagonal	ABACABAC
α -SiC	6H	Hexagonal	ABCACBABCACB
α -SiC	15H	Hexagonal	ABCBACABACBCACB

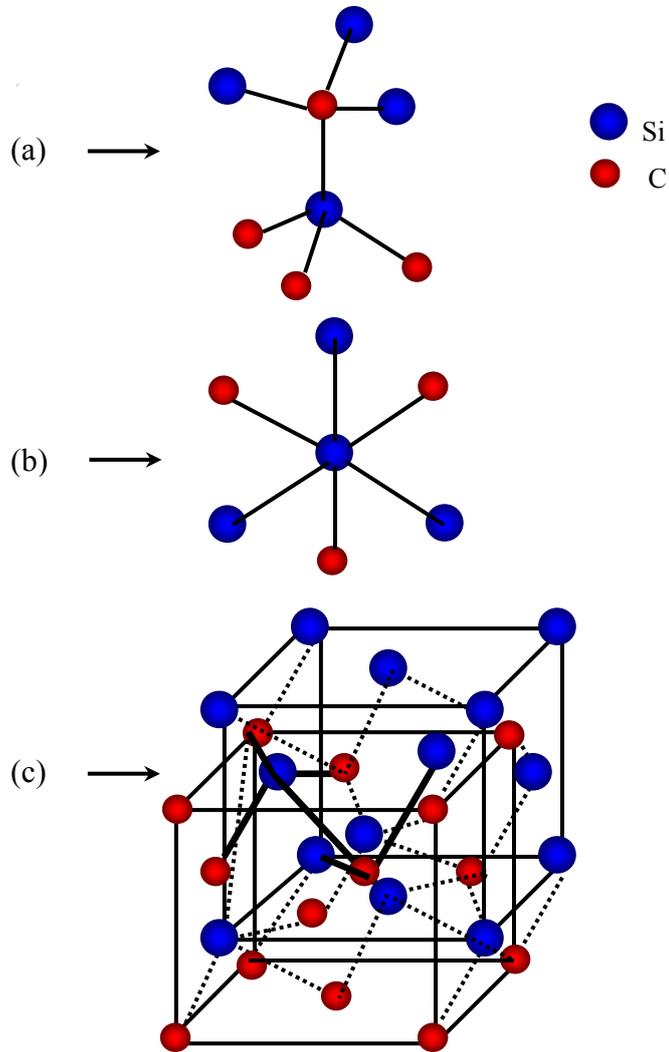


图 1-1 β -SiC 晶格结构示意图

(a)侧视图; (b)俯视图; (c)晶格结构

Fig.1-1 Crystal lattice structure of β -SiC

(a) Side view; (b) Top view; (c) Crystal lattice structure

在所有同质多型体中， β -SiC是唯一具有立方晶体结构的相，具有键能最小的特点。因此， β -SiC最易成核，且需要的生长温度最低。因此主要研究 β -SiC， β -SiC的晶格结构如图1-1所示，每个单胞中含有4个Si原子和4个C原子，每个C原子的配位数为4。图中蓝(深)色的大球代表晶胞内的Si原子，红(浅)色的小球表示C原子，后面章节中涉及到的SiC结构标识时均以此为准。

1.2.2 SiC的基本特性

纯SiC无色透明。工业SiC由于含有游离铁、硅、碳等杂质而呈现浅绿色或黑色，加温至600~700℃时不退色；金属光泽；密度为3.17~3.47g·cm⁻³；有极高的折射率和双折射率；在紫外光照射下发黄光或橙黄色光；无电磁性。其具体属性如表1-2所示^[17]。

SiC除了具有良好的物理性能以外，还具有优良的化学性能，如抗氧化、耐热等。实验证明，2300℃时的SiC固体表面气相中的硅含量仅为5%；当固态SiC在空气中加热，达到1000℃时表面就开始氧化，由此生成SiO₂保护膜，阻止氧化反应的深入进行。氮在1100℃之前与SiC不反应。氯却与SiC反应剧烈，100℃时的反应产物为SiCl₄和C，1000℃时反应产物为SiCl₄和CCl₄。SiC具有很强的耐酸能力，与氢氟酸和浓硫酸不会发生反应，可溶于正磷酸。同时，SiC易溶于熔融碳酸盐及熔融氢氧化物中。在溶解过程中，SiC由于失去了表面的SiO₂保护膜，导致自身发生氧化反应，直至所有SiC转变为偏硅酸盐与SiO₂。所以当SiC用作高温耐火材料时，应该避免与PbO或PbCrO₄接触，因为这些化合物会毁坏表面保护膜而使其内部氧化。

1.3 SiC的制备方法

SiC材料(如SiC晶须、纳米粉体、SiC半导体单晶等)的制备方法通常有SiO₂-C还原法、气凝SiO₂的碳还原法、气相合成法、陶瓷结合SiC、反应烧结法、常压烧结法、热压烧结法^[18-20]等。SiC薄膜和SiC纤维的制备方法更为复杂。SiC薄膜的制备方法有CVD法、物理气相沉积法^[21]等。SiC纤维的制备方法主要有以下四种：先驱体转化法、活性炭纤维转化法、超细微粉烧结法、CVD法。

表 1-2 SiC 的主要特性
Table 1-2 Main properties of SiC

Property	Data
Mole mass/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.097
Color	The color of pure SiC is yellow. If B, N and Al is added, the color is brown
Intensity/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	α -SiC(6H) 3.211
Melting point	2545 $^{\circ}\text{C}$, 1atm, it can be decomposed 2830 $^{\circ}\text{C}$, 35atm, it can be decomposed into Si, Si ₂ C and SiC ₃
Molecular heat capacity / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	α -SiC 27.69 β -SiC 28.63
Heat of formation($-\Delta\text{H}$)(298.15K)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	α -SiC 25.73 β -SiC 28.03
Heat conductivity / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	α -SiC 40.0 β -SiC 25.5
Linear expansibility/ $10^{-6}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	α -SiC 5.12 β -SiC 3.80
Dielectric constant under 300K	α -SiC(6H) 9.66~10.03 β -SiC 9.72
Electrical resistivity/ $\Omega\cdot\text{m}$	α -SiC 0.0015~103 β -SiC 10 ⁻² ~106
Debye temperature	α -SiC 1200K β -SiC 1430K
Energy gap/eV	α -SiC(6H) 2.86 β -SiC 2.60
Aactivity Energy g_a /(4.2K/eV)	α -SiC(6H) 3.023 β -SiC 2.39
Superconduct transformation temperature /K	5
Young's modulus/GPa	475 below 293K 441 below 1773K
Shear modulus/GPa	192
Buck modulus/GPa	96.6
Poisson's ratio ν	0.142
Flexural strength/MPa	350~600
Oxidation resistance	excellent with SiO ₂ interface layer
Corrosion resistance	Nonreactivity at room-temperature

1.3.1 先驱体转化法

先驱体转化法(Preceramic Polymer Pyrolysis)是由日本东北大学矢岛圣使教授发明^[22],日本碳公司于1983年完成批量生产开发,并以Nicalon作为产品名称。先驱体转化法是以有机金属聚合物为先驱体,利用其可熔性成型后,经高温热分解处理使之从有机物转变为无机陶瓷材料的一种方法。其制备过程^[23]可分为聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)的合成、熔融纺丝、不熔化处理和高温烧结四大工序。但是此方法制备的原料及保护气体价格昂贵,并且工艺繁杂,纤维质量也不容易控制,另外纤维中杂质含量较高,特别是氧含量和游离碳含量较高,这是其性能不如CVD法SiC纤维的重要原因^[3]。

1.3.2 活性炭纤维转化法

活性炭纤维转化法(Chemical Vapor Reaction)是利用气态SiO与多孔活性炭进行反应,转化生成SiC的方法。采用该方法制备SiC纤维时,包括三大工序:首先是活性炭纤维制备;然后在一定的真空度和1200~1300℃的温度条件下,与SiO发生反应,转化为SiC纤维;最后在N₂气氛下进行热处理(1600℃)。此方法生产的SiC纤维全部由β-SiC微晶构成;氧含量很小,仅有5.9%;抗拉强度可以达到1000MPa。但其性能与CVD法、先驱体转化法制得SiC纤维的性能相比,尚有一定的差距^[24]。此方法正处于探索性研究阶段,没有生产出商品化纤维^[25-26]。

1.3.3 超细微粉烧结法

超细微粉烧结法(Powder Sintering)是采用α-SiC、β-SiC微粉与聚合物的溶液混合纺丝,经挤出、溶剂蒸发、预烧结及烧结等步骤制得SiC纤维的一种方法。该方法制备的纤维大量富碳,丝径较粗,强度较低,但具有较佳的抗高温蠕变特性。美国金刚砂公司已用此法制备出SiC纤维,其SiC含量大于99%,密度为3.1 g/cm³,直径为25μm,抗拉强度为1.2GPa,弹性模量大于400GPa。目前,该方法正处于研发阶段^[10]。

1.3.4 CVD 法

本文的研究重点是CVD法SiC膜(纤维), 因此需要详细介绍CVD法SiC膜(纤维)的研究现状。

CVD是通过气态物质在一固体表面进行化学反应, 而在该固体表面上生成固态沉积物的过程。CVD一般包括以下三个过程: 产生挥发性运载化合物; 把挥发性化合物运到沉积区; 发生化学反应生成固态产物。目前, 最常见的化学气相沉积反应包括: 热分解或高温分解反应、还原反应、氧化反应、水解反应、置换反应、歧化反应等。一般的CVD装置包括: (1)反应气体净化装置, (2)控制反应气体浓度和组成的输送系统, (3)反应室, (4)废气处理系统。其中净化装置可以从反应气体或载气中除去微量的氧、水、碳水化合物、二氧化碳或其它杂质, 达到所需要的纯度。气体控制系统可以将原料气体、氧化剂气体、还原气体以及载气输送到沉积反应室。在沉积反应室内, 反应气体被送到沉积区, 基体被加热并保持一定的温度, 沉积反应发生。反应产生的废气通过冷阱吸收或经洗涤器水洗和中和后排出^[27]。

根据加热方法的不同, 可将CVD方法的反应室分为热壁反应室和冷壁反应室两种^[27]。热壁反应器是从外部对整个反应器进行加热, 在整个反应体系中, 温度分布比较均匀, 容易调节和控制。并且允许容纳较大尺寸和外形复杂的工件。它的缺点是: 反应器壁的温度略高于基底温度, 使得整个反应器空间内都有可能发生反应, 生成的反应物除了在基底上沉积, 在反应器管壁以及气相中也有可能沉积, 从而影响基底上沉积物的质量。同时, 反应室的清洗次数增加, 导致反应室的使用寿命降低。与之相反, 冷壁反应室由于采用感应加热或直接加热工件的方式, 只加热基片, 因而反应器壁和反应空间的温度都相对较低, 气相产物形核的机会很少, 减小了沉积过程的干扰。也提高了原料的利用率。它的缺点是对于几何形状较复杂的工件, 加热温度比较难控制, 且温度分布很不均匀, 使涂层的厚度和微观结构均发生改变。根据加热方式的不同, CVD方法可分为电阻加热、高频感应加热、红外加热和激光加热等。由于参与反应的是气体, 除特殊情况外, 不应使环境气体温度高于基片温度, 这样可以抑制在气相中形成固体^[28]。

CVD法^[29-30]可以制备非晶态、晶态、外延单晶薄膜等材料。并且, CVD法

最早应用于生产SiC纤维的复合长单丝，也是目前为止生产此类材料最为成熟的方法。早在1961年，P.J.Gareis等人就申请了使用超细钨丝作为沉积载体制备钨芯SiC纤维的专利。20世纪70年代，Gareis制备出商品化的钨芯SiC纤维，其抗张强度为3.7GPa，弹性模量为410GPa。目前，英国BP公司、法国SVPE公司^[12]、美国的特种材料公司(Textron)^[11]，均采用该方法生产SiC产品。中科院金属研究所使用射频加热法制造钨芯SiC连续纤维，其主要性能与国外同类产品还有一定差距^[31]。

国内采用CVD法制备SiC纤维时，主要是在连续的钨丝或碳丝芯材上进行沉积，多采用冷壁反应室。加热方法主要有两种：传统水银电极直流加热法^[32-34]和射频电源感应加热法^[35-37]。在传统水银电极直流加热法中，水银不仅可以密封反应气体，而且可以作为导体加热基体纤维，使基体获得所需的沉积温度。此设备成本低，易于操作。其缺点是生长速率会沿纤维长度方向发生变化，且易引起水银中毒，污染环境。中科院金属所和石家庄新谋科技公司采用的射频电源感应加热法，射频电源在反应区产生高密度线性电场，由于电场是空间分布的，不与纤维接触，所以加热温度均匀一致，不受沉积过程中纤维直径变化的影响。另外，采用惰性气体密封反应器两端，避免了水银中毒。缺点是制备的纤维直径不均匀，设备复杂，成本高。目前，这两种方法都在使用，但均处于研发阶段，只能制备小批量SiC纤维，难以实现大批量生产。并且所制备的SiC纤维的性能与国外产品相比，存在很大差距。

掌握CVD法SiC纤维的成份、化学配比、结构及形貌等多种表征方法，对于分析所制备纤维的各种性质是非常重要的。目前有多种原位测量方法，它们能定性或半定量地测量SiC的技术参数。王玫^[38]曾采用傅立叶红外光谱(FTIR)^[39]方法测定了 β -SiC薄膜。此方法是从SiC薄膜的红外吸收峰位置，鉴定出薄膜中所含的相成份。但是由于薄膜中的缺陷、残余应力、颗粒尺寸减小以及其它因素会导致薄膜红外吸收峰展宽，因而不能精确的测定薄膜中的相成份。拉曼光谱^[40]是红外光谱分析的补充手段，常与红外光谱共用，与红外光谱相比拉曼光谱受薄膜厚度、基底等因素的影响较小。X射线衍射谱(XRD)^[41]能够测定所制备的SiC薄膜的结构和晶格取向，但难以判断是哪种多型体。透射电镜(TEM)和反射式高能电

子衍射显微镜(RHEED)有机结合,可以有效地分析物相和晶格结构,但制样困难。扫描电子显微镜(SEM)^[42]可以观察和分析材料的形貌、组织和结构,具有很高的分辨率。扫描隧道显微镜能够直接观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质,但要求样品有导电性。原子力显微镜^[43]虽然不要要求样品有导电性,但操作困难。

由此可见,为了提高SiC膜(纤维)的性能,其关键是需要了解SiC膜(纤维)的微观生长机制。但是,单纯依靠实验或理论研究,无法真正了解其生长机制。因此,采用计算机模拟CVD法SiC膜(纤维)的沉积过程必将成为目前研究的热点,将模拟结果和实验结果进行综合分析,进一步掌握CVD法SiC的沉积机制。

1.4 薄膜生长过程的计算机模拟

关于微观生长机制,CVD法SiC纤维和薄膜在本质上是完全一样的。因此,掌握其微观生长机制,既可指导SiC纤维的生产,又可指导SiC薄膜的生产。为了叙述方便,文中均以SiC膜代替SiC纤维,进行表述。

关于薄膜的生长过程、生长机制的模拟工作已取得一定进展^[44]。20世纪70年代,Abraham^[46]Witten^[47]首次提出了凝聚生长随机模型,之后这方面的研究才开始快速发展起来。在凝聚生长随机模型中,将起始的一个粒子放置在一个四方网格中央,然后第二个粒子被引入系统无规则行走,如果它到达停留粒子的近邻格点,就固定不动并与第一个粒子组成一个集团,此过程不断重复,最后形成一个二维集团。随着计算机技术的不断发展,Bruschi^[48-49]等人利用Monte Carlo(MC)方法研究了无定型基底表面上岛的凝聚和生长过程,比较详细地研究了发生在基底表面上的三个过程,包括沉积、扩散和蒸发。每个过程的发生都由其速率来决定,吸附原子在表面上的扩散速率由它与周围原子的相互作用以及基底温度决定。但由于该模型利用Voter^[50]的势能理论,计算粒子间的相互作用能,不能完整地反映吸附粒子与周围原子之间的相互作用。Itay Furman等^[51]也利用Voter的势能理论,讨论了四方基底下气相外延薄膜生长中岛迁移对生长的影响,结果表明薄膜的相对密度与岛迁移率有很大的关系。在Bruschi的基础上,刘祖黎^[52-53]、魏合林^[54]、陈敏^[42]、张雪峰^[55]和宋殿友^[56]等人利用Morse势研究了六角形基底上

的超薄膜生长,考虑了基底表面、粒子入射剩余能量、表面缺陷等影响,模拟了岛的生长与基底温度和粒子入射能量的关系。而这些研究者仅仅考虑了气相原子在生长表面的沉积与扩散。

Harris^[57-59]等人在研究金刚石膜生长过程中,提出以甲基为主要生长组元的生长模型。Frenklach^[60]和Battaile^[61-62]提出了以 CH_3 和 C_2H_2 为生长组元的生长模型,对金刚石膜的生长进行了初步研究。后来Grujicic^[63-66]等人采用MC方法,进一步从原子尺度和晶粒尺度对金刚石薄膜的生长进行了模拟,并对不同取向的薄膜生长进行了探讨。在此基础上,张禹^[67]和安希忠^[68]等人对CVD法金刚石膜在原子尺度和电子尺度下的生长进行了模拟,并对Battaile提出的MC方法中事件选取的方法做了改进。然而,这些模拟工作都是仅仅考虑了反应器内可能发生的化学反应,主要集中分析的是金刚石的成键机理。

对于晶粒尺度薄膜的模拟,Von Kaenel^[69]曾采用MC方法很好的研究了金刚石膜的生长,Thijssen^[70]和Wild^[71-72]对金刚石膜的生长过程也进行了模拟,重点分析了不同取向的竞争机制。Grujicic^[73]、Battaile^[74]、Paritosh^[75]和Jackson^[76]采用有限差分法对不同取向金刚石膜的生长进行了模拟,详细分析了金刚石 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 两个晶面的竞争生长,分析了晶粒尺寸的分布以及对最终薄膜形貌的影响。孙亚^[77],王超^[78]和秦湘阁^[79]等也进行过类似的工作,实现了二维晶粒长大的相场模拟,研究了晶粒尺寸的分布规律。

其他学者也开展了相关的模拟研究,如薄膜的退火过程^[80]、Au(001)薄膜的生长过程^[81]、多晶材料正常晶粒和异常晶粒的生长^[82]、氧化银薄膜的形态与结构^[83]、二维Ge岛成核过程^[84],并且实现了薄膜生长过程的可视化。

综上所述,使用计算机模拟薄膜的生长过程,可以划分为四个尺度:(1)电子尺度,对原子和电子之间的相互作用进行计算,从而判断各组元在膜表面的稳定性。(2)原子/分子尺度,对薄膜生长过程中的原子/分子进行模拟。(3)显微尺度,主要模拟微观组织、微观结构的演变过程。(4)宏观尺度,主要通过研究反应发生器中的化学反应动力学、气体在生长薄膜表面的输运过程,预测反应气体温度和成分分布。以上四种模拟方法之间密切联系,具有互相验证的关系。

对于原子/分子尺度的模拟,主要方法有分子动力学(MD)方法和(MC)方法。

MD方法^[53-54]是利用运动方程模拟材料内部原子的运动,以确定原子在选定的势函数作用下,所发生的瞬时位置和速度的变化,并进行能量以及受力统计的计算,获得不同热力学及动力学条件下的原子分布组态。然而,由于MD法模拟比较费时,利用MD方法难以模拟一个比较真实的薄膜生长过程。

与MD方法相比,MC方法不涉及复杂的数值计算,模拟的粒子数目和时间尺度更接近真实的物理过程^[85-86]。由于薄膜生长过程是一个随机的动力学过程,所以MC方法更适用于研究这一过程。因此,在研究薄膜生长机制方面,MC法比MD法更具优势。在模型中考虑时间因素的影响,称为依赖于时间的MC模拟方法;如果时间尺度可变化,则称之为动力学MC方法(KMC)^[54,55]。利用KMC算法模拟薄膜的生长过程,是研究生长机理的有效途径,并能够预测所形成薄膜的许多相关特性^[66,67,81,82]。

1.5 存在的问题

虽然已经开展了大量关于CVD法制备SiC膜的实验和理论研究,但仍然存在若干尚未解决的问题,仍有许多相关学术问题需要进一步探讨。国内CVD法SiC膜的性能还远远落后于国外同类材料。这就迫使我们更多地关注这方面的研究工作。单纯的理论和实验都很难揭示沉积的真正本质,甚至可能无法深入到微观领域。由于CVD法SiC膜形核和生长的微观机制都发生在原子尺度上,受实验条件的限制,人们目前还不能原位测量,没有准确的数据作为指导。因此,只能依靠假设对其沉积机制进行研究,必然存在一定的误差。尽管可以给出几个简单的反应公式,但由于其过程本身的复杂性,无法深入了解CVD法制备SiC膜的过程。

随着现代科技和高效率计算机技术的发展,通过计算机动态模拟薄膜的生长过程,已成为可能。由现有文献可知,人们对CVD过程或者说薄膜生长机理的模拟研究,目前主要集中在金刚石薄膜上,对于CVD法SiC膜的研究很少。因此,采用计算机模拟CVD法SiC膜的沉积过程必将成为研究的热点,综合模拟结果和实验现象,掌握CVD法SiC膜的微观生长机制。

1.6 主要内容及其研究方法

大量有关计算机模拟薄膜生长的研究为本课题的实现提供了坚实的基础。本课题的主要目标是：利用KMC方法对CVD法SiC膜的生长过程进行计算机模拟，探索CVD法SiC膜的微观生长机制，为制备高性能SiC膜提供一定的理论依据和实验指导。具体研究内容如下：

(1) 根据 β -SiC三维原子空间点阵的排列，分别建立 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向的三维原子尺度数学模型，确定各原子的具体空间位置。

(2) 根据CVD法SiC膜生长过程的微观、化学物理机制，建立反应器内化学反应的动力学Monte Carlo(KMC)模型和气相原子的沉积、扩散和脱附的动力学晶格Monte Carlo(KLMC)模型。

(3) 结合SiC的三维空间阵列的数学模型和化学与物理模型，借助MATLAB 7.0编程工具实现SiC膜 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三个晶面三维原子尺度生长过程的模拟。

(4) 分别利用Potts Monte Carlo(Potts MC)方法和有限差分法，建立CVD法SiC膜的二维晶粒尺度模型，分析 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面的竞争生长所形成的不同表面形貌。

(5) 通过生长速率参数将三维原子尺度和二维晶粒尺度模型结合起来，观察小岛的形成、扩展和合并等现象，以及空隙、空位和扭折等缺陷的形成过程。分析SiC膜瞬时形貌特征以及晶粒边界的演化过程。

为了清晰展现本文的研究内容，作出其技术路线如图1-2所示。

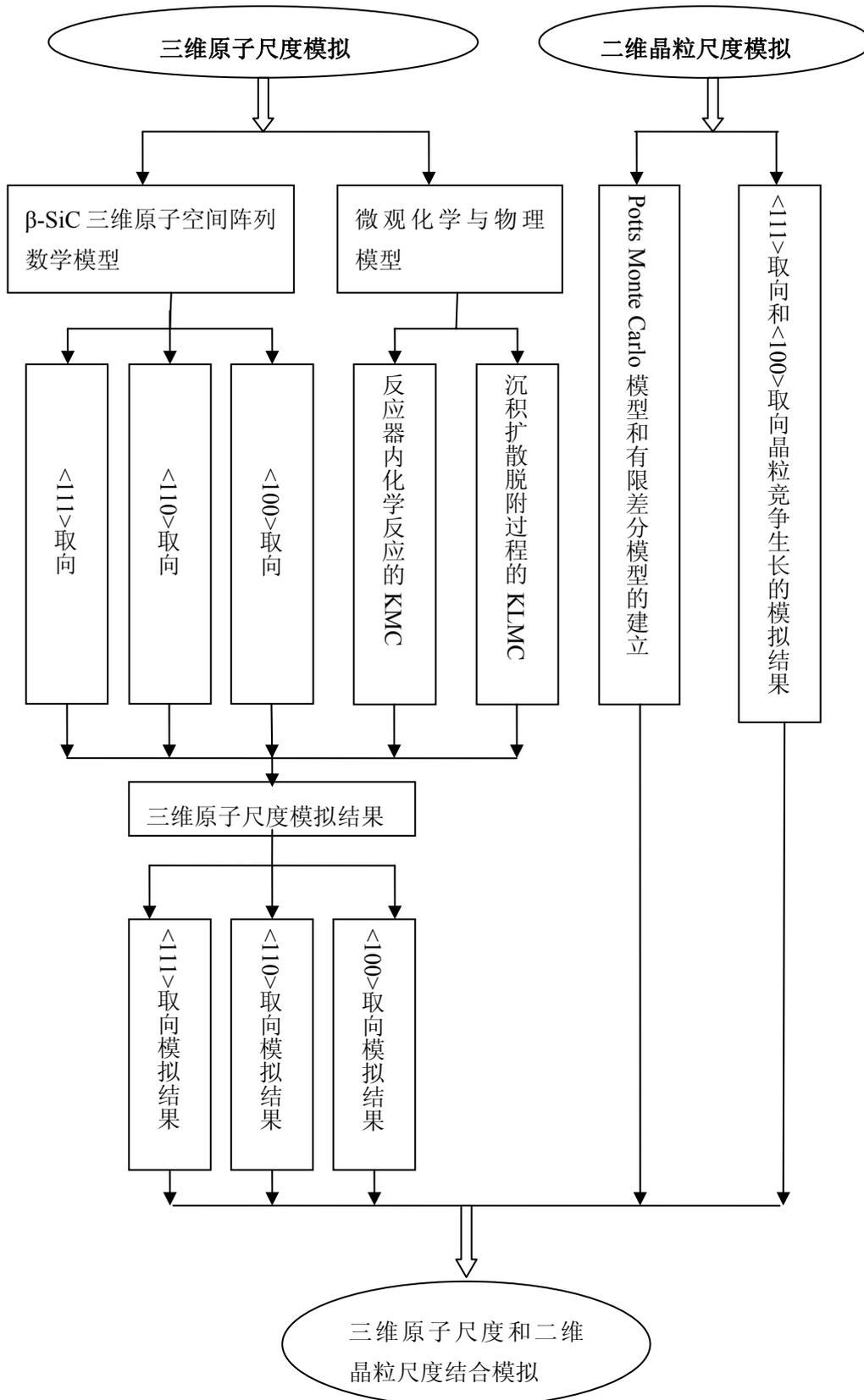


图 1-2 本文研究内容的技术路线图

Fig.1-2 The technical route of the content of this paper

1.7 关键技术

(1) β -SiC三维原子空间阵列数学模型的建立。为了模拟SiC膜的微观生长机制，需要确定 β -SiC中Si和C原子的空间位置坐标。需要对 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向的坐标系进行合理转换，准确表征 β -SiC点阵中的Si和C原子具体位置、近邻关系、边界条件。比如：每一层上Si和C原子的具体距离，以及不同层上的Si和C原子的排列规律。

(2) CVD法SiC膜的微观化学与物理模型的建立。不仅考虑反应器内发生的化学反应，而且还要考虑气相原子的沉积、扩散和脱附物理过程。

(3) KMC方法的具体应用。比如：事件选取原则；时间步骤选取的判据等。

(4) 二维晶粒尺度模型的建立。包括Potts MC二维晶粒尺度模型和有限差分法二维晶粒尺度模型。

(5) MATLAB编程工具在SiC模拟研究中的应用和实现。包括SiC膜三维原子尺度和二维晶粒尺度上的生长形貌及生长过程的模拟。

第二章 基本理论与方法

2.1 引言

在CVD法制备SiC膜的过程中，涉及到的基本理论和方法包括：反应器的类型；通入反应器的气体种类；反应过程中的动力学和热力学； H_2 /MTS比的计算；吉布斯自由能最小化原理、相关工艺条件的产物相图；不同的气源比例对最终的沉积产物的影响；以及CVD过程的影响因素等。涉及到的方法包括KMC方法。

2.2 实验基础

采用冷壁法制备SiC膜。选用MTS- H_2 -Ar反应气体体系，MTS作为沉积SiC的先驱体气体，选Ar为稀释气体和保护气体， H_2 为载气，通过鼓泡方式将MTS带出。混合气体在反应室内被加热，发生分解，最终形成SiC膜。这种方法采用无接触加热，减少了环境对纤维的污染。由于加热区温度均匀，保证了气相沉积的效率和SiC膜的质量，这是目前制备SiC膜的一种比较理想的方法。

为了和实验结果进行比较，模拟中采用的工艺参数与实验中的工艺参数基本一致，并将以下工艺参数限定为标准工艺参数：气氛压力为常压($P=101325Pa$)，基底温度为 $1200^\circ C$ ， H_2 的流量为 $800mL\cdot min^{-1}$ ，Ar的流量为 $600mL\cdot min^{-1}$ ，MTS流量为 $160mL\cdot min^{-1}$ 。在模拟过程中，保持标准工艺参数中其它参数不变，只改变其中一种被测工艺参数，分析该参数对最终薄膜性能的影响。

在CVD过程中，反应气体在基底上经历着扩散、吸附、反应、解吸、再扩散、排除、热解、沉积、成核长大等一系列步骤，受到反应温度、反应气体流量及组份、基底材料等众多工艺参数的影响。

(1) 基底温度

基底温度是影响最终沉积质量的最主要的工艺参数之一^[32-33]。同一反应体系下，不同的沉积温度，会生成不同质量的沉积物。不同温度下，沉积物可以是单晶、多晶、无定形物，甚至根本不发生沉积。一般来说，提高基底温度，可以显著地提高表面的生长速率，进而导致表面控制向质量转移方面转化。同时，由于

提高了晶粒的迁移能力和能量，其外延层单晶性和表面形貌都得到改善。如果温度太高，虽然加大了热力学因素的作用，但却降低了生长速率，也会大大加重来自反应器结构材料的杂质污染。由此可见，合理选择并精确控制沉积区的温度，对于制备SiC具有非常重要的作用。

(2) 反应气体流量及组份

反应气体流量是决定材料层质量的最重要因素之一^[34-35]。在材料研制过程中，需要寻求最佳的反应物分压及其相对比例，它直接决定着沉积物的化学计量，而后者又对材料的物理性能有着重要影响。气相沉积的必要条件是要有一定的气相饱和度，气相物种的分压决定着固相的成核和生长，从而决定了生长速率和材料的结构状况。一般来说，反应物分压过大，则导致表面反应和成核过快，损害结构的完善性，甚至导致多晶沉积；分压过小，则成核密度太小，不易得到均匀的外延层。

(3) 其它参数^[33-35]。除了上述影响因素之外，基体材料的选取、反应装置、反应混合物的供应以及源材料的纯度等因素都会影响最终薄膜的质量。

2.3 理论基础

2.3.1 CVD 法的步骤

CVD的过程非常复杂，具体可分为以下七个步骤^[86-89]：这七步可分成两组：物质传递(步骤1、3和7)和表面反应(步骤2、4、5和6)。每组最慢的一步成为该组的化学气相沉积的决定性因素。其步骤示意图如图2-1所示。

- (1) 反应组份气体进入反应室；
- (2) 反应气体组份形成中间反应物；
- (3) 中间反应物气氛扩散到气相边界区到达沉积基体表面；
- (4) 气氛在基体表面被吸附；
- (5) 在基体表面发生单步或多步反应发生沉积；
- (6) 反应产物气氛自基体表面发生脱附；
- (7) 从系统中排出反应物气氛。

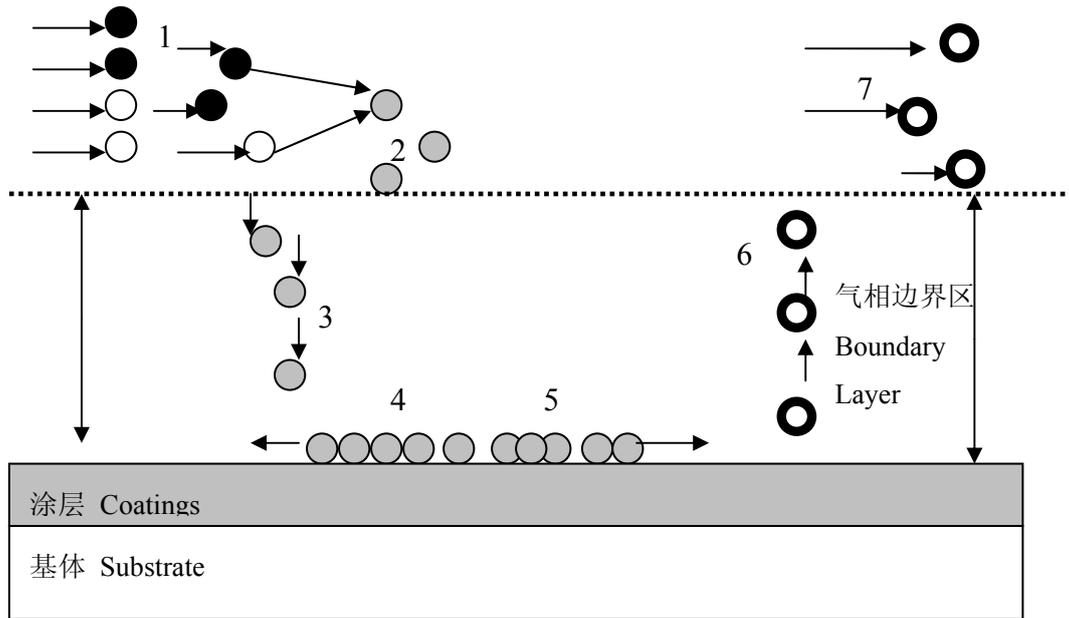
图 2-1 CVD 过程的步骤示意图^[89]

Fig.2-1 Schematic diagram of the steps during the CVD process

2.3.2 CVD 过程中的热力学

CVD过程包括很多复杂的化学反应，这些化学反应的生成物中至少有一个为固相(以薄膜形式沉积)，其余为气相。可以运用热力学原理计算并判断一个选定的化学反应是否可以进行，而且还可以判断一个化学反应能够进行的趋势和程度，并计算达到平衡状态时各气相物质的分压^[90]。

在SiC膜沉积过程中，新相形成的大致过程为：先形成小分子串，再变成一些能看得见的小液滴或微晶，最后小液滴或微晶长大生成新相。

当物质由气相形核时，其自由能的变化 ΔG 为^[91-92]：

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} RT \ln S + 4\pi r^2 \sigma \quad (2-1)$$

式中 r ——晶核半径； ρ ——液体密度； M ——摩尔质量； R ——普适气体常数($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)； T ——热力学温度； S ——过饱和度； c ——晶核表面自由能。右边第一项是相变体积自由能变化，这是气相形核的推动力，第二项为相变增加的表面能，这是形核过程的阻力。将式(2-1)的两边对晶核半径 r 求导，并令导数为0时，可求得临界晶核半径 r_c ：

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (2-2)$$

$$r_c = \frac{2cM}{RT\rho \ln S} \quad (2-3)$$

结合式(2-1)和(2-3)，可得到最大形核自由能的变化：

$$\Delta G_{\max} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma \quad (2-4)$$

可见，最大自由能的变化为整个晶核表面自由能变化的1/3，消去 r_c ，可得到另一个表示形式：

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(\rho RT \ln S)^2} \quad (2-5)$$

从式(2-5)可计算形成小液滴所需的最大能量，也可用于晶体，但由于晶核不一定是球形的，结果应作系数修正。

对于表面自由能，拉姆齐和雪尔茨对爱特福斯提出的表面能与温度的关系进行了修正^[90]

$$\sigma = \frac{KV^{\frac{3}{2}}}{T_c - T - d} \quad (2-6)$$

式中 V ——摩尔分子体积； T_c ——临界温度； K 、 d ——常数。

对于蒸汽过饱和度和温度的关系，克来贝龙提出如下关系式^[90]：

$$\ln S = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (2-7)$$

式中 ΔH_v ——蒸发热， T_0 ——液相沸点。

对于临界晶核的形成速率，Becker和Doring提出了如下关系式^[90]：

$$I = z \exp(-\Delta G_{\max} / kT) \quad (2-8)$$

式中 I ——临界晶核形成速率； z ——常数。

显然，形核所需的最大能量 ΔG_{\max} 越小，越容易形核。从晶核临界半径的角度来看， r_c 越小，越易形成稳定的晶核。综合式(2-3)、(2-5)、(2-6)和(2-7)可知，随着沉积温度升高，形核所需最大能量降低，越容易形核；根据式(2-8)，形核速率随沉积温度升高呈指数增长。

但是化学热力学还不能解决诸如化学反应进行的速度和薄膜的生长速率的

问题，这一过程的进行还有赖于动力学因素。

2.3.3 CVD 过程中的动力学

在沉积化学反应的动力学控制过程中，表面反应、吸附、脱附等步骤控制着生长速率，这些步骤都需要有一定的活化能，即通过一定势垒才能够进行，因而这些过程也称为活化过程。温度对活化过程的影响很大，随着温度的升高，这些反应过程的速率呈指数上升，根据化学反应速率的质量作用定律，在一定温度下，对于化学反应 $I_2+H_2\rightarrow 2HI$ ，其速率方程式可根据质量作用定律写作：

$$w = k[I_2][H_2] \quad (2-9)$$

式中 $[I_2]$ 、 $[H_2]$ 分别为反应物 I_2 和 H_2 的浓度，比例关系的系数 k 称为“化学反应速率常数”。此常数的定义是：“在某一定温度下，各反应物浓度为单位浓度时的化学反应速率”。所以在温度一定时，反应速率常数越大，反应速率越大。

反应速率常数通常采用下面的Arrhenius公式确定^[67]：

$$k = AT^\beta \exp(-E/RT) \quad (2-10)$$

式中 A ——指前因子； β ——温度指数； E ——反应活化能或者扩散激活能； R ——气体常数； T ——基底的热力学温度。

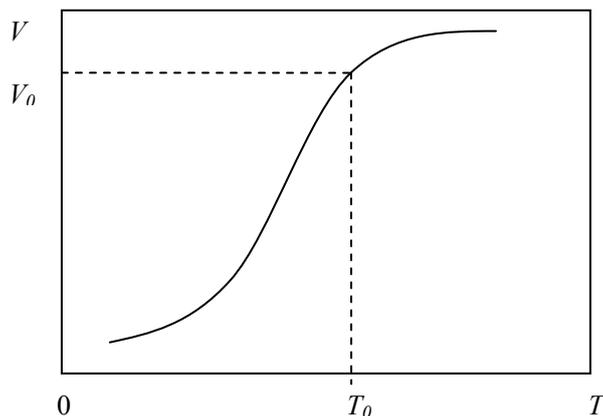


图 2-2 反应速度与温度的关系

Fig.2-2 The influence of temperature on reaction rate

典型的反应速率 V 与温度 T 的关系如图2-2示，在开始阶段，随着反应温度的升高，SiC的沉积速率增加较快，到达一定温度 T_0 后增加速率有所减慢。当温度低于 T_0 时，整个沉积过程由化学动力学控制，而当反应温度超过 T_0 时，整个

沉积过程由物质扩散控制。

2.3.4 H₂/MTS 摩尔比的计算

在采用MTS-H₂-Ar体系制备SiC膜时，反应气体通常采用流量控制，即通过流量计控制MTS和H₂的流量，从而控制反应室内MTS浓度、H₂浓度、H₂/MTS的摩尔比。

H₂作为载气携带的MTS流量和进入反应室内总H₂流量，分别可以按照下面的公式进行计算。

$$N_{MTS} = \frac{P_1 V}{RT} \times 10^{-3} \quad (2-11)$$

$$N_{H_2} = \frac{P_0 V_{\text{总}}}{RT_0} \times 10^{-3} \quad (2-12)$$

$$a = \frac{N_{H_2}}{N_{MTS}} \quad (2-13)$$

式中 N_{MTS} ——MTS的摩尔数(mol); N_{H_2} ——进入反应室的所有H₂的摩尔数(mol); V ——作为载气的H₂流量(L/min); $V_{\text{总}}$ ——进入反应室的所有H₂的流量(L/min); T ——MTS温度，即水浴温度(K); T_0 ——室温(K); P_1 ——温度 T 下MTS的饱和蒸汽压(Pa); P_0 ——标准大气压; R ——气体常数。

不同温度下的MTS饱和蒸汽压是不同的，可采用下面的安托万(Antoine)方程计算溶液饱和蒸汽压。

$$\text{Log}P_2 = A - \frac{B}{t + C} \quad (2-14)$$

式中 t ——温度(°C), P_2 ——温度 t 下的饱和蒸汽压(mmHg), A、B、C ——三个无量纲的常数。对MTS而言，在13°C~64°C温度范围内，A、B和C为常数，查文献[94]得到A=7.0882、B=1289.2、C=239.9，按照1mmHg=133.322Pa，将蒸汽压换算成以Pa为单位，并计算出MTS在温度范围为25°C~46°C的饱和蒸汽压，如表2-1所示。

表 2-1 不同温度下 MTS 的饱和蒸汽压

Table 2-1 The saturated vapor pressure of MTS at different temperatures

CH ₃ SiCl ₃ (MTS)			
Temperature (°C)	Saturated vapor pressure (Pa)	Temperature (°C)	Saturated vapor pressure (Pa)
25	22200.01	36	34704.66
26	23155.6	37	36079.7
27	24144.7	38	37498.72
28	25168.19	39	38962.78
29	26226.96	40	40472.93
30	27321.93	41	42030.22
31	28454.02	42	43635.74
32	29624.17	43	45290.59
33	30833.34	44	46995.87
34	32082.48	45	48752.71
35	33372.59	46	50562.24

根据上面MTS的饱和蒸汽压，带入公式(2-11)，就可以计算出MTS的摩尔数；带入公式(2-13)，就可以计算出H₂/MTS的摩尔比。

2.3.5 产物相图

热力学第二定律指出，体系在给定温度与压力下，处于平衡状态时，体系的Gibbs自由能(G)应为最小。根据这种自由能最小法的原理，1958年White^[95]等人提出了自由能最小法^[96-97]来计算复杂的化学平衡，将平衡计算问题转化为最优化问题。

如果给定体系的温度、压力、组分数和元素数，则体系总的Gibbs自由能为：

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i (\mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}) \quad (2-15)$$

式中 G ——Gibbs自由能； n_i ——组分 i 的摩尔数； μ_i ——组分 i 的化学位； μ_i^0 ——组分 i 在选定标准状态下的化学位； f_i 和 f_i^0 分别为组分 i 在体系条件和标准状态下的逸度。寻优过程中除应满足 n_i 非负的约束条件外，还应满足由质量守恒所引起的边界条件，可以表示如下：

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = B_j (j = 1, 2, \dots, M) \quad (2-16)$$

式中 B_j ——体系中元素 j 的总摩尔数； a_{ij} ——元素 j 在组分 i 的化学式中的原子数。因此求解化学平衡的问题便转化为在上述约束条件下，求使 G 为最小的各 n_i 。Martineau^[98]和朱庆山^[99-101]采用此方法研究对 MTS-H₂-Ar 体系的动力学过程进行了初步研究。根据上述原理，编制了相应程序，其流程图如图 2-3 所示。

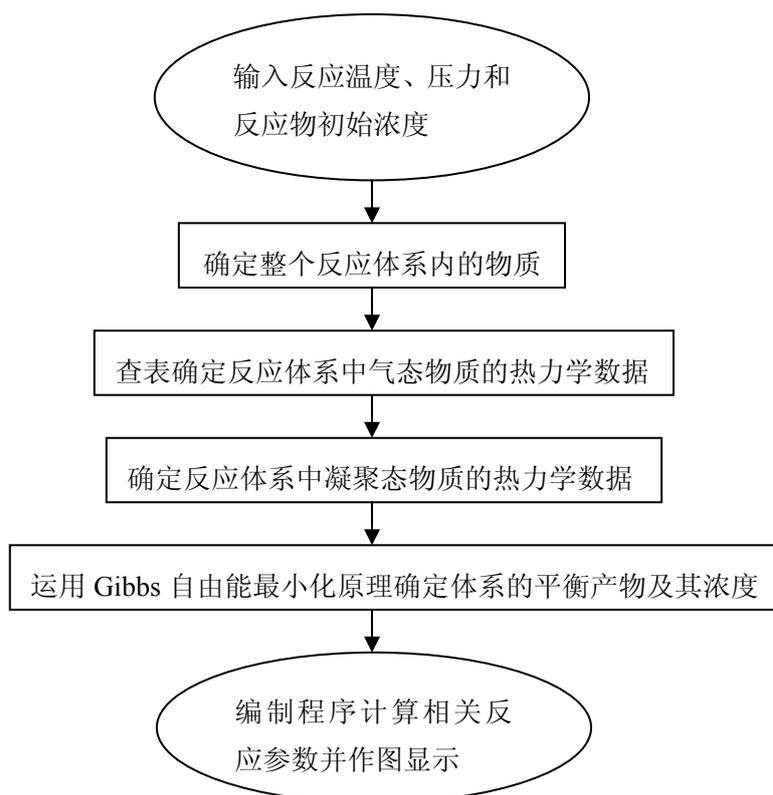


图 2-3 CVD 法 SiC 膜的沉积产物相图计算流程图

Fig.2-3 The flowchart of product's phase calculation in process of CVD-SiC film

由于气相反应的产物比较复杂，计算中考虑了 19 种气态物质：H(g)、H₂(g)、C(g)、CH₂(g)、CH₃(g)、CH₄(g)、C₂H₄(g)、C₂H₅(g)、C₂H₆(g)、Si(g)、SiC(g)、Cl(g)、Cl₂(g)、HCl(g)、CH₃Cl(g)、SiCl₂(g)、SiCl₃(g)、SiCl₄(g) 和 Ar(g)。纯凝聚相有三种： β -SiC(s)、Si(s) 和 C(石墨(s))。其中 g 代表气态物质，s 代表固态物质。图 2-4 是在标准工艺条件下，采用线性坐标绘制的气相平衡组成与温度的关系曲线。其中 H₂ 流量为 800 mL·min⁻¹，Ar 流量 600 mL·min⁻¹，MTS 流量为 160 mL·min⁻¹，T 为 900~1600℃，总压为 101325 Pa。H₂/MTS 的摩尔比为 14。从图上可以看出，产

物中 α -SiC、C、Si相很少，主要是HCl和 β -SiC。Ar和 H_2 不参加反应，它们的浓度几乎不随温度改变，这与曾^[102]在采用MTS- H_2 -Ar体系制备C/SiC中得出的结论相一致。图2-5为MTS- H_2 -Ar体系CVD法SiC膜的相图，在 H_2 /MTS摩尔比值很宽的范围，都能沉积出单相的 β -SiC；只有在 H_2 /MTS摩尔比值较低时，才会出现石墨和SiC共同沉积的现象；在所研究的范围内，没有发现游离的Si沉积。当温度等于1200℃时， H_2 /MTS摩尔比大于14比较合适；当温度等于1400℃， H_2 /MTS摩尔比要大于等于23比较合适。

在第2.2节中所限定的标准工艺下，MTS流量为 $160\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ， H_2 /MTS为14；通过上述相图的分析，说明在此标准工艺条件下可以制备出单相的 β -SiC膜。说明本文模拟过程中所采用的标准工艺参数是合理的。

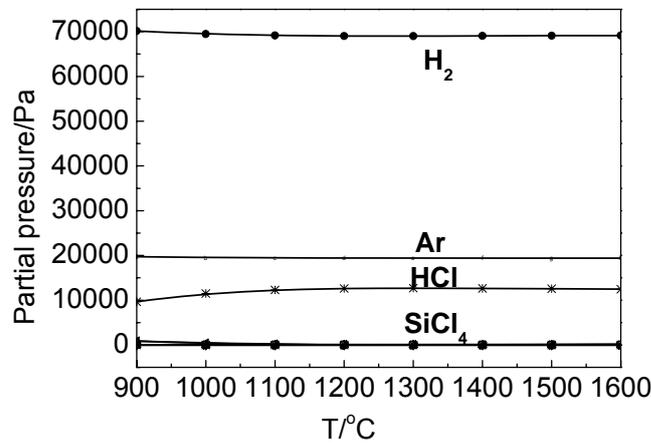


图 2-4 MTS 平衡组成与温度的关系曲线

Fig.2-4 The relationship between equilibrium partial pressure and temperature

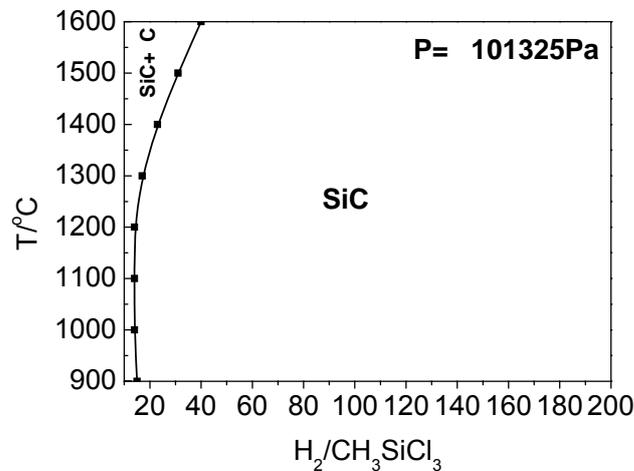


图 2-5 MTS- H_2 -Ar 体系 CVD 法制备 SiC 相图

Fig.2-5 Phase diagram of MTS- H_2 -Ar system

2.3.6 MC 方法

利用一些数学模型来模拟实际过程，得到随机变量的样本，再通过统计方法求出其估计值，从而得到问题的近似求解，这种方法称为MC方法^[84,103]。MC方法又称为随机模拟法，源自掷硬币和掷骰子等游戏，学术界一直将Metropolis和Ulam^[104]在1949年发表的论文作为MC方法诞生的标志。

与其它的数值计算方法相比，MC方法有这样几个优点：(1)收敛速度与问题维数无关；计算时间仅与维数成比例，所以MC方法也适合于解多维问题；(2)受问题条件限制的影响小；(3)程序结构简单，在计算机上实现MC计算时，程序结构简单，便于编制和调试；(4)利于模拟粒子输运、薄膜生长等物理问题。

KMC法的优点是可模拟较长时间尺度，同时它本身也是一个随机过程，是模拟原子生长过程的最有效方法。其缺点是必须首先明确原子的微观动力学，而一般来说这是很难预先确定的。在KMC方法中，通过系统的微观动力学，计算得到所选定事件的时间增量。同时，由于系统中不同事件之间是相互独立的，为了保证连续实验的独立性，可以通过将系统设置为足够大以及随机选择确定可能发生事件的位置来实现。

在使用KMC方法解决问题时，主要是正确地描述和模拟例如粒子输运等问题的概率过程。它并不关心每个粒子的运动状态，只需要掌握整个系统的宏观量。此方法已在晶体生长、扩散、相变和断裂等方面得到越来越多的应用^[54,55,63]。对于CVD法SiC膜的沉积过程而言，由于SiC膜生长的整个过程是一个随机的动力学过程，化学反应的发生、沉积原子的选择、吸附原子的扩散和脱附都可视为一系列独立的随机过程，因此采用KMC模拟SiC膜形成过程是非常恰当的。

第三章 β -SiC 三维原子空间阵列的数学模型与结果

3.1 引言

在CVD法制备SiC膜过程中，各种化学反应导致化学键的形成和断裂，使得气相中的反应基团与薄膜生长表面发生反应。这对CVD法SiC膜的形成至关重要，决定其微观生长机制。由于这种反应发生在原子/分子尺度上，因此在该尺度上模拟CVD法SiC膜的生长，对研究其生长机理具有重要的意义。为了在原子/分子尺度模拟薄膜的生长，掌握SiC表面原子占据位置的状态至关重要。因此必须对 β -SiC点阵中的Si和C原子具体位置、近邻关系、边界条件等进行精确的数学表征，才能对其生长过程中的转化做到精确定位。本章根据 β -SiC的空间点阵结构，建立了 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型，分别对 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向进行了详细的研究。

3.2 β -SiC 晶体点阵

β -SiC属于面心立方(fcc)闪锌矿型结构，空间群为F43m，单胞中分子数为4，晶格常数 a 为0.4359nm。Si原子层间或C原子层间的距离为0.25nm，两个最近邻原子Si和C之间的中心距为0.189nm。 β -SiC点阵单胞中原子的空间排列如图3-1所示，从图中可以看出，每个单胞中含有4个Si原子和4个C原子，每个C原子的配位数为4。

在图3-1中，原点为 o ，晶格常数 a ，则一个SiC单胞中所有原子的坐标可以表示为：

八个顶点Si原子： $(0,0,0)$ ； $(a,0,0)$ ； $(0,a,0)$ ； $(0,0,a)$ ； $(a,a,0)$ ； $(a,0,a)$ ； $(0,a,a)$ ； (a,a,a) 。

六个面心Si原子： $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$ ； $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, a)$ ； $(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$ ； $(\frac{a}{2}, a, \frac{a}{2})$ ； $(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ ； $(a, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ 。

四个C原子： $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ ； $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4})$ ； $(\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{3a}{4})$ ； $(\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$ 。

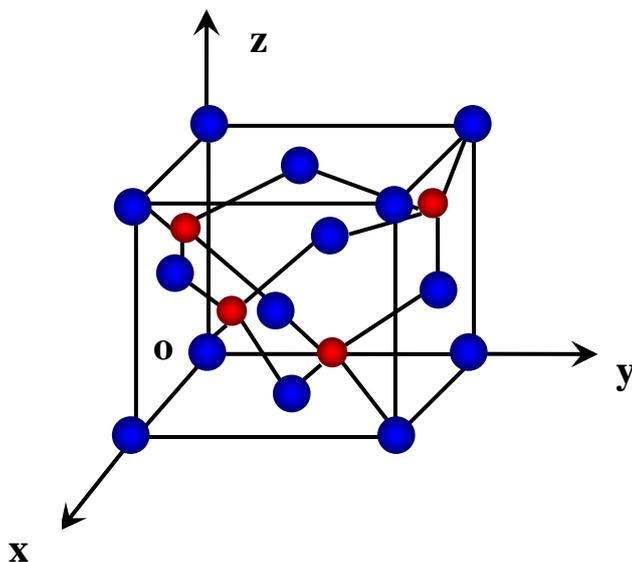


图 3-1 β -SiC 晶体单胞中的原子空间排列

Fig 3-1 β -SiC crystal cell atom spatial arrangement

3.3 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 三维原子空间阵列的数学模型

3.3.1 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 空间点阵的原子坐标

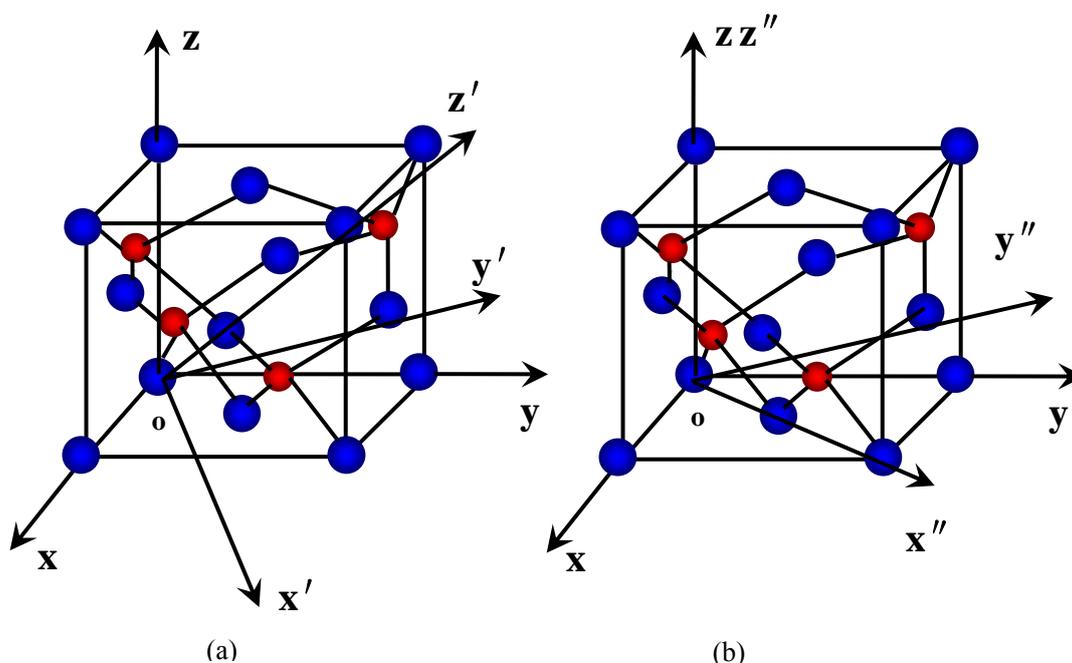


图 3-2 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 三维空间的坐标系转换示意图

(a) 新坐标系；(b) 过渡坐标系

Fig. 3-2 A schematic diagram of transition axes of $\langle 111 \rangle$ -oriented β -SiC in three-dimension

(a) New axes; (b) Transition axes

为了分析和计算方便，将点阵取向重新定义为 $\bar{x}'=[11\bar{2}]$ ， $\bar{y}'=[\bar{1}10]$ ， $\bar{z}'=[111]$ ，原点仍为 o 。此新坐标中，Si 和 C 原子的三维空间排列如图 3-2(a) 所示。

3.3.1.1 坐标变换关系

新坐标的原点与原坐标系保持一致，即为 o ，以 \bar{z} 为轴，逆时针旋转 α (45°)，得到一个过渡坐标系 $\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$ ，如图 3-2(b) 所示；再以 \bar{y}'' 为轴，逆时针旋转 β ($(\arctg\sqrt{2})^\circ$)，得到新坐标系 $\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$ ，如图 3-2(a) 所示。根据空间坐标转换定律^[105-107]，新旧坐标系之间的坐标对应关系如下：

(1) 以 \bar{z} 为轴，逆时针旋转 α (45°)，得到一个过渡坐标系 $\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$ (表 3-1)

表 3-1 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 空间点阵新坐标系的过渡坐标系 ($\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$)
Table 3-1 Transition axes ($\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$) of new axes of $\langle 111 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

Transi- tion axes \ Angle($^\circ$)	Old axes		
	x	y	z
x''	α	α	90°
y''	$90^\circ + \alpha$	α	90°
z''	90°	90°	0°

$$\begin{aligned}
 (x'', y'', z'') &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & \cos(90^\circ + \alpha) & \cos 90^\circ \\ \cos \alpha & \cos \alpha & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{bmatrix} \\
 &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \cos \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

(2) 以 \bar{y}'' 为轴，逆时针旋转 β ($(\arctg\sqrt{2})^\circ$)，得到新坐标系 $\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$ (表 3-2)

表 3-2 <111>取向 β -SiC 空间点阵的新坐标系($\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$)
Table 3-2 New axes ($\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$) of <111>-orientated β -SiC lattice

New axes	Transition axes	x''	y''	z''
	Angle($^\circ$)			
x'	β	90°	$90^\circ + \beta$	
y'	90°	0°	90°	
z'	$90^\circ - \beta$	90°	β	

$$\begin{aligned}
 (x', y', z') &= (x'', y'', z'') \begin{bmatrix} \cos \beta & \cos 90^\circ & \cos(90^\circ - \beta) \\ \cos 90^\circ & \cos 0^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos(90^\circ + \beta) & \cos 90^\circ & \cos \beta \end{bmatrix} \\
 &= (x'', y'', z'') \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{3-2}$$

所以最终的转换关系如下:

$$\begin{aligned}
 (x', y', z') &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \cos \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \\
 &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta & -\sin \alpha & \cos \alpha \sin \beta \\ \cos \alpha \cos \beta & \cos \alpha & \cos \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{3-3}$$

$$\begin{cases} x' = x \cos \alpha \cos \beta + y \cos \alpha \cos \beta - z \sin \beta \\ y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z' = x \cos \alpha \sin \beta + y \cos \alpha \sin \beta + z \cos \beta \end{cases} \tag{3-4}$$

由于 $\sin \alpha = \frac{\sqrt{2}}{2}$, $\cos \alpha = \frac{\sqrt{2}}{2}$, $\sin \beta = \frac{\sqrt{6}}{3}$, $\cos \beta = \frac{\sqrt{3}}{3}$, 所以

$$\begin{cases} x' = \frac{\sqrt{6}}{6}(x + y - 2z) \\ y' = \frac{\sqrt{2}}{2}(y - x) \\ z' = \frac{\sqrt{3}}{3}(x + y + z) \end{cases} \tag{3-5}$$

根据上面所推导的坐标转换公式,可以将原坐标系中任一点的坐标转换为新坐标系下的坐标,从而确定新坐标系下的原子位置。

3.3.1.2 [111]方向各层原子的坐标

由于 β -SiC属于面心立方(fcc)闪锌矿型结构,其中Si和C原子分别组成面心立方晶格并互相贯穿,即:其中一个亚点阵的Si或C原子位于另一个亚点阵C或Si原子的体对角线的四分之一处。在 $\{111\}$ 晶面上,对角线方向为 $[111]$ 方向,垂直于 $[111]$ 方向上的Si原子层和C原子层交替存在,即一层Si原子和一层C原子。现在假设第偶数层上为Si原子,第奇数层上是C原子。

(1)[111]方向第0层原子面上的Si原子

若以 $x'oy'$ 平面作为第0层原子面,以 $y'oz'$ 平面作为第0列,以 $z'ox'$ 作为第0行,则第0层原子面中 β -SiC原子排列如图3-3所示。

则图中各Si原子的坐标为:

$$\begin{cases} x' = \frac{i-2j}{4}a \\ y' = \frac{i+2j}{4}a \\ z' = -\frac{i}{2}a \end{cases} \quad (i \text{ 为偶数时}) \quad (3-6)$$

$$\begin{cases} x' = \frac{i-2j-1}{4}a \\ y' = \frac{i+2j+1}{4}a \\ z' = -\frac{i}{2}a \end{cases} \quad (i \text{ 为奇数时}) \quad (3-7)$$

$$\begin{cases} x' = \frac{i-[2j+(1-(-1)^i)/2]}{4}a \\ y' = \frac{i+[2j+(1-(-1)^i)/2]}{4}a \\ z' = -\frac{i}{2}a \end{cases} \quad (i \geq 0) \quad (3-8)$$

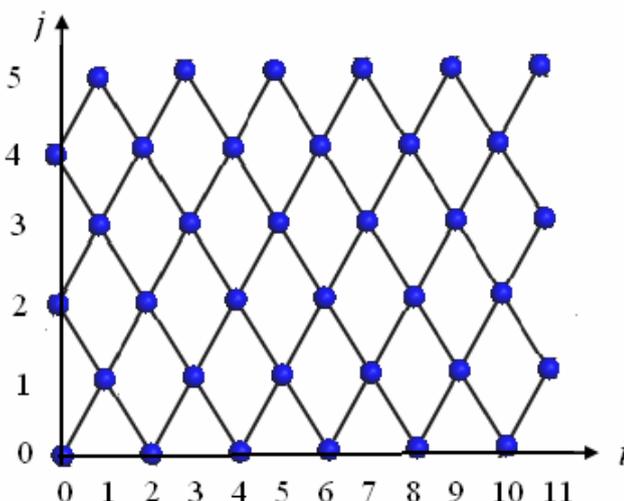


图 3-3 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵中第 0 层 Si 原子面排列示意图
Fig.3-3 A schematic diagram of No.0 layer of $\langle 111 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

在图3-3中, i 和 j 分别为列数和行数。如果将偶数列和偶数行组成的图形看作一个矩形。则 i 为奇数时, 则数组 $(i, j, 0)$ 对应的Si原子处于图中矩形的中心位置; i 为偶数时, 则数组 $(i, j, 0)$ 对应的Si原子处于图中矩形的顶点位置。

(2)垂直于 $[111]$ 方向第 k 层原子面上Si或C原子坐标

针对 β -SiC本身的晶体结构, 在垂直于 $[111]$ 方向上, 每六层为一个周期。其偶数层为Si原子层, 奇数层为C原子层。根据(1)中所推导出的第0层的原子坐标, 来推导其上面五层的原子坐标, 如下所示:

第1层原子面上的C原子坐标等于第0层Si原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。第2层原子面上的Si原子坐标等于第1层C原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4})$ 。第3层原子面上的C原子坐标等于第2层Si原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。第4层原子面上的Si原子坐标等于第3层C原子坐标加上 $(-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。第5层原子面上的C原子坐标等于第4层的Si原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。第6层原子面上的Si原子坐标等于第5层C原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。

将上述推导过程转换到周期层数, 可以表示为:

假设 $6m$ 层为Si原子层, 即相当于第0层。

$6m+1$ 层的C原子坐标为 $6m$ 层的Si原子坐标加上 $\frac{a}{4} \times (1,1,1)$ ； $6m+2$ 层的Si原子坐标为 $6m+1$ 层的C原子坐标加上 $\frac{a}{4} \times (1,1,-1)$ ； $6m+3$ 层的C原子坐标为 $6m+2$ 层的Si原子坐标加上 $\frac{a}{4} \times (1,1,1)$ ； $6m+4$ 层的Si原子坐标为 $6m+3$ 层的C原子坐标加上 $\frac{a}{4} \times (-1,1,1)$ ； $6m+5$ 层的C原子坐标为 $6m+4$ 层的Si原子坐标加上 $\frac{a}{4} \times (1,1,1)$ ； $6m+6$ 层的Si原子坐标为 $6m+5$ 层的C原子坐标加上 $\frac{a}{4} \times (1,-1,1)$ ；

其具体的公式如下，当 $k = 6m$ 时，第 k 层原子面上Si原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma \end{cases} \quad (3-9)$$

当 $k = 6m+1$ 时，第 k 层原子面上C原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma + \frac{a}{4} \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma + \frac{a}{4} \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma + \frac{a}{4} \end{cases} \quad (3-10)$$

当 $k = 6m+2$ 时，第 k 层原子面上Si原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma + \frac{a}{2} \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma + \frac{a}{2} \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma \end{cases} \quad (3-11)$$

当 $k = 6m+3$ 时，第 k 层原子面上C原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma + \frac{3a}{4} \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma + \frac{3a}{4} \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma + \frac{a}{4} \end{cases} \quad (3-12)$$

当 $k = 6m + 4$ 时，第 k 层原子面上 Si 原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma + \frac{a}{2} \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma + a \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma + \frac{a}{2} \end{cases} \quad (3-13)$$

当 $k = 6m + 5$ 时，第 k 层原子面上 C 原子坐标可以表示为：

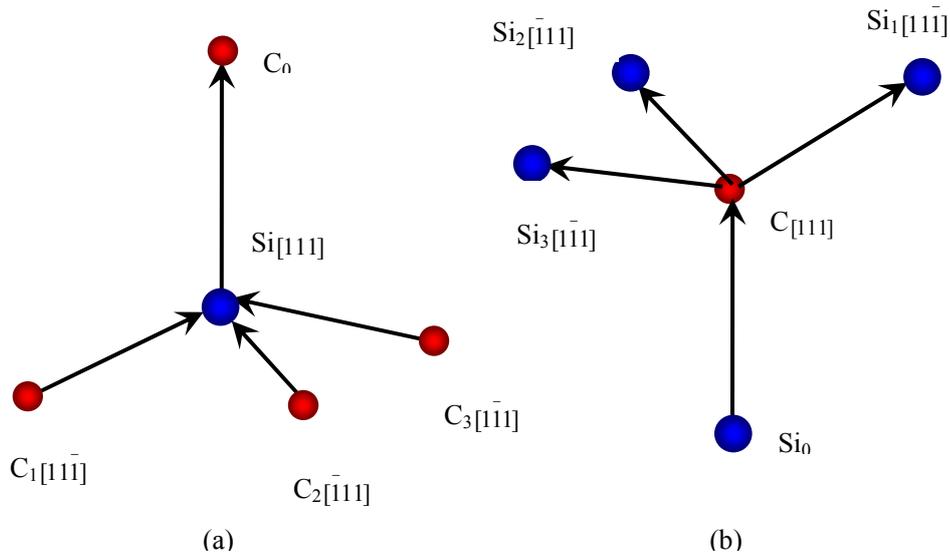
$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma + \frac{3a}{4} \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma + \frac{5a}{4} \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma + \frac{3a}{4} \end{cases} \quad (3-14)$$

当 $k = 6m + 6$ 时，第 k 层原子面上 Si 原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = \frac{i - [2j + (1 - (-1)^i / 2)]}{4} a + ma + a \\ y' = \frac{i + [2j + (1 - (-1)^i) / 2]}{4} a + ma + a \\ z' = -\frac{i}{2} a + ma + a \end{cases} \quad (3-15)$$

3.3.2 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵中 Si 和 C 原子的近邻

CVD法SiC膜的生长方向为 z' 轴方向，在与此生长方向垂直的基底上，Si和C原子的近邻可以通过下面的方法得到。不考虑边界条件，认为其无边界，那么对于任何一个SiC点阵中Si或C原子 M ，其坐标为 (x'_M, y'_M, z'_M) ，其第一邻域是与其成键的4个最近邻原子的位置。


 图 3-4 $\langle 111 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵中 Si 和 C 原子的第一邻域

(a) Si 原子邻域; (b) C 原子邻域

 Fig. 3-4 The first neighborhood of Si and C atoms in $\langle 111 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

(a) the neighborhood of Si atom; (b) the neighborhood of C atom

3.3.2.1 第一近邻坐标之间的对应关系

关于第一近邻, 偶数层的 Si 原子与奇数层的 C 原子的近邻是不同的, 如图 3-4 所示。对于偶数层 Si 原子的情况, 其坐标为 $(x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si})$, 第一近邻的关系如图 3-4(a) 所示。此 Si 原子的 4 个最近邻位置分别记为 C_0, C_1, C_2, C_3 , 其坐标为:

$$\begin{cases} (x'_{C_0}, y'_{C_0}, z'_{C_0}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\ (x'_{C_1}, y'_{C_1}, z'_{C_1}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\ (x'_{C_2}, y'_{C_2}, z'_{C_2}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{C_3}, y'_{C_3}, z'_{C_3}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \end{cases} \quad (3-16)$$

对于奇数层 C 原子的情况, 其坐标为 (x'_C, y'_C, z'_C) , 第一近邻如图 3-4(b) 所示。

此 C 原子的 4 个最近邻位置分别记为 Si_0, Si_1, Si_2, Si_3 , 其坐标为:

$$\begin{cases} (x'_{Si_0}, y'_{Si_0}, z'_{Si_0}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}) \\ (x'_{Si_1}, y'_{Si_1}, z'_{Si_1}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - (-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4}) \\ (x'_{Si_2}, y'_{Si_2}, z'_{Si_2}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - (\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}) \\ (x'_{Si_3}, y'_{Si_3}, z'_{Si_3}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - (-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4}) \end{cases} \quad (3-17)$$

假设用 M 代替Si或C原子， M_0, M_1, M_2, M_3 分别表示 M 周围的四个最近邻位置。综合偶数层和奇数层的近邻公式(3-16)和(3-17)这两种情况，对于 β -SiC点阵中的任意一个原子，有以下公式成立，其中 k_M 表示 M 原子所在的层次。

$$\begin{cases} (x'_{M_0}, y'_{M_0}, z'_{M_0}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}) \\ (x'_{M_1}, y'_{M_1}, z'_{M_1}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} (-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4}) \\ (x'_{M_2}, y'_{M_2}, z'_{M_2}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} (\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}) \\ (x'_{M_3}, y'_{M_3}, z'_{M_3}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} (-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4}) \end{cases} \quad (3-18)$$

3.3.2.2 第一近邻坐标的索引对应关系

为了方便编程，仅知道 β -SiC点阵中Si和C原子的近邻坐标还是不够的，还需要把这些近邻坐标对应的新取向中的地址索引找出来，例如对于坐标为 (x'_M, y'_M, z'_M) 的Si或C原子 M ，其对应的地址索引为 (i_M, j_M, k_M) 。Si或C原子 M 与最近邻位置的地址索引之间的对应关系如下所示：

(1) M 点处于第 $6m$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

(a) M 点处于奇数列 ($i_M = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, \bar{1}, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-19)$$

(b) M 点处于偶数列 ($i_M = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, \bar{1}, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-20)$$

(2) M 点处于第 $6m+1$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

(a) M 点处于奇数列 ($i_M = 2n+1, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 1, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 0, 1) \end{cases} \quad (3-21)$$

(b) M 点处于偶数列 ($i_M = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 0, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, \bar{1}, 1) \end{cases} \quad (3-22)$$

(3) M 点处于第 $6m+2$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

(a) M 点处于奇数列 ($i_M = 2n+1, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 1, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-23)$$

(b) M 点处于偶数列 ($i_M = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, \bar{1}, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 0, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-24)$$

(4) M 点处于第 $6m+3$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

(a) M 点处于奇数列($i_M = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 0, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, \bar{1}, 1) \end{cases} \quad (3-25)$$

(b) M 点处于偶数列($i_M = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, \bar{1}, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, \bar{1}, 1) \end{cases} \quad (3-26)$$

(5) M 点处于第 $6m + 4$ 层($m = 0, 1, 2, \dots$)

(a) M 点处于奇数列($i_M = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 1, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 1, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-27)$$

(b) M 点处于偶数列($i_M = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 1, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-28)$$

(6) M 点处于第 $6m + 5$ 层($m = 0, 1, 2, \dots$)

(a) M 点处于奇数列($i_M = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 1, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 1, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \end{cases} \quad (3-29)$$

(b) M 点处于偶数列($i_M = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 0, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 1, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \end{cases} \quad (3-30)$$

3.3.3 边界条件的处理

在实际的SiC膜制备过程中，SiC可无限生长。但在计算机模拟过程中，却不能进行无限生长的计算，只能是将这种无限的影响采用边界条件来实现^[55]。所以为了避免薄膜的边界效应，在模拟过程中，在垂直于[111]生长方向的平面，即<111>面上采用周期性边界条件。其基本思想是：把最上行和最下行看成邻居，把最左列和最右列看成邻居，并且行需要取为偶数。下面通过一个6×6方格的例子表示出来，如图3-5所示。

	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)	(1,6)	
(1,6)	(6,1)	(6,2)	(6,3)	(6,4)	(6,5)	(6,6)	(6,1)
(5,6)	(5,1)	(5,2)	(5,3)	(5,4)	(5,5)	(5,6)	(5,1)
(4,6)	(4,1)	(4,2)	(4,3)	(4,4)	(4,5)	(4,6)	(4,1)
(3,6)	(3,1)	(3,2)	(3,3)	(3,4)	(3,5)	(3,6)	(3,1)
(2,6)	(2,1)	(2,2)	(2,3)	(2,4)	(2,5)	(2,6)	(2,1)
(1,6)	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)	(1,6)	(1,1)
	(6,1)	(6,2)	(6,3)	(6,4)	(6,5)	(6,6)	

图 3-5 周期性边界条件
Fig.3-5 Periodic boundary condition

图3-5中间的数字表示方格子的坐标，前一个表示横坐标，后一个表示纵坐标，通过Matlab7.0编制此周期性边界条件的程序为：

```

RowNumber=6
ColumnNumber=6
for k=1:RowNumber
    i=k+1
end
if i==RowNumber+1
    i=1
end
for l=1:ColumnNumber
    j=l+1
end
if j==ColumnNumber+1
    j=1
end

```

其中，RowNumber为方格子的行数(必须为偶数)，ColumnNumber为方格子的列数，这两个参数可以根据具体模拟尺寸进行设置。

3.4 <110>取向 β -SiC 三维原子空间阵列的数学模型

3.4.1 <110>取向 β -SiC 空间点阵的原子坐标

为了分析和计算方便，将点阵取向重新定义为 $\bar{x}' = [\bar{1}10]$ ， $\bar{y}' = [001]$ ， $\bar{z}' = [110]$ ，原点仍为o。此新坐标中，Si和C原子的三维空间排列如图3-6(a)所示。

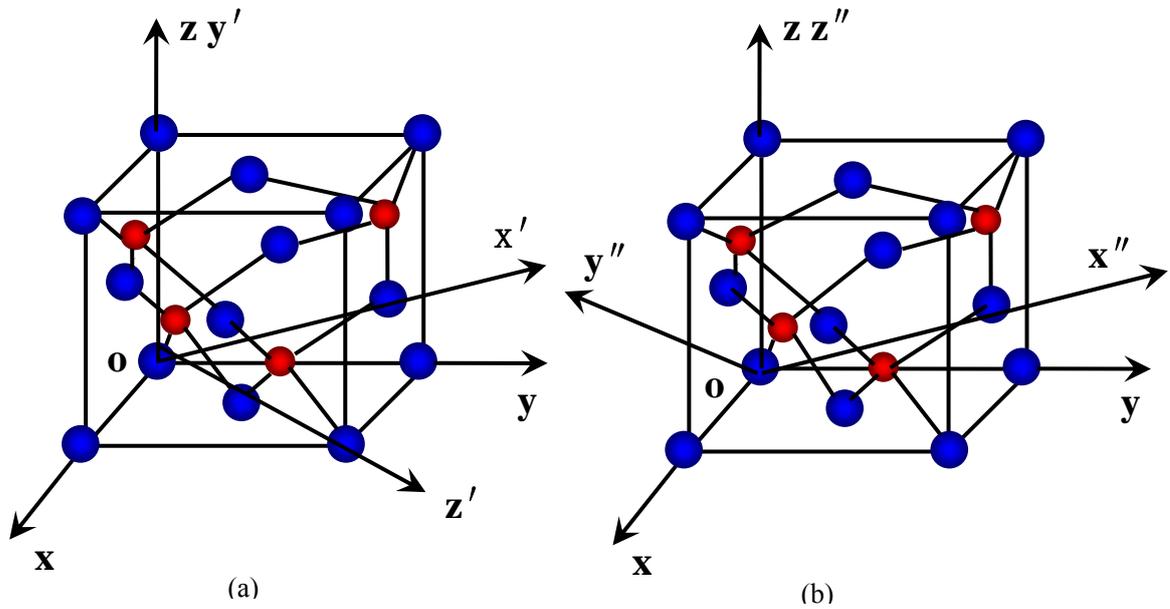


图 3-6 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 三维空间的坐标系转换示意图

(a) 新坐标系; (b) 过渡坐标系

Fig. 3-2 A schematic diagram of transition axes of $\langle 110 \rangle$ -oriented β -SiC in three-dimension

(a) New axes; (b) Transition axes

3.4.1.1 坐标变换关系

新坐标的原点与原坐标系保持一致, 即为 o , 以 \bar{z} 为轴, 逆时针旋转 α (135°), 得到一个过渡坐标系 $\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$, 如图3-6(b)所示; 再以 \bar{x}'' 为轴, 逆时针旋转 β (90°), 得到新坐标系 $\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$, 如图3-6(a)所示。根据空间坐标转换定律, 新旧坐标系之间的坐标对应关系如下:

(1) 以 \bar{z} 为轴, 逆时针旋转 α (135°), 得到一个过渡坐标系 $\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$ (表3-3)

表 3-3 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 空间点阵的新坐标系的过渡坐标系($\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$)

Table 3-3 Transition axes ($\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$) of new axes of $\langle 110 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

Transition axes \ Old axes	Old axes		
	x	y	z
x''	α	45°	90°
y''	α	α	90°
z''	90°	90°	0°

$$\begin{aligned}
(x'', y'', z'') &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & \cos \alpha & \cos 90^\circ \\ \cos 45^\circ & \cos \alpha & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{bmatrix} \\
&= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & \cos \alpha & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{3-31}$$

(2)以 \bar{x}'' 为轴，逆时针旋转 β (90°)，得到新坐标系 $\bar{x}'y'z'$ (表3-4)

表 3-4 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 空间点阵的新坐标系 ($\bar{x}'y'z'$)
Table 3-4 New axis ($\bar{x}'y'z'$) of $\langle 110 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

New axes	Transition axes	x''	y''	z''
	Angle ($^\circ$)			
x'	0°	β	β	β
y'	β	β	β	0°
z'	90°	β	180°	β

$$\begin{aligned}
(x', y', z') &= (x'', y'', z'') \begin{bmatrix} \cos 0^\circ & \cos \beta & \cos 90^\circ \\ \cos \beta & \cos \beta & \cos 180^\circ \\ \cos \beta & \cos 0^\circ & \cos \beta \end{bmatrix} \\
&= (x'', y'', z'') \begin{bmatrix} 1 & \cos \beta & 0 \\ \cos \beta & \cos \beta & -1 \\ \cos \beta & 1 & \cos \beta \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{3-32}$$

所以最终的转换关系如下：

$$(x', y', z') = (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha + \cos \alpha \cos \beta & 2 \cos \alpha \cos \beta & -\cos \alpha \\ \frac{\sqrt{2}}{2} + \cos \alpha \cos \beta & \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \beta + \cos \alpha \cos \beta & -\cos \alpha \\ \cos \beta & 1 & \cos \beta \end{bmatrix} \tag{3-33}$$

$$\begin{cases} x' = x(\cos \alpha + \cos \alpha \cos \beta) + y(\frac{\sqrt{2}}{2} + \cos \alpha \cos \beta) + z(\cos \beta) \\ y' = x(2 \cos \alpha \cos \beta) + y(\frac{\sqrt{2}}{2} \cos \beta + \cos \alpha \cos \beta) + z \\ z' = -x \cos \alpha - y \cos \alpha + z \cos \beta \end{cases} \tag{3-34}$$

由于 $\cos \alpha = -\cos 45^\circ = -\frac{\sqrt{2}}{2}$, $\cos \beta = 0$, 所以

$$\begin{cases} x' = \frac{\sqrt{2}}{2}(y-x) \\ y' = z \\ z' = \frac{\sqrt{2}}{2}(x+y) \end{cases} \quad (3-35)$$

根据上面所推导的坐标转换公式, 可以将原坐标系中任一点的坐标转换为新坐标系下的坐标, 从而确定新坐标系下的原子位置。

3.4.1.2 [110]方向各层原子的坐标

对于 β -SiC的偶数层, 偶数列为Si原子, 奇数列为C原子; 对于奇数层, 偶数列为C原子, 奇数列为Si原子。如图3-7所示。

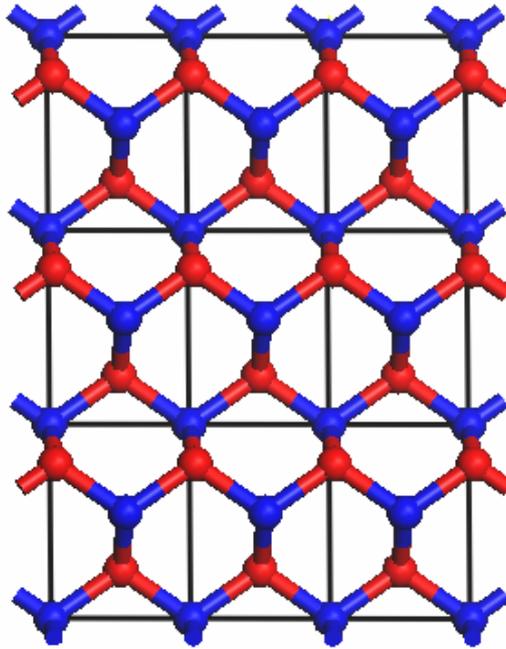
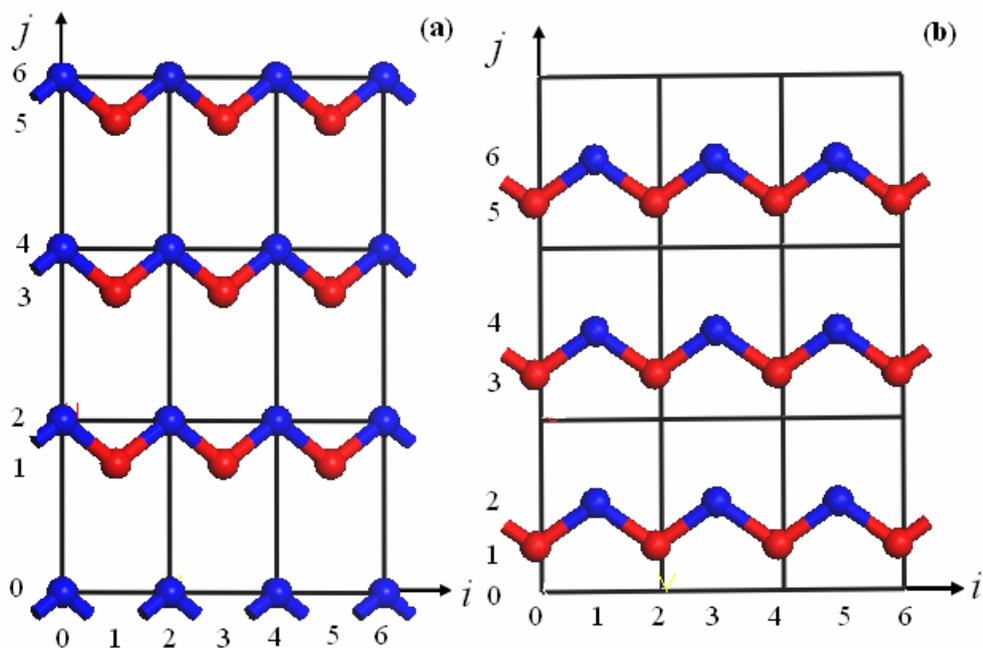


图 3-7 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵的原子排列示意图
Fig.3-7 A schematic diagram of $\langle 110 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

(1)[110]方向第0层原子面上的Si和C原子

若以 $x'oy'$ 平面作为第0层原子面, 以 $y'oz'$ 平面作为第0列, 以 $z'ox'$ 作为第0行, 则第0层原子面中Si和C原子排列如图3-8(a)所示。

图 3-8 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 中 Si 和 C 原子面的排列示意图

(a) 第 0 层; (b) 第 1 层

Fig.3-8 A schematic diagram of Si and C atoms of of $\langle 110 \rangle$ -orientated β -SiC

(a) No.0 layer; (b) No.1 layer

(a) $[\bar{1}10]$ 坐标轴上 ($j = 0, k = 0$)当 i 为非负偶数时: 为 Si 原子

$$\begin{cases} x' = -(ia)/4 \\ y' = (ia)/4 \\ z' = 0 \end{cases} \quad (3-36)$$

当 i 为非负奇数时: 为 C 原子

$$\begin{cases} x' = -(ia)/4 \\ y' = (ia)/4 \\ z' = -a/4 \end{cases} \quad (3-37)$$

总结出对于任意的非负 i 值

$$\begin{cases} x' = -(ia)/4 \\ y' = (ia)/4 \\ z' = [(-1)^i - 1]a/2 \end{cases} \quad (3-38)$$

(b) $[001]$ 坐标轴上 ($i = 0; k = 0$)

$$\begin{cases} x' = 0 \\ y' = 0 \\ z' = ja \end{cases} \quad (3-39)$$

总结(1)和(2)得到在 $\{110\}$ 面上($i \geq 0; j \geq 0; k = 0$)

$$\begin{cases} x' = -(ia)/4 \\ y' = (ia)/4 \\ z' = [(-1)^i + 8j - 1]a/8 \end{cases} \quad (3-40)$$

(2)[110]方向第1层原子面上Si和C原子坐标

当 $k = 1$ 时 $\langle 110 \rangle$ 原子面中C原子排列如图3-8(b)所示。各点坐标与索引的关系如下:

(a) $[\bar{1}10]$ 坐标轴上($j = 0; k = 1$)

当 i 为非负偶数时, 为C原子($i = 2m, m \geq 0$)

$$\begin{cases} x' = [(1-i)a]/4 \\ y' = [(1+i)a]/4 \\ z' = a/4 \end{cases} \quad (3-41)$$

当 i 为非负奇数时, 为Si原子($i = 2m + 1, m \geq 0$)

$$\begin{cases} x' = [(1-i)a]/4 \\ y' = [(1+i)a]/4 \\ z' = a/2 \end{cases} \quad (3-42)$$

总结出对于任意非负 i 值($i \geq 0$)

$$\begin{cases} x' = [(1-i)a]/4 \\ y' = [(1+i)a]/4 \\ z' = [(3 - (-1)^i)a]/8 \end{cases} \quad (3-43)$$

(b)[001]坐标轴上($i = 0, k = 1$)

$$\begin{cases} x' = 0 \\ y' = 0 \\ z' = ja \end{cases} \quad (3-44)$$

总结(1)和(2)得到在 $\{110\}$ 面上($i \geq 0; j \geq 0; k = 1$)

$$\begin{cases} x' = [(1-i)a]/4 \\ y' = [(1+i)a]/4 \\ z' = [(3 - (-1)^i + 8j)a]/8 \end{cases} \quad (3-45)$$

(3)垂直于[110]方向第 k 层上的Si和C原子坐标

(a)若 $k = 2m$ 层时

$$\begin{cases} x' = -((k-i)a)/4 \\ y' = ((k+i)a)/4 \\ z' = [(-1)^i + 8j - 1]a/8 \end{cases} \quad (3-46)$$

(b)若 $k = 2m + 1$ 层时

$$\begin{cases} x' = [(k-i)a]/4 \\ y' = [(k+i)a]/4 \\ z' = [3 - (-1)^i + 8j]a/8 \end{cases} \quad (3-47)$$

3.4.2 <110>取向 β -SiC 点阵中 Si 和 C 原子的近邻

假设不考虑边界条件,认为其无边界。对于任何一个 β -SiC点阵中Si或C原子 M , 其坐标为 (x'_M, y'_M, z'_M) , 其第一邻域是与其成键的4个最近邻原子的位置, 下面给出<110>取向 β -SiC点阵中第一近邻原子的坐标对应关系。

在新取向中, β -SiC偶数层中Si和C原子的近邻与奇数层中Si和C原子的近邻不同, 而且每一层中奇数列(i 为奇数)与偶数列(i 为偶数)的Si或C原子近邻也不同。下面分别进行描述, 如图3-9和3-10所示。

3.4.2.1 第一近邻坐标之间的对应关系

(1)对于偶数层 $k_M = 2m$ 原子的情况

对于 β -SiC点阵的偶数层, 偶数列为Si原子, 奇数列为C原子。对于坐标为 $(x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si})$ 的Si原子的情况, 四个最近邻位置分别记为 C_0, C_1, C_2, C_3 , 第一近邻如图3-9(a)所示。对于坐标为 (x'_C, y'_C, z'_C) 的C原子的情况, 四个最近邻位置分别记为 Si_0, Si_1, Si_2, Si_3 , 第一邻域如图3-9(b)所示。其坐标如下:

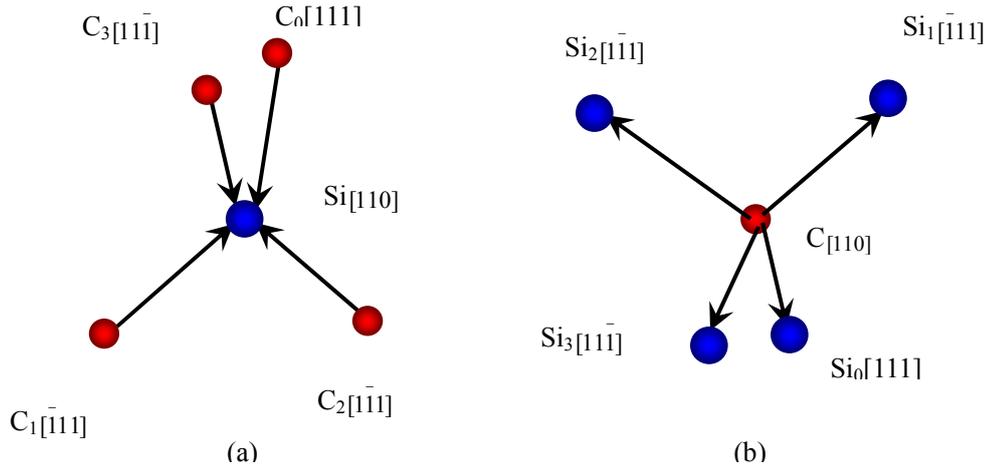


图 3-9 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵中偶数层 Si 和 C 原子的第一近邻
 (a)偶数列 Si 原子的邻域; (b)奇数列 C 原子的近邻

Fig.3-9 The first neighborhood of Si and C atoms in $\langle 110 \rangle$ -orientated β -SiC lattice on even layer
 (a) the neighborhood of Si atom on even column; (b) the neighborhood of C atom on odd column

(a) M 点在偶数列, 即 $i_M = 2m$:

$$\begin{cases} (x', y', z')_{M_0} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, 1, 1] \\ (x', y', z')_{M_1} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, \bar{1}, \bar{1}] \\ (x', y', z')_{M_2} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, 1, \bar{1}] \\ (x', y', z')_{M_3} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, \bar{1}, 1] \end{cases} \quad (3-48)$$

(b) M 点在奇数列, 即 $i_M = 2m + 1$:

$$\begin{cases} (x', y', z')_{M_0} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}] \\ (x', y', z')_{M_1} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, 1, 1] \\ (x', y', z')_{M_2} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, \bar{1}, 1] \\ (x', y', z')_{M_3} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, 1, \bar{1}] \end{cases} \quad (3-49)$$

(2)对于奇数层 $k_M = 2m + 1$ 原子的情况

对于 β -SiC点阵的奇数层, 偶数列为C原子, 奇数列为Si原子。对于坐标为 $(x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si})$ 的Si原子的情况, 四个最近邻位置分别记为 $C_0, C_1, C_2, C_3,$, 第一近邻

如图3-10(a)所示。对于坐标为 (x'_c, y'_c, z'_c) 的C原子的情况，四个最近邻位置分别记为 Si_0, Si_1, Si_2, Si_3 ，第一近邻如图3-10(b)所示。其坐标如为：

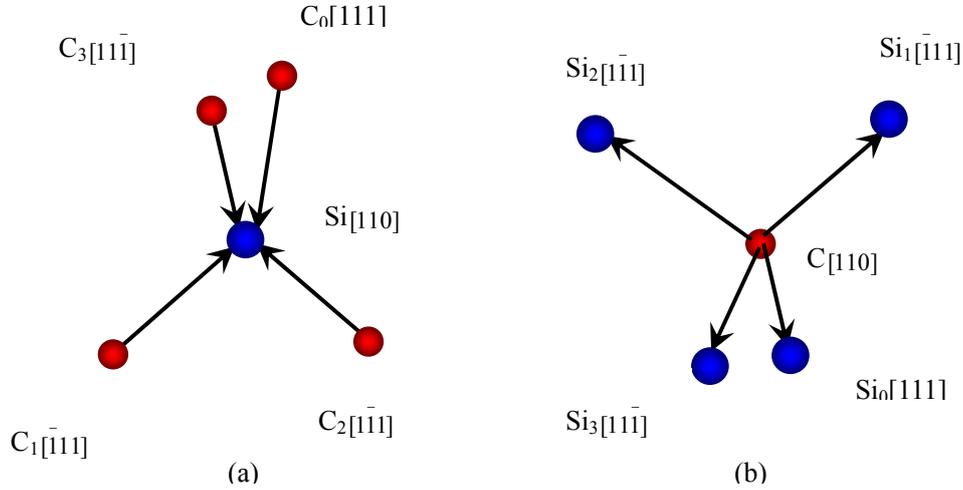


图 3-10 $\langle 110 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵中奇数层 Si 和 C 原子的第一近邻

(a) 奇数列 Si 原子的近邻；(b) 偶数列 C 原子处于的近邻

Fig.3-10 The first neighborhood of Si and C atoms in $\langle 110 \rangle$ -orientated β -SiC lattice on odd layer
(a) the neighborhood of Si atom on odd column; (b) the neighborhood of C atom on even column

(a) M 点在偶数列，即 $i_M = 2m$ ；

$$\begin{cases} (x', y', z')_{M_0} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}] \\ (x', y', z')_{M_1} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, 1, 1] \\ (x', y', z')_{M_2} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, \bar{1}, 1] \\ (x', y', z')_{M_3} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, 1, \bar{1}] \end{cases} \quad (3-50)$$

(b) M 点在奇数列，即 $i_M = 2m + 1$ ；

$$\begin{cases} (x', y', z')_{M_0} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, 1, 1] \\ (x', y', z')_{M_1} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[1, \bar{1}, \bar{1}] \\ (x', y', z')_{M_2} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, 1, \bar{1}] \\ (x', y', z')_{M_3} = (x', y', z')_M + \frac{a}{4}[\bar{1}, \bar{1}, 1] \end{cases} \quad (3-51)$$

3.4.2.2 第一近邻坐标的索引对应关系

(1) 对于坐标为 (x'_M, y'_M, z'_M) 的偶数层原子，即 $k_M = 2m$ 情况：

(a) M 点在偶数列，即 $i_M = 2n$ ：

$$\begin{cases} (i, j, k)_{M_0} = (i, j, k)_M + (0, 0, 1) \\ (i, j, k)_{M_1} = (i, j, k)_M + (\bar{1}, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_2} = (i, j, k)_M + (1, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_3} = (i, j, k)_M + (0, 0, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-52)$$

(b) M 点在奇数列，即 $i_M = 2n + 1$ ：

$$\begin{cases} (i, j, k)_{M_0} = (i, j, k)_M + (0, \bar{1}, \bar{1}) \\ (i, j, k)_{M_1} = (i, j, k)_M + (1, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_2} = (i, j, k)_M + (\bar{1}, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_3} = (i, j, k)_M + (0, \bar{1}, 1) \end{cases} \quad (3-53)$$

(2) 对于坐标为 (x'_M, y'_M, z'_M) 的奇数层原子，即 $k_M = 2m + 1$ 情况：

(a) M 点在偶数列，即 $i_M = 2n$ ：

$$\begin{cases} (i, j, k)_{M_0} = (i, j, k)_M + (0, 0, \bar{1}) \\ (i, j, k)_{M_1} = (i, j, k)_M + (1, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_2} = (i, j, k)_M + (\bar{1}, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_3} = (i, j, k)_M + (0, 0, 1) \end{cases} \quad (3-54)$$

(b) M 点在奇数列，即 $i_M = 2n + 1$ ：

$$\begin{cases} (i, j, k)_{M_0} = (i, j, k)_M + (0, 1, 1) \\ (i, j, k)_{M_1} = (i, j, k)_M + (\bar{1}, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_2} = (i, j, k)_M + (1, 0, 0) \\ (i, j, k)_{M_3} = (i, j, k)_M + (0, 1, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-55)$$

3.5 <100>取向 β -SiC 三维原子空间阵列的数学模型

3.5.1 <100>取向 β -SiC 空间点阵的原子坐标

为了分析和计算方便，将点阵取向重新定义为 $\bar{x}'=[011]$ ， $\bar{y}'=[0\bar{1}1]$ ， $\bar{z}'=[100]$ ，原点仍为 o ，此新坐标中，Si和C原子的三维空间排列如图3-11(a)所示。

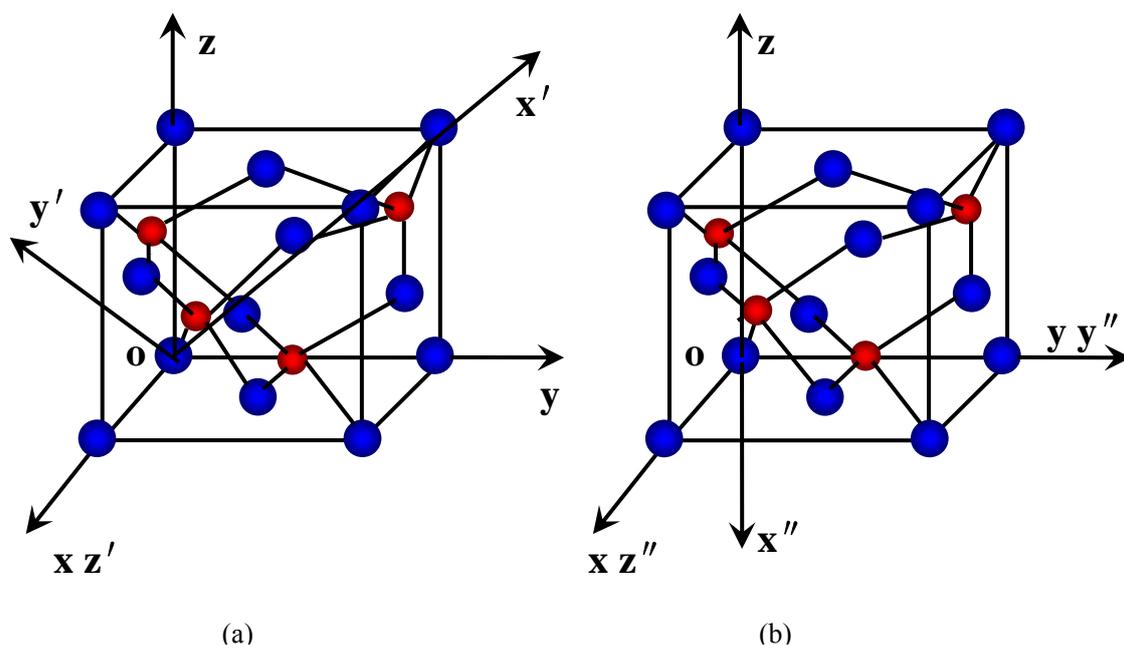


图 3-11 <100>取向 β -SiC 三维空间的坐标系转换示意图

(a) 新坐标系; (b) 过渡坐标系

Fig. 3-2 A schematic diagram of transition axes of <100>-oriented β -SiC in three-dimension

(a) New axes; (b) Transition axes

3.5.1.1 坐标变换关系

新坐标的原点与原坐标系保持一致，即为 o ，以 \bar{y} 为轴，逆时针旋转 α (90°)，得到一个过渡坐标系 $\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$ ，如图3-11(b)所示；再以 \bar{z}'' 为轴，逆时针旋转 β ($90^\circ + 45^\circ$)，得到新坐标系 $\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$ ，如图3-11(a)所示。根据空间坐标转换定律，新旧坐标系之间的坐标对应关系如下：

(1) 以 \bar{y} 为轴，逆时针旋转 α (90°)，得到一个过渡坐标系 $\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$ (表3-5)

表 3-5 $\langle 100 \rangle$ 取向 β -SiC 空间点阵新坐标系的过渡坐标系($\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$)
 Table 3-5 Transition axes of new axes ($\bar{x}''\bar{y}''\bar{z}''$) of $\langle 100 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

Transition axes \ Angle(°)	Old axes		
	x	y	z
x''	α	α	2α
y''	α	0°	α
z''	0°	α	α

$$\begin{aligned}
 (x'', y'', z'') &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & \cos \alpha & \cos 0^\circ \\ \cos \alpha & \cos 0^\circ & \cos \alpha \\ \cos(2\alpha) & \cos \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \\
 &= (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha & \cos \alpha & 1 \\ \cos \alpha & 1 & \cos \alpha \\ \cos(2\alpha) & \cos \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{3-56}$$

(2)以 \bar{z}'' 为轴, 逆时针旋转 β (135°), 得到新坐标系 $\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$ (表3-6)

表 3-6 $\langle 100 \rangle$ 取向 β -SiC 空间点阵新坐标系($\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$)
 Table 3-6 New axes ($\bar{x}'\bar{y}'\bar{z}'$) of $\langle 100 \rangle$ -orientated β -SiC lattice

New axes \ Angle(°)	Transition axes		
	x''	y''	z''
x'	β	45°	90°
y'	β	β	90°
z'	90°	90°	0°

$$\begin{aligned}
 (x', y', z') &= (x'', y'', z'') \begin{bmatrix} \cos \beta & \cos \beta & \cos 90^\circ \\ \cos 45^\circ & \cos \beta & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{bmatrix} \\
 &= (x'', y'', z'') \begin{bmatrix} \cos \beta & \cos \beta & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{3-57}$$

所以最终的转换关系如下:

$$(x', y', z') = (x, y, z) \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \alpha & 2 \cos \alpha \cos \beta & 1 \\ \cos \alpha \cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2} & \cos \alpha \cos \beta + \cos \beta & \cos \alpha \\ -\cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \alpha & \cos \alpha \cos \beta - \cos \beta & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (3-58)$$

$$\begin{cases} x' = x(\cos \alpha \cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \alpha) + y(\cos \alpha \cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2}) + z(\frac{\sqrt{2}}{2} \cos \alpha - \cos \beta) \\ y' = x(2 \cos \alpha \cos \beta) + y(\cos \alpha \cos \beta + \cos \beta) + z(\cos \alpha \cos \beta - \cos \beta) \\ z' = x + y \cos \alpha + z \cos \alpha \end{cases} \quad (3-59)$$

由于 $\cos \alpha = 0$, $\cos \beta = -\cos 45^\circ = -\frac{\sqrt{2}}{2}$, 所以

$$\begin{cases} x' = \frac{\sqrt{2}}{2}(y + z) \\ y' = \frac{\sqrt{2}}{2}(z - y) \\ z' = x \end{cases} \quad (3-60)$$

根据以上所推导的坐标转换公式, 可以将原坐标系中任一点的坐标转换为新坐标系下的坐标, 从而确定新坐标系下的原子位置。

3.5.1.2 [100]方向各层原子的坐标

(1)[100]方向第0层原子面上的Si原子

假设第一层是Si原子, 现在把 $x'oy'$ 平面作为第0层原子面, 把 $y'oz'$ 平面作为第0列, 把 $z'ox'$ 作为第0行, 则第0层原子面中 β -SiC原子排列如图3-12所示。

则图3-12中各Si原子的原坐标为:

$$\begin{cases} x' = 0 \\ y' = (i - j)a/2 \\ z' = (i + j)a/2 \end{cases} \quad (3-61)$$

其中, i, j 分别为列数合和行数。

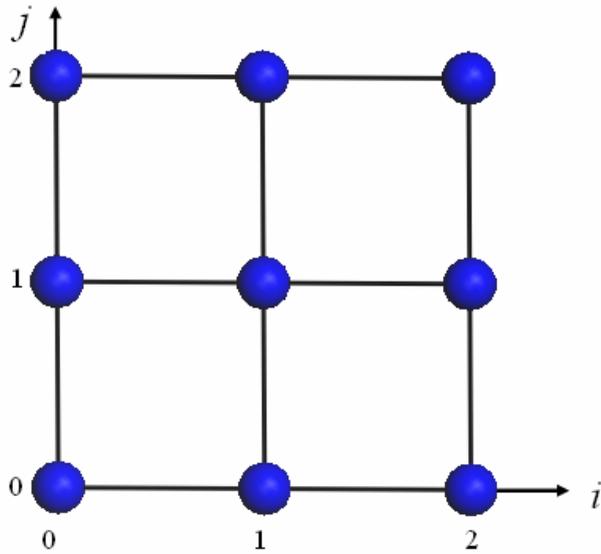


图 3-12 $\langle 100 \rangle$ 取向 β -SiC 中第 0 层 Si 原子面排列示意图
Fig.3-12 A schematic diagram of No.0 layer of $\langle 100 \rangle$ -orientated β -SiC

(2)[100]方向第k层原子面上Si和C原子坐标

仍然假设偶数层为Si原子层，奇数层为C原子层。在垂直于[100]方向上，每四层一个周期，如图3-13所示。

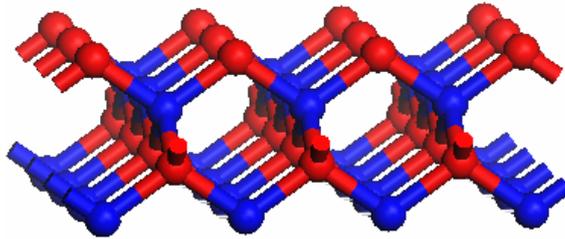


图 3-13 $\langle 100 \rangle$ 取向 β -SiC 点阵的一个周期示意图
Fig.3-13 One periodic schematic diagram of $\langle 100 \rangle$ -oriented β -SiC lattice

根据第0层的原子坐标，就可以推导出其上三层原子坐标，如下所示：

第1层原子面上的C原子坐标为第0层Si原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。第2层原子面上的Si原子坐标等于第1层C原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ 。第3层原子面上的C原子坐标等于第2层Si原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4})$ 。第4层原子面上的Si原子坐标等于第3层C原子坐标加上 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4})$ 。由于在[100]方向上，每4层为一个周期，则当 $k = 4m$ 时，第 k 层原子面上Si原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = ma \\ y' = (i-j)a/2 \\ z' = (i+j)a/2 \end{cases} \quad (3-62)$$

则当 $k = 4m + 1$ 时，第 k 层原子面上C原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = ma + a/4 \\ y' = (i-j)a/2 + a/4 \\ z' = (i+j)a/2 + a/4 \end{cases} \quad (3-63)$$

则当 $k = 4m + 2$ 时，第 k 层原子面上Si原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = ma + a/2 \\ y' = (i-j)a/2 \\ z' = (i+j)a/2 + a/2 \end{cases} \quad (3-64)$$

则当 $k = 4m + 3$ 时，第 k 层原子面上C原子坐标可以表示为：

$$\begin{cases} x' = ma + 3a/4 \\ y' = (i-j)a/2 - a/4 \\ z' = (i+j)a/2 + a/4 \end{cases} \quad (3-65)$$

则对于任意的 $k \geq 0$ 原子面上Si或C原子坐标为：

$$\begin{cases} x' = \frac{k}{4}a \\ y' = \frac{1}{2}(i-j)a + \frac{a}{4}\sin\frac{k}{2}\pi \\ z' = \frac{1}{2}(i+j)a + \frac{a}{4}(1 - \cos\frac{k}{2}\pi) \end{cases} \quad (3-66)$$

3.5.2 <100>取向 β -SiC 点阵中 Si 和 C 原子的近邻

假设不考虑边界条件，认为其无边界。对于任何一个 β -SiC 点阵中坐标为 (x'_M, y'_M, z'_M) 的Si或C原子 M ，其第一近邻是与其成键的4个最近邻原子位置。

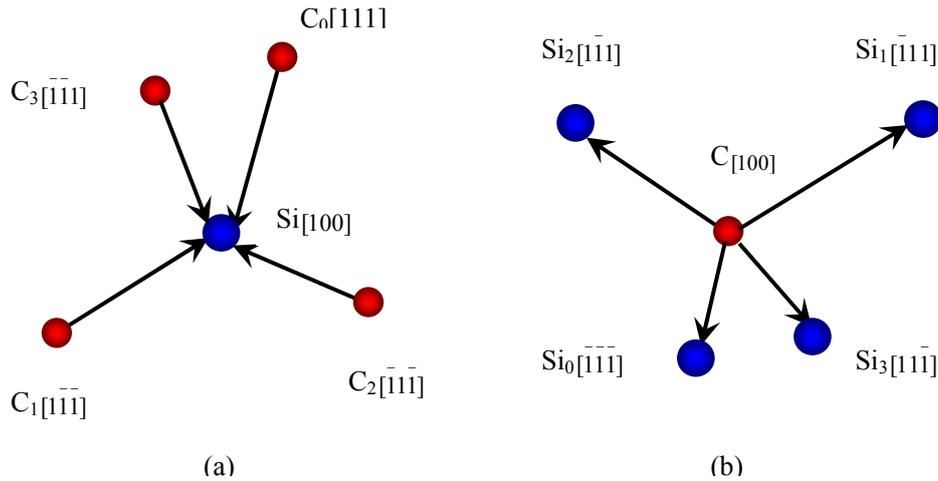


图 3-14 $\langle 100 \rangle$ 取向 β -SiC 中 Si 和 C 原子的第一近邻
(a) Si 原子的近邻; (b) C 原子的近邻

Fig. 3-14 The first neighborhood of Si and C atoms in $\{100\}$ -orientated β -SiC lattice
(a) the neighborhood of Si atom; (b) the neighborhood of C atom

3.5.2.1 第一近邻坐标之间的对应关系

关于第一近邻，偶数层 Si 原子与奇数层 C 原子的近邻是不同的，如图 3-14 所示。对于偶数层 Si 原子的情况，其坐标为 $(x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si})$ ，第一近邻的关系如图 3-14(a) 所示。此 Si 原子的四个最近邻位置分别记为 C_0, C_1, C_2, C_3 ，其坐标为：

$$\begin{cases} (x'_{C_0}, y'_{C_0}, z'_{C_0}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\ (x'_{C_1}, y'_{C_1}, z'_{C_1}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{C_2}, y'_{C_2}, z'_{C_2}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{C_3}, y'_{C_3}, z'_{C_3}) = (x'_{Si}, y'_{Si}, z'_{Si}) + \left(-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \end{cases} \quad (3-67)$$

对于奇数层 C 原子的情况，其坐标为 (x'_C, y'_C, z'_C) ，第一近邻如图 3-14(b) 所示。

此 C 原子的四个最近邻位置分别记为 Si_0, Si_1, Si_2, Si_3 ，其坐标为：

$$\begin{cases} (x'_{Si_0}, y'_{Si_0}, z'_{Si_0}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\ (x'_{Si_1}, y'_{Si_1}, z'_{Si_1}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - \left(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{Si_2}, y'_{Si_2}, z'_{Si_2}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - \left(-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{Si_3}, y'_{Si_3}, z'_{Si_3}) = (x'_C, y'_C, z'_C) - \left(-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \end{cases} \quad (3-68)$$

假设用 M 代替Si或C原子， M_0, M_1, M_2, M_3 分别表示 M 周围的四个最近邻位置。综合偶数层和奇数层的近邻关系公式(3-67)和(3-68)两种情况，对于 β -SiC点阵中的任意一个原子，有以下公式成立，其中 k_M 表示 M 原子所在的层次。

$$\begin{cases} (x'_{M_0}, y'_{M_0}, z'_{M_0}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\ (x'_{M_1}, y'_{M_1}, z'_{M_1}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} \left(\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{M_2}, y'_{M_2}, z'_{M_2}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} \left(-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4}\right) \\ (x'_{M_3}, y'_{M_3}, z'_{M_3}) = (x'_M, y'_M, z'_M) + (-1)^{k_M} \left(-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \end{cases} \quad (3-69)$$

3.5.2.2 第一近邻坐标的索引对应关系

下面给出Si或C原子 M 的地址索引 (i_M, j_M, k_M) 与最近邻位置的地址索引之间的对应关系。

(1) M 点在第 $4m$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 0, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, \bar{1}, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-70)$$

(2) M 点在第 $4m + 1$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, \bar{1}, 1) \end{cases} \quad (3-71)$$

(3) M 点在第 $4m + 2$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (1, 0, 1) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 1, \bar{1}) \end{cases} \quad (3-72)$$

(4) M 点在第 $4m + 3$ 层 ($m = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{cases} (i_{M_0}, j_{M_0}, k_{M_0}) = (i_M, j_M, k_M) + (\bar{1}, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_1}, j_{M_1}, k_{M_1}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, \bar{1}) \\ (i_{M_2}, j_{M_2}, k_{M_2}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 1, 1) \\ (i_{M_3}, j_{M_3}, k_{M_3}) = (i_M, j_M, k_M) + (0, 0, 1) \end{cases} \quad (3-73)$$

3.6 β -SiC 三维原子空间排列图

根据上面推导出的 β -SiC原子空间点阵的坐标及地址关系,采用Matlab7.0^[102]编程工具编制了相应的程序,模拟出 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向的三维原子空间排列图,即晶格点阵图,如图3-15、3-16和3-17所示。

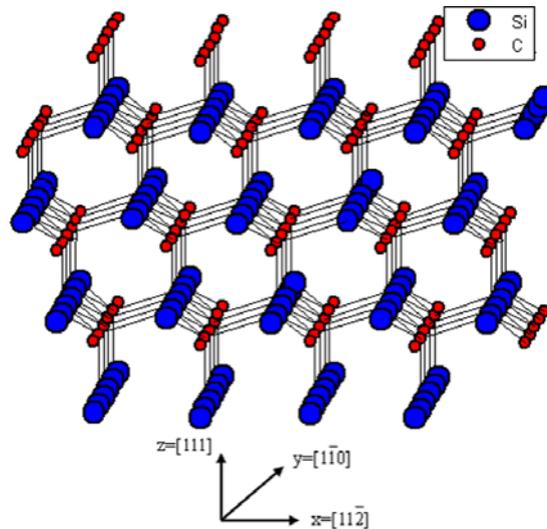


图 3-15 β -SiC $\langle 111 \rangle$ 取向的点阵结构图
Fig.3-15 Lattice structure of $\langle 111 \rangle$ -oriented β -SiC

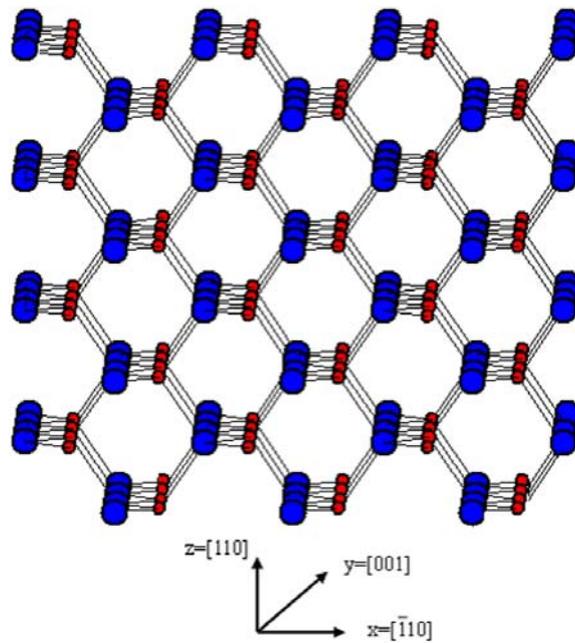


图 3-16 β -SiC $\langle 110 \rangle$ 取向的点阵结构图
Fig.3-16 Lattice structure of $\langle 110 \rangle$ -oriented β -SiC

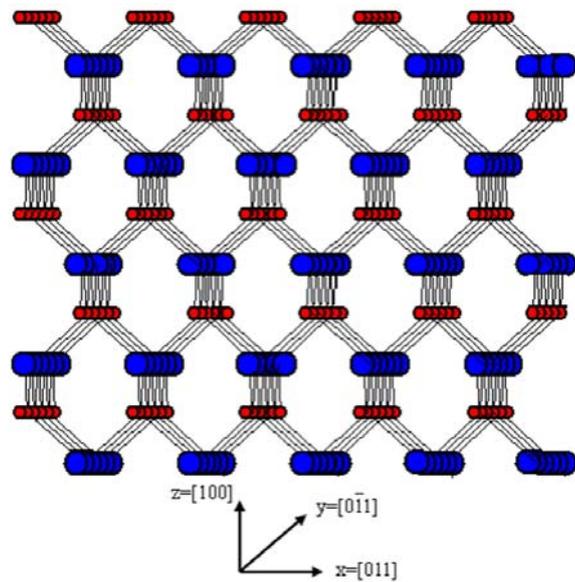


图 3-17 β -SiC $\langle 100 \rangle$ 取向的点阵结构图
Fig.3-17 Lattice structure of $\langle 100 \rangle$ -oriented β -SiC

可以看出，模拟的 β -SiC的晶格点阵和理想的 β -SiC晶格点阵完全吻合，说明前面所建立的数学模型是正确的。而在后面章节模拟时，所用到的SiC膜的基底全部来源于本章所建立的这些晶格点阵图，这就为后面章节的模拟工作奠定了基础。

3.7 本章小结

(1) 根据 β -SiC晶体的点阵结构，确定了点阵中各个原子之间的对应关系，分别在 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向上，建立了 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型。

(2) 为了避免薄膜的边界效应，在垂直生长方向的平面上，采用周期性边界条件。

(3) 根据 β -SiC原子空间点阵的数学模型，采用Matlab编制了相应程序，模拟出 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向 β -SiC的原子空间排列图。说明了所建立的数学模型是正确的，为后面章节的模拟工作奠定了基础。

第四章 CVD 法 SiC 膜的微观化学与物理模型的建立

4.1 引言

在CVD法制备SiC膜的过程中，会发生复杂的化学、物理反应，因此掌握原子的微观动力学对于开展模拟工作，至关重要。在前人研究工作的基础上，综合考虑了CVD法SiC膜反应器内可能发生的化学反应和气相原子的沉积、扩散和脱附这两个方面，建立了微观化学与物理模型，包括反应器内化学反应的动力学Monte Carlo模型以及沉积、扩散和脱附物理过程的动力学晶格Monte Carlo模型。

4.2 反应器内化学反应的动力学 Monte Carlo(KMC)模型

在CVD法制备SiC膜过程中，反应器内会发生的一系列的化学反应。这些化学反应是决定SiC膜性能最根本的因素。因此，从化学反应入手研究SiC膜的生长，成为研究其微观生长机制的最佳途径。

4.2.1 CVD 法 SiC 膜表面发生的化学反应

在CVD法制备SiC膜时，选用MTS-H₂-Ar反应气体体系。气态MTS热解沉积SiC的机制非常复杂^[109-114]，目前主要分为以下四种：(1)MTS在气相中分解，形成的中间产物，吸附在基体表面，进一步脱氢脱氯，形成SiC；(2)MTS在气相中分解，聚合脱氢脱氯之后形成含有Si、C、H、Cl这四种元素的高温液相，然后这些高温液相以液滴的形式粘附在基体表面，进一步脱氢脱氯，形成SiC；(3)MTS在气相中不能形成晶核或球形微滴，只能形成晶坯，以分子簇的形式沉积在基体表面，并融入先沉积的SiC晶格中；(4)MTS在气相中分解，脱氢脱氯之后形成SiC晶核并长大，之后沉积在基体表面。Sone^[112]等人和邓青根据热力学理论，分析了SiC的沉积过程，一致认为第二种理论比较符合实际。根据2.3.2节的CVD过程的热力学理论，MTS在一定温度下分解成含Si、C、H、Cl这四种元素，它们之间的相互作用形成高温液相微滴，由于SiC熔点高达2700℃，当形成液态新相时，在反应温度下极易析出固相SiC。

表 4-1 CVD 法 SiC 膜生长过程的化学反应模型
Table 4-1 Chemical reaction model of CVD-SiC film

No.	Reaction	A mol/(cm ³ ·s)	β	E kJ/mol	k ₁₂₀₀ ^o
01	MTS+H ₂ →CH ₃ +SiCl ₃ +H ₂	-	-	330,000	5.0×10 ⁶
02	MTS+MTS→CH ₃ +SiCl ₃ +MTS	-	-	330,000	2.0×10 ⁶
03	CH ₃ +SiCl ₃ →MTS	-	-	-	3.0×10 ¹⁴
04	CH ₃ +SiCl ₃ →CH ₃ Cl+SiCl ₂	-	-	-	3.0×10 ¹⁴
05	CH ₃ Cl+SiCl ₂ →CH ₂ +SiCl ₃	-	-	-	1.0×10 ⁹
06	CH ₃ +H ₂ →CH ₄ +H	660	3.0	32,400	4.4×10 ¹⁰
07	CH ₄ +H→CH ₂ +H ₂	22,000	3.0	36,600	1.0×10 ¹²
08	CH ₃ +H→CH ₂ +H ₂	1.8×10 ¹⁴	0	62,761.5	3.3×10 ¹¹
09	CH ₃ +H+X→CH ₄ +X	8.0×10 ²⁶	-3.0	0	4.6×10 ¹⁷
10	CH ₃ +CH ₂ →C ₂ H ₄ +H	4.0×10 ¹²	0	0	4.0×10 ¹³
11	CH ₂ +CH ₂ +X→C ₂ H ₆ +X	3.2×10 ⁴¹	-7.03	11,556.5	2.3×10 ¹⁰
12	C ₂ H ₆ +X→2CH ₃ +X	2.5×10 ³⁷	-4.6	412133.9	2.0×10 ⁵
13	C ₂ H ₆ +H→C ₂ H ₅ +H ₂	5.4×10 ²	3.5	21757.3	3.7×10 ¹²
14	C ₂ H ₅ +X→C ₂ H ₄ +H+X	2.4×10 ³⁶	-5.36	174895.4	1.8×10 ¹²
15	C ₂ H ₄ +X→C ₂ H ₂ +H ₂ +X	1.5×10 ¹⁸	0.0	233472.8	1.0×10 ⁵
16	SiCl ₃ +H ₂ →HSiCl ₃ +H	-	-	-	5.0×10 ¹⁰
17	HSiCl ₃ +H→SiCl ₃ +H ₂	-	-	-	1.0×10 ¹³
18	SiCl ₄ +H→SiCl ₃ +HCl	-	-	-	3.6×10 ¹¹
19	SiCl ₃ +HCl→SiCl ₄ +H	-	-	-	1.4×10 ¹⁰
20	SiCl ₃ +H→SiCl ₂ +HCl	-	-	-	1.0×10 ¹³
21	HSiCl ₃ →SiCl ₂ +HCl	-	-	-	5.0
22	SiCl ₂ +HCl→HSiCl ₃	-	-	-	1.0×10 ⁵
23	2SiCl ₃ →SiCl ₄ +SiCl ₂	-	-	-	1.0×10 ¹⁴
24	SiCl ₃ →SiCl ₂ +Cl	-	-	-	3.0×10 ²
25	CH ₄ +Cl→CH ₃ +HCl	-3.0×10 ¹³	0.0	14900	6.7×10 ¹²

Note: A means pre-exponent factor, β is temperature exponent, E is activation energy of chemical reaction, k is rate constant

M.Ganz^[115]借助相干反斯托克斯-拉曼光谱(Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy), 分析了CVD法制备SiC时的MTS-H₂-Ar体系中的反应气相, 发现反应体系中存在25种化学反应, 如表4-1所示。综合考虑上述理论和实验结果, 在建立化学反应模型时, 充分考虑了这25种化学反应的影响。

根据第2.3.3节CVD过程的动力学原理, 反应速度常数的计算采用公式(2-10)

所示的Arrhenius方程，计算出的反应速率常数列于表4-1中。

4.2.2 反应器内化学反应的 KMC 模拟方法

根据4.2.1节中有关CVD法SiC膜的生长机制，Si、C、H、Cl这四种元素先形成高温液相，然后在基底表面上发生吸附和脱附，进而形成SiC膜。在固定生长条件下，Si和C原子可以按照SiC特有的晶格结构在基底或薄膜上进行沉积，也可以通过一系列的表面反应(脱氢脱氯)结合到基底或薄膜当中，从而形成SiC薄膜。一个化学吸附的Si或C原子可以脱附并返回气相，重新参与其它位置的薄膜生长。根据第三章建立的 β -SiC点阵中Si和C原子的位置、近邻关系、边界条件，即建立 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型，可以明确表示出Si和C原子表面位置的瞬时状态。

在模拟过程中，假设 β -SiC点阵近似为刚性点阵，忽略原子的弛豫和振动现象，并假设基体即为SiC。垂直薄膜方向生长，为了避免薄膜的边界效应，在x和y方向(即垂直于生长方向)上采用了周期性边界条件。在选定吸附原子的时候，其沉积位置并不是唯一的，要考虑此沉积位置周围原子存在的状态。与张禹^[66]提出不考虑原子间相互作用的假设相比，这样处理更符合实际的生长过程。

在这种KMC方法中，一个时间增量内，只允许在一个表面位置发生一个表面反应。在一个位置发生的一个反应被称为一个事件。在一个时间增量内，有许多可能的事件，而发生一个事件的概率与该事件的速率和所有可能事件的速率的比值成正比。在此类事件的选取上，张禹对Battaile^[60,71]等人提出的公式做了补充，增加了当 $\xi_1 = \sum_{i=0}^m w_i / \sum_{i=0}^M w_i$ 的情况下事件选取的判断依据，使这类问题更为严谨。因此本文采用张禹的改进公式，即在KMC方法中的每一时间增量内，通过选取(0, 1)之间的1个随机数 ξ_1 ，从M个可能的反应中选择反应m，对应关系如下：

$$\sum_{i=0}^{m-1} w_i / \sum_{i=0}^M w_i < \xi_1 \leq \sum_{i=0}^m w_i / \sum_{i=0}^M w_i \quad (4-1)$$

式中 w_i ——反应i的速率， $w_0 = 0$ 。

在一个事件发生之后，需要更新可能发生的事件总数M和事件的排列顺序。

另外，每个沉积位置的吸附能力也要进行重新排序，确定其先后顺序，才能保证下一次沉积位置选择的合理性，使其更符合客观实际。

4.2.3 KMC 方法中使用的时间步骤

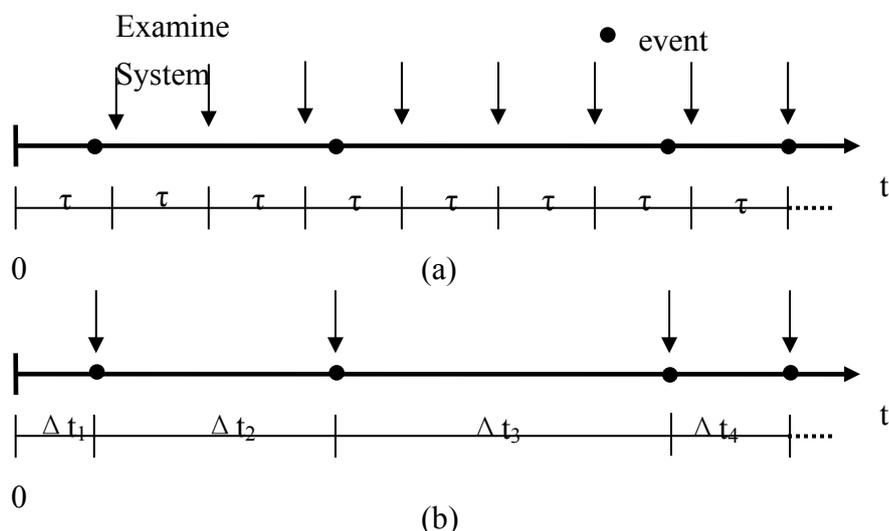


图 4-1 MC 方法中的取样示意图

(a) 传统 KMC 方法；(b) N 重路径 MC 方法

Fig.4-1 Schematics of sampling schemes in Monte Carlo method

(a) Conventional kinetic Monte Carlo method; (b) N-fold way Monte Carlo method

在传统的KMC方法中^[62]，如图4-1(a)中所示，可以把整个系统分成有规律的时间间隔 τ ，在每个时间间隔内最多发生一个事件。当所研究的系统中事件数目不能确定的时候，这种方法很好。但当系统内所涉及的事件数目是有限的或者可数的时候，采用此方法就显得比较盲目，系统运行时间也比较长。此时可以采用N重路径MC方法，如4-1(b)中所示，时间间隔不固定，当一个事件发生时，才进行检验，时间增量可以通过事件性质本身进行计算。这样就可以在最短的时间内找到所发生的事件，提高了效率，节约了计算机系统运行时间。因此，每个模拟步骤所对应的时间增量 Δt 是动态变化的，并且有规律可循。对于CVD法制备SiC膜，薄膜表面所发生的化学反应数目是有限的，比较适合采用这种动态时间增量的N重路径MC方法。

一旦一个化学反应发生后，所有可能的化学反应的总数M及其化学反应发生的顺序都要进行更新，然后重复前面的过程，故模拟中所用的时间增量是可变的^[62]。采用公式(4-7)可以保证在某一时间增量内，速率较快的事件更容易被选中：

$$\Delta t_i = -\ln(\xi_2) / \sum_{i=1}^M w_i \quad (4-2)$$

式中 ξ_2 ——(0, 1)之间的随机数, 分母表示在给定的模拟时间步内, 所有可能化学反应速率的总和。在某一时间增量内, 速率较快的化学反应被选中的概率变大, 有利于速率最快。

4.3 沉积、扩散和脱附物理过程的动力学晶格 Monte Carlo(KLMC)模型

采用CVD法制备SiC膜时, 沉积原子落在基底上, 并通过某种方式相遇、结合在一起, 形成原子团。然后新的原子不断加入这些已经生成的原子团, 使它们稳定长大, 成为较大的原子岛。随着沉积过程的继续进行, 原子岛不断长大, 并在这个过程中会发生岛之间的结合, 形成通道网络结构。再继续沉积, 原子将填补通道间的空隙, 形成连续薄膜。根据薄膜的这种生长过程, Bruschi、刘、魏、陈、张和宋^[47,51-55]等人建立了其生长过程的模型, 包含粒子的沉积、吸附粒子的扩散和脱附三个过程。本文就是在此基础上进行进一步的研究。

4.3.1 KLMC 方法

在气相原子沉积、扩散脱附模型中, 对整个晶格系统来说, 原子的位置可以用理想晶格上的某一点来表征, 系统的转变几率是局部的; 即吸附原子的扩散和脱附速度仅仅取决于它的近邻环境, 并且只能在晶格点之间跳跃扩散。

4.3.2 气相原子沉积、扩散和脱附过程

根据薄膜生长原理, 可以将其分为三个过程: (1)气相粒子随机地沉积到基底表面, 并被吸附变成吸附粒子; (2)吸附粒子在表面上扩散, 在扩散过程中与其它吸附粒子结合, 形成核; (3)粒子在表面扩散过程中, 当通过振动获得足够大的能量时, 可能蒸发而重新成为气相粒子。在研究粒子在基底表面的扩散时, 采取周期性边界条件, 即左出右进, 右出左进, 上出下进, 下出上进。

在基底表面的点阵结构中, 每一个格点都表示一个原子(Si或C原子)。选取一个Si或C原子, 并随机选择一格点进行沉积。格点空则占据, 不空则在薄膜的

上层跃迁，直至落入一空格点(空位)。由于跳到次近邻位置要克服更大的势垒，因此略去了直接向次近邻格点位置的扩散，即：沉积下来的原子只允许向同层和下层共12个最近邻格点中的空位扩散。在图4-2所示的六角形格子表面中，中间深色的圆表示为沉积原子，1~6为最近邻格点，7~18为次近邻格点。

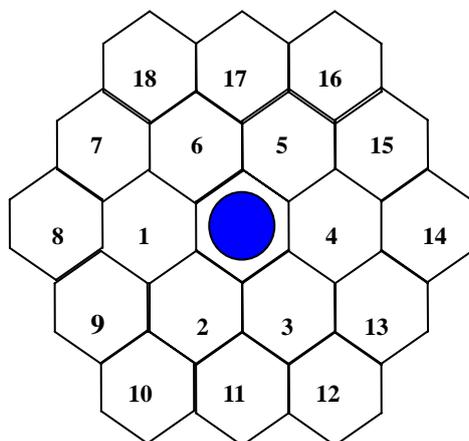


图 4-2 基底的表面形貌
Fig.4-2 Surface morphology of substrate

如果沉积原子周围的最近邻位置都有原子，那么就无法进行扩散。能够扩散的原子的扩散速率通常表示为^[116-118]：

$$v_k = v_0 \exp[- E_k / k_B T] \quad (4-3)$$

式中 $v_0 = (2k_B T)/h$ ，代表晶格原子的振动速率； T ——基底温度， h ——普朗克常数， k_B ——Boltzman因子， E_k ——吸附粒子进行扩散迁移时所需克服的势垒。

吸附粒子进行扩散迁移时所需要克服的势垒为：

$$E_k = \Delta E_{ijkl} + e_{sk} = E_{kl} - E_{ij} + e_{sk} \quad (4-4)$$

式中 ΔE_{ijkl} ——粒子从位置 (i, j) 跳跃到位置 (k, l) 所需要克服的势垒， e_{sk} ——粒子在基底表面的扩散激活能，见参考文献[119]。

对于六角形表面，当扩散的最近邻格点附近已经有格点被占据，就需要克服一个鞍点能 E_M ^[120](当 $T=1000\text{K}$ 时， $E_M = -0.677\text{eV}$ ； $T=1100\text{K}$ 时， $E_M = -0.669\text{eV}$ ； $T=1200\text{K}$ 时， $E_M = -0.661\text{eV}$)。

$$\Delta E_{ijkl} = (n_1 - n_2)u + n_2 E_M \quad (4-5)$$

式中 u ——两吸附粒子的相互作用势能， n_1 ——吸附粒子周围已占据的粒子数目。 $n_2 = 0,1,2$ 分别表示扩散方向附近没有原子、有一个原子或两个原子。

粒子的脱附速率采用下面的公式：

$$v_t = v_0 \exp[- E_t / k_B T] \quad (4-6)$$

式中 v_t ——粒子的脱附速率； $E_t = E_{ij} + e_{st}$ ，其中 $E_{ij} = \sum_{k=1}^{n_1} (u_{ij})_k$ ， $(u_{ij})_s$ 是位置在 (i, j) 的吸附粒子与第 k 个原子的相互作用； n_1 ——吸附粒子周围已占据的粒子数目； e_{st} ——吸附粒子从清洁表面脱附所需要克服的势垒(单位为 eV)，见参考文献[117]中 Si-C 键的离解能。

目前，在 KMC 模拟方法中，粒子之间的相互作用都采用经验势来计算，不同的体系都有相应的经验势函数形式以及不同参数的取值。在本模型中，每次循环有一个粒子被选择落入基底表面选定的某一位置，然后扩散，直到脱附或者停止扩散后才有新的粒子再次沉积。在扩散过程中，粒子的扩散步长设定为点阵常数，粒子间的相互作用采用了 Morse 势函数，与其它势能函数相比，Morse 势函数的优势在于：不必考虑因材质的不同而引起的粒子间相互作用势的不同，在作用范围内，只需要选择一个合理的参数值就能将所有近邻粒子的影响考虑在内。Morse^[118] 势能函数的具体公式如下所示：

$$u = u_0 \{ \exp[- 2a(r/r_0 - 1)] - 2 \exp[- a(r/r_0 - 1)] \} \quad (4-7)$$

式中 u ——近邻粒子间的作用势， u_0 ——平衡位置处两粒子间的作用势， r ——近邻粒子间的距离， r_0 ——平衡位置处两粒子间的距离， a ——原子之间相互作用范围的参数。查阅文献[117-121]确定计算中参数的具体数值，列于表4-2中。

表 4-2 模型中所使用的参数
Table 4-2 Parameters of the model

$k_B / \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$	v_0 / s^{-1}	e_{sk} / eV	$h / \text{J} \cdot \text{s}$	u_0 / eV	r_0 / nm	e_{st} / eV	a
8.61×10^{-5}	6.13×10^{13}	0.751	6.63×10^{-34}	0.376	0.189	4.508	2

4.4 基本假设

模拟CVD法SiC膜生长过程需要遵从以下两个基本假设：

(1)刚性点阵：由于主要研究SiC膜的生长过程，忽略原子驰豫不会对其生长过程造成太大的影响。因此，在模型中，认为SiC点阵近似为刚性点阵，忽略了原子驰豫。

(2)忽略原子振动：由于CVD法制备SiC膜时的生长温度(1200℃)与Debye温度相比较低，所以可以忽略原子振动。

4.5 微观化学与物理模型的创建

反应器内化学反应的KMC模型，称为微观化学模型；气相原子沉积、扩散和脱附物理过程的KLMC模型，称为微观物理模型。将这两个模型进行有机结合，形成CVD法SiC膜的微观化学与物理模型。

根据反应器内化学反应的KMC模型，选出进行沉积的气相原子，为下一步做好准备。这个过程称为化学反应过程；之后，根据沉积、扩散和脱附物理过程的KLMC模型，按照CVD过程的热力学原理，计算形核所需要的能量，按照一定的形核规则，沉积到基体表面，变成吸附原子。这个过程称为原子沉积过程；根据CVD过程的动力学原理，吸附原子在基底表面进行扩散，并与其它原子结合成核，这个过程称为表面粒子扩散过程；部分吸附原子获得足够的能量，重新变成气相原子，这个过程称为表面粒子脱附过程。在表面粒子扩散和表面粒子脱附过程中，还包括了同层扩散脱附和层间扩散脱附过程。

粒子对其最近邻位置进行一次再扩散尝试，作为一个Monte Carlo步骤(Monte Carlo Step, 简称MCS)。

4.6 模型算法和程序流程图

综合上述CVD过程，整个模拟过程分为四个过程：化学反应过程；原子沉积过程；表面粒子扩散过程；表面粒子脱附过程。程序流程图为4-3所示。具体计算步骤如下：

步骤1：根据公式(2-6)，计算出所有可能化学反应的正反应速率，用 w_i 表示。

根据公式(4-1)，选出第 m 个表面反应，确定沉积粒子。并利用公式(4-2)计算所需要的沉积时间 Δt_i 。产生随机数 ξ_3 ，确定此沉积粒子下落的位置。

步骤2：沉积粒子落在基底表面就变成了吸附粒子，根据吸附粒子周围近邻粒子数的多少，找出表面上所有可能扩散的粒子，称这些粒子为活粒子。初始化扩散总时间 $\tau_{total}=0$ 。

步骤3：根据公式(4-3)计算出所有活粒子的扩散分速率 v_{ki} ，根据公式(4-6)计算出脱附分速率 v_t ，综合起来得到每个活粒子的总速率为 $v_j = \sum_{i=1}^6 v_{ki} + v_t$ (其中 j 为活粒子的编号)，那么表面上所有活粒子的总速率为 R_H ($R_H = \sum_{j=1}^H v_j$ ，其中 H 为基底表面上所有活粒子的总数)。

步骤4：若假定粒子的吸附运动是独立的，而粒子的扩散迁移运动和脱附运动是相互关联的，则粒子扩散一步所需要的时间为 τ_i ($\tau_i = 1/R_H$)。

步骤5：产生随机数 $\xi_4 \in (0,1)$ ，则发生扩散的粒子，由公式 $\sum_{j=1}^{h-1} v_j < \xi_4 R_H \leq \sum_{j=1}^h v_j$ 决定，若满足上式，则第 h 粒子被选出；产生随机数 $\xi_5 \in (0,1)$ ，粒子的扩散方向由 $\sum_{i=1}^{p-1} v_h^i < \xi_5 v_h \leq \sum_{i=1}^p v_h^i$ 决定，当满足该式时，该粒子跳向第 p 个空位，其中 v_h^i 是第 h 粒子向第 i 方向扩散的速率， $v_h = \sum v_h^i$ 为第 h 粒子的总扩散速率。

步骤6：完成扩散过程，更新周围受影响原子的扩散速率 v_j 及总的扩散速率 R_H ，更新扩散总时间 $\tau_{total} = \tau_i + \tau_{total}$ 。

步骤7：将粒子发生沉积过程的时间 Δt_i 和扩散与脱附的时间 τ_{total} 进行比较，如果 $\Delta t_i \geq \tau_{total}$ ，则转到步骤5执行，当前选定的粒子继续运动；如果 $\Delta t_i < \tau_{total}$ ，转到步骤1执行，如此循环，直至完成模拟过程。

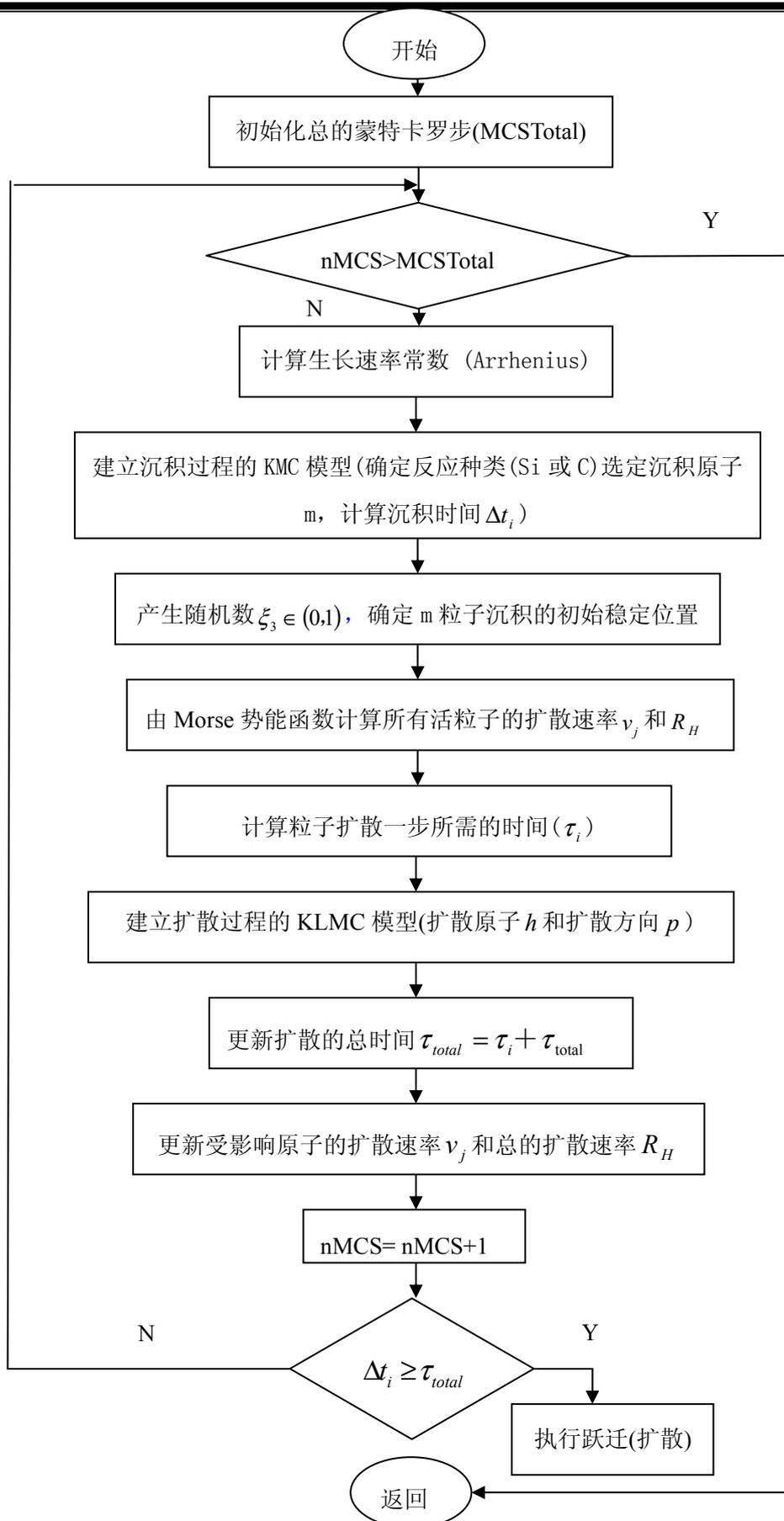


图 4-3 三维原子尺度模型的程序流程图

Fig.4-3 The program flow chart of the 3D atom scale model

4.7 本章小结

(1) 根据CVD法SiC膜的反应器内可能发生的化学反应，建立了反应器内化学反应的KMC模型，选出进行沉积的气相原子。

(2) 根据吸附原子在基底表面的沉积、扩散和脱附，建立了沉积、扩散和脱附的KLMC模型，将选出的气相原子，沉积到基体表面，变成吸附原子，之后吸附原子在其表面扩散，并与其它原子结合成核，或者脱附。

(3) 详细分析了KMC方法的事件选取过程和时间步骤的确定。

(4) 设计了上述两个模型的算法和程序流程。

第五章 CVD 法 SiC 膜三个取向生长过程原子尺度模拟

5.1 引言

根据第三章建立的 β -SiC三维原子空间阵列的数学模型和第四章建立的SiC膜的微观化学与物理模型,结合反应室内具体的温度、压力等工艺因素,模拟了 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三个晶面SiC膜的生长过程,分析基底温度和MTS浓度对膜的生长速率、表面粗糙度、膜的厚度和相对密度的影响。

5.2 CVD 法 SiC 膜的沉积过程中各阶段的定性分析

根据第三章中3.3节、3.4节和3.5节建立的 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ β -SiC三维原子空间阵列的数学模型,结合第四章建立的微观化学与物理模型,对这三个晶面的SiC膜的生长过程进行模拟。

为了和实验结果进行比较,模拟中采用的工艺参数为标准工艺参数(见第2.2节)。 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向的基底分别如图3-15、3-16和3-17所示。模拟得到不同生长阶段, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面的原子排列结构的三维形貌图,分别如图5-1、5-2和5-3所示。对于 $\{111\}$ 面,如图5-1(a)所示,在沉积的初期阶段,平滑的原子尺度基底上会形成一些孤立的 $\{111\}$ 面小岛。随着沉积过程的继续,如图5-1(b)、(c)、(d)所示,膜的生长进入到中期阶段,这些小岛一方面向着膜生长方向生长,同时向侧面进行横向生长。上述特点导致多个孤立的小岛进行合并,从而使得未填满的 $\{111\}$ 面填充和扩展。再经过一段时间的沉积,如图5-1(e)所示, $\{111\}$ 面继续被吸附的Si或C原子填充, SiC膜表面的原子排列达到动态平衡,最终形成完整的 $\{111\}$ 面形貌,这一结果与文献^[90]的实验结果一致。

$\{110\}$ 面的表面形貌特征与 $\{111\}$ 面比较接近,在沉积过程中,出现了非常明显的小岛以及小岛的合并和扩展,存在沉积初期、沉积中期和动态平衡三个阶段。而对于 $\{100\}$ 面,与前两个晶面相比,其原子排列很不规则,没有明显的小岛。但从整个生长过程来看,沉积初期表面粗糙度明显较大,沉积一段时间后,其表面较初期减小,所以基本上存在沉积初期、沉积中期和动态平衡三个阶段。

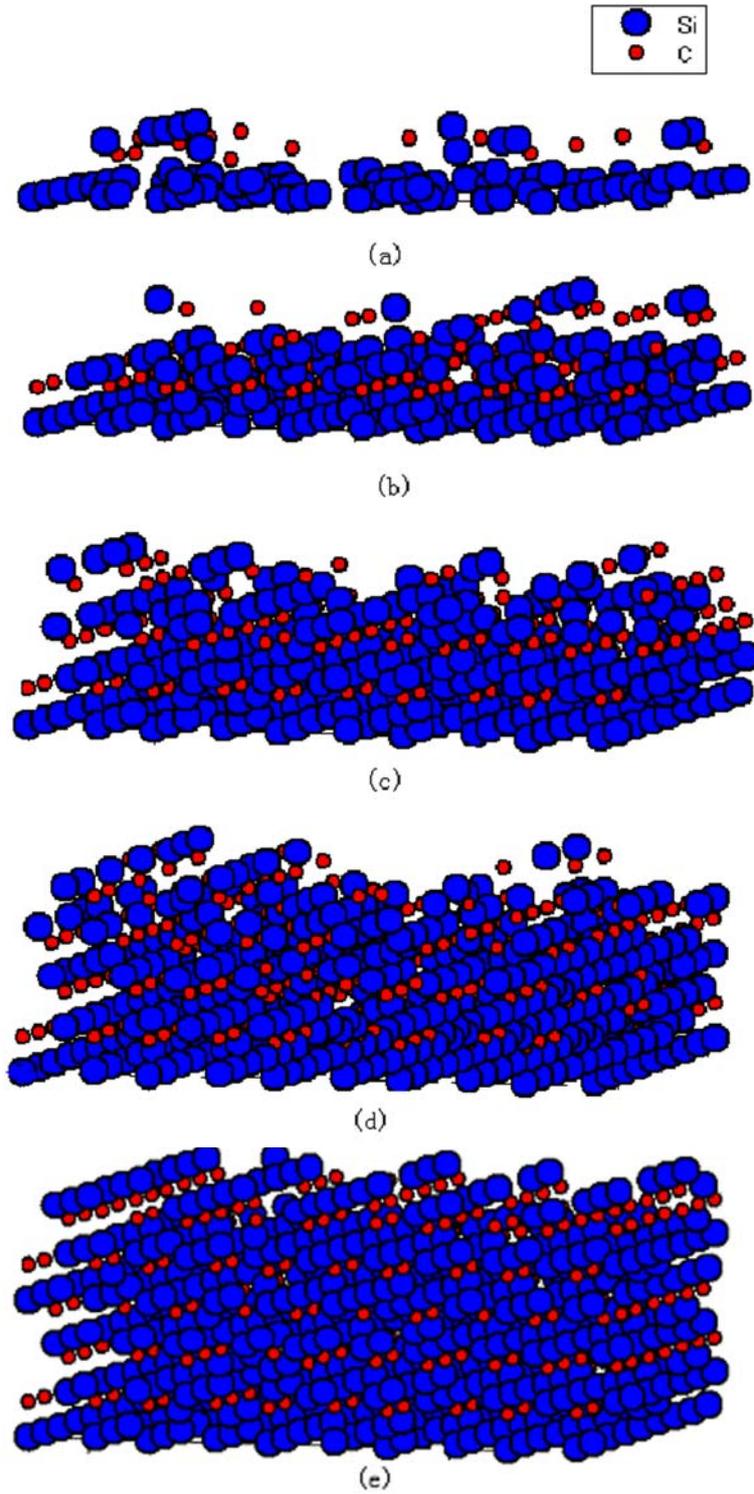


图 5-1 不同生长阶段下，CVD 法 SiC 膜 {111} 面的表面形貌
(a) 沉积初期；(b, c, d) 沉积中期；(e) 动态平衡

Fig.5-1 Surface morphologies of {111} facet of CVD-SiC film at different stages of deposition
(a) the first stage of deposition; (b,c,d) the middle stage of deposition; (e) the dynamic balance stage of deposition

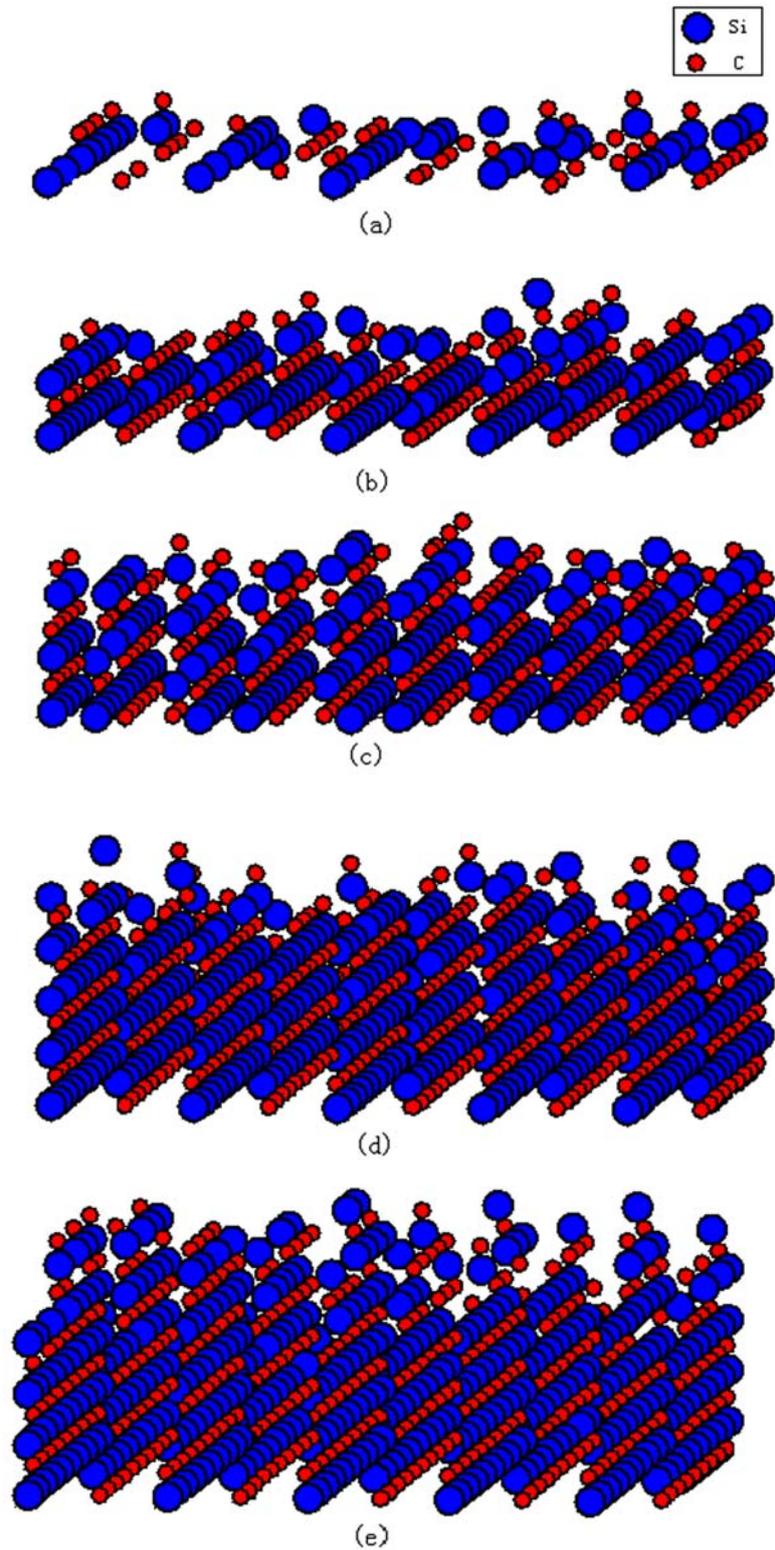


图 5-2 不同生长阶段下，CVD 法 SiC 膜{110}面的表面形貌

(a) 沉积初期；(b, c, d) 沉积中期；(e) 动态平衡

Fig.5-2 Surface morphologies of {110} facet of CVD-SiC film at different stages of deposition
(a) the first stage of deposition; (b,c,d) the middle stage of deposition; (e) the dynamic balance stage of deposition

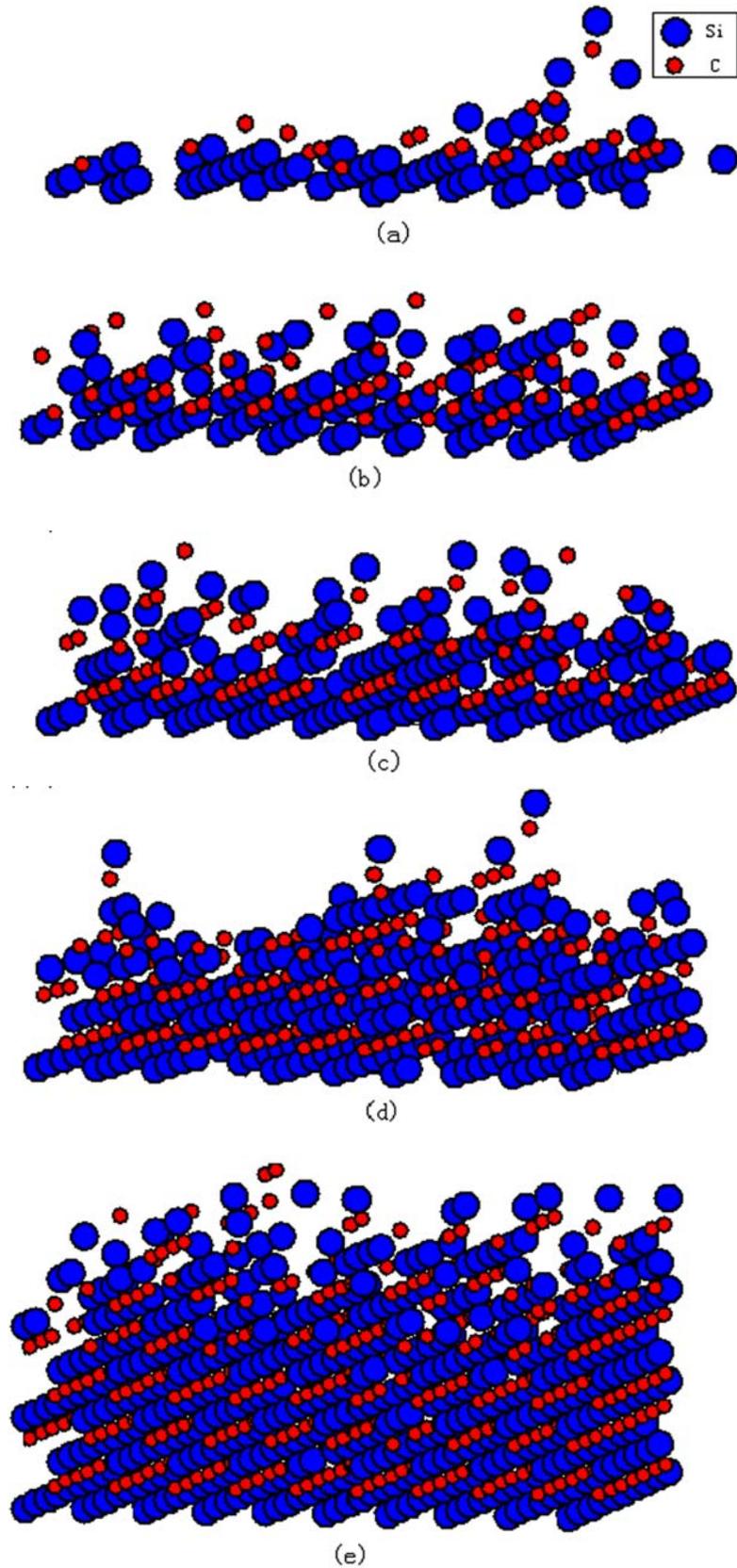


图 5-3 不同生长阶段下，CVD 法 SiC 膜{100}面的表面形貌

(a) 沉积初期；(b, c, d) 沉积中期；(e) 动态平衡

Fig.5-3 Surface morphologies of {100} facet of CVD-SiC film at different stages of deposition
(a) the first stage of deposition; (b,c,d) the middle stage of deposition; (e) the dynamic balance stage of deposition

5.3 工艺参数对 CVD 法 SiC 膜质量的影响

虽然SiC膜的沉积有其自身的生长机理，但工艺参数对SiC膜的生长也有非常重要的影响。不同的工艺参数会沉积出不同质量的SiC膜，因此选取恰当的工艺参数对获得高质量的SiC膜有着重要作用。下面就对影响SiC膜质量的主要工艺参数进行详细地分析和讨论，采用第2.2节给出标准工艺参数，在此基础上，保持其它工艺参数不变，改变一种工艺参数来观察SiC膜的质量变化，进而分析讨论此工艺参数对SiC膜质量的影响规律。

参考大量文献发现，影响SiC膜质量的主要工艺参数是基底温度和MTS浓度，下面主要讨论这两个参数对SiC膜质量的影响规律。

SiC膜 $\{hkl\}$ 取向的生长速率可以用下面公式计算：

$$v = \frac{N_1 D}{N_2 t} \quad (5-1)$$

式中 N_1 ——给定时间间隔 t 内沉积的原子数； D —— $\{hkl\}$ 面的平均面间距； N_2 ——完全填满 $\{hkl\}$ 面的Si或C原子数。

为了描述SiC膜的表面形貌特征，引入薄膜的表面粗糙度和相对密度两个指标。表面粗糙度的表述有很多种，现选用均方根平均粗糙度^[52](Root Mean Square Average, 用 c 表示)，其具体公式为：

$$\sigma^2 = \left(\sum_{i,j} (h(i,j) - \bar{h})^2 \right) / N \quad (5-2)$$

式中 $h(i,j)$ —— (i,j) 处薄膜的厚度； \bar{h} ——薄膜的平均厚度； N ——基底表面格点数。

薄膜的相对密度为已被占据的晶体格点数与完全致密的格点数之比，即：

$$d = n_1 / n_2 \quad (5-3)$$

式中 n_1 ——被占据的格点数； n_2 ——完全致密的格点数。

在计算薄膜相对密度时，为保证其合理性，在沉积的各阶段，分别计算各自的沉积高度，为了保证薄膜生长达到动态平衡，选取中间的某几层计算占据比，作为薄膜的相对密度。例如，在沉积的某一阶段，假设沉积厚度为9层，定义为第1-9层，则选取第4-6层作为中间厚度层计算相对密度。

5.3.1 基底温度对 SiC 膜生长速率的影响规律

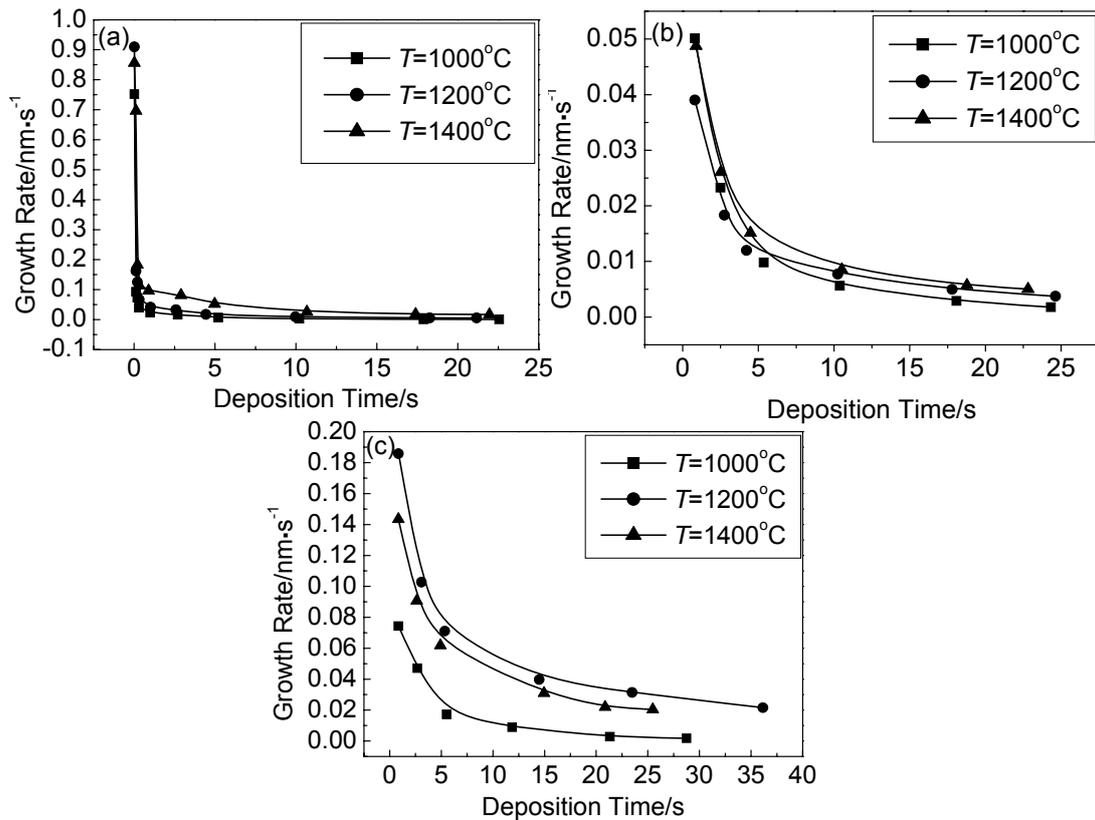


图 5-4 不同基底温度下, CVD 法 SiC 膜的生长速率与沉积时间的关系

(a) {111} 面; (b) {110} 面; (c) {100} 面

Fig.5-4 The relationship between growth rate of CVD-SiC film and deposition time at different substrate temperatures

(a) {111} facet; (b) {110} facet; (c) {100} facet

基底温度分别取1000℃、1200℃和1400℃, 其它工艺参数不变时, SiC膜的生长速率与沉积时间的关系如图5-4所示。从图5-4中这三个面的沉积过程可以明显看出, 当基底温度一定时, 在沉积的初期阶段, SiC膜的生长速率最大, 这是由于Si或C原子在基底上沉积的可选择范围较广, 所以能够很快找到位置稳定下来。沉积一段时间以后, 生长速率开始下降, 这是因为表面已经沉积了部分原子, 形成了高度不同的台阶表面, 使得以后的原子不再像刚开始的原子那么容易找到稳定的位置, 也就不容易沉积下来, 其中, {111}面的生长速率下降最快, 其次是{110}面, {100}面下降最缓慢。随着沉积的进行, 生长速率趋于平稳, 基本平行于横轴, 说明SiC表面已经形成一定厚度的薄膜, 其生长接近动态平衡。

在同一时间不同温度下, 当生长速率达到动态平衡阶段时, 对{111}和{110}面来说, 温度为1000℃时的生长速率最小; 1200℃时生长速率有所增大; 1400

°C时的生长速率最大。即，表面生长速率会随着基底温度的增加而增大。其原因主要是：低温下的热激活性质比较小，生长速率也就比较低；随着温度的增加，热激活的性质增大，生长速率也就随之增大。而对于{100}面来说，1200°C时生长速率最大，1400°C时次之，1000°C时最低，说明温度过高或者过低，都会抑制{100}面的生长。但无论温度高低，生长速率的变化趋势一致。此模拟结果与实验^[112,121]结果相一致。并与第2.3.3节中温度对生长速影响的动力学理论相一致。

5.3.2 基底温度对 SiC 膜表面粗糙度的影响规律

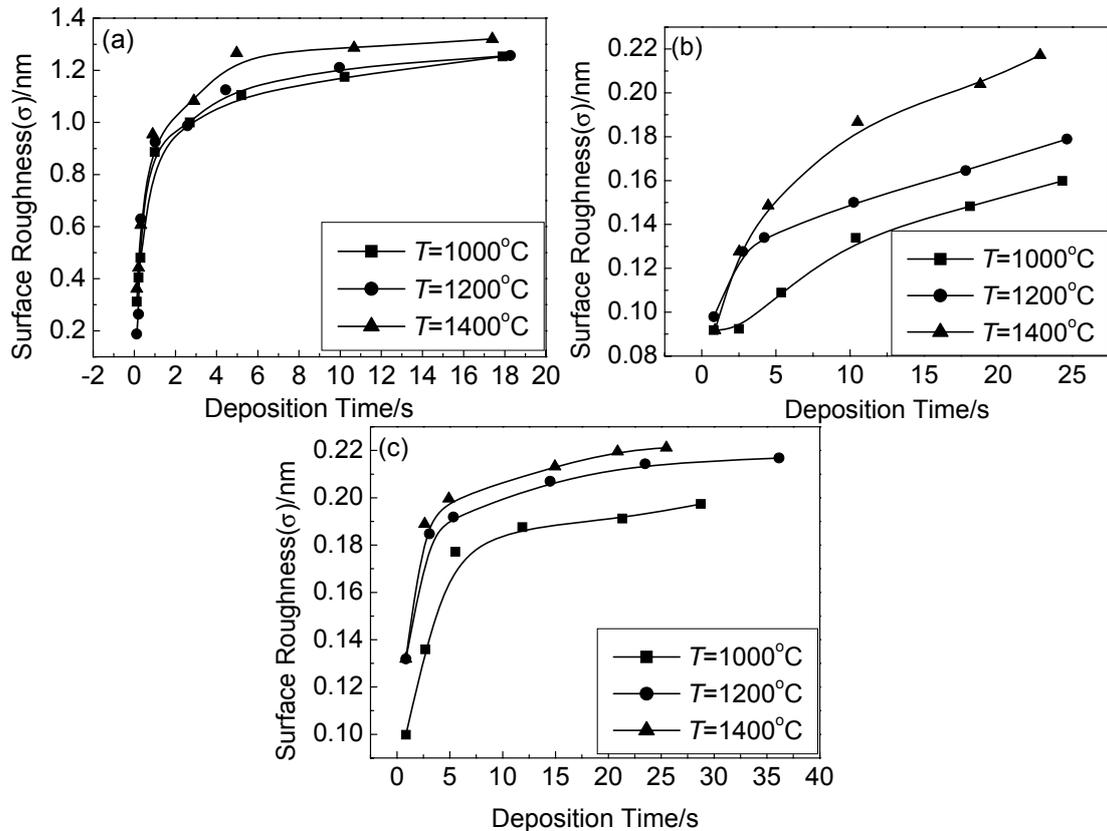


图 5-5 不同基底温度下，CVD 法 SiC 膜的表面粗糙度与沉积时间的关系

(a) {111} 面；(b) {110} 面；(c) {100} 面

Fig.5-5 The relationship between surface roughness of CVD-SiC film and deposition time at different substrate temperatures

(a) {111} facet; (b) {110} facet; (c) {100} facet

基底温度分别取1000°C、1200°C、1400°C时，其它工艺参数不变的情况下，SiC膜的表面粗糙度与沉积时间的关系如图5-5所示。从图中可以看出，当基底温度一定时，在SiC膜沉积的初期阶段，三个晶面的表面粗糙度都随着沉积时间的增加而急剧增大，其中{111}面的增加幅度最明显，其次是{100}面，{110}面的

增加幅度最小，这是因为 $\{111\}$ 面是以六个连续相邻面为一个周期进行排列； $\{100\}$ 面以四个连续相邻面为一个周期；而 $\{110\}$ 却是以两个相邻面为一个周期。当低层的表面还没有填满时，新一层的小岛在已存在的平面上形成，导致表面粗糙度变大。随着沉积的形成，膜的生长进入中期阶段，低层的晶面逐渐被填满，表面粗糙度的变化幅度也逐渐减小；再经过一段时间的沉积，膜的生长过程趋于平稳，此时表面粗糙度的变化也趋于平衡状态，表现为其数值基本不变，即，表面粗糙度的曲线慢慢平行于横轴。在同一温度和同一沉积时间下， $\{111\}$ 面的表面粗糙度较大， $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面的表面粗糙度较小。

在同一时间不同温度下，随着温度的增加，三个晶面的表面粗糙度都会增大。这是由于温度的增加，导致生长速率增大，沉积下来的原子还没有来得及找到合适的位置，就又有新的粒子接着沉积下来。最终导致膜的表面粗糙度变大。其变化规律与Grujicic^[62]和张禹^[66]模拟金刚石膜的结果相一致。

5.3.3 基底温度对 SiC 膜厚度的影响规律

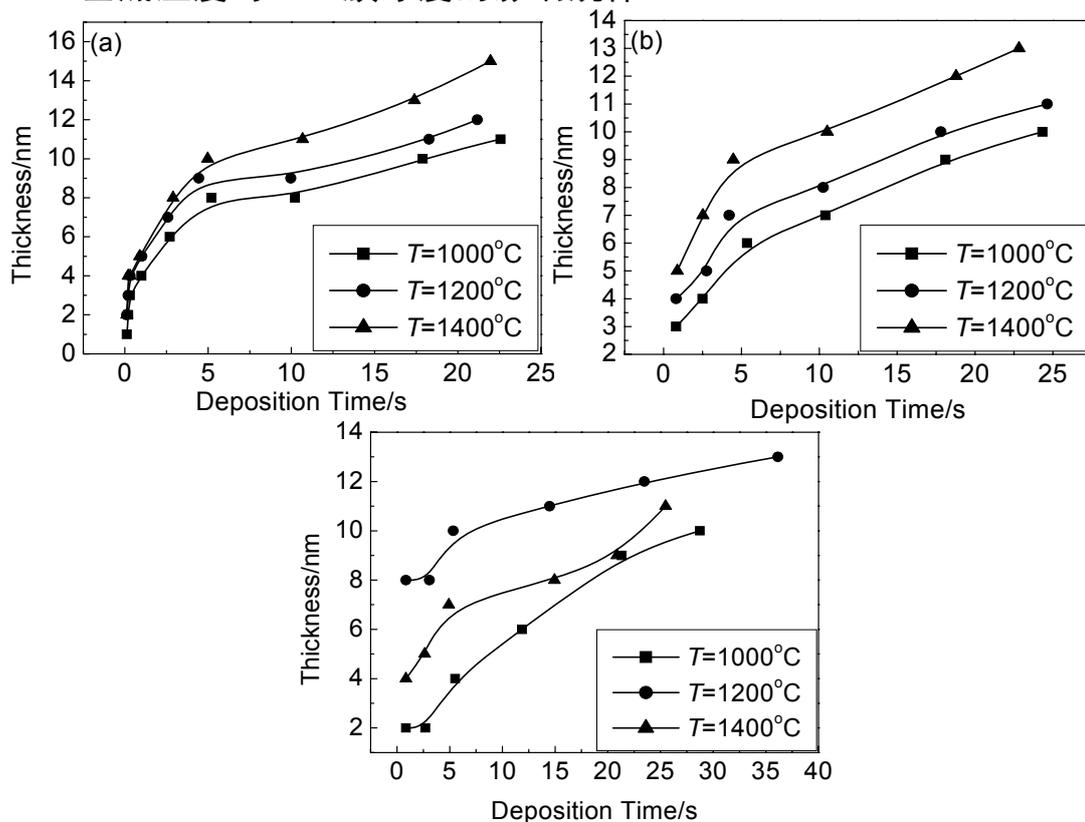


图 5-6 不同基底温度下，CVD 法 SiC 膜的厚度与沉积时间的关系

(a) $\{111\}$ 面；(b) $\{110\}$ 面；(c) $\{100\}$ 面

Fig.5-6 The relationship between thickness of CVD-SiC film and deposition time at different substrate temperatures

(a) $\{111\}$ facet; (b) $\{110\}$ facet; (c) $\{100\}$ facet

基底温度分别取1000℃、1200℃、1400℃，其它工艺参数不变时，SiC膜的厚度与沉积时间的关系如图5-6所示。在SiC膜生长过程中，当基底温度一定时，在沉积初期，{111}、{110}和{100}面的厚度急剧增加。随着沉积时间的增加，膜的厚度增加趋势减缓，近似呈线性。在同一时间不同温度下，膜的厚度会随着温度的升高而增加，这与生长速率随着温度的升高而增大有直接的关系。

5.3.4 生长速率对 SiC 膜相对密度的影响规律

基底温度分别取1000℃、1200℃、1400℃，其它工艺参数不变时，SiC膜的相对密度与生长速率的关系如图5-7所示。

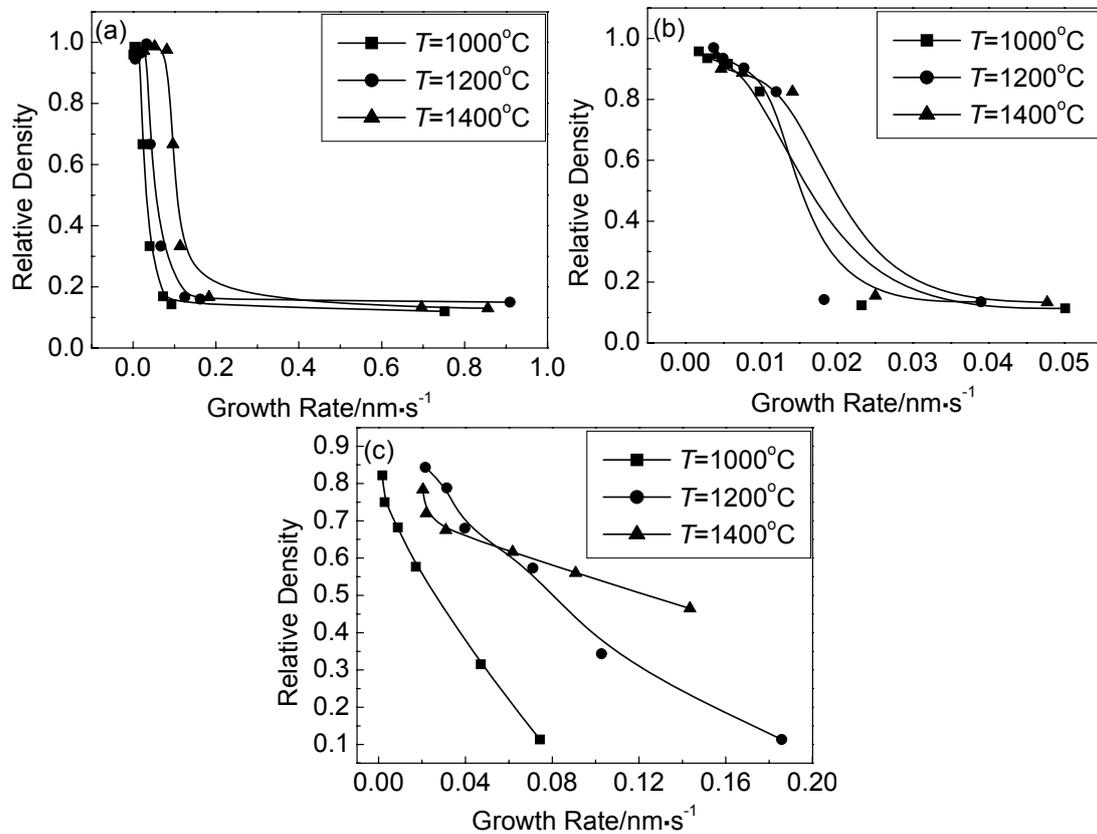


图 5-7 不同基底温度下，CVD 法 SiC 膜的相对密度与沉积时间的关系

(a) {111}面; (b) {110}面; (c) {100}面

Fig.5-7 The relationship between relative density of CVD-SiC film and deposition time at different substrate temperatures

(a) {111} facet; (b) {110} facet; (c) {100} facet

当基底温度一定时，生长速率较小时，相对密度比较大；随着生长速率的增加，膜的相对密度在降低，{111}面下降最快，其次是{110}面，{100}面下降幅

度最为缓慢。当相对密度下降到一定程度，就会趋于平稳，不会随生长速率的增加而有大幅度的变化，说明此时膜的沉积进入动态平衡阶段，这也是有力地证明了5.3.1节的生长速率对薄膜表面形貌的影响规律。

当SiC膜的沉积进入动态平衡阶段后，在同一时间不同温度下，对于{111}和{110}晶面来说，基底温度为1200℃时，其相对密度较大；1400℃和1000℃较小。说明温度过高或者过低都会使相对密度降低。所以在SiC膜制备过程中，为了沉积出相对密度较大的SiC膜，其沉积温度就要选择比较适中的1200℃。{100}面的相对密度会随着基底温度的增加而增加。但从其发展趋势上，并不排除下面的可能性，由于模拟条件所限，没有获得足够大的生长速率，从而不能完全反映相对密度随生长速率变化的趋势，因此对于{100}面的生长速率对SiC膜相对密度的影响规律，还需要进一步研究。

5.3.5 MTS 的浓度对 SiC 膜生长速率的影响规律

基底温度分别取1000℃，MTS的流量从80mL·min⁻¹逐渐增加到400mL·min⁻¹，其它工艺参数不变的情况下，MTS浓度与SiC膜生长速率的关系如图5-8所示，从图中可以看出，三个晶面SiC膜的生长速率随着MTS浓度的增加而增大，近似呈线性关系。这是因为高的MTS浓度为SiC膜表面提供了充足的反应组元，从而加速了沉积进程。

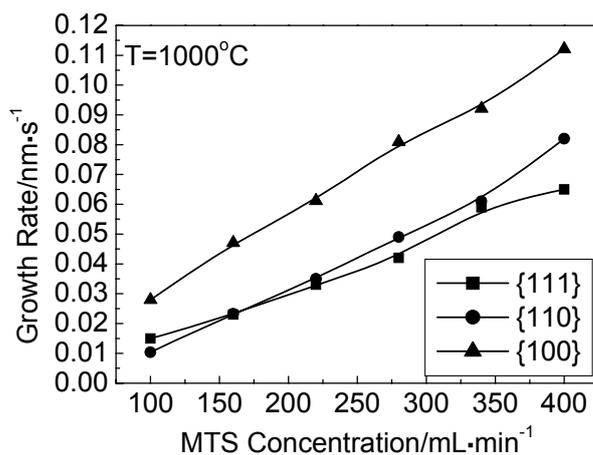


图 5-8 CVD 法 SiC 膜的生长速率和 MTS 浓度的关系

Fig.5-8 The relationship between growth rate of CVD-SiC film and MTS concentration

MTS的流量固定为160mL·min⁻¹，温度从900℃增加到1400℃时，其它工艺参

数不变的情况下, SiC膜的生长速率与基底温度的关系如图5-9所示, 随着基底温度的升高, 三个晶面的生长速率开始增加较快, 到1000℃左右时, 增加幅度开始减慢。虽然{111}面在基底温度超过1200℃之后, 生长速率又有所增加。但增加幅度明显减小。所以这三个晶面的生长速率随基底温度的变化趋势与2.3.3节介绍的动力学理论(如图2-2所示)完全一致, 说明模拟结果是正确的。

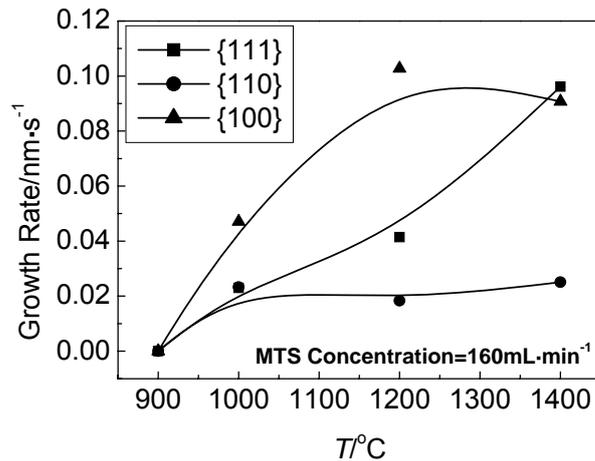


图 5-9 CVD 法 SiC 膜的生长速率与基底温度的关系

Fig.5-9 The relationship between growth rate of CVD-SiC film and substrate temperature

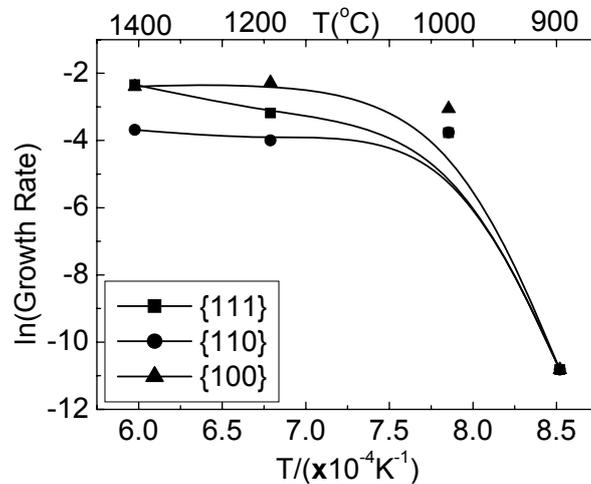


图 5-10 CVD 法 SiC 膜的生长速率的对数与基底温度的倒数的关系

Fig.5-10 The relationship between ln (Growth rate) of CVD-SiC film and 1/T

比较不同温度范围之间的活化能, 可以进一步定量地表示这种变化趋势。以图5-9中基底温度的倒数为横坐标, 生长速率的自然对数为纵坐标, 得到图5-10。根据公式(2-10)(Arrhenius公式), 由图5-10计算出三个晶面在不同温度范围之间的活化能。当温度在900~1000℃之间时, {111}面、{110}面和{100}面的活化能分

别为875.09kJ/mol、876.529kJ/mol和964.175kJ/mol。而在1000~1400℃之间，活化能分别为63.339kJ/mol、3.3245kJ/mol和33.38kJ/mol。这说明低于1000℃时整个沉积过程的化学反应比较剧烈，而当反应温度高于1000℃时，整个过程的化学反应比较缓和。

5.3.6 MTS 的浓度对 SiC 膜表面粗糙度的影响规律

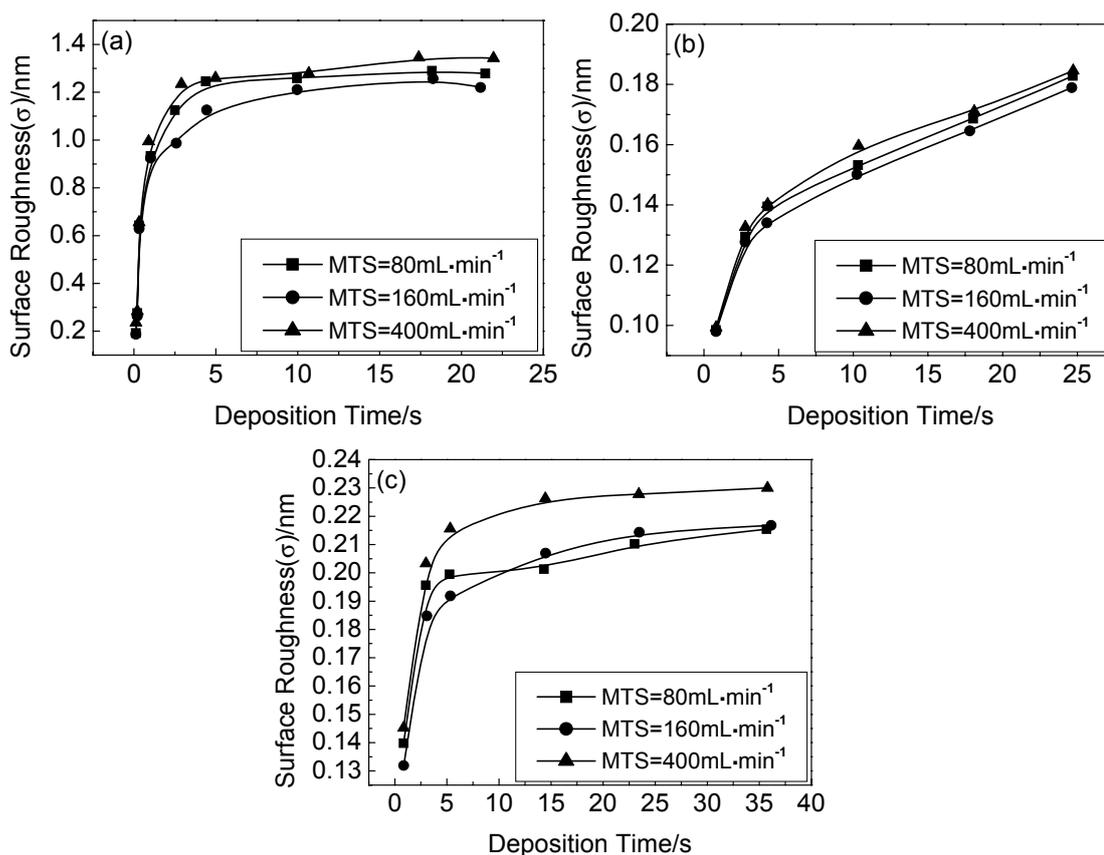


图 5-11 不同 MTS 浓度下，CVD 法 SiC 膜的表面粗糙度与沉积时间的关系

(a) {111} 面；(b) {110} 面；(c) {100} 面

Fig.5-11 The relationship between surface roughness of CVD-SiC film and deposition time at different MTS concentration

(a) {111} facet; (b) {110} facet; (c) {100} facet

为了了解 MTS 浓度对 SiC 膜表面粗糙度的影响规律，将基底温度固定在 1200℃，MTS 的流量分别取 80mL·min⁻¹、160mL·min⁻¹ 和 400mL·min⁻¹，其它工艺参数不变的情况下，作出 MTS 浓度与 SiC 膜表面粗糙度关系图 5-11。前面由图 5-8 已经得出，生长速率随着 MTS 浓度的增加而增大，对于 {111}、{110} 和 {100} 这三个面来说，可以推断出，随着 MTS 浓度的增加，其表面粗糙度也会增大。图 5-11

也确实证明了这种推断。

5.3.7 MTS 的浓度对 SiC 膜厚度的影响规律

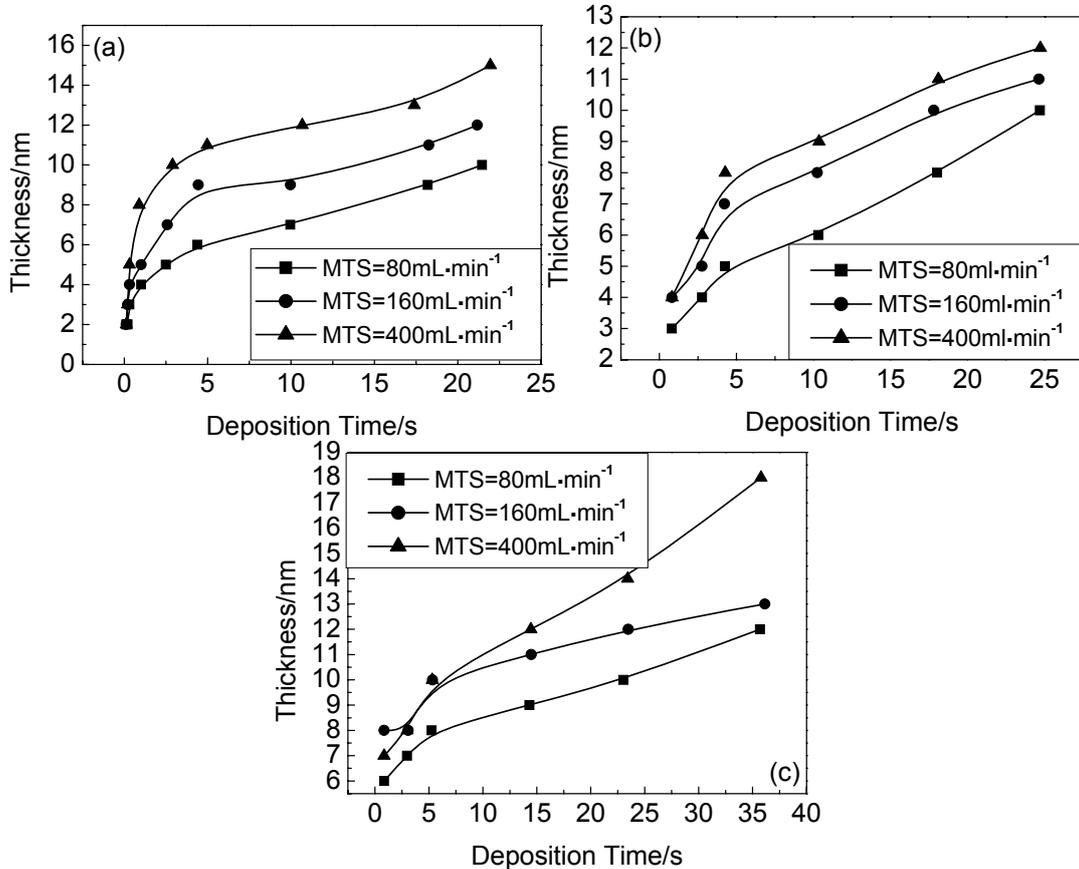


图 5-12 不同 MTS 浓度下, CVD 法 SiC 膜的厚度与沉积时间的关系

(a) {111} 面; (b) {110} 面; (c) {100} 面

Fig.5-12 The relationship between thickness of CVD-SiC film and deposition time at different MTS concentration

(a) {111} facet; (b) {110} facet; (c) {100} facet

将基底温度固定在1200℃, MTS的流量分别取80mL·min⁻¹、160mL·min⁻¹、400mL·min⁻¹, 其它工艺参数不变, MTS浓度与SiC膜厚度的关系如图5-12所示。由图可知, 随着MTS浓度的增加, 三个晶面的厚度随之增加。说明增加MTS浓度, 可以提高SiC膜的厚度。其中, {111}面的厚度增加比较缓和, {110}面较快, {100}面最快, 这是因为各个面的生长速率大小所导致的结果, 由于{100}面的生长速率比较大, 所以其厚度增加最快。结合前面的讨论, MTS浓度的增加, 使表面粗糙度增大, 所以在实际生产中, 不能只是追求厚度而提高MTS浓度, 反而降低了表面质量, 应该综合考虑工艺参数的影响。

5.3.8 MTS 的浓度对 SiC 膜相对密度的影响规律

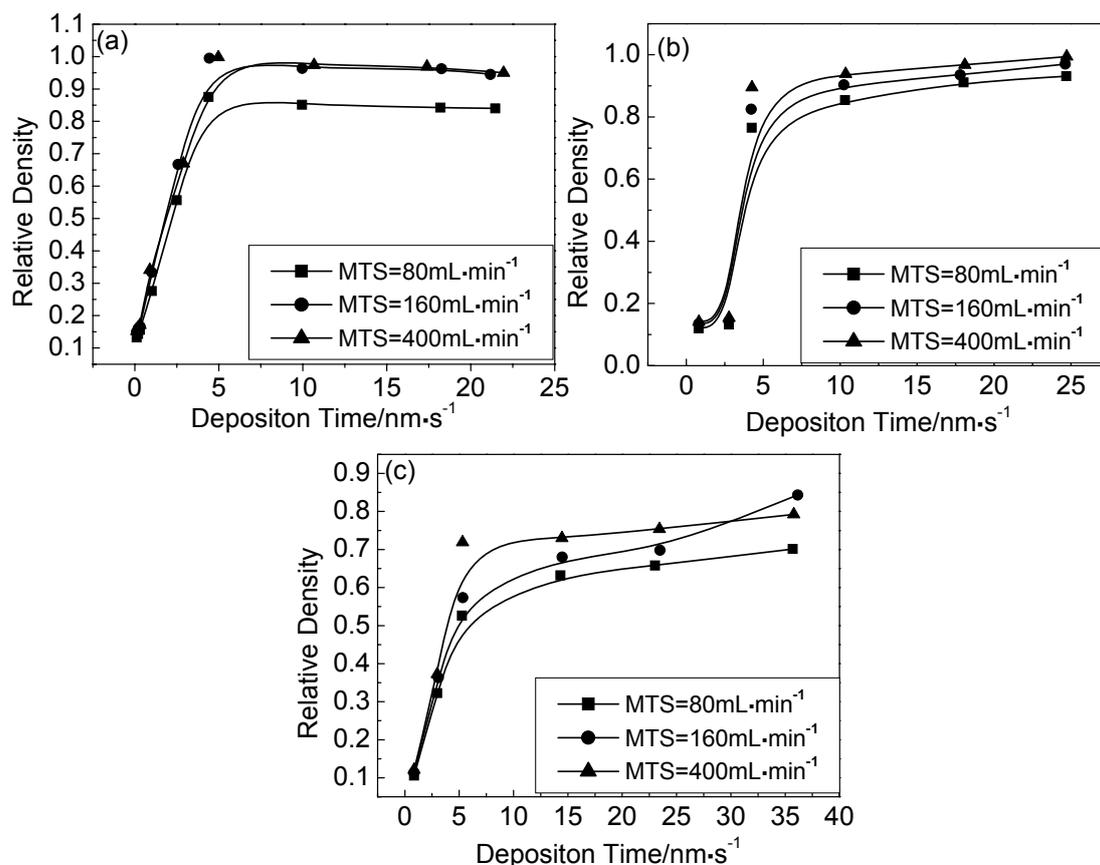


图 5-13 不同 MTS 浓度下, CVD 法 SiC 膜的相对密度与沉积时间的关系
(a) {111}面; (b) {110}面; (c) {100}面

Fig.5-13 The relationship between relative density of CVD-SiC film and deposition time at different MTS concentration (a) {111} facet; (b) {110} facet; (c) {100} facet

将基底温度固定在1200℃, MTS的流量分别取80mL·min⁻¹、160mL·min⁻¹和400mL·min⁻¹, 其它工艺参数不变, MTS浓度与SiC膜相对密度关系如图5-13所示。从图中可以明显看出, 随着MTS浓度的增加, 三个晶面的相对密度随之增加, 增加幅度相差不大。如果为了得到相对密度较大的SiC膜而增加了MTS浓度, 却使表面粗糙度增大, 这种工艺参数的调节也是不合理的。所以必须综合考虑工艺参数对SiC膜表面质量的影响。

5.4 本章小结

本章采用MATLAB7.0编程工具, 在<111>、<110>和<100>三个取向β-SiC三维原子空间阵列数学模型的基础上, 根据反应器内化学反应的KMC模型以及沉

积和扩散脱附过程的KLMC模型，模拟了这三个取向的生长过程及表面形貌，重点讨论了基底温度和MTS浓度对膜的生长速率、表面粗糙度、膜的厚度和相对密度影响。结论如下：

(1) $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三个晶面SiC膜的表面形貌主要表现为：整个生长过程可以分为三个阶段，一是沉积的初期阶段，分别在 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面上形成了一些SiC孤岛；二是以小岛的合并和扩展为特点的中期生长阶段；三是在较长沉积时间之后，SiC表面原子结构趋于动态平衡阶段。

(2) 当基底温度一定时， $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的生长速率在沉积初期比较大，随着沉积时间的增加，生长速率不断下降，直至最后趋于平稳。当基底温度不同时， $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面SiC膜的生长速率会随着基底温度的增加而增大，而 $\{100\}$ 面的生长速率在 1200°C 时最大， 1400°C 时次之， 1000°C 时最低，即温度过高或者过低，都会抑制 $\{100\}$ 面的生长。

(3) 当基底温度一定时， $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的表面粗糙度随着沉积时间的增加而急剧增加；沉积一段时间之后，SiC膜表面粗糙度增加幅度减小，最后趋于平稳。 $\{111\}$ 面的表面粗糙度较大， $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面的表面粗糙度较小。随着基底温度的升高，三个晶面SiC膜的表面粗糙度都增大。

(4) 当基底温度一定时， $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的厚度随着沉积时间的增加近似呈线性增加；随着基底温度的增加三个晶面的厚度都增加。

(5) 当基底温度一定时， $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的相对密度随生长速率的增加而降低，下降到一定程度之后趋于平稳。当基底温度不同时， $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面SiC膜在 1200°C 时具有最大相对密度。

(6) 随着MTS浓度增加， $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的生长速率呈线性增大。低于 1000°C 时整个沉积过程的化学反应比较剧烈，高于 1000°C 时，化学反应比较缓和。

(7) 随着MTS浓度增加， $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的表面粗糙度随之增大，厚度随之增加，相对密度也随之增加。

根据上述分析的结果，在实际生产过程中，必须将所有工艺参数综合起来分析，才能制定合理的工艺，制备出高质量的SiC膜。

第六章 多晶面 CVD 法 SiC 膜二维生长过程的模拟

6.1 引言

在第五章中，从原子尺度对CVD法SiC膜的生长过程进行了详细地模拟和讨论，基本掌握了单一取向的SiC膜生长的特点。但在实际生产中，CVD法沉积的SiC膜都是多晶膜，多个晶面的竞争生长导致SiC膜具有不同的微观组织形貌和晶粒尺寸。由于晶粒尺寸对最终复合材料性能的影响很大，包括力学性能、抗氧化性能、抗腐蚀性能以及高温性能等。因此，在晶体生长过程中，研究材料的微观结构与宏观性能之间的关系，对于揭示材料性能的微观机制，具有重要的科学意义和实际价值，并为材料优化设计提供科学的依据。

目前，在薄膜生长过程中，关于晶粒尺度的模拟方法主要有三种^[68-71]：MC方法或改进的MC方法(Potts MC)、采用连续扩散界面场模型的方法、采用Laguerre模型的方法。其中Potts MC^[72-78]方法应用最为广泛，其基本思想是，将显微结构绘制于分立的晶格上，如图6-1所示，整个过程分为四步，第一步：将晶格点阵分为三角，四角或者六角等；第二步：给每个晶格节点赋予确定的取向数字；第三步：由能量变化确定节点再取向概率；第四步：判断节点再取向是否成功以实现晶界的移动。

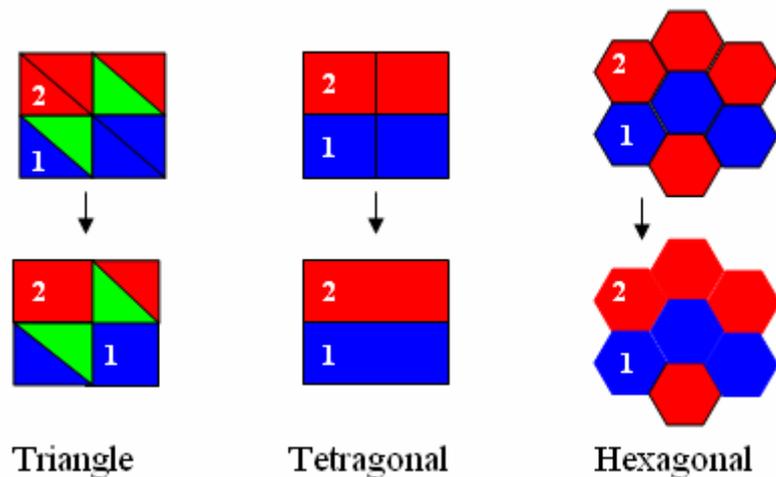


图 6-1 Potts MC 方法中采用的三角、四角或者六角晶格点阵的演化图
Fig.6-1 Evolution diagram of triangle, tetragonal and hexagonal lattice in Potts MC method.

为了掌握晶粒尺度的SiC膜的生长特点，本章使用Matlab7.0编程语言，采用Potts MC方法，通过模拟多个单晶晶核形成连续多晶SiC膜的生长过程，来分析不同的形核密度和生长速率参数下，SiC晶体择优生长取向、微观组织形貌变化、晶粒尺寸分布的特点。

6.2 Potts MC 模型和实现方法

SiC膜的生长首先从形核开始，即首先形成一个初始晶核，然后沿同质外延进一步生长。形核过程作为SiC膜生长的初始阶段，对晶粒的最终微观形貌具有重要的影响。本文采用常用的“瞬时形核模型”，瞬时形成部分晶核，随机分布在SiC膜的沉积基底上，成为初始晶核。

现将二维平面区域离散成400×200像素的网格，即MC网格。考虑到晶界拓扑的复杂性，采用由三个网格构成三角晶格节点。每个晶格节点按照任意取向安排在1和D之间，其中D是指晶粒取向的总数。每个晶格节点都有一个确定的晶粒指数 D_i ，相邻的取向相同的晶格节点构成同一个晶粒，而相邻的取向不同的晶格节点之间则形成晶界微段。

对某一晶格节点的取向进行一次再取向尝试，作为一个Monte Carlo步骤(Monte Carlo Step, 简称MCS)，作为模拟时间单位。为了排除边界干扰，采用周期性边界条件。

晶粒生长的驱动力来源于晶界能的降低，而晶界面积的减少通常是引起晶界能降低的最直接原因。一般采用哈密顿(Hamiltonian)函数计算晶界能^[81,82]，如公式(6-1)所示：

$$E = -J \sum_{ij}^{NN} (\delta_{S_i S_j} - 1) \quad (6-1)$$

式中 S_i ——晶格节点*i*在D个取向中的某个取向； S_j ——晶格节点*i*的最近邻节点的取向数字； $\delta_{S_i S_j}$ ——Kronecker函数；N——最近邻晶格节点数；J——晶界能取值范围内的正常数。

当相邻两个晶粒取向不同时，J就会对系统能量有贡献，反之没有贡献， $\delta_{S_i S_j}$ 定义为：

$$\delta_{S_i, S_j} = \begin{cases} 1 & S_i = S_j \\ 0 & S_i \neq S_j \end{cases} \quad (6-2)$$

随机选取一个晶格节点,此节点的再取向可选择其周围邻居的某个取向状态值,而不是系统所有的取向状态值。当此节点进行取向尝试时,计算以它为中心的取向组合的能量变化,表示为:

$$\Delta E_{total} = E_{new} - E_{old} \quad (6-3)$$

式中 E_{old} 和 E_{new} 分别为取向尝试前后的取向组合的能量。可见 ΔE_{total} 就是薄膜生长和微观组织演变的驱动力。

节点 i 的取向 D_i 转向 D_j 的几率 P 由下式确定,以判定转换是否成功^[122]。

$$P = \begin{cases} \exp(-\Delta E_{total} / KT) & \Delta E_{total} > 0 \\ 1 & \Delta E_{total} \leq 0 \end{cases} \quad (6-4)$$

式中 K ——玻尔兹曼气体常数, T ——热力学温度。 $\Delta E_{total} \leq 0$ 时,转换成功; $\Delta E_{total} > 0$ 时,转换能否成功取决于下述概率的比较。在 $[0,1]$ 之间产生一个均匀分布的随机数 R 。比较 P 和 R ,如果 $P \geq R$,则节点 i 的取向转换成功,即取向由 D_i 转向 D_j ;如果 $P < R$,则节点 i 的取向保持 D_i 。

在转换成功的条件下,定义具有最大生长速率取向 $\{hkl\}_m$ 的晶粒以概率 1 生长,其它取向 (i) 的晶粒的生长概率定义为:

$$W = \frac{V_i}{V_m} \quad (6-5)$$

式中 V_i , V_m 分别为取向 $\{hkl\}_i$ 和 $\{hkl\}_m$ 表面的生长速率。

A. van der Drift^[123-124]在研究用于摄像管的气相沉积 PbO 涂层材料时,借助 X 射线衍射和电子显微镜,发现了 PbO 晶粒在 $\langle 110 \rangle$ 方向上具有择优生长的现象,提出了“演化选择”的概念,并将“演化选择”的概念推广到一般晶体生长的情形。晶体演化选择基于如下的规则:(1)晶体在垂直方向的生长速率越大,晶体被保留的几率越高;(2)只有少量具有择优取向的晶粒(垂直方向生长速率最大的晶粒)能够保留下来,其它生长方向的晶粒将逐渐被埋没。

X.J.Ning等人^[11]借助TEM分析了SCS-6系列纤维，证实了 β -SiC在 $\{111\}$ 上具有明显的择优生长。另外，通过分析本实验室制备出的SiC膜，得到其表面衍射图谱(XRD)，如图6-2所示。得出谱线中的三强线峰强度为： $I_{(111)} = 12624cps$ ， $I_{(220)} = 494cps$ ， $I_{(311)} = 495cps$ ，其比例关系为： $I_{(111)} : I_{(220)} : I_{(311)} = 25.5 : 1 : 1$ 。与标准 β -SiC膜的XRD谱中三强线峰强度的比例(100:41.2:29)相比，可以看出，所制备的SiC膜在 $\{111\}$ 上有明显的择优生长。除了占主导地位的 $\{111\}$ 外，少部分还出现了 $\{220\}$ ， $\{311\}$ 两个取向。其原因是 β -SiC属于面心立方(fcc)闪锌矿型结构， $\{111\}$ 晶面为其最密堆积晶面，所以SiC膜会沿着最密堆积的方向生长。

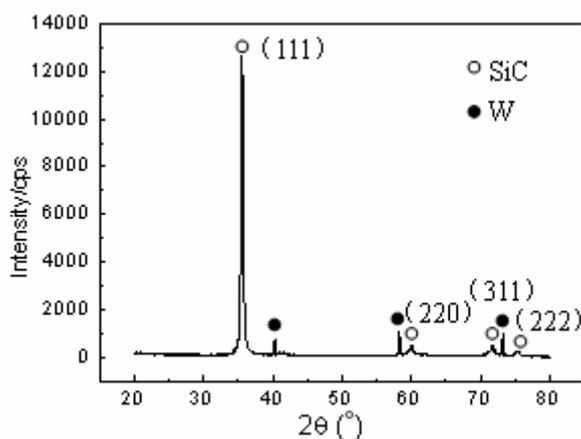


图 6-2 SiC 膜表面 X 射线衍射图谱

Fig. 6-2 The XRD pattern of the surface of SiC film

根据上面的分析，选取 $\{111\}$ 面作为其中一个晶面，研究多晶面CVD法SiC膜的生长过程。为了和 $\{111\}$ 面的生长形成鲜明对比，进而研究其生长机制，于是选取 $\{100\}$ 面作为另外一个面。

不同取向的SiC膜生长表面，生长速率不尽相同，假设无二次形核和孪晶，其生长速率参数 α_{3d} ^[72]定义为两个表面生长速率的比值，表示如下：

$$\alpha_{3d} = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}} \quad (6-6)$$

式中 V_{100} —— $\langle 100 \rangle$ 方向的生长速率， V_{111} —— $\langle 111 \rangle$ 方向的生长速率。

晶体形状与 α_{3d} 的关系如图6-3所示，箭头表示最大直径方向。 $\alpha_{3d} \leq 1$ 时，

晶体是由{100}面组成的立方体形， $\alpha_{3d} \geq 3$ 时，晶体是由{111}面组成的八面体形， $1 < \alpha_{3d} < 3$ 时，晶体是由{111}、{110}和{100}三个晶面共存的立方-八面体形。当 α_{3d} 从1变化到3时，晶体的最大直径方向(即最快生长方向)从<111>方向变化为<110>和<100>方向。

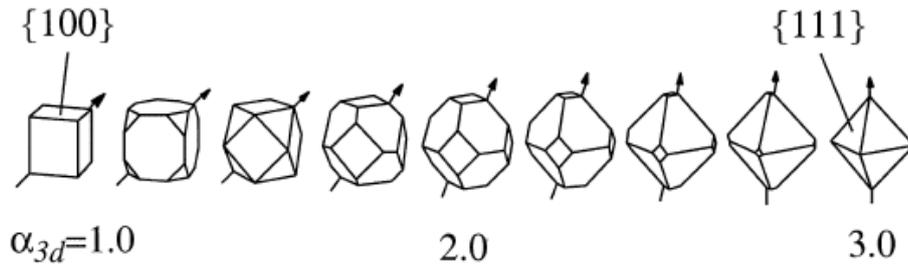


图 6-3 晶体形态与生长参数 α_{3d} 的关系

Fig. 6-3 Crystal shapes for different values of the growth parameter α_{3d}

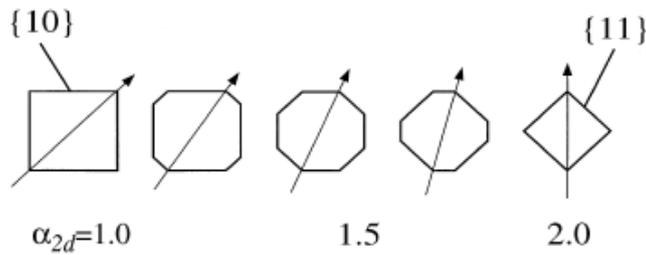


图 6-4 二维晶体模型

Fig. 6-4 2D crystal model

为了研究二维平面区域的晶体生长，在微观结构模型中，将由面组成的三维晶体(如图6-3)简化成由线连成的二维晶体(如图6-4)。并可以看出，晶粒的最终生长方向与相互竞争的两个晶面密切相关。

二维晶体的生长速率参数如公式(6-7)所示。其晶粒竞争生长各个方向速率的示意图如图6-4所示。

$$\alpha_{2d} = \sqrt{2} \frac{V_{10}}{V_{11}} \quad (6-7)$$

式中 V_{10} ——<10>取向的生长速率， V_{11} ——<11>取向的生长速率。

张禹^[66]在模拟CVD法金刚石膜的晶粒生长时，仅仅考虑了晶体不同取向的

生长速率的差异,没有考虑实际晶体结构。本文对其进行了改进,采用了考虑晶体结构的生长速率参数 α_{2d} ,使模拟结果更接近实际。

为了描述薄膜表面的形核程度,引入形核密度这一参数,即单位面积中所形成的晶核数。由于形核密度与晶粒大小有密切关系,所以通过研究形核密度的变化对晶粒大小的影响,可以有效控制薄膜质量。

6.3 模拟结果与讨论

在模拟过程中,采用了标准工艺参数(见第2.2节)。在此基础上,保持形核密度为60%, α_{2d} 为1,模拟得到SiC膜的沉积过程,如图6-5所示(图中蓝色(深色)晶粒完全由(11)面构成,红色(浅色)晶粒完全由(10)面构成,背景和不填充的地方为白色,图6-7和6-8的标识和图6-5的相同)。如图6-5(a)所示,在SiC膜沉积初期,在基底表面上,随机分布着由{11}和{10}两个晶面组成的晶核,这些核心慢慢长大形成晶粒,铺满整个基底表面。如图6-5(b)、(c)和(d)所示, SiC膜继续沉积,这些晶粒沿着SiC膜生长的方向上继续长大。相邻的相同取向的晶粒合并成大晶粒,相邻的不同取向的晶粒之间相互竞争生长,这种竞争生长的结果使晶粒尽可能朝垂直方向生长,不具备竞争优势的晶粒夹藏在优势晶粒之间,形成了柱状晶,这就是“竞争生长”的机制。如图6-5(e),随着沉积反应的继续,柱状晶的体积越来越大,晶粒也越来越大,这就是晶粒的“粗化现象”。晶粒的这种生长现象符合晶粒生长的动力学过程。这与Thijssen^[69]和Wild^[70]等提出观点保持一致,即:晶粒平均尺寸会随着薄膜厚度的增加而增大。

本课题组分别拍摄了SCS-6 SiC纤维(在碳芯上沉积的SiC膜)和在上述沉积条件制备的SiC纤维(在钨芯上沉积的SiC膜)的微观组织照片,如图6-6所示。可以看出,柱状晶确实存在,并且前者的柱状晶比后者的细小,这种细小的柱状晶使得整个横截面的晶粒细化,强度提高,这也正是前者的强度(3450MPa)^[2]明显高于后者的(2500MPa)原因之一。因此,在实际制备过程中,采用细化SiC晶粒的制备工艺可以提高SiC纤维的强度。

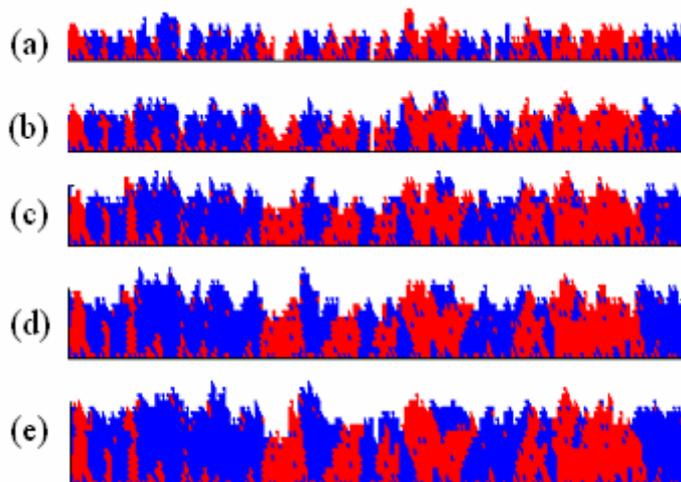


图 6-5 形核密度为 60%， α_{2d} 为 1 时的 SiC 膜的沉积过程
MCS 为：(a) 1000；(b) 1500；(c) 2000；(d) 2500；和(e) 3000

Fig.6-5 The deposition process of SiC film

Nucleation density is 60%; α_{2d} is 1; MCS is: (a) 1000; (b) 1500; (c) 2000; (d) 2500; (e) 3000

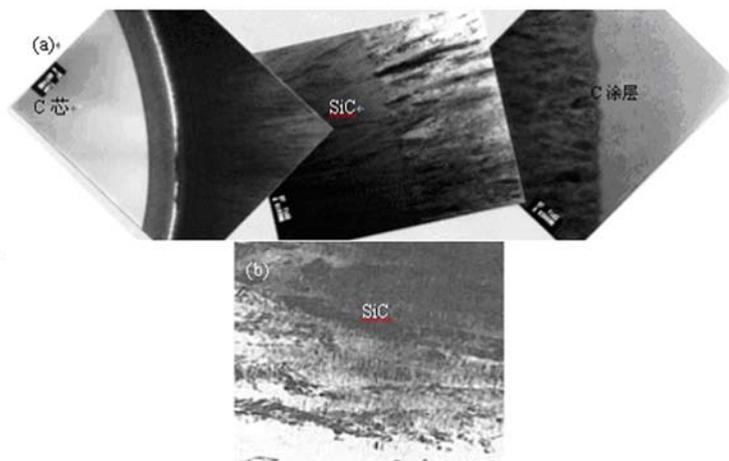


图 6-6 SiC 纤维微观结构

(a) 美国 SCS-6 SiC 纤维；(b) 本实验室制备的 SiC 纤维

Fig.6-6 The microstructure of SiC fiber

(a) SCS-6 SiC; (b) SiC deposited in our laboratory

形核密度为60%，MCS为3000， α_{2d} 分别为0.1、0.4、0.8、1和 $\sqrt{2}$ 时的模拟结果如图6-7所示。可以看出，形核密度相同， α_{2d} 不同，所生成的SiC膜的表面形貌也不同。如图6-7(a)、(b)、(c)、(d)所示，当 $\alpha_{2d} < \sqrt{2}$ 时， $\{11\}$ 面的生长速率大于 $\{10\}$ 面的生长速率，由 $\{11\}$ 面组成的晶粒生长概率也就大于由 $\{10\}$ 面的生长概率，所以， $\{11\}$ 面上的晶粒在垂直于基底方向上生长速率较快，阻碍了那些生

长较慢的 $\{10\}$ 面晶粒的生长。薄膜表面相对比较粗糙。如图6-7(e)所示,当 $a_{2d} = \sqrt{2}$ 时, $\{10\}$ 面生长速率与 $\{11\}$ 面的生长速率相当,晶粒垂直生长。薄膜表面相对比较平整。充分说明了晶粒竞争生长的机制,即具有竞争优势的晶粒尽可能朝垂直方向生长,不具备竞争优势的晶粒会夹藏在优势晶粒之间,导致沉积表面凹凸不平。在实际生产中,应合理控制工艺参数,才能获得良好的表面沉积质量,这部分实验工作尚待进一步研究。

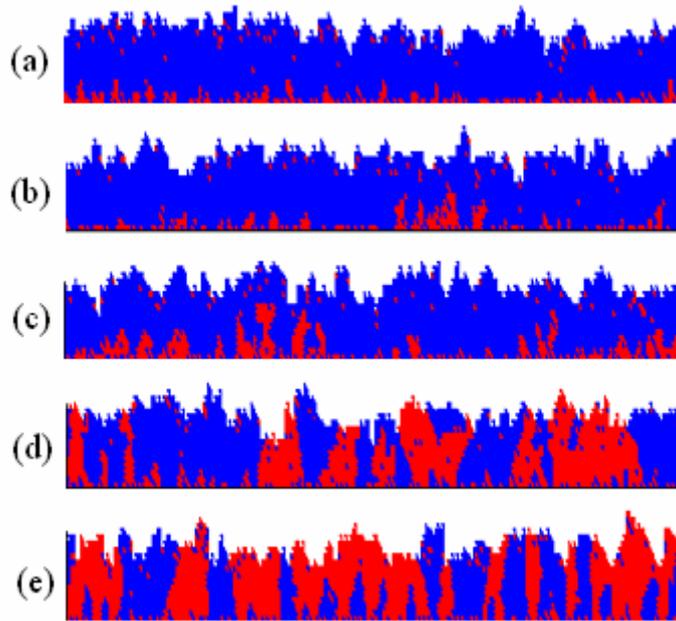


图 6-7 形核密度为 60%, 不同生长速率比, 模拟时间均为 3000MCS 时 SiC 膜的沉积过程
 a_{2d} 为 (a) 0.1; (b) 0.4; (c) 0.8; (d) 1; (e) $\sqrt{2}$

Fig.6-7 The deposition process of SiC film

Nucleation density is 60%; MCS is 3000; a_{2d} is: (a) 0.1; (b) 0.4; (c) 0.8; (d) 1; (e) $\sqrt{2}$

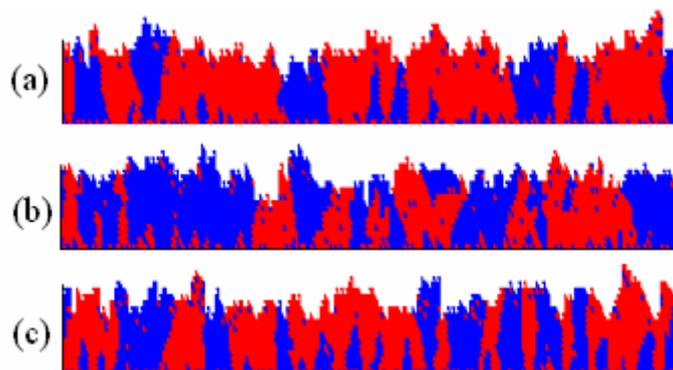


图 6-8 不同形核密度, a_{2d} 为 $\sqrt{2}$, 模拟时间均为 3000MCS 时 SiC 膜的沉积过程
形核密度为: (a) 40%; (b) 50%; (c) 60%

Fig.6-8 The deposition process of SiC film

a_{2d} is $\sqrt{2}$; MCS is 3000; Nucleation density is: (a) 40%; (b) 50% (c) 60%

当 α_{2d} 为 $\sqrt{2}$ ，形核密度分别取40%、50%、60%时，模拟结果如图6-8所示。可以看出，随着形核密度的增加，竞争生长特性加剧，晶粒细化现象更加明显。这与实际的晶体生长理论相一致，即形核密度越大，晶粒则越细小。所以在实际CVD法制备SiC膜时，应当通过调节工艺参数来控制薄膜的微观生长过程。譬如，可通过控制基底温度和气流量的大小，获得尽量高的形核密度，从而达到细化晶粒的目的。

图6-5已经定性说明了晶粒尺寸随着薄膜厚度的增加而增加，即，晶粒出现粗化现象。下面进一步定量说明，为使数据具有可比性，将平均晶粒尺寸和薄膜厚度都进行归一化处理，即，除以薄膜表面初始晶核的平均距离 d_0 (1.3)。将 α_{2d} 分别取1， $\sqrt{2}$ 和2，归一化的平均晶粒尺寸 \bar{d}/d_0 的自然对数与薄膜厚度 (h/d_0) 的自然对数之间的关系，如图6-9所示。可以看出，两者近似呈线性关系。随着薄膜厚度的增加，平均晶粒尺寸增大。随着 α_{2d} 的增加，平均晶粒尺寸却明显减小。Von Kaenel^[68]等人在模拟CVD金刚石膜的晶粒生长时，也得到了与此类似的结果。

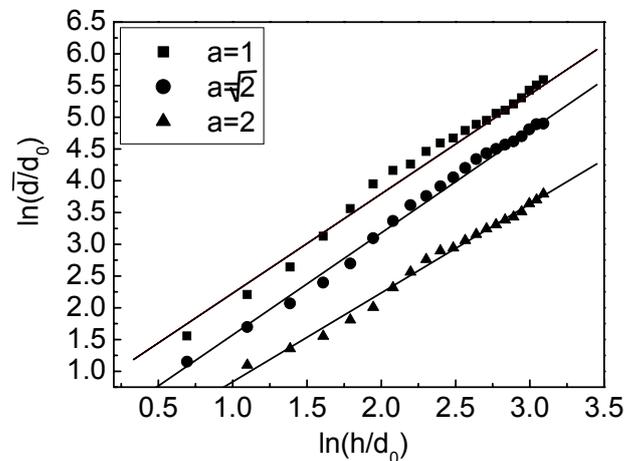


图 6-9 α_{2d} 取 1, $\sqrt{2}$ 和 2 时晶粒尺寸的自然对数与薄膜厚度的自然对数的关系
Fig.6-9 The relationship between $\ln(\bar{d}/d_0)$ and $\ln(h/d_0)$. α_{2d} is 1, $\sqrt{2}$ and 2

现根据模拟得到的平均晶粒尺寸 \bar{d} ，对其进行归一化后得到 \bar{d}/d_0 ，计算出频率 $P(\bar{d}/d_0)$ 。 α_{2d} 为 2，薄膜厚度分别为 10、20 和 30 时，归一化晶粒尺寸 (\bar{d}/d_0) 的分布曲线如图 6-10 所示。其中，横坐标为 \bar{d}/d_0 ，纵坐标为频率 $P(\bar{d}/d_0)$ 。可

以看出,不同薄膜厚度下,晶粒尺寸分布曲线都是先急剧增加,达到最大峰值之后缓慢减小,呈长长尾巴状。随着薄膜厚度的增加,晶粒尺寸分布范围变宽,并且峰值减小,而分布曲线的形状基本相同。

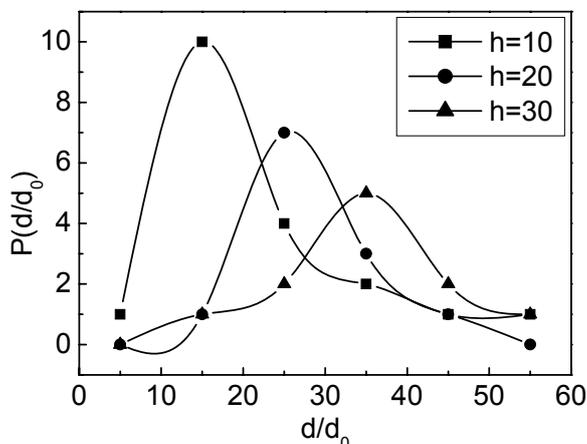


图 6-10 不同薄膜厚度的归一化后晶粒尺寸分布图

Fig.6-10 the distribution curve of the grain size for different film thickness

为了更准确地了解这种分布曲线的变化规律,采用Lognormal、Weibull和Loutat^[3]三种数学函数对晶粒尺寸分布进行拟合,Lognormal分布的概率密度函数为:

$$\text{Lognormal}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} cr} \exp\left[-\frac{(\ln(r) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6-8)$$

式中 r ——归一化的晶粒尺寸, $r = d/\bar{d}$, d ——晶粒直径, \bar{d} ——晶粒直径的平均值, μ 和 c 分别为 $\ln r$ 的平均值和标准偏差, 且 $c > 0$ 。

Louat分布函数的具体形式为:

$$\text{Louat}(r) = 2ar \exp(-ar^2) \quad (6-9)$$

式中 a ——可调参数。

Weibull分布函数为:

$$\text{Weibull}(r) = \frac{\beta}{a^\beta} r^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{r}{a}\right)^\beta\right] \quad (6-10)$$

式中 a ——形状参数; β ——尺度参数; $a = \frac{1}{\Gamma(1+1/\beta)}$; Γ ——Gamma函数,

现根据模拟得到的晶粒尺寸 d , 对其进行归一化后得到 d/\bar{d} , 计算出频率 $P(d/\bar{d})$ 。当 $\alpha_{2d} = 2$ 。不同薄膜厚度下 ($h = 2(n+1)/d_0$, 其中 n 为整数, 范围是

$0 \leq n \leq 7$), 晶粒生长过程中的晶粒尺寸分布的拟合曲线如图6-11所示。其中, 横坐标为 d/\bar{d} , 纵坐标为频率 $P(d/\bar{d})$ 。可以看出, 归一化处理之后的晶粒尺寸分布曲线形状不随时间而变, 则各时间下的晶粒尺寸分布曲线均基本相似, 即, 存在“自相似”性。采用上述三种函数分别拟合后, 当 $n=3$ 时, Weibull函数的拟合效果最优, β 值为2.12, χ^2 值小于0.005, 决定系数不小于0.95; Louat函数的拟合结果其次, 其拟合的 χ^2 值也小于0.005, 决定系数不小于0.94; Lognormal函数的拟合效果最差。

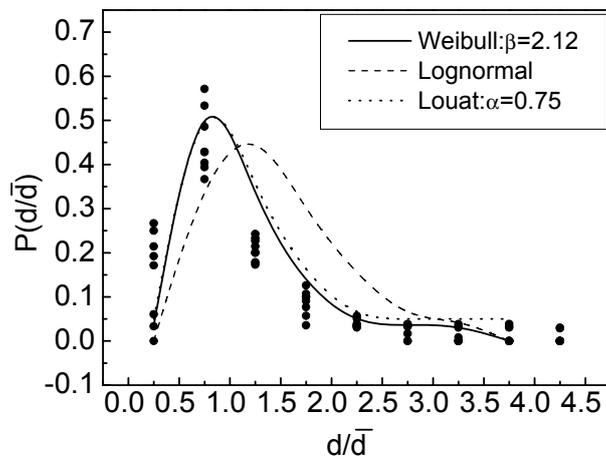


图 6-11 晶粒长大过程中晶粒尺寸分布拟合曲线图

Fig.6-11 Fitted distribution curve of normalized grain size during the grain growth

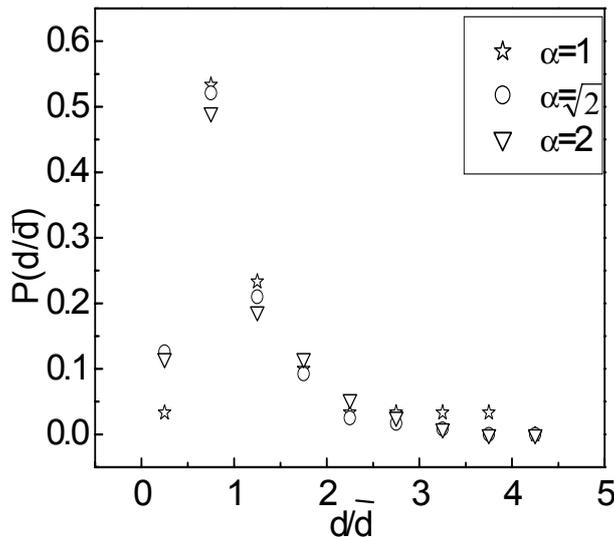


图 6-12 不同 α_{2d} 时归一化晶粒尺寸分布图

Fig.6-12 Distribution curve of normalized grain size

孙亚^[76]、王超^[77]和秦湘阁^[78]等都采用Weibull分布对二维晶粒生长分布进行了拟合。也发现Weibull分布函数能够很好的描述晶粒长大条件下的晶粒组织尺寸分布状态。

a_{2d} 分别取1, $\sqrt{2}$ 和2时, 晶粒长大过程中归一化晶粒尺寸的分布如图6-12所示。可以看出, 无论 a_{2d} 取值如何, 其晶粒尺寸分布规律几乎不变。所以认为 a_{2d} 的不同对晶粒尺寸分布的影响较小。

6.4 本章小结

本章采用Potts MC方法, 模拟了CVD法SiC膜晶体二维生长的微观组织形貌, 模拟结果与理论、实验结果吻合性较好。结论如下:

(1) 在晶体生长过程中, 出现了竞争生长机制和晶粒粗化现象, 符合晶粒生长动力学原理以及实验结果。

(2) 生长速率参数的不同导致表面形貌不同。随着形核密度的增加, 晶粒细化现象更加明显。

(3) 在晶体生长过程中, 晶粒尺寸随着薄膜厚度的增加而增加, 平均晶粒尺寸的自然对数与薄膜厚度的自然对数之间, 近似呈线性关系。晶粒尺寸存在“自相似”性。Weibull函数拟合效果最佳, Louat函数其次, Lognormal函数最差。同时, 这种分布规律几乎不受生长速率参数的影响。

第七章 CVD 法 SiC 膜生长的多尺度模拟

7.1 引言

在第五章中,对 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三晶面SiC膜三维原子尺度进行了模拟,初步研究了晶体表面形貌的演变规律,讨论了基底温度和MTS浓度对生长速率、表面粗糙度、膜的厚度和相对密度等参数的影响。但是此原子尺度模型只能预测单晶SiC膜的生长。为了了解多晶SiC膜的生长,在第六章中,采用Potts MC方法对 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 两个晶面的二维晶粒尺度的生长进行了模拟,初步掌握了两个晶面的竞争生长和晶粒的粗化现象。在此基础上,本章采用有限差分法对二维晶粒尺度SiC膜的生长过程进行深入地研究,并通过生长速率和 α_{3d} 将三维原子尺度和二维晶粒尺度的模型紧密结合起来,重点研究SiC膜生长过程中微观组织形貌的变化及其缺陷的形成过程。根据不同晶面组成的晶粒的竞争生长机制,分析SiC膜的瞬时形貌特征以及晶粒边界的演化过程。

7.2 CVD 法 SiC 膜的三维原子尺度的模型及结果

7.2.1 CVD 法 SiC 膜的表面形貌

在第五章研究的基础上,现根据SiC膜三维形貌的侧视图和俯视图,进一步分析其微观组织形貌的变化及其缺陷的形成过程。

在第三章中,已经建立了SiC膜 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 两个取向的原子空间排列的数学模型。对于 $\langle 111 \rangle$ 取向的薄膜,点阵取向定义为 $\bar{x}' = [11\bar{2}]$, $\bar{y}' = [\bar{1}10]$, $\bar{z}' = [111]$ 。对于 $\langle 100 \rangle$ 取向的薄膜,点阵取向定义为 $\bar{x}' = [011]$, $\bar{y}' = [0\bar{1}1]$, $\bar{z}' = [100]$ 。在 x 和 y 方向上采用周期性边界条件, SiC膜沿着 z 方向生长。对于 $\langle 111 \rangle$ 取向,整个生长过程在 $40d_{\{112\}} \times 20d_{\{110\}}$ 的SiC点阵上进行;对于 $\langle 100 \rangle$ 取向,则在 $40d_{\{011\}} \times 20d_{\{011\}}$ 的SiC点阵上进行,其中, $d_{\{uvw\}}$ 是SiC膜的 (uvw) 晶面间距。这两个取向的Si和C原子的三维空间点阵如图3-15和图3-17所示。

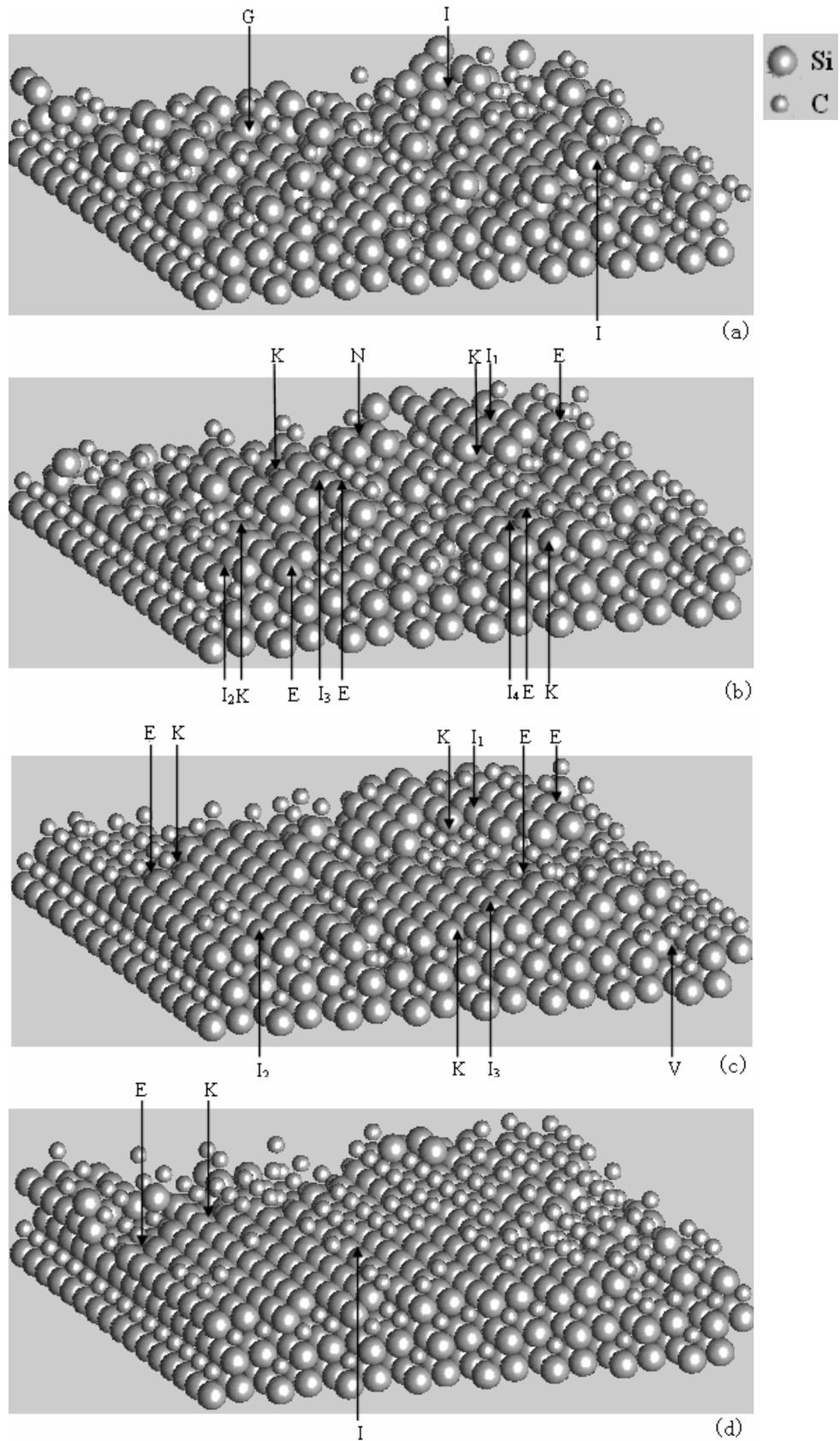


图 7-1 CVD 法 SiC 膜 {111} 面的表面形貌

(a) 沉积初期; (b,c) 沉积中期; (d) 动态平衡阶段;

Fig.7-1 Surface morphologies of {111} facet of CVD-SiC film

(a) the first stage of deposition; (b,c) the middle stage of deposition; (d) the dynamic balance stage of deposition

在模拟过程中，采用标准工艺参数(见第2.2节)。得到SiC膜{111}面的三维表面形貌侧视图7-1，为了更清楚地观察其表面形貌，模拟出与图7-1相对应的俯视图7-2。同等条件下，模拟出SiC膜{100}面的表面形貌，如侧视图7-3和俯视图7-4所示。在此条件下沉积出的SiC膜，共有5层，最下层的原子用黑色圆圈表示，最上层的原子用白色圆圈表示，中间层原子的颜色介于黑色和白色之间，越靠近上层，颜色越趋于白色。

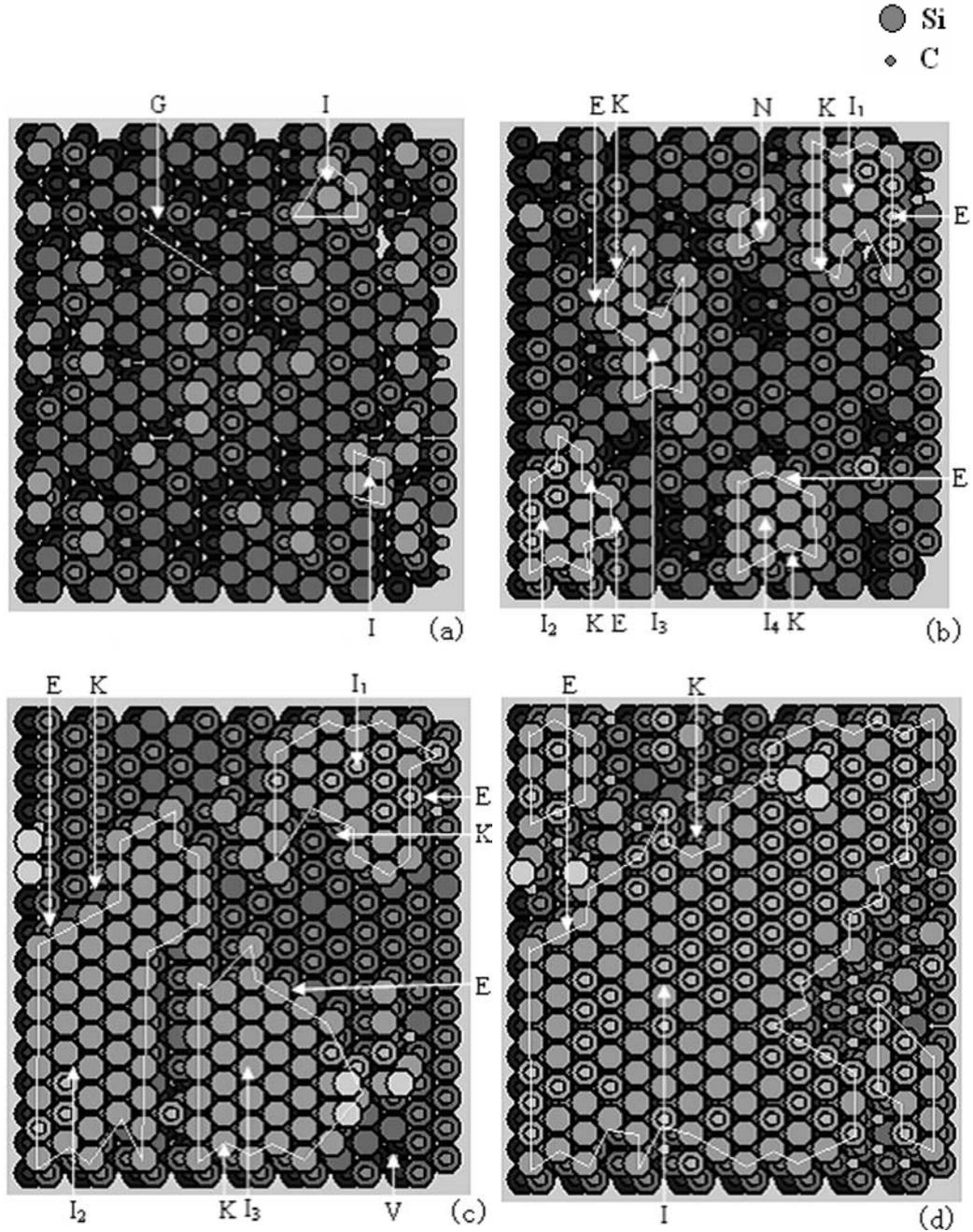
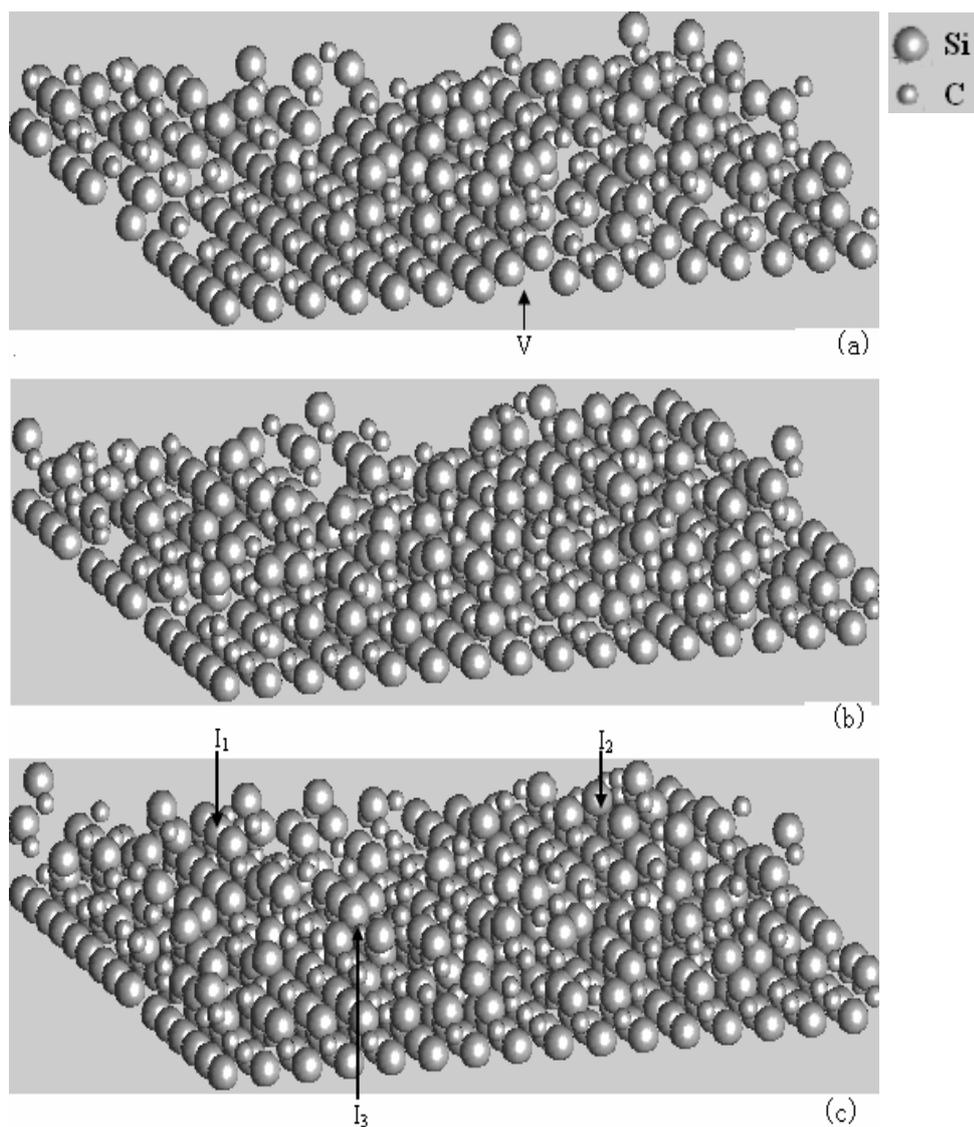


图 7-2 CVD 法 SiC 膜{111}面的俯视图
 E-边界；G-空隙；I-岛；K-扭折；N-核心；V-空位
 Fig. 7-2 Top view of an {111} facet of CVD-SiC film
 E-Edge; G-Gap; I-Island; K-Kink; N-Nucleus; V-Void

从图7-1(a)中可以看到空隙G的存在, 从图7-2(a), 可以看到空位V。这是因为在开始沉积时, 基底上有充足的位置可供Si和C原子沉积, 因此互相之间就会留下空隙或孔洞。原子之间的聚集使得平滑的基底上出现了一些孤立的 $\{111\}$ 面小岛I。随着沉积过程的进行, 如图7-1(b)和图7-2(b), 膜的生长进入到中期阶段, 很多核心N进一步生长形成小岛 I_1 、 I_2 、 I_3 、 I_4 , 这些小岛不仅朝着膜生长方向生长, 还向侧面进行横向生长。并且小岛边界上出现扭折K。上述特点导致小岛进行合并、扩展和填充, 使得岛与岛之间的边界E消失。图7-1(b)和图7-2(b)中的小岛 I_1 、 I_2 、 I_3 、 I_4 合并扩展到图7-1(c)和图7-2(c)中的岛 I_1 、 I_2 、 I_3 。再经过一段时间的沉积, 膜的生长进入动态平衡阶段。未填满的 $\{111\}$ 面继续被Si和C原子填充, 图7-1(c)和图7-2(c)中的小岛 I_1 、 I_2 、 I_3 合并形成图7-1(d)和图7-2(d)中的较大的岛I, 膜的表面趋于平整。并且空隙和空位等缺陷的比例减少, 最终形成完整的 $\{111\}$ 面形貌。



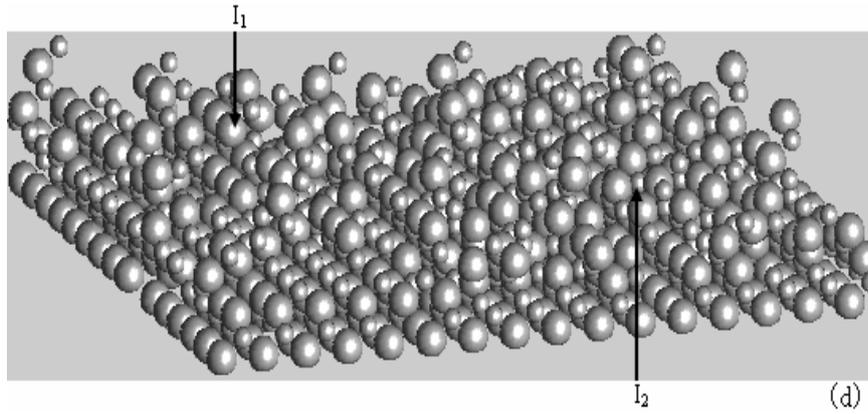


图 7-3 CVD 法 SiC 膜 {100} 面的表面形貌

(a) 沉积初期; (b,c) 沉积中期; (d) 动态平衡;

Fig.7-3 Surface morphologies of {100} facet of CVD-SiC film

(a) the first stage of deposition; (b,c) the middle stage of deposition; (d) the dynamic balance stage of deposition

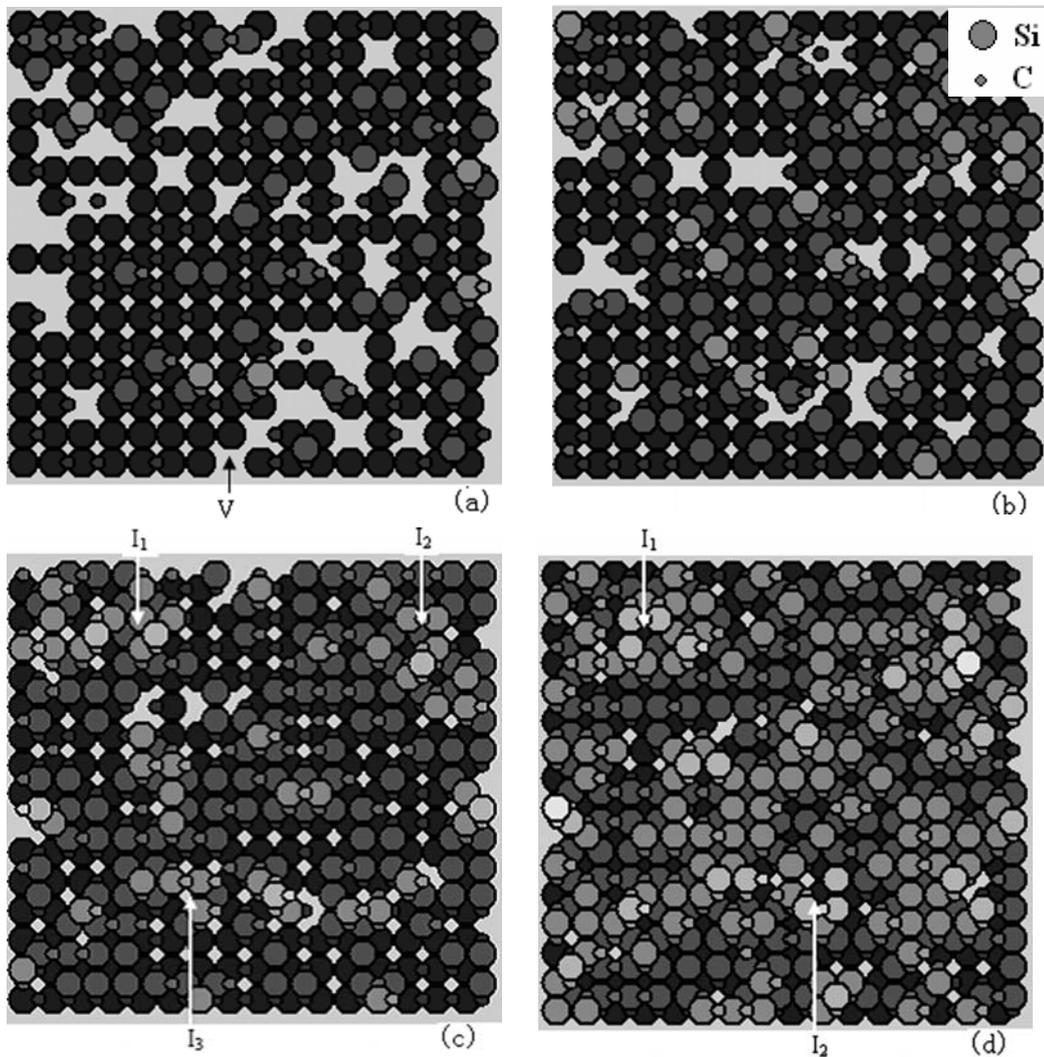


图 7-4 CVD 法 SiC 膜 {100} 面的俯视图。

E-边界; G-空隙; I-岛; K-扭折; N-核心; V-空位

Fig.7-4 Top view of {100} facet of CVD-SiC film

E-Edge; G-Gap; I-Island; K-Kink; N-Nucleus; V-Void

与{111}面相比，{100}面的原子生长表面比较杂乱无章。虽然图 7-3(b,c)和 7-4(b,c)中出现了类似的小岛，但其形状不规则并且边界不清晰。已经存在的小岛和新形成的岛同时生长，导致薄膜表面原子排列规律不明显，{100}面的表面粗糙度明显大于{111}面。仔细分析其表面形貌的变化，基本可以看到空位，小岛等形貌特征，大致具有沉积初期、中期和动态平衡三个阶段。

7.2.2 {111}面和{100}面生长速率和 α_{3d} 的关系

在第五章中，已经模拟了不同基底温度下{111}面和{100}面生长速率的变化规律，在此基础上，进一步研究两晶面生长速率随基底温度的变化情况。基底温度对SiC膜{111}和{100}两晶面的生长速率的影响，如图7-5(a)所示。对于{111}面来说，随着基底温度的升高，生长速率随之增加。而对{100}面来说，随着基底温度的升高，生长速率先增加，到达最大值后开始减小。即当温度适中时，生长速率最大。与Grujicic^[64-65]的研究结果相一致。因此，在实际生产中，可以通过温度来控制晶体的生长方向。对本实验而言，如果要制备{100}面的SiC膜，就应该将温度控制在1200℃左右，使{100}面具有最快的生长速率。

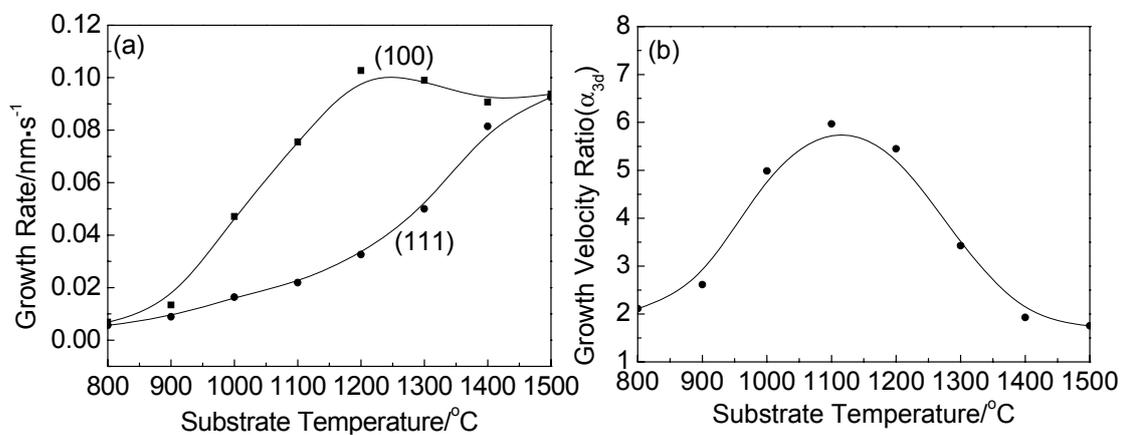


图 7-5 SiC 膜沉积过程中{111}和{100}面上基底温度对生长速率和 α_{3d} 的影响

(a) 对生长速率的影响; (b) 对 α_{3d} 的影响

Fig.7-5 The effect of substrate temperature on growth rate and α_{3d} of {111} and {100} facets of SiC film

(a) growth rate; (b) α_{3d}

基底温度对 α_{3d} 的影响如图7-5(b)所示。可以看出，随着基底温度的增加， α_{3d} 呈抛物线的形状。说明当SiC膜的{111}面和{100}面竞争生长时，在1100℃左右

时, α_{3d} 最大。所有的 α_{3d} 都大于 1.75(基底温度为 1500°C 时), 并且小于 5.97(基底温度为 1100°C 时)。在 7.3 节, 将结合二维晶粒尺度模型的结果对此图进一步分析。

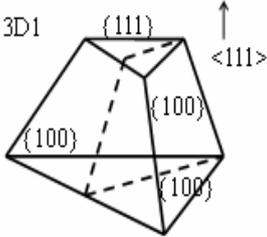
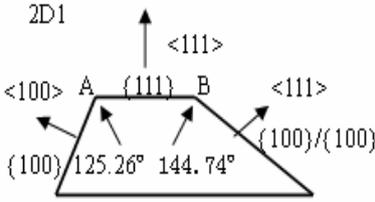
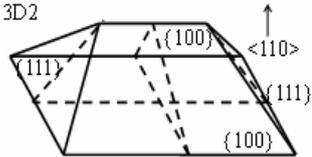
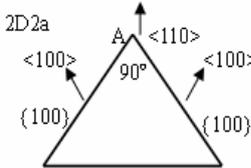
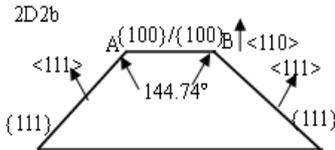
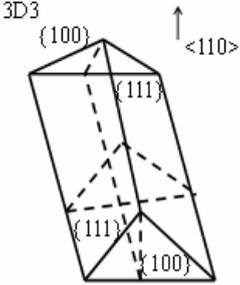
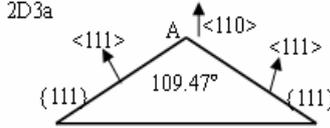
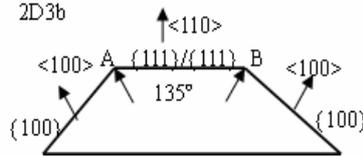
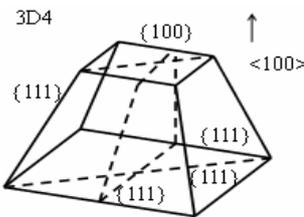
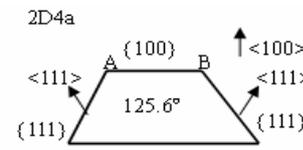
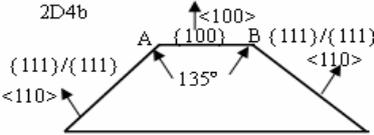
7.3 CVD 法 SiC 膜二维晶粒尺度模拟

为了进一步分析 α_{3d} 对 SiC 膜微观结构的影响, 采用有限差分法, 对不同晶面组成的晶粒的生长进行模拟。

基于 A. van der Drift^[123-124] 的“演化选择”的理论, SiC 膜的生长首先从形核开始, 由不同晶面组成的晶粒随机分布在基底上, 每个晶面以其固定的速率垂直基底生长。沉积初期, 由于晶粒与晶粒没有接触, 所以每个晶粒独立生长, 随着晶粒的长大, 晶粒相遇形成了晶粒边界, 而晶粒边界的形成导致晶粒朝某一取向择优生长, 最终形成具有不同择优取向的 SiC 膜。SiC 膜的晶体模型如图 6-3 和 6-4 所示, 主要有两个晶面 {111} 面和 {100} 面。但是根据不同的沉积条件, 可以获得 {111}、{110} 或者 {100} 面的晶体结构。具体晶体结构和各顶点的速率列于表 7-1 中^[73]。并做了部分修正。其中, 每个顶点的速率都是由相邻晶面的速率以及顶点的坐标决定, 可分解为 x 和 y 方向, 即 V_x 和 V_y 。

有限差分法的基本思想是将连续的求解域划分为差分网格, 即把实际连续的求解域离散为有限的多个点, 用这些离散点上的参数近似描述实际上连续的求解域^[125-127]。根据这种思想, 在模拟多晶面 SiC 膜生长过程时, 将二维平面区域离散成 10×20 的离散网格, 即差分网格。将部分晶核随机分布在 SiC 膜基底上, 每个晶核都包含七个矢量指标, 包括顶点方向 (D_x 和 D_y)、初始位置 (S_x 和 S_y)、相邻面的速率 (V_x 和 V_y) 和晶核尺寸。晶核沿着其顶点方向, 以其顶点的速率生长, 如果相邻两个顶点相交, 它们之间的相邻边和其中一个顶点就消失, 另外一个顶点的速率将根据新的交界面的生长速率进行更新。设置一个时间增量 Δt , 根据差分网格, 计算整个系统中下一步所需要的 Δt , Δt 可调并且足够大, 从而可大大加快计算机运算速度。

表7-1 SiC三维晶体结构与二维晶体结构的关系以及二维晶面生长速率
Table 1 The Relationship between 3D and 2D crystal and the vertex velocities of the 2D crystal

3D crystal	2D crystal	Vertex velocities of 2D
<p>3D1</p> 	<p>2D1</p> 	$V_x^A = -\frac{\sqrt{6}}{2} \left(1 - \frac{1}{\alpha_{3d}}\right) V_{100}$ $V_y^A = \frac{\sqrt{3}}{\alpha_{3d}} V_{100}$ $V_x^B = \sqrt{6} \left(1 - \frac{1}{\alpha_{3d}}\right) V_{100}$ $V_y^B = \frac{\sqrt{3}}{\alpha_{3d}} V_{100}$
<p>3D2</p> 	<p>2D2a</p>  <p>2D2b</p> 	$V_x^A = 0$ $V_y^A = \sqrt{2} V_{100}$ $V_x^A = \left(2 - \frac{3}{\alpha_{3d}}\right) V_{100}$ $V_y^A = \sqrt{2} V_{100}$ $V_x^B = -\left(2 - \frac{3}{\alpha_{3d}}\right) V_{100}$ $V_y^B = \sqrt{2} V_{100}$
<p>3D3</p> 	<p>2D3a</p>  <p>2D3b</p> 	$V_x^A = 0$ $V_y^A = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{1}{\alpha_{3d}} V_{100}$ $V_x^A = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{3}{\alpha_{3d}} - 2\right) V_{100}$ $V_y^A = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{1}{\alpha_{3d}} V_{100}$ $V_x^B = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{3}{\alpha_{3d}} - 2\right) V_{100}$ $V_y^B = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{1}{\alpha_{3d}} V_{100}$
<p>3D4</p> 	<p>2D4a</p>  <p>2D4b</p> 	$V_x^A = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{3}{\alpha_{3d}} - 1\right) V_{100}$ $V_y^A = V_{100}$ $V_x^B = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{3}{\alpha_{3d}} - 1\right) V_{100}$ $V_y^B = V_{100}$ $V_x^A = -\left(\frac{3}{\alpha_{3d}} - 1\right) V_{100}$ $V_y^A = V_{100}$ $V_x^B = \left(\frac{3}{\alpha_{3d}} - 1\right) V_{100}$ $V_y^B = V_{100}$

7.4 综合三维原子尺度和二维晶粒尺度模拟结果

在第7.2节三维原子尺度模拟结果的基础上，下面采用两个典型的 α_{3d} 数值 (最小值1.75和最大值5.97)进行二维晶粒尺度的模拟。采用上节所述的有限差分模型，得到不同 α_{3d} 数值SiC膜表面的微观结构，如图7-6所示。为了排除晶粒尺寸的干扰，将横、纵坐标的数值进行归一化处理，即：横坐标设置为SiC晶粒尺寸与平均晶粒尺寸的比值，用相对距离表示；纵坐标设置为SiC膜的厚度与平均晶粒尺寸的比值，用相对厚度表示。当相对厚度低于10时，晶粒边界和晶粒混在一起，密度过大，基本看不到变化。为了清晰地看到晶粒边界的变化，相对厚度从10开始。

从图7-6中可以看出，不同晶面组成的晶粒之间存在明显的竞争生长现象，随着SiC膜厚度的增加，晶粒出现粗化现象，这与第六章的模拟结果相一致。并且，此图清晰地展现了SiC膜的瞬时形貌特征以及晶粒边界的演化过程。当 α_{3d} 为1.75时，如图7-6(a)所示，SiC膜的表面粗糙度比较小，形象的称之为平屋顶状。基本上是由 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 晶面组成。其晶粒的类型属于表7-1中的2D2a、2D2b、2D3a和2D3b。随着SiC膜厚度的增加， $\{100\}/\{100\}$ 和 $\{111\}/\{111\}$ 面慢慢消失。由于2D2a和2D3a类型晶粒的生长方向是 $\langle 110 \rangle$ ，所以，在此沉积条件下，SiC膜的 $\langle 110 \rangle$ 方向为最快生长方向。当 α_{3d} 为5.97时，如图7-6(b)所示，与图7-6(a)相比，SiC膜的表面粗糙度明显增大，形象的称之为屋脊状。其表面完全由 $\{111\}$ 面组成，晶粒类型属于2D4a。由于2D4a类型晶粒的生长方向为 $\langle 100 \rangle$ ，所以，在此沉积条件下，SiC膜的 $\langle 100 \rangle$ 方向为最快生长方向。此模拟结果与Wild^[70]的实验结果具有很好的一致性。

由第六章图6-3可知，当 α_{3d} 为1.75时，即 $1 < \alpha_{3d} < 3$ 时，SiC晶体是由 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三个晶面共存的立方-八面体形，图7-6(a)的结果正好与此吻合；当 α_{3d} 为5.97时，即 $\alpha_{3d} \geq 3$ ，SiC晶体是由 $\{111\}$ 面组成的八面体。图7-6(b)中SiC膜表面确实是由 $\{111\}$ 面组成，没有出现 $\{100\}$ 面，说明模拟结果与理论非常吻合。

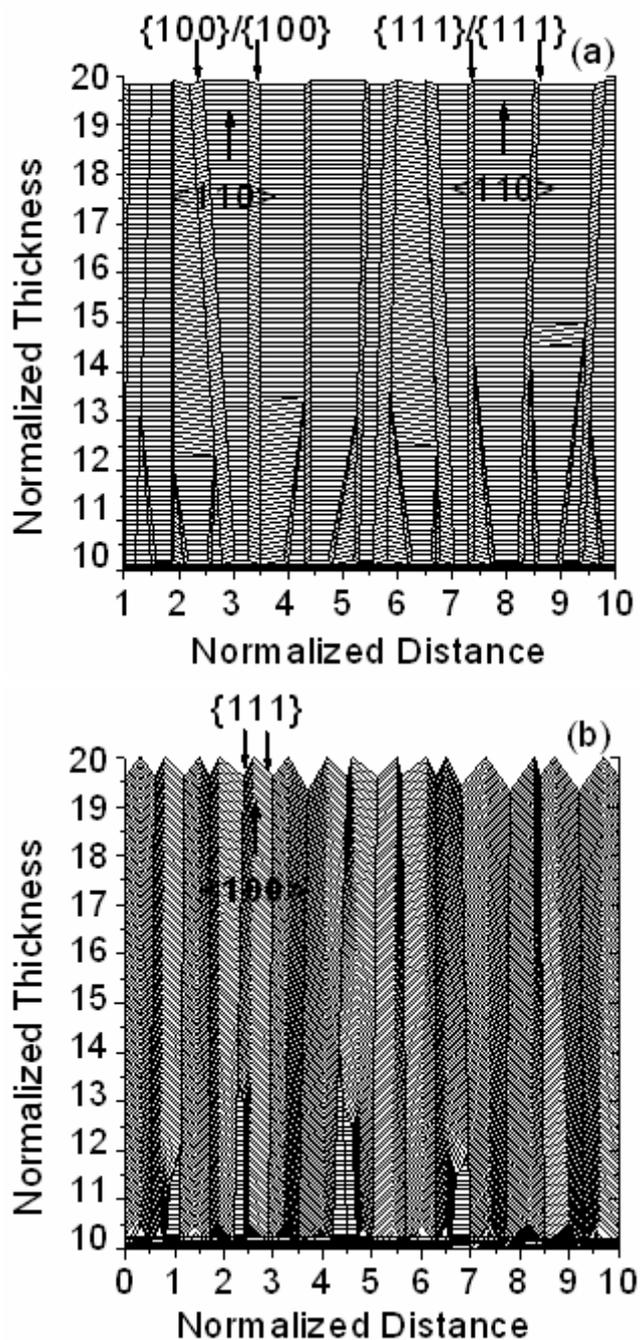


图 7-6 CVD 法 SiC 膜在不同 α_{3d} 参数下的微观结构

(a) α_{3d} 为 1.75; (b) α_{3d} 为 5.97

Fig.7-6 The microstructure of CVD-SiC film under different α_{3d}

(a) α_{3d} is 1.75; (b) α_{3d} is 5.97

在图7-6(a)中, SiC膜在<110>和<100>方向出现择优生长。这是由SiC晶体本身的结构引起的, Wild^[70]在研究金刚石薄膜生长过程时, 通过透射电镜也观察到<110>方向存在着择优生长。由于 β -SiC与金刚石的结构相似, 因此可以参考其

结构特征，绘出SiC晶体的八面体示意图（图7-7），并将其几种边的组合方式列于表7-2中，表中n为SiC晶体择优生长方向<hkl>的统计分布，β为择优生长方向<hkl>与晶面法线方向的夹角。从表7-2中可以看出，<100>方向存在择优生长的可能。并且<110>方向可看作是由[111]和[11 $\bar{1}$]两个晶向相互倾斜35.26°形成。所以，当 a_{3d} 处于1.75~5.97范围内时，SiC膜表面在<100>或<110>晶向上具有最快生长速率，显示出择优生长特性。

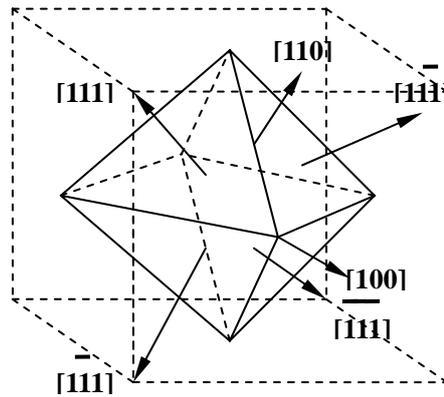


图 7-7 具有<110>边界和<100>顶点，以及相邻的<111>晶面的 SiC 八面体示意图
Fig.7-7 Schematic drawing of an octahedron showing a <110> edge, a <100> tip, and adjacent <111> faces

表 7-2 形成{111}面的边和顶点
Table 7-2 Edges and tips that can be formed by {111} facets

Direction	Shape	Example	n	Adjacent facets	β (deg.)	γ
<110>	Edge	Edge of octahedron	12	[111], [11 $\bar{1}$]	35.26	$\sqrt{3/2}$
<100>		Corners of octahedron	6	[111], [1 $\bar{1}$ 1], [11 $\bar{1}$], [1 $\bar{1}$ $\bar{1}$]	54.74	$\sqrt{3}$
<100>	tip	Edge of tetrahedron	6	[111], [1 $\bar{1}$ $\bar{1}$]	54.74	$\sqrt{3}$
<111>		Corners of tetrahedron	8	[$\bar{1}$ 11], [1 $\bar{1}$ 1], [11 $\bar{1}$]	70.53	3

Note: n is the statistical data of <hkl> direction. β is the angle between face normals and direction. γ is geometrical factor.

7.5 本章小结

(1) 在三维原子尺度模拟中，得到CVD法SiC膜{111}和{100}两个晶面的侧视图和俯视图，观察到小岛的形成、扩展和合并等现象，以及空隙、空位和扭折等缺陷的形成。

(2) 采用有限差分法建立了CVD法SiC膜的二维晶粒尺度模型，结合三维原子尺度的 α_{3d} ，分析了SiC膜瞬时形貌特征以及晶粒边界的演化过程。 α_{3d} 决定着不同晶面组成的晶粒的生长过程，最终形成不同的薄膜形貌。当 α_{3d} 为1.75时，呈平屋顶状，SiC膜的表面基本是由{111}和{100}面组成， $\langle 110 \rangle$ 方向择优生长；当 α_{3d} 为5.97时，呈屋脊状，SiC膜表面全部由{111}面组成， $\langle 100 \rangle$ 方向择优生长。通过SiC膜本身的晶体结构，分析了这两个择优取向的形成原因。

结 论

基于国内对高性能SiC需求增大的背景和了解SiC微观生长机制的目的,开展了CVD法制备SiC膜的计算机模拟与分析。结合三维原子尺度和二维晶粒尺度SiC膜的生长过程,建立了相应的KMC模型,在此基础上综合分析了两个尺度模型下的SiC膜生长过程及表面形貌的变化规律,得出以下主要结论:

(1) 分别在 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向上,建立了 β -SiC的三维原子空间阵列的数学模型,模拟出 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 三个取向 β -SiC的原子空间排列图。

(2) 建立了CVD法SiC膜的微观化学与物理模型,包括反应器内化学反应的KMC模型以及沉积、扩散和脱附的KLMC模型。

(3) 模拟得到了三维原子尺度下CVD法SiC膜的 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 三个晶面的表面形貌特征。CVD法SiC膜的整个生长过程可以分为三个阶段,一是沉积初期阶段,分别在 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面上形成了一些SiC孤岛;二是以小岛的合并和扩展为特点的沉积中期阶段;三是在较长时间沉积之后, SiC表面的生长趋于动态平衡阶段。

(4) 当基底温度一定时, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的生长速率在沉积初期比较大,随着沉积时间的增加,生长速率不断下降,直至最后趋于平稳。随着基底温度的增加, $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面的生长速率随之增大,而 $\{100\}$ 面的生长率先增加后减小。

(5) 当基底温度一定时, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的表面粗糙度随着沉积时间的增加而急剧增加;沉积一段时间之后,表面粗糙度增加幅度减小,最后趋于平稳。 $\{111\}$ 面的表面粗糙度较大, $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面的表面粗糙度较小。随着基底温度的升高,三个晶面SiC膜的表面粗糙度都增大。

(6) 当基底温度一定时, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的厚度随着沉积时间的增加近似呈线性增加;随着基底温度的增加三个晶面的厚度都增加。相对密度随着生长速率的增加而降低,下降到一定程度之后趋于平稳。当基底温度不同时, $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 面SiC膜在 1200°C 时具有最大相对密度。

(7) 随着MTS浓度增加, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的生长速率呈线性增大。低于 1000°C 时化学反应比较剧烈, 高于 1000°C 时, 化学反应比较缓和; 随着MTS浓度增加, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面SiC膜的表面粗糙度随之增大, 厚度随之增加, 相对密度也随之增加。

(8) 建立了SiC膜二维生长过程的Potts MC模型和有限差分模型, 模拟得到微观组织形貌与实验结果相吻合。在晶体生长过程中, 出现了竞争生长和晶粒粗化现象。当 a_{3d} 为1.75时, 呈平屋顶状, SiC膜的表面基本由 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 面组成, $\langle 110 \rangle$ 方向择优生长; 当 a_{3d} 为5.97时, 呈屋脊状, SiC膜表面全部由 $\{111\}$ 面组成, $\langle 100 \rangle$ 方向择优生长。

(9) 在晶体生长过程中, 形核密度的增加导致晶粒细化, 晶粒尺寸随薄膜厚度的增加而增加, 晶粒尺寸存在“自相似”性。并符合Weibull函数分布规律。

(10) 模拟出CVD法SiC膜 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 面三维原子尺度的侧视图和俯视图, 观察到小岛的形成、扩展和合并等现象, 以及空隙、空位和扭折等缺陷的形成过程。

参考文献

- 1 Y.M. Zhang, Y.M. Zhang, P. Alexandro, J.H. Zhao. Fabrication of 4H-SiC Merged PN-Schottky Diodes. *Chinese Journal of Semiconductor*. 2001, 22(3): 265~270
- 2 王辉, 琚伟伟, 刘香菇, 陈庆东. 半导体 SiC 材料研究进展及其应用. *科技创新导报*. 2008, (1): 7~9
- 3 Y.Q. Yang, Y. Zhu, Z.J. Ma, Y. Chen. Formation of interfacial reaction products in SCS-6 SiC/Ti₂AlNb composites. *Scripta materialia*. 2004, 51(5):385-389
- 4 石南林, 王玉敏. SiC 纤维增强钛基复合材料研究进展. *钛工业进展*. 2005, 22(5): 32~36
- 5 杨延清, 朱艳, 马志军. SiC 长纤维增强 Ti 基复合材料的制备. *机械科学与技术*. 2002, 21(3): 424~426
- 6 赵稼祥. 碳化硅纤维及其复合材料. *高科技纤维与应用*. 2002, (8): 1~6
- 7 C.H. Weber, X. Chen, S.J. Connell et al. On the Tensile Properties of a Fiber Reinforced and Titanium Matrix Composite- I .Unnotched behavior. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994, 42(10): 3443~3450
- 8 S.C. Tjong, Z.Y. Ma. Microstructural and Mechanical Characteristics of in situ Metal Matrix Composites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000, 29(3~4): 49~113
- 9 赵永庆, 周廉, Alain Vassel, et al. SiC 连续纤维增强钛基复合材料研究. *稀有金属材料与工程*. 2003, 32(3): 161~163
- 10 刘绍伦, 何玉怀, 温井龙. 纤维增强金属基复合材料层板热/机械疲劳性能试验研究. *材料工程*. 2003, (10): 14~22
- 11 冯春祥, 薛金根, 宋永才. SiC 纤维研究进展. *高科技纤维与应用*. 2003, 28(1): 15~19
- 12 X.J. Ning, P. Pirouz. The Microstructure of SCS-6 SiC Fiber. *Journal of Materials Research*. 1991, 6(10): 2234~2248
- 13 M.C. García-Leiva, I. Ocaña, A. Martín-Meizoso, J.M. Martínez-Esnaola. Fracture Mechanics of Sigma SM1140+ Fiber. *Engineering Fracture Mechanics*. 2002, 69(9): 1007~1013
- 14 A. Faessler, A. Plastino, S.A. Moszkowski. Surface Delta Interaction in Deformed Nucli. *Physical Review*. 1967, 156(4): 1064~1071
- 15 宋雪梅. 化学气相沉积硅基薄膜的性能及机理研究. 北京工业大学工学博士学位论文.

- 2003: 2~21
- 16 吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社. 2001: 259
 - 17 杨晓云, 石广元, 黄和鸾. SiC 结构的多型性. 辽宁大学学报自然科学版. 1998, 25(4): 351~354
 - 18 张玉军, 张伟儒. 结构陶瓷材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2005: 27~33
 - 19 田民波. 薄膜技术与薄膜材料. 北京: 清华大学出版社, 2006: 543~594
 - 20 时利民, 赵宏生, 闫迎辉, 唐春和. SiC 粉体制备技术的研究进展. 材料导报. 2006, 20(5): 932~974
 - 21 王晓刚, 刘永胜, 李晓池, 李强. SiC 材料的工业制备方法及其进展. 西安科技学院学报. 2001, 21(4): 347~351
 - 22 梅芳, 弓满锋, 李玲. 溅射技术在 SiC 薄膜沉积中的应用和工艺研究进展. 表面技术. 2008, 37(2): 75~77
 - 23 楚增勇, 冯春祥, 宋永才. 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外研究与开发现状. 无机材料学报. 2002, 17(2): 193~201
 - 24 M. Scheffler, R. Bordia, N. Travitzky and P. Greil. Development of a Rapid Crosslinking Pre-ceramic Polymer System. Journal of the European Ceramic Society. 2005, 25(2~3): 175~180
 - 25 薛金根, 龙剑锋, 宋永才. 碳化硅纤维制备技术研究进展. 合成纤维工业. 2001, 24(3): 41~44
 - 26 K. Okada, H. Kato, K. Nakajima et al. Preparation of Silicon Carbide Fiber from Activated Carbon Fiber and Gaseous Silicon Monoxide. Journal American Ceramic Society. 1994, 77(6): 1691~1693
 - 27 Z.Y. Ryu, J.T. Zheng, M.Z. Wang and B.J.Zhang. Preparation and Characterization of Silicon Carbide Fibers from Activated Carbon Fibers. Carbon. 2002, 40(5): 715~720
 - 28 徐婷. CVD 法 SiC 连续纤维制备技术. 西北工业大学硕士学位论文. 2006: 22~28
 - 29 郝小辉. 化学气相沉积法制备钨芯 SiC 纤维. 西北工业大学硕士学位论文. 2005: 1~20
 - 30 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000: 460~461
 - 31 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄. 功能材料学概论. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 493~504
 - 32 刘翠霞, 杨延清, 徐婷, 马志军, 陈彦. 化学气相沉积法连续 SiC 纤维的研究现状和发展趋势. 材料导报. 2006, 20(8): 35~37

- 33 郑敏, 张蓬洲. 化学气相沉积法制备碳化硅纤维. 宇航材料工艺. 1996, (5): 27~30
- 34 石南林. CVD 法 SiC(C 芯)纤维的发展概况. 材料导报. 1994, (1): 59~71
- 35 郑敏, 张蓬洲. CVD SiC 纤维的制备、结构及性能. 新型碳材料. 1995, (2): 9~15
- 36 石南林. 高性能 CVD 法 SiC 纤维的研制. 材料导报. 2007, 14(7): 53~54
- 37 R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, S. Subbarao. SiC Fibre by Chemical Vapour Deposition on Tungsten Filament. Bulletin Materials Science. 2001, 24(3): 273~279
- 38 N.L. Shi, K. Luo, Y.P. Zu et al. A Novel Technology for Preparation of High Performance Fiber by Ratio Frequency Heating CVD. Journal Materials Science Technology. 2000, 16(6): 637~638
- 39 王玫. β -SiC 薄膜的低温沉积及特性研究. 北京工业大学工学博士学位论文. 2002: 1~16
- 40 R.Z. Wang, H. Zhou, X.M. Song, B. Wang, et al. Effects of Phase Formation on Electron Field Emission from BN Films. Journal of Crystal Growth. 2006, 291(1): 18~21
- 41 W.K. Choi, F.L. Loo, C.H. Ling. Structural and Electrical Studies of Radio Frequency Sputtered Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide films. Journal of Applied Physics. 1995, 78(12): 7289
- 42 Y. Sun, X. Ma, D. Zhou, I. Vacek, A.M. Sun. Normalization of Diabetes in Spontaneously Diabetic Cynomolgus Monkeys by Xenografts of Microencapsulated Porcine Islets without Immunosuppression. Journal of Clinical Investigation. 1996, 98(6): 1417~1422
- 43 杨南如. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社. 1998: 20~43
- 44 白春礼. 原子和分子的观察和操纵. 湖南: 湖南教育出版社. 1999 :59
- 45 彭冬生, 冯玉春, 牛憨笨. Monte Carlo 模拟薄膜生长的研究. 材料导报. 2006, 20(4): 106~108
- 46 F.F. Abraham, G.M. White. Computer Simulation of Vapor Deposition on Two-Dimensional Lattices. Journal of Applied Physics. 1970, 41(4): 1841
- 47 T.A. Witten, M. Sender. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. Physical Review Letters. 1981,47(19):1400-1404
- 48 P. Bruschi, P. Cagnoni, A. Nannini. Temperature-Dependent Monte Carlo Simulations of Thin Metal Film Growth and Percolation. Physical Review B. 1997, 55(12): 7955~7963
- 49 P. Bruschi, A. Nannini, M. Piotta. Three-Dimensional Monte Carlo Simulations of Electromigration in Polycrystalline Thin Films. Computational Materials Science. 2000, 17(2~4): 299~304

- 50 A.F. Voter. Classically Exact Overlayer Dynamics: Diffusion of Rhodium Clusters on Rh(100). *Physical Review B*. 1986, 34(10): 6819~6829
- 51 I. Furman, O. Biham. Effects of Mobility of Small Islands on Growth in Molecular-Beam Epitaxy. *Physical Review B*. 1997, 55(12): 7917~7926
- 52 刘祖黎, 魏合林, 王汉文, 王均震. 薄膜生长的随机模型. *物理学报*. 1999, 48(7): 1302~1307
- 53 刘祖黎, 张雪峰, 姚凯伦, 黄运米. 溅射沉积Cu膜生长的Monte Carlo模拟. *真空科学与技术学报*. 2005, 25 (2): 83~87
- 54 魏合林, 刘祖黎, 姚凯伦. 超薄膜生长的 Monte-Carlo 研究. *物理学报*. 2000, 49(4): 791~796
- 55 张雪峰. 薄膜三维生长的 Kinetic Monte Carlo 模拟. 华中科技大学硕士学位论文. 2004: 1~33
- 56 宋殿友. 薄膜生长的 Monte Carlo 二维模拟. 河北工业大学硕士学位论文. 2006: 1~39
- 57 J. Stephen. Harris, N. David et al. Diamond Formation on Platinum. *Journal of Applied Phycics*. 1989, 66(11): 5353~5359
- 58 J. Stephen. Harris. Mechanism for Diamond Growth from Methyl radicals. *Applied Physics Letters*. 1990, 56(23): 2298~2300
- 59 J Stephen. Harris, A.M. Weiner. Pressure and Temperature Effects on the Kinetics and Quality of Diamond Films. *Journal of Applied Phycics*. 1994, 75(10): 5026~5032
- 60 M. Frenklach. Monte Carlo Simulation of Diamond Growth by Methyl and Acetylene. *The Journal of Chemical Physics*. 1992, 97(8): 5794
- 61 C.C. Battaile, D.J. Srolovitz, J.E.bButler. Morphologies of Diamond Films from Atomic-Scale Simulations of Chemical Vapor Depositon. *Diamond and Related Materials*. 1997, 6(9): 1198~1206
- 62 C.C. Battaile, D.J. Srolovitz, J.E. Butler. Atomic-Scale Simulations of Chemical Vapor Deposition on Flat and Vicinal Diamond Substrates. *Journal of Crystal Growth*. 1998, 194(3~4): 353~368
- 63 M. Grujicic, S.G. Lai. Atomistic Simulation of Chemical Vapor Deposition of (111)-Oriented Diamond Film Using a Kinetic Monte Carlo Method. *Journal of Materials Science*. 1999, 34(1): 7~20
- 64 M. Grujicic, S.G. Lai. Multi-Length Scale Modeling of CVD of Diamond, Part I A Combined Reactor-Scale/Atomic-Scale Analysis. *Journal of Materials Science*. 2000, 35(21):

- 5359~5369
- 65 M. Grujicic, S.G. Lai. Multi-Length Scale Modeling of CVD of Diamond, Part II A Combined Atomic-Scale/Grain-Scale Analysis. *Journal of Materials Science*. 2000, 35(21): 5371~5381
- 66 M. Grujicic, S.G. Lai. Multi-Length Scale Modeling of Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride Coatings. *Journal of Materials Science*. 2001, 36(12): 2937~2953
- 67 张禹. 化学气相沉积金刚石膜生长过程的计算机仿真及可视化. 北京科技大学博士学位论文. 2001: 24~138
- 68 安希忠. 化学气相沉积金刚石膜生长机制的原子和电子尺度验证. 北京科技大学博士学位论文. 2002: 1~29
- 69 Y. VonKaenel, J. Stiegler, E. Blank, O. Chauvet, C.Hellwig et al. Microstructure Evolution and Defect Incorporation in Highly Oriented and Textured CVD Diamond Films. *Physica Status Solidi (a)*. 1996, 154(1): 219~238
- 70 J.M. Thijssen. Simulations of Polycrystalline Growth in 2+1 Dimensions. *Physical Review B*. 1995, 51(3): 1985~1988
- 71 Ch. Wild, N. Herres, P. Koidl. Texture Formation in Polycrystalline Diamond Films. *Journal of Applied Physics*. 1990, 68(3): 973~978
- 72 C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl et al. Chemical Vapour Deposition and Characterization of Smooth {100}-Faceted Diamond Films. *Diamond and Related Materials*. 1993, 2(2~4): 158~168
- 73 M. Grujicic, S.G. Lai. Grain-Scale Modeling of CVD of Polycrystalline Diamond Films. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2000, 8(2): 73~85
- 74 C.C. Battaile, D.J. Srolovitz, J.E. Butler. Molecular View of Diamond CVD Growth. *Journal of Electronic Materials*. 1997, 26(9): 960~965
- 75 D.J. Paritosh, C.C. Srolovitz, C.C. Battaile, X. Li and J.E. Bulter. Simulation of Faceted Film Growth in Two-Dimensions: Microstructure, Morphology and Texture. *Acta Materialia*. 1999, 47(7): 2269~2281
- 76 M.J. Jackson, G. MRobinson, H. Sein, W. Ahmed et al. Surface Characterization of (111) and (100) Textured Diamond Coatings Deposited to Silicon. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2005, 14(5): 666~670
- 77 孙亚. 二维晶粒长大的相场模型仿真研究. 北京科技大学硕士学位论文. 2004: 1~69
- 78 王超. 不同初始组织的晶粒长大仿真与理论研究. 北京科技大学博士学位论文. 2003:

1~70

- 79 秦湘阁. 不同算法和参数的晶粒长大 Potts 模型研究. 北京科技大学博士学位论文. 2003: 1~46
- 80 M.D. Starostenkov et al. Computer Simulation of a Thermoactivated Process of Atomic Structure Reconstruction in Thin Films. *Computational Materials Science* 1999, 14(2): 197~202
- 81 Q.Y. Zhang, J.Y. Tang, G.Q. Zhao. Investigation of the Energetic Deposition of Au(001) Thin Films by Molecular Dynamics Simulation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 1998, 135(2): 289~294
- 82 钟晓征, 陈伟元, 王豪才. 多晶体材料晶粒生长的 Monte Carlo 计算机模拟方法 I: 模拟正常晶粒生长. *功能材料*. 1999, 30(3): 232~235
- 83 钟晓征, 陈伟元, 王豪才. 多晶体材料晶粒生长的 Monte Carlo 计算机模拟方法 II: 模拟异常晶粒生长. *功能材料*. 1999, 30(3): 236~238
- 84 N. Deng, H. Xiao, P.Y. Cheng et al. Kinetic Monte Carlo Simulation of Initial Nucleation Stage of 2D Ge islands. *Chinese Journal of Semiconductors*. 2003, (24): 56~58
- 85 高雷卓. Monte-Carlo 理论与优化方法的研究. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*. 2002, 21(3): 392~394
- 86 何凤霞, 张翠莲. 蒙特卡罗方法的应用及算例. *华北电力大学学报*. 2005, 32(3): 110~112
- 87 孟广耀. 化学气相淀积与无机新材料. 北京: 科学出版社, 1984: 132~135
- 88 J. L. 沃森 W. 克恩等. 薄膜加工工艺. 刘光谕译. 北京: 机械工业出版社. 1987: 78
- 89 戚学贵. 金刚石膜 CVD 过程中的气氛和传热传质研究. 中国科学技术大学博士学位论文. 2003: 1~78
- 90 王月华. 化学气相沉积 CVD 动力学的一种假说. *热处理*. 2003, 18(3): 30
- 91 肖鹏, 徐永东, 黄伯云. 沉积条件对 CVD-SiC 沉积热力学与形貌的影响. *无机材料学报*. 2007, 17(4): 876~881
- 92 浙江大学等四校合编, 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980: 317~319
- 93 胡赓祥, 钱苗根主编. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 24~145
- 94 谈慕华, 黄蕴元主编. 表面物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 24~107
- 95 兰氏化学手册. 第 13 版, 北京: 科学出版社, 1991: 10~26
- 96 W.B. White, S.M. Johnson and G.B. Dantzig. *Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*.

- Journal of Chemical Physics. 1958, 28(5): 751
- 97 I. Brain.(伊赫桑.巴伦), F. Sauert. et al. 纯物质热化学数据手册上、下卷(Thermochemical Data of Pure Substance). 程乃良, 牛四通, 徐桂英译. 北京: 科学出版社, 2003: 76~1492
- 98 许志宏, 王乐珊. 无机物热化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987: 11~65
- 99 P. Martineau, M. Lahaye, R. Pailler, R. Naslain. SiC Filament/Titanium Matrix Composites Regarded as Model Composites. Journal of Materials Science. 1984, 19(8): 2731~2748
- 100 朱庆山, 邱学良, 马昌文. SiC 高温氧化的热力学研究. 计算机与应用化学. 1996, 13(2): 91~96
- 101 朱庆山, 邱学良, 马昌文. 化学气相沉积制备 SiC 涂层— I 热力学研究. 化工冶金. 1998, 19(3): 193~198
- 102 朱庆山, 邱学良, 马昌文. 化学气相沉积制备 SiC 涂层— II 动力学研究. 化工冶金. 1998, 19(4): 289~292
- 103 曾庆丰, C/SiC 复合材料优化设计. 西北工业大学博士学位论文. 2004: 79~157
- 104 吴兴惠, 项金钟. 现代材料计算与设计教程. 北京: 电子工业出版社, 2002
- 105 Duane Hanselman, Bruce Lirrlefield. 精通 Matlab 7. 朱仁峰译. 北京: 清华大学出版社, 2006: 23~152
- 106 李养成, 郭瑞芝. 空间解析几何. 北京: 科学出版社, 2005: 127~131
- 107 陈抚良, 张振兰, 黄浩然. 解析几何. 北京: 科学出版社, 2006: 76~85
- 108 宋卫东. 解析几何. 北京: 高等教育出版社, 2004: 207~212
- 109 T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss et al. Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane. Journal of the American Ceramic Society. 1992, 75(10): 2899~2903
- 110 Nyan-Hwa Tai, Tsu-Wei Chou. Analytical Modeling of Chemical Vapor Infiltration in Fabrication of Ceramic Composites. Journal of the American Ceramic Society. 1989, 72(3): 414~420
- 111 J. Yeheskel, S. Agam, M.S. Darie. Mass-Spec-Trometric Study of SiC-CVD from MTS (CHSiCl) and Hydrogen. Processing the Electrochemical Society. 1990, 90(12): 696~702
- 112 H. Sone, T. Kaneko, N. Miyakawa. In situ Measurements and Growth Kinetic of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition from Methyltrichlorosilane. Journal of Crystal Growth. 2000, 219(3): 245~252
- 113 邓清, 肖鹏, 熊翔. 沉积温度对 SiC 涂层微观结构及组成的影响. 粉末冶金材料科学与

- 工程. 2006, 11(5): 304~309
- 114 张洪涛, 许辉, 徐重阳, 邹雪城, 王长安等. CVD 沉积 SiC 薄膜 SiH_4 、 CH_4 的分解反应的计算机模拟研究. 计算机与现代化. 2000, (3): 21~25
- 115 M. Ganz, N. Dorval, M. Lefebvre and M. realat. In Situ Optical Analysis of the Gas Phase during the Deposition of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane. Journal of Electrochemical Society, 1996, 143(5): 1654~1661
- 116 刘智恩. 材料科学基础. 第二版. 西安: 西北工业大学出版社, 2003: 207
- 117 安希忠, 张禹, 刘国权, 秦湘阁, 王辅忠, 刘胜新. CVD 金刚石膜 {100} 取向生长的原子尺度仿真. 北京科技大学学报. 2002, 24(2): 143~148
- 118 王新蒙, 刘学杰. PVD 薄膜生长过程的计算机模拟. 工具技术. 2005, 39(7): 36~40
- 119 薛增泉, 吴全德, 李浩等. 薄膜物理. 北京: 电子工业出版社. 1991: 59~73
- 120 W. Malcolm, J.R. Chase. Journal of Physical and Chemical Reference Data. Fourth Edition. Maryland: the American Chemical Society and the American Institute of Physical for the National Institute of Standands and Technology. 1972: 649
- 121 J.A. Dean. Lange's Handbook of Chemistry. 第 15 版. 北京: 世界图书出版社公司北京公司, 1999: 4.41~4.52
- 122 张长瑞, 刘荣军, 曹英斌. 沉积温度对 CVD SiC 涂层显微结构的影响. 无机材料学报. 2007, 22(1): 153~158
- 123 陈伟元, 钟晓征, 谭锐, 王豪才. 多晶材料晶粒生长的计算机模拟研究. 原子与分子物理学报. 2000, 17(2): 297~302
- 124 A van der Drift. Texture of a Vapour-Deposited Lead-Monoxide Layer. Philips Research Reports. 1966, 21(3): 289~303
- 125 A van der Drift. Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers. Philips Research Reports. 1967, 22(3): 267~288.
- 126 张可村, 赵英良. 数值计算的算法与分析. 北京: 科学出版社, 2004: 101~107
- 127 曾金平, 李良. 数值计算方法. 长沙: 湖南大学出版社, 2004: 127~135
- 128 王飞, 裴永祥. 有限差分法的 MATLAB 编程. 新疆师范大学学报. 2003, 22(4): 22~27

攻读博士学位期间所发表的学术论文

- 1 刘翠霞, 杨延清, 徐婷, 马志军, 陈彦. 化学气相沉积法连续 SiC 纤维的研究现状和发展趋势. 材料导报. 2006, 20(8): 35~40
- 2 刘翠霞, 杨延清, 黄斌, 张荣军, 罗贤, 任晓霞. 化学气相沉积 SiC 膜{111}取向生长的原子尺度模拟. 无机材料学报. 2008, 23(5): 933~937 (SCI:355DY, EI: 084111636647)
- 3 Cui Xia Liu, Y.Q.Yang, R.J.Zhang, X.X.Ren. Kinetic Monte Carlo Simulation of {111}-Oriented SiC Film with Chemical Vapor Deposition. Computational Materials Science. 2008, 43(4): 1036~1041 (SCI: 372QR, EI: 084111629193)
- 4 C.X.Liu, Y.Q.Yang, X.Luo, R.J.Zhong, B.Huang. Multi-length Scale Monte Carlo Simulation of the Growth Process of SiC Film by Chemical Vapor Deposition. Applied Surface Science. 2008, 255(5): 3342~3349 (SCI:378CR, EI: 084911767777)
- 5 Cui-xia Liu, Yan-Qing Yang, Rong-Jun Zhang, Xian Luo. Grain Growth Simulation of {111} and {110} Oriented CVD-SiC Film by Potts Monte Carlo. Computational Materials Science. 2009, 44: 1281~1285 (SCI: 412CA, EI: 090511884394)
- 6 刘翠霞, 杨延清, 张荣军, 任晓霞. 涂碳前后 SiC 纤维的强度测试和评价. 材料工程. 2009, (2): 63~66 (EI: 091111955359)
- 7 Xian Luo, Yang Yanqing, Cuixia Liu, Ting Xu, Meini Yuan, Bin Huang. The Thermal Expansion Behavior of Unidirectional SiC Fiber-Reinforced Cu-Matrix Composites. Scripta Materialia. 2008, 58(5): 401~404 (SCI: 268BK, EI: 080211009813)
- 8 徐婷, 杨延清, 刘翠霞, 马志军, 张荣军等. CVD 法 SiC 纤维的强度测试及评价. 西北工业大学学报. 2006, 24(3). 342~345 (EI: 063710111366)
- 9 LÜ Xiang-hong, YANG Yan-qing, MA Zhi-jun, LIU Cui-xia. Kinetics and Mechanism of Interfacial Reaction in SCS-6 SiC Continuous Fiber-Reinforced Ti-Al Intermetallic Matrix Composites. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006,16(1): 77~83.(SCI: 020LR, EI: 06259948645)
- 10 罗贤, 杨延清, 李建康, 刘翠霞, 张荣军. SiC 纤维表面电镀铜的研究. 金属热处理. 2009, 34(2): 6~9 (EI)
- 11 刘海威, 杨延清, 张荣军, 刘翠霞, 任晓霞. CVD 碳涂层对 SiC 纤维性能的影响. 机械科学与技术. 2007, 26(10): 1374~1376
- 12 任晓霞, 杨延清, 张荣军, 刘翠霞, 李建康. 表面涂碳及复合材料制备对 SiC 纤维性能的影响. 材料热处理学报. 2008, 29(4): 8~11 (EI: 083711540500)

致 谢

敲完最后一个字符，重新从头细细阅读早已熟稔在心的文字，心情却久久不能平静，因为这字里行间无不印刻着我敬爱的导师杨延清教授的谆谆教诲。从选题、整体框架构筑、成文、修改直至最后定稿，整个过程中导师都倾注了大量的心血，导师渊博的学识、严谨的治学态度、高尚的师德以及豁达的科学胸怀，不仅使我获得科学真知，还感悟到做人的道理，即让我深深庆幸自己的恩遇，也是我永远学习的楷模。导师对科学前沿敏锐的洞察力、非凡的智慧，是一抹亮丽的光，将永远照耀着我的世界，引领我飞翔。谨此深深感谢我的导师。

真心感谢超高温复合材料实验室的曾庆丰讲师，与曾老师的多次交谈，极大地启发我的思路和灵感。还指明了本课题的发展方向，让我豁然开朗！并认真帮我修改程序，教会我学习的方法，在部分章节的作图上给予了极大的帮助。

理学院苏克和教授以及他的博士生王志银曾推荐过重要参考资料，而且提出过许多有价值的课题观点，使我受益匪浅。在此献上我诚挚的谢意。

佳木斯大学材料工程学院的秦湘阁教授曾多次通过E-mail给我解答很多我困惑的难题。非常感谢秦老师所付出的宝贵时间和精力。

特别感谢材料学院李付国教授给予了尽可能的指导和启发，极大地拓宽了我的视野，深化了我的思考，也使我避免了很多弯路。在专业基础知识上，材料学院王永欣、张建国老师和李阳平博士后都给予了无私的帮助。在实验进行阶段，陈彦高工的热情指导和大力帮助，才使我的课题得以顺利完成，在此表示诚挚的谢意。

让我深深感谢的还有和我并肩作战的课题组的同学，在我需要帮助的时候，马志军、李建康、吕祥鸿、罗贤、张荣军、黄斌、原梅妮、赵光明、冯宗强、冯光海、张伟、娄菊红等博士以及李雪成、许光辉、王寒、沈文涛等硕士都会伸出温暖的双手，鼎力襄助。能和你们相遇、相交、相知是人生的一大幸事。

感谢远在千里之外敬爱的父亲和姐姐，你们的目光跨越千山万水始终注视着我，鼓励着我，并始终不渝地给我以精神和物质上的支持，这亲情无时无刻不在激励着我奋发向上。诚挚感谢我的婆婆为我分担照顾小孩这一重任，让我安心完

成学业。

尤其感谢我的爱人吕志刚先生和儿子吕宗轩的全力支持,才使我能够顺利完成本论文。

本论文的完成远非终点,文中的不足和浅显之处则是我新的征程上一个个新的起点。我将继续前行!再次对所有关心和帮助过我的人们表示最诚挚的感谢!

刘翠霞

2009年3月于西安

西北工业大学

学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：_____

指导教师签名：_____

年 月 日

年 月 日

西北工业大学

学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或其他已申请学位或其他用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：_____

年 月 日