



中国科学院大学  
University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文

---

液相法碳化硅晶体生长及其物性研究

---

作者姓名: 张泽盛

指导教师: 陈小龙 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2020年6月



**Studies of solution growth and properties of SiC crystal**

**A dissertation submitted to  
University of Chinese Academy of Sciences  
in partial fulfillment of the requirement  
for the degree of  
Doctor of Philosophy  
in Condensed Matter Physics**

**By**

**Zhang Zesheng**

**Supervisor : Professor Chen Xiaolong**

**Institute of Physics  
Chinese Academy of Sciences**

**June 2020**



# 中国科学院大学

## 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立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外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日期：2020年5月18日

# 中国科学院大学

## 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日期：2020年5月18日

导师签名：

日期：2020年5月18日



## 摘要

碳化硅(SiC)作为重要的第三代半导体材料之一,在高温、高频、高功率、抗辐射等方面具有优秀的性能。SiC基器件已经在军事、民事、航空航天等多领域得到了广泛应用,是各国科学技术竞争的重点领域。SiC衬底晶片作为SiC产业链的基石有着至关重要的地位。目前国际上主流的SiC衬底晶片生长方法是物理气相传输法(PVT)。但近些年来,液相法生长SiC晶体由于生长技术的特点,有望实现高质量*p*型SiC衬底晶片的生长而备受关注。国外已经开展了大量的相关研究并取得了很大进展,然而国内有关技术研究尚未见较好报道。对于液相法的研究亟需攻关,以缩小与国际前沿之间的差距。本论文系统地研究了液相法生长SiC晶体的特点,对液相法生长的SiC晶体的相关性质进行了表征,同时,还研究了SiC衬底晶片中划痕的表征方法。本论文的主要内容如下:

首先,对液相法生长SiC晶体中的一些关键问题进行了研究。对液相法生长中所用的助溶液体系进行了探索,寻找出适合SiC晶体生长的助溶液组成成分以及各成分的合理占比。通过设计保温条件在径向与轴向上实现了生长温场的合理分布。对生长过程中籽晶的粘接、旋转、提拉等重要参数进行了探索与优化。同时,还对SiC晶体生长过程中的气体压强与失重等相关参数进行了研究,实现了晶体生长的超长时间稳定。另外,还建立了生长过程的基本理论模型,使得对液相法生长SiC晶体的物理过程有了深入理解。最终,成功实现了SiC晶体的高质量、长时间稳定生长,已经获得了直径2英寸,厚度10mm的SiC晶体。

其次,对液相法生长的SiC晶体进行了性质表征。其拉曼数据表示助溶液中Al的加入可以将SiC晶型稳定为4H晶型。电学与二次离子质谱(SIMS)数据显示晶体中实现了Al原子的高浓度掺杂,其载流子类型为空穴,表明通过液相法获得了*p*型的SiC晶体。Cr与Ce在晶体中掺杂浓度很低,均低于SIMS下限。同时,还发现生长的晶体表现出稀磁半导体性质。SiC晶体在35K以下表现出铁磁特性。我们首次对Al掺杂SiC晶体的磁晶各向异性进行了测量,确定了其易磁化轴在(0001)平面内。我们也研究了Al浓度变化对铁磁性强度与磁晶各向异

性的影响。结合实验数据并通过第一性原理计算发现晶体中的 Si 空位数量对于 SiC 中铁磁性的产生起着至关重要的作用。

最后,提出了一种采用皮秒脉冲激光表征 SiC 衬底晶片表面亚损伤层不可见划痕的方法。采用波长为 355 nm 的皮秒脉冲激光以 10 mm/s 的速度滑动辐照 SiC 晶片表面后,在光学显微镜下就可以清楚地看到原本不可见的划痕。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜和原子力显微镜等微观表征手段,发现当激光辐照晶体表面后,由于激光瞬间的高能作用,会使得晶体表面出现一层约 20 nm 厚的非晶 SiC 和非晶 SiO 薄层。划痕处由于富集了更多的缺陷,在激光辐照下其深度会从 1 nm 被放大到 70 nm,从而光学显微可见。另外,还确定了不同晶型的激光辐照的损伤阈值能量密度,对于 4H-SiC 和 6H-SiC 分别为  $1.70 \text{ J/cm}^2$ ( $85 \text{ GW/cm}^2$ ) 和  $1.28 \text{ J/cm}^2$ ( $64 \text{ GW/cm}^2$ )。实验表明阈值能量密度即为激光表征不可见划痕的最优能量密度。该方案相比于传统方法对设备要求低、对样品损伤小,且实施方便快捷,具有良好的应用前景。

**关键词:** 碳化硅, 液相法, Al 掺杂, 稀磁半导体, 划痕表征

## Abstract

Silicon carbide (SiC) is one of the most important third-generation semiconductors, which exhibits excellent performance in fabricating high temperature, high frequency and high power devices that are widely used in military, civil, aerospace and other fields. Growing high-quality SiC single crystal is vital for the foundation of SiC industry. At present, the main method for growing SiC single crystal is the physical vapor transport (PVT) method that involves the vapor of Si, C and  $\text{Si}_x\text{C}_y$ . In recent years, growth of SiC crystal by high-temperature solution growth method has attracted much attention since it can grow high quality *p*-type SiC single crystal that are difficult to be obtained by previous PVT method. Nowadays, a lot of researches have been carried out and great progresses have been achieved. However, no good technical research has been reported in China. In this thesis, the characteristics of the solution growth method are systematically studied and the properties of SiC crystal grown by the solution growth method are studied. Meanwhile, the method for characterizing invisible scratches on SiC substrate wafers is also studied.

First, we investigate some key issues in the growth of SiC crystal by high-temperature solution growth method. We have studied the auxiliary solution system used in liquid phase growth, and determined the auxiliary solution composition and the suitable proportion of each component. By designing the thermal insulation conditions, reasonable distributions of the growth temperature field is achieved in the radial and axial directions, respectively. During the growth process, important parameters such as the bonding of seed crystal, seed crystal rotation and lifting of the seed crystal are studied and optimized. At the same time, we also study the relevant parameters such as gas pressure and weight loss during growth. We have established a basic theoretical model of the growth process, which helps us further understand the physical process of crystal growth by the solution growth method. We

successfully obtain a SiC single crystal with a diameter of 2 inches and a thickness of 10 mm.

Secondly, we characterize the properties of SiC crystals grown by the solution growth method. The Raman spectrum indicates that the addition of Al in the auxiliary solution can selectively stabilize the polytype to be 4H-SiC. Electrical and secondary ion mass spectrometry (SIMS) data show that high concentration doping of Al atoms is doped into the crystal and the free carrier type is hole, which demonstrate that we successfully obtain *p*-type SiC crystals by the solution growth method. The doping concentration of Cr and Ce in the crystal is very low, which are under their limit of detections of SIMS. We also find that the grown crystals exhibit the characteristics of dilute magnetic semiconductors. The Curie temperature of Al-doped SiC is 30-35 K and doesn't change with Al-concentration. For the first time, we measure the magnetic anisotropy of the Al-doped SiC single crystal and determine that its easy magnetization axis is in (0 0 0 1) plane. Combining with first-principles calculations, we identify that Si vacancies plusing Al doping plays a vital role in the formation of ferromagnetism.

Finally, we have studied a method to characterize invisible scratches on the surface of SiC wafers using lasers. After irradiated by picosecond pulse laser with a wavelength of 355 nm at a speed of 10 mm/s, many invisible scratches can be clearly seen under optical microscope. Through the multiple tools, like scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and atomic force microscopy, we find that laser irradiation can form a thin layer of amorphous SiC and amorphous SiO on the surface of the wafer with a thickness of 20 nm. Because the scratches are enriched with more defects, they are more unstable. Under laser irradiation, the depth of invisible scratches will be enlarged from 1 nm to 70 nm, making them visible by optical microscopy. We also determine the damage threshold energy density of laser irradiation for different polymorphism. The threshold energy densities for 4H-SiC and 6H-SiC are  $1.70 \text{ J} / \text{cm}^2$  ( $85 \text{ GW} / \text{cm}^2$ ) and  $1.28 \text{ J} / \text{cm}^2$  ( $64 \text{ GW} / \text{cm}^2$ ) respectively.

Experimental datas show that the threshold energy density is the optimal energy density for laser characterizing invisible scratches. Compared with the traditional method, this method is easy, fast and has good application prospects.

**Key Words :** SiC, Solution growth method, Al-doped, Dilute magnetic semiconductor, Scratch characterization



---

## 目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 SiC 晶体的性质.....	3
1.2.1 SiC 晶体的结构特征.....	3
1.2.2 SiC 晶体的物理化学性质.....	5
1.3 SiC 晶体的生长历史.....	6
1.4 SiC 晶体的生长方法.....	9
1.4.1 物理气相传输法.....	9
1.4.2 液相法.....	10
1.4.3 高温化学气相沉积法.....	13
1.5 SiC 晶体的缺陷研究.....	14
1.6 SiC 的磁性研究.....	16
1.6.1 稀磁半导体简介.....	16
1.6.2 SiC 基稀磁半导体.....	17
1.7 SiC 产业化发展现状.....	18
1.8 本论文研究意义与研究内容.....	19
第 2 章 实验方法及原理.....	23
2.1 SiC 晶体生长.....	23
2.1.1 SiC 晶体生长设备.....	23
2.1.2 SiC 晶体生长方法.....	24
2.2 样品的表征与分析方法.....	25
2.2.1 电子显微镜分析.....	25
2.2.2 原子力显微镜分析.....	26
2.2.3 拉曼光谱分析.....	26
2.2.4 霍尔测试分析.....	28
2.2.5 紫外分光光度计分析.....	28
2.2.6 二次离子质谱分析.....	29
2.2.7 综合物性测量系统分析.....	29
2.2.8 第一性原理计算.....	30

第 3 章 SiC 晶体液相生长中关键问题的研究 .....	33
3.1 引言 .....	33
3.2 液相法生长 SiC 晶体的理论分析 .....	34
3.3 助溶液对晶体生长的影响 .....	36
3.3.1 Cr 对晶体生长的影响 .....	37
3.3.2 Al 对晶体生长的影响 .....	39
3.3.2.1 Al 对溶碳速度的影响 .....	40
3.3.2.2 Al 对助溶液熔点的影响 .....	41
3.3.3 Ce 对晶体生长的影响 .....	42
3.3.4 其它助溶液成分对晶体生长的影响 .....	46
3.4 温场对晶体生长的影响 .....	48
3.4.1 轴向温场对晶体生长的影响 .....	48
3.4.2 径向温场对晶体生长的影响 .....	52
3.4.3 生长温度高低对晶体生长的影响 .....	53
3.4.4 生长过程中温度变化对晶体生长的影响 .....	55
3.5 籽晶对晶体生长的影响 .....	57
3.5.1 籽晶粘接工艺对晶体生长的影响 .....	57
3.5.2 籽晶提拉速度对晶体生长的影响 .....	59
3.5.3 籽晶自转速度对晶体生长的影响 .....	62
3.6 其它生长工艺对晶体生长的影响 .....	62
3.6.1 生长时间对晶体生长的影响 .....	62
3.6.2 压强对晶体生长的影响 .....	64
3.7 本章小结 .....	65
第 4 章 Al 掺杂 <i>p</i> 型 SiC 单晶的性质研究 .....	67
4.1 引言 .....	67
4.2 实验方法 .....	68
4.3 实验结果与分析 .....	69
4.3.1 拉曼光谱 .....	69
4.3.3 二次离子质谱与霍尔 .....	70
4.3.4 紫外-可见吸收光谱 .....	71
4.3.2 晶体生长质量 .....	72

---

4.3.5 磁性研究.....	74
4.3.6 第一性原理计算.....	79
4.4 本章小结.....	83
<b>第 5 章 SiC 晶片亚表面划痕的激光辐照表征研究.....</b>	<b>85</b>
5.1 引言.....	85
5.2 实验方法.....	86
5.3 实验结果与分析.....	87
5.3.1 激光辐照后晶体光学显微形貌.....	87
5.3.2 激光辐照后损伤带上直线起源研究.....	89
5.3.3 激光辐照后晶体表面 SEM 形貌与 EDX .....	90
5.3.4 激光辐照后晶体表面 AFM 形貌.....	91
5.3.5 激光辐照后晶体表面 TEM 形貌.....	93
5.3.6 激光辐照阈值计算.....	93
5.4 本章小结.....	95
<b>第 6 章 结论与展望.....</b>	<b>97</b>
参考文献.....	101
致 谢.....	117
作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	119



## 图表目录

图 1.1	SiC 主要应用领域的示意图.....	3
图 1.2	SiC 的 Si-C 四面体结构示意图.....	4
图 1.3	SiC 晶体在密排层上的堆垛位置示意图.....	4
图 1.4	4H、6H 和 15R-SiC 沿[0 0 0 1]方向的堆垛方式.....	5
图 1.5	(a) Lely 法生长示意图。(b) Lely 法生长的晶体.....	8
图 1.6	(a) Tairov 和 Tsvetkov 提出的 PVT 法生长室结构示意图。(b) Ziegler 等改进后的生长室结构示意图。(c) Augustine 等改进后的生长室结构示意图.....	8
图 1.7	PVT 法晶体生长 SiC 晶体示意图.....	10
图 1.8	(a) 液相法生长 SiC 晶体示意图。(b) 液相法生长的 SiC 晶体.....	12
图 1.9	液相法生长 SiC 晶体时, 助溶液内部温度与对流分布图.....	12
图 1.10	液相法生长 SiC 晶体时, 位错的转变示意图.....	13
图 1.11	HTCVD 法生长 SiC 晶体示意图.....	14
图 2.1	采用液相法生长 SiC 晶体的设备.....	24
图 2.2	液相法生长 SiC 晶体的炉内结构示意图.....	25
图 2.3	AFM 基本工作原理示意图.....	26
图 2.4	(a) 霍尔效应原理示意图。(b) 范德堡法电阻测试示意图。(c) 范德堡法霍尔测试示意图.....	28
图 3.1	助溶液内部温场与对流分布示意图.....	35
图 3.2	液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 50 : 35 : 15 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 35 : 50 : 15 时生长的晶体俯视图.....	37
图 3.3	液相法生长晶体的纵切片图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 50 : 35 : 15 时生长的晶体纵切片图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 35 : 50 : 15 时生长的晶体纵切片图.....	38

- 图 3.4 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr = 55 : 45 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10 时生长的晶体俯视图.....40
- 图 3.5 液相法生长晶体的纵切片图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr = 55 : 45 时生长的晶体纵切片图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10 时生长的晶体纵切片图.....41
- 图 3.6 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 33 : 52 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 37 : 56 : 2 : 5 时生长的晶体俯视图 .....42
- 图 3.7 (a) Cr-C 二元相图。(b) Ce-C 二元相图 .....43
- 图 3.8 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 35 : 50 : 14 : 1 时生长的晶体。(a) 俯视图。(b) 纵切片图 .....44
- 图 3.9 液相法生长晶体的横切片图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 35 : 50 : 15 时生长的晶体横切片图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 35 : 50 : 14 : 1 时生长的晶体横切片图 .....44
- 图 3.10 液相法生长晶体的形貌图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 33 : 52 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 30 : 50 : 10 : 10 时生长的晶体侧视图 .....45
- 图 3.11 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(c) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 时生长的晶体俯视图 .....47
- 图 3.12 液相法生长晶体的纵切片图。(a)助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体纵切片图。(b)助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体纵切片图。(c)助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 时生长的晶体纵切片图 .....47
- 图 3.13 晶体生长后的坩埚壁腐蚀情况。(a) 高温线在坩埚底处时坩埚壁的腐蚀相貌。(b) 高温线在助溶液液面处时坩埚壁的腐蚀相貌.....49

图 3.14 生长后期助溶液液面形貌。(a) 高温线在坩埚底处时生长后期助溶液液面形貌。(b) 高温线在助溶液液面处时生长后期助溶液液面形貌.....	50
图 3.15 液相法生长晶体俯视图。(a) 高温线在坩埚底处时生长晶体的俯视图。(b) 高温线在助溶液液面处时生长晶体的俯视图.....	51
图 3.16 液相法生长晶体的横切片图貌。(a) 高温线在坩埚底处时生长晶体的横切片图。(b) 高温线在助溶液液面处时生长晶体的横切片图.....	51
图 3.17 助溶液冷却后俯视图。(a) 观察口直径为 30 mm 时冷却后的助溶液俯视图。(b) 观察口直径为 15 mm 时冷却后的助溶液俯视图.....	52
图 3.18 液相法生长晶体的俯视图。(a) 1800°C 生长晶体的俯视图。(b) 1850°C 生长晶体的俯视图.....	54
图 3.19 不同温度下生长晶体, 生长 40 h 后液面情况。(a) 1750°C 生长晶体, 生长 40 h 后液面情况。(b) 1800°C 生长晶体, 生长 40 h 后液面情况。(c) 1850°C 生长晶体, 生长 40 h 后液面情况.....	55
图 3.20 (a) 5.5 kW, 半个大气压条件下, 炉内的升温曲线。(b) 籽晶在与助溶液接触前后的温度变化曲线.....	56
图 3.21 恒温生长晶体结果。(a) 生长的晶体俯视图。(b) 空气中放置 1 个月后晶体型貌.....	57
图 3.22 籽晶粘接结构示意图。(a) 有石墨纸插层的结构。(b) 无石墨纸插层的结构.....	58
图 3.23 长晶结束后, 籽晶背面型貌。(a) 粘接籽晶时采用石墨纸, 长晶结束后, 籽晶背面型貌。(b) 粘接籽晶时不采用石墨纸, 长晶结束后, 籽晶背面型貌...	59
图 3.24 不同粘接工艺生长晶体的纵切图。(a) 带有石墨纸的粘接工艺生长晶体的纵切图。(b) 不带石墨纸的粘接工艺生长晶体的纵切图.....	59
图 3.25 不同提拉速度生长晶体结果。(a) 高温线在助溶液液面处, 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ 速度提拉籽晶, 生长的晶体俯视图。(b) 高温线在助溶液液面处, 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 速度提拉籽晶, 生长的晶体俯视图。(c) 高温线在助溶液中, 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 速度提拉籽晶, 生长的晶体侧视图。(d) 高温线在坩埚底处, 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 速度提拉籽晶, 生长的晶体俯视图.....	61

图 3.26 籽晶转速为 30 转/分生长晶体的俯视图 .....	62
图 3.27 高温线位置较高时,生长晶体的侧视图。(a) 生长 150 h 晶体的侧视图。 (b) 生长 300 h 晶体的侧视图 .....	64
图 3.28 不同压强下晶体生长俯视图。(a) 0.5 atm 的 Ar 气氛下晶体生长俯视图。 (b) 1 atm 的 Ar 气氛下晶体生长俯视图 .....	65
图 4.1 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 43 : 50 : 2 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 40 : 50 : 5 : 5 时生长的晶体俯视图。(c) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 36 : 50 : 9 : 5 时生长的晶体俯视图 .....	69
图 4.2 Al 掺杂 SiC 样品的 Raman 光谱 .....	70
图 4.3 Al 掺杂 SiC 样品的吸收光谱 .....	72
图 4.4 样品 S <sub>3</sub> (0 0 0 4)峰的 X 射线衍射摇摆曲线 .....	73
图 4.5 样品 S <sub>3</sub> 的 KOH 腐蚀后晶体表面光学显微形貌 .....	73
图 4.6 样品 S <sub>3</sub> 的磁性。(a) 5-300 K 时,在不同晶向上的 FC 和 ZFC 曲线。(b) 当 H//(0 0 0 1)面时,不同温度下 S <sub>3</sub> 的 M-H 曲线。(c) 当 H⊥(0 0 0 1)面时,不同温 度下 S <sub>3</sub> 的 M-H 曲线。(d) S <sub>3</sub> 的 Arrott 图 .....	75
图 4.7 样品 S <sub>2</sub> 的磁性。(a) 5-300 K 时,在不同晶向上的 FC 和 ZFC 曲线。(b) 当 H//(0 0 0 1)面时,不同温度下 S <sub>2</sub> 的 M-H 曲线。(c) 当 H⊥(0 0 0 1)面时,不同温 度下 S <sub>2</sub> 的 M-H 曲线。(d) S <sub>2</sub> 的 Arrott 图 .....	76
图 4.8 样品 S <sub>1</sub> 的磁性。(a) 5-300 K 时,在不同晶向上的 FC 和 ZFC 曲线。(b) 当 H//(0 0 0 1)面时,不同温度下 S <sub>1</sub> 的 M-H 曲线。(c) 当 H⊥(0 0 0 1)面时,不同温 度下 S <sub>1</sub> 的 M-H 曲线。(d) S <sub>1</sub> 的 Arrott 图 .....	77
图 4.9 (a) 在 0 ± 6000 Oe 的磁场范围内,样品 S <sub>1</sub> 、S <sub>2</sub> 和 S <sub>3</sub> 在不同方向的 5 K 的 磁滞回线。(b) S <sub>1</sub> 在 0 ± 40 Oe 的低磁场范围内 5 K 的磁滞回线。(c) S <sub>2</sub> 在 0 ± 50 Oe 的低磁场范围内 5 K 的磁滞回线。(d) S <sub>3</sub> 在 0 ± 60 Oe 的低磁场范围内在 5 K 的磁滞回线 .....	78
图 4.10 第一性原理计算使用的超胞模型 .....	80

图 4.11 (a) 模型#3 的分波态密度与总态密度的分布图。(b) 模型#4 的分波态密度与总态密度的分布图。(c) 模型#5 的分波态密度与总态密度的分布图 .....	82
图 4.12 (a) 模型#5 的自旋密度分布图。(b) 模型#5 的 C 原子分波态密度图。(c) 模型#5 的能带结构示意图 .....	83
图 4.13 (a) 模型#4 和(b) 模型#5 的磁晶各向异性能在不同平面内随角度变化图 .....	83
图 5.1 抛光与刻蚀过程中划痕的变化示意图。(a) 抛光初期, 划痕处的形貌。(b) 抛光后期, 划痕处的形貌。(c) H <sub>2</sub> 刻蚀后, 划痕处的形貌 .....	86
图 5.2 激光辐照 SiC 晶体表面光路示意图.....	87
图 5.3 不同脉冲能量的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(a) E <sub>p</sub> = 12 μJ 的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(b) E <sub>p</sub> = 23 μJ 的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(c) E <sub>p</sub> = 99 μJ 和 E <sub>p</sub> = 117 μJ 的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(d) E <sub>p</sub> = 370 μJ 的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌 .....	88
图 5.4 损伤带形成过程示意图.....	89
图 5.5 (a) 同一晶片左侧被激光照射, 右侧被 KOH 腐蚀的实验示意图。(b) 左侧被激光照射, 右侧被 KOH 腐蚀后晶片表面的光学显微形态.....	90
图 5.6 (a) 损伤带的 SEM 图。(b) 酸腐后的损伤带的 SEM 图 .....	91
图 5.7 (a) 损伤带的 AFM 图。(b) 酸腐后的损伤带的 AFM 图。(c) 图(a)中圆圈处的高度图。(d) 图(b)中圆圈处的高度图 .....	92
图 5.8 (a) 未辐照前划痕的 AFM 图。(b) 圆圈处的高度图.....	92
图 5.9 激光辐照后的划痕的纵切片的 TEM 图像 .....	93
图 5.10 激光中心能量密度与损伤带宽度平方的半对数关系图.....	94
表 1.1 室温下几种半导体材料的特性对比.....	2
表 1.2 几种常见 SiC 晶型的晶胞参数和空间群.....	5
表 2.1 几种常见 SiC 晶型的 Raman 光谱频率 .....	27
表 4.1 Al 掺杂 SiC 样品的掺杂浓度与 Hall 测试结果.....	71
表 4.2 Al 掺杂 SiC 样品的剩磁与矫顽力.....	79

表 4.3 不同模型的 Al 原子、Si 空位、C 空位位置以及有效磁矩.....80

## 第 1 章 绪论

### 1.1 引言

自第三次工业革命以来, 半导体技术的快速发展推动了计算机技术、电子通讯技术、太阳能电池技术、LED 照明技术等多领域多学科的快速发展, 将人类社会带入了信息时代, 提高了社会效率, 促进了社会发展。随着科学技术的不断发展更新和第四次工业革命的到来, 人们对于半导体产业技术的要求也变得越来越苛刻。以硅(Si)为代表的第一代半导体和以砷化镓(GaAs)为代表的第二代半导体逐渐难以满足不断发展的经济社会需求<sup>[1]</sup>。传统半导体主要是受到其自身性质的限制, 在一些性能参数方面已经接近了其理论上限, 难以进一步提高, 特别是在高频高功率等领域, 表现尤为突出。经过科学家的不断探索, 以碳化硅(SiC)和氮化镓(GaN)为代表的第三代半导体开始逐渐引起人们的重视。第三代半导体相比于传统半导体最大的特点就是其禁带宽度较宽, 通常在 2.3 eV 以上, 所以又可称为宽禁带半导体。SiC 和其他半导体材料的主要特性如表 1.1 所示, 可见 SiC 作为第三代半导体家族的重要一员, 其具有高热导率、高击穿场、高饱和电子迁移率、抗辐射和稳定的化学性质等突出优点<sup>[2-6]</sup>。SiC 器件具有开关频率高、功率密度高、损耗低、尺寸小等优点, 可以在高功率、高频以及极端特殊环境下应用, 例如在清洁能源汽车、车载充电器、城市轨道交通、城市输电等领域已经得到应用, 并显示出良好的特征<sup>[7-11]</sup>。同时 SiC 与 GaN 具有相近的晶格常数与热膨胀系数, 是 GaN 薄膜异质外延生长的理想衬底材料, 可以在半绝缘的 SiC 衬底上外延 GaN 薄膜制备一系列的微波射频器件, 其研发生产将会推动 5G 技术的快速发展与应用。图 1.1 所示为 SiC 器件的具体应用领域。

由于 SiC 优良的性质与巨大的市场应用前景, 各国政府自二十世纪八十年代以来不断加大投入用以研究开发 SiC 相关技术与产业, 以支撑其在航天、军工、民用等领域的强国地位, 并取得了良好的效果。经过近三十年的广泛且深入科学研究, SiC 技术已逐步成为保障电子装备现代化的必要技术之一。美国早在 1997 年就制订了“国防与科学计划”, 确立了发展宽禁带半导体的目标, 而后又在 2002

年启动了为期八年的宽禁带半导体技术的相关研究计划，总耗资高达数亿美元。2014年初又成立了以SiC为代表的第三代半导体产业联盟，并宣布将全力支持以SiC为代表的第三代半导体技术的发展，计划主要针对下一代电子电力制造业。日本政府自1998年以来，先后斥资资助了“超低损耗功率器件技术”、“功率电子逆变器”、“新一代功率电子器件”、“创建低碳环境的SiC功率器件的创新研究”、“实现低碳环境的功率半导体新材料研究计划”等一系列有关SiC的科研项目，并在2013年将SiC材料体系纳入“首相战略”，显示出日本政府对SiC产业的重视程度。欧盟在2014年启动了关于应用于高效电力系统的SiC电力技术的研究计划，为期三年，总投入达1858万欧元，参与国家7个，研究机构达12个之多。2015年德国联邦研究部资助卡尔斯鲁厄理工学院和相关合作伙伴开展SiC开关器件研究，以提升高频电源能效，进而提高工业生产过程中的电源效率，降低能源消耗与二氧化碳排放。

表 1.1 室温下几种半导体材料的特性对比<sup>[6, 12]</sup>

Table 1.1 properties of several semiconductor materials at room temperature

参数	Si	GaAs	SiC		
			4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
带隙 $E_g(\text{eV})$	1.12	1.42	3.26	3.02	2.36
能带类型	间接	直接	间接	间接	间接
临界击穿电场 $E_{cr}(\text{MV/cm})$	0.3	0.6	2.2	2.5	2.12
电子迁移率 $\mu_e(\text{cm}^2/\text{V s})$	1200	6500	800	400	750
空穴迁移率 $\mu_h(\text{cm}^2/\text{V s})$	420	320	115	90	40
饱和电子迁移率 $V_s \times 10^7(\text{cm/s})$	1.0	1.2	2.0	2.0	2.5
介电常数 $\epsilon$	11.9	13.1	9.6	9.66	9.72
熔点 $T_m(\text{K})$	1690	1510	3100	3100	3100
德拜温度 $T_D(\text{K})$	645	400	1200	1200	1430
工作温度 $T_w(\text{K})$	410	570	—	1200	840
导热系数 $K(\text{W/cm K})$	1.5	0.46	3-5	3-5	3-5

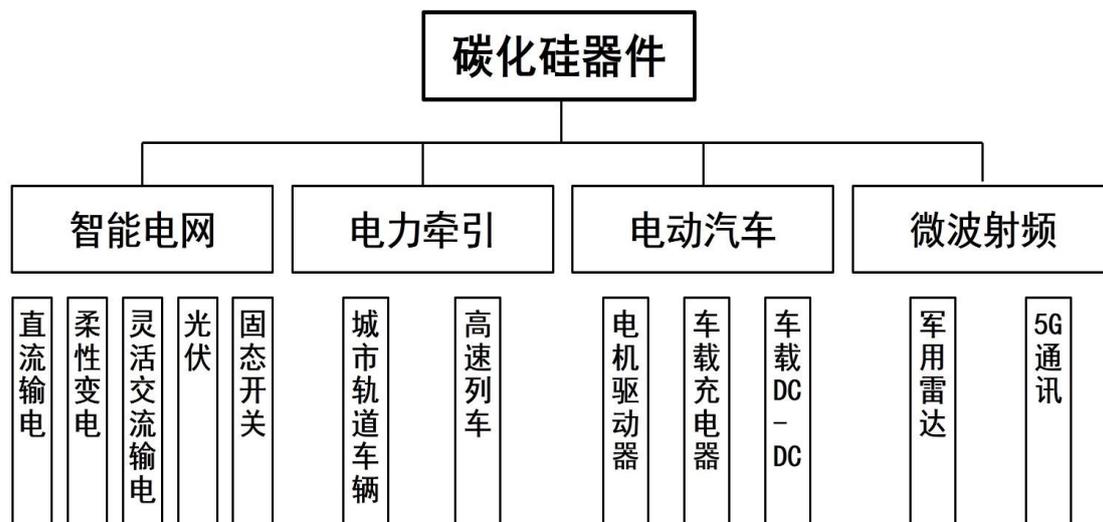


图 1.1 SiC 主要应用领域的示意图

Figure 1.1 Main application fields of SiC

我国在 SiC 领域的相关研究起步较晚，但经过我国科研工作者二十多年的研究，相关工作也已取得突破性的进展。一系列重大项目的快速推进，如科技部 863 计划 2002 年启动的“碳化硅单晶衬底制备”项目、2006 年启动的“2 英寸以上半绝缘碳化硅材料与功率电子器件”项目、2011 年启动的“高压大容量碳化硅功率器件的研发”项目等，使得国内 SiC 行业快速发展，在我国军事、航天、通讯等各领域得到应用<sup>[13]</sup>。

## 1.2 SiC 晶体的性质

### 1.2.1 SiC 晶体的结构特征

SiC 作为一种 Si 元素和 C 元素以 1:1 比例形成的二元化合物，其基本结构单元为 Si-C 四面体。在 Si-C 四面体中 Si 原子与 C 原子均发生  $sp^3$  杂化，并通过稳定的共价键键合到一起，键合后的 Si-C 四面体具有一定的极性<sup>[14]</sup>，如图 1.2 所示。将 Si 原子和 C 原子组成的双原子团视为空间重复单元，这些双原子团在平面内按照六方密排的排列方式组成 Si-C 双原子面。Si-C 双原子面在空间上有 3 种不同的排列方式，可分别用 A、B、C 表示，如图 1.3 所示。在双原子层堆积过程中，相同站位的双原子层不能相邻，根据排列顺序的不同就分别形成了六方纤锌矿结构( $\alpha$ )的 SiC 晶体和立方闪锌矿结构( $\beta$ )的 SiC 晶体。

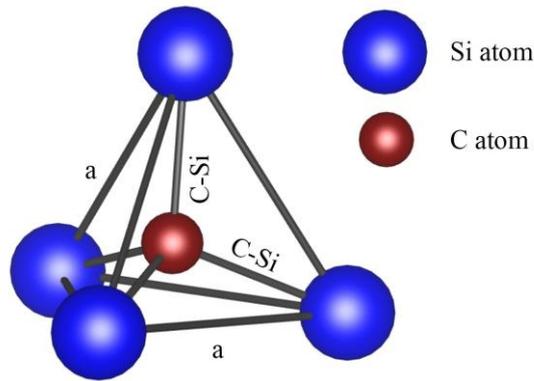


图 1.2 SiC 的 Si-C 四面体结构示意图

Figure 1.2 Si-C tetrahedral structure of SiC

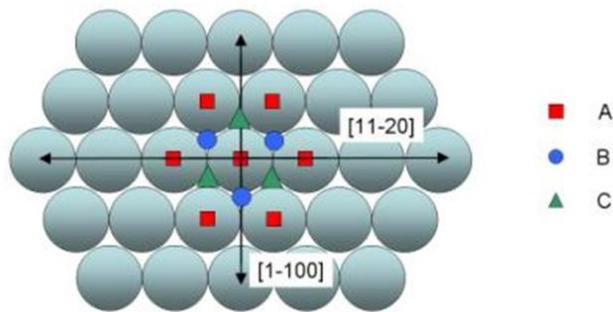
图 1.3 SiC 晶体在密排层上的堆垛位置示意图<sup>[15]</sup>

Figure 1.3 Stacking position of SiC crystals on close layer

由于双原子层采用不同排列方式所形成的 SiC 晶体的结合能差异较小，SiC 晶体的排列组合形式十分丰富，目前已发现的 SiC 晶型达 200 多个<sup>[16]</sup>。为了区分 SiC 的不同晶型，目前主要采用 Ramsdell 方法进行标记。该方法采用字母与数字相结合的方法来表示 SiC 的不同晶型。其中字母放在前面，用来表示晶体的晶胞类型。C 代表立方晶型。H 代表六方晶型。R 代表菱形晶型。数字放在后面，用来表示基本重复单元的 Si-C 双原子层的层数。除 2H-SiC 与 3C-SiC 外，其它晶型均可视为闪锌矿与纤锌矿结构的混合体，类似于一种一维超胞的结构<sup>[17, 18]</sup>。常见的 SiC 晶型有 4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC 等，它们在  $c$  轴方向的堆垛顺序如图 1.4 所示<sup>[19]</sup>。其中 4H-SiC 的基本堆垛顺序为 ABCB $\cdots$ ；6H-SiC 的基本堆垛顺序为 ABCACB $\cdots$ ；15R-SiC 的基本堆垛顺序为 ABCACBCABACBCB $\cdots$ 。这些常见 SiC 晶型的基本晶胞参数如表 1.2 所示<sup>[20]</sup>。这里还要指出 SiC 晶体不同晶型

虽然具有相同的化学配比和基本重复单元，但由于排列方式的的不同，其物理性质，如带隙、载流子迁移速度、击穿场等具有较大差异，具体见表 1.1。

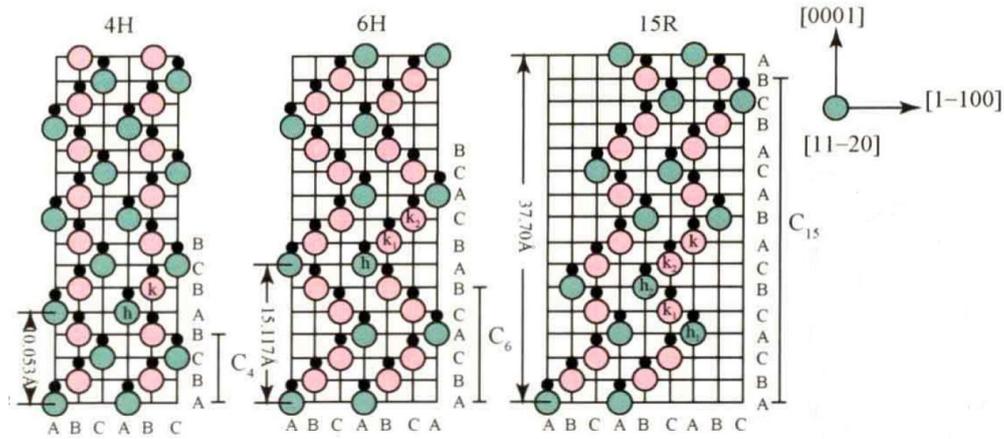


图 1.4 4H、6H 和 15R-SiC 沿[0 0 0 1]方向的堆垛方式<sup>[19]</sup>

Figure 1.4 The stacking order of 4H, 6H and 15R-SiC in [0 0 0 1] direction

表 1.2 几种常见 SiC 晶型的晶胞参数和空间群<sup>[20]</sup>

Table 1.2 Unit cell parameters and space groups of several SiC polytypes

晶型	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	空间群
3C	4.349	4.349	4.349	90°	90°	90°	$F\bar{4}3m$
4H	3.073	3.073	10.053	90°	90°	120°	$P6_3mc$
6H	3.073	3.073	15.079	90°	90°	120°	$P6_3mc$
15R	3.073	3.073	37.700	90°	90°	120°	$R3m$

### 1.2.2 SiC 晶体的物理化学性质

SiC 晶体内部的原子均由共价键所连接，使得 SiC 具有高达 1200 K-1430 K 的德拜温度<sup>[21]</sup>，这也就决定了 SiC 具有极高的稳定性，在力学、热学、化学等方面具有优良的性质，具体表现如下：

(1) 力学性质：SiC 晶体具有极高的硬度与良好的耐磨性质。其莫氏硬度在 9.2-9.3 之间，克氏硬度在 2900-3100 Kg/mm<sup>2</sup> 之间，是目前已发现的材料中仅次于金刚石的晶体<sup>[22]</sup>。由于 SiC 力学上的优秀性质，粉晶 SiC 常被用于切割或磨抛工业，年需求量高达上百万吨。一些工件上的耐磨涂层也会采用 SiC 涂层，例如山东舰甲板上的耐磨涂层就是由 SiC 构成的。

(2) 热学性质: SiC 的导热系数可达 3-5 W/cm K, 是传统半导体 Si 的 3 倍, GaAs 的 8 倍。采用 SiC 制备的器件产热可以快速被传导出去, 由此 SiC 器件对散热条件的要求相对较宽松, 更适合制备大功率器件。SiC 具有稳定的热力学性质。在常压条件下, SiC 会在较高温度下直接分解为含 Si 与 C 的蒸气, 而不会发生熔化。

(3) 化学性质: SiC 具有稳定的化学性质, 耐腐蚀性能良好, 室温条件下不与任何已知的酸发生反应<sup>[23]</sup>。SiC 长时间置于空气中会缓慢的形成一层致密 SiO<sub>2</sub> 薄层, 阻止进一步的氧化反应。当温度升高到 1700℃ 以上后, SiO<sub>2</sub> 薄层熔化并迅速发生氧化反应。SiC 可以与熔融的氧化剂或者碱发生缓慢的氧化反应, 通常将 SiC 晶片置于熔融的 KOH 与 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中腐蚀, 用于表征 SiC 晶体中的位错<sup>[24]</sup>。

(4) 电学性质: SiC 作为宽禁带半导体的代表材料, 6H-SiC 和 4H-SiC 的禁带宽度分别为 3.0 eV 和 3.2 eV, 是 Si 的 3 倍, GaAs 的 2 倍。采用 SiC 制备的半导体器件具有较小的漏电电流, 较大的击穿电场, 所以 SiC 被认为是大功率器件的理想材料。SiC 的饱和电子迁移率也比 Si 要高 2 倍, 在制备高频器件上也具有明显优势<sup>[6, 12]</sup>。通过晶体中杂质原子的掺杂可以获得 *p* 型 SiC 晶体或者 *N* 型 SiC 晶体。目前实现 *p* 型 SiC 晶体主要通过 Al、B、Be、O、Ga、Sc 等原子的掺杂, *N* 型主要通过 N 原子掺杂<sup>[25]</sup>。掺杂浓度与类型的不同将对 SiC 的物理化学性能产生巨大影响。同时通过 V 等深能级掺杂还可以对自由载流子实现钉扎, 提高电阻率, 得到具有半绝缘性能的 SiC 晶体<sup>[26]</sup>。

(5) 光学性质<sup>[27, 28]</sup>: 由于具有较宽带隙, 无掺杂的 SiC 晶体呈无色透明。掺杂后的 SiC 晶体由于其性质的不同表现出不同颜色, 例如: 掺杂 N 后, 6H-SiC 呈现绿色; 4H-SiC 呈现棕色; 15R-SiC 呈现黄色。掺杂 Al 后, 4H-SiC 呈现蓝色。通过观察颜色的不同来确定晶型, 是一种较直观的分辨 SiC 晶型的方法。

### 1.3 SiC 晶体的生长历史

1905 年, Henri Moissan 博士在陨石坑中发现了天然 SiC 晶体, 他发现这种晶体酷似金刚石, 并将其命名为莫桑钻。其实更早的在 1885 年 Acheson<sup>[29]</sup>就通

过将焦炭与硅石混合后在电熔炉中加热的方法获得了 SiC。当时人们误认为这是一种钻石的混合物，并称之为金刚砂。到了 1892 年，Acheson 改进了合成工艺，他将石英砂、焦炭、少量木屑和 NaCl 混合均匀后放在电弧炉中加热到 2700℃，并成功的获得了鳞片状的 SiC 晶体<sup>[30]</sup>。这种合成 SiC 晶体的方法被称为 Acheson 法，至今依然是工业上生产 SiC 磨料的主流方法。Acheson 法由于合成原料纯度低，合成过程粗糙，其生产的 SiC 杂质较多，结晶完整性差，晶体直径小，难以满足半导体行业对于大尺寸、高纯度、高质量晶体的要求，不能用于制造电子器件。

飞利浦实验室的 Lely 于 1955 年提出了一种新的生长 SiC 单晶的方法<sup>[31]</sup>。该方法采用石墨坩埚作为生长容器，SiC 粉晶作为生长 SiC 晶体的原料，使用多孔石墨将生长原料中心隔离出一个空心区域。生长时在 Ar 或 H<sub>2</sub> 的气氛条件下将石墨坩埚加热到 2500℃，外围的 SiC 粉料受热升华分解为 Si、C 气相物质，并随着气体流动穿过多孔石墨被传输到空心区域内后，在中间的空心区域内进行 SiC 晶体生长。Lely 法生长结构示意图如图 1.5(a)所示，其生长的晶体如图 1.5(b)所示<sup>[31-34]</sup>。由于采用 SiC 粉晶作为生长原料，生长时气氛中 Si : C 更接近 1 : 1，其生长晶体纯度更高，可以对生长晶体进行有效的掺杂，掺杂浓度可以达到 10<sup>18</sup>-10<sup>19</sup> /cm<sup>3</sup>。由于采用多孔石墨结构将生长原料与生长晶体分开，其生长的单晶质量与晶体直径有了很大提高。虽然 Lely 法相比较 Acheson 法有了明显改善，但由于生长晶体在中心空心区域内随机出现，其生长晶体尺寸也是呈现随机大小，且很难进一步继续扩大，还不能满足实际应用的需求。

前苏联科学家 Tairov 和 Tsvetkov 在 1978 年首次将籽晶引入到 SiC 晶体生长过程中，成功对 Lely 法进行了改进，如图 1.6(a)所示。这种新生长方法被称为“改进 Lely 法” (modified Lely method) 或物理气相传输法(Physical Vapor Transport method, PVT)<sup>[35]</sup>。在 PVT 法生长过程中，将 SiC 粉料置于高温区间，待 SiC 粉料受热分解为气相物质(主要成分为 Si, Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub> 等)后，随着气体对流被传输到籽晶所处的低温区间，并在籽晶上再次凝结，实现同质外延生长，从而获得大尺寸的 SiC 晶体。由于在 PVT 法中籽晶的存在，生长过程中升华的气相成分会优先的在籽晶处结晶，从而解决了 Lely 法中空间随机成核生长的问题，使得生

长晶体尺寸更大、质量更好，同时籽晶的存在还兼具有稳定晶型的作用。Ziegler 和 Augustine 等人先后对 Tairov 和 Tsvetkov 的方法做了改进，使之更适合生长大尺寸、高质量的 SiC 晶体<sup>[32, 36]</sup>。Ziegler 和 Augustine 改进后的 PVT 法生长法示意图分别如图 1.6(b)和如图 1.6(c)所示。PVT 法的提出成为 SiC 晶体生长历史上的里程碑事件，使制备满足工业需求的大尺寸高质量的 SiC 晶体变得可能，从此 SiC 晶体的生长及其性能研究逐步成为全世界材料科学研究的热点。

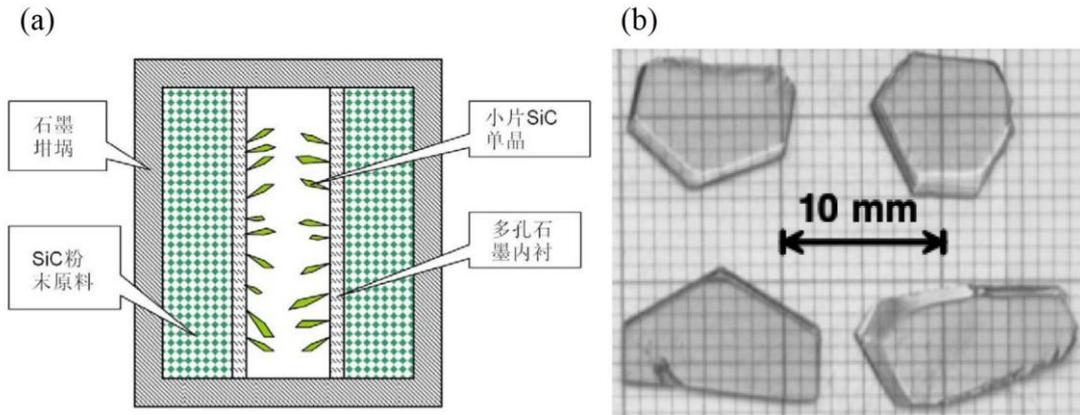


图 1.5 (a) Lely 法生长示意图。(b) Lely 法生长的晶体<sup>[15, 32]</sup>

Figure 1.5 (a) Lely method growth structure. (b) Crystals grown by Lely method

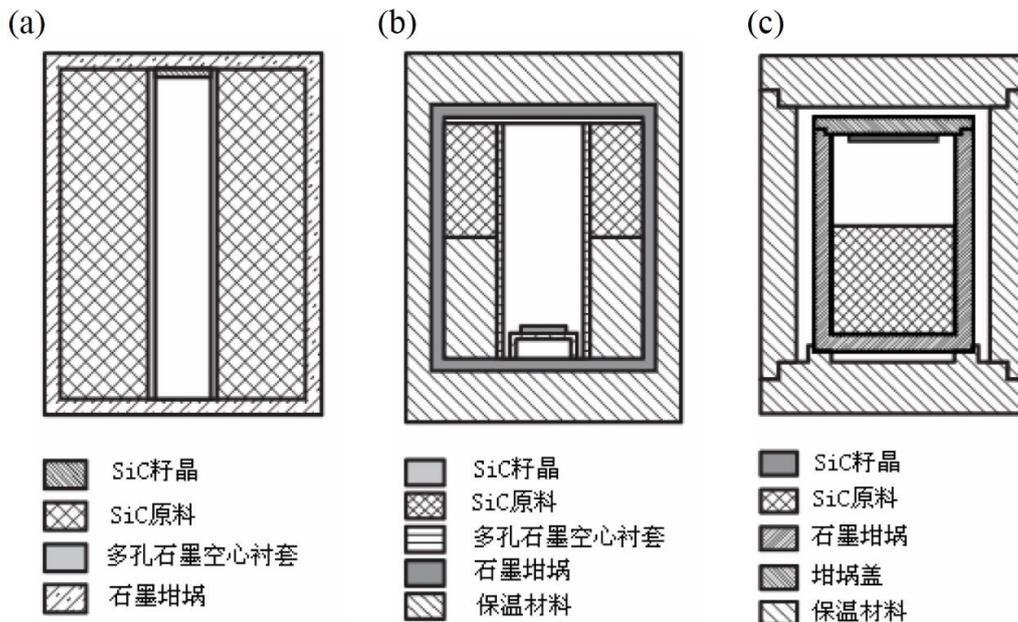


图 1.6 (a) Tairov 和 Tsvetkov 提出的 PVT 法生长室结构示意图。(b) Ziegler 等改进后的生长室结构示意图。(c) Augustine 等改进后的生长室结构示意图<sup>[32]</sup>

Figure 1.6 (a) Structure of the PVT method proposed by Tairov and Tsvetkov. (b) Ziegler's improved structure. (c) Augustine's improved structure

## 1.4 SiC 晶体的生长方法

SiC 的本身特性决定了其单晶生长难度较大。这主要是由于在常压下没有化学计量比为  $\text{Si} : \text{C} = 1 : 1$  的液相存在，并不能采用目前半导体工业主流所采用的生长工艺较成熟的生长法——直拉法、降坩埚法等方法进行生长。经理论计算，只有当压强大于  $10^5 \text{ atm}$ ，温度高于  $3200^\circ\text{C}$  的情况下，才可以得到化学计量比为  $\text{Si} : \text{C} = 1 : 1$  的溶液<sup>[37]</sup>。为了克服这一难题，科学家们经过不懈努力提出了各种方法以获得高结晶质量、大尺寸、廉价的 SiC 晶体。目前比较主流的方法有 PVT 法、液相法以及高温气相化学沉积法等。

### 1.4.1 物理气相传输法

物理气相传输法作为发展最早的 SiC 晶体生长方法，是目前生长 SiC 晶体最为主流的生长方法。该方法相较其它方法对生长设备要求低，生长过程简单，可控性强，发展研究较为透彻，已经实现了产业化应用。目前主流的 PVT 法生长晶体的结构如图 1.7 所示。通过控制石墨坩埚外部保温条件可以实现对轴向与径向温场的调控。将 SiC 粉料置于温度较高的石墨坩埚底端，SiC 籽晶固定在温度较低的石墨坩埚顶。一般控制粉料与籽晶之间的距离为数十毫米以避免生长的单晶晶体与粉料接触。温度梯度通常在  $15\text{-}35^\circ\text{C}/\text{cm}$  区间范围内。炉内会保留  $50\text{-}5000 \text{ Pa}$  压强的惰性气体以便增加对流。这样在通过感应加热的方法将 SiC 粉料加热到  $2000\text{-}2500^\circ\text{C}$  后，SiC 粉料会升华分解为 Si、 $\text{Si}_2\text{C}$ 、 $\text{SiC}_2$  等气相成分，随着气体对流被运输到籽晶端，并在籽晶上结晶出 SiC 晶体，实现单晶生长。其典型的生长速率为  $0.1\text{-}2 \text{ mm/h}$ <sup>[38-41]</sup>。

经过数十年的不断努力，目前 PVT 法生长 SiC 衬底晶片的市场已经十分巨大，每年 SiC 衬底晶片产量可达几十万片，其尺寸正逐步从 4 英寸换代到 6 英寸，并已经开发出了 8 英寸 SiC 衬底晶片样品。然而 PVT 法生长 SiC 晶体依然存在一些问题，主要表现为<sup>[42]</sup>：

(1) 大尺寸 SiC 衬底晶片制备技术仍不成熟。由于 PVT 法生长晶体只能在纵向进行长厚，很难实现晶体的扩径。要获得直径更大的 SiC 晶片往往需要投入巨大的资金与精力，且随着目前 SiC 晶片尺寸的不断扩大，这一难度只会逐渐递增。

目前商品化的 SiC 衬底晶片最大只有 6 英寸，与生长技术成熟的 Si 衬底晶片相比，衬底晶片的尺寸仍然偏小。更大尺寸的衬底晶片是市场迫切所需。

(2) 市面上出售的 PVT 法生长的 SiC 衬底晶片缺陷水平仍然偏高。位错的存在会降低 SiC 器件的阻断电压，增大其漏电流，严重影响 SiC 器件的应用。获得更高质量低位错密度的 SiC 衬底晶片不仅可以更好地体现 SiC 的性能优势，还可以提高器件成品率，有效提高收益。

(3)  $p$  型衬底技术的研发较为滞后。目前商业化的 SiC 器件产品依然主要是单极型器件。未来高压双极型器件(如 IGBT、PIN 等)将需要  $p$  型衬底。采用  $p$  型衬底可以实现外延反型生长  $N$  型 SiC 薄膜，其外延生长的  $N$  型 SiC 薄膜相比在  $N$  型衬底上外延的  $p$  薄膜具有更高的载流子迁移率，可以进一步提升 SiC 器件性能。但目前  $p$  型 SiC 衬底晶片缺陷较高、电阻率较高，其基础科学问题尚未得到突破，技术开发滞后。

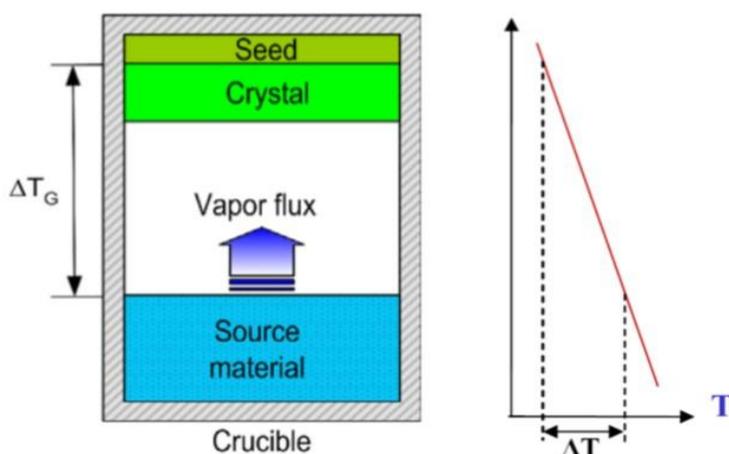


图 1.7 PVT 法晶体生长 SiC 晶体示意图<sup>[15]</sup>

Figure 1.7 Structure of growing SiC by PVT method

## 1.4.2 液相法

液相法生长 SiC 晶体由于更接近热力学平衡条件，有望生长出质量更好的 SiC 晶体。近年来日美等高校与公司开展了大量 SiC 晶体液相法生长的研究，名古屋大学、东京大学和丰田、新日铁住金、LG 等企业公司相继投入了大量资金进行相关的技术产业研发，使得液相法生长 SiC 晶体技术不断推进，受到更多的关注<sup>[43-50]</sup>。目前液相法已经成功实现了 2 英寸 SiC 单晶的生长，其生长晶体质量

与 PVT 法生长的晶体质量相当。采用液相法 4 英寸 SiC 晶体的研究也在快速推进中。液相生长中的一些关键问题，如助溶液包裹、生长面不稳定等温蒂也逐步的到了改善。图 1.8(a)是日本丰田公司顶部籽晶液相法生长 SiC 晶体炉内结构示意图。炉内的加热方法采用感应加热，生长温度约为 2000℃。生长压力为 150 KPa。采用 Si 与 Cr 按照摩尔比为 4:6 的混合溶液作为助溶液。其获得的 4H-SiC 晶体直径为 2 英寸，厚度可达 10 mm，如图 1.8(b)所示<sup>[44]</sup>。

液相法生长 SiC 晶体时，助溶液内部的温度与对流分布如图 1.9 所示。可见助溶液内靠近坩埚壁处的温度较高，而籽晶处的温度较低。在生长过程中，石墨坩埚为晶体生长提供 C 源。由于坩埚壁处的温度高，C 的溶解度大，溶解速度快，所以在坩埚壁处就会进行 C 的大量溶解，形成 C 的饱和溶液。这些溶解了大量 C 的溶液会随着助溶液内的对流被传输到籽晶下方。由于籽晶端的温度较低，对应 C 的溶解度相应降低，原本 C 饱和的溶液被传输到低温端后在该条件下就形成了 C 的过饱和溶液。溶液中过饱和的 C 结合助溶液中的 Si 就可以在籽晶上外延生长 SiC 晶体。当过饱和部分的 C 析出后，溶液随着对流回到坩埚壁处的高温端，并再次的溶解 C，形成饱和溶液。整个过程循环反复，进行着 SiC 晶体的生长。在液相法生长过程中，C 在溶液中的溶解与析出是生长进行中一个十分重要的指标。若想保证晶体生长可以稳定的进行，需要 C 在坩埚壁处的溶解与在籽晶端的析出保持平衡。若 C 溶解大于 C 析出，则晶体中 C 逐渐富集，就会产生 SiC 自发成核；若 C 溶解小于 C 析出，晶体生长就会由于溶质不足而难以进行。同时，对流对于 C 的运输同样会影响生长过程中 C 的供应。若要生长出晶体质量足够好且厚度足够的 SiC 晶体就需要保证以上三项相互平衡，这也就极大地增加了 SiC 液相生长的难度。但随着相关理论与技术的逐步完善与改进，液相法生长 SiC 晶体的优势将逐步展现。

相比传统 PVT 法生长中遇到的困难，液相法生长 SiC 具有以下优点：

(1) 位错密度低。SiC 衬底晶片中的位错问题一直是制约 SiC 器件性能的关键。衬底中的穿透式位错与微管会传递到外延生长的 SiC 中，增加器件的漏电流，降低阻断电压和击穿电场<sup>[51-55]</sup>。采用液相法生长一方面可以大幅度的降低生长温度，减少从高温状态降温冷却过程中由于热应力导致的位错，有效抑制生长过程

中位错的产生,另一方面在液相法生长 SiC 晶体过程中还能实现不同位错之间的转换<sup>[56-62]</sup>,如图 1.10 所示,螺位错(Threading Screw Dislocation, TSD)或刃位错(Threading Edge Dislocation, TED)在生长过程中转变为层错(stacking fault, SF),改变传播方向,最后排出到晶体外,实现生长晶体中位错密度的下降。从而获得无微管、低位错密度的高质量 SiC 晶体,提高 SiC 基器件的性能。

(2) 易于实现扩径<sup>[63, 64]</sup>。传统 PVT 法生长 SiC 晶体时,晶体直径的扩大需要多代生长不断继承才能实现缓慢的扩径,其过程对成本以及时间的消耗巨大,而液相法生长 SiC 可以通过放肩技术相对简单的进行扩径生长。液相法扩径技术的进一步成熟将有助于快速地获得更大尺寸的 SiC 晶体。

(3) 可以获得 *p* 型晶体<sup>[65-67]</sup>。液相法由于生长气压高,温度相对较低,在该条件下 Al 不容易挥发而流失,液相法采用的助熔液中增加 Al 可以较容易的获得高载流子浓度的 *p* 型 SiC 晶体。这是液相法生长 SiC 晶体的又一亮点。

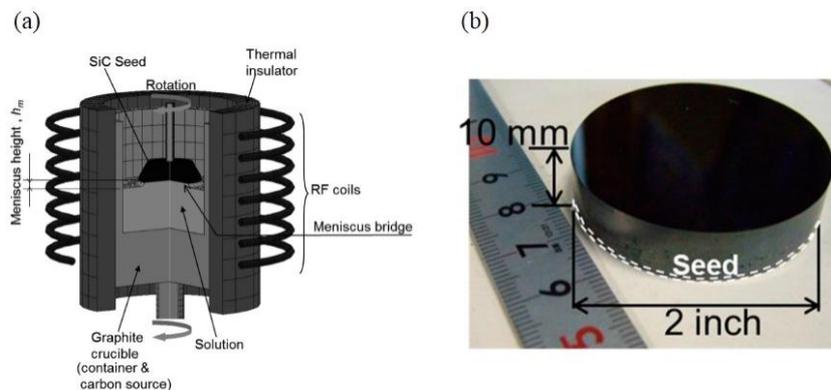


图 1.8 (a) 液相法生长 SiC 晶体示意图。(b) 液相法生长的 SiC 晶体<sup>[44]</sup>

Figure 1.8 (a) Structure of growing SiC by solution growth method. (b) SiC crystal grown by

#### solution growth method

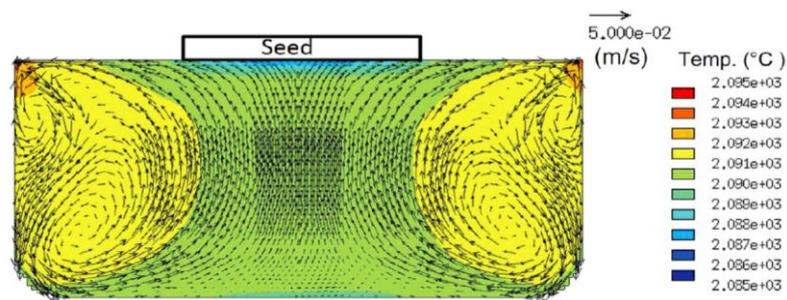


图 1.9 液相法生长 SiC 晶体时,助溶液内部温度与对流分布图<sup>[68]</sup>

Figure 1.9 The temperature and solution convection distribution of the auxiliary solution in

#### solution growth method

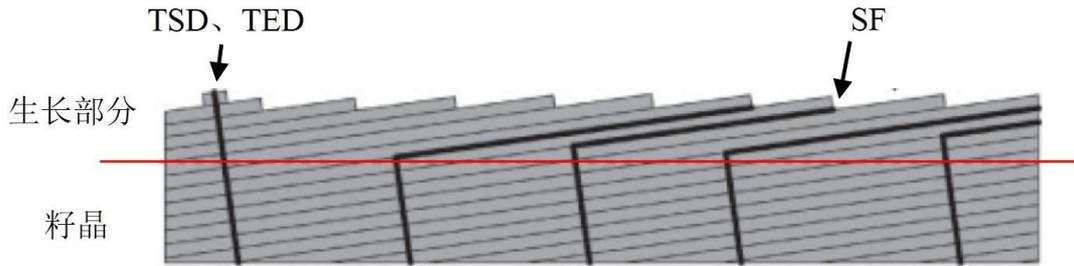


图 1.10 液相法生长 SiC 晶体时，位错的转变示意图<sup>[58]</sup>

**Figure 1.10 Schematic illustration of solution growth process on off-axis seed crystals in cross-sectional view**

虽然液相法生长 SiC 晶体具有以上优势，但对其研究还有待进一步加深，一些重要问题亟待解决，如：助熔液在高温下的升华、生长晶体中杂质浓度控制、助熔液包裹、浮晶形成等。但随着液相法生长 SiC 晶体技术的不断成熟，未来其对整个 SiC 行业的推进将表现出巨大潜力，很可能是 SiC 晶体生长的新突破点。目前，日本已经可以实现 2 英寸 SiC 晶体的液相生长，4 英寸晶体的液相生长也正在研发中<sup>[69, 70]</sup>。国内相关研究目前尚未见较好成果，相关研究工作的跟进十分必要。

### 1.4.3 高温化学气相沉积法

高温化学气相沉积法(High Temperature Chemical Vapor Deposition, HTCVD)是一种基于化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)的改进方案。该方法首先由瑞典 Linköping 大学的 Kordina 等人于 1995 年提出<sup>[71]</sup>。其生长结构示意图如图 1.11 所示。生长时通过感应线圈将生长室加热到 1800℃-2300℃，通过向生长室内稳定地通入  $\text{SiH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$  或  $\text{SiH}_4+\text{C}_2\text{H}_4$  气体为晶体生长提供 Si 源与 C 源。这些气相物质通常以 He 或  $\text{H}_2$  作为载气，发生化学反应后生成 SiC，并在籽晶处实现 SiC 晶体的生长。HTCVD 法作为一种采用气相源供料的生长方法可以很好地控制生长过程中的气相成分，保证原料供应充足，同时相比于一般的 CVD 法具有更高的生长速度，可达 0.3-0.6 mm/h，可以满足块体 SiC 晶体生长需要。但是使用气相原料大大提高了生长成本。相关研究的不充分也使得目前生长工艺尚不成熟，晶体缺陷较高。采用 HTCVD 法生长 SiC 晶体依然处于研发阶段，在未来该方法有望成为一种大尺寸高质量 SiC 晶体的生长方法。

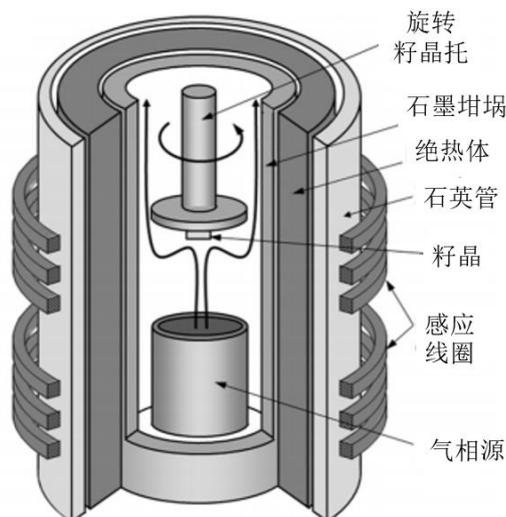
图 1.11 HTCVD 法生长 SiC 晶体示意图<sup>[72]</sup>

Figure 1.11 Structure of growing SiC by HTCVD method

### 1.5 SiC 晶体的缺陷研究

SiC 晶体中的缺陷一直是 SiC 晶体生长研究的重要问题。目前 SiC 晶体中的微观缺陷主要有螺位错(Threading Screw Dislocation, TSD)、刃位错(Threading Edge Dislocation, TED)、基平面位错(Base Plane Dislocation, BPD)等<sup>[73, 74]</sup>, 这些缺陷都是原子在原子层面上排列偏离理想位置所导致的。SiC 晶体中的宏观位错主要有 Si 或者 C 的包裹物<sup>[75-79]</sup>、微管<sup>[80-88]</sup>、六方空洞<sup>[89-91]</sup>、多型性<sup>[16, 92-99]</sup>等, 这些缺陷尺寸较大, 宏观可见。

其中微管是 SiC 晶体中所特有的一种常见缺陷, 其主要表现为晶体中的微米尺寸的空心管道。根据 Frank 的理论认为微管是由于伯氏矢量(Burgers vector,  $\mathbf{b}$ )较大的位错为了实现降低能量所形成的<sup>[85]</sup>。该理论认为若晶体中螺位错的柏氏矢量满足条件  $\mathbf{b} > n \cdot c$  (其中  $n$  对于 6H-SiC 和 4H-SiC 分别为 2 和 3,  $c$  代表晶体在  $c$  轴方向上的晶格常数), 在螺位错中心的原子就会在生长过程中被蒸发掉, 从而在原来位错线的位置上形成新的空心管道, 因其直径方向的尺寸为微米量级, 故称之为微管。根据微管的尺寸和特征可将微管分为 I 型微管和 II 型微管两种。I 型微管在延伸过程中可以贯穿整个晶锭; 直径方向的尺寸也较大, 在  $1 \mu\text{m}$  以上; 且具有明显的沿着  $[0\ 0\ 0\ 1]$  方向的方向特征。II 型微管的产生与消失存在很大的

不确定性，其在晶体中的延伸距离较短，不会贯穿；微管的直径通常也较小，在亚微米级别；在延伸方向方面，其与  $c$  轴会形成较大的倾斜角。

根据六方 SiC 晶体的生长习性，生长过程中通常延平行于  $c$  轴或与  $c$  轴成小夹角方向进行生长，所以  $c$  面又可称之为基平面。晶体中的缺陷主要根据位错的位错线与伯氏矢量和基平面之间的关系来划分。当位错线方向与基平面垂直时，籽晶中的位错就会继承到外延生长的晶体中，这样的位错称为穿透式位错。对于穿透式位错又可以根据伯氏矢量与位错线的平行或者垂直将其分为刃位错与螺位错。对于其它位错线与伯氏矢量均在基平面内的位错称之为基平面位错。当然在 SiC 晶体中还存在以上几种位错组合而成的复合式位错。

这些缺陷虽然存在于 SiC 衬底晶片中却会继承到在 SiC 衬底晶片上外延生长的薄膜中，对制备的 SiC 器件的性质产生致命的破坏，使 SiC 高击穿场、高反向电压、低漏电流等优势丧失，同时会降低产品合格率与可靠性，是 SiC 产业化的巨大阻碍<sup>[51-55]</sup>。目前市场上的衬底晶片中的缺陷虽然已经得到了有效控制，但对于位错产生、继承、消除等相关问题的研究与探索还需要不断深入。

除了以上在晶体生长过程中产生的缺陷以外，SiC 衬底晶片中还存在由于加工问题引入的缺陷，这些缺陷同样会导致 SiC 器件性能下降。采用 PVT 法生长 SiC 晶体只能进行等径生长。生长结束后获得一个和籽晶基本直径相等的扁圆柱晶锭。需要对晶锭进行滚圆、定向、切割、抛光、清洗、封装等一系列操作后才能获得开袋即用的 SiC 衬底晶片商品。在这些后序加工过程中也会引入缺陷，破坏晶体质量，特别是在磨抛过程中这一问题尤为严重。由于 SiC 硬度高，在机械抛光(mechanical polishing, MP)过程中需要采用金刚石抛光液，坚硬的金刚石颗粒极易对晶体表面产生损伤，形成富集缺陷的亚损伤层。由于 SiC 性质稳定，在后续的化学机械抛光(Chemical mechanical polish, CMP)过程中去除速率低，又难以将亚损伤层完全去除<sup>[100-104]</sup>。近年来随着技术的不断进步，由加工导致的缺陷被大量抑制，但仍有少量残存于样品表面，对 SiC 器件质量、成品率产生不良影响，更加完善的加工艺术还有待不断研发。

在有关缺陷的研究过程中，缺陷的表征一直是个比较棘手的问题。对于宏观缺陷可以较容易的通过光学显微镜或肉眼观察到，但微观缺陷的表征相对复杂。

目前主要有白光形貌术、透射电子显微镜、KOH 腐蚀、高温  $H_2$  刻蚀等方法<sup>[104-109]</sup>。这些方法由于操作复杂、对设备要求高、对样品产生不可逆损伤等限制条件使研究微观缺陷难度进一步加大。若能开发出更加快捷、方便的表征手段，将可以加深对缺陷产生的理解，有助于提高晶体质量，推进 SiC 器件产业化。

## 1.6 SiC 的磁性研究

### 1.6.1 稀磁半导体简介

半导体器件主要利用电子的电荷属性进行信息的处理与传输，而信息存储功能则是利用铁磁性，即电子的自旋属性实现的。随着信息技术的不断发展，处理与传输速度的快速提升，现有半导体集成电路难以满足人们的需要。如果能将电子的电荷与自旋属性相结合，无疑将产生巨大的技术突破<sup>[110, 111]</sup>。基于将这一理想变为现实，自旋电子学应运而生，主要研究自旋源的产生、自旋注入、自旋传输、自旋检测和自旋控制等领域，实现自旋电子器件的应用。与传统器件相比，自旋电子器件预计将拥有以下优点<sup>[112]</sup>：(1)速度快：由于器件主要基于电子自旋方向的改变实现信息传输，每秒变化可实现上亿次，远超传统电子器件。(2)体积小：由于不涉及电子波粒二象性问题，其尺寸理论预计最小可达到 1 nm。(3)低能耗：改变电子自旋的能量相比电荷移动的能量只有千分之一。(4)非易失性：自旋状态不会由于电场的关闭改变，可用于非易失性存储。在自旋电子学领域中，稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductors, DMSs)和半金属是至关重要的自旋电子材料。稀磁半导体指在非磁性半导体中通过磁性过渡金属或稀土金属离子部分取代非磁性离子后形成兼具半导体与磁性的新型材料。

(Ga, Mn)As 和(In, Mn)As 的发现使得稀磁半导体的研究逐步活跃了起来<sup>[113-115]</sup>。经过几十年的不断研究，Chen 等人在 2011 年通过将 Mn 的掺杂浓度提升到 15%，使得 GaMnAs 的铁磁转变温度提高到 200 K<sup>[116]</sup>。Nguyen Thanh Tu 等人在(Ga, Fe)Sb 中将 Fe 含量提高到 25%后，其铁磁转变温度更是高达 340K<sup>[117]</sup>。目前比较主流的稀磁半导体可分为三大体系，分别为以 Li(Zn, Mn)As 和 Li(Zn, Mn)P 为代表的“111”体系<sup>[118, 119]</sup>，以(Ba, K)(Zn, Mn)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>，Ba(Zn, Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 和(Sr, Na)(Zn, Mn)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 为代表的“122”体系<sup>[120-122]</sup>，以(La, Ba)(Zn, Mn)AsO，(Ba, K)F(Zn,

Mn)As 和(La, Sr)(Cu, Mn)SO 为代表的“1111”体系<sup>[123-125]</sup>。这些材料的发现极大地丰富了稀磁半导体家族,帮助人们更加深入的理解了半导体中磁性产生的物理机制,将稀磁半导体向实际应用又推进了一步。

目前稀磁半导体还存在一些关键问题有待解决,主要包括以下几个方面:(1)居里温度较低:室温铁磁实现困难,虽然在一些材料中观察到了室温铁磁现象,但其来源还需要进一步明确。(2)晶体质量低:制备样品中常有杂质,大尺寸单晶报道较少。(3)可重复性较差。(4)相关磁性产生的机理还不完善,有待进一步分析。

### 1.6.2 SiC 基稀磁半导体

SiC 作为一种性能优异的第三代半导体,其在高频、高功率器件等领域具有良好的应用前景。若能在 SiC 晶体中实现铁磁性转变,获得 SiC 基的稀磁半导体将具有重要的科研价值。近些年来,众多科研组对 SiC 掺杂以获得铁磁性转变进行了大量的科学研究。2002 年 N. Theodoropoulou 等人<sup>[126]</sup>通过离子注入的方法将 Ni、Fe、Mo 注入 6H-SiC 中,并发现当离子注入浓度达到一定阈值后均可实现铁磁性转变,其中当注射 Fe 含量达到 5%后,其居里转变温度高达 270 K。2006 年, W. Wang 等人<sup>[127]</sup>在 Mn 掺杂的 4H-SiC 薄膜中发现了 300 K 的铁磁相变。2007 年, S.B. Ma 等人<sup>[128]</sup>进一步通过改变多晶 3C-SiC 中 Mn 含量(从 1%-5%)实现了居里温度从 205 K 到 250 K 的转变。Z. Huang 等人<sup>[129]</sup>通过 Cr 掺杂,在 6H-SiC 中也实现了铁磁相变。宋波等人<sup>[130, 131]</sup>发现通过固相合成法制备的 Co 掺杂的 SiC 晶体可以在室温条件下表现出铁磁性, Fe 掺杂的 SiC 的居里温度更是高达 438 K。更特别的是宋波等人<sup>[132]</sup>还发现非磁性的 Al 掺杂 SiC 同样可以诱导铁磁性,且在室温条件下仍能检测到样品的磁滞。Al 作为第二周期非磁性元素,能在 SiC 中能诱导如此强的铁磁性备受科学界瞩目。随后的研究中发现(Al、Cr)和(Al、Fe)等双元素掺杂也可以诱导铁磁性<sup>[133, 134]</sup>。

虽然有关 SiC 基稀磁半导体的研究已经取得了众多成果,居里温度在室温以上的样品也有报道,但 SiC 中铁磁性的来源依然尚不完全明确。宋波等人发现 SiC 基稀磁半导体可以在居里温度以上很高温度依然发现磁滞<sup>[135]</sup>。有研究报道发现 SiC 中的磁性与晶体中的缺陷有密切联系。刘宇等人<sup>[136]</sup>报道,在经中子辐

照后的 SiC 晶体中存在 Si 空位与 C 空位组成的双空位对是导致辐照后 SiC 晶体中磁性产生的原因，其第一性原理计算结果支持这一构想。L. Yu 等人<sup>[137]</sup>通过第一性原理计算发现单独的 Al 掺杂并不能引起 SiC 晶体中磁性的产生，需要 Si 空位与 Al 原子组成的配位体才能产生铁磁性。SiC 中磁性起源的更深入的理论研究还有待进一步开展。同时我们发现实验报道的大部分样品晶体质量欠佳，离实际应用还存在很大差距。大尺寸、高质量的 SiC 基稀磁半导体晶体亟需制备以推动相关领域后续研究的进行。

### 1.7 SiC 产业化发展现状

随着近二十多年来对 SiC 相关领域的不断研究，相关技术取得了巨大的突破。目前 SiC 产业已经日趋完善，从衬底晶片、外延片到器件制作、封装，整条产业链已经成熟，可以向市场供应 SiC 相关产品。目前，国外主要的 SiC 衬底晶片生长公司有美国 Cree 公司、美国 II-VI 公司、德国 SiCrystal 公司、日本 Nippon steel 公司等。国内相关产业虽然起步较晚，但经过科研人员的不断刻苦攻关，突破外国的技术封锁，也涌现了一大批拥有自主知识产权、技术处于国际领先水平的公司，主要有天科合达<sup>[138]</sup>、山东天岳、世纪金光等公司，年产品片规模可达上万片。Cree 公司<sup>[139]</sup>作为 SiC 晶体生长行业的领导者，其 SiC 衬底晶片的尺寸与质量都处于领先地位。目前 Cree 公司的年产 SiC 衬底晶片数量达 30 万片，占全球出货量的 80% 以上。2019 年 9 月，Cree 宣布将在美国纽约州增建新工厂，该工厂将采用最先进的技术用以生长直径 200 mm 的功率和射频 SiC 衬底晶片，表明其 200 mm SiC 衬底晶片材料制备技术已日趋成熟。

目前市场上 SiC 衬底晶片的主流产品以 2-6 英寸的 4H-SiC 和 6H-SiC 导电型和半绝缘型为主。2015 年 10 月，Cree 率先推出了 N 型和 LED 用的 200 mm SiC 衬底晶片，标志着 8 英寸 SiC 衬底晶片开始向市场化推进。在晶片质量方面主要有多型性、微管、位错、加工质量等指标。多型性问题已经得到了较好的解决，主流产品可实现无多型区。微管密度也得到了有效的控制，多家公司已经相继推出了“零微管”产品，有效的保证了 SiC 晶片质量。由于 SiC 晶体生长过程中生长条件的不稳定以及位错具有继承性，特别是螺位错与刃位错等穿透式位错等继

承性较强,使得位错的消除具有较大的技术难度。目前主流产品的位错密度依然较高,其中基平面位错和螺位错的密度通常在  $10^3/\text{cm}^2$  量级,刃位错密度略高,通常在  $10^3\text{-}10^4/\text{cm}^2$  量级<sup>[42, 109]</sup>。未来随着 SiC 产业的发展与技术的成熟,位错密度有望进一步下降。对于晶片加工过程中的主要指标有总厚度变化、弯曲度、翘曲度、表面粗糙度以及可见划痕等,总厚度变化、弯曲度、翘曲度、表面粗糙度通常可以分别做到  $15\ \mu\text{m}$ 、 $40\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \text{nm}$  以下,可见痕数则可以完全消除。

2016 年,罗姆公司开始赞助 Venturi 车队,并在赛车中率先使用了 IGBT + SiC 的 SBD 组合以取代传统 200 kW 逆变器中的 IGBT + Si 的 FRD 方案。改进后,逆变器在保持功率不变的前提下,重量降低 2 kg,尺寸减小 19%。2017 年进一步采用 SiC 的 MOS + SiC 的 SBD 后,不但重量降低了 6 kg,尺寸减小 43%,逆变器功率也由此前的 200 kW 上升至 220 kW<sup>[140]</sup>。2018 年特斯拉(Tesla)公司在其 Model 3 产品的主驱逆变器中采用了 SiC 基器件之后,示范效应被迅速放大,使 xEV 汽车市场很快成为 SiC 市场兴奋的源泉<sup>[141]</sup>。随着 SiC 的成功应用,其相关市场产值也快速崛起。2018 年全球 SiC 功率器件(主要是 SiC JBS 和 MOSFET)的市场接近 24 亿元人民币。Yole 公司预测<sup>[142, 143]</sup>,2020 年 SiC 市场规模将达到 41 亿元人民币,并以超过 40% 的复合年均增长率继续快速增长。预计到 2025 年,全球 SiC 功率器件市场规模将超过 220 亿元人民币,到 2030 年,全球 SiC 功率器件市场规模将超过 1000 亿元人民币。国内 SiC 器件的市场约占国际市场的 40%-50%。

随着 SiC 相关产业技术的不断完善,其成品率、可靠性将会进一步提高, SiC 器件价格也将得到降低, SiC 的市场竞争力将得到更加明显的体现。未来, SiC 器件将更广泛地被应用到汽车、通讯、电网、交通等各个领域,产品市场将更加宽广,市场规模也会进一步扩大,成为国民经济的重要支撑。

## 1.8 本论文研究意义与研究内容

以 SiC 为代表的第三代半导体材料可以满足以 Si 为代表的第一代半导体和以 GaAs 为代表的第二代半导体无法满足的现代电子技术对高温、高频、高功率

以及抗辐射的新要求。由于 SiC 器件功率密度高、开关频率高、尺寸小、损耗低、电路结构简单、对散热等环境要求低等特点，在电子电力器件、微波射频器件、高亮度 LED 等领域具有良好的性能优势，可广泛应用于光伏逆变器、新能源汽车、智能电网、轨道交通和 5G 通信等各个领域。同时 SiC 器件在军事领域也有广泛应用，其在雷达、航空母舰的电磁弹射等领域有着不可替代的地位，是各国重点研发、重点保护的核心技术<sup>[9-11]</sup>。目前国际上随着相关产业技术的不断突破，SiC 器件的成品率、可靠性、性能指标均得到较大提高，产品价格逐步降低，市场应用前景看好，SiC 整体产业链已形成一定规模，相关产品已经逐步应用到民生领域。国内虽然基础相对薄弱，起步较晚，且存在国外的技术封锁，但经过二十多年的不懈努力，SiC 相关产业也得到了较快发展，相关产业链已经初具规模，有上百家企业和科研院所从事着从衬底晶片生长到外延片生产再到器件制备等各环节的技术研发，实现了 SiC 相关产业链的全面国产化。Yole 公司预测到 2030 年，全球 SiC 功率器件市场规模将超过 1000 亿元人民币<sup>[142]</sup>。国内 SiC 器件的市场约占国际市场的 40%-50%。为了抢占如此巨大的市场，国内相关技术还需要不断进步，努力实现技术领先。

液相法作为 SiC 晶体获得的重要方法，是一种有望突破传统 PVT 法的技术限制，获得高质量、低位错密度、大尺寸、*p* 型掺杂晶体的有效长晶方法。特别是由于传统 PVT 方法难以生长 *p* 型晶体，采用液相法制备的 *p* 型衬底晶片可以应用于制备 IGBT 器件和双极性器件，解决 SiC 产业 *p* 型衬底缺失的问题。目前国外在该领域已经取得了巨大突破，采用该方法生长 2 英寸 SiC 晶体已经和 PVT 法生长的晶体质量相当，且在扩径、低位错密度、*p* 型掺杂等领域也取得了一定的突破<sup>[56-67]</sup>。随着技术经验的积累，其在尺寸更大、质量更好的晶体生长方面很快将会有进一步突破。国内在该技术领域进展缓慢，依然处于起步阶段。液相法很可能成为一种取代 PVT 法获得 SiC 晶体的方法，国内若抓紧机遇进行跟进研究，很可能实现相关技术上的领先，成为 SiC 行业的领跑者。通过液相法制备技术可以获得高 Al 掺杂的 SiC 晶体，不仅可以实现了 *p* 型晶体的制备，还为研究 Al 掺杂 SiC 基稀磁半导体中的磁性提供了单晶样品，相关研究对理解 SiC 中磁性起源很有帮助，可以推动相关自旋电子学的应用。此外 SiC 中缺陷一直是阻碍

SiC 产业发展的一个技术难题，获得快速、简单的表征缺陷的方法将有助于人们对其产生与形成原因进行探索，有利于缺陷的消除。

基于以上思路，本论文主要在以下几个方向进行了研究：

(1) 通过液相法生长 SiC 晶体。我们对液相法晶体生长过程中的助溶液组成成分、生长室内的温场分布、籽晶在生长中的相关参数、生长可持续性等多个方面进行了综合探索分析。初步建立了液相法 SiC 晶体生长的理论基础，为液相法生长 SiC 晶体提供理论指导。目前已经可以成功生长 2 英寸的 SiC 晶体。本工作是国内首次关于液相法生长 SiC 晶体的较为综合的研究报道，对液相法生长的各个方面进行了全面研究，为国内进行相关工作的开展奠定了基础。

(2) 对液相法生长的 Al 掺杂的 SiC 晶体样品进行了表征，重点研究了样品的铁磁性。利用液相法生长的单晶样品，我们对其磁晶各向异性、霍尔特性、原子掺杂浓度等进行了细致表征，并通过理论计算给出了磁性产生原因，加深了对 SiC 中磁性产生原因的理解。为将来进行其它元素掺杂 SiC，获得更高居里温度、更强磁性的 SiC 基稀磁半导体单晶打下了基础。

(3) 将超短脉冲激光成功应用到 SiC 衬底晶片表面划痕的表征中，实现了衬底晶片划痕的简单、快速、可靠表征。我们还对激光表征划痕的物理过程进行了探索，总结出激光表征划痕的最优条件。



## 第 2 章 实验方法及原理

本章将简要介绍液相法生长 SiC 晶体的生长设备及其工作原理,液相法生长晶体的实验方法以及样品表征方法和原理。主要的表征与分析方法有电子显微镜、电子能谱、原子力显微镜、拉曼光谱、紫外分光光度计、霍尔测试、二次离子质谱、PPMS 综合物性测量系统、第一性原理计算等。

### 2.1 SiC 晶体生长

本论文 SiC 晶体的生长方法采用液相法,由于生长过程中籽晶处于助溶液顶端,故也称为顶部籽晶法(Top Seeded Solution Growth, TSSG)。采用的生长设备是本实验组自主研发的单晶生长炉。本节将简要介绍晶体生长设备与方法。

#### 2.1.1 SiC 晶体生长设备

本组自主研发的单晶生长炉如图 2.1 所示。该单晶炉主要分为加热系统、真空系统、提拉旋转系统、测温系统四个部分。简要介绍如下:

(1) 加热系统: 本设备采用中频感应加热方法。交变电磁场的产生电路由感应线圈、中频电源、谐振电容三部分组成。中频频率在 2 kHz 左右。通过感生电场在石墨坩埚内形成感生电流,从而加热整个生长体系。该设备可实现程序控制,功率连续变化控温。

(2) 真空系统: 生长晶体的炉腔即为真空腔室,由不锈钢构成真空腔主体,在不锈钢壁上通有循环水冷却,各部件之间由橡胶 O 圈或无氧铜圈密封。真空机组由机械泵和分子泵构成。空腔室的极限真空度可达  $1 \times 10^{-5}$  Pa。真空腔内配有薄膜规、电阻规、冷规等真空测量单元。当去除背地后,空腔室内可回充 Ar 气等惰性气体。

(3) 提拉旋转系统: 提拉旋转装置分为籽晶旋转与提拉和坩埚旋转与提拉两部分,分别控制籽晶与坩埚的提拉和旋转操作。其中旋转装置可实现 0-30 转/分的双向旋转。提拉装置分为快慢两档,可分别实现籽晶与坩埚的快速定位与生长过程中的缓慢提拉。转动部分采用磁流体密封。

(4) 测温系统：真空炉上方留有石英玻璃的观察口并配有红外测温仪，可对生长过程中液面温度与形貌进行实时监控。

本生长设备可以满足液相法生长 SiC 晶体对真空、温度、提拉、温度观测等方面的需求，实现 SiC 晶体的液相生长。



图 2.1 采用液相法生长 SiC 晶体的设备

Figure 2.1 Equipment for growing SiC single crystal by solution growth method

### 2.1.2 SiC 晶体生长方法

生长炉内部结构如图 2.2 所示。在生长过程中将所需物品按图 2.2 所示结构放置于真空腔室内。将炉腔密封后，开启真空泵，将炉内压强抽至  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下。去除背景气体后，充入 50000 Pa-100000 Pa 的 Ar 气。开启中频电源，对炉内坩埚按照设定功率进行加热。当达到预定温度，助溶液融化后，先将籽晶降至液面上 5 mm 处进行预热 1 h 后，再将籽晶与助溶液相接触。当籽晶与助溶液接触后，籽晶按照设定转速与提拉速度进行运动，坩埚按相反方向转动。当晶体生长结束后，以较快速度将晶体拉离液面。按程序设定缓慢降温后即生长过程结束。

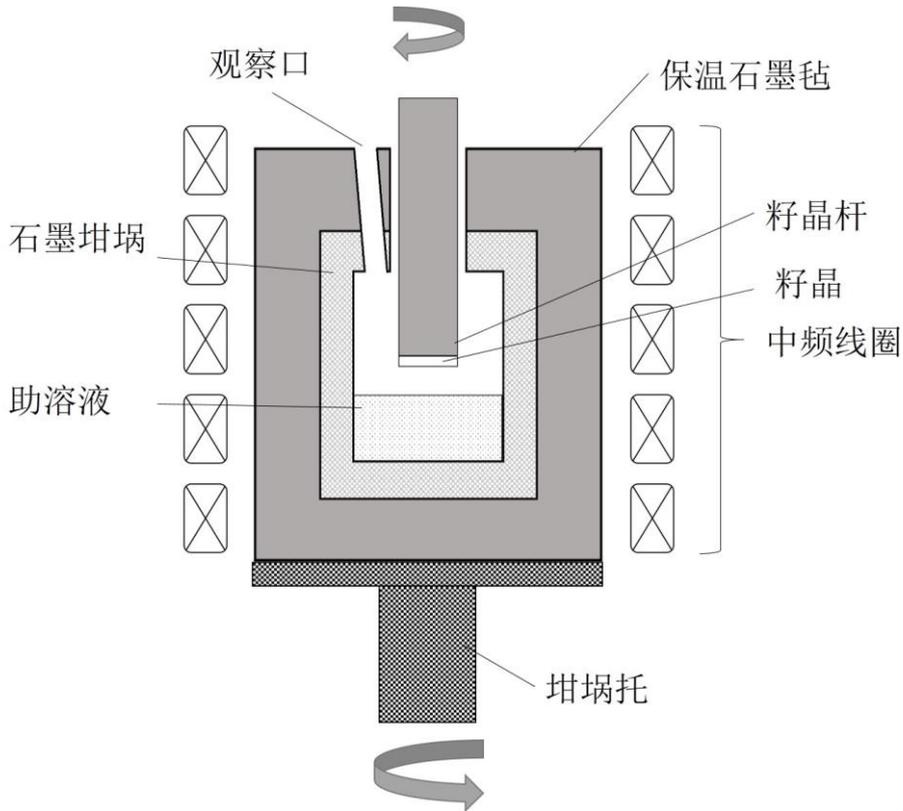


图 2.2 液相法生长 SiC 晶体的炉内结构示意图

Figure 2.2 Structure of growing SiC crystal by solution growth method

## 2.2 样品的表征与分析方法

### 2.2.1 电子显微镜分析<sup>[144]</sup>

电子显微镜是将电子加速后，利用电子的波动性，将电子作为光源制成的显微镜，可以在更高的分辨尺度上研究物质表面形貌与内部原子排列。

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)主要通过收集电子轰击样品表面后产生的二次电子、背景散射与吸收电子三种信号进行成像。一般由电子枪、聚光镜、电子束偏转线圈、信号探测器等部分组成。测试时电子束在样品表面扫描，通过探测器接受产生的电子信号，调制后显像管上的亮度即可得到样品形貌。扫描电镜的分辨率一般可达  $50\text{-}100\text{ \AA}$ 。通常在 SEM 上配备有电子色散能谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)，可对样品表层成分进行定性、半定量或定量分析。

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)可以将电子加速到更高速度后去轰击较薄的样品，电子通过样品后发生散射或者干涉，通过电磁透

镜实现聚焦成相。其放大尺寸范围可以扩大到原子级甚至更大级别。成像过程中需要调节球差、色差和像散来提高分辨率，从而获得更清楚的原子结构信息。

### 2.2.2 原子力显微镜分析

原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)可以在亚纳米尺度范围内探测样品的表面，是研究表面形态的有效测试工具。AFM 主要由针尖的悬臂、压电陶瓷扫描管、控制系统、四象限的光电探测器以及计算机五部分组成，如图 2.3 所示。当 AFM 工作时，激光器发出的激光照射到光滑的悬臂上并发生反射，光电探测器接收到反射的激光。样品在压电陶瓷的带动下相对于针尖进行扫描运动，这时探测器上接收激光的位置发生改变，通过偏移量的计算就可获得样品表面的形貌信息<sup>[145]</sup>。本论文中使用的原子力显微镜为美国 Bruke 公司生产的 MultiMode 8 型号的原子力显微镜。该设备采用了 ScanAsyst 成像模式，同时还集成了轻敲模式、接触模式、电磁以及力学性质探测等多种表征模块<sup>[146]</sup>。

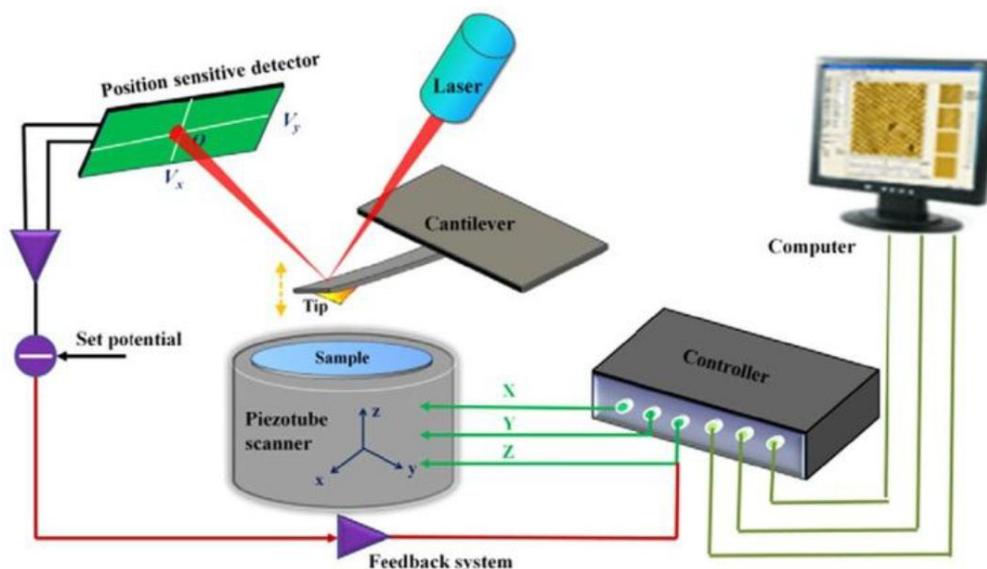


图 2.3 AFM 基本工作原理示意图<sup>[145]</sup>

Figure 2.3 Schematic diagram of AFM

### 2.2.3 拉曼光谱分析<sup>[147]</sup>

当一束光与物质相互作用时，可以根据光散射类型的不同将其分为弹性散射与非弹性散射。在弹性散射的过程中，光子不会损失能量，其频率不变，又称为

瑞利散射。在非弹性散射过程中，光子与原子发生能量交换，获得或者损失一部分能量，其频率发生改变，称之为拉曼散射(Raman Scattering)。根据光子频率的升高或者下降，又可分为斯托克斯拉曼散射与反斯托克斯拉曼散射。实验过程中，用激光辐照样品，发生 Raman 散射，对散射光光强与光波位移的探测得到的谱图即为 Raman 光谱。Raman 光谱作为一种非接触、无损伤的表征手段可以反映样品内部原子震动信息，分析样品性质。在 SiC 晶体检测中，Raman 光谱分析由于可以无损地提供大量 SiC 晶体的结构信息，确定 SiC 晶体的晶型与结晶质量，已经被广泛应用到 SiC 晶体检测过程中。如表 2.1 为几种常见的 SiC 晶体的 Raman 频谱表。

表 2.1 几种常见 SiC 晶型的 Raman 光谱频率<sup>[148]</sup>

Table 2.1 Raman spectrum frequency table of several different SiC polytypes

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

### 2.2.4 霍尔测试分析

霍尔效应(Hall Effect)的基本原理如图 2.4 所示。测试时,在  $x$  轴方向通电流  $I = nevbd$ , 其中  $b$ 、 $d$  分别为样品的宽度与厚度。在  $z$  轴方向施加磁场  $\mathbf{B}$ 。电荷运动过程中受到磁场的洛伦兹力向  $y$  轴方向偏转。电荷在  $y$  轴方向上不断聚集后形成  $y$  轴方向的电场(称为霍尔电场)。当电场对电荷施加的力和磁场对电荷施加的力相等时,即  $e\mathbf{E} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , 整个体系达到平衡。若测出  $y$  轴方向的电压  $V_H$ (霍尔电压), 则可求出样品的载流子浓度  $n = \mathbf{IB}/(V_H de) = 1/(R_H e)$ , 其中  $R_H = V_H d/(\mathbf{IB})$  称为霍尔系数<sup>[149, 150]</sup>。霍尔测试是测量样品中载流子浓度的重要手段。本论文 Hall 测试使用的是英国 ACCENT 公司生产的 HL5500PC 型号 Hall 测量仪。该设备采用范德堡法进行样品的霍尔测量, 其原理如图 2.4(b)和图 2.4(c)所示。通过该方法可以获得半导体的霍尔系数、导电类型、电阻率、载流子迁移率以及载流子浓度等重要信息。有关其具体的原理与方法的详细解释参见相关文献报道<sup>[151, 152]</sup>。

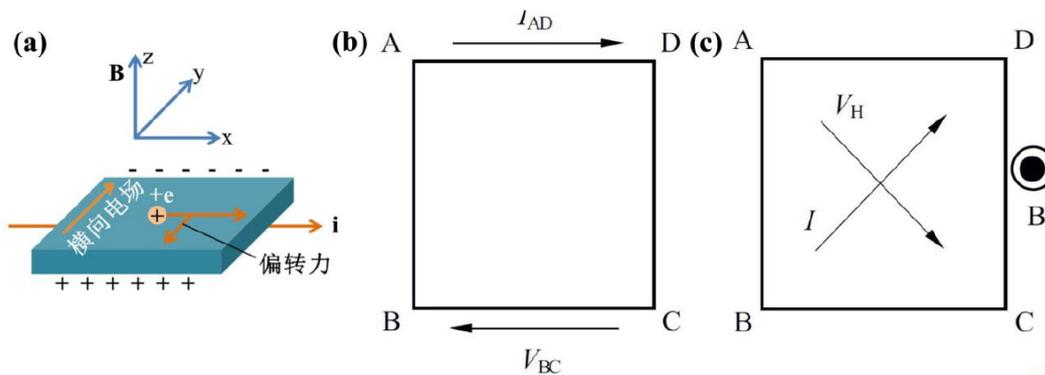


图 2.4 (a) 霍尔效应原理示意图。(b) 范德堡法电阻测试示意图。(c) 范德堡法霍尔测试示意图。图中 A、B、C、D 表示电极位置<sup>[151]</sup>

**Figure 2.4 (a) Schematic diagram of Hall effect. (b) Schematic diagram of the van der Pauw method for testing resistance. (c) Schematic diagram of the van der Pauw method for testing the Hall effect. A, B, C, D represent electrode positions**

### 2.2.5 紫外分光光度计分析

紫外分光光度计可以对材料的光学吸收谱、透过光谱以及反射光谱进行测量。光度计的主要组成部件包括白光光源、单色器、样品托以及光强探测器等。检测时通过测量不同波长透过样品后的强度, 然后比对无样品情况下在探测器上接受

的光强, 得到样品的透过率。也可增加反射积分球套件, 测量不同波长情况下光照射样品后的反射光强, 并对比基底光强得到样品的反射光谱<sup>[153-155]</sup>。本论文中使用的紫外分光光度计为日本岛津公司生产的 UV-3600 Plus, 最高分辨率可达 0.1 nm。

#### 2.2.6 二次离子质谱分析<sup>[156, 157]</sup>

二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)是一种可以准确测定表面化学组成的表面元素分析技术手段, 其精度可高达 ppm 量级, 被广泛应用于微电子技术、化学技术、纳米技术以及生命科学等多领域学科。其工作原理主要是采用离子束轰击样品表面, 被轰击的样品表面的原子、分子或原子团被二次发射出来, 形成粒子溅射。溅射的粒子一般以中性为主, 其中也有一小部分带有正电荷或负电荷, 即为二次离子。然后采用磁分析器或四极滤质器所组成的质谱仪分析可获得二次离子的荷/质比信息, 从而得到二次离子质谱, 通过与标准样品比对可确定元素的具体含量。本论文中二次离子质谱数据为委托埃文斯分析集团(Evans Analytical Group)测得数据。

#### 2.2.7 综合物性测量系统分析

本论文中的综合物性测量系统(Physics Property Measurement System, PPMS)是 Quantum Design 公司生产的对样品性能进行综合测量的多功能测试设备。可以实现低温、强场条件下样品的电学、磁学、比热等性质的综合测量。实验中使用设备的型号是 PPMS-9 T, 其温度可变范围为 1.9 K ~ 400 K, 磁场可变范围为 -9 T ~ 9 T, 扫描温度速度最快为 12 K/min。

本设备采用振动样品磁强计附件(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)进行磁性测量。VSM 可以对样品磁矩进行高灵敏度的精确测量。测量时将样品放入一组探测线圈的中心并以固定的频率与振幅进行微振动。由电磁感应原理可知, 当样品足够小时, 可以认为其在探测线圈内震动的幅度、频率、磁矩与感生电压成正比。在确定振幅与震动频率的情况下, 通过锁相放大器测量这一感生电压, 即可得到样品的磁矩。测量时, 粉末样品需装入无磁胶囊内进行测量, 单晶样品则将单晶粘在无磁石英杆上测量。

## 2.2.8 第一性原理计算

凝聚态物理中的第一性原理主要是指不依赖于经验和实验的参数而仅仅依靠一些最基本的物理常数和基本理论(如量子力学),从而进行对材料性质进行预测的理论计算方法。常见的第一性原理计算方法有 Hartree Fock, 密度泛函理论, 以及分子动力学等<sup>[158]</sup>。尽管有了量子力学手段,然而在实际的计算当中,我们通常面对的是具有  $10^{23}/\text{cm}^3$  量级的量子多体对象,对这样一个体系求解量子力学的薛定谔方程是非常困难的。因此我们必须做一系列近似才能进行求解。首先是波恩-奥本海默近似,由于电子和原子核质量相去甚远造成电子速度远远大于原子核速度,因此我们可以将电子和原子核的波函数去耦合,即求解电子的薛定谔方程即可求解体系的基本电子性质。然而这个方程由于电子-电子相互作用项的存在还是难以求解, Hartree 把多电子的波函数做了进一步近似,电子的波函数是每个电子波函数的乘积,这样就没有相互作用项了。Fock 进一步考虑波函数电子交换的反对称性,由此薛定谔方程变为了单电子的 Hartree-Fock 方程。然而 Hartree-Fock 近似忽略了电子-电子之间的相互作用,导致计算结果常常和实验偏差较大。密度泛函理论给出了解决方法,它的发展基于 Hohenberg-Kohn 的两个定理:体系的基态能量是电子密度函数的唯一泛函;能量泛函在粒子数不变的条件下对正确的粒子数密度函数取极小值,并等于基态能量。由此得到了密度泛函的 Kohn-Sham 方程。在这个方程中,多体问题同样转换成了单电子问题,且考虑了电子之间的关联作用。然而这个关联项的具体形式是未知的,常常需要一些近似,常见的有局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)。求解密度泛函的 Kohn-Sham 方程,主要是用自洽的方法,得到体系的电荷密度,从而可以得到材料的本征能量值、能带结构、电子态密度、声子谱、电荷密度、热焓、体模量等一系列物理性能的基本相关参数。为了保证计算有效性的前提下简化计算量,通常将原子核的势能分为内壳层电子势能与外层电子赝势能两部分,其中内壳层电子的作用可以忽略不计,只考虑外层价电子的赝势能作用,这样可以有效的减少其平面波函数的基底数目,使平面波较快收敛。计算过程中一般选用截断能来表示其平面波函数的基底数目。在选择合适的收敛参数、截断能和赝势后,

通过求解 Kohn-Sham 方程，可以得到材料的本征值和波函数，进而得到材料的各种性能参数。

本论文中主要采用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)软件进行第一性原理计算<sup>[159]</sup>。VASP 软件中，采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换关联函数和 projector augmented wave (PAW)赝势，其平面波截断能为 500 eV<sup>[160, 161]</sup>。倒格矢  $k$  空间划分的选取采用 Monkhorst-Pack 方法，自洽采用  $4 \times 4 \times 3$  网格，态密度计算采用  $8 \times 8 \times 7$  网格<sup>[162]</sup>。为了得到可靠的结果，我们通过优化原子的位置来降低总能和减小原子受力。原子受力阈值为  $10^{-2}$  eV/Å，自洽场收敛值为  $10^{-6}$  eV。



## 第3章 SiC 晶体液相生长中关键问题的研究

### 3.1 引言

以 SiC 为代表的第三代半导体材料具有高热导率、高击穿场强、高饱和电子漂移速率和高键合能以及稳定的物理化学性能等优点，可以满足第一代半导体(以 Si 为代表)和第二代半导体(以 GaAs 为代表)无法满足的现代电子技术对高温、高频、高功率以及抗辐射等新要求，可极大地提高现有能源的转换效率，对高效能源转换领域产生重大而深远的影响<sup>[1-3]</sup>。

目前国际上生长 SiC 晶体的主流方法为物理气相传输法(PVT 法)，且已经实现了 SiC 衬底晶片的产业化，其尺寸正逐步从 4 英寸换代到 6 英寸。然而 PVT 法生长 SiC 晶体依然存在一些问题，例如：大尺寸 SiC 衬底晶片制备技术仍不成熟；衬底晶片的缺陷水平仍然偏高；*p* 型衬底晶片制备技术的研发较为滞后等。液相法作为一种研究历史最长、技术最成熟的长晶方法，被成功用于大尺寸零位错单晶硅的生长。助溶剂法是液相法的一种，也成功地被用于许多单晶的生长，如 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、BaTiO<sub>3</sub> 晶体等。因此，利用助溶剂法来生长 SiC 晶体也是一种很有前景的长晶方法。根据目前报道的文献，液相法生长 SiC 晶体由于更接近热力学平衡条件，可以有效地弥补 PVT 法的缺点，获得质量优异的 SiC 晶体，同时由于该生长方法的条件特点，在扩径与 *p* 型晶体生长方面也有明显的优势<sup>[56-67]</sup>。

目前国外的很多公司以及高校已经开展液相法生长 SiC 晶体相关研究长达十多年<sup>[44, 48, 49]</sup>，但国内尚未有相关较好的工作报告，对液相法生长 SiC 晶体缺乏相关知识与技术的储备。本章工作将全面的研究液相法生长 SiC 晶体的物理机理以及晶体生长中的关键科学和技术问题，例如，助熔剂成分以及各成分的占比、温场的分布对晶体生长的影响、籽晶相关参数对晶体生长的影响以及整体的生长过程中的其它问题。在通过对液相法生长 Si 晶体的理论问题以及技术和生长参数的不断优化之后，我们成功地通过液相法生长出直径 2 英寸，厚度达到 10 mm 的 SiC 晶体。

### 3.2 液相法生长 SiC 晶体的理论分析

SiC 晶体液相生长时的温场与对流分布示意图如图 3.1 所示。通过控制保温条件，我们设计温场使坩埚底部温度较高，顶部温度较低。由于采用感应加热的方法，加热源为外部坩埚，热量从外向内传递，导致坩埚外侧温度较高，内侧籽晶处温度较低。由于以上两点，最终形成一个坩埚底靠外侧温度最高，液面处中心温度最低的温场分布。由于助溶液内的温差，导致各部分的密度不同，加之坩埚与籽晶的自转，在助溶液内形成一个循环的对流。

在液相法生长 SiC 晶体的过程中，可以宏观地将晶体生长分为 3 个阶段。

阶段一：未饱和的助溶液在坩埚壁(温度较高处)进行 C 的溶解，其溶解速度可近似用如下公式表示：

$$V_{\text{溶解}} = k_1 * S_1 * T_1 * (C_{T_1} - C_1) \quad \dots (3.1)$$

其中 $V_{\text{溶解}}$ 代表助溶液溶解 C 的速度； $k_1$ 是助溶液溶解 C 的能力系数，只与助溶液本身性质有关； $S_1$ 代表助溶液与坩埚的接触面积； $T_1$ 代表坩埚壁处温度； $C_{T_1}$ 代表 $T_1$ 温度下助溶液的饱和 C 浓度； $C_1$ 坩埚壁处实际的 C 浓度。由式(3.1)可以看出，当增加坩埚壁接触面积、坩埚壁温度和该温度下助溶液的饱和 C 浓度时，助溶液的溶 C 速度都会得到相应的增大。

阶段二：经过 C 的溶解，溶液的 C 浓度达到 $C_2$ 。这些高 C 浓度的溶液借助于助溶液的对流开始向籽晶端传输，其运输速度可以表示为：

$$V_{\text{运输}} = k_2 * (T_1 - T_2) * (C_2 - C_1) \quad \dots (3.2)$$

其中 $V_{\text{运输}}$ 代表助溶液运输 C 的速度； $k_2$ 是助溶液运输 C 能力系数，只与助溶液本身性质有关； $T_2$ 代表液面处温度。由式(3.2)可以看出，当增加坩埚底与液面处的温差后，由于助溶液内的对流增强，C 的传输能力将提高。

阶段三：当 C 浓度为 $C_2$ 的助溶液被传输到籽晶端后，由于籽晶端温度为 $T_2$ ，对应的 C 的饱和浓度降为 $C_{T_2}$ 。此时助溶液相对于此温度变为过饱和溶液，过饱和的 C 结合助溶液中的 Si 结晶生成 SiC 晶体。这个过程 C 的消耗速度可以表示为：

$$V_{\text{消耗}} = k_3 * S_2 * (C_2 - C_{T_2}) \quad \dots (3.3)$$

其中 $V_{消耗}$ 代表 SiC 结晶消耗 C 的速度； $k_3$ 是 C 的消耗系数，只与助溶液本身性质有关； $S_2$ 代表籽晶面积。由式(3.3)可以看出，当降低液面饱和 C 浓度后，C 的消耗能力将提高。

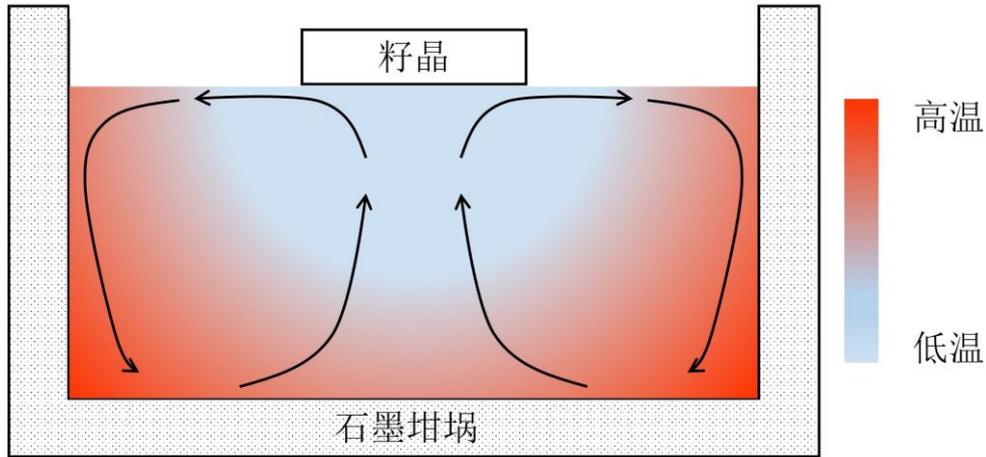


图 3.1 助溶液内部温场与对流分布示意图

Figure 3.1 Temperature field and solution flow distribution in the auxiliary solution

当晶体生长稳定进行时，需要满足 C 的溶解速度、C 的运输速度和 C 的消耗速度均相等，即：

$$V_{溶解} = V_{运输} = V_{消耗} = V_{生长} \quad \dots (3.4)$$

其中 $V_{生长}$ 代表 SiC 晶体的生长速度。若 C 的溶解与运输速度难以满足晶体生长所消耗的 C 的速度，在晶体生长时就难以保证 SiC 晶体的质量，导致晶体中产生助溶液的包裹，具体情况我们将在实验中详细讨论。若 C 的溶解、运输速度大于晶体生长消耗 C 的速度，将导致液面处 C 的浓度逐渐增加，过大的过饱和度导致液面处产生 SiC 的自发成核的多晶生长，自发成核的 SiC 晶粒一旦形成就不会消失，其出现将破坏整个晶体生长过程，具体情况我们在实验中详细讨论。

进一步地分析晶体生长过程中的 C 的运输，将 $C_{T_1}$ 和 $C_{T_2}$ 与温度做近似的线性相关，表示如下：

$$C_{T_1} = k_4 * T_1 \quad \dots (3.5)$$

$$C_{T_2} = k_4 * T_2 \quad \dots (3.6)$$

其中 $k_4$ 为饱和溶解度 $C_T$ 与温度的相关系数。将式(3.1)、式(3.2)、式(3.3)和式(3.4)连列并代入式(3.5)和式(3.6), 得到:

$$C_1 = \frac{k_1 S_1 [k_2 k_4 (T_1^3 - T_2 T_1^2) - k_3 k_4 S_2 T_1^2] + k_2 k_3 k_4 S_2 (T_2 T_1 - T_2^2)}{k_1 S_1 [(T_1^2 - T_1 T_2) k_2 - k_3 S_2 T_1] + k_2 k_3 S_2 (T_1 - T_2)} \quad \dots (3.7)$$

$$C_2 = \frac{k_1 S_1 [k_2 k_4 (T_1^3 - T_2 T_1^2) - k_3 k_4 S_2 T_1 T_2] + k_2 k_3 k_4 S_2 (T_2 T_1 - T_2^2)}{k_1 S_1 [(T_1^2 - T_1 T_2) k_2 - k_3 S_2 T_1] + k_2 k_3 S_2 (T_1 - T_2)} \quad \dots (3.8)$$

将式(3.7)和式(3.8)代入(3.4)得到:

$$V_{\text{生长}} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 S_1 S_2 (T_1^3 - 2T_1^2 T_2 + T_1 T_2^2)}{k_1 k_2 S_1 T_1^2 - k_1 k_2 S_1 T_1 T_2 - k_1 k_3 S_1 S_2 T_1 + k_2 k_3 S_2 T_1 - k_2 k_3 S_2 T_2} \quad \dots (3.9)$$

从式(3.9)可以看出, 晶体生长速度受到温度( $T_1$ 、 $T_2$ )、助溶液性质( $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$ )和坩埚与籽晶结构( $S_1$ 、 $S_2$ )等参数的共同影响, 其生长过程需要各个阶段相互平衡、相互协调才能进行稳定的 SiC 晶体生长, 难度巨大。

若假设助溶液溶解 C 的能力和长晶时消耗 C 的能力相等, 即 $k_1 = k_3$ 。此时式(3.9)可以化为

$$V_{\text{生长}} = \frac{k_1 k_2 k_4 S_1 S_2 (T_1^3 - 2T_1^2 T_2 + T_1 T_2^2)}{k_2 S_1 T_1^2 - k_2 S_1 T_1 T_2 - k_1 S_1 S_2 T_1 + k_2 S_2 T_1 - k_2 S_2 T_2} \quad \dots (3.10)$$

式(3.10)的分子随着 $k_1$ 的增大而增大, 分母随着 $k_1$ 的增大而减小, 则整体的 $V_{\text{生长}}$ 随之增大。这说明助溶液的活性的提高会使助溶液溶 C 与消耗 C 的速度都得到提升, 从而提高生长速度。从式(3.10)还可以看出, 晶体生长速度与助溶液 C 的饱和浓度随着温度变化的系数 $k_4$ 成正相关关系。所以若要提高生长速度需要选用 C 的饱和浓度随着温度变化大的助溶液。

若假设助溶液内温场分布均匀, 没有温度梯度, 即 $T_1 = T_2$ 。此时 $V_{\text{生长}} = 0$ 。可见助溶液内溶解 C 的坩埚壁处的温度与晶体生长处的温度之差是晶体生长进行的主要动力, 提高这两者之间的温度差可以有效的促进生长的进行, 提高生长速度。

以上模型是极其简化后的结果, 有关液相法生长 SiC 晶体相关理论的更加精确与深入的研究, 还有待进一步进行。

### 3.3 助溶液对晶体生长的影响

在液相法生长 SiC 晶体的过程中, 助溶液的性质对晶体生长起着至关重要的作用。根据液相法生长的物理机制, 我们初步认为好的助溶液应具备以下性质:

(1) 较高的溶 C 能力，以便于在生长过程中有足够的溶质供应。(2) 较大的固液界面张力，以保证在高过饱和度时不会产生 SiC 的自发成核。(3) 较低的熔点，有利于助溶液顺利排出晶体，减少晶体内部助溶液的包裹。(4) 较小的饱和蒸气压，不易挥发，在生长过程中有效减少失重。结合目前已有的文献报道，我们认为 Cr 基助溶液具有良好的溶 C 能力，同时饱和蒸气压低，且在目前已报道的液相法生长 SiC 晶体实验中，采用 Cr 作为助溶液生长的晶体质量最佳，生长直径最大<sup>[44, 49]</sup>。鉴于以上文献报道，本节我们在 Cr 基助溶液的基础上，进一步进行成份与比例的调控，使其更满足于条件(1)-(4)，提高晶体生长质量。

### 3.3.1 Cr 对晶体生长的影响

在 Cr 基助溶液体系中, Cr 作为整个助溶液体系的主要元素最为重要, 为此, 我们首先在本节中讨论 Cr 对晶体生长的影响。我们选用的助溶液组成成份为 Cr、Si、Al。其中 Cr 主要是增加助溶液的溶 C 能力，为生长提供溶质；Si 为 SiC 晶体生长提供 Si 源，虽然 Si 具有一定的溶 C 能力，但其溶 C 能力十分有限，可以不略不计；Al 对晶体生长的作用我们将在下一节中进行详细讨论。

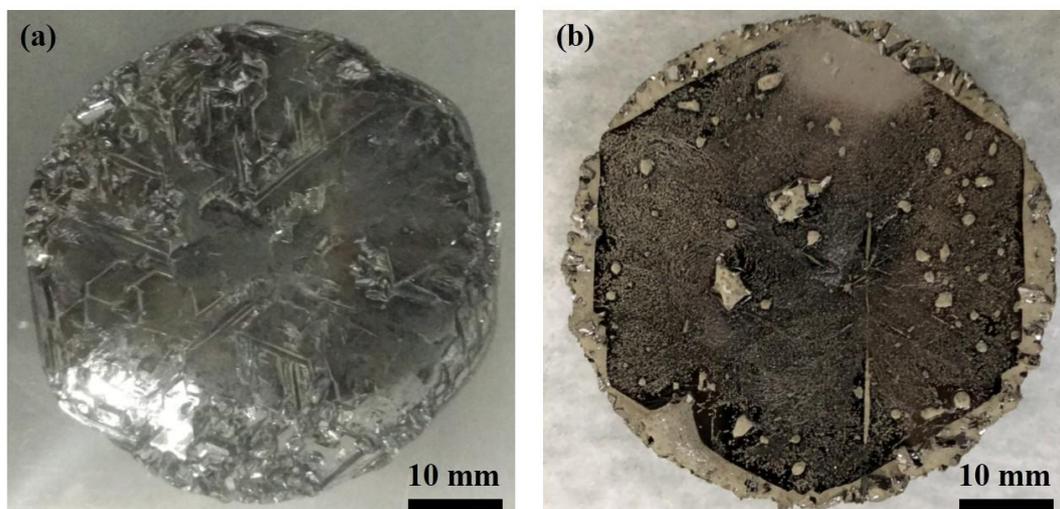


图 3.2 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 50 : 35 : 15 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 35 : 50 : 15 时生长的晶体俯视图

**Figure 3.2 Top view of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al = 50 : 35 : 15. (b) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al = 35 : 50 : 15**

我们采用助溶液摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 50 : 35 : 15$  和  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 35 : 50 : 15$  的配比进行 SiC 晶体的液相生长，其生长结果如图 3.2 和图 3.3 所示。图 3.2 为生长晶体的俯视图对比，其中图 3.2(a)所示为低 Cr 含量助溶液的生长结果，图 3.2(b)所示为高 Cr 含量助溶液的生长结果。从图 3.2(a)中可以看出，采用低 Cr 助溶液生长的晶体表面有大量的沿着  $[1\ 1\ -2\ 0]$  方向的条纹，条纹中间夹杂着银白色的溶液。生长中心区域相对周边较平，晶体边缘可以观察到大量的自发成核点，呈多晶生长形貌。从图 3.2(b)中可以看出，增加 Cr 含量后，晶体的表面变得更加平整，图 3.2(a)中观察到的夹杂着助溶液的条纹被抑制，其数量明显减少。晶体四周与中心都有着较好的平整度，且由于晶体生长质量的提升，已经可以明显地看出生长晶体表现出正六边形形貌，这符合沿着  $[0\ 0\ 0\ 1]$  方向生长 SiC 的结晶学特性。将所生长晶体沿着  $[0\ 0\ 0\ 1]$  方向进行切割，获得其纵切片如图 3.3 所示，切片的下部分为石墨籽晶托，上部为生长晶体，在本论文以后的晶体纵切片图片中也是如此。其中图 3.3(a)所示为低 Cr 含量助溶液生长的 SiC 晶体照片，图 3.3(b)所示为高 Cr 含量助溶液生长的 SiC 晶体照片。从其纵切片可以更明显的看出，低 Cr 生长时，晶体中心较平整，而其边缘明显较高且平整度变差；Cr 含量提高之后，晶体从中心到两侧都有较好的平整度。同时可以看出图 3.3(b)所展示的晶体内部裂纹与白色助溶液包裹物相比于图 3.3(a)中的晶体有大量的减少，这说明增加 Cr 的比例后，晶体质量得到了提高。

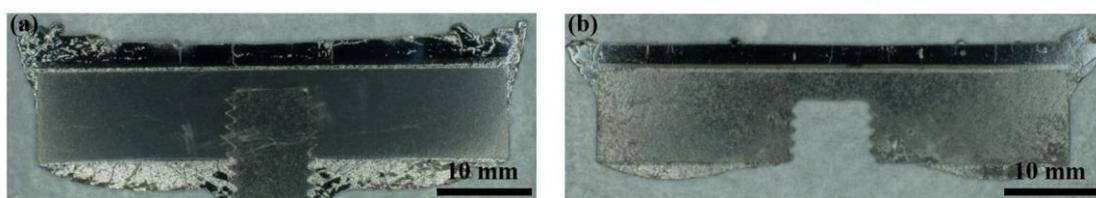


图 3.3 液相法生长晶体的纵切片图。(a) 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 50 : 35 : 15$  时生长的晶体纵切片图。(b) 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 35 : 50 : 15$  时生长的晶体纵切片图

**Figure 3.3 Vertical sections of crystals grown by solution growth method. (a) Vertical section of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 50 : 35 : 15$ . (b) Vertical section of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 35 : 50 : 15$**

从上述实验中可以得出,适当地增加 Cr 含量之后,所生长的晶体质量有了明显的改善。由于 Cr 在助溶液中的主要作用是提高助溶液的溶 C 能力,为 SiC 晶体生长提供溶质。我们分析认为,在低 Cr 助溶液生长时,其助溶液并不能为 SiC 晶体生长提供足够多的 C,由此结晶过程中不能析出足够的 SiC 晶体,这样生长缺 C 的地方就会由于缺少溶质而形成助溶液的包裹,严重影响晶体生长质量;增加 Cr 含量之后,助溶液的溶 C 能力( $k_1$ )与溶解 C 的速度( $V_{\text{溶解}}$ )得到了大幅度的提高,在生长过程中的溶质供应变得充足,助溶液的包裹就被抑制,晶体质量得到了明显的提高。虽然加入 Cr 主要作用是提高助溶液的溶 C 能力,保证晶体生长过程中有充足的溶质供应,但另一方面应当注意的是 Cr 的熔点高达 1907℃,Cr 含量的提高意味着助溶液整体熔点升高。当助溶液熔点升高时,需要将晶体生长温度同步适当提高。但这样会丧失了低温生长可以降低位错密度的优势,同时又会增加生长过程中助溶液的失重;若不提高生长温度,助溶液熔点升高将增大助溶液的粘稠性,导致助溶液难以及时地从晶体生长区中排出,形成助溶液包裹。所以调控 Cr 的含量在一个合理区间,是晶体生长稳定进行的必要保证。

### 3.3.2 Al 对晶体生长的影响

助溶液中加入 Al 主要从以下三点进行考虑。(1) Al 作为第三主族金属元素,其外层电子数为 3。掺杂 Al 于 SiC 晶体中,可以实现空穴掺杂,获得气相法难以获得的 *p* 型 SiC 晶体。(2) Al 具有相对较低的熔点(660℃),助溶液中 Al 的加入可以降低助溶液熔点,将生长温度进一步降低。(3) Al 具有相对较活泼的化学性质( $k_1$ 较高),加入 Al 会提高助溶液的溶 C 速度( $V_{\text{溶解}}$ )。同时也有很多关于 Al 对 SiC 晶体生长影响的报道,例如, Takeshi Mitani 等人<sup>[47,48]</sup>报道 Al 的加入可以减少 SiC 台阶的“硬度”,从而对生长晶体的台阶尺寸进行优化,晶面的裂纹尺寸也得到了有效的限制,提高了晶体质量。宋波等人<sup>[132]</sup>指出,Al 在 SiC 晶体生长过程中可以实现 4H 晶型的稳定。Takayuki Shirai 等人<sup>[67]</sup>还指出,Al 的加入可以提高助溶液的溶 C 能力,保证晶体生长过程中的溶质供应,从而实现 SiC 晶体的快速生长同时保证晶体质量。

### 3.3.2.1 Al 对溶碳速度的影响

为了验证 Al 对 SiC 晶体生长的影响,我们进行助溶液摩尔比例分别为 Si : Cr = 55 : 45 和 Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10 的对照实验,即在不改变 Si、Cr 比例的前提下,在助溶液中加入 10 at.% 的 Al。其生长晶体俯视图如图 3.4 所示,其中图 3.4(a)所示为不加 Al 的助溶液的生长结果,图 3.4(b)所示为加 10 at.% Al 的助溶液的生长结果。从中可以看出,无 Al 助溶液生长的晶体生长界面不平整,有明显的自发成核的 SiC 小粒凸出,且其中夹杂着大量的白色助溶液;加 Al 之后,晶体生长界面的平整度有了明显改善,晶体周边的多晶 SiC 的数量明显减少,助溶液夹杂量也得到了有效的抑制。将所得晶体沿[0 0 0 I]方向纵切,获得其纵切片如图 3.5 所示,其中图 3.5(a)为无 Al 的助溶液的生长结果,图 3.5(b)所示为加 10 at.% Al 的助溶液的生长结果。从其纵切片可以更直观的看出,加 Al 助溶液生长的晶体相比无 Al 助溶液生长的晶体生长界面更为平整,白色助溶液的量得到了抑制,晶体质量得到改观。

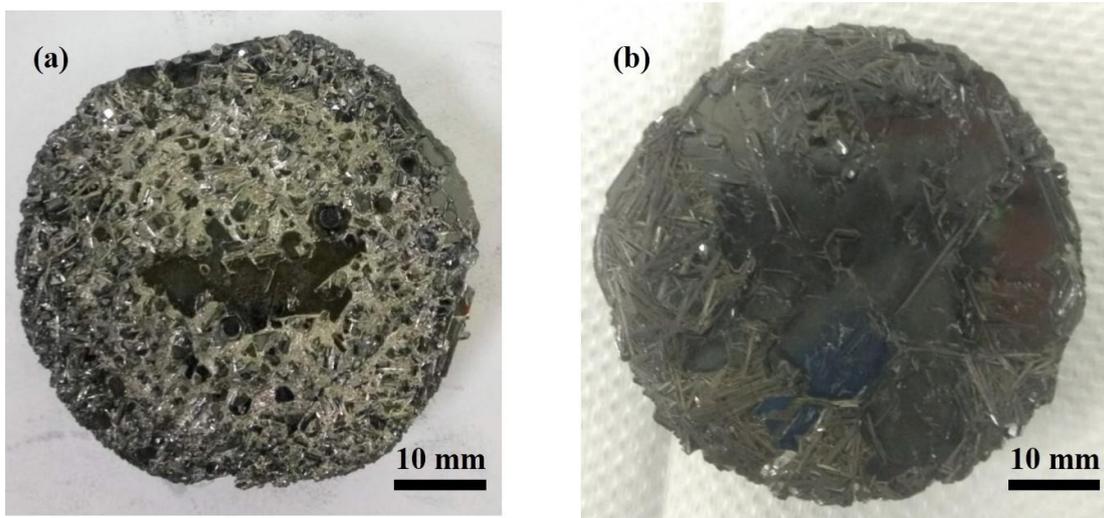


图 3.4 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr = 55 : 45 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10 时生长的晶体俯视图

**Figure 3.4 Top views of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr = 55 : 45. (b) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10**

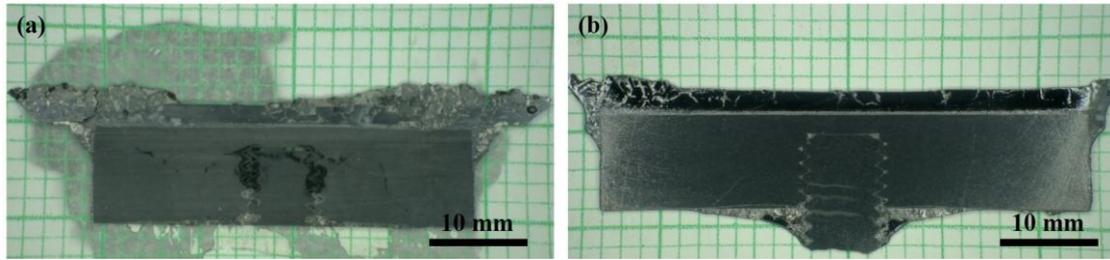


图 3.5 液相法生长晶体的纵切片图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr = 55 : 45 时生长的晶体纵切片图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10 时生长的晶体纵切片图

**Figure 3.5 Vertical sections of crystals grown by solution growth method. (a) Vertical section of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr = 55 : 45. (b) Vertical section of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al = 49.5 : 40.5 : 10**

进一步提高 Al 在助溶液中的占比，采用摩尔比例为 Si : Cr : Al = 50 : 35 : 15 的助溶液进行 SiC 晶体的生长，所得晶体的俯视图与纵切片图分别如图 3.2(a)和图 3.3(a)所示。从其晶体结果可以看出，进一步增加 Al 后，其结晶质量并没有明显地提高，其助溶液包裹、裂痕、多晶成核问题依然存在，与 10 at.%Al 的生长情况基本一致。

根据以上实验结果我们认为，增加 Al 后，助溶液的化学活性发生了明显的改变，助溶液溶解 C 能力系数( $k_1$ )得到了提高，助溶液的溶 C 速度( $V_{\text{溶解}}$ )得到了明显的提高。由于助溶液供 C 不足导致的助溶液包裹以及多晶生长得到了有效的抑制，晶体质量有所提升。然而进一步的增加 Al 浓度对于 $k_1$ 的提高影响不大， $V_{\text{溶解}}$ 没有得到进一步的提高，虽然 $V_{\text{溶解}}$ 与 $V_{\text{消耗}}$ 之差在逐渐缩小，但是依然存在，晶体内部的助溶液包裹并没有被完全消除。

### 3.3.2.2 Al 对助溶液熔点的影响

在相对较低温条件(液面温度 1750°C)下进行 SiC 晶体生长过程中，我们发现 Al 的含量对生长的影响表现出另一种特点。我们采用摩尔比例分别为 Si : Cr : Al : Ce = 33 : 52 : 10 : 5 和 Si : Cr : Al : Ce = 37 : 56 : 2 : 5 的助溶液进行晶体生长，其生长晶体的俯视图如图 3.6 所示。从图中可以看出，当助溶液中含有较高的 Al 成分时，生长晶体质量较好，晶面平整，光亮，晶体上没有多晶粒粘附。当 Al

含量降低之后，晶体质量明显降低。生长晶体周围可观察到多晶型貌，晶体中间出现沟壑，沟壑中附着大量白色的助溶液。当升高晶体生长温度后，摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 37 : 56 : 2 : 5$  的助溶液生长的晶体质量将提升到与图 3.6(a)所示晶体相当。

我们分析这种现象主要是由于 Al 使助溶液熔点降低所导致的。当助溶液中 Al 含量较高时，能有效的降低助溶液的熔点，提高助溶液流动性，使助溶液在生长过程中可以快速的被排出到晶体外，提高晶体质量。当 Al 含量减少后，助溶液的熔点升高，变得易于凝固，难以排出，导致了助溶液的大量夹杂，降低了晶体质量。关于生长温度对晶体生长的影响我们将在温场对晶体生长的影响章节进行详细讨论。

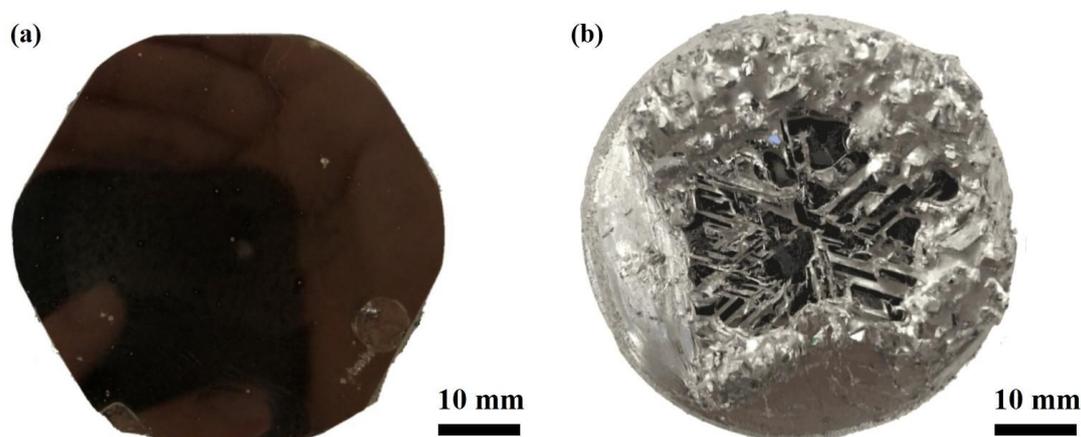


图 3.6 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 33 : 52 : 10 : 5$  时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 37 : 56 : 2 : 5$  时生长的晶体俯视图

**Figure 3.6 Top views of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 33 : 52 : 10 : 5$ . (b) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 37 : 56 : 2 : 5$**

### 3.3.3 Ce 对晶体生长的影响

影响晶体质量的一个主要原因就是助溶液在生长过程中是否能提供足够多的 C。提高 Cr 的含量固然可以提高助溶液的溶 C，但是 Cr 的熔点过高，Cr 占比

的提高意味着生长温度需要相应提高，这会产生更多的失重以及位错。为了在不提高生长温度的前提下提高助溶液的溶 C 能力，我们尝试增加第四种助溶液成分。Ce 作为地球上含量第二多的稀土元素，有着相对较多的储备，且从相图(图 3.7<sup>[163, 164]</sup>)中可以发现，在 1800°C 的情况下，Cr 的溶 C 极限为 5%(atm)，而 Ce 却有 55%(atm)。同时 Ce 具有相对较低的熔点(798°C)，其加入反而会降低助溶液的熔点，提高助溶液流动性，有利于助溶液排出晶体外。因此，尝试 Ce 为助溶液组分的液相生长预期可以取得良好实验结果。

我们采用摩尔成分比例为 Si : Cr : Al : Ce = 35 : 50 : 14 : 1 的助溶液进行单晶生长，其生长晶体的俯视图与纵切片图如图 3.8 所示。从图 3.8(a)，生长晶体的俯视图中可以看出，其生长晶体整体较光亮，但是中间有少量的自发成核点。这些自发成核点中杂着白色助溶液。图 3.8(b)为其纵切片型貌，整体晶体生长质量较好，在切片的大部分区域没有助溶液的包裹且生长界面平整，但中间区域有较多的助溶液包裹，对应着俯视图中的多晶生长位置。对比无 Ce 情况，图 3.9 为摩尔比例为 Si : Cr : Al = 35 : 50 : 15 和 Si : Cr : Al : Ce = 35 : 50 : 14 : 1 的助溶液生长的晶体横切片图。可以看出，增加 1 at.%Ce 后，晶体横切片里的助溶液包裹、裂纹有了明显的减少，晶体质量得到了明显的提高。

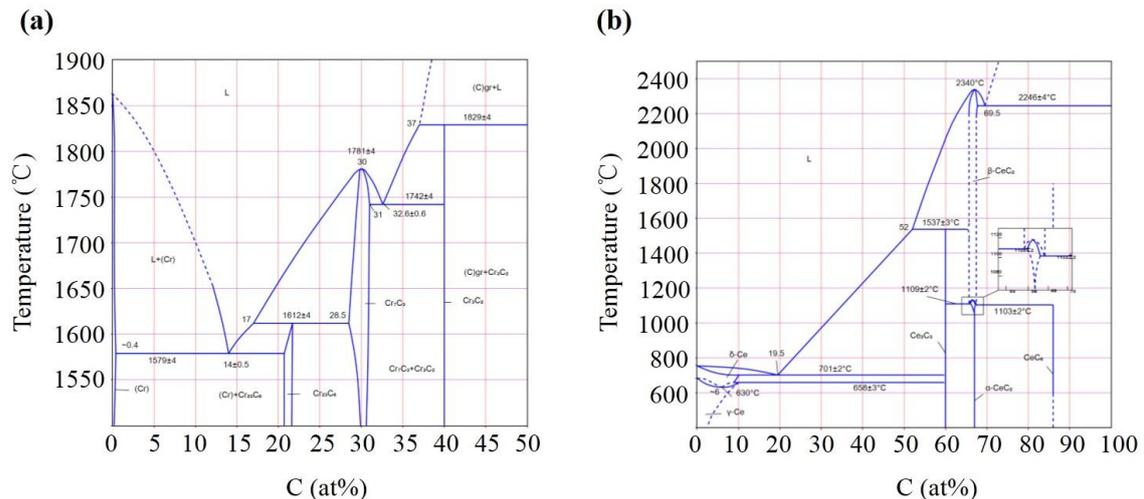


图 3.7 (a) Cr-C 二元相图。(b) Ce-C 二元相图<sup>[163, 164]</sup>

Figure 3.7 (a) Cr-C phase diagram. (b) Ce-C phase diagram

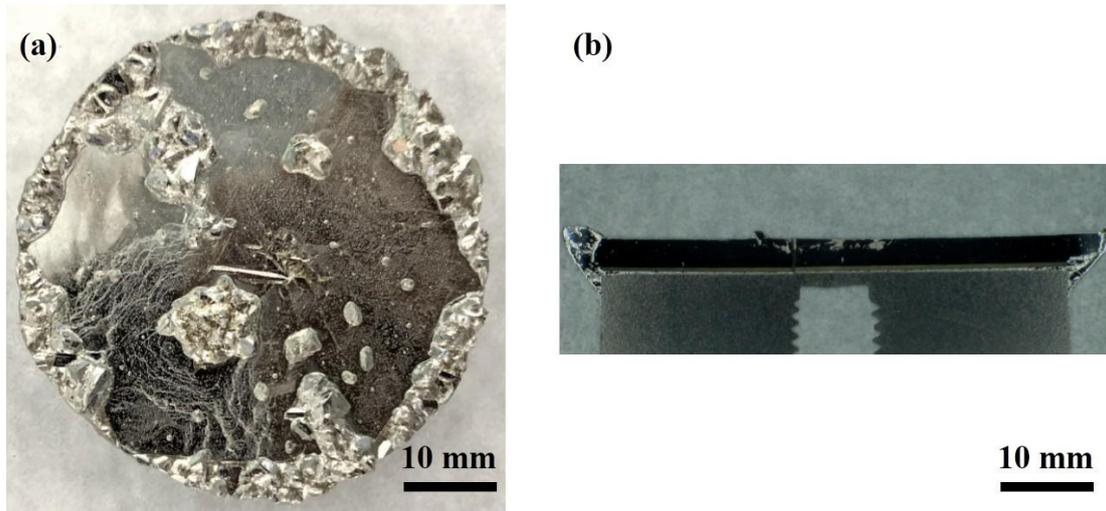


图 3.8 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 35 : 50 : 14 : 1$  时生长的晶体。(a) 俯视图。  
(b) 纵切片图

Figure 3.8 The crystal grown by solution growth method when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 35 : 50 : 14 : 1$ . (a) Top view. (b) Vertical slice

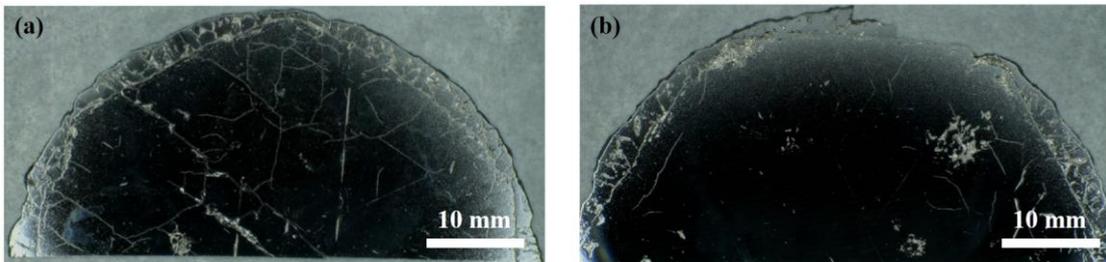


图 3.9 液相法生长晶体的横切片图。(a) 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 35 : 50 : 15$  时生长的晶体横切片图。(b) 助溶液成分摩尔比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 35 : 50 : 14 : 1$  时生长的晶体横切片图

Figure 3.9 Transverse slices of crystals grown by solution growth method. (a) Transverse slice of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} = 35 : 50 : 15$ .

(b) Transverse slice of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 35 : 50 : 14 : 1$

为了进一步的提高晶体质量，继续提高 Ce 含量，以保证 SiC 晶体生长过程中溶质供应。分别采用摩尔成分比例为  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 33 : 52 : 10 : 5$  和  $\text{Si} : \text{Cr} : \text{Al} : \text{Ce} = 30 : 50 : 10 : 10$  的助溶液进行晶体生长实验，其生长晶体如图 3.10 所示。

图 3.10(a)为 Ce 含量为 5 at.%的助溶液生长晶体的俯视图,可以看出,当 Ce 进一步增加后,其晶体质量再次得到提高,其晶生长界面光亮、平整,整体表面未见自发成核与多晶生长,在中心偏右侧有一凸出为生长结束后的助溶液附着。图 3.10(b)为 Ce 含量 10 at.%的助溶液生长晶体的侧视图。当 Ce 含量增加到 10 at.%之后,并没有生长出完整的单晶,而是在籽晶托上附着了大量的附着物。我们对其成分进行 XRD 测试,发现其中主要成分为助溶液的 Si、Cr 化合物以及 SiC。

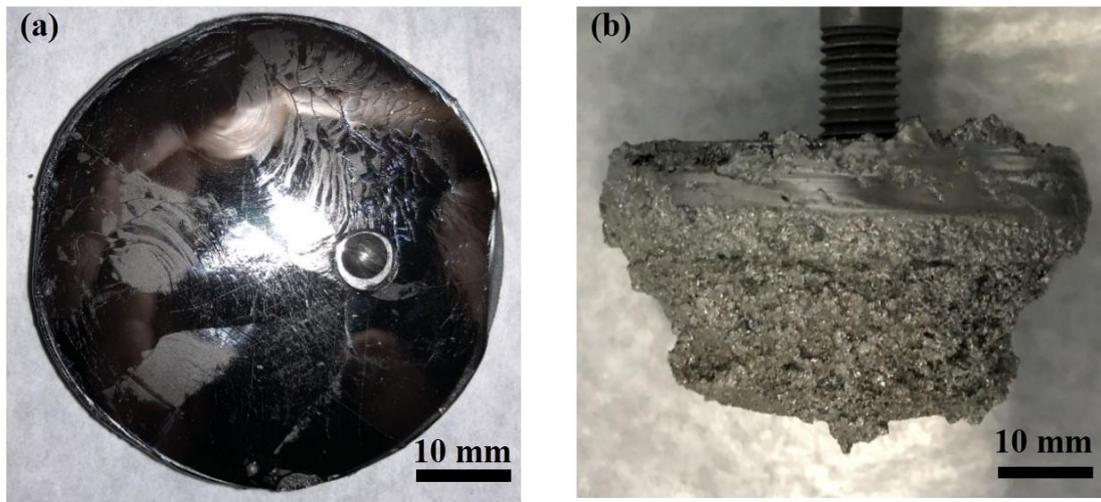


图 3.10 液相法生长晶体的形貌图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 33 : 52 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 30 : 50 : 10 : 10 时生长的晶体侧视图

**Figure 3.10 Crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al : Ce = 33 : 52 : 10 : 5. (b) Side view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al : Ce = 30 : 50 : 10 : 10**

综合以上实验结果,我们分析认为,在 SiC 晶体生长过程中,需要助溶液不断的提供溶质, Si 作为助溶液主要成分,其原子占比在 35 at.%以上,在生长过程中并不缺少,而与之相比, C 在助溶液中的量全部依靠于助溶液从坩埚壁上的溶解,而助溶液的溶 C 能力往往有限,难以维持 SiC 晶体优质生长。而增加 Ce 后,助溶液的溶 C 能力( $k_1$ 与 $C_{T_1}$ )得到了提升,溶 C 速度变快。充足的溶质供应使得生长的晶体质量也得到了提升,所以我们发现随着 Ce 的含量不断提升(从 0%到 5%), SiC 晶体质量也逐步地提高。但是当 Ce 的含量进一步上升之后(到达

10 at.%), 助溶液的溶 C 能力过大, 使得从坩埚壁上溶解 C 的速度大于在籽晶上外延生长所消耗 C 的速率, 即  $V_{\text{溶解}} > V_{\text{消耗}}$ , 导致了助溶液中 C 的过饱和度提高, 多余的 C 就会以自发成核的 SiC 小颗粒的形式析出。此时, 助溶液中产生大量的 SiC 小颗粒, 阻断了籽晶处单晶的正常生长, 并且 SiC 小晶粒附着在籽晶托上, 在冷却过程中夹杂着助溶液一起被拉出, 就形成了图 3.10(b) 的形状。总的来说, Ce 可以有效的提高助溶液的溶 C 能力, 在生长晶体的过程中保证溶质的供应, 提高晶体质量。但是当 Ce 含量过高时, 由于过快的溶 C 速度导致了助溶液中 C 含量的富集, 继而引发了大量的自发成核, 使得籽晶处的外延生长难以继续进行。可见在采用 Ce 增加助溶液的溶 C 能力的同时, 还应兼顾籽晶生长过程中消耗 C 的速度, 使 C 的溶解与消耗达到平衡, 维持助溶液体系内的 C 平衡, 才能获得高质量的 SiC 晶体。

### 3.3.4 其它助溶液成分对晶体生长的影响

从以上实验结果可以看出, 在助溶液体系中添加多种元素, 有利于提高助溶液溶 C 速度, 降低助溶液熔点, 改善助溶液性质, 提高 SiC 晶体质量。由此, 我们尝试在助溶液中加入其它过渡金属, 以期获得高品质的晶体。

在助溶液中分别加入 Cu、Ga、Fe 试图寻找更适合 SiC 晶体生长的助溶液体系。采用摩尔配比分别为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5; Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 和 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 的助溶液进行 SiC 晶体的液相生长, 其生长晶体结果如图 3.11、图 3.12 所示。图 3.11 为生长晶体的俯视图, 其中(a)、(b)、(c)分别对应于助溶液摩尔比例为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5、Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 和 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 生长的晶体俯视图。如图所示, 增加了其它过渡金属作为助溶液生长的晶体的生长面十分不平整, 总体表现出条状晶块的形貌, 且其间夹杂着大量的助溶液。对这三组晶体的纵切片进行观察, 如图 3.12 所示, 其中(a)、(b)、(c)分别对应于助溶液摩尔比例为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5、Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 和 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 生长的晶体纵切片。从纵切片可以看出, 生长的晶体中夹杂的助溶液较多, 生长晶体较小且不连续, 与图 3.11 所示结果一致。

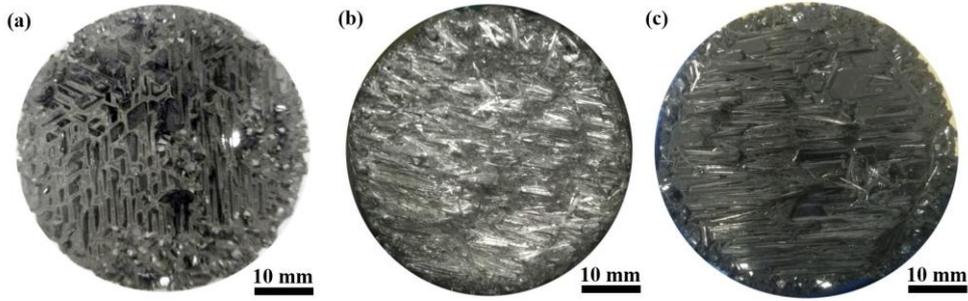


图 3.11 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体俯视图。(c) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 时生长的晶体俯视图

Figure 3.11 Top views of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5. (b) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5. (c) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10

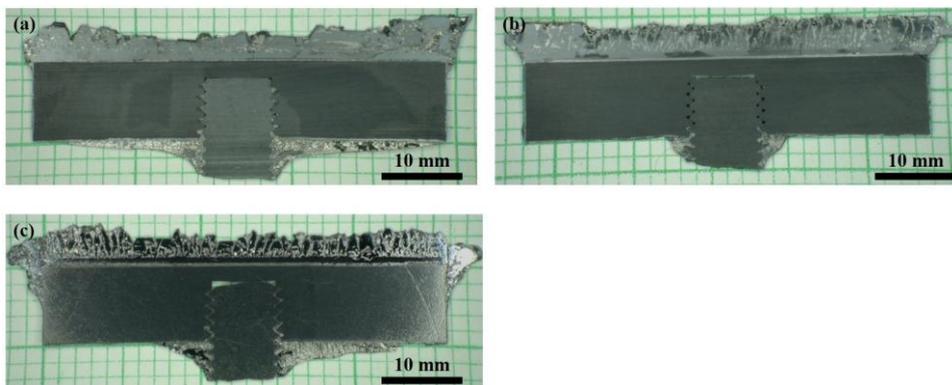


图 3.12 液相法生长晶体的纵切片图。(a)助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体纵切片图。(b)助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5 时生长的晶体纵切片图。(c)助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10 时生长的晶体纵切片图

Figure 3.12 Vertical slices of crystals grown by solution growth method. (a) Vertical slice of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Cu : Al = 45 : 40 : 10 : 5. (b) Vertical slice of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Ga : Al = 45 : 40 : 10 : 5. (c) Vertical slice of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Fe : Al = 45 : 40 : 5 : 10

在助溶液体系内添加了 Cu、Ga、Fe 之后，生长晶体的质量下降，这可能是 Cu、Ga、Fe 的加入导致了助溶液 C 能力变弱导致的，同时，Cu、Ga、Fe 对助溶液性质的改变也可能是导致这一结果的原因。对于其它过渡金属是否能克服这一问题以及添加这些助溶液的量的调控等问题还有待于进一步的实验研究。

### 3.4 温场对晶体生长的影响

在晶体生长的过程中，温场是一个十分重要的参数。温度的高低、温度梯度的大小以及变化都对晶体质量产生着决定性的影响。由式(3.1)、式(3.2)和式(3.3)可知，一个合适的温场对晶体生长过程中 C 的溶解、运输以及消耗有着直接影响，是生长过程中保证 C 平衡的根本条件。在液相法生长 SiC 晶体的过程中温场调控比较困难，主要由于以下三点：(1) 由于采用感应加热的方法，温场的调控只能通过改变磁感线的分布间接地调控。(2) 生长温度较高(1800℃左右)，难以准确监控。(3) 生长过程中石墨毡被挥发的助溶液气相物质腐蚀导致保温能力的不断改变。在本节中，我们将对温场的轴向分布、温场的径向分布、生长温度的相对大小、生长温度的变化等对晶体生长的影响进行研究和分析，以寻找更适合液相法生长 SiC 晶体的温场。

#### 3.4.1 轴向温场对晶体生长的影响

在本论文的实验中，由于生长温度较高，普通的电阻加热方式难以对生长体系进行稳定的加热，所以我们采用中频感应线圈的方法对生长坩埚进行加热。该方法示意图如图 2.2 所示。首先，通过最外层的交流线圈产生一个中频的交变电磁场。然后在具有良好导电能力的石墨坩埚中感生出交变电流，从而作为热源将坩埚内的助溶液加热到目标温度。由于线圈内的电磁场分布不均匀(中间密集，两端相对稀疏)，导致在坩埚内产生的电流大小也呈现中间大，上下两侧小的分布。这样坩埚电流大的区域会产生更多的热量，达到更高的温度，而其他位置的温度则相比电磁场密集处的温度会有所降低。我们将温度最高处的水平线称为高温线。在生长过程中，通过调节坩埚在线圈内的相对位置，可以改变高温线在坩埚中的位置，这对晶体生长的温场分布影响巨大，是调节坩埚内轴向温场分布的主要的方法。

高温线处温度最高，此处具有较高的 $C_{T_1}$ 。由式(3.1)可知，此处助溶液具有较大的 $V_{\text{溶解}}$ ，对应坩埚腐蚀最严重的地方。如图 3.13 所示为高温线在不同位置时对应的坩埚被助溶液腐蚀的情况。图 3.13 (a)对应为高温线在坩埚底部的情况。此时坩埚底的温度最高，溶 C 能力最佳，此处坩埚腐蚀是最严重的；坩埚顶部温度相对较低，溶 C 能力较弱，腐蚀的不是很明显。图 3.13 (b)对应为高温线在助溶液液面处的情况，此时液面处的温度较高，具有较强的溶 C 能力，腐蚀较深；坩埚底温度较低，腐蚀的相对变浅。

不同高温线位置对于助溶液液面的 SiC 自发成核情况的影响也是十分不同的。如图 3.14 所示为生长后期(40h 之后)助溶液液面形貌。图 3.14 (a)对应为高温线在坩埚底处时，生长后期助溶液液面形貌。可以看出，在原本干净的助溶液液面上出现大量异物，这些杂质堆积到一起，将液面覆盖。待助溶液冷却后，对液面上层物质进行粉晶 XRD 分析表明，其主要成分为 SiC。图 3.14 (b)为高温线在液面处时，生长后期助溶液液面形貌。可以看出，相比高温线在坩埚底时的情况，上移高温线之后，液面上的浮晶数量明显减少，只有少数几点依然存在，浮晶的尺寸也有了明显的减少。

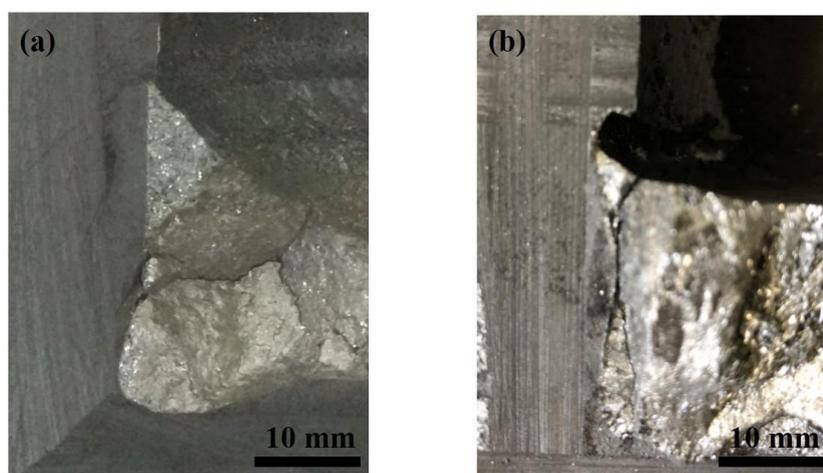


图 3.13 晶体生长后的坩埚壁腐蚀情况。(a) 高温线在坩埚底处时坩埚壁的腐蚀相貌。(b) 高温线在助溶液液面处时坩埚壁的腐蚀相貌

**Figure 3.13 Appearance of the crucible wall after crystal growth. (a) Appearance of the crucible wall when the high temperature line is at the bottom of the crucible. (b) Appearance of the crucible wall when the high temperature line is at the upper surface of the auxiliary solution**

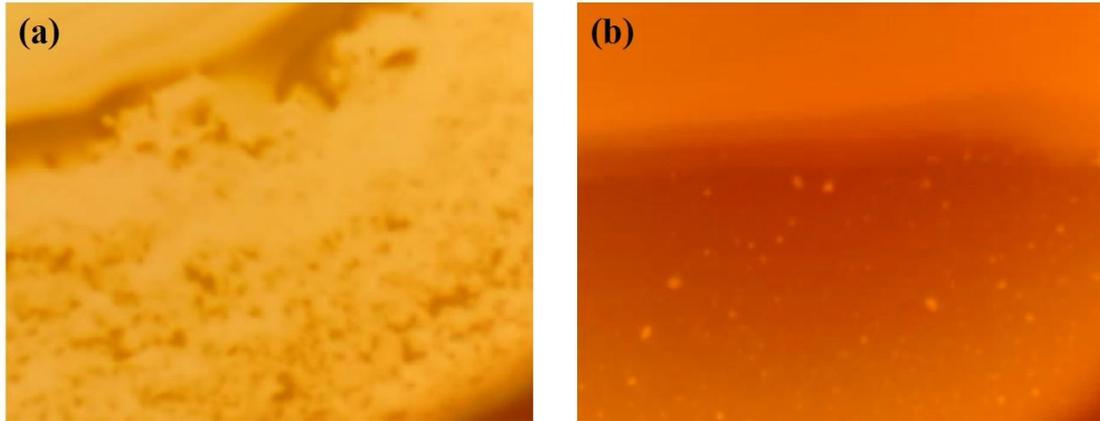


图 3.14 生长后期助溶液液面形貌。(a) 高温线在坩埚底处时生长后期助溶液液面形貌。(b) 高温线在助溶液液面处时生长后期助溶液液面形貌

**Figure 3.14 Morphology of the surface of the auxiliary solution in the later stage of growth.**

**(a) When the high temperature line is at the bottom of the crucible, the surface morphology of the auxiliary solution in the late growth stage. (b) When the high temperature line is at the upper surface of the auxiliary solution, the surface morphology of the auxiliary solution in the late stage of growth**

不同高温线位置对于晶体生长的质量影响也是十分明显的。如图 3.15 所示为高温线在不同位置时生长 SiC 晶体的俯视图对比。图 3.15(a)对应高温线在坩埚底处时，生长晶体的俯视图。可以看出这种温场分布条件下，生长晶体的质量较差，晶体外围上附着了大量的多晶小颗粒。图 3.15(b)对应高温线在液面处时，生长晶体的俯视图。从图中可以看出，高温线位置提高后，我们生长的晶体质量得到了明显提升，晶体表面更加平整，四周的多晶附着物消失不见，在晶体中间位置附近出现一个圆点，为晶体与助溶液断开后，留在晶体上的助溶液团聚所形成。如图 3.16 为不同高温线位置生长晶体的切片图对比。图 3.16(a)为高温线在坩埚底时，生长晶体的横切片的低倍放大图，可以看出晶体的切片中夹杂着很多小颗粒为自发成核 SiC 的小粒；图 3.16(b)为高温线在液面处时生长晶体的横切片的低倍放大图，可以看出其中自发成核的 SiC 小粒的数量明显减少，晶体质量得到提高。同时我们测量出图 3.15(a)所示晶体的其生长速度为  $150 \mu\text{m/h}$ ；图 3.15(b)所示晶体的生长速度为  $100 \mu\text{m/h}$ ，说明上移高温线位置后，晶体生长的速度变慢。

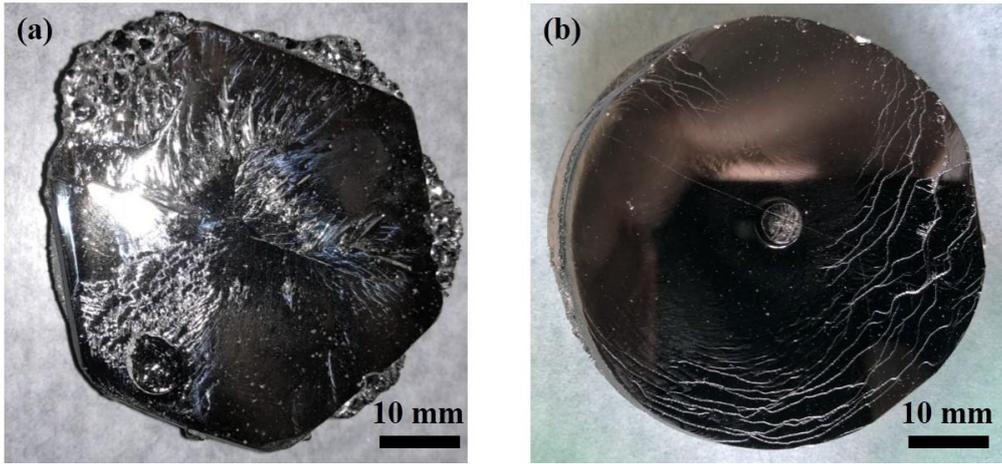


图 3.15 液相法生长晶体俯视图。(a) 高温线在坩埚底处时生长晶体的俯视图。(b) 高温线在助溶液液面处时生长晶体的俯视图

**Figure 3.15 Top views of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the high temperature line is at the bottom of the crucible. (b) Top view of the crystal when the high temperature line is at the upper surface of the auxiliary solution**

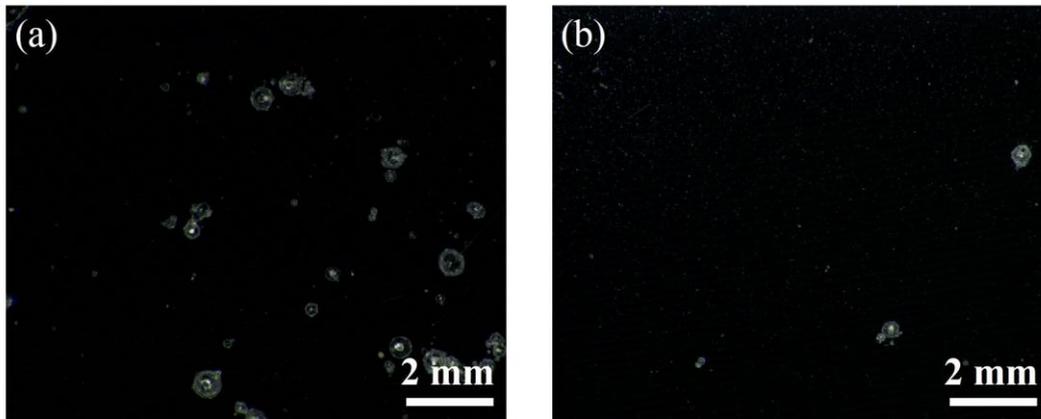


图 3.16 液相法生长晶体的横切片图貌。(a) 高温线在坩埚底处时生长晶体的横切片图。(b) 高温线在助溶液液面处时生长晶体的横切片图

**Figure 3.16 Transverse slices of crystals grown by solution growth method. (a) Transverse slice of the crystal when the high temperature line is at the bottom of the crucible. (b) Transverse slice of the crystal when the high temperature line is at the upper surface of the auxiliary solution**

从以上实验结果我们可以看出，通过调节坩埚在发热筒中的位置，可以改变高温线的位置，从而对液相法生长 SiC 晶体实验中的轴向温场进行调控。其调控结果使得晶体生长过程中液面自发成核情况、晶体生长质量、晶体生长速度得到

改善。当高温线从坩埚底部位置上移到助溶液液面位置处后，提高了液面温度 $T_2$ ，从而提高了液面处 C 的饱和浓度 $C_{T_2}$ 。这样液面处的过饱和度 $(C_2 - C_{T_2})$ 变小，液面处的自发成核被抑制。自发成核被抑制后，晶体生长过程中就不会沾附这些自发成核的 SiC 小粒，晶体表面变得更平整，晶体内部也变得更加干净。同时由于被自发成核所消耗的 C 减少，使得晶体生长过程中的 C 供应充足，晶体质量自然也得到提高。当高温线上移后，坩埚底与液面之间的温差 $(T_1 - T_2)$ 变小，由式(3.2)可知，这会导致溶质运输速度减慢，晶体生长速度变低。合理地安排晶体生长过程中的高温线位置，一方面需要抑制自发成核，提高晶体质量；另一方面应当兼顾生长速度，考虑实际应用前景。

### 3.4.2 径向温场对晶体生长的影响

在液相法生长 SiC 晶体的时候，在石墨保温毡上留有一长孔作为观察口，如图 2.2 所示。观察口可以在降籽晶时，实时观测籽晶位置，准确发现籽晶与液面接触位置；可以实时地检测炉内温度；还可以观察生长过程中液面情况，为生长过程中炉内情况变化提供更多有效数据。而观察口处由于缺少石墨毡，保温能力差，相对温度低，导致了炉内温场分布的径向的不对称，其对晶体生长将产生不良影响。

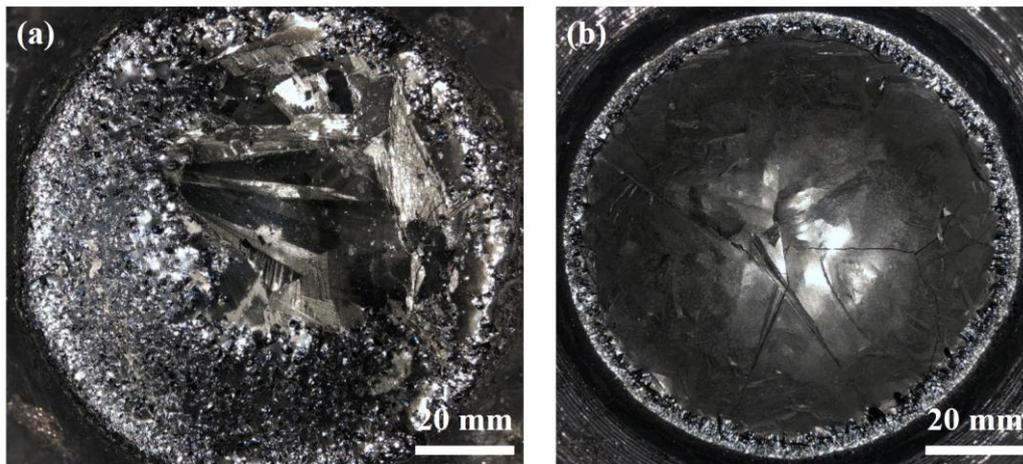


图 3.17 助溶液冷却后俯视图。(a) 观察口直径为 30 mm 时冷却后的助溶液俯视图。(b) 观察口直径为 15 mm 时冷却后的助溶液俯视图

**Figure 3.17 Top views of the auxiliary solution after cooling. (a) Top view of the auxiliary solution after cooling when the observation port diameter is 30 mm. (b) Top view of the auxiliary solution after cooling when the observation port diameter is 15 mm**

在液相法生长 SiC 晶体的实验中, 往往能在观察口下方最早发现大量的 SiC 自发成核的小颗粒。在助溶液冷却后, 也能明显地观察自发成核在径向的分布不对称。如图 3.17(a)所示, 为观察口直径为 30 mm 时, 助溶液冷却后的俯视图。图中可以看出凝结后的助溶液呈现出明显的轴向不对称的形貌。在俯视图的下方呈现出小颗粒富集的相对粗糙不平的形貌, 而上方相对较平整光亮。小颗粒富集区域的小颗粒经粉晶 XRD 表征, 证实其成份的主相为 SiC。这些 SiC 晶粒富集的区域正在观察口正下方。这主要就是由于观察口的存在导致了该侧温度降低, 最容易产生自发成核的 SiC 浮晶, 破坏了晶体生长体系的平衡。为了解决这一问题, 我们尝试将观察口的直径缩小。如图 3.17(b)为将观察口直径缩小到 15 mm 的助溶液冷却后的俯视图, 可以看到由于温场不对称导致的浮晶分布不均匀已经观察不到了, 凝固后的液面相对平整, 同时浮晶的数量也有了大量的减少。我们认为观察口的直径应该尽可能地小, 以降低由于保温不对称导致的温场分布的径向不对称, 能有效防止浮晶的产生。但观察口过小也将给测量温度与观察液面情况带来巨大的困难。

### 3.4.3 生长温度高低对晶体生长的影响

通过调节高温线的位置以及改变观察口的保温效果可以分别对温场的轴向梯度与径向梯度进行调控。在生长过程中, 生长温度的绝对高低对 SiC 晶体生长质量也是很重要的。在 3.3.2.2 节中, 我们曾讨论过, 低 Al 含量助溶剂生长的 SiC 晶体由于助溶液熔点升高, 粘度变大, 难以排出晶体外, 导致生长晶体含有大量的助溶液包裹, 晶体质量下降, 但在升温后低 Al 助溶液生长的晶体质量会有提高。图 3.6(b)显示的是成分为 Si : Cr : Al : Ce = 37 : 56 : 2 : 5 的助溶液在 1750°C 生长的晶体俯视图。采用相同助溶液配比, 将液面生长温度提高到 1800°C 和 1850°C, 其生长晶体的俯视图如图 3.18(a)和 3.18(b)所示。当液面温度提高到 1800°C 时, 生长晶体周围依然存在多晶团聚, 但其数量相较 1750°C 生长的结果有了明显的减少, 晶体表面虽然存在夹杂着助溶液的沟壑, 但其数量与尺寸相比 1750°C 生长晶体得到了抑制。当液面温度提高到 1850°C 时, 可以看出晶体质量有了进一步的提升, 晶体表面较光滑, 呈现出明显的六边形外形, 附着的多晶粒基本不见, 表面沟壑基本消失。

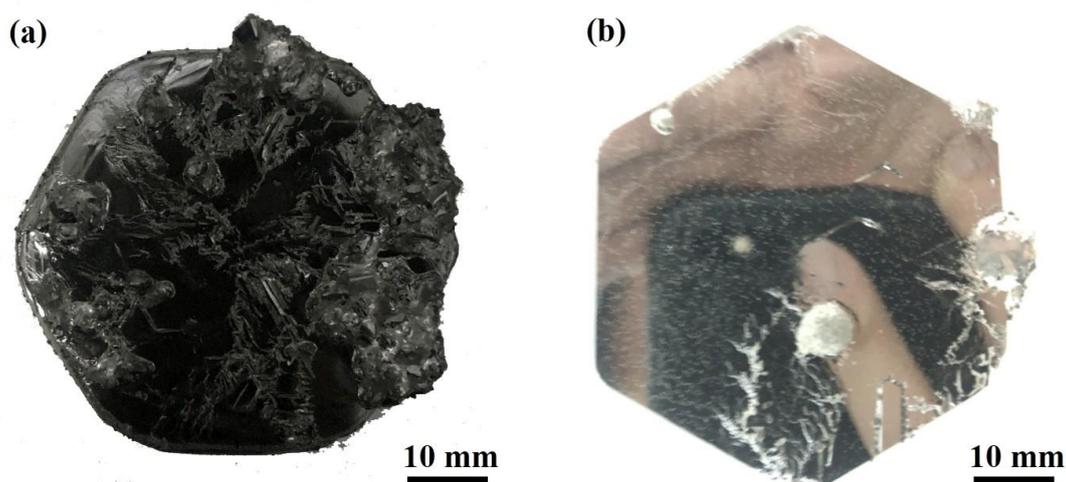


图 3.18 液相法生长晶体的俯视图。(a) 1800°C生长晶体的俯视图。(b) 1850°C生长晶体的俯视图

Figure 3.18 Top views of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal grown at 1800°C. (b) Top view of the crystal grown at 1850°C

对液面温度 1750°C、1800°C、1850°C生长晶体进行厚度测试，并处以其生长时间，我们最后得到三种情况下生长晶体的速度分别为 160  $\mu\text{m/h}$ 、200  $\mu\text{m/h}$ 、230  $\mu\text{m/h}$ ，可以看出随着晶体生长温度的提高，晶体的生长速度也得到了进一步的提高。

如图 3.19 展示了不同生长温度下，生长 40 h 后，助溶液液面的情况。从图中可以看出，在 1750°C时，助溶液表面没有观察到浮晶的产生，液面干净，没有杂物。随着生长晶体温度逐步上升到 1800°C，助溶液液面产生了浮晶，其数量相对较少。当温度继续升高到 1850°C之后，助溶液表面的浮晶数量进一步的增多。可以设想，如果进一步的升高晶体生长温度，浮晶会继续增加，严重降低生长晶体的质量。

以上实验表明提高生长温度后，晶体质量得到了明显改进，这主要是由于升温可以缓解助溶液高熔点带来的流动性差的缺点，从而在生长过程中助溶液容易被排除晶体外，使晶体质量得到了提高。同时，我们分析认为，随着生长温度的提高，坩埚处温度 $T_1$ 也得到了相应的提高，由式(3.1)可知，这会使得溶 C 速度( $V_{\text{溶解}}$ )同样得到提高，最终表现在 SiC 晶体生长速度变快。当然， $V_{\text{溶解}}$ 的提高导致的溶

质供应充足也是晶体质量升高的另一方面原因。然而 $V_{\text{溶解}}$ 提高后，液面处的 C 的过饱和度提高，SiC 自发成核概率变大，液面浮晶增多。所以在液相法生长 SiC 晶体时，一方面可以通过提高生长温度改善 SiC 晶体生长质量，另一方面，也应当注意溶 C 过多，产生浮晶的负面影响。

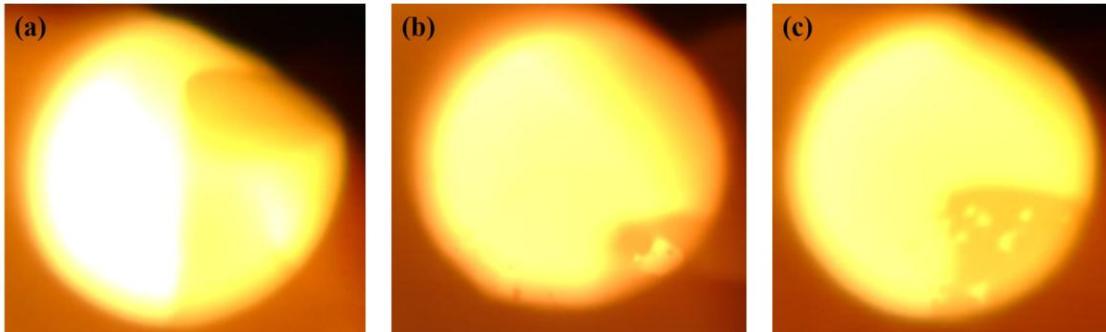


图 3.19 不同温度下生长晶体，生长 40 h 后液面情况。(a) 1750°C 生长晶体，生长 40 h 后液面情况。(b) 1800°C 生长晶体，生长 40 h 后液面情况。(c) 1850°C 生长晶体，生长 40 h 后液面情况

**Figure 3.19 The morphology of the auxiliary liquid surface after 40 h of crystal growth at different temperatures. (a) Auxiliary liquid surface morphology after growing for 40 h at 1750°C. (b) Auxiliary liquid surface morphology after growing for 40 h at 1800°C. (c) Auxiliary liquid surface morphology after growing for 40 h at 1850°C**

#### 3.4.4 生长过程中温度变化对晶体生长的影响

由于我们采用的是中频感应加热的方法，在晶体生长过程中，只能对炉子的功率进行调节从而间接控制生长温度，不能对升温速度以及生长温度进行直接调控。这使得对生长温度的控制具有较大难度，很难按照预期精确控制。如图 3.20 所示为我们实验所采用单晶炉的升温曲线。图 3.20(a)为在 5.5 kW 功率，半个大气压条件下，炉内的升温曲线，其中测温仪的测温下限为 1000°C。可以看出 5 h 后，炉内温度就基本已经稳定，但是炉内温度依然有 10°C/h 的缓慢升高，如图 3.20(a)内的小图所示。图 3.20(b)为实际生长过程中，籽晶在接触助溶液前后的温度变化。可以看出，在籽晶接触助溶液后，由于导热条件的突变，籽晶处温度产生一个 9°C 左右的突然提高。

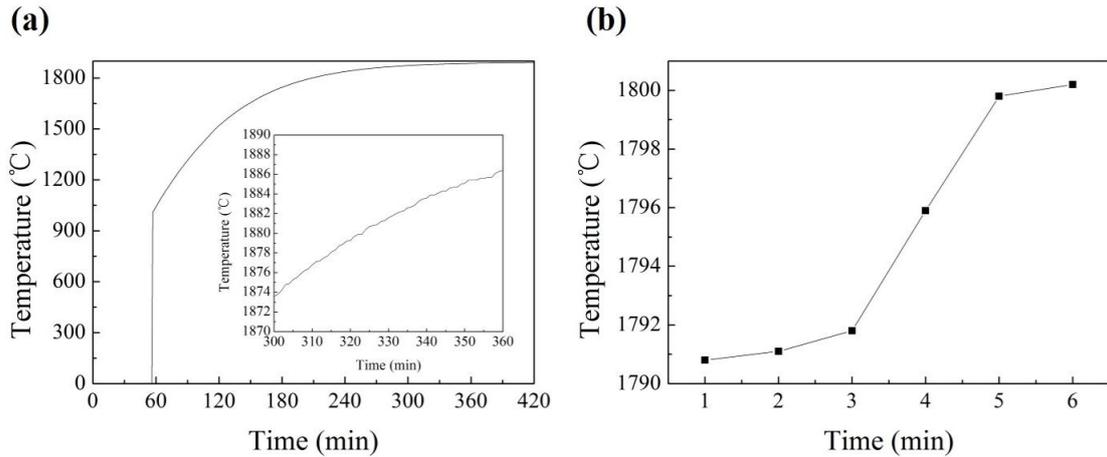


图 3.20 (a) 5.5 kW, 半个大气压条件下, 炉内的升温曲线。(b) 籽晶在与助溶液接触前后的温度变化曲线

Figure 3.20 (a) Temperature curve of the furnace at 5.5 kW and half atmospheric pressure.  
(b) Temperature curve of the seed crystal before and after contact with auxiliary liquid surface

我们一般的选择在 5-6 h 内将籽晶与助溶液液面相接触, 主要是由于一方面过早接触炉内温度没有稳定, 不利于晶体生长; 另一方面过晚接触则由于没有籽晶会导致助溶液内 C 含量升高超过临界饱和点, 形成 SiC 浮晶。然而 5-6 h 时, 炉内温度并没有完全稳定住, 且降籽晶时温度也有所提高, 这会导致晶体生长过程中温度上升, 并不是恒定不变的。根据晶体生长的一般规律认为温度的变化并不利于晶体生长质量的提高。为了解决这一问题, 我们尝试在降籽晶后 20 min 内将炉子功率降低 200 W, 以抵消以上原因带来的温度上升。降低功率后, 籽晶与助溶液接触后炉温的上升的情况得到了明显的改观。籽晶与助溶液接触前后, 炉内温度基本保持一致。如图 3.21(a)所示为采用该方案生长的籽晶俯视图。采用相同实验条件, 恒功率生长的晶体的俯视图如图 3.6(a)所示。对比两次生长的晶体, 我们发现, 降功率以保证恒温生长的晶体表面平整度反而下降, 晶体质量变差。将该晶体置于空气中, 室温条件下放置 1 个月之后, 我们发现晶体碎裂, 如图 3.21(b)所示。将类似的晶体放置在真空罐或惰性气体的手套箱中, 则晶体不会产生碎裂, 因此我们分析这一现象与氧化过程有密切关系。

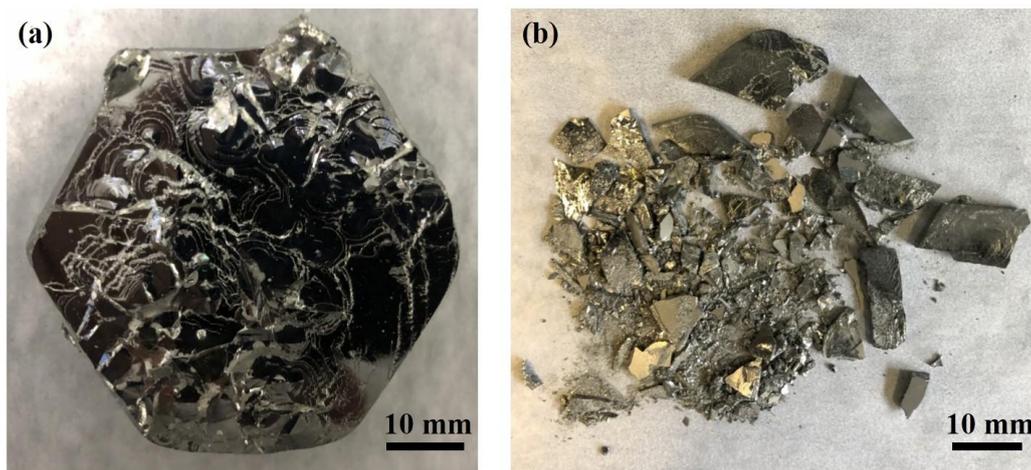


图 3.21 恒温生长晶体结果。(a) 生长的晶体俯视图。(b) 空气中放置 1 个月后晶体型貌

**Figure 3.21 Crystal grown at a constant temperature. (a) Top view of the crystal. (b) Crystal morphology after 1 month in air**

综合以上试验结果,我们认为籽晶与液面接触后温度适当提升有利于晶体质量的提高。我们推测,适当的温度提升可以使籽晶反溶,有利于接长,从而提高晶体质量。若晶体与助溶液接触后保持温度不变,反溶过程被抑制,接长质量变差,导致生长的晶体中出现大量的晶界,同时在晶界中夹杂助溶液。这些含 Ce 助溶液长时间在空气中放置后发生氧化,导致晶体碎裂。但是若接触后温度提高过多,会使籽晶溶穿,同质外延生长将难以继续进行。

### 3.5 籽晶对晶体生长的影响

本论文中采用顶部籽晶的液相生长法生长 SiC 晶体。生长时将籽晶置于助溶液液面处,在籽晶上同质外延生长 SiC 晶体。籽晶的存在为后续的晶体生长提供了一个比较容易继续生长晶体的中心。籽晶中存在的问题往往会遗传到后续生长的晶体中,籽晶的质量、尺寸对生长晶体的质量、尺寸有着至关重要的影响;晶体的提拉速度、旋转速度等指标也对晶体生长有着巨大的影响。在本节中我们将具体研究籽晶的粘接工艺,籽晶的提拉速度,籽晶的旋转等相关的参数是如何影响 SiC 晶体的液相生长的。

#### 3.5.1 籽晶粘接工艺对晶体生长的影响

在液相法生长 SiC 晶体的过程中,籽晶的粘接是至关重要的一环。在粘接籽晶时,要将籽晶与石墨籽晶托用高温胶粘接在一起,使其在 2000℃ 以上的高温

条件下不会脱落。粘胶过程中，高温胶要涂抹的尽量均匀，以确保籽晶背向导热均匀，温度均一，从而使晶体生长在各个位置不会产生过大的差异。根据 PVT 法生长 SiC 晶体的经验，我们设计了有石墨纸和无石墨纸的两种结构进行籽晶的粘接，如图 3.22 所示。其中图 3.22(a)所示为在石墨托与籽晶之间插入了一层石墨纸的结构设计。插入石墨纸一方面是由于石墨纸较柔软，可以缓解籽晶与石墨托之间由于硬粘接产生的应力，另一方面可以更好的使石墨托与籽晶接触，弥补两者之间的空隙，使粘接更加紧密。如图 3.23(a)为采用有石墨纸粘接工艺生长的晶体背面型貌，我们可以清楚地看到，助溶液侵入到籽晶背面，并在冷却过程中形成针状结晶。图 3.24(a)为其纵切片型貌，可以看到由于石墨纸疏松多孔的结构，导致助溶液易于浸入到石墨纸中。这些浸入的助溶液会从背向腐蚀籽晶，破坏籽晶引导外延生长 SiC 晶体的能力。为了去除石墨纸带来的弊端，我们尝试采用如图 3.22(b)所示的结构，直接将籽晶用高温胶粘到籽晶托上。如图 3.23(b)所示为采用无石墨纸粘接工艺生长的晶体背面型貌，可以看到籽晶背向没有助溶液的浸入，生长结束之后籽晶背向依然保持生长前的平整光滑。如图 3.24(b)为其纵切片型貌，可以看到籽晶与石墨托接合的位置干净，无杂物。虽然采用直接粘合的工艺可以避免助溶液背向腐蚀，但由于没有了石墨纸的帮助，石墨托高度的微小变化都会导致粘胶不均匀及不牢靠，最终会导致籽晶在生长过程中脱落。我们认为这对石墨籽晶托的加工提出了新的要求，其总厚度变化建议控制在 50  $\mu\text{m}$  以内。

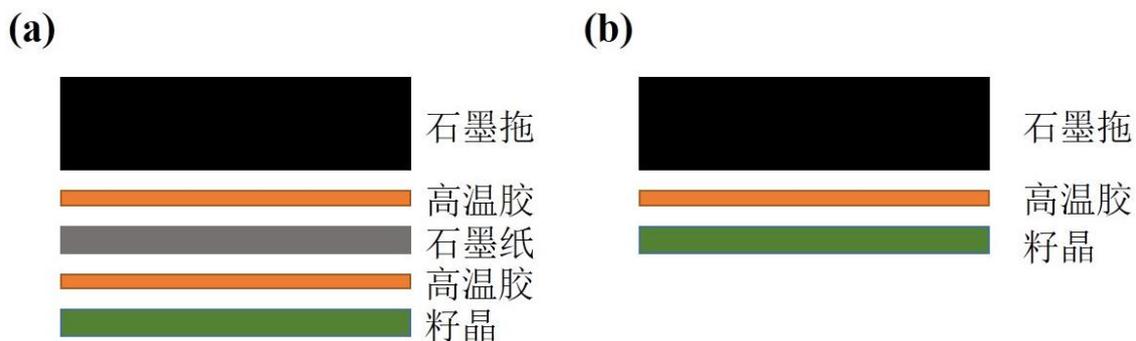


图 3.22 籽晶粘接结构示意图。(a) 有石墨纸插层的结构。(b) 无石墨纸插层的结构

Figure 3.22 Schematic diagram of seed bonding structure. (a) Structure with graphite paper.

(b) Structure without graphite paper

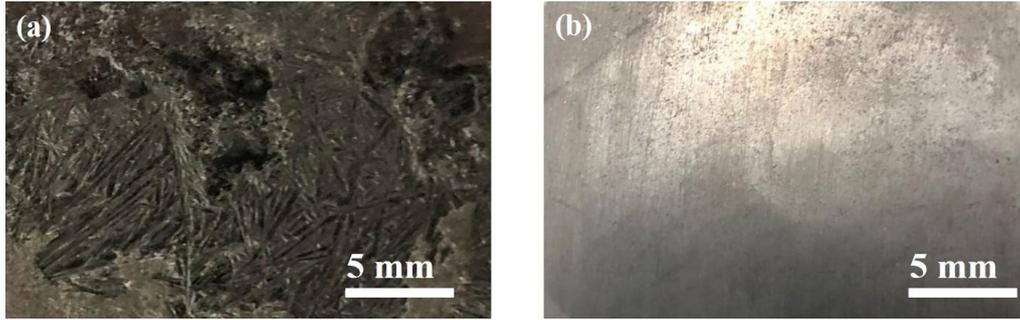


图 3.23 长晶结束后，籽晶背面型貌。(a) 粘接籽晶时采用石墨纸，长晶结束后，籽晶背面型貌。(b) 粘接籽晶时不采用石墨纸，长晶结束后，籽晶背面型貌

Figure 3.23 The morphologies of the back surface of the seed crystals. (a) The morphology of the back surface of the seed crystal when the structure with graphite paper is used bonding the seed crystal. (b) The morphology of the back surface of the seed crystal when the structure without graphite paper is used bonding the seed crystal

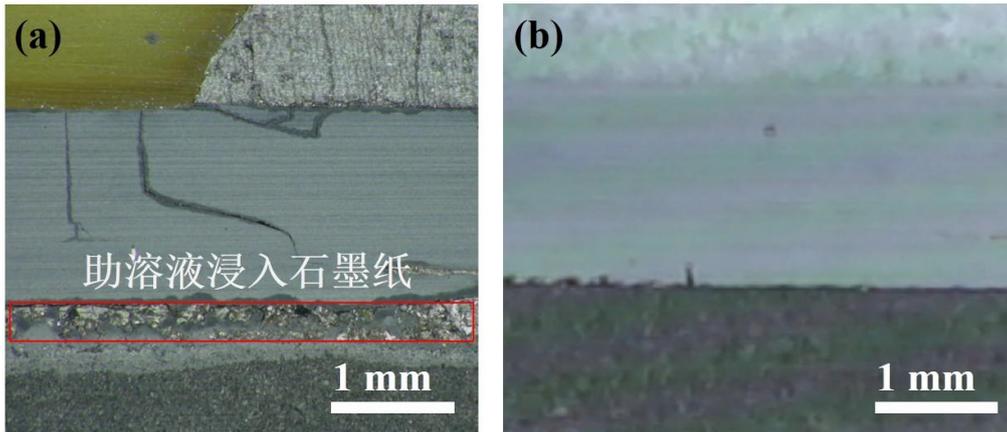


图 3.24 不同粘接工艺生长晶体的纵切图。(a) 带有石墨纸的粘接工艺生长晶体的纵切图。(b) 不带石墨纸的粘接工艺生长晶体的纵切图

Figure 3.24 Vertical slices of crystals grown by different bonding structures. (a) Vertical slice of the crystal grown by the bonding structure with graphite paper. (b) Vertical slice of the crystal grown by the bonding structure without graphite paper

### 3.5.2 籽晶提拉速度对晶体生长的影响

在顶部籽晶液相生长法的生长过程中，籽晶的相对运动参数对生长晶体的结果至关重要。籽晶的主要运动参数有提拉速度与转动速度，我们在本节中首先对提拉速度进行讨论。

根据提拉法生长晶体的一般规律可知,当晶体提拉速度增大时,晶体表现出缩径趋势,当晶体提拉速度减小时,晶体表现出扩径趋势<sup>[165]</sup>。我们在不同提拉速度下,对液相生长 SiC 晶体生长的规律进行了研究。总结大量的实验数据,我们发现提拉速度对晶体生长的影响与高温线位置密切相关。我们首先在高温线处于液面位置时,采用相对较低的提拉速度(50  $\mu\text{m/h}$ ),进行生长,其生长晶体结果如图 3.25(a)所示。晶体表现出完整的正六方结构,生长可持续时间超过 100 h,晶体生长厚度可达 10 mm。当晶体提拉速度升高到 100  $\mu\text{m/h}$ 后,生长的晶体如图 3.25(b)所示。晶体的六方形特征变得不甚明显,更趋向于圆形。晶体生长速度有所提升,但提高量不超过 10  $\mu\text{m/h}$ 。延长生长时间后,晶体会出现小幅缩径,最终甚至与助溶液面拉脱。下移高温线到助溶液中部位置,以 100  $\mu\text{m/h}$ 的速度提拉籽晶,其生长结果如图 3.25(c)所示。生长晶体表现出明显的分区现象,晶体右半部分生长的晶体厚度相对较薄,晶体质量较好,晶体左半边生长厚度提升,但其生长质量明显下降。保持提拉速度不变,进一步下移高温线到坩埚底处进行生长,生长晶体结果如图 3.25(d)所示。可以看出整个晶体生长已经成多晶生长形态。

从以上结果可以看出,当高温线较高时,过快提拉使晶体的规则几何外形消失,最终与助溶液拉脱;当高温线较低时,过快提拉将导致晶体生长过程中出现多晶生长。我们分析,这主要与液面处的温度梯度有关。在晶体生长过程中,固液界面往往高于助溶液的液面,从而形成一个半月牙形状的弯面。半月牙弯面高度用  $h$  表示。当晶体提拉速度超过晶体生长速度后,半月牙弯面高度  $h$  随之逐渐增大,固液界面处温度( $T_2$ )也相应降低。由公式(3.3)可知,这会导致  $C_{T_2}$  变小,使晶体生长远离近平衡条件。由晶体生长规律可知,当生长条件远离近平衡条件后,规则的几何六方外形将表现得不再明显。同时由于  $C$  供应速度的限制,晶体趋向于减小  $S_2$  以降低  $V_{\text{消耗}}$ ,所以晶体表现出缩径现象。根据感应加热的一般规律,远离高温线处的温度梯度变大。当高温线远离液面处后,增加相同的  $\Delta h$  会使得液面处降低的温度  $\Delta T_2$  变大,液面处的过饱和度改变量也随之进一步增大。过大的  $C$  的饱和度使得液面处的多晶生长更加容易,籽晶上的外延同质生长被破坏,产生大量多晶。

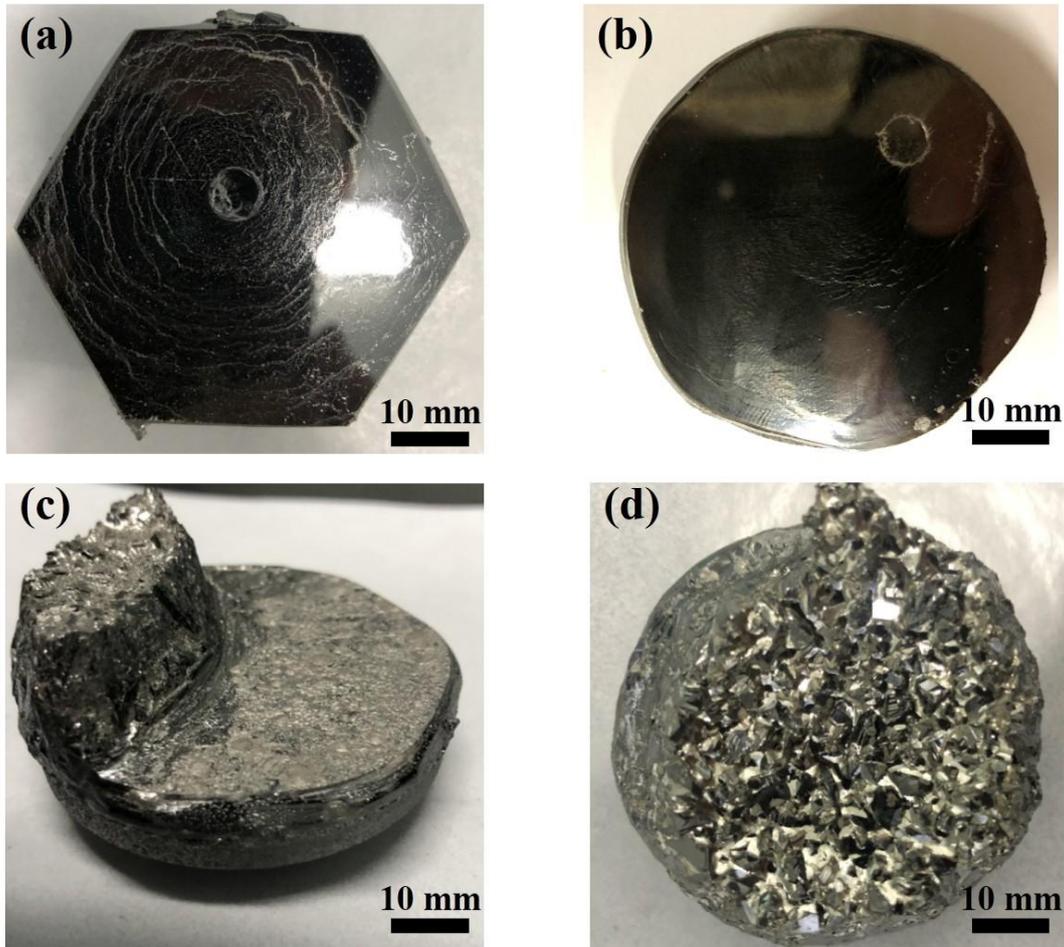


图 3.25 不同提拉速度生长晶体结果。(a) 高温线在助溶液液面处,  $50 \mu\text{m/h}$  速度提拉籽晶, 生长的晶体俯视图。(b) 高温线在助溶液液面处,  $100 \mu\text{m/h}$  速度提拉籽晶, 生长的晶体俯视图。(c) 高温线在助溶液中,  $100 \mu\text{m/h}$  速度提拉籽晶, 生长的晶体侧视图。(d) 高温线在坩埚底处,  $100 \mu\text{m/h}$  速度提拉籽晶, 生长的晶体俯视图

Figure 3.25 Crystals grown at different pulling seed speeds. (a) Top view of the crystal when the high temperature line is at the surface of the auxiliary solution and the seed crystal is pulled at a rate of  $50 \mu\text{m/h}$ . (b) Top view of the crystal when the high temperature line is at the surface of the auxiliary solution and the seed crystal is pulled at a rate of  $100 \mu\text{m/h}$ . (c) Side view of the crystal when the high temperature line is at the middle of the auxiliary solution and the seed crystal is pulled at a rate of  $100 \mu\text{m/h}$ . (d) Top view of the crystal when the high temperature line is at the bottom of the crucible and the seed crystal is pulled at a rate of  $100 \mu\text{m/h}$

### 3.5.3 籽晶自转速度对晶体生长的影响

在上一节中我们讨论了提拉速度对晶体生长的影响, 本节我们将比较不同籽晶自传速度对晶体生长的影响。如图 3.26 为籽晶的旋转速度为 30 转/分条件下生长的晶体。相同条件, 籽晶转速为 10 转/分生长的晶体如图 3.2(b)所示。两者生长的情况并没有发现明显的不同, 其晶体生长界面相对较平整, 晶体周围有多晶生长的小粒, 生长厚度也没有明显的变化。这说明在 10-30 转/分的范围内, 提高籽晶的自传速度并不能对晶体生长质量、速度等参数造成明显的改变。也许进一步提高转动速度可以对晶体生长产生改变, 但限于实验设备性能, 关于进一步提高转动速度对晶体生长的影响还有待于更深入地探索。

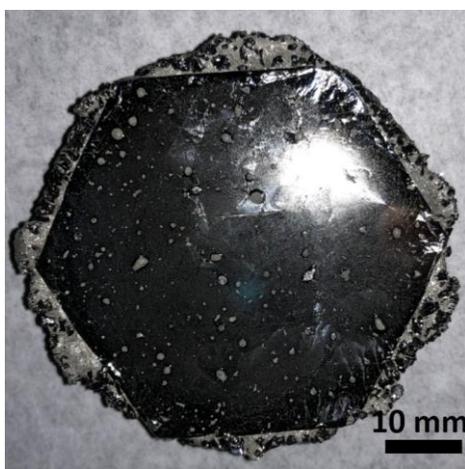


图 3.26 籽晶转速为 30 转/分生长晶体的俯视图

Figure 3.26 Top view of the crystal grown at a seed rotation speed of 30 rpm

## 3.6 其它生长工艺对晶体生长的影响

在以上几节中, 我们分别研究了助溶液种类、温场分布、籽晶特征对晶体生长的影响。在生长过程中, 还有一些其他的生长参数对晶体生长起着重要的影响。在本节中, 我们将对生长过程随时间的稳定性、生长过程中气压条件与失重等因素进行研究。

### 3.6.1 生长时间对晶体生长的影响

在晶体生长过程中, 生长稳定是个很重要的问题。生长的稳定性决定了晶体生长的可持续时间, 影响着晶体生长厚度。如若能延长稳定生长时间, 获得更厚

的晶体将意味着晶体生长成本的降低,提高液相法生长 SiC 晶体的应用潜力。在 SiC 晶体的液相生长的过程中,实现生长的稳定性是十分困难的,这主要受到生长模式的限制。由式(3.4)可知,若要晶体生长稳定,就需要 C 的供应与消耗相平衡,即 $V_{\text{溶解}} = V_{\text{消耗}}$ 。若 $V_{\text{溶解}} > V_{\text{消耗}}$ ,则 C 会在助溶液中富集,当富集到 C 浓度大于其在助溶液中的临界过饱和极限时,就会自发成核形成 SiC 浮晶颗粒,这些浮晶吸附到生长的单晶上,影响晶体质量,严重的破坏了生长的稳定性。若 $V_{\text{溶解}} < V_{\text{消耗}}$ ,将会在生长的晶体内产生助溶液的包裹。如何保证生长过程中 C 的供应满足式(3.4)是维持生长稳定的最关键问题。

长时间稳定的液相法生长 SiC 晶体的一般规律可作如下总结。当高温线处于较低位置时,生长的持续时间一般相对较短,不超过 60 h。通常在生长前期,液面不会发生自发成核,但是当生长一段时间之后,液面的自发成核逐渐增多,最后使得晶体生长难以进行。这主要是由于 C 在助溶液中通过对流运输,然而通过对流传输的 C 有一部分并没有到达籽晶端,而是直接到达液面无籽晶处。由于液面远离高温线使得其温度过低,易于直接在液面处形成自发核 SiC 浮晶。当高温线处于较高位置时,液面温度提升,自发核变得困难,平衡不易被打破,可持续生长时间延长。采用这种温场分布并配合适当的助溶液体系,我们成功的实现了溶质供应与消耗之间的平衡,可以在保证晶体质量的前提下进行更长时间的晶体生长,最长时间可达 150 h。如图 3.27(a)为高温线位置较高时,生长 150 h 的晶体侧视图。可以看出持续了 150 h 后,晶体生长依然处于平衡状态,其生长的晶体界面平整、光滑且无多晶产生,厚度可达 10 mm,为目前生长晶体的最优结果。如图 3.27(b)为高温线位置较高时,生长 300 h 的晶体侧视图。当晶体生长达到 300 h 后,晶体的平衡被打破。从侧视图可以看出,早期的晶体生长质量较好,晶体依然光亮;到生长后期,生长开始从单晶生长向多晶生长转变,单晶生长被破坏,在晶体最上端出现大量杂晶与助溶液包裹。同时我们还发现经过 300 h 的持续生长之后,厚达 20 mm 的石墨坩埚被溶穿,这也许是导致后期晶体生长的平衡被破坏的原因之一。石墨坩埚的溶穿意味着 C 供应能力将下降,同时也会使晶体生长的内部温场遭到破坏。进一步对生长工艺的探索,不断优化生长时坩埚内部温场的分布,改变助溶液对流路线以及热传输方式等有待于更加深入地

研究。延长晶体生长时间，获得更厚的 SiC 晶体将会使 SiC 晶体生长成本下降，有利于液相法生长 SiC 晶体的实际应用。

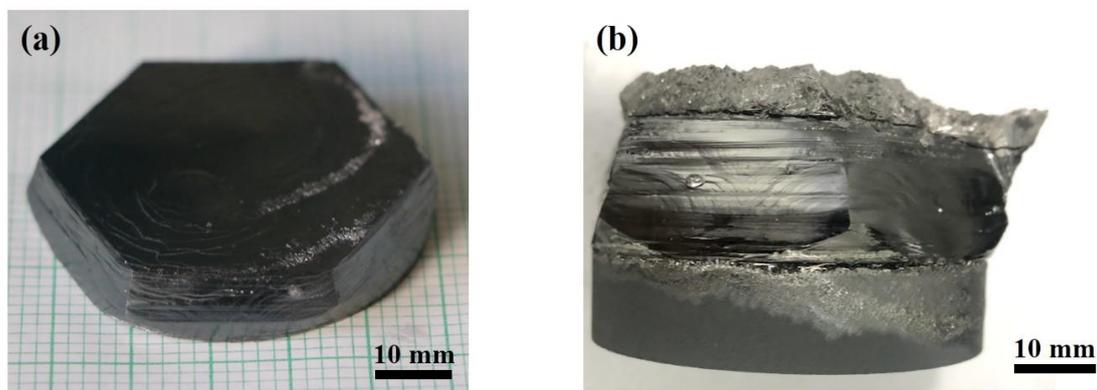


图 3.27 高温线位置较高时，生长晶体的侧视图。(a) 生长 150 h 晶体的侧视图。(b) 生长 300 h 晶体的侧视图

**Figure 3.27 Side views of the crystals grown for different growth times when the high temperature line is high. (a) Side view of the crystal grown for 150 h. (b) Side view of the crystal grown for 300 h**

### 3.6.2 压强对晶体生长的影响

压强在生长过程中对晶体生长的影响鲜有文献报道。文献报道的生长气氛一般采用 1.5 atm 的惰性气体。这主要目的是借助于高压强来抑制助溶液的挥发。压强除了对助溶液挥发有影响，还对液面以上的气体对流有着重要影响。如果增大压强，从而增大籽晶背向传热，理论上可以提高晶体生长速度<sup>[165]</sup>。鉴于我们现有生长设备能承受的最大压强，我们分别采用 0.5 atm 与 1 atm 的 Ar 气氛条件，在其它条件不变的前提下进行晶体生长实验，其生长结果俯视图如图 3.28 所示。晶体生长的形貌没有明显变化，都呈现出一定的六方外形，生长界面平整度欠佳，且在晶体周边有少量的自发成核的 SiC。两块晶体的生长速度分别是 106.5  $\mu\text{m}/\text{h}$  和 109.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ，其生长速度也没有明显的提升。这说明改变气压并不能使晶体生长速度变快。同时我们发现气压升高后，生长失重从 6.3 g 提高到 9.3 g，其失重反而变大，且更多的挥发助溶液附着在炉壁上，使炉壁明显变黑。这可能是由于气体对流增大后，气体对流将挥发出的助溶液带出了坩埚，使得其附着在炉壁上，

增加了失重。鉴于以上实验结果，我们认为 0.5 atm 的生长气压更适合液相法生长 SiC 晶体。

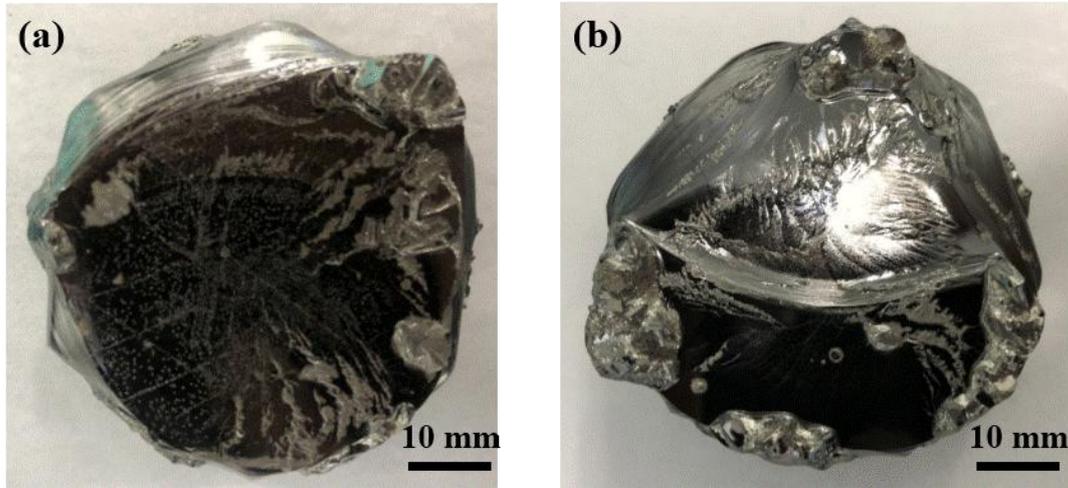


图 3.28 不同压强下晶体生长俯视图。(a) 0.5 atm 的 Ar 气氛下晶体生长俯视图。(b) 1 atm 的 Ar 气氛下晶体生长俯视图

**Figure 3.28 Top views of crystals grown at different pressures. (a) Top view of the crystal grown in an Ar atmosphere at 0.5 atm. (b) Top view of the crystal grown in an Ar atmosphere of 1 atm**

### 3.7 本章小结

在本章中我们对液相法生长 SiC 晶体的若干关键问题进行了系统的探索研究，总结了液相法生长 SiC 晶体的基本物理规律，对助溶液体系、温场分布、籽晶系统等对晶体生长的影响进行了系统的分析。主要包括：(1) 对于助溶液体系，最主要的问题是 C 的溶解和助溶液熔点。在 Cr 基助溶液中合理的增加 Al、Ce 的量可以有效地提高助溶液中的 C 含量，降低熔点。在保证晶体生长有足够的溶质供应后，晶体生长质量得到保证。(2) 对于晶体生长的温场，要同时从对温场的轴向分布与径向分布两个方面综合考虑。轴向温度梯度的提高有利于生长速度的提高但会引发自发成核；径向温场应在条件允许的范围内尽量减小。生长温度应与助溶液的熔点相协调，以保证助溶液具有足够的流动性。生长过程中适当的升温有利于接长，提高晶体质量。(3) 对于籽晶系统，我们的实验结果证明在籽晶粘接时不加石墨纸更有利于晶体生长。籽晶的提拉速度应与晶体生长速度应

当匹配。籽晶自转对晶体生长影响不大。(4) 维持生长过程中的 C 供应与消耗平衡是实现稳定生长的重要前提。高温线位置较高更有利于稳定生长。(5) 适当低的压强更有利于减小生长过程中助溶液挥发导致的失重。

## 第4章 Al 掺杂 $p$ 型 SiC 单晶的性质研究

### 4.1 引言

稀磁半导体(DMS)可以同时利用电子的电荷属性与自旋属性,兼具半导体材料和磁性材料的优点,可以在数据处理的同时进行信息的存储,其应用将会推动电子信息技术的发展。采用稀磁半导体材料制备的自旋电子器件理论上将具有速度快、体积小、能耗低等优点<sup>[110-112]</sup>。然而,早期发现的稀磁半导体材料的居里转变温度远低于室温,导致难以进行实际应用<sup>[113-115]</sup>。2001年 Matsumoto 等人<sup>[166]</sup>在掺杂浓度为 8 at.%Co 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜中发现了居里温度在 400 K 以上的铁磁转变。该发现极大的激发了科学家对稀磁半导体领域的研究热情。在随后的研究中,一系列 3d 金属被掺杂到不同的半导体薄膜或纳米材料中,成功制备了一系列具有高居里转变温度的稀磁半导体材料<sup>[167-172]</sup>。进一步的研究发现,稀磁半导体材料中磁性的产生与界面态、表面态和缺陷具有密切关系,甚至并不一定需要 3d 金属的参与就可以实现铁磁性转变<sup>[173-178]</sup>。由于宽禁带半导体具有广阔的应用前景,以宽禁带半导体为母体的稀磁半导体也受到了人们的广泛关注。Dietl 等人<sup>[179]</sup>通过 Zener 模型预测宽禁带半导体具有室温以上的居里转变温度。后续大量的实验研究也证明了通过 3d 金属掺杂宽禁带半导体可以成功实现铁磁性转变<sup>[126, 168, 171, 180, 181]</sup>。

SiC 作为宽禁带半导体,具有高导热性、高击穿场和高饱和电子迁移率等优异特性。若能通过原子掺杂在 SiC 晶体内实现铁磁性转变,将进一步扩大 SiC 的应用范围,使 SiC 成为一种具备巨大潜力的稀磁半导体材料。在过去几十年的研究中,Mn、Fe、Co、Cr、Ni 等过渡金属(TM)通过离子注入、薄膜制备工艺、固相合成等方法被成功的掺杂到 SiC 中,并实现了铁磁转变<sup>[126-131, 135]</sup>。宋波等人<sup>[132]</sup>还在非磁性金属 Al 掺杂的 SiC 中发现了铁磁性自旋玻璃共存的现象,并且还发现 Al 可以有效的稳定 SiC 的晶型为 4H-SiC。Al 掺杂 SiC 可以诱导 SiC 中的磁性使人们联想到是否可以通过 Al 和另一种过渡金属共掺杂 SiC,从而获得具有更高铁磁转变温度( $T_c$ )的 SiC 基稀磁半导体。随后(Al, Cr)和(Al, Fe)等双掺杂

SiC 的实验也证明了共掺杂同样会引起 SiC 的铁磁转变,但其转变温度与铁磁强度并没有由于 Al 的加入而明显提高<sup>[133, 134]</sup>。以上有关 Al 掺杂 SiC 的实验均是在粉晶中进行的,很难排除磁性不是来自于 SiC 合成过程中产生的其它杂相团簇,同时由于粉晶的局限性,一些例如磁晶各向异性、Hall 测试等表征方法难以进行,不能对样品进行更细致的分析。获得 Al 掺杂单晶 SiC 样品对进一步分析理解 Al 掺杂 SiC 中磁性的形成有着重要意义。目前 SiC 单晶的生长方法以物理气相传输法(PVT)为主。由于 PVT 法生长晶体时,温度高(2300℃以上)、气压低(500 Pa),Al 在该条件下饱和蒸气压大,很快挥发,难以在生长的晶体中实现高浓度的 Al 掺杂<sup>[38, 39, 41]</sup>。相比较液相法生长温度低、生长压强高,Al 作为助溶液成分可以大量且稳定的掺杂到 SiC 晶体中,是合成高 Al 掺杂的 SiC 单晶的理想手段<sup>[44]</sup>。

在本章工作中,我们采用液相法生长 SiC 单晶并结合第三章中的生长规律成功的获得了高质量的重掺 Al 的 SiC 单晶。对 Al 掺杂 SiC 单晶的掺杂浓度、电阻率、拉曼光谱、吸收光谱等一系列物理参数进行表征,测量了不同晶体取向下的磁化强度,并通过第一性原理计算解释了 Al 掺杂 SiC 单晶中的磁性起源,为进一步的理解半导体中磁性的产生提供了有力的数据支撑,将有助于我们进一步的探索更高转变温度,更强磁性的稀磁半导体。

## 4.2 实验方法

我们采用助溶液摩尔比例分别为 Si : Cr : Al : Ce = 43 : 50 : 2 : 5、Si : Cr : Al : Ce = 40 : 50 : 5 : 5 和 Si : Cr : Al : Ce = 36 : 50 : 9 : 5 的助溶液,按照第二章所示方法,在 Ar 气氛条件下进行 SiC 单晶的液相生长。对所得样品进行编号,助溶液中 Al 浓度为 2 at.%、5 at.%、9 at.%所生长的晶体标号依次为 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>。采用不同助溶液成分生长的 SiC 单晶如图 4.1 所示。从生长晶体的图片中可以看出我们生长的 2 英寸 SiC 单晶成规则的六面体外形,其中六方侧面为(1 0 -1 0)晶面。晶体表面光滑,这说明生长晶体质量较佳。晶体表面的白色附着物为晶体拉脱液面时黏着在晶面上的助溶液。我们采用金刚石线切割技术对液相法生长得到的 2 英寸 SiC 单晶进行切割,以便于后续测量工作。在对样品进行 Hall 测试时,我们通过磁控溅射的方法在样品表面制备电极。电极结构为 Ta/Pt/Ta 三层膜结构,

三层薄膜厚度分别为 10 nm、50 nm、10 nm，制备的电极需要在真空 900°C 退火 10 min 后才会从肖脱基接触转变为欧姆接触<sup>[182]</sup>。

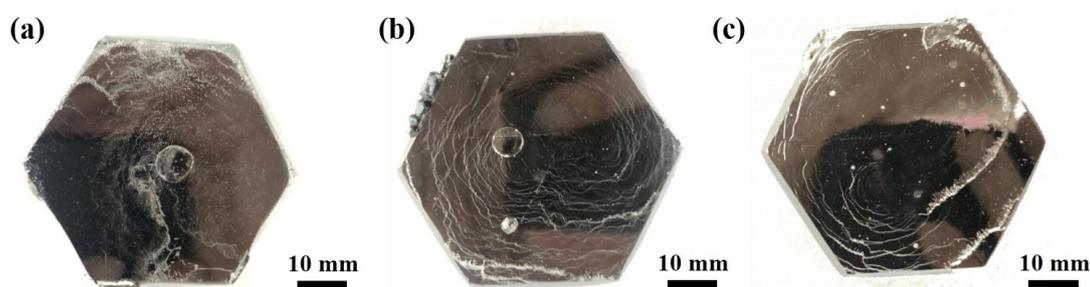


图 4.1 液相法生长晶体的俯视图。(a) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 43 : 50 : 2 : 5 时生长的晶体俯视图。(b) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 40 : 50 : 5 : 5 时生长的晶体俯视图。(c) 助溶液成分摩尔比例为 Si : Cr : Al : Ce = 36 : 50 : 9 : 5 时生长的晶体俯视图

**Figure 4.1 Top views of crystals grown by solution growth method. (a) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al : Ce = 43 : 50 : 2 : 5. (b) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al : Ce = 40 : 50 : 5 : 5. (c) Top view of the crystal when the molar ratio of the auxiliary solution is Si : Cr : Al : Ce = 36 : 50 : 9 : 5**

### 4.3 实验结果与分析

在本节中我们将对不同 Al 比例助溶液生长的 SiC 单晶的性质进行综合表征。由于单晶重掺杂 Al 的 SiC 单晶的成功制备，使得我们可以对样品的光学、Hall、磁晶各向异性等性质进行测量，得到更全面准确的实验数据。我们还结合第一性原理计算建立了 SiC 单晶内部原子模型，解释了 SiC 中铁磁性的产生。

#### 4.3.1 拉曼光谱

如图 4.2 所示为三种不同组分助溶液生长的 SiC 单晶的 Raman 光谱。其中在 838 cm<sup>-1</sup> 附近出现的峰为 4H-SiC 的 A1 峰。在其他 SiC 的晶型中，838 cm<sup>-1</sup> 附近并没有 Raman 峰的出现，所以此特征 Raman 峰的出现代表着我们生长的晶体为 4H 晶型。这与宋波等人<sup>[132]</sup>报道的 Al 可以稳定 SiC 晶型为 4H 晶型的实验结果

相一致。我们还发现随着助溶液中 Al 含量的增加, SiC 单晶的 Raman 峰的相对强度变弱。这说明晶体质量随着晶体内部 Al 掺杂浓度的提高正在逐步下降。同时我们还认为质量的好坏可能与 SiC 单晶内部铁磁性的产生有密切关系, 更进一步的研究将结合第一性原理计算进行具体讨论。

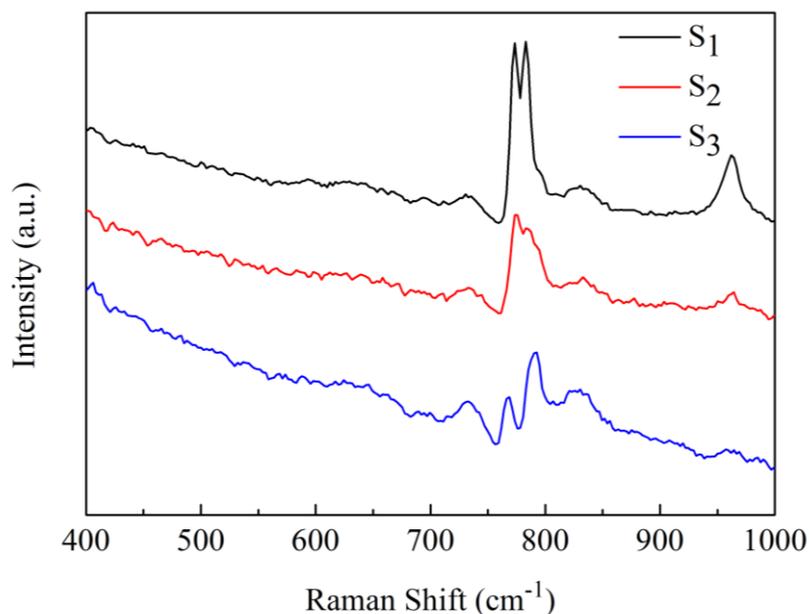


图 4.2 Al 掺杂 SiC 样品的 Raman 光谱

Figure 4.2 Raman spectra of Al-doped SiC for sample S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> and S<sub>3</sub> respectively

#### 4.3.3 二次离子质谱与霍尔

为了更加准确的确定晶体内部的掺杂浓度, 我们对所得晶体进行了 SIMS 表征。同时为了确定晶体的载流子浓度, 我们用 Van der Pauw 方法对晶体进行了 Hall 测量, 其结果如表 4.1 所示。在 SIMS 测试中, Cr 与 Ce 的含量均低于 SIMS 表征的下限( $1.00 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ), 说明 Cr 与 Ce 由于原子直径过大, 在 SiC 单晶中不易掺杂。该结果说明采用 Cr 与 Ce 作为 SiC 单晶液相生长的助溶液可以有效地抑制杂质原子掺杂到晶体中, 是一种理想的助溶液组成成分。由表 4.1 数据可以看出, 晶体内部的 Al 掺杂浓度随着助溶液中 Al 比例的提高不断增加, 最高掺杂浓度可达  $2.03 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。随着晶体内 Al 掺杂浓度的不断提升, 自由载流子的数目也在不断提升, 晶体的电阻率在逐步的下降, 电子迁移率也在不断地下降。迁移率的下降说明晶体内部的 Al 原子与缺陷的增加对空穴迁移起到十分巨大的阻碍作用。同时我们还发现在样品 S<sub>2</sub> 和样品 S<sub>3</sub> 中自由载流子的浓度高于 Al 掺杂

浓度。在样品 S<sub>3</sub> 中自由载流子浓度已经接近  $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ，更是远超晶体中 Al 掺杂浓度。以上实验数据说明晶体中存在其它因素为晶体提供了自由载流子。我们认为很可能是 Al 的掺杂引发了晶体内部的 Si 空位或 C 空位的存在为晶体内部提供了大量的自由载流子。而且已有文献报道从实验与理论上验证了 Si 空位和 C 空位都可以为 SiC 单晶提供空穴载流子<sup>[183-186]</sup>。根据 Raman 数据显示，样品 S<sub>3</sub> 的 Raman 峰相对峰强较弱，也暗示着质量相对较差的 S<sub>3</sub> 晶体内部可能存在大量的 Si 空位或 C 空位。

表 4.1 Al 掺杂 SiC 样品的掺杂浓度与 Hall 测试结果

Table 4.1 Doping concentrations and Hall results of Al-doped SiC samples

样品编号	Al 掺杂浓度 ( $/\text{cm}^3$ )	自由载流子浓度 ( $/\text{cm}^3$ )	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	载流子迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )
S <sub>1</sub>	$9.62 \times 10^{19}$	$5.115 \times 10^{19}$	0.22380	0.625
S <sub>2</sub>	$1.78 \times 10^{20}$	$4.791 \times 10^{20}$	0.04745	0.366
S <sub>3</sub>	$2.03 \times 10^{20}$	$9.832 \times 10^{20}$	0.02283	0.278

#### 4.3.4 紫外-可见吸收光谱

采用紫外分光光度计对所得样品进行吸收光谱的测量，所得三块样品的从 220 nm 至 1200 nm 的吸收光谱如图 4.3 所示。样品 S<sub>1</sub> 的吸收光谱在 250 nm 附近存在吸收值的快速上升，这可能是由于电子从价带或低于价带的更低能带跃迁到导带或高于导带的能带而引起的。在 700 nm 附近的吸收值的快速提升则可能是由从低于价带的更低能带跃迁到杂质能级的电子跃迁产生的。随着助溶液中 Al 含量的不断增加，这两个吸收跃迁逐渐变弱。样品 S<sub>2</sub> 位于 250 nm 处的吸收上翘首先消失。不过在 700 nm 处依旧可以观察到小幅度的上翘。而对于样品 S<sub>3</sub> 的吸收光谱只是一条在短波长处吸收值略低的平滑曲线，整个吸收光谱中表现出金属特征。以上现象可能是由于晶体内部 Al 浓度的增加，杂质能级不断展宽使得 SiC 的禁带被填充，导致了吸收光谱的改变。同时以上实验结果也表明随着 Al 掺杂浓度的不断提高，SiC 的能带结构正从半导体向金属转变。在吸收光谱中并没有发现 390 nm 附近的禁带吸收边，说明重掺杂 Al 的 SiC 内部的能带结构已经发生了巨大改变。

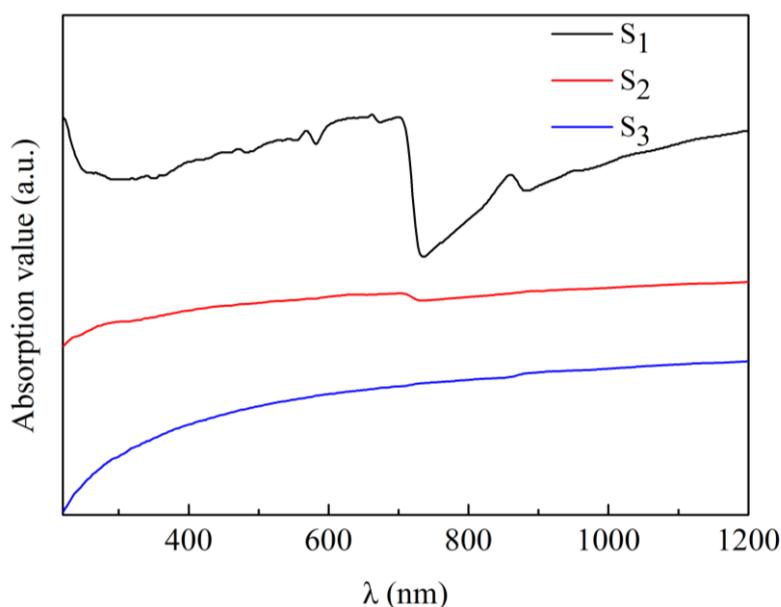


图 4.3 Al 掺杂 SiC 样品的吸收光谱

Figure 4.3 The absorption spectra of Al-doped SiC

#### 4.3.2 晶体生长质量

为了进一步分析液相法生长的 SiC 晶体的晶体质量,了解液相法生长晶体技术中的不足之处,我们对生长的 SiC 晶体中位错密度以及晶体的摇摆曲线等相关晶体质量的参数进行了分析。将样品 S<sub>3</sub> 采用线切割技术延 *c* 面切成薄片,并通过机械抛光和化学机械抛光等技术依次对样品表面进行处理。由于我们生长的晶体晶型为 4H-SiC,我们对样品(0 0 0 4)衍射峰进行摇摆曲线测试,其测试结果如图 4.4 所示,晶体的半高宽为 72 arcsec。这说明生长的晶体质量还是不错的,但是相对于单晶的摇摆曲线,其半高宽依然略高,我们认为这可能是由于晶体内部 Al 原子掺杂浓度过高,破坏了晶体结晶质量所导致的。在测量位错密度的时候,将抛光好的晶片放置于 500°C 熔融的 KOH 中腐蚀 15 min 后取出。先用盐酸将附着在晶体表面的 KOH 清洗干净,再依次采用丙酮、酒精、去离子水等对晶片进行超声清洗,去除表面附着物。清洗后的晶片表面光学显微形貌如图 4.5 所示。其中较大的用红色六方圈出的为螺位错,较小的用绿色圆圈圈出的为刃位错。在晶体表面随机任取样 10 个点并取平均值,我们发现螺位错与刃位错的位错密度分别为 720/cm<sup>2</sup> 和 1640/cm<sup>2</sup>,未发现基平面位错与微管。该位错密度远低于籽晶

中的位错密度  $10^4/\text{cm}^2$  量级。这说明在通过液相法生长 SiC 单晶的过程中，晶体内部发生了大量的位错转变，位错线方向从平行于  $c$  轴转变为垂直于  $c$  轴，从而排出晶体外，实现了位错密度的降低，与已报道的实验结果一致<sup>[56-61]</sup>。以上实验结果说明通过液相法这种位错转变机制可以获得高质量、低位错密度的 SiC 单晶，进一步发展液相法生长 SiC 单晶技术将对提高 SiC 基电子电力器件性能有巨大帮助。

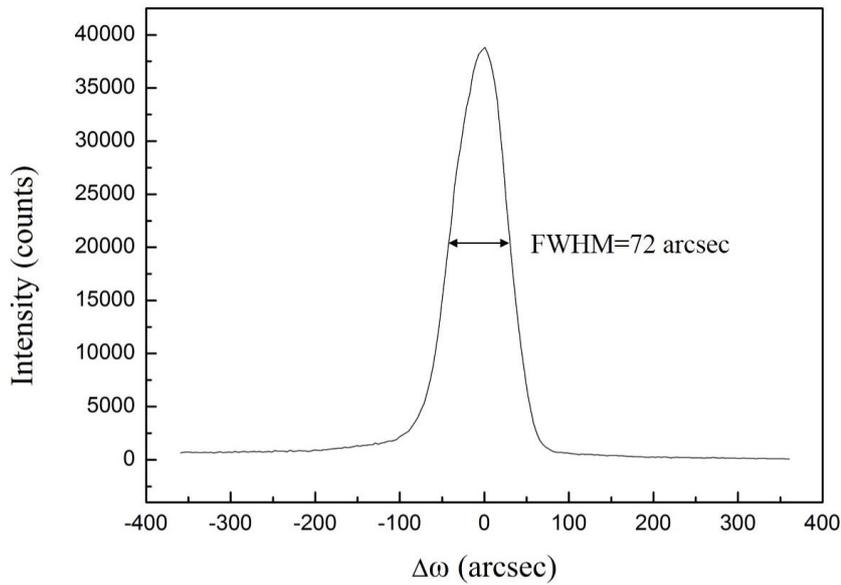


图 4.4 样品  $S_3(0\ 0\ 0\ 4)$  峰的 X 射线衍射摇摆曲线

Figure 4.4 X-ray diffraction rocking curve of sample  $S_3$ 's  $(0\ 0\ 0\ 4)$  peak

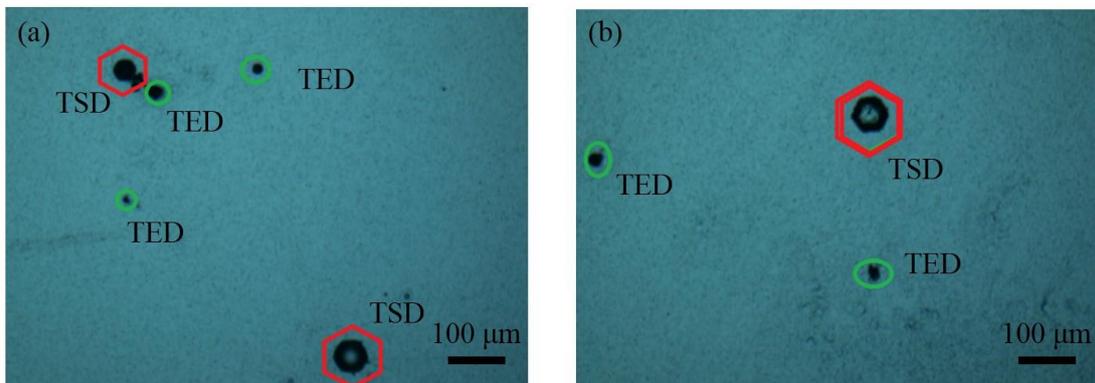


图 4.5 样品  $S_3$  的 KOH 腐蚀后晶体表面光学显微形貌

Figure 4.5 Crystal surface of sample  $S_3$  after KOH corrosion

### 4.3.5 磁性研究

将采用液相法生长的 SiC 单晶沿着垂直于  $c$  轴和平行于  $c$  轴的方向切割成 2 mm 左右的单晶小块以方便进一步分析样品的磁性特征。图 4.6(a)为样品  $S_3$  在 1 kOe 磁场条件下的场冷(FC)和零场冷(ZFC)磁化强度随温度的变化曲线(M-T 曲线)。从实验结果中可以看出, 样品在不同晶向上的场冷曲线与零场冷曲线很好地重合在一起, 这说明晶体中不存在自旋玻璃或超顺磁现象。两个方向的 M-T 曲线都在 35 K 处出现了快速的上升, 表示着 SiC 的铁磁转变温度在 35 K 附近。我们采用 Arrott 图的方法进一步确定样品的居里温度。由金兹堡-朗道方程对于磁性的平均场理论分析, 在自由能极小的情况下有

$$M^2 = \frac{1}{4b} \frac{H}{M} - \frac{a}{2b} \epsilon \quad \dots (4.1)$$

其中

$$\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c} \quad \dots (4.2)$$

$a$ 、 $b$  是与材料性质相关的常数。这样在不同的温度下, 测量样品 M-H 曲线并根据实验数据进行绘制  $M^2$  相关于  $M/H$  的曲线, 中间一条通过原点的直线对应的温度即为居里温度<sup>[187]</sup>。高于该温度的曲线和低于该温度的曲线分别位于该直线的两侧。这种关于  $M^2$  和  $M/H$  的曲线称之为 Arrott 图, 采用 Arrott 图可以更准确的确定样品的居里温度。如图 4.6(d)所示为  $S_3$  的 Arrott 图。根据图 4.6(d)可确定该样品的居里温度在 30-35 K 之间。图 4.6(b)和图 4.6(c)为不同方向上的 M-H 曲线随温度的变化, 可以看出晶体的磁性随着温度的升高逐渐减弱, 符合物理学一般规律。

图 4.7 和图 4.8 分别为样品  $S_2$  和样品  $S_1$  的磁性测量结果。我们看到对于这两个样品在 35 K 处也存在磁化强度的快速上升, 但是随着 Al 含量的逐渐减小, 这种上升变得相对缓和。从 Arrott 图上同样可以确定样品的铁磁转变温度在 30-35 K 之间。这里我们要指出由于样品  $S_1$  的磁化强度相对较弱, 且由样品本征的抗磁性, 这导致了图 4.8(d)所示的 Arrott 图在高场与低场部分出现了严重的变形, 这里我们只取中间部分, 不过依然可以确定居里温度在 30-35 K 之间。在这两个样品中同样也没有发现自旋玻璃的现象, 但是随着 Al 掺杂浓度的降低, 晶体的磁晶各向异性明显减弱。样品  $S_1$  基本上观察不到磁各向异性。

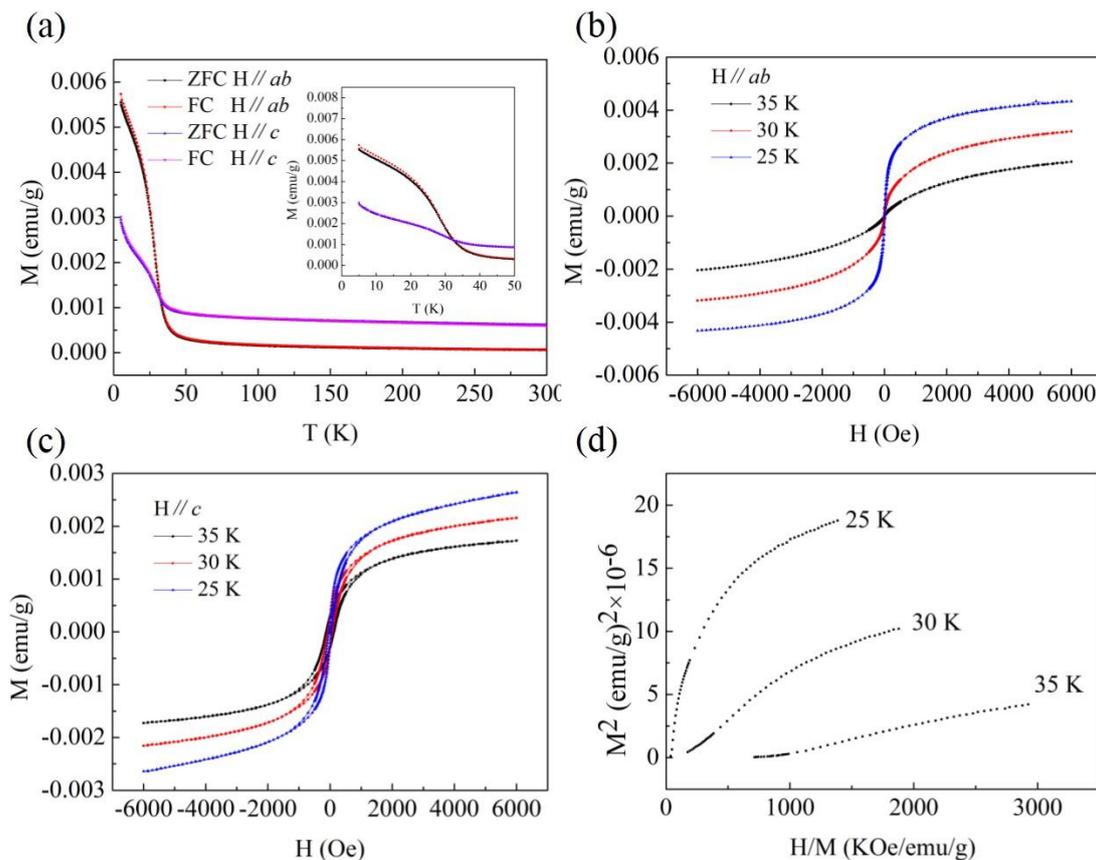


图 4.6 样品 S<sub>3</sub> 的磁性。(a) 5-300 K 时, 在不同晶向上的 FC 和 ZFC 曲线。(b) 当 H// $(0\ 0\ 0\ 1)$  面时, 不同温度下 S<sub>3</sub> 的 M-H 曲线。(c) 当 H $\perp(0\ 0\ 0\ 1)$  面时, 不同温度下 S<sub>3</sub> 的 M-H 曲线。(d) S<sub>3</sub> 的 Arrott 图。其中横坐标为 H/M, 纵坐标为 M<sup>2</sup>

**Figure 4.6** Magnetic properties of sample S<sub>3</sub>. (a) FC and ZFC curves at different directions from 5-300 K. (b) M-H curves of S<sub>3</sub> when H// $(0\ 0\ 0\ 1)$  at different temperatures. (c) M-H curves of S<sub>3</sub> when H $\perp(0\ 0\ 0\ 1)$  at different temperatures. (d) Arrott plots for S<sub>3</sub>. The x ordinate is H/M and the y ordinate is M<sup>2</sup>

如图 4.9(a)所示为在 5 K 温度下,  $0\pm 6000$  Oe 的磁场范围内, 测得的三个不同 Al 掺杂浓度的 SiC 单晶样品在不同方向上的磁化强度与磁场强度之间的关系曲线(M-H 曲线)。图 4.9(b)-(d)分别显示了三个样品在低磁场范围内的磁滞回线, 即图 4.9(a)所示的磁滞回线的放大图。从 M-H 曲线的测量结果可以看出三种不同 Al 掺杂浓度的 SiC 单晶在 5 K 条件下均有磁滞的存在, 表现出铁磁特性, 且铁磁性随着晶体中 Al 含量的增大而不断变强。表 4.2 列出了 5 K 时三个样品不同晶向的矫顽力与剩磁。我们发现, 当助溶液中 Al 逐步从 2 at.% 增加到 9 at.% 时,

所生长的晶体在平行于  $c$  轴方向的矫顽力逐渐增强, 从 12 Oe 增强到 47 Oe; 而垂直于  $c$  轴方向的矫顽力却在下降, 从 23 Oe 降低到 7 Oe。剩磁在这两个方向上都是随着 Al 含量的增加而增加的。这说明样品中磁性的变化与晶体取向密切相关。对于样品  $S_2$  和  $S_3$ , 我们发现当磁场平行于  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面时, 其磁化强度随着外界施加场的增加明显快于磁性垂直于  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面的情况, 这说明他们的易磁化轴位于  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面内。而样品  $S_1$  的磁各向异性相对较弱, 在垂于  $(0\ 0\ 0\ 1)$  平面和平行于  $(0\ 0\ 0\ 1)$  平面方向上的磁化强度区别不明显。

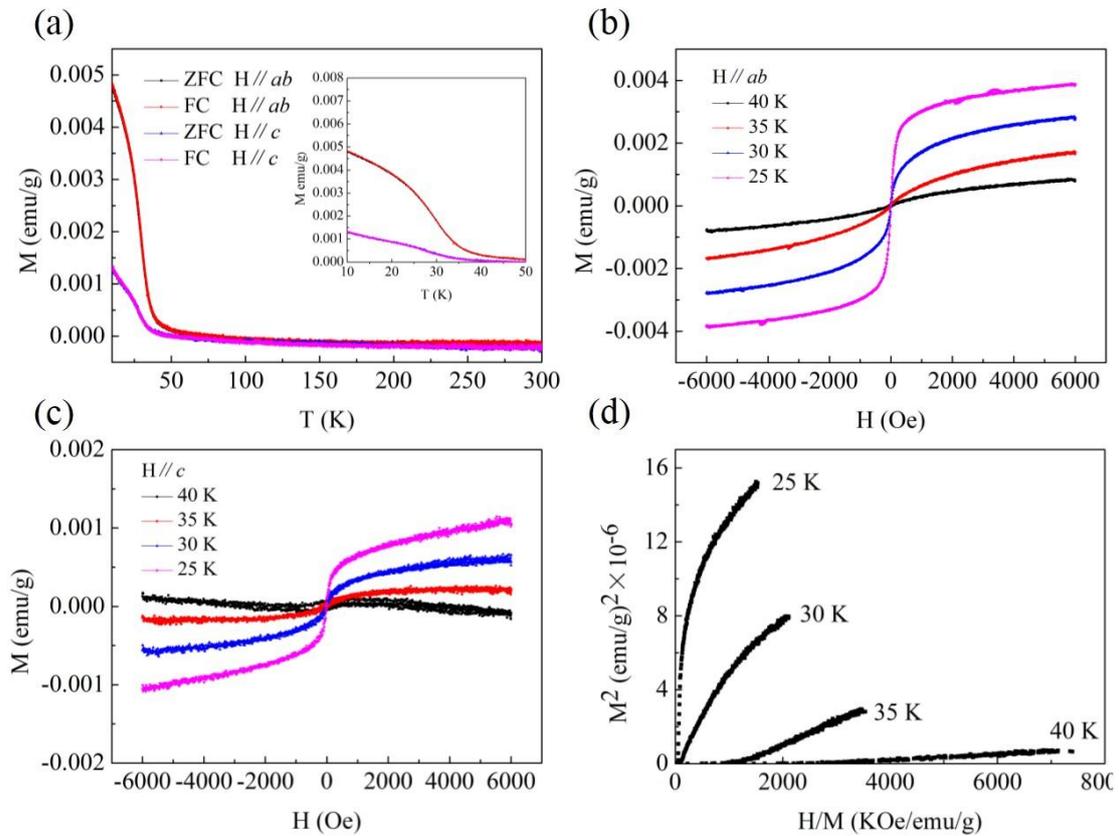


图 4.7 样品  $S_2$  的磁性。(a) 5-300 K 时, 在不同晶向上的 FC 和 ZFC 曲线。(b) 当  $H// (0\ 0\ 0\ 1)$  面时, 不同温度下  $S_2$  的 M-H 曲线。(c) 当  $H \perp (0\ 0\ 0\ 1)$  面时, 不同温度下  $S_2$  的 M-H 曲线。(d)  $S_2$  的 Arrott 图。其中横坐标为  $H/M$ , 纵坐标为  $M^2$

Figure 4.7 Magnetic properties of sample  $S_2$ . (a) FC and ZFC curves at different directions from 10-300 K. (b) M-H curves of  $S_2$  for  $H// (0\ 0\ 0\ 1)$  plane at different temperatures. (c) M-H curves of  $S_2$  for  $H \perp (0\ 0\ 0\ 1)$  plane at different temperatures. (d) Arrott plots for  $S_2$ . The  $x$  ordinate is  $H/M$  and the  $y$  ordinate is  $M^2$

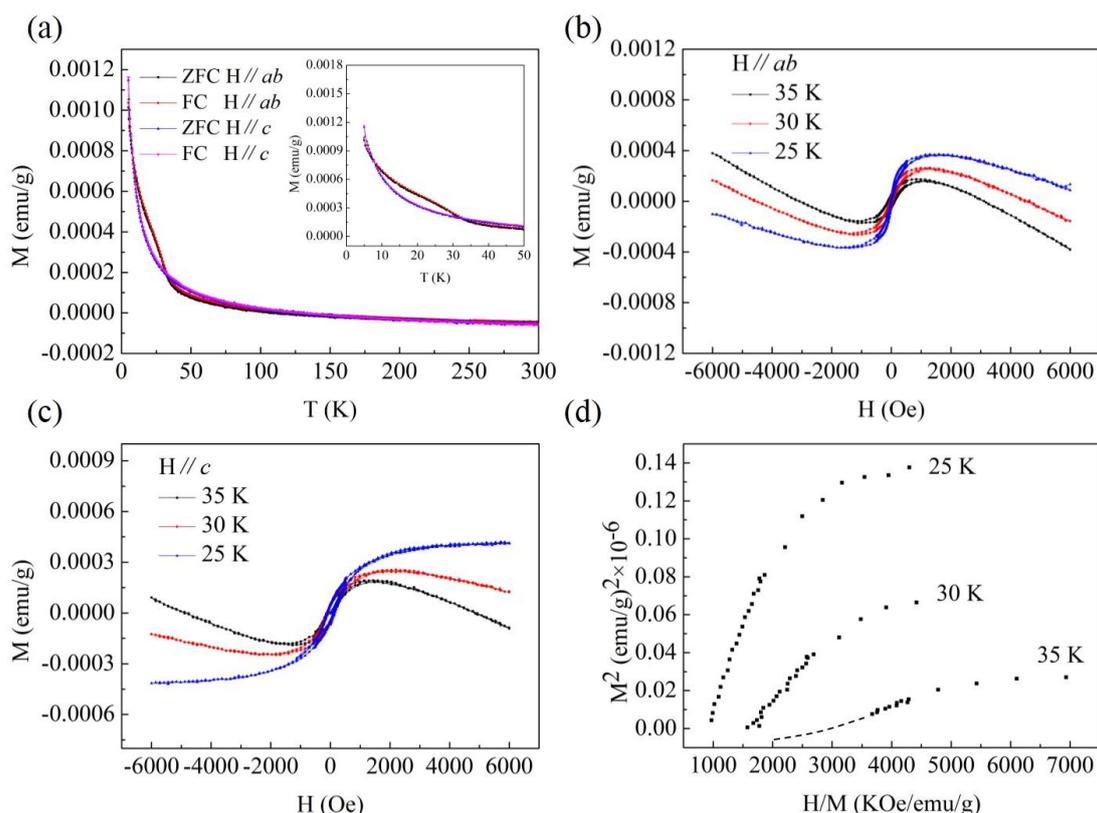


图 4.8 样品  $S_1$  的磁性。(a) 5-300 K 时, 在不同晶向上的 FC 和 ZFC 曲线。(b) 当  $H // (0001)$  面时, 不同温度下  $S_1$  的 M-H 曲线。(c) 当  $H \perp (0001)$  面时, 不同温度下  $S_1$  的 M-H 曲线。(d)  $S_1$  的 Arrott 图。其中横坐标为  $H/M$ , 纵坐标为  $M^2$

Figure 4.8 Magnetic properties of sample  $S_1$ . (a) FC and ZFC curves at different directions from 5-300 K. (b) M-H curves of  $S_1$  for  $H // (0001)$  plane at different temperatures. (c) M-H curves of  $S_1$  for  $H \perp (0001)$  plane at different temperatures. (d) Arrott plots for  $S_1$ . The  $x$  ordinate is  $H/M$  and the  $y$  ordinate is  $M^2$

由于我们采用液相法生长的样品为 SiC 单晶, 所测磁信号中不含有其它物质杂相的干扰, 所以可以确定以上磁性数据只来自于 Al 掺杂 SiC 单晶本身, 其中铁磁性的出现说明 Al 掺杂可以实现 SiC 基稀磁半导体的制备。由于单晶样品中界面态与表面态十分少, 我们的数据更接近 Al 掺杂 SiC 的本征磁性。同时明显的磁晶各向异性的存在也说明磁性与 SiC 的晶向有密切联系, 是 SiC 的本征性质, 排除了杂质的可能。磁性测量的数据结果显示, 随着晶体中 Al 掺杂含量的逐渐增大, SiC 单晶中的铁磁性强度也逐渐的增强, 同时还表现出明显的磁晶各向异性, 且易磁化轴在  $(0001)$  平面内。但 Al 含量的变化并没有对样品的  $T_c$  有明显

影响，依然在 30-35 K 之间。结合已有文献，我们认为无论是 Al 掺杂的 SiC<sup>[132]</sup> 还是 (Al, Cr) 双掺杂的 SiC，其 M-T 曲线都会在 35 K 附近会迅速上升，具有相似的上升趋势。由于未掺杂的本征 SiC 具有抗磁性性质而且掺杂 SiC 中的铁磁性也相对较弱，在这两个条件共同制约作用下，使确定 Al 掺杂 SiC 中居里温度变得十分困难，同时不同文献中报道确定  $T_c$  的方法也各不相同，这使得不同实验测量的  $T_c$  有所差异，但是在本实验中，我们通过结合 M-T 曲线和 Arrott 图的数据认为，准确的  $T_c$  应当位于 30-35 K，且与 Al 含量无明显关系。

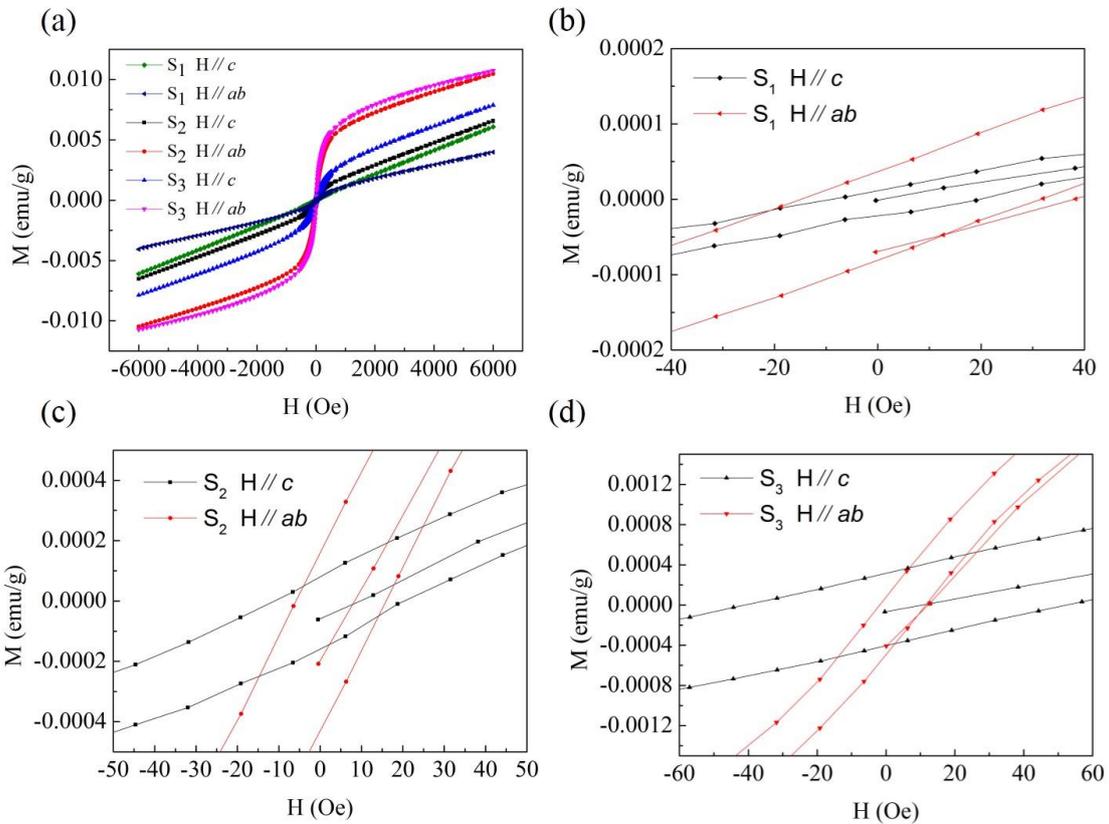


图 4.9 (a) 在  $0 \pm 6000$  Oe 的磁场范围内，样品 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub> 和 S<sub>3</sub> 在不同方向的 5 K 的磁滞回线。  
(b) S<sub>1</sub> 在  $0 \pm 40$  Oe 的低磁场范围内 5 K 的磁滞回线。(c) S<sub>2</sub> 在  $0 \pm 50$  Oe 的低磁场范围内 5 K 的磁滞回线。(d) S<sub>3</sub> 在  $0 \pm 60$  Oe 的低磁场范围内在 5 K 的磁滞回线

**Figure 4.9 (a) Magnetization loops of sample S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> and S<sub>3</sub> along different directions in the field range of  $0 \pm 6000$  Oe at 5 K. (b) Magnetization loops of S<sub>1</sub> at 5 K in the low field range of  $\pm 40$  Oe. (c) Magnetization loops of S<sub>2</sub> at 5 K in the low field range of  $\pm 50$  Oe. (d) Magnetization loops of S<sub>3</sub> at 5 K in the low field range of  $\pm 60$  Oe**

表 4.2 Al 掺杂 SiC 样品的剩磁与矫顽力

**Table 4.2 The coercive force and remanence of Al-doped SiC single crystals**

样品编号	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	
H//c	H <sub>c</sub> (Oe)	14	16	47
	M <sub>r</sub> (10 <sup>-4</sup> emu/g)	0.2	1.3	3.6
H//ab	H <sub>c</sub> (Oe)	24	12	7
	M <sub>r</sub> (10 <sup>-4</sup> emu/g)	0.6	2.9	2.9

#### 4.3.6 第一性原理计算

为了更好地理解 SiC 单晶中磁性的起源,采用第一性原理计算的方法对样品磁性进行理论计算。我们建立了一个  $3 \times 3 \times 1$  的包含着 72 个原子的 4H-SiC 的超胞模型,如图 4.10 所示。我们假设中间 1 位置处的 Si 原子被 Al 原子所取代。根据已知文献报道<sup>[137]</sup>,空位在 SiC 中磁性的产生十分重要,单纯的 Al 原子并不能诱导铁磁性,所以进一步的假设该 Al 原子周围存在 Si 空位或者 C 空位。我们设计了如表 4.3 所示的 5 种空位的组合。可以看到 Al 原子与近邻 C 空位的两种组合(模型#1 和模型#2)的计算结果并没有出现自旋极化,这说明 Al 原子和 C 空位的组合不能诱发 SiC 的铁磁性转变。

我们尝试 Al 原子与近邻 Si 空位的组合,设计了 3 种不同 Si 空位数量的模型(模型#3,模型#4,模型#5)。对于 Al 原子的近邻 Si 空位数量只有 1 个的情况(模型#3),我们也没有发现铁磁性的产生。当增加 Al 原子周围 Si 空位数量到 2 个的时候(模型#4),晶体中开始出现铁磁性,其有效磁矩为  $0.45 \mu_B$ 。继续增加 Si 空位数量到达 3 个(模型#5)后,计算结果表明同样可以在晶体中产生铁磁性,且其有效磁矩为  $3.00 \mu_B$ ,较模型#4 有明显增加。模型#3、模型#4、模型#5 的分波态密度与总态密度的分布如图 4.11 所示。从其态密度结果可以看出,Al 原子和 Si 空位产生的有效磁矩主要来自于 SiC 中的 C 原子。进一步的详细分析有效磁矩最大的情况(模型#5)。其自旋密度分布的空间示意图如图 4.12(a)所示,可见铁磁性主要来源于 Si 空位附近的 C 原子。图 4.12(b)所示为 C 原子的分波态密度图,可以看出铁磁性主要由 C 原子的  $2p$  电子贡献。图 4.12(c)所示为该模型的能带分布图,其费米能级位于价带顶,杂质能级的展宽使其带隙只有 0.22 eV。这种类

似于金属的能带结构可以很好的解释了为什么吸收光谱中, S<sub>3</sub> 样品的测试结果只是一条平滑的曲线。

结合能带结构, 分析 Al 掺杂 SiC 居里温度较低的原因, 我们认为这可能一方面是由于 C 原子产生的杂质能级使得原本较宽的带隙变窄, 失去了作为宽禁带半导体具有较高居里转变温度的优势; 另一方面我们看到费米能级位于导带顶, 没有穿过劈裂的轨道, 在磁性的产生过程中少了巡游电子的帮助, 使居里温度较低。

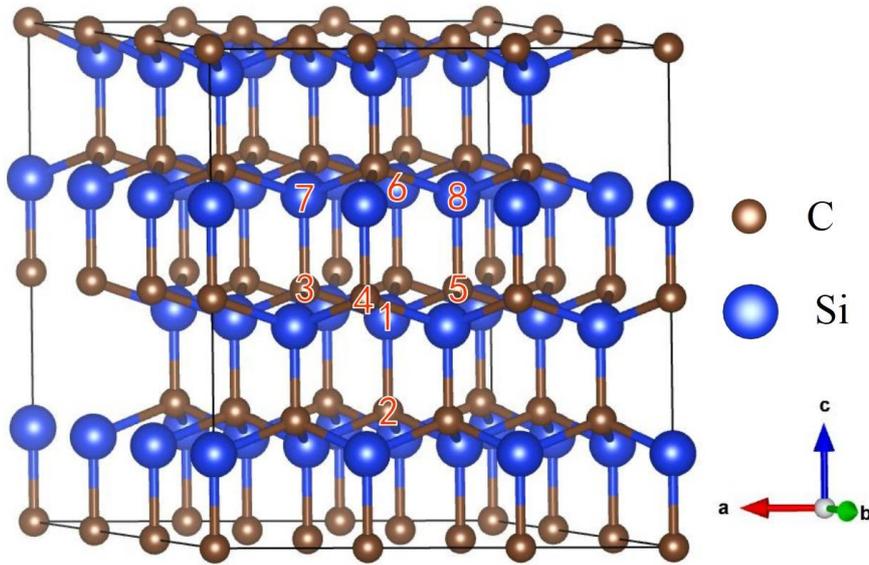


图 4.10 第一性原理计算使用的超胞模型

Figure 4.10 The supercell model of Al-doped 4H-SiC used for the first principles calculations

表 4.3 不同模型的 Al 原子、Si 空位、C 空位位置以及有效磁矩

Table 4.3 Al atoms, Si vacancies, C vacancies position and effective magnetic moment for different models

编号	Al 原子位置	Si 空位位置	C 空位位置	有效磁矩 ( $\mu_B$ )
模型#1	1		2	0.00
模型#2	1		3、4、5	0.00
模型#3	1	6		0.00
模型#4	1	6、7		0.45
模型#5	1	6、7、8		3.00

我们还利用第一性原理计算,对不同模型的磁晶各向异性进行研究,其结果如图 4.13 所示。模型#4 的磁晶各向异性如图 4.13(a)所示,可以看出其在各个方向上的能量变化并不大,没有明显的磁晶各向异性。模型#5 的磁晶各向异性如图 4.13(b)所示,说明当 Al 原子周围 Si 空位数量增加到 3 个后,晶体内部已经产生明显的磁晶各向异性,其易磁化方向在(0 0 0 1)平面内,且在(0 0 0 1)平面内的磁性表现出各向异性,与实验观察到的现象一致。

从以上第一性原理计算结果可以看出, SiC 中磁性的产生不仅与 Al 的掺杂有关,还与 Si 空位的数量有着密切联系。我们的计算结果表明 Al 原子周围的 C 空位并不能诱发 SiC 中铁磁性相变。Al 与周围不少于 2 个 Si 空位配合才能产生铁磁性。晶体中的铁磁性会随着 Si 空位数量的增加逐渐变强,并开始表现出磁晶各向异性。只有 3 个 Si 空位与 1 个 Al 原子的共同组合才能产生易磁轴在(0 0 0 1)平面内的铁磁性。这也意味着晶体内部的空位数量远远大于 Al 原子数量,这些空位为晶体提供了大量的自由载流子,也就很好地解释了晶体内部自由载流子数目大于 Al 掺杂浓度的实验现象。

对比宋波等人<sup>[132]</sup>的 Al 掺杂 SiC 多晶磁性的研究,我们发现,我们试验样品的磁性相对较小,基本与(Al, Cr)双掺杂的 SiC 的磁性强度相当<sup>[134]</sup>。一方面这可能是由于依然有少量助溶液中的 Cr 掺杂到晶体中,虽然 Cr 的掺杂浓度很低但依旧导致了磁性的大幅度衰减。更有可能的原因是由于单晶样品相比于粉晶样品表面态大量减少,同时也导致了缺陷数目的减少。已经由第一性原理计算表明,缺陷对于磁性的产生十分重要,只有当样品中 Si 空位的数量是 Al 原子数量的 3 倍的时候才能形成较强的铁磁性和磁晶各向异性。单晶 SiC 样品相对粉晶 SiC 空位数量大量减少,才使得其磁性强度相比宋波等人制备的 Al 掺杂 SiC 的磁性有明显减弱。(Al, Cr)双掺杂的 SiC 的实验也证明随着 Cr 的逐步增加,(Al, Cr)双掺杂 SiC 的 Raman 光谱的半峰宽在不断的缩小, SiC 的磁性在逐渐的变弱<sup>[134]</sup>。Raman 光谱的半峰宽变小可能正是代表着 SiC 中位错与空位的减少,由此导致了磁性的减弱。没有了表面态等缺陷的影响,我们测量的单晶数据更加接近 Al 掺杂 SiC 的本征性质。

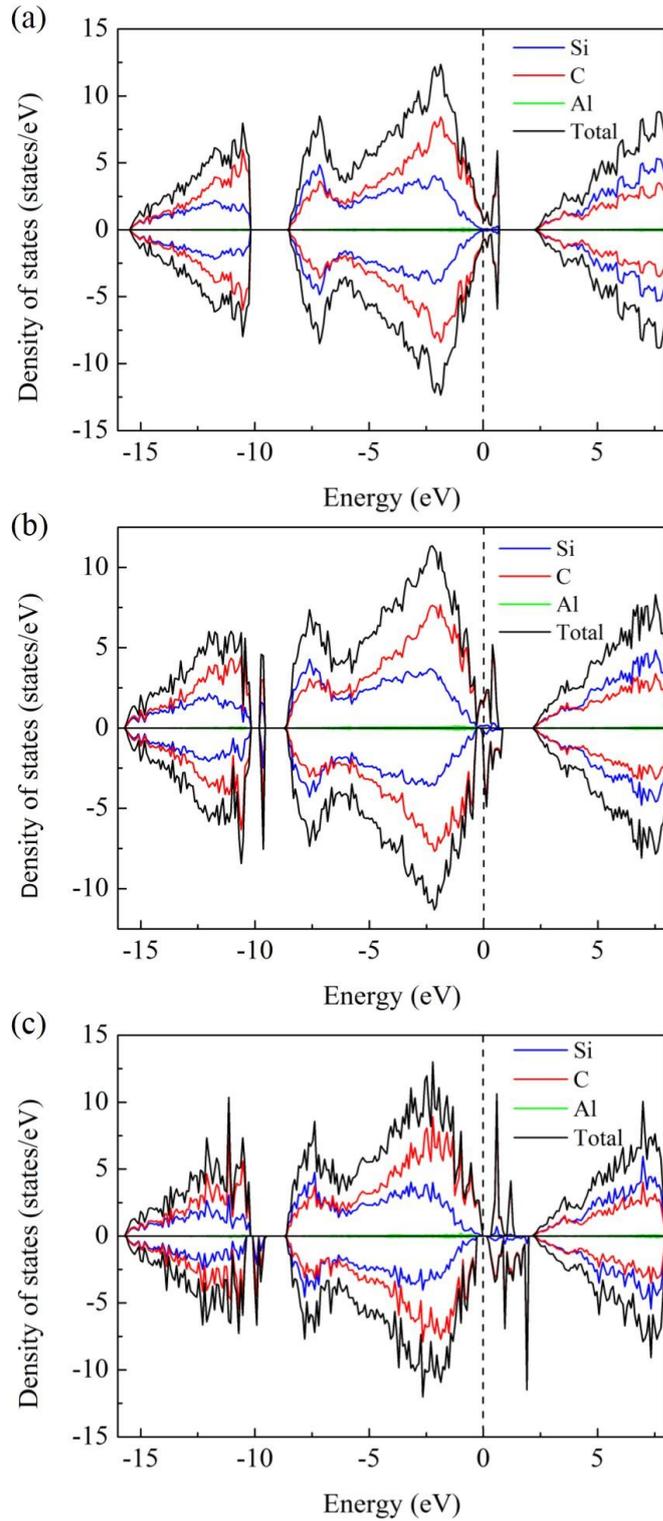


图 4.11 (a) 模型#3 的分波态密度与总态密度的分布图。(b) 模型#4 的分波态密度与总态密度的分布图。(c) 模型#5 的分波态密度与总态密度的分布图

Figure 4.11 (a) Calculated total/partial DOS of model #3. (b) Calculated total/partial DOS of model #4. (c) Calculated total/partial DOS of model #5

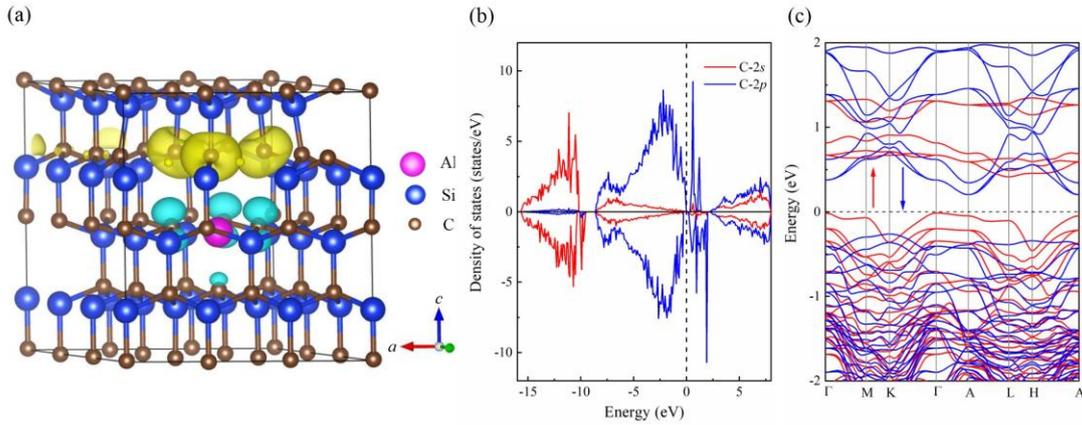


图 4.12 (a) 模型#5 的自旋密度分布图。其中黄色和蓝色等值面分别代表自旋向上和自旋向下。(b) 模型#5 的 C 原子分波态密度图。(c) 模型#5 的能带结构示意图

Figure 4.12 (a) Spin density distribution of model #5. The yellow isosurface means spin up electrons and the blue means spin down electrons. (b) The PDOS of model #5. (c) The band structure of model #5

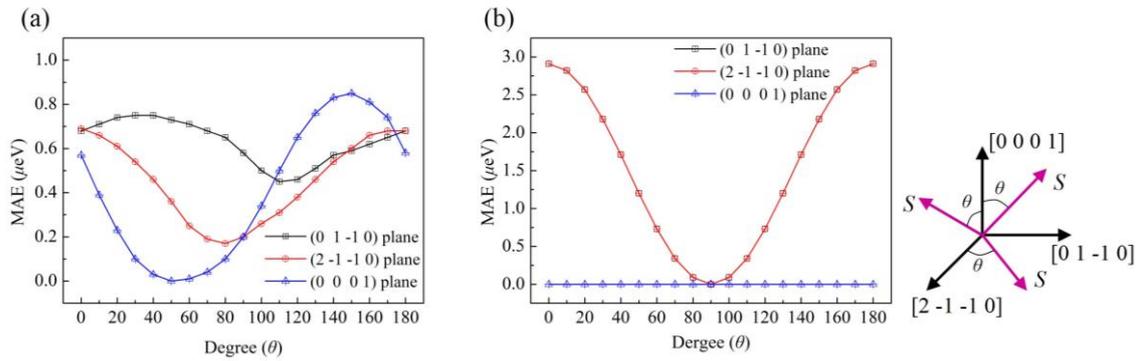


图 4.13 (a) 模型#4 和(b) 模型#5 的磁晶各向异性能在不同平面内随角度变化图。右侧插图表示(0 1 -1 0)、(2 -1 -1 0)和(0 0 0 1)面上的自旋矢量  $S$  分别绕[0 0 0 1]和[2 -1 -1 0]方向旋转了角度  $\theta$

Figure 4.13 Angular dependence of the magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) of (a) model #4 and (b) model #5. The right figure legend illustrates that the spin vector  $S$  in (0 1 -1 0), (2 -1 -1 0) and (0 0 0 1) planes is rotated with an angle  $\theta$  about [0 0 0 1] and [2 -1 -1 0] directions, respectively

#### 4.4 本章小结

在本章我们首次通过液相法获得了不同 Al 掺杂浓度的 4H-SiC 单晶, 并对其相关性进行了综合研究。由于试验采用的样品为单晶样品, 成功避免了杂相的

影响，并得到了如下研究结论：(1) Al 掺杂浓度随着助溶液中 Al 的比例的提高而提高。掺杂 Al 的 SiC 单晶中出现了铁磁性转变，且铁磁性强度随 Al 掺杂浓度的提高而提高，但是  $T_c$  并没有发生显著变化。(2) 确定了 Al 掺杂 SiC 的易磁化轴在(0 0 0 1)平面内，且磁晶各向异性随着 Al 浓度的提高而越发明显。(3) Al 掺杂 SiC 单晶的矫顽力随 Al 浓度的变化在垂直(0 0 0 1)平面与平行(0 0 0 1)平面两个方向上表现出不同规律。剩磁在两个方向都随 Al 浓度的增加而增加。(4) 在 SiC 单晶产生铁磁性的过程中，Si 空位十分重要。只有当 Si 空位数量多于 Al 原子数量 3 倍时才能产生相对较强且具有各向异性的铁磁性。(5) 由 SiC 单晶的吸收光谱与第一性原理计算可知，重掺杂 Al 的 SiC 中的带隙已经被杂质能级彻底改变。本实验为解释 SiC 中磁性的起源提供了重要的理论与实验数据支持，加深了对铁磁起源的理解。

## 第 5 章 SiC 晶片亚表面划痕的激光辐照表征研究

### 5.1 引言

经过几十年的发展, SiC 相关产业技术已经相对成熟, SiC 高功率器件和高频率器件已经得到了越来越广泛的应用。在 SiC 应用过程中, 需要首先制备 SiC 衬底晶片, 然后在 SiC 衬底晶片上同质外延或异质外延半导体薄膜获得外延片, 最后再在外延片上设计结构以制备相关器件。在外延薄膜生长与器件制作过程中存在着继承性问题, 衬底晶片中的缺陷会遗传到外延层与器件中, 破坏器件性能。例如: 微管会使 SiC 器件的漏电流增加, 降低击穿电压与阻断电压; 基平面位错会退化二极管的正向偏压<sup>[55]</sup>。因此 SiC 衬底片的结晶质量直接影响着外延层的质量, 对器件的性能与可靠性有决定性的影响。衬底晶片中的缺陷又可以分为生长过程中产生的缺陷和加工过程中产生的缺陷两大类。生长过程中产生的缺陷主要指由于生长过程中生长条件因素导致的结晶问题, 如包裹物、微管、位错、层错等<sup>[73, 74, 78, 83, 88, 188]</sup>。加工过程产生的缺陷主要指晶体加工过程中(例如切割与抛光)导致的晶体损伤, 如翘曲度、表面粗糙度、划痕等<sup>[100-104]</sup>。由于 SiC 晶体硬度高, 是仅次于金刚石的晶体, 在抛光时一般采用金刚石磨料进行加工。划痕就是在抛光过程中金刚石磨料对晶体表面造成的划伤。近十几年来, 随着抛光工艺的不断改进, SiC 衬底晶片上的划痕已经大幅度的减少, 大部分在光学显微镜下已经观察不到。但是在外延生长薄膜之前往往需要将衬底晶片置于 H<sub>2</sub> 气氛下进行高温刻蚀, 刻蚀后的衬底晶片表面会出现光学显微可见的划痕, 并对外延薄膜的生长质量造成严重的破坏<sup>[108]</sup>。这些划痕处生长的外延薄膜中通常包含着大量的位错, 是 SiC 器件性能的致命杀手。后续的研究表明, 这是由于在晶体抛光加工过程中金刚石颗粒划过晶体表面不仅产生划痕, 还会对划痕下方的晶体结构产生破坏<sup>[107]</sup>。如图 5.1 所示为抛光过程中划痕的产生示意图<sup>[108]</sup>。在抛光初期, 采用直径较大的金刚石进行抛光, 在此过程中晶面会留下大量的划痕以及划痕下方的位错与应力残留区, 如图 5.1(a)所示。这些存在划痕、位错与应力残留的晶体表层称之为亚损伤层。在后续的加工过程中, 随着抛光选用的金刚石颗粒直径的不

断减小以及最后化学机械抛光(CMP)工序对晶体抛光质量的提高,亚损伤层逐渐变薄,亚损伤层上的划痕被大量的消除,晶体表面变得平整无划痕,如图 5.1(b)所示。但是由于 SiC 的高硬度以及稳定的化学性质,这些后续的抛光过程的去除亚损伤层深度往往有限,并没有将其完全去除,在晶体表面依然存在残留的位错与应力区。这些残留在亚损伤层的位错与应力残留的区域成划痕状分布且在光学显微镜下不可见,所以称为不可见划痕。正是由于这些不可见划痕的化学性质相较于完美晶体更加不稳定,被  $H_2$  刻蚀的速度更快,先被刻蚀掉,最后又表现出来划痕,影响了外延薄膜的质量,如图 5.1(c)所示。

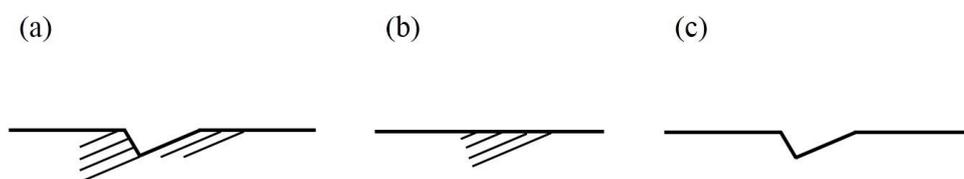


图 5.1 抛光与刻蚀过程中划痕的变化示意图。(a) 抛光初期,划痕处的形貌。(b) 抛光后期,划痕处的形貌。(c)  $H_2$  刻蚀后,划痕处的形貌。阴影部分代表应力与位错富集区<sup>[108]</sup>

**Figure 5.1 Schematic of scratch changing during polishing and etching. (a) The appearance of the scratches in the early stage of polishing. (b) The appearance of the scratches in the late stage of polishing. (c) The appearance of the scratch after  $H_2$  etching. The shaded areas represent dislocations and stress-enriched areas**

目前亚损伤层的不可见划痕除了可以通过  $H_2$  刻蚀的方法表征,还可以通过 KOH 腐蚀、TEM 和白光形貌术的方法进行表征<sup>[104-109]</sup>。但是这些方法操作起来都相对复杂, $H_2$  刻蚀、KOH 腐蚀和 TEM 还会对晶体造成不可逆的影响,白光形貌术和 TEM 对设备又有较高的要求。近几十年来,激光由于易于导向和聚焦、热影响区小、精密高等特点,在焊接、打孔、切割领域被广泛应用。但是关于应用激光表征晶片缺陷的研究还很少,甘弟博士曾提出采用激光表征 SiC 缺陷的方法<sup>[189]</sup>。本章将对激光辐照用以表征 SiC 晶面划痕的方法进行进一步研究,系统分析激光辐照对晶体表面的影响,提出最优化的辐照表征方法。

## 5.2 实验方法

本章实验选用的 SiC 晶片为从天科合达半导体股份公司采购的 SiC 衬底晶片。晶片为掺 N 的 N 型 4H-SiC 和 6H-SiC。晶面为 SiC 晶体的(0 0 0 1)面。晶体表面

经过 CMP 抛光。我们将晶片切成  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  的小方块以方便使用。由于在外延生长过程一般选用 Si 面进行外延生长，Si 面的抛光质量更加受到人们关注，本实验采用 Si 面进行激光辐照实验。我们采用的激光光源为 Nd: YAG 脉冲激光 (EKSP LA PL2210A)。激光波长为 355 nm, 脉冲持续时间为 20 Ps, 频率为 1000 Hz, 单脉冲能量( $E_p$ )在  $10 \mu\text{J}$  - $400 \mu\text{J}$  之间变化, 激光束腰为 3 mm。激光辐照的光路图如图 5.2 所示。激光经凸透镜汇聚后辐照到 SiC 晶体的 Si 面上。SiC 晶体固定在步进电机上。当激光辐照晶体时, 步进电机以 10 mm/s 的速度水平移动。激光辐照后在晶片表面留下一条激光的辐照带。通过调节固定在步进电机上的千分尺, 可以调节晶片的垂直高度。实验过程中, 在改变样品高度的同时调节激光能量, 可在晶片上留下若干水平的不同能量激光辐照后形成的辐照带。

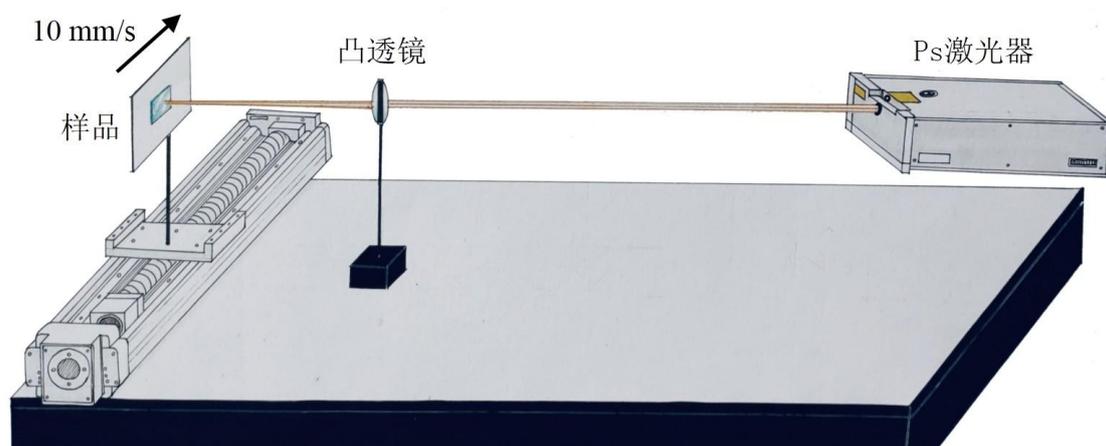


图 5.2 激光辐照 SiC 晶体表面光路示意图

Figure 5.2 Laser light path for irradiating the surface of SiC wafer

### 5.3 实验结果与分析

在本节中, 我们将系统研究激光辐照 SiC 晶片对晶体表面产生的影响。实验结果显示皮秒脉冲激光照射 SiC 晶片表面后可以增加亚损伤层中划痕的宽度和深度, 放大这些损伤, 使它们在光学显微镜下可见。这种新方法操作简单、方便快捷、对样品损伤小、对设备要求低, 在 SiC 晶片的检测应用中具有巨大的潜力。

#### 5.3.1 激光辐照后晶体光学显微形貌

我们首先在光学显微镜下检测 CMP 抛光后的 SiC 晶片的 Si 面, 未发现任何划痕。采用不同脉冲能量辐照 4H-SiC 晶体表面。辐照后的晶体表面的光学显微

形貌如图 5.3 所示。当  $E_p = 12 \mu\text{J}$  时，晶体表面未发现任何可见变化(图 5.3(a))，和辐照前一致。当提高  $E_p = 23 \mu\text{J}$  后，激光辐照后的晶体表面如图 5.3(b)所示。在晶体本来平整光滑的表面上开始出现了黑线。虽然出现的黑线数量有限，轮廓也不是很明显，但是却足以证明当单脉冲能量达到  $23 \mu\text{J}$  后就足以对 4H-SiC 的表面产生可见破坏。5.3(c)所示为分别用单脉冲能量为  $99 \mu\text{J}$  和  $117 \mu\text{J}$  的激光照射后的晶片光学显微图像。可以看出，当能量足够高后，晶体表面出现了特征明显的带状的损坏区域。当单脉冲能量为  $99 \mu\text{J}$  时，这个损伤区域的宽度为  $35 \mu\text{m}$ 。在该区域上还可以清楚地看到一些直线。此后随着单脉冲能量的逐渐增加，晶片上损伤区域的宽度逐渐变大。当  $E_p$  增加到  $370 \mu\text{J}$  时，晶面的形貌如图 5.3(d)所示。晶面上的损伤的宽度已经达到  $110 \mu\text{m}$ 。同时我们发现损伤带上依然存在一些直线，但其辨识度相对下降。

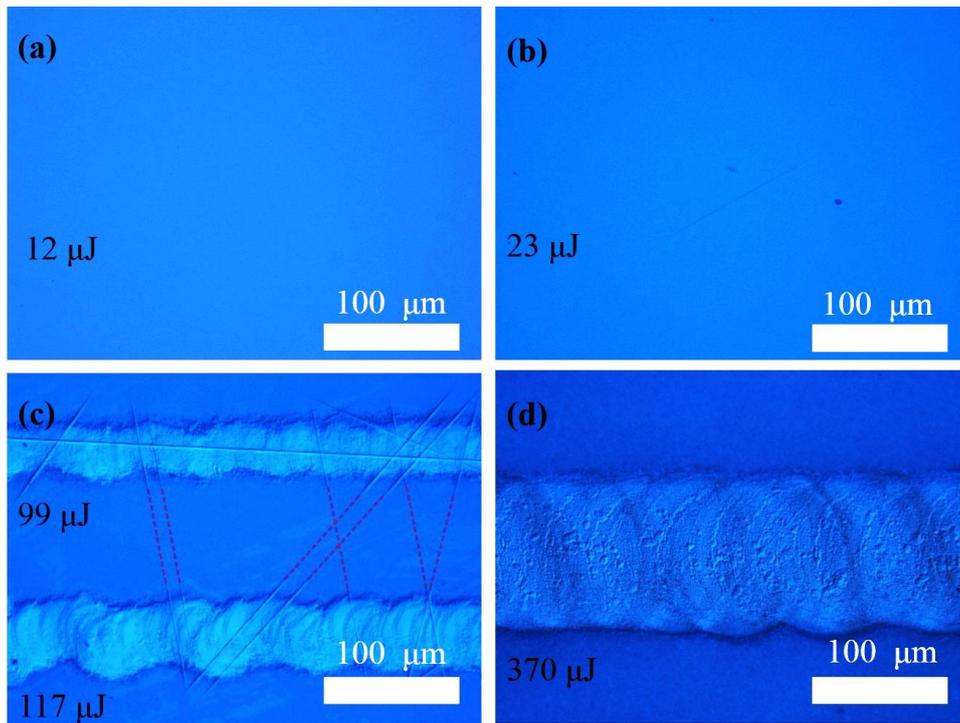


图 5.3 不同脉冲能量的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(a)  $E_p = 12 \mu\text{J}$  的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(b)  $E_p = 23 \mu\text{J}$  的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(c)  $E_p = 99 \mu\text{J}$  和  $E_p = 117 \mu\text{J}$  的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌。(d)  $E_p = 370 \mu\text{J}$  的激光辐照 SiC 晶片后的光学显微形貌

Figure 5.3 Optical microscopy morphology of the sample surface after laser irradiation with different pulse energies: (a)  $12 \mu\text{J}$ ; (b)  $23 \mu\text{J}$ ; (c)  $99 \mu\text{J}$  and  $117 \mu\text{J}$ ; (d)  $370 \mu\text{J}$

当一个脉冲激光照射到晶体表面上时，由于激光的单脉冲持续时间仅为 20 Ps，可以近似认为晶片在此时是静止的。激光能量密度在空间上呈高斯分布，当激光能量密度足够高后，就可以在晶体表面上留下一个圆形的损伤斑点。随着晶片的匀速移动，激光在衬底晶片上留下一排连串的圆形损伤。由 SiC 衬底晶片移动速度为 10 mm/s，激光频率为 1 kHz 可知，这些圆形损伤间距 10  $\mu\text{m}$ ，他们连起来形成了我们所观察到的损伤带，示意图如图 5.4。在图 5.3 所示的损伤带中，我们也可以观察到圆斑被下一个脉冲辐照后留下的残缺半圆，这进一步验证了我们的推论。我们规定产生圆形斑点最边缘处激光能量密度即为 SiC 的损伤阈值  $E_{\text{th}}$ ，即高于此能量密度才可对完美的 SiC 晶体产生光学显微可见的损伤。当激光能量密度达不到  $E_{\text{th}}$  时，在晶体表面不能形成损伤带，但是我们依然能在激光辐照后的晶体表面发现原本没有的黑色线条损伤。这说明存在这些地方的损伤阈值相对于完美晶体更低，更容易被激光损伤。

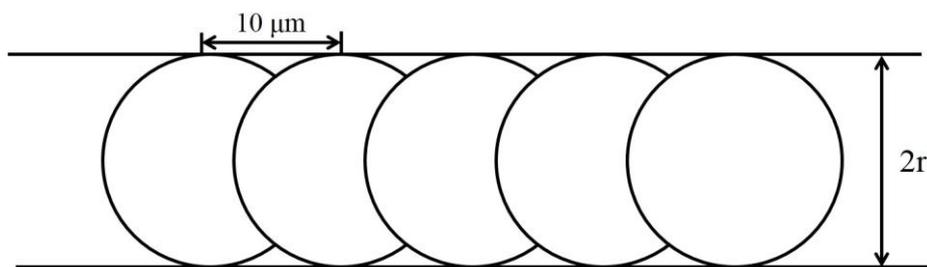


图 5.4 损伤带形成过程示意图

Figure 5.4 Damage ribbon formation process

### 5.3.2 激光辐照后损伤带上直线起源研究

我们发现损伤带上存在着一些直线。不同损伤带上的直线可以完美的链接到一起，如图 5.3(c)中虚线所示。这让我们意识到，这些直线应当是由晶体本身性质引起的，很可能是晶体表面的亚损伤层内的不可见划痕。为了进一步的确定损伤带出现的直线就是不可见划痕，我们计划实验证明损伤带上的直线和通过 KOH 表征的不可见划痕是同一晶体损伤。

将一块原本完整的晶体分为左右两块，如图 5.5(a)所示。对左侧部分靠近分割边缘处进行激光辐照，如图 5.5(a)中红色虚线所示。对右半部分晶片进行浸泡于 500 $^{\circ}\text{C}$  的 KOH 腐蚀中腐蚀 15 min 后取出。先用盐酸将附着在晶体表面的 KOH

清洗干净，再依次采用丙酮、酒精、去离子水等对衬底晶片进行超声清洗，去除衬底晶片的表面附着物。最后再将左右两块拼接到一起。实验结果如图 5.5(b)所示。可以看到激光辐照损伤带上的直线与 KOH 腐蚀表征的不可见划痕恰好连接到一起了，这证明损伤带的直线就是晶体表面的不可见划痕。

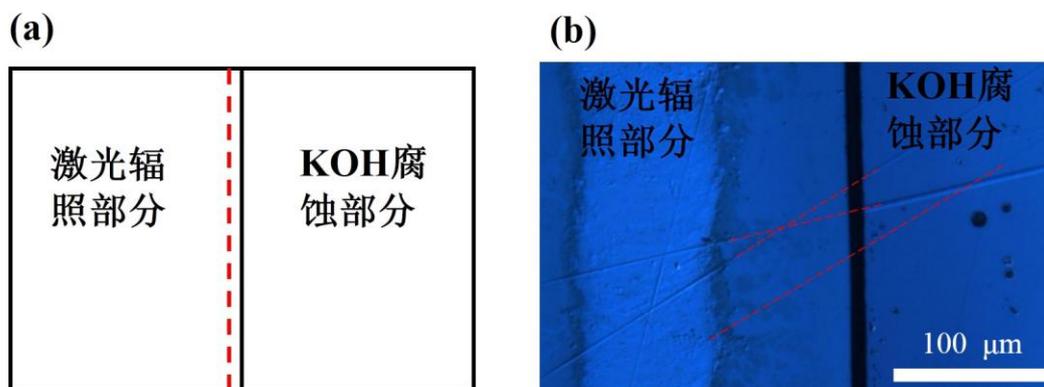


图 5.5 (a) 同一晶片左侧被激光照射，右侧被 KOH 腐蚀的实验示意图。(b) 左侧被激光照射，右侧被 KOH 腐蚀后晶片表面的光学显微形态

**Figure 5.5 (a) the schematic diagram of the experiment that the left side of the wafer is irradiated by laser and the right side is etched by KOH. (b) Optical microscopy morphology of the wafer surface after laser irradiation and KOH etching. The left half is the half after laser irradiation. The right half is the half after KOH etching**

### 5.3.3 激光辐照后晶体表面 SEM 形貌与 EDX

为了进一步的分析激光辐照对晶体表面的影响，我们采用 SEM 将辐照后的晶体表面放大到更高倍数进行观察，如图 5.6 所示。图 5.6(a)为激光辐照后损伤带边缘的形貌。图 5.6(a)左侧是损伤外侧，可以看出其形貌还相对较平整，右侧为损伤带上形貌，可以看到损伤带上存在更加细小的波纹。有关波纹的形成与波纹周期已经有许多报道<sup>[190-195]</sup>，这里就不再继续讨论了。我们还发现划痕产生的损伤可以一直延伸到损伤带外侧，与光学显微镜观察的结果一致。这说明划痕处由于应力与位错的存在，比完美的 SiC 晶体更容易被激光破坏，可以在更小激光能量密度条件下被表征出来。通过 EDX 测试损伤带上的原子比例为 Si : C : O = 52.5 : 43.5 : 4，这说明激光辐照使得 SiC 被氧化，所以 EDX 测试中才出现了 4% 的 O 含量。由于 SiC 在常温下不与任何酸反应，我们使用 HNO<sub>3</sub> : HF (atm) = 1 : 2

的混合酸溶液浸泡被辐照后的衬底晶片 1 小时，以去除表面的非 SiC 晶体物质。酸腐后晶片表面的 SEM 形貌如图 5.6(b)所示。被酸腐蚀后的衬底晶片表面变得相对干净，损伤带上的波纹变模糊。EDX 测试其原子比例为 Si : C = 50.8 : 49.2，部分偏离 50 : 50 主要是由于 EDX 精度导致。结合以上结果，我们认为激光辐照后在 SiC 晶体表面形成一层非晶 SiC 和非晶 SiO 的薄层，它们使晶体表面 C : Si 偏离 1 : 1 并在酸腐后消失。划痕处由于富集了大量的位错与应力更加不稳定，其损伤所需的能量密度更低，损伤深度更大，在辐照后被放大，可以轻易被光学显微镜识别。

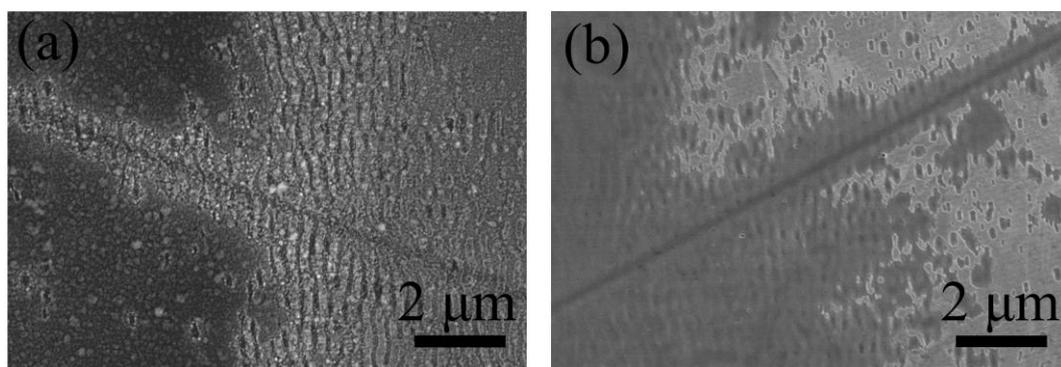


图 5.6 (a) 损伤带的 SEM 图。 (b) 酸腐后的损伤带的 SEM 图

**Figure 5.6 (a) SEM image of the damage ribbon. (b) SEM image of the damage ribbon after acid corrosion**

#### 5.3.4 激光辐照后晶体表面 AFM 形貌

为了研究激光辐照后晶体表面的高度变化，我们对样品进行 AFM 表征。激光辐照后的损伤带 AFM 形貌如图 5.7(a)所示。图 5.7(a)中划痕圆圈位置处的深度变化如图 5.7(c)所示。激光辐照后使得划痕深度扩大到 70 nm。这也证明不可见划痕下方的应力与位错层的深度大约为 70 nm，与文献中通过 TEM 观察的结果一致<sup>[106]</sup>。将样品置于  $\text{HNO}_3 : \text{HF} (\text{atm}) = 1 : 2$  的混合酸溶液中浸泡 1 小时，对同一位置进行 AFM 表征如图 5.7(b)所示。此时划痕的深度减小到 50 nm。由此推测被酸腐蚀掉的非晶 SiC 和非晶 SiO 的薄层的厚度大约在 20 nm 左右。

在两条损伤带中间位置，我们可以根据图 5.3(c)所示做连线的方法确定未被激光辐照的不可见划痕的位置。对这些未被辐照的划痕进行 AFM 测试，结果显示部分未被辐照的划痕处没有观测到高度的变化，不过依然有一些划痕可以检测

到 1 nm 的深度变化, 如图 5.8 所示。这说明辐照前的不可见划痕的深度只有 1 nm 深或更小到在 AFM 下都难以被发现。

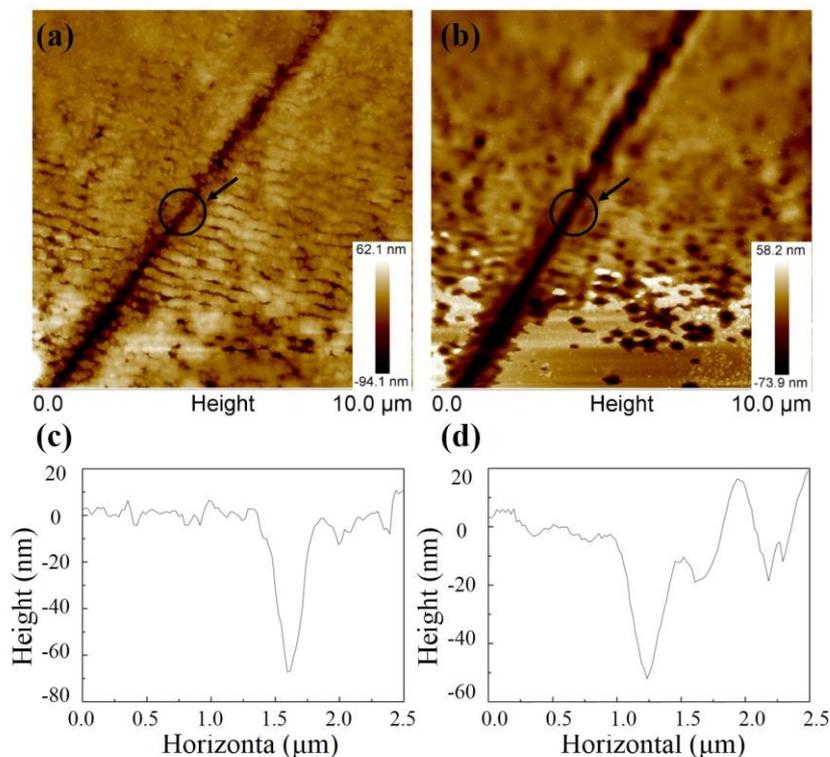


图 5.7 (a) 损伤带的 AFM 图。(b) 酸腐后的损伤带的 AFM 图。(c) 图(a)中圆圈处的高度图。(d) 图(b)中圆圈处的高度图

**Figure 5.7 (a) AFM image of the damage ribbon. (b) AFM image of the damage ribbon after acid corrosion. (c) Crosssectional depth profile at the position indicated by a black circle in (a). (d) Crosssectional depth profile at the position indicated by a black circle in (b)**

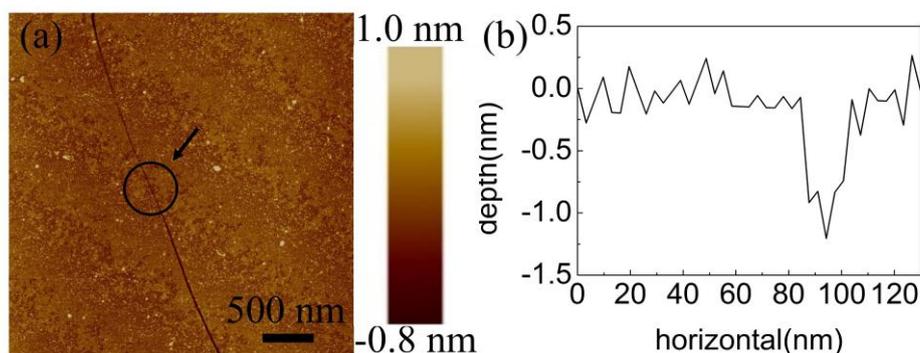


图 5.8 (a) 未辐照前划痕的 AFM 图。(b) 圆圈处的高度图

**Figure 5.8 (a) AFM image of the wafer surface at the extension line of the scratch exposed to laser and (b) cross-sectional depth profile at the position indicated by a black circle in (a)**

### 5.3.5 激光辐照后晶体表面 TEM 形貌

我们利用 FIB 将激光辐照表征出的划痕沿 $[1\ 1\ -2\ 0]$ 方向切片并减薄制成 TEM 样品进行观察，其 TEM 形貌如图 5.9 所示。在图 5.9 的下方，我们可以清楚的看到完整的晶格条纹相，证明这部分的 SiC 晶体没有被破坏。在图 5.9 的最上面的黑色部分是为了保护晶体表面不会在 FIB 制样过程中被破坏而热蒸镀的 Au 薄层。中间 10-20 nm 厚的无序层正是激光辐照所导致的非晶 SiC 和非晶 SiO 的薄层，该结果与 AFM 推测的厚度结果一致。

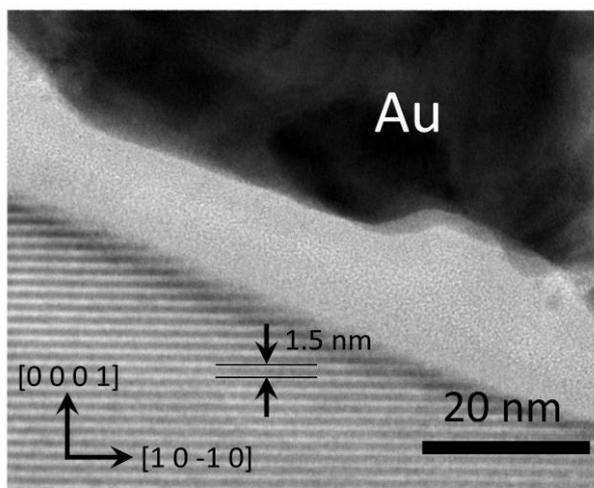


图 5.9 激光辐照后的划痕的纵切片的 TEM 图像

**Figure 5.9** Cross-sectional TEM image of the scratch irradiated by laser, observed at the  $[1\ 1\ -2\ 0]$  zone axis

### 5.3.6 激光辐照阈值计算

在激光辐照表征 SiC 晶体表面的不可见划痕过程中，我们发现若激光能量过低则晶体表面不会出现损伤，或损伤过浅；若激光能量过高则被损伤带的形貌所覆盖，不好辨认。当晶片上刚出现损伤带时，晶面的划痕被表征得最明显，最容易识别。这说明完美晶体的损伤阈值能量密度  $E_{th}$  正是划痕表征的理想能量密度。在本节我们将确定不同晶型的损伤阈值能量密度  $E_{th}$ 。

我们知道激光的能量密度在空间中满足高斯分布：

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\rho^2}\right) \quad \dots (5.1)$$

其中  $E(r)$  代表距离辐照中心  $r$  处的能量密度,  $E_0$  为辐照中心的能量密度,  $\rho$  为尺度参数常数。由实验现象可知, 在损伤带边缘处  $r_{th}$  处的能量密度为  $E_{th}$ , 即表示为:

$$E_{th} = E_0 \exp\left(-\frac{r_{th}^2}{\rho^2}\right) \quad \dots (5.2)$$

则由式(5.2)可得:

$$r_{th}^2 = \rho^2 \cdot (\ln E_0 - \ln E_{th}) \quad \dots (5.3)$$

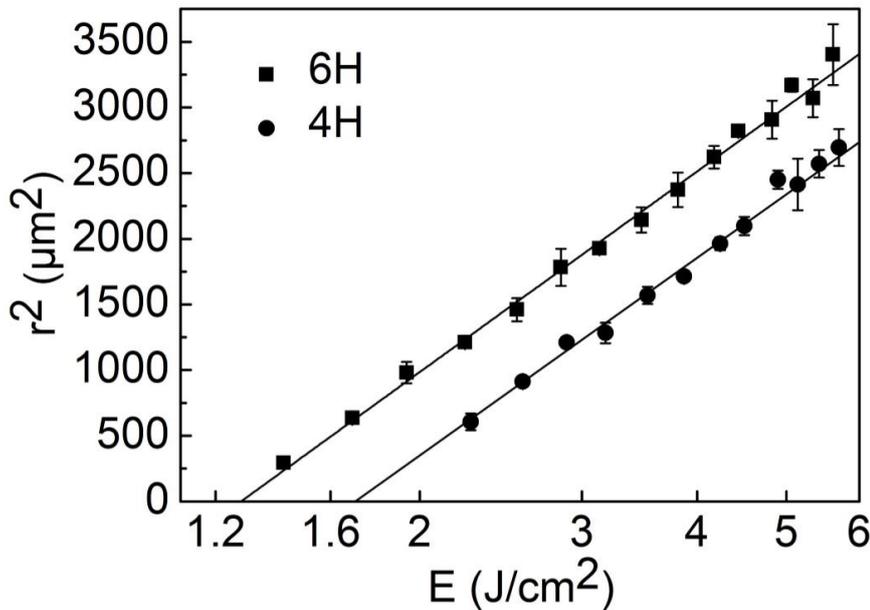


图 5.10 激光中心能量密度与损伤带宽度平方的半对数关系图。其中■代表 6H-SiC, ●代表 4H-SiC

Figure 5.10 Semi-log plots of the energy dependence of the half width of the damaged ribbon on the (0001) 6H-SiC surface (■) and the (0001) 4H-SiC surface (●)

从式(5.3)可以看出,  $\ln E_0$  与  $r_{th}^2$  成线性相关关系<sup>[196]</sup>。带入试验数据, 对其进行线性拟合, 结果如图 5.10 所示。当损伤带宽为零时对应的能量密度正是损伤阈值能量密度。我们可以看出 4H-SiC 和 6H-SiC 晶体的激光损伤阈值能量密度分别为  $1.70 \text{ J/cm}^2$  和  $1.28 \text{ J/cm}^2$ , 对应的功率密度为  $85 \text{ GW/cm}^2$  和  $64 \text{ GW/cm}^2$ , 这与已知的数据十分接近<sup>[197]</sup>。我们猜测可能是由于 4H-SiC 的带隙较宽, 因此损伤阈值能量密度更高。由此我们推荐采用功率密度为  $1.70 \text{ J/cm}^2$  和  $1.28 \text{ J/cm}^2$  的激光对 4H-SiC 和 6H-SiC 衬底晶片进行不可见划痕的表征。

#### 5.4 本章小结

在本章我们开发了一种通过激光辐照快速表征 SiC 衬底晶片表面不可见划痕的方法。该方法采用 355 nm 的皮秒脉冲激光以 10mm/s 的速度扫描辐照 SiC 衬底晶片表面后,在光学显微镜下就可以清楚地看到不可见划痕。我们发现 CMP 抛光的 SiC 衬底晶片表面的不可见划痕的深度为 1 nm 或更低。在这些不可见划痕区域富集了大量的位错与应力,在激光辐照之后会加快该区域的氧化反应速度从而将划痕放大。辐照后的划痕深度可达 70 nm,在光学显微镜下可见。被激光辐照后的晶体表面会形成一层厚 20 nm 的非晶 SiC 和非晶 SiO 的薄层。我们还确定了 4H-SiC 和 6H-SiC 晶片激光照射的阈值能量密度分别为  $1.70 \text{ J/cm}^2$ (85  $\text{GW/cm}^2$ )和  $1.28 \text{ J/cm}^2$ (64  $\text{GW/cm}^2$ ),以上能量密度同时为激光表征不可见划痕的最优能量密度。相比于传统方法,本方案对设备要求低、实施方便快捷、对样品损伤小,在 SiC 晶片质量控制中具有巨大的实际应用潜力。



## 第 6 章 结论与展望

本论文研究了液相法生长 SiC 晶体过程中的一系列关键技术问题，实现了 2 英寸 SiC 晶体的液相生长；对液相法生长的 Al 掺杂的 SiC 晶体的性质进行了系统分析，证明了 Al 掺杂 SiC 晶体的磁性与杂相无关，并结合第一性原理计算提出了 SiC 晶体中磁性的产生原因；此外，还提出了一种激光表征 SiC 衬底晶片表面划痕的方法。所得主要结论如下：

1、对 SiC 晶体液相生长过程中的一些关键技术问题进行了研究：(1) 提出液相法生长晶体的溶质供应理论，指出在采用液相法生长 SiC 晶体时，C 的溶解、运输与消耗是整个生长问题的核心，在生长时要保持三者相互平衡。助溶液的性质、石墨坩埚处温度和籽晶处温度对晶体生长的平衡能否建立起着至关重要的作用。(2) 在助溶液选取过程中，应当重点考虑溶液的溶 C 问题。在 Cr 基助溶液中加入适量的 Al、Ce 可以有效的提高助溶液的溶 C 能力，提高晶体质量，还可实现 SiC 晶体的 *p* 型掺杂。(3) 对于生长温场设计方面，我们发现改变高温线在助溶液中的位置可以对生长过程中的轴向温场进行调控。适当的提高温度梯度可以提高晶体的生长速度，但过大的温度梯度会在液面上产生 SiC 的自发成核。观察口的大小应当适中，以保证晶体生长过程中径向温场足够对称。生长过程中适当升温可以实现籽晶的反溶，有利于提高晶体质量。(4) 籽晶的粘接是晶体生长的重要技术问题。我们发现没有石墨纸参与粘接能避免籽晶的背向腐蚀。籽晶的提拉速度应当与 C 的消耗速度相匹配才能保证生长晶体的质量。籽晶的旋转对晶体质量的影响不大。(5) 保持生长过程中 C 的平衡是实现晶体生长长时间稳定进行的根本保证。(6) 气压对晶体生长没有直接影响，但低压有利于失重减少。通过液相法生长工艺的不断优化，我们成功的获得了直径 2 英寸，厚度 10 mm 的 SiC 晶体。

2、对液相法生长的 SiC 晶体的相关性质进行研究：(1) 由于助溶液中 Al 的存在，液相法生长的 SiC 晶体均稳定为 4H 晶型。(2) 重掺杂 Al 的 SiC 晶体的能带结构发生明显转变，其光吸收谱表现出金属特征。(3) 助溶液中 Al 会替代 Si

原子掺杂到 SiC 晶体中, 实现低阻  $p$  型 SiC 晶体的获得, 其掺杂浓度最高接近  $10^{21} /\text{cm}^3$ ; Cr 和 Ce 在 SiC 晶体中的掺杂量很少。(4) Al 掺杂的 SiC 晶体存在铁磁性转变。由于测试采用单晶样品, 可以证明铁磁性与杂相无关。随着 Al 掺杂浓度的提高, 居里温度  $T_c$  不发生大的改变, 但铁磁性强度会增强, 并开始表现出易磁轴在(0 0 0 1)面内的磁晶各向异性。矫顽力在平行  $c$  轴与垂直  $c$  轴的方向随 Al 浓度表现出不同的变化规律。(5) 结合第一性原理计算 SiC 晶体中铁磁性的产生不仅与 Al 浓度密切相关, 还与晶体中 Si 空位浓度有密切关系, 只有当 Si 空位浓度是 Al 掺杂浓度的 3 倍时才表现出较强的铁磁性与磁晶各向异性。

3、对激光辐照表征 SiC 衬底晶片表面的不可见划痕的方法进行研究。我们发现采用 355 nm 的皮秒脉冲激光以 10 mm/s 的速度扫描辐照晶片表面后, 在光学显微镜下就可以清楚地看到原本不可见的划痕。这些被表征的划痕是 CMP 抛光后的 SiC 衬底晶片表面的深度为 1 nm 或更小的细小划痕。由于划痕的位置富集了大量的位错与应力, 在激光辐照之后会被破坏从而被放大后, 辐照后的划痕深度可达 70 nm, 从而在光学显微镜下可见。我们发现当激光辐照的能量足够的大后, 会在辐照后的 SiC 衬底晶片表面形成损伤带。损伤带的表面是一层 20 nm 厚的非晶 SiC 和非晶 SiO 薄层。我们还确定了 4H-SiC 和 6H-SiC 衬底晶片的激光辐照的损伤阈值能量密度分别为  $1.70 \text{ J/cm}^2(85 \text{ GW/cm}^2)$  和  $1.28 \text{ J/cm}^2(64 \text{ GW/cm}^2)$ 。该能量密度也为激光表征不可见划痕的最优能量密度。该方案相比于传统方法具有对设备要求低、实施方便快捷、对样品损伤小等特点, 在 SiC 晶片的质量控制中有良好的应用前景。

展望 SiC 行业的未来, 我们认为随着 SiC 基微波射频器及 SiC 基电子电力器件等相关方向研究的快速发展, 将推动 5G 技术和新能源汽车的快速推广应用, 使人们的生活方式发生天翻地覆的变革。然而这一切都需要质量更高、性能更优异、价格更便宜的 SiC 器件。SiC 衬底晶片作为整个行业的基础, 其研发与技术的突破将会带领下游产业快速崛起。液相法生长 SiC 晶体作为一种新兴的 SiC 晶体生长技术表现出巨大潜力。随着后续研究的深入, 液相生长 SiC 晶体预计将会在以下几个方面得到凸显: (1) 位错密度低: 生长出低位错密度的 SiC 衬底晶片一直是科研工作者梦寐以求的目标。液相法生长晶体过程中由于存在位错转变,

可以有效的减少晶体中的位错密度。如果进一步的扩大这种优势,生长出位错密度在  $100/\text{cm}^2$  甚至更低的晶片,无疑将使得 SiC 基器件性能得到极大的提高,展现出 SiC 的真正实力。(2) 大尺寸晶体的生长:扩径一直是 PVT 法生长 SiC 晶体的难点。虽然目前 SiC 衬底晶片的直径已经扩大到了 6 英寸,但相对于目前半导体行业的主流材料 Si 的 12 英寸还是有很大的差距的,且随着目前 SiC 晶体直径的不断扩大,扩径难度也将成指数递增。若能生长出直径更大的 SiC 衬底晶片不仅将有助于 SiC 与传统 Si 基产业链相对接,还可以降低 SiC 器件的制造成本。研究液相法生长 SiC 晶体中的放肩过程,将有助于人们获得更大尺寸的 SiC 衬底晶片,降低 SiC 器件价格,提高 SiC 产量。(3) 晶体的导电类型:由于生长条件上的优势,液相法生长 *p* 型 SiC 晶体将具有巨大潜力。SiC 基的 MOSFET、IGBT 器件的研发将在此基础上进一步展开,可以有效的扩大 SiC 电子电力器件的应用领域。同时 N 型、半绝缘、高电阻等不同类型的 SiC 晶体是否可以通过液相法更容易的获得也需要进一步的探索,这些方面的新突破都将使整个 SiC 行业得到快速发展。(4) 产品价格:目前制约 SiC 应用市场快速发展的一个重要原因就是 SiC 器件高昂的价格,其中衬底晶片的价格又占了整个器件价格的大部分。液相生长温度低,就降低了能源成本。未来液相法在高速生长、长时间生长方面优势的体现将进一步降低时间成本。液相法生长不需要提前合成高纯的 SiC 粉晶原料,而高纯的 SiC 粉晶原料的价格在 5000 元/kg 以上,每次使用费用更是高达上万元,若能进一步改进工艺实现助溶液的重复利用,有望将原料成本降低到千元以下。具备价格优势后将进一步扩大 SiC 的市场规模,同时使其在更多的领域具有竞争优势。

虽然本论文对 SiC 晶体的液相生长、液相生长的 SiC 晶体的相关性质与激光表征划痕的方法进行了较为系统的研究,但是还有很多方面的研究需要更进一步的深入。(1) 由于液相法生长 SiC 晶体的整个过程较为复杂,在晶体生长的过程中依然有一些问题需要解决。例如液相法生长晶体的厚度、尺寸、速度相比较已经成熟的 PVT 法还有一定差距,应当进一步改进生长工艺,以获得更大尺寸,更厚的 SiC 晶锭;液相法生长的晶体的质量依旧需要进一步的提高,自发成核、助溶剂包裹、位错等问题还需要进一步的完善;如何降低液相法生长的成本,以

获得更加经济的 SiC 衬底晶片等依然需要后续探索。(2) 我们的实验结果更进一步理解了 Al 掺杂 SiC 中磁性的产生,但是如何进一步加强 SiC 晶体中的铁磁性,提高  $T_c$  依然是稀磁半导体发展的重要难点,通过液相法掺杂其它可以实现铁磁性的原子于 SiC 晶体中的实验还有待完善,有关的研究还需要进一步发掘才能推进稀磁半导体的应用。(3) 虽然激光可以有效的表征抛光过程中的不可见划痕,但是能否进一步扩大激光在表征 SiC 中缺陷的应用,如果能通过优化激光辐照工艺实现激光对 SiC 晶体中位错、小角境界等更加微观缺陷的表征,扩大激光作为表征手段的应用将更有利于促进相关检测行业的发展。

## 参考文献

- [1] Sze SM, Lee MK. Semiconductor Devices: Physics and Technology, 3rd Edition[M]: Wiley, 2012.
- [2] Brandt C, Agarwal A, Augustine G, et al. Advances in silicon carbide device processing and substrate fabrication for high power microwave and high temperature electronics[C]. CONFERENCE SERIES-INSTITUTE OF PHYSICS, 1995, 141: 373-373.
- [3] Zolper JC, Skowronski M. Advances in Silicon Carbide Electronics[J]. MRS Bulletin: 2011, 30: 273-278.
- [4] Sumakeris JJ, Jenny JR, Powell AR. Bulk Crystal Growth, Epitaxy, and Defect Reduction in Silicon Carbide Materials for Microwave and Power Devices[J]. MRS Bulletin: 2011, 30: 280-286.
- [5] Casady JB, Johnson RW. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review[J]. Solid-State Electronics: 1996, 39: 1409-1422.
- [6] Chelnokov VE, Syrkin AL. High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems[J]. Materials Science and Engineering: B: 1997, 46: 248-253.
- [7] 第三代半导体产业科技创新战略联盟. 2018 第三代半导体电力电子技术路线图[R], 2018.
- [8] 第三代半导体产业技术创新战略联盟. 2018 第三代半导体产业发展报告[R], 2019.
- [9] Ce L, Duster JS, Kornegay KT. A nonvolatile semiconductor memory device in 6H-SiC for harsh environment applications[J]. IEEE Electron Device Letters: 2003, 24: 72-74.
- [10] Seely JF, Kjornrattanawanich B, Holland GE, et al. Response of a SiC photodiode to extreme ultraviolet through visible radiation[J]. Optics Letters: 2005, 30: 3120-3122.
- [11] Yakimova R, Janz  E. Current status and advances in the growth of SiC[J]. Diamond and Related Materials: 2000, 9: 432-438.
- [12] Lebedev AA, Chelnokov VE. Wide-gap semiconductors for high-power electronics[J]. Semiconductors: 1999, 33: 999-1001.

- [13] 陈硕翼, 张丽, 唐明生等. 碳化硅电力电子器件技术发展现状与趋势[J]. 科技中国: 2018, No.249: 10-13.
- [14] Morkoç H, Strite S, Gao GB, et al. Large - band - gap SiC, III - V nitride, and II - VI ZnSe - based semiconductor device technologies[J]. Journal of Applied Physics: 1994, 76: 1363-1398.
- [15] 刘春俊. SiC 单晶生长及缺陷研究[D]: 中国科学院大学, 2013.
- [16] Limpijumng S, Lambrecht WRL. Total energy differences between SiC polytypes revisited[J]. Physical Review B: 1998, 57: 12017-12022.
- [17] Daulton TL, Bernatowicz TJ, Lewis RS, et al. Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta: 2003, 67: 4743-4767.
- [18] Ikeda M, Matsunami H, Tanaka T. Site effect on the impurity levels in 4H, 6H, and 15R SiC[J]. Physical Review B: 1980, 22: 2842-2854.
- [19] 施尔畏. 碳化硅晶体生长与缺陷[M]: 科学出版社, 2012.
- [20] Shaffer P. A review of the structure of silicon carbide[J]. Acta Crystallographica Section B: 1969, 25: 477-488.
- [21] Pensl G, Choyke WJ. Electrical and optical characterization of SiC[J]. Physica B: Condensed Matter: 1993, 185: 264-283.
- [22] Shaffer PTB. Effect of Crystal Orientation on Hardness of Beta Silicon Carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society: 1965, 48: 601-602.
- [23] Haberstroh C, Helbig R, Stein RA. Some new features of the photoluminescence of SiC(6H), SiC(4H), and SiC(15R)[J]. Journal of Applied Physics: 1994, 76: 509-513.
- [24] Yao Y, Ishikawa Y, Sugawara Y, et al. Molten KOH etching with Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> additive for dislocation revelation in 4H-SiC epilayers and substrates[J]. Japanese Journal of Applied Physics: 2011, 50: 075502.
- [25] Bickermann M, Weingärtner R, Herro ZG, et al. Electrical and Optical Characterization of p-Type Boron-Doped 6H-SiC Bulk Crystals[J]. Materials Science Forum: 2003, 433-436: 337-340.

- [26] Lauer V, Br émond G, Souifi A, et al. Electrical and optical characterisation of vanadium in 4H and 6H-SiC[J]. *Materials Science and Engineering: B*: 1999, 61-62: 248-252.
- [27] Cooper JA, Agarwal AK, Hara K, et al. Special issue on silicon carbide electronic devices - Foreword[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*: 1999, 46: 442-443.
- [28] Allen ST, Palmour JW, Tsvetkov VF, et al. Frequency and power performance of microwave SiC FET's[M]. *Silicon Carbide and Related Materials 1995*: 1996, 142: 761-764.
- [29] Knippenberg WF. Growth phenomena in silicon carbide[J]. *Philips Research Report*: 1963, 18: 161-274.
- [30] Acheson A. British Patent, No. 17: 911[P]. 1892.
- [31] Lely JA. Darstellung von einkristallen von siliciumcarbid und beherrschung von art und menge der im gitter eingebauten verunreinigungen[J]. *Angewandte Chemie*: 1954, 66: 713-713.
- [32] Semmelroth K, Schulze N, Pensl G. Growth of SiC polytypes by the physical vapour transport technique[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*: 2004, 16: S1597.
- [33] Kullaiah B, Tadashi O. *Crystal growth technology*[M]: William Andrew, 2003.
- [34] Yakimova R, Syväjärvi M, Tuominen M, et al. Seeded sublimation growth of 6H and 4H-SiC crystals[J]. *Materials Science and Engineering: B*: 1999, 61-62: 54-57.
- [35] Tairov YM, Tsvetkov VF. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*: 1978, 43: 209-212.
- [36] Ziegler G, Lanig P, Theis D, et al. Single crystal growth of SiC substrate material for blue light emitting diodes[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*: 1983, 30: 277-281.
- [37] Carter JCH, Tsvetkov VF, Glass RC, et al. Progress in SiC: from material growth to commercial device development[J]. *Materials Science and Engineering: B*: 1999, 61-62: 1-8.
- [38] Barrett DL, McHugh JP, Hobgood HM, et al. Growth of large SiC single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*: 1993, 128: 358-362.
- [39] Li H, Chen XL, Ni DQ, et al. Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2003, 258: 100-105.

- [40] Li H, Chen XL, Ni DQ, et al. An analysis of seed graphitization for sublimation growth of SiC bulk crystal[J]. *Diamond and Related Materials*: 2004, 13: 151-156.
- [41] Ohtani N, Fujimoto T, Katsuno M, et al. Growth of large high-quality SiC single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2002, 237-239: 1180-1186.
- [42] Oliver JD. Trends in commercially available SiC substrates[J]. *Materials Science Forum*: 2007, 556-557: 291-294.
- [43] Kawanishia S, Yoshikawab T, Shibataa H. Thermomigration of molten Cr-Si-C alloy in 4H-SiC at 1873–2273 K[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2019, 518: 73-80.
- [44] Daikoku H, Kado M, Seki A, et al. Solution growth on concave surface of 4H-SiC crystal[J]. *Crystal Growth & Design*: 2016, 16: 1256-1260.
- [45] Tsunooka Y, Kokubo N, Hatasa G, et al. High-speed prediction of computational fluid dynamics simulation in crystal growth[J]. *CrystEngComm*: 2018, 20: 6546-6550.
- [46] Liu B, Yu Y, Tang X, et al. Optimization of crucible and heating model for large-sized silicon carbide ingot growth in top-seeded solution growth[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2020, 533: 125406.
- [47] Mitani T, Komatsu N, Takahashi T, et al. Growth rate and surface morphology of 4H-SiC crystals grown from Si-Cr-C and Si-Cr-Al-C solutions under various temperature gradient conditions[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2014, 401: 681-685.
- [48] Mitani T, Komatsu N, Takahashi T, et al. Effect of aluminum addition on the surface step morphology of 4H-SiC grown from Si-Cr-C solution[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2015, 423: 45-49.
- [49] Narumi T, Kawanishi S, Yoshikawa T, et al. Thermodynamic evaluation of the C-Cr-Si, C-Ti-Si, and C-Fe-Si systems for rapid solution growth of SiC[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2014, 408: 25-31.
- [50] Wang L, Horiuchi T, Sekimoto A, et al. Three-dimensional numerical analysis of Marangoni convection occurring during the growth process of SiC by the RF-TSSG method[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2019, 520: 72-81.

- 
- [51] Powell JA, Larkin DJ. Process-induced morphological defects in epitaxial CVD silicon carbide[J]. *Physica Status Solidi B-Basic Research*: 1997, 202: 529-548.
- [52] Sameshima J, Ishiyama O, Shimozato A, et al. Relation between defects on 4H-SiC epitaxial surface and gate oxide reliability[J]. *Materials Science Forum*: 2013, 740-742: 745-748.
- [53] Lee KS, Lee SH, Kim M, et al. Surface preparation of 6H-silicon carbide substrates for growth of high-quality SiC epilayers[J]. *Materials Science Forum*: 2004, 457-460: 797-800.
- [54] Zhang N, Chen Y, Sanchez EK, et al. The Effect of 4H-SiC Substrate Surface Scratches on Chemical Vapor Deposition Grown Homo-Epitaxial Layer Quality[J]. *Materials Science Forum*: 2009, 615-617: 109-112.
- [55] Lendenmann H, Dahlquist F, Johansson N, et al. Long Term Operation of 4.5kV PiN and 2.5kV JBS Diodes[J]. *Materials Science Forum*: 2001, 353-356: 727-730.
- [56] Harada S, Yamamoto Y, Seki K, et al. Different behavior of threading edge dislocation conversion during the solution growth of 4H-SiC depending on the Burgers vector[J]. *Acta Materialia*: 2014, 81: 284-290.
- [57] Harada S, Yamamoto Y, Seki K, et al. Evolution of threading screw dislocation conversion during solution growth of 4H-SiC[J]. *APL Materials*: 2013, 1: 022109.
- [58] Yamamoto Y, Harada S, Seki K, et al. Low-dislocation-density 4H-SiC crystal growth utilizing dislocation conversion during solution method[J]. *Applied Physics Express*: 2014, 7: 065501.
- [59] Yamamoto Y, Harada S, Seki K, et al. High-efficiency conversion of threading screw dislocations in 4H-SiC by solution growth[J]. *Applied Physics Express*: 2012, 5: 115501.
- [60] Xiao S, Harada S, Murayama K, et al. Characterization of V-shaped defects formed during the 4H-SiC solution growth by transmission electron microscopy and X-ray topography analysis[J]. *Crystal Growth & Design*: 2016, 16: 5136-5140.
- [61] Zhang X, Skowronski M, Liu K, et al. Glide and multiplication of basal plane dislocations during 4H-SiC homoepitaxy[J]. *Journal of Applied Physics*: 2007, 102: 093520.

- [62] Harada S, Yamamoto Y, Seki K, et al. Reduction of threading screw dislocation utilizing defect conversion during solution growth of 4H-SiC[J]. *Materials Science Forum*: 2013, 740: 189-192.
- [63] Daikoku H, Kado M, Sakamoto H, et al. Top-seeded solution growth of 4H-SiC bulk crystal using Si-Cr based melt[J]. *Materials Science Forum*: 2012, 717: 61-64.
- [64] Danno K, Yamaguchi S, Kimoto H, et al. Trials of Solution Growth of Dislocation-Free 4H-SiC Bulk Crystals[J]. *Materials Science Forum*: 2016, 858: 19-22.
- [65] Onuma A, Maruyama S, Komatsu N, et al. Quantitative analysis of nanoscale step dynamics in high-temperature solution-grown single crystal 4H-SiC via in situ confocal laser scanning microscope[J]. *Crystal Growth & Design*: 2017, 17: 2844-2851.
- [66] Komatsu N, Mitani T, Hayashi Y, et al. Modification of the surface morphology of 4H-SiC by addition of Sn and Al in solution growth with SiCr solvents[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2017, 458: 37-43.
- [67] Shirai T, Danno K, Seki A, et al. Solution growth of p-type 4H-SiC bulk crystals with low resistivity[J]. *Materials Science Forum*: 2014, 778-780: 75-78.
- [68] Kusunoki K, Okada N, Kamei K, et al. Top-seeded solution growth of three-inch-diameter 4H-SiC using convection control technique[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2014, 395: 68-73.
- [69] Kusunoki K, Kamei K, Okada N, et al. Top-seeded solution growth of 3 inch diameter 4H-SiC bulk crystal using metal solvents[J]. *Materials Science Forum*: 2014, 778: 79-82.
- [70] Kusunoki K, Kishida Y, Seki K. Solution Growth of 4-Inch Diameter SiC Single Crystal Using Si-Cr Based Solvent[J]. *Materials Science Forum*: 2019, 963: 85-88.
- [71] Kordina O, Hallin C, Ellison A, et al. High temperature chemical vapor deposition of SiC[J]. *Applied Physics Letters*: 1996, 69: 1456-1458.
- [72] Hoshino N, Kamata I, Tokuda Y, et al. Fast growth of n-type 4H-SiC bulk crystal by gas-source method[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2017, 478: 9-16.
- [73] Matsuhata H, Kato T, Tsukimoto S, et al. High-resolution observation of basal-plane C-core edge dislocations in 4H-SiC crystal by transmission electron microscopy[J]. *Philosophical Magazine*: 2012, 92: 3780-3788.

- [74] Sugiyama N, Okamoto A, Okumura K, et al. Step structures and dislocations of SiC single crystals grown by modified Lely method[J]. *Journal of Crystal Growth*: 1998, 191: 84-91.
- [75] Martín E, Chafai M, Antón R, et al. MicroRaman study of bulk inclusions in SiC crystals[J]. *Materials Science and Engineering: B*: 2001, 80: 366-369.
- [76] Hirose F, Kitou Y, Oyanagi N, et al. Characterization of inclusions in SiC bulk crystals grown by modified Lely method[J]. *Materials Science Forum*: 2002, 389-3: 75-78.
- [77] Nishiguchi T, Nakamura M, Isshiki T, et al. Investigation of Graphite Particle Inclusions in 6H-SiC Single Crystals Grown by Sublimation Boule Growth Technique[J]. *Materials Science Forum*: 2004, 457-460: 47-50.
- [78] Rost HJ, Dolle J, Doerschel J, et al. Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2001, 225: 317-321.
- [79] Vetter WM, Dudley M. The contrast of inclusions compared with that of micropipes in back-reflection synchrotron white-beam topographs of SiC[J]. *Journal of Applied Crystallography*: 2004, 37: 200-203.
- [80] Mahajan S. Origins of micropipes in SiC crystals[J]. *Applied Physics Letters*: 2002, 80: 4321-4323.
- [81] Dudley M, Huang XR, Huang W, et al. The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide[J]. *Applied Physics Letters*: 1999, 75: 784-786.
- [82] Gutkin MY, Sheinerman AG, Argunova TS, et al. Interaction of micropipes with foreign polytype inclusions in SiC[J]. *Journal of Applied Physics*: 2006, 100: 093518.
- [83] Heindl J, Dorsch W, Eckstein R, et al. Formation of micropipes in SiC under kinetic aspects[J]. *Journal of Crystal Growth*: 1997, 179: 510-514.
- [84] Lin S, Chen Z, Yang Y, et al. Formation and evolution of micropipes in SiC crystals[J]. *Crystengcomm*: 2012, 14: 1588-1594.
- [85] Heindl J, Dorsch W, Strunk HP, et al. Dislocation Content of Micropipes in SiC[J]. *Physical Review Letters*: 1998, 80: 740-741.
- [86] Huang XR, Dudley M, Vetter WM, et al. Direct evidence of micropipe-related pure superscrew dislocations in SiC[J]. *Applied Physics Letters*: 1999, 74: 353-355.

- [87] Frank F. Capillary equilibria of dislocated crystals[J]. *Acta Crystallographica*: 1951, 4: 497-501.
- [88] Giocondi J, Rohrer GS, Skowronski M, et al. An atomic force microscopy study of super-dislocation/micropipe complexes on the 6H-SiC(0 0 0 1) growth surface[J]. *Journal of Crystal Growth*: 1997, 181: 351-362.
- [89] Tuominen M, Yakimova R, Vehanen A, et al. Defect origin and development in sublimation grown SiC boules[J]. *Materials Science and Engineering: B*: 1999, 57: 228-233.
- [90] Tanaka H, Nishiguchi T, Sasaki M, et al. Observation of planar defects in 2-inch SiC wafer[J]. *Materials Science Forum*: 2002, 389-3: 79-82.
- [91] Kuhr TA, Sanchez EK, Skowronski M, et al. Hexagonal voids and the formation of micropipes during SiC sublimation growth[J]. *Journal of Applied Physics*: 2001, 89: 4625-4630.
- [92] Righi MC, Pignedoli CA, Borghi G, et al. Surface-induced stacking transition at SiC(0001)[J]. *Physical Review B*: 2002, 66: 045320.
- [93] Matsunami H, Kimoto T. Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*: 1997, 20: 125-166.
- [94] Jagodzinski H. Polytypism in SiC crystals[J]. *Acta Crystallographica*: 1954, 7: 300.
- [95] Yakimova R, Syväjärvi M, Iakimov T, et al. Polytype stability in seeded sublimation growth of 4H-SiC boules[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2000, 217: 255-262.
- [96] Schmitt E, Straubinger T, Rasp M, et al. Polytype stability and defects in differently doped bulk SiC[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2008, 310: 966-970.
- [97] Kanaya M, Takahashi J, Fujiwara Y, et al. Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by x-ray diffraction[J]. *Applied Physics Letters*: 1991, 58: 56-58.
- [98] Tupitsyn EY, Arulchakkaravarthi A, Drachev RV, et al. Controllable 6H-SiC to 4H-SiC polytype transformation during PVT growth[J]. *Journal of Crystal Growth*: 2007, 299: 70-76.
- [99] Heine V, Cheng C, Needs RJ. A computational study into the origin of SiC polytypes[J]. *Materials Science and Engineering: B*: 1992, 11: 55-60.

- [100] Everson W, Snyder D, Heydemann V. Polishing and surface characterization of SiC substrates[J]. Materials Science Forum: 2000, 338-342: 837-840.
- [101] Heydemann V, Everson W, Gamble RD, et al. Chemi-mechanical polishing of on-axis semi-insulating SiC substrates[J]. Materials Science Forum: 2004, 457-460: 805-808.
- [102] Chandler Jr T, Lari M, Sudarshan TS. Damage-free surface modification of hexagonal silicon carbide wafers[J]. Materials Science Forum: 2000, 338-342: 845-848.
- [103] Mitchel W, Brown J, Buckanan D, et al. Comparison of mechanical and chemomechanical polished SiC wafers using photon backscattering[J]. Materials Science Forum: 2000, 338-342: 841-844.
- [104] Zhou L, Audurier V, Pirouz P, et al. Chemomechanical polishing of silicon carbide[J]. Journal of the Electrochemical Society: 1997, 144: L161-L163.
- [105] Qian W, Skowronski M, Augustine G, et al. Characterization of Polishing - Related Surface Damage in (0001) Silicon Carbide Substrates[J]. Journal of the Electrochemical Society: 1995, 142: 4290-4294.
- [106] Sako H, Yamashita T, Tamura K, et al. Microstructural analysis of damaged layer introduced during chemo-mechanical polishing[J]. Materials Science Forum: 2014, 778-780: 370-373.
- [107] Grim J, Benamara M, Skowronski M, et al. Transmission electron microscopy analysis of mechanical polishing-related damage in silicon carbide wafers[J]. Semiconductor Science and Technology: 2006, 21: 1709.
- [108] Sasaki M, Matsuhata H, Tamura K, et al. Synchrotron X-ray topography analysis of local damage occurring during polishing of 4H-SiC wafers[J]. Japanese Journal of Applied Physics: 2015, 54: 091301.
- [109] Martin C, Kerr T, Stepko W, et al. Sub-Surface Damage Removal in Fabrication & Polishing of Silicon Carbide[C]. CS MANTECH Conference, 2004.
- [110] Prinz GA. Magneto-electronics[J]. Science: 1998, 282: 1660-1663.
- [111] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic[J]. Science: 1998, 281: 951-956.

- [112] Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future[J]. *Science*: 2001, 294: 1488-1495.
- [113] Ohno H, Shen A, Matsukura F, et al. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs[J]. *Applied Physics Letters*: 1996, 69: 363-365.
- [114] Munekata H, Ohno H, von Molnar S, et al. Diluted magnetic III-V semiconductors[J]. *Physical Review Letters*: 1989, 63: 1849-1852.
- [115] Ohno H, Munekata H, Penney T, et al. Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors[J]. *Physical Review Letters*: 1992, 68: 2664-2667.
- [116] Chen L, Yang X, Yang F, et al. Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering[J]. *Nano Letters*: 2011, 11: 2584-2589.
- [117] Tu NT, Hai PN, Anh LD, et al. High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb[J]. *Applied Physics Letters*: 2016, 108: 192401.
- [118] Deng Z, Zhao K, Gu B, et al. Diluted ferromagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)P with decoupled charge and spin doping[J]. *Physical Review B*: 2013, 88: 081203.
- [119] Deng Z, Jin CQ, Liu QQ, et al. Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I-II-V semiconductor[J]. *Nature Communications*: 2011, 2: 422.
- [120] Chen BJ, Zhao K, Deng Z, et al. (Sr,Na)(Zn,Mn)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A diluted ferromagnetic semiconductor with the hexagonal CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> type structure[J]. *Physical Review B*: 2014, 90: 155202.
- [121] Guo S, Man H, Wang K, et al. Ba(Zn,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A diluted ferromagnetic semiconductor with n-type carriers and isostructural to 122 iron-based superconductors[J]. *Physical Review B*: 2019, 99: 155201.
- [122] Zhao K, Deng Z, Wang XC, et al. New diluted ferromagnetic semiconductor with Curie temperature up to 180 K and isostructural to the '122' iron-based superconductors[J]. *Nature Communications*: 2013, 4: 1442.

- [123] Yang X, Li Y, Shen C, et al. Sr and Mn co-doped LaCuSO: A wide band gap oxide diluted magnetic semiconductor with  $T_C$  around 200 K[J]. Applied Physics Letters: 2013, 103: 022410.
- [124] Chen B, Deng Z, Li W, et al. New Fluoride-arsenide Diluted Magnetic Semiconductor (Ba,K)F(Zn,Mn)As with Independent Spin and Charge Doping[J]. Scientific Reports: 2016, 6: 36578.
- [125] Ding C, Man H, Qin C, et al.  $(La_{1-x}Ba_x)(Zn_{1-x}Mn_x)AsO$ : A two-dimensional 1111-type diluted magnetic semiconductor in bulk form[J]. Physical Review B: 2013, 88: 041102.
- [126] Theodoropoulou N, Hebard AF, Chu SNG, et al. Magnetic and structural properties of Fe, Ni, and Mn-implanted SiC[J]. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films: 2002, 20: 579-582.
- [127] Wang W, Takano F, Ofuchi H, et al. Magnetic properties of transparent SiC : Mn films synthesized on SiC substrates[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 2007, 310: 2141-2143.
- [128] Ma SB, Sun YP, Zhao BC, et al. Magnetic properties of Mn-doped cubic silicon carbide[J]. Physica B-Condensed Matter: 2007, 394: 122-126.
- [129] Huang Z, Chen Q. Magnetic properties of Cr-doped 6H-SiC single crystals[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 2007, 313: 111-114.
- [130] Song B, Chen X, Han J, et al. Structural and magnetic properties of  $Si_{1-x}Co_xC$ [J]. Solid State Communications: 2010, 150: 1840-1844.
- [131] Song B, Jian JK, Li H, et al. New experimental evidence for origin of ferromagnetism ordering in Fe-doped SiC[J]. Physica B-Condensed Matter: 2008, 403: 2897-2901.
- [132] Song B, Bao H, Li H, et al. Observation of glassy ferromagnetism in Al-doped 4H-SiC[J]. Journal of the American Chemical Society: 2009, 131: 1376-1377.
- [133] Song B, Chen XL, Han JC, et al. Structural and magnetic properties of (Al, Fe)-codoped SiC[J]. Journal of Physics D-Applied Physics: 2010, 43: 415002.

- [134] Song B, Chen XL, Han JC, et al. Raman scattering and magnetizations studies of (Al, Cr)-codoped 4H-SiC[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: 2011, 323: 2876-2882.
- [135] Song B, Bao H, Li H, et al. Magnetic properties of Mn-doped 6H-SiC[J]. *Applied Physics Letters*: 2009, 94: 102508.
- [136] Liu Y, Wang G, Wang S, et al. Defect-induced magnetism in neutron irradiated 6H-SiC single crystals[J]. *Physical Review Letters*: 2011, 106: 087205.
- [137] Yu L, Jin H, Liu D, et al. Investigation of ferromagnetism in Al-doped 4H-SiC by density functional theory[J]. *Chemical Physics Letters*: 2010, 496: 276-279.
- [138] Tankeblue Semiconductor Co. Ltd.[EB/OL]. 2020. [Http://www.tankeblue.com](http://www.tankeblue.com).
- [139] Cree Inc.[EB/OL]. 2020. [Http://www.cree.com](http://www.cree.com).
- [140] ROHM Co. Ltd.[EB/OL]. 2020. [Http://rohm.eefocus.com](http://rohm.eefocus.com).
- [141] Tesla Inc.[EB/OL]. 2020. [Http://www.tesla.cn](http://www.tesla.cn).
- [142] Yole Développement[EB/OL]. 2020. [Http://www.yole.fr](http://www.yole.fr).
- [143] Lin H, Villamor A. *Power SiC 2018: Materials, devices and applications*[R], 2018.
- [144] 王华馥, 吴自勤. *固体物理实验方法*[M]: 高等教育出版社, 1990.
- [145] Guo D, Xie G, Luo J. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*: 2013, 47: 013001.
- [146] Maver U, Velnar T, Gaberšček M, et al. Recent progressive use of atomic force microscopy in biomedical applications[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*: 2016, 80: 96-111.
- [147] Raman CV. A Change of Wave-length in Light Scattering[J]. *Nature*: 1928, 121: 619-619.
- [148] Nakashima S, Harima H. Raman Investigation of SiC Polytypes[J]. *physica status solidi (a)*: 1997, 162: 39-64.
- [149] S A. On a new action of the magnet on electric currents[J]. *Nature*: 1880, 21: 361.
- [150] 黄昆, 韩汝琦. *固体物理学*[M]: 高等教育出版社, 1988.
- [151] Kinder R, Mikolášek M, Donoval D, et al. Measurement System with Hall and a Four Point Probes for Characterization of Semiconductors[J]. *Journal of Electrical Engineering*: 2013, 64: 106-111.

- [152] Van Der Pauw LJ. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape[J]. Philips Technical Review: 1958, 20: 220-224.
- [153] Łobiński R, Marczenko Z. Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry: 1992, 23: 55-111.
- [154] Jentoft FC. Chapter 3 Ultraviolet–Visible–Near Infrared Spectroscopy in Catalysis: Theory, Experiment, Analysis, and Application Under Reaction Conditions[M]. Advances in Catalysis: 2009, 52: 129-211.
- [155] 朱英, 和惠朋, 武晓博等. 紫外可见分光光度计及其应用[J]. 当代化工研究: 2012, 11: 34-37.
- [156] Cherepin VT. Secondary ion mass spectroscopy of solid surfaces[M]: VSP, 1987.
- [157] Benninghoven A. Development in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies[J]. Surface Science: 1975, 53: 596-625.
- [158] Martin RM, Martin RM. Electronic structure: basic theory and practical methods[M]: Cambridge university press, 2004.
- [159] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science: 1996, 6: 15-50.
- [160] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters: 1997, 78: 1396-1396.
- [161] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B: 1999, 59: 1758-1775.
- [162] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B: 1976, 13: 5188-5192.
- [163] Peter R, Msit, Effenberg G. The Ce-C phase system[EB/OL]. MSI Eureka in SpringerMaterials. 2020. [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_012768\\_01\\_full\\_LnkDia0](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_012768_01_full_LnkDia0).

- [164] Bondar A, Dovbenko O, Ivanchenko V, et al. The C-Cr phase diagram[EB/OL]. MSI Eureka in SpringerMaterials 2020. [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_011630\\_01\\_full\\_LnkDia0](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_011630_01_full_LnkDia0).
- [165] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]: 上海科学技术出版社, 1982.
- [166] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide[J]. Science: 2001, 291: 854.
- [167] Bogle KA, Ghosh S, Dhole SD, et al. Co: CdS diluted magnetic semiconductor nanoparticles: radiation synthesis, dopant-defect complex formation, and unexpected magnetism[J]. Chemistry of Materials: 2008, 20: 440-446.
- [168] Hong NH, Sakai J, Prellier W, et al. Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO<sub>2</sub> thin films[J]. Physical Review B: 2004, 70: 195204.
- [169] Ogale SB, Choudhary RJ, Buban JP, et al. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO<sub>2-δ</sub>[J]. Physical Review Letters: 2003, 91: 077205.
- [170] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films[J]. Applied Physics Letters: 2001, 79: 988-990.
- [171] Venkatesan M, Fitzgerald CB, Lunney JG, et al. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide[J]. Physical Review Letters: 2004, 93: 177206.
- [172] Wang B, Iqbal J, Shan X, et al. Effects of Cr-doping on the photoluminescence and ferromagnetism at room temperature in ZnO nanomaterials prepared by soft chemistry route[J]. Materials Chemistry and Physics: 2009, 113: 103-106.
- [173] Hong NH, Sakai J, Poirot N, et al. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films[J]. Physical Review B: 2006, 73: 132404.
- [174] Luo X, Tseng LT, Lee WT, et al. Probing the magnetic profile of diluted magnetic semiconductors using polarized neutron reflectivity[J]. Scientific Reports: 2017, 7: 6341.
- [175] Rahman MA, Rout S, Thomas JP, et al. Defect-rich dopant-free ZrO<sub>2</sub> nanostructures with superior dilute ferromagnetic semiconductor properties[J]. Journal of the American Chemical Society: 2016, 138: 11896-11906.

- [176] Venkatesan M, Fitzgerald CB, Coey JMD. Unexpected magnetism in a dielectric oxide[J]. Nature: 2004, 430: 630-630.
- [177] Wang XR, Li CJ, Lü WM, et al. Imaging and control of ferromagnetism in  $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures[J]. Science: 2015, 349: 716.
- [178] Yoon SD, Chen Y, Yang A, et al. Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase  $\text{TiO}_{2-\delta}$  films[J]. Journal of Physics: Condensed Matter: 2006, 18: L355-L361.
- [179] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors[J]. Science: 2000, 287: 1019-1022.
- [180] Li H, Bao HQ, Song B, et al. Observation of ferromagnetic ordering in Ni-doped AlN polycrystalline powders[J]. Solid State Communications: 2008, 148: 406-409.
- [181] Sanyal B, Bengone O, Mirbt S. Electronic structure and magnetism of Mn-doped GaN[J]. Physical Review B: 2003, 68: 205210.
- [182] Yang H, Peng TH, Wang WJ, et al. Interface metallization and electrical characterization of Ta-Pt multilayers on n-type SiC[J]. Applied Surface Science: 2008, 255: 3121-3125.
- [183] Son NT, Hai PN, Janz n E. Carbon vacancy-related defect in 4H and 6H SiC[J]. Physical Review B: 2001, 63: 201201.
- [184] Lingner T, Greulich-Weber S, Spaeth JM, et al. Structure of the silicon vacancy in 6H-SiC after annealing identified as the carbon vacancy-carbon antisite pair[J]. Physical Review B: 2001, 64: 245212.
- [185] S rman E, Son NT, Chen WM, et al. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC[J]. Physical Review B: 2000, 61: 2613-2620.
- [186] Wimbauer T, Meyer BK, Hofstaetter A, et al. Negatively charged Si vacancy in 4H-SiC: A comparison between theory and experiment[J]. Physical Review B: 1997, 56: 7384-7388.
- [187] Arrott A. Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherias[J]. Physical Review: 1957, 108: 1394-1396.
- [188] Iwata HP, Lindefelt U, berg S, et al. Stacking faults in silicon carbide[J]. Physica B: Condensed Matter: 2003, 340-342: 165-170.

- [189] 甘第. SiC 单晶缺陷及极性研究[D]: 中国科学院大学, 2016.
- [190] Gupta S, Pecholt B, Molian P. Excimer laser ablation of single crystal 4H-SiC and 6H-SiC wafers[J]. *Journal of Materials Science*: 2011, 46: 196-206.
- [191] Deki M, Ito T, Yamamoto M, et al. Enhancement of local electrical conductivities in SiC by femtosecond laser modification[J]. *Applied Physics Letters*: 2011, 98: 133104.
- [192] Yamaguchi M, Ueno S, Kumai R, et al. Raman spectroscopic study of femtosecond laser-induced phase transformation associated with ripple formation on single-crystal SiC[J]. *Applied Physics A*: 2010, 99: 23-27.
- [193] Wu X, Jia T, Zhao F, et al. Formation mechanisms of uniform arrays of periodic nanoparticles and nanoripples on 6H-SiC crystal surface induced by femtosecond laser ablation[J]. *Applied Physics A*: 2007, 86: 491-495.
- [194] Tomita T, Kinoshita K, Matsuo S, et al. Distinct fine and coarse ripples on 4H-SiC single crystal induced by femtosecond laser irradiation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*: 2006, 45: 444-446.
- [195] Sipe J, Young JF, Preston J, et al. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory[J]. *Physical Review B*: 1983, 27: 1141.
- [196] Liu J. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes[J]. *Optics Letters*: 1982, 7: 196-198.
- [197] Nikogosyan DN. *Nonlinear optical crystals: a complete survey*[M]: Springer Science & Business Media, 2006.

## 致 谢

光阴似箭，岁月如梭，博士生涯已经接近尾声。值此之际，首先，我要诚挚地向我的导师陈小龙研究员表示深深的谢意！陈老师学识渊博、治学严谨、为人正直，不仅培养了我的科研能力还教会了我很多做人的道理。和陈老师讨论时，他总能洞察问题的本质，发现其中隐藏的科学内核，不断修正着我思考问题的方式。陈老师博闻多识，让我的人生有了更宽广的眼界。陈老师兢兢业业忘我的工作精神更是激励着我勇于克服困难、不断前进。在此，谨向敬爱的陈老师再次表达诚挚的谢意与衷心的祝福！。

感谢王文军老师在科研与生活中给予我的巨大帮助与关心。

感谢 A02 组的郭丽伟老师、王刚老师、金士锋老师、郭建刚老师、徐燕萍老师在工作上的帮助和生活上的关心。

感谢 A02 组的应天平、张韩、黄郊、贾玉萍、申士杰、赵萌、李丹丹、甘弟、李治林、徐春华、钟文武、王达、钟鑫、林志萍、吴肖志、杨军伟、李琨琨、袁端端、刘宁、陈洪祥、孙晓宁、胡伟杰、赵琳琳、郭云龙、范晓、孙瑞锦等师兄师姐给予的指导和帮助；感谢陈旭、宋艳鹏、邓俊、周楷尧、张乃夫、龚春生、陈龙、曹程、周均言、杨乃吉、马玉哲、蔡昊、刘佳航、郝木难、韩雪、王国宾、王俊杰、了可、谢圳楷、马宇欣、闫少华、杨蕾、柴聪聪、杨雨欣等同学的帮助。感谢你们的支持，十分幸运与你们相遇。

感谢杨新安老师和田焕芳老师教会我使用透射电子显微镜；感谢苏少奎老师在 PPMS 样品测试上的帮助；感谢张冬香老师和张秋琳老师在脉冲激光上的指导与帮助；感谢刘效治同学在电镜测量上的帮助。

感谢天科合达半导体股份有限公司给予的帮助与支持。感谢彭同华总工程师、刘春俊工程师、王波工程师、姜艳芳工程师、崔建立工程师、刘勇工程师、杨孝泽等人对于本论文实验的帮助。

感谢我的爸爸和妈妈，感谢你们对我的关心、支持和鼓励，让我有信心有力量勇往直前。

感谢中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室/中国科学院大学对我的培养。

最后再一次感谢所有帮助、关心我的人，感谢你们的支持，感恩与你们的相遇。

张泽盛

2020年5月

## 作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

### 作者简介:

2011年9月——2015年6月,在吉林大学物理学院获得学士学位。

2015年9月——2020年6月,在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

### 获奖情况:

2017年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖

2018年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖

2019年获中国科学院物理研究所所长奖学金优秀奖

### 发表文章目录:

1. **Zhang Z**, Cai H, Gan D, Hu W, Yang J, Liu X, Guo Y, Guo L, Wang W, Chen X. A new method to characterize underlying scratches on SiC wafers [J]. CrystEngComm: 2019, 21:1200-1204.

2. Yang J, Guo L, Guo Y, Hu W, **Zhang Z**. Epitaxial graphene/SiC Schottky ultraviolet photodiode with orders of magnitude adjustability in responsivity and response speed [J]. Applied Physics Letters: 2018, 112: 103501.

3. **Zhang Z**, Chen L, Deng J, Wang G, Song Y, Guo J, Wang W, Chen X. Ferromagnetism in 4H-SiC single crystal induced by Al-doping [J]. (Submitted to Applied Physics A-Materials Science & Processing)

### 申请或已获得的专利:

1. 陈小龙, **张泽盛**, 王文军, 一种碳化硅单晶的生长方法, 国家发明专利, 申请号: 201911174051.5

