

# $\alpha$ -SiC 晶体中的位错

郭 常 霖

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981年12月16日收到

## 提 要

用腐蚀法和X射线形貌术研究了 $\alpha$ -SiC晶体中的位错。所用的腐蚀剂为熔融氢氧化钾。证实了尖底蚀坑与位错的一一对应关系。由于[0001]方向的螺型位错的Burgers矢量比刃型位错的Burgers矢量大得多，故可从蚀坑的深浅来判别螺型位错和刃型位错。给出了蚀坑形状和多型体晶体结构的对应关系。研究了表面生长蜷线的形态与SiC晶体中的位错及位错运动的关系。

X射线形貌图显示了 $\alpha$ -SiC晶体中相当数量的位错处于基面C面上。生长位错从晶体“根部”成核并随着晶体生长前沿的向前推进而延伸，因而位错线的方向常常沿[1010]和[1120]方向。将腐蚀法和X射线形貌术结合起来才能全面显示 $\alpha$ -SiC晶体中的位错。

SiC是一种高温半导体和高温结构材料。鉴于晶体缺陷对半导体性质和高温材料性能有一定的影响，有必要详细研究SiC晶体中的位错缺陷。Amelinckx, Lang, Tomita等人<sup>[1-6]</sup>用腐蚀法和X射线形貌技术研究过SiC晶体中的位错。Verma, Amelinckx, Frank等人<sup>[7-10]</sup>用光学显微镜研究了SiC表面的生长蜷线与位错的关系以及位错对晶体生长和多型性的影响。SiC是典型的多型性化合物，已发现了150多种多型体，并存在着普遍的平行连生现象和一维无序结构缺陷。这种结构的多变性和复杂性必然给SiC晶体缺陷的研究带来更多的复杂因素和困难。本文报道我们用腐蚀法和X射线形貌术对SiC晶体缺陷的研究结果。

## 一、蚀坑与位错的对应关系

### 1. 腐蚀剂的选择与腐蚀方法

文献报道过的腐蚀剂<sup>[11-15]</sup>有熔融硼砂(800—1000℃)、熔融碱金属碳酸盐(约1000℃)、过氧化钠及其混合物，较常见的为前两种。

对上述腐蚀剂以及NaOH, KOH,  $3\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $3\text{KOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $4\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ ,  $\text{KClO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} + 2\text{KNO}_3$ 等所作的试验表明，熔融KOH, NaOH,  $3\text{KOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 是最适用和最方便的腐蚀剂。它们不但能很好地显露正C面<sup>\*[16]</sup>的位错蚀坑，有时也能显露负C面的规则蚀坑。特别是 $3\text{KOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 可以使多数SiC的两个C面均出现规则蚀坑。其他腐蚀剂使负C面呈粗糙面，不出现规则蚀坑，

<sup>1)</sup> 为方便起见仍用正、负C面之称，相当于文献[16]的I, II C面。

使用上不太方便,也不易控制。如过氧化钠在高于一定温度( $600^{\circ}\text{C}$ )时迅速分解,而温度较低时流动性又较差。

将 KOH 或 NaOH 置于镍坩埚中,加热至  $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ,投入晶体,在熔融碱中腐蚀 2—5 分钟,取出用水清洗。 $\text{NaOH}$  腐蚀速度较  $\text{KOH}$  慢,较适于研究位错密度较大的晶体。用  $3\text{KOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$  时温度  $600^{\circ}\text{C}$ 。本文主要用  $\text{KOH}$ ,必要时用另两种。

## 2. 蚀坑与位错的对应关系

$C$  面上位错蚀坑的分布有四种形式,任意散布、直线排列、塞积群、多边化图象。蚀坑

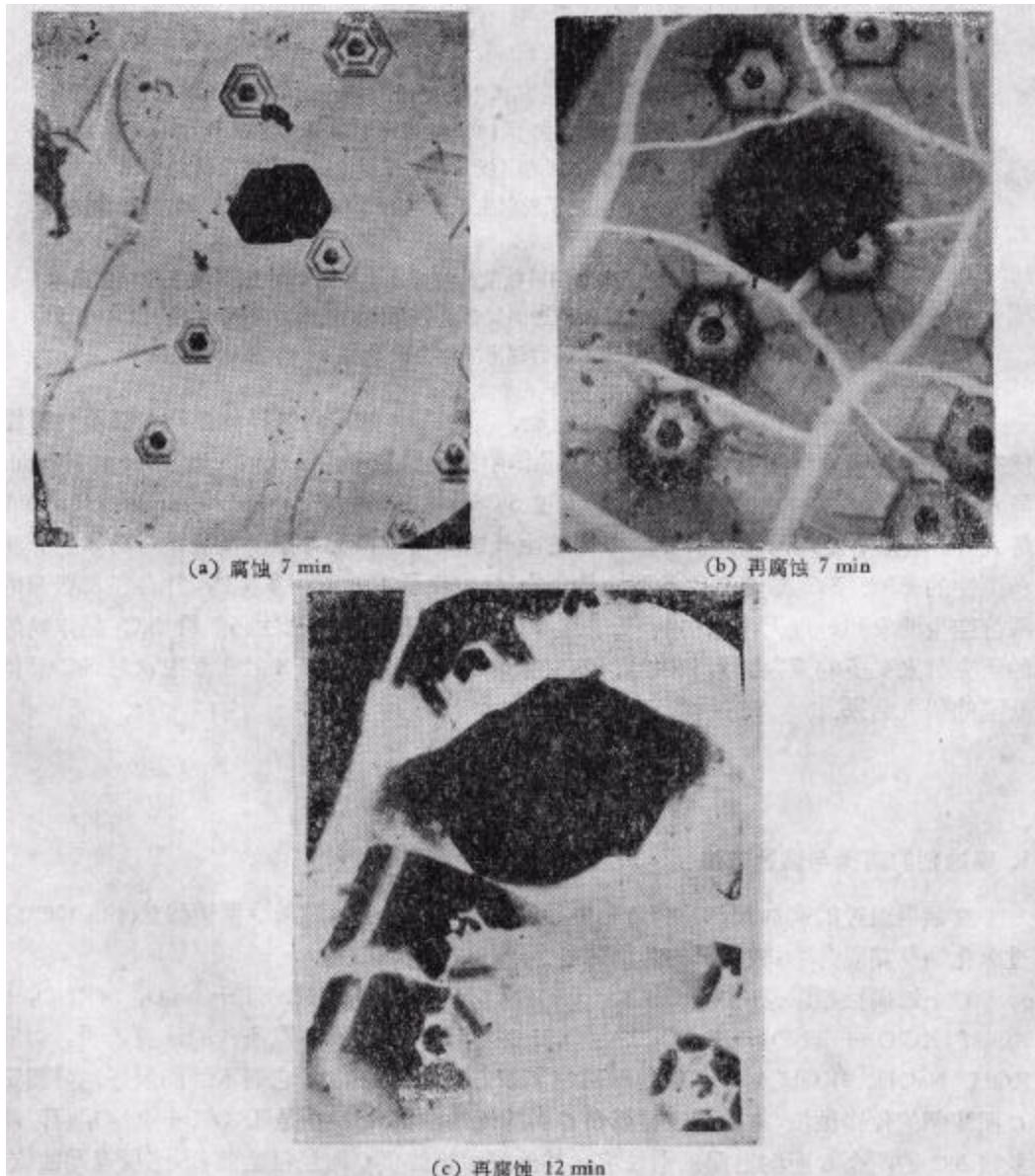


图 1 蚀坑与位错的对应关系 不断腐蚀过程中尖底蚀坑的数量和位置不变  
(深黑色的两个为螺型位错蚀坑,比其他刃型位错蚀坑深得多)  $\times 160$

形状为六角形、截角三角形,多数为尖底。下面的事实可以证明尖底蚀坑对应于 SiC 晶体中的位错。

1) 在不断腐蚀过程中,尖底蚀坑的数量和位置不变。图 1 晶体腐蚀了 26 分钟,按正 C 面腐蚀速度<sup>[16]</sup>计算共蚀去 30  $\mu\text{m}$ ,若计及蚀坑深度则坑底已深至 100  $\mu\text{m}$  内部。从图 1 可见蚀坑位置、数量不变,坑底不偏斜。

2) 腐蚀-抛光-再腐蚀实验同样表明蚀坑位置、数目基本不变。对图 2 晶体用碳化硼作研磨剂磨去 30  $\mu\text{m}$  一层。再腐蚀后只有极少数蚀坑消失,这相当于位错线转向。

3) 直线排列及显示塞积群图象的蚀坑列严格地平行于一定的结晶学方向,且毫无例外地平行于 [11\bar{2}0] 方向(图 3)。塞积群蚀坑排列间距符合 Eshelby-Frank-Nabarro<sup>[17]</sup> 关系式

$$x_i = \frac{D\pi^2}{8n\tau_0} i^2,$$

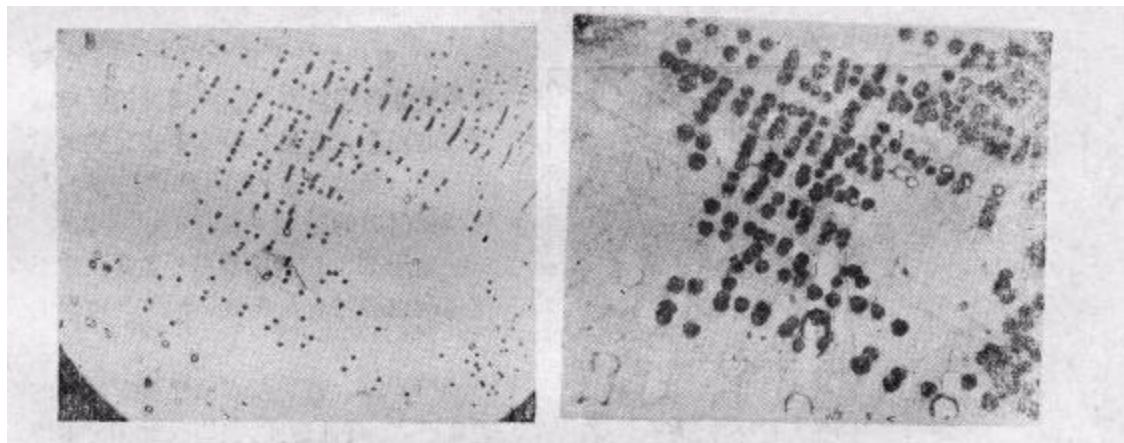


图 2 腐蚀-研磨抛光-再腐蚀过程中尖底蚀坑的数量和位置不变  $\times 60$

其中  $i$  为位错序数,领头位错  $i = 0$ ,  $x$  为任一位错与领头位错的距离(图 4(b))。阻挡塞积群的障碍可以是一交叉滑移面的位错列(图 4(a))或一位错群(图 4(b)),也可以是一螺型位错或其他显微缺陷。由于图 4(a) 的塞积群邻近有一个 Burgers 矢量很大的螺型位错的影响,在该位错附近  $x$  距离偏离了理论关系。邻近位错的影响相当于附加了一个反向的切应力,使  $i-\sqrt{x}$  关系形成一折线(图 5)。而对于图 4(b),虽然塞积群近旁亦有一位错,但由于是 Burgers 矢量很小的刃型位错,附加的应力场很小,故  $i-\sqrt{x}$  关系基本上保持直线。

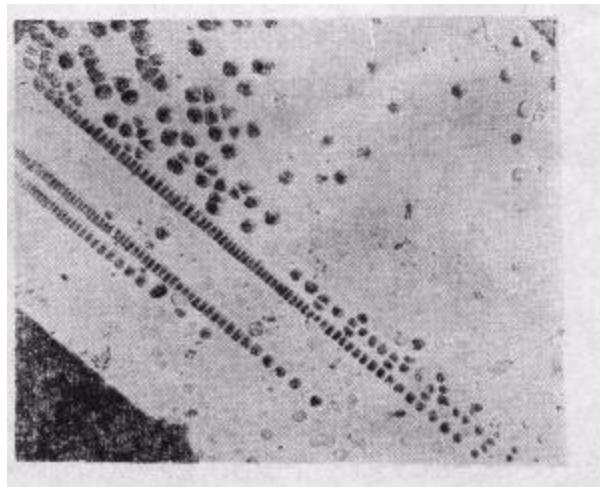


图 3 刃型位错的直线排列,与晶体的侧边  
(左下角)平行(沿 [11\bar{2}0] 方向)  
由于是负 C 面,故六角形蚀坑已圆化  $\times 60$

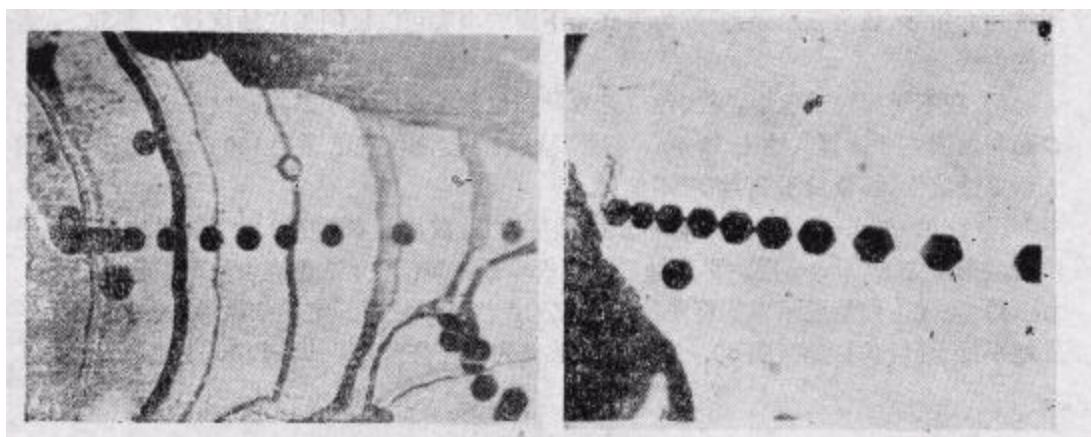
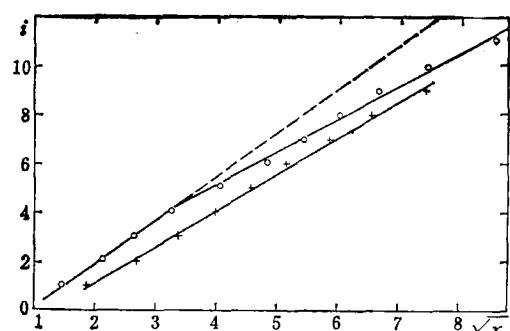
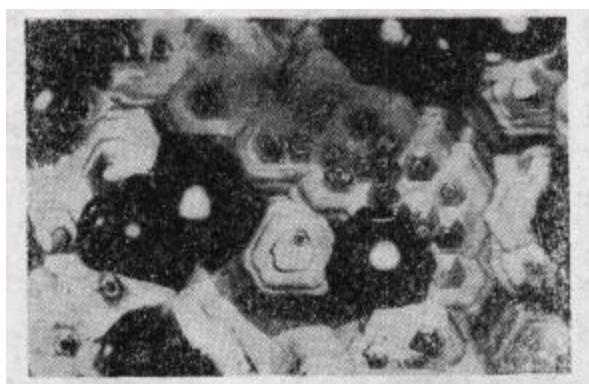
图 4 位错列在障碍前的塞积  $\times 240$ 

图 5 塞积群位错排列关系的验证

均因 SiC 的极性而有所不同。负 C 面比正 C 面大得多<sup>[16]</sup>, 且掺杂困难<sup>[18]</sup>, 致使负 C 面出现蚀坑的条件通常较正 C 面难于满足。即使用  $3\text{KOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$  腐蚀剂也不是所有晶体负 C 面都出现蚀坑, 故负 C 面蚀坑只作与正 C 面情况对应参考的作用。

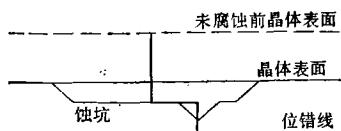
(a) 有三个蚀坑变为平底后在蚀坑六角形对角线  $[11\bar{2}0]$  方向出现尖底小蚀坑。深黑色中央有白点的深蚀坑为螺型位错  $\times 44$ 

4) 有典型的多边化图象(图 2). 特别是在晶体呈现有严重热腐蚀的区域或斜坡曲面上, 常具有极度多边化的蚀坑排列图. 多边化排列沿  $[10\bar{1}0]$  方向, 与密积面  $(10\bar{1}0)$  垂直.

由于 SiC 结构的复杂性, 要注意下述情况出现时有可能破坏蚀坑与位错的一一对应关系.

(1) SiC 正、负 C 面性质有较大的差别<sup>[16]</sup>, 如腐蚀速度、杂质吸附和扩散等

(2) 95% 以上的 SiC 晶体中存在一维无序结构缺陷<sup>[19]</sup>. 当表面层存在严重的一维无序时, 由于表面能的增加而较难择优在位错线处腐蚀出蚀坑. 在表面处如此混乱的排列一般很



(b) 弯折位错线的空间形态示意图

图 6 位错线的转向和弯折

少, 若出现此情况则全表面均无蚀坑。实验中确实发现部分晶体两个 C 面均无蚀坑, 而从劳厄斑点的畸变证实晶体并不完整。因此 SiC 任一 C 面一旦出现蚀坑, 该 C 面蚀坑与位错的一一对应关系一般可以得到保证。

另外, 尚需注意层状结构的 SiC 中许多位错处于最密积面 C 面上, 它们在 C 面上无露头而不出蚀坑, 只在个别情况下看到有沿  $[10\bar{1}0]$  方向的平行蚀线群的迹象。X 射线形貌术可确定 C 面位错。故不能只用腐蚀法确定 SiC 的位错密度。

### 3. 位错线的空间形态

不断腐蚀过程中, 部分尖底蚀坑变成平底, 有时还会在平底的长对角线或边的垂直平分线上出现一个新的尖底小蚀坑(图 6), 可见位错线改变了方向, 水平位错线的方向一般沿  $[11\bar{2}0]$  或  $[10\bar{1}0]$ , 而从原来尖底蚀坑不偏斜来看, 垂直位错一般沿  $[0001]$  方向。有些晶体的许多尖底蚀坑经不断腐蚀最后都变成平底(图 7), 可见相当一部分的垂直位错都是从水平位错转向而成的。

也有少数蚀坑是斜底的(图 8), 显然表明位错线与 C 面斜交一角度  $\beta$ 。用干涉显微镜测定了这些位错蚀坑各底面的斜度和蚀坑大小, 计算得  $\beta$  角约为  $52^\circ$ 。该晶体的多型体为  $6H$ , 故斜位错线的方向为  $[40\bar{4}1]$ 。

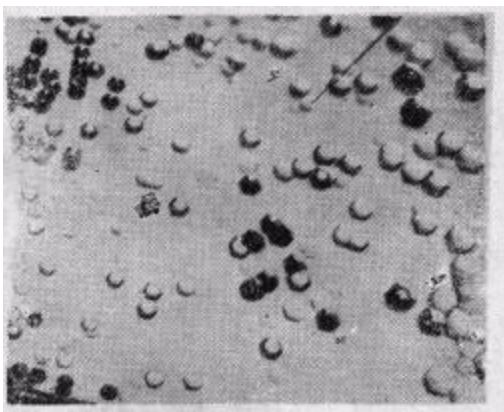


图 7 不断腐蚀的过程中该晶体的相当一部分蚀坑变成平底, 位错线已转向  $\times 30$

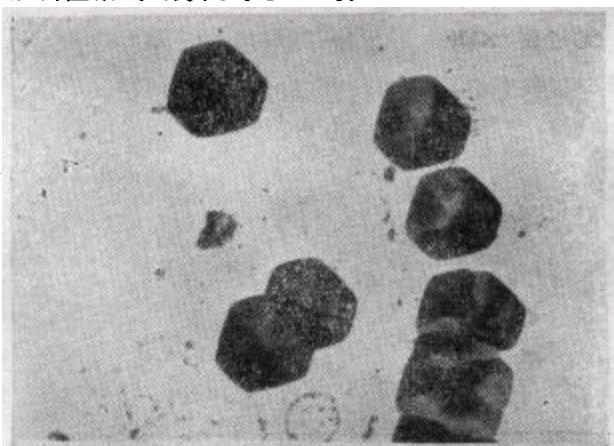


图 8 一群偏底蚀坑 左下两个蚀坑与右上两个蚀坑的偏底方向不同, 左上角的一个蚀坑为正底蚀坑  $\times 240$

蚀坑的线度和深度的比例取决于三个腐蚀速度: 侧向晶面腐蚀速度  $v_p$ , C 面腐蚀速度  $v_c$ , 位错线腐蚀速度  $v_d$ (图 10)。若设蚀坑半底角为  $\alpha$ , 蚀坑横向增大速度为  $v_t$ , 则

$$v_p = v_t + v_c \cdot \tan \alpha,$$

$$\tan \alpha = v_p/v_d = v_t/(v_d - v_c).$$

$v_c$  已作过测定<sup>[16]</sup>, 正 C 面  $1 \mu\text{m}/\text{分}$ , 负 C 面  $7 \mu\text{m}/\text{分}$ 。而正、负 C 面的  $v_t$  大约相同, 约为  $20\text{--}40 \mu\text{m}/\text{分}$ 。对同一晶体同一晶面, 因腐蚀条件相同, 不同蚀坑的  $v_t$ ,  $v_c$  相同, 而  $v_d$  与

### 4. 螺型位错与刃型位错的区别

表面有生长螺旋的 SiC 晶体腐蚀后, 在螺旋中心出现表征着螺型位错的深尖底蚀坑(图 9)。螺旋台阶由于是显露出尖棱的薄弱环节, 可腐蚀成平底蚀坑状的小圈而使螺旋在腐蚀后仍清晰可见。螺型位错的 Burgers 矢量为  $[0001]$ 。

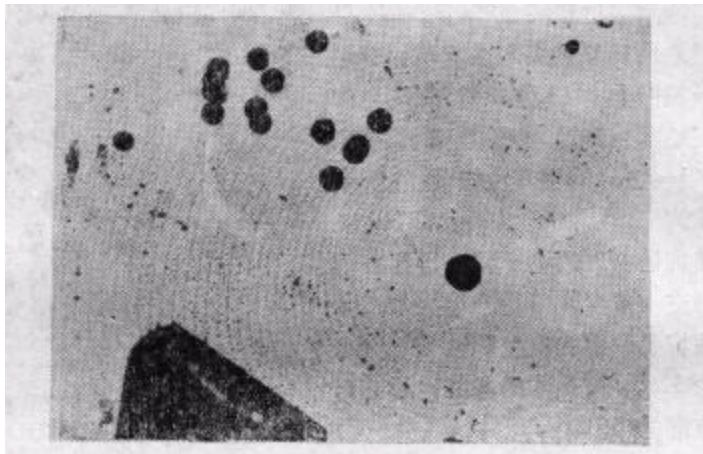
蚀坑的线度和深度的比例取决于三个腐蚀速度: 侧向晶面腐蚀速度  $v_p$ , C 面腐蚀速度  $v_c$ , 位错线腐蚀速度  $v_d$ (图 10)。若设蚀坑半底角为  $\alpha$ , 蚀坑横向增大速度为  $v_t$ , 则

位错线能量有关,故  $\alpha$  角亦与位错线能量有关。

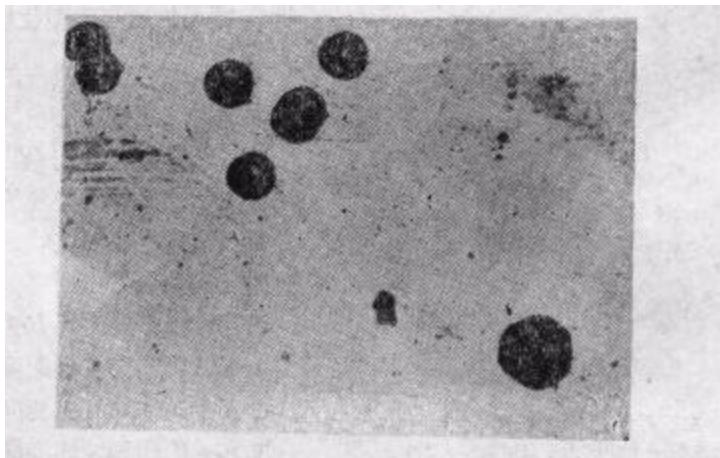
$\alpha$  角可用干涉显微镜测定。实验测定表明,同一正 C 面上刃型位错(排成行或塞积群蚀坑及许多散乱分布的蚀坑)的  $\alpha$  值均相同,不同晶体刃型位错蚀坑  $\alpha$  值差别很小,约为  $75-79^\circ$ 。这表明刃型位错一般以  $\alpha\text{-SiC}$  最短平移矢量  $[11\bar{2}0]$  为 Burgers 矢量。刃型位错负 C 面蚀坑为  $85^\circ$ 。螺型位错深蚀坑的  $\alpha$  角变动很大。两个螺旋中心的螺型位错蚀坑(均在正 C 面)的  $\alpha$  角测定值为  $52^\circ$  和  $77^\circ 54'$ 。显然是由于它们的 Burgers 矢量有很大差别的缘故。

螺型位错能量  $W_s$  与刃型位错能量  $W_e$  之比为

$$\frac{W_s}{W_e} = \frac{b_s^2(1-\nu)}{b_e^2} \left[ 1 - \frac{\ln b_s/b_e}{\ln r/b_e} \right],$$



(a) 全貌  $\times 120$



(b) 左上角的刃型位错蚀坑要浅得多  $\times 240$

图9 生长螺旋腐蚀后的图形 螺旋中心的深尖底蚀坑为螺型位错,  
螺旋台阶棱边腐蚀成一连串的小环而清晰可见

式中  $r$  为镶嵌结构或位错网所限制的镶嵌块的尺寸,约为  $10^{-4}\text{ cm}$ ;  $\nu$  为泊松比,设为 0.2; 刃型位错  $b_e = 3.08\text{ \AA}$ 。若对  $\alpha\text{-SiC}$  基本类型 6H, 则 Burgers 矢量为单位晶胞  $c$  轴高度

的螺型位错  $b_s = 15.08 \text{ \AA}$ , 故  $W_s/W_e = 15.4$ , 可见能量差别甚大。除  $2H$ ,  $4H$  多型体外, 一般多型体的  $c$  轴都大于  $6H$  的  $c$  轴, 高层多型体的  $c$  轴可达几百到几千埃, 加上  $b_s$  可以是  $c$  轴晶胞参数的二倍或数倍, 所以螺型位错的蚀坑总是比刃型位错深得多(图 1)。从蚀坑深浅可判别螺型、刃型。从  $\alpha$  角大小可比较 Burgers 矢量  $b_s$  的大小。

从  $v_t$ ,  $v_c$  值可求出  $v_p$ , 对正  $C$  面为  $35 \mu\text{m}/\text{分}$ , 负  $C$  面为  $115 \mu\text{m}/\text{分}$ 。负面蚀坑侧面腐蚀速度与晶体侧面剧烈腐蚀收缩<sup>[16]</sup>时的腐蚀速度相近, 可见是择优腐蚀的结果。因刃

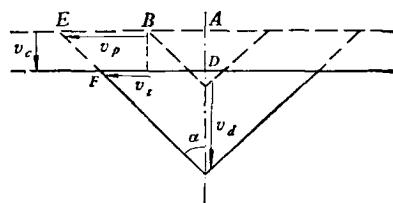
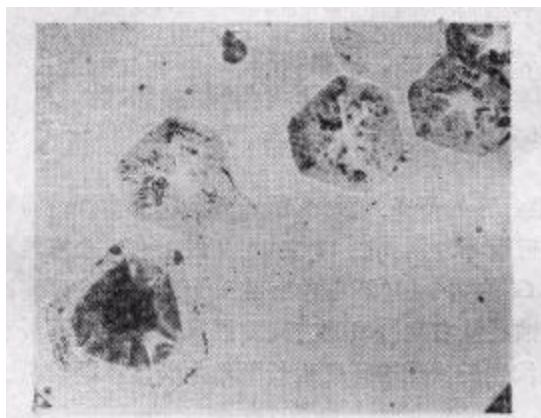
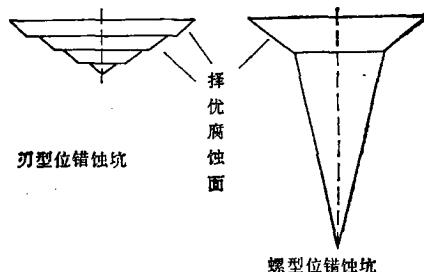


图 10 蚀坑腐蚀过程示意图



(a) 左下角的螺型位错深蚀坑侧面显示出两层结构  $\times 300$



(b) 两种蚀坑截面示意图

型位错的  $v_d$  较小, 择优腐蚀较完全, 蚀坑规则。螺型位错  $v_d$  很大, 只有蚀坑上半部被择优腐蚀, 形成规则斜面, 由于腐蚀很快顺位错线往纵深发展, 迅速形成不规则侧面深坑, 呈现双层结构(图 11)。刃型位错蚀坑侧面的细阶梯是不同时期择优腐蚀差别所造成的结果(图 1, 6, 11)。

## 二、蚀坑形状与多型体晶体结构的关系

$\alpha$ -SiC 基本类型  $6H$ ,  $15R$  及  $\beta$ -SiC 的六方晶系表示的  $(11\bar{2}0)$  面近邻原子在  $(11\bar{2}0)$  面上的投影如图 12 所示。可见各硅碳密堆积双层键的结构是不同的。碳原子(B)与下层硅原子(D, A, A')所形成的键中, 投影重叠的 A, A' 原子和 B 原子的人字形键开口向右。而另一层碳原子(M)的人字形键开口向左( $N-M-N'$ )。为叙述方便, 这两种键型简称为右键和左键。由图可知, 每一密堆积双层的键型是一致的, 且单位晶胞中各层键型次序与晶体结构的 Z 字形堆垛次序(Жданов 符号<sup>[20]</sup>)有密切关系。例如  $6H$  晶体结构为  $(33)$ , 单位晶胞各层键型则为三右三左;  $15R$  结构为  $(32)_3$ , 三分之一晶胞各层键型为三右二左。

从正、负  $C$  面腐蚀速度的巨大差别<sup>[16]</sup>可知, 硅、碳原子化学键的性质不同。腐蚀过程

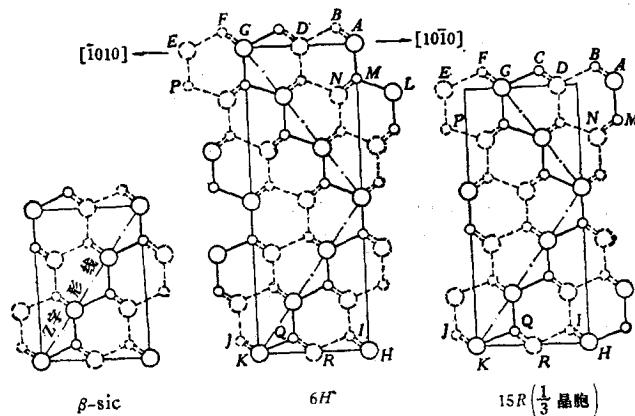


图 12 碳化硅多型体基本类型晶体结构(1120)投影图

大圆为硅原子;小圆为碳原子;用实线表示的原子和键处于(1120)面上;用虚线表示的是处于(11-20)面邻近的原子和键;细实线矩形为单位晶胞( $15 R$  为  $\frac{1}{3}$  晶胞);点划线为 Z 字形排列

中,破坏硅原子的键合要比破坏碳原子的键合容易得多。因此,那一方向容易腐蚀就得看不容易破坏键合的碳原子在那一方向容易被破坏。例如图 12 之  $15 R$  最上面一个密堆积双层,从左面腐蚀去碳原子 F 需破坏与 G, G' 的两个键(不考虑上层原子),而从右面腐蚀去碳原子 B 只需破坏一个键。显然择优腐蚀是从右向  $[\bar{1}010]$  方向发展。腐蚀坑侧面最后的显露面<sup>[21]</sup>却是腐蚀速度慢的面。晶体层状生长过程的择优生长面与生长显露面与腐蚀过程的面正好相反<sup>[21]</sup>。

对负 C 面键型与正 C 面相同的  $15 R$  最下面一层的分析可知,腐蚀的择优方向仍为从右向  $[\bar{1}010]$  方向。可见只要键型相同的层,无论是正 C 面还是负 C 面,择优腐蚀方向相同。因此正、负 C 面蚀坑形状与取向均应相同。

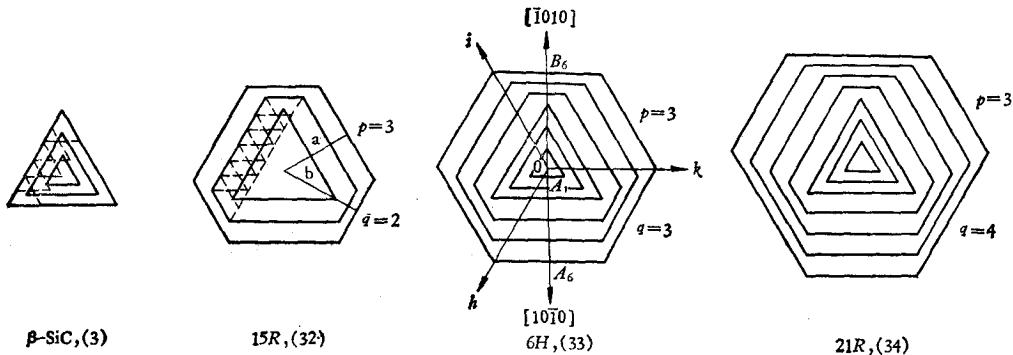


图 13 不同晶体结构的多型形成不同外形蚀坑过程的示意图

实线所示各层闭合图形为每一硅(碳)层腐蚀并向外推移的过程;虚线所示的小三角形表示以蚀坑的一个边界上各点为中心向四周腐蚀扩展,最后形成新边界的元过程

随着晶体结构堆垛层次序的不同,腐蚀的择优方向也在不断地变化着。如对 6H 类型,结构符号为(33),键型三左三右,择优腐蚀取向三次  $[\bar{1}010]$ ,三次  $[10\bar{1}0]$ ,最终构成

正六方形蚀坑(图 13). 对  $\beta$ -SiC, 人字形键朝向永远不变, 键型相同, 择优腐蚀取向不变, 故蚀坑为正三角形. 对  $15R$ , 结构  $(32)_3$ , 键型三右二左重复三次. 若没最初腐蚀的一个基元正三角形中心至底边的垂直距离为  $h_0$  (故至顶点为  $2h_0$ ), 则三右二左共五层腐蚀后, 蚀坑中心至两邻边的垂直距离  $h_1 = 7h_0$  及  $h_2 = 8h_0$ , 因此所形成的截角三角形蚀坑两邻边边长之比

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{5h_1h_2 - 2h_1^2 - 2h_2^2}{4h_1^2 + h_2^2 - 4h_1h_2} = \frac{3}{2}.$$

同样的分析可知,  $21R(34)_3$  的  $h_1 = 10h_0$ ,  $h_2 = 11h_0$ , 故  $a_1/a_2 = 4/3$ . 对不同空间群的 SiC 多型体分析表明, 凡是  $C6mc$  空间群的六方多型体其  $a_1/a_2 = 1$ , 即蚀坑为正六角形. 而属  $R3m$  空间群的三方多型体和  $C3m$  空间群的六方多型体其  $a_1/a_2 \neq 1$ , 蚀坑为截角三角形. 蚀坑边长  $a_1$  与  $a_2$  之比等于晶体结构 Жданов 符号中奇序数项数值和与偶序数项数值和之比. 例如:

$19H, C3m, (22232323)$ ,  $a_1/a_2 = 11/8$ ;

$39R, R3m, (3334)_3$ ,  $a_1/a_2 = 7/6$ ;

$51R, R3m, (333332)_3$ ,  $a_1/a_2 = 9/8$ .

可见 Жданов 符号中奇、偶项数值和之比越接近 1 的多型体的蚀坑就越接近六角形. 因此许多高层多型体(特别是属于特殊结构系列的多型体<sup>[22]</sup>, 其蚀坑往往近似正六角形.

我们所作的下列实验完全证明了上述理论分析的正确性.

### 1. 截角三角形蚀坑边长与多型体类型的关系

选取了一批蚀坑为截角三角形的晶片. 由于绝大多数 SiC 晶体是数种多型平行连生的, 用劳厄法鉴定连生多型在晶体中的排列次序<sup>[23]</sup>, 最后确定显现蚀坑的晶体表面层的多型. 由于低层类型边长比差别大, 故只选  $6H, 15R, 21R$  几种多型晶体. 实验结果如表 1 所示, 与理论计算符合.

表 1 蚀坑形状与多型体结构关系的实测结果

晶体号	原厚度 ( $\mu m$ )	连生多型	磨薄后厚 ( $m\mu$ )	磨薄后晶体 留下的多型	理 论 边 长	实 测 边 长比 <sup>1)</sup>	百分误差
1	400	$6H + 15R$	220	$6H$	1	2.5/2.5	0
2	330	$6H + 15R$	200	$15R$	3/2	6.0/4.0	0
3	240	$6H + 15R$	155	$15R$	3/2	2.5/1.7	2%
4	384	$6H + 21R + 15R$	250	$21R$	4/3	7.5/5.5	2%
5	229	$6H + 21R + ?$	75	$21R$	4/3	12.5/10.0	6%
6	312	$6H + 15R + 21R$	160	$21R$	4/3	5.0/4.0	6%

1) 蚀坑边长用带标尺的显微镜测定, 误差小于 0.1(大格).

### 2. 正堆垛与反堆垛多型体蚀坑的取向

Жданов 符号数字不对称的多型体(空间群  $R3m$  和  $C3m$ )有正堆垛与反堆垛结构的区别. 例如,  $15R$  有  $(32)_3$ , 还有  $(23)_3$ ; 同样,  $21R$  有  $(34)_3$ , 还有  $(43)_3$ . 正、反堆垛多

型体结构因子  $F_{hkl}$  的消光规律不同, 可从劳厄斑点分布规律判断<sup>[22]</sup>。照上述理论分析,

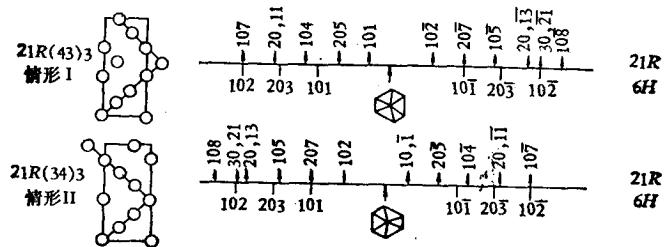


图 14 21 R 多型体正堆垛与反堆垛结构晶体的 X 射线衍射斑点消光关系与蚀坑指向的对应

正、反堆垛的同类多型体正  $C$  面蚀坑取向应相反。

用 X 射线劳厄法仔细分析了四个含 15 R 和两个含 21 R 且都在正  $C$  面上具有截角三角形蚀坑的晶体。正  $C$  面朝向劳厄底片。仔细确定了蚀坑取向与底片上劳厄斑点分布规律间的关系(图 14), 结果表明, 正、反堆垛结构的蚀坑取向确实相反。

### 3. 正、负 $C$ 面蚀坑取向关系

如上所述, 在计及碳、硅原子间化学键的差别时, 单一多型的一个晶体正、负  $C$  面的蚀坑形状和取向均应相同。但若假定硅、碳化学键基本相同, 则从图 12 按上述方法进行类似的分析可知, 正、负  $C$  面蚀坑形状相同但取向相反。

选取了三个仅含 15 R 多型体的晶体, 其中一个原来就是纯 15 R, 另两个为 6H + 15 R 但磨薄去除 6H 直至 X 射线劳厄法鉴定为纯 15 R 时为止。腐蚀后观察表明三个晶体的正、负  $C$  面截角三角形蚀坑均系同向。

### 4. 不断腐蚀时蚀坑形状的变化

对数百个 SiC 晶体的腐蚀观察表明, 有一部分晶体在不断腐蚀时蚀坑形状和边长比发生了变化, 而且通常是在整个晶面或很大面积内蚀坑形状一起变化。由于 SiC 晶体的普遍平行连生现象, 在蚀坑往下腐蚀至不同多型的层时, 随着多型体的变化, 蚀坑形状当然也要改变。

## 三、表面生长螺线与位错

升华法气相生长的 SiC 晶体呈片状, 基面为  $C$  面。显然晶片侧面的生长速度大于  $C$  面的生长速度。另外, 较厚的 SiC 晶片常呈楔形(一个  $C$  面平整而另一  $C$  面呈阶梯状), 这说明从紧贴坩埚壁的晶体侧面(“根部”)不断向外生长是晶体长成大片状并增厚的主要因素。因此, 虽然晶体生长的螺型位错理论<sup>[24]</sup>在 SiC 晶体生长中起一定的作用, 但看来并不是主要的<sup>[25]</sup>。特别是它不能解释普遍的一维无序和连生现象。

不断腐蚀 SiC 晶体时可以观察到生长纹的蚀象(图 15)。这种蚀象线总是与晶片的六方形边平行并总是从晶体的根部开始的, 它反映了晶体生长过程中侧面层向外推移的

过程。在晶面扩展的过程中杂质的沉积和偏聚在生长前沿是引起择优腐蚀的原因。实际上,透明的 SiC 晶片中有时也能看到如图 15 形状的杂质色线存在(绿色或蓝色线)。

$\alpha$ -SiC 中 [0001] 螺型位错(特别是  $c$  轴晶胞整数倍 Burgers 矢量的位错)能量很高,要形成它是较困难的。因此  $C$  面上的螺型位错不太多,从而容易在很完整的晶面上在晶体生长的后期形成十分漂亮的生长蜷线图案。从生长蜷线的图象及其与蚀象的关系可以研究 SiC 中的位错及其运动。

实验表明, SiC 任一生长蜷线的中心必存在一个深的尖底蚀坑,即存在一个螺型位错,可以从生长蜷线的蜷方向判别中心螺型位错是同号还是异号。异号位错蜷线蜷曲方向相反。Burgers 矢量大小相等的异号螺型位错将形成闭合的生长台阶(图 16(b))。几个同号位错重叠在一起时可以得同向蜷曲的双蜷线(图 17)。典型的蜷线可以是圆形(图

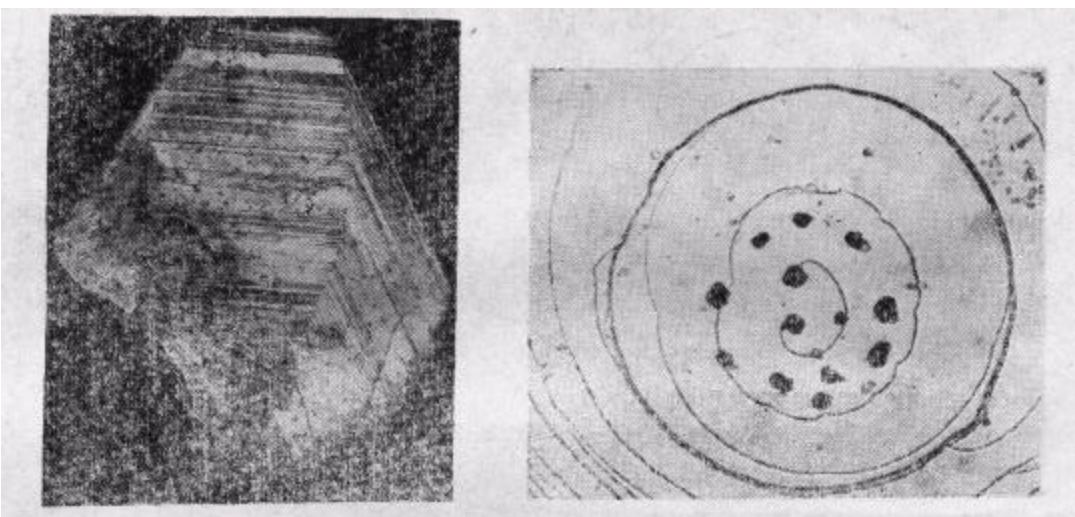
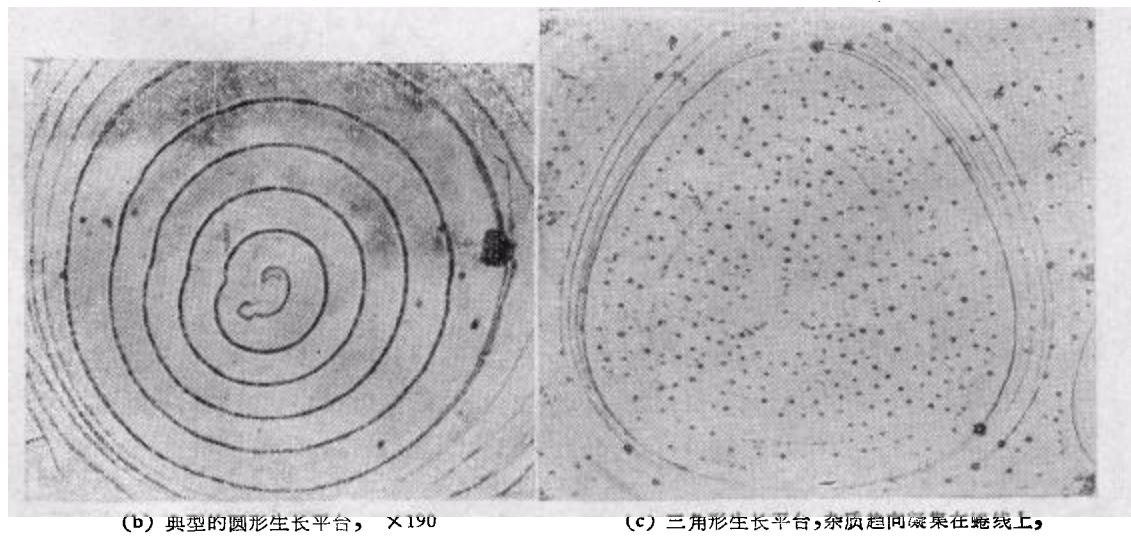


图 15 腐蚀后显示出反映晶体生长过程的“生长纹”腐蚀图象的晶体  $\times 32$

(a) 杂质趋向凝聚在位错露头处, 蜷线遇到障碍物时可绕过去(注意蜷线绕过障碍时的滞后凹入)  $\times 265$



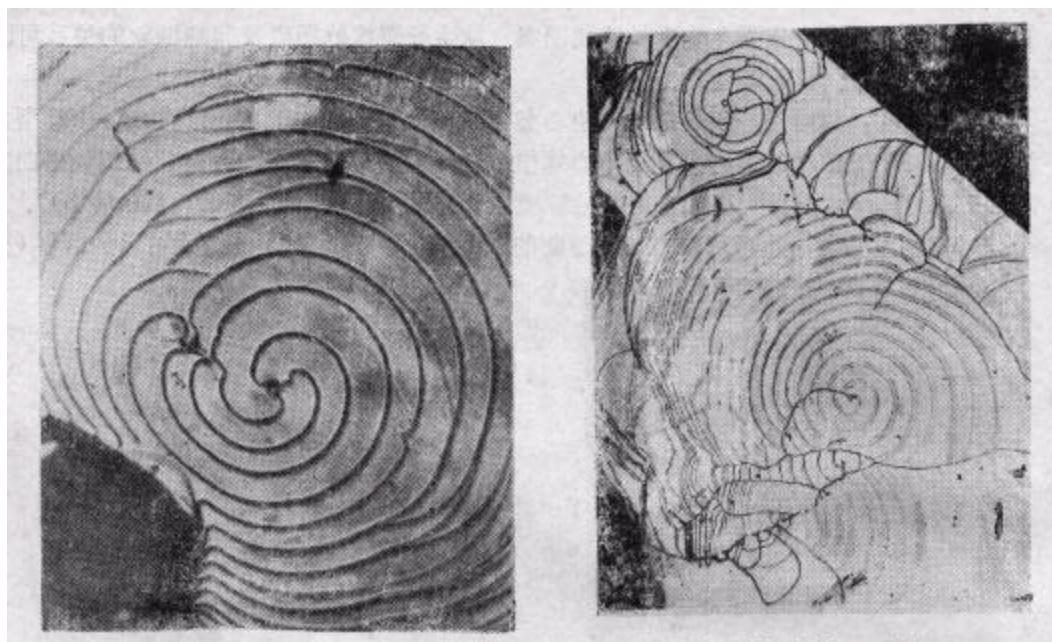
(b) 典型的圆形生长平台,  $\times 190$

(c) 三角形生长平台,杂质趋向凝聚在蜷线上,特别在尖角上  $\times 63$

图 16 两个异号螺型位错形成的双源生长蜷线生长平台

9)、正六角形(图18)、正三角形和截角三角形。

从直线排列、塞积群排列和多边化排列蚀坑图象已经说明极硬的脆性材料SiC在生长时的高温下是有塑性的,位错可以滑移或攀移。在已形成生长螺旋线的晶体中,位错的运



(a) 三个约成  $120^\circ$  角的交叉同号螺旋线组  $\times 47$

(b) 同号双螺旋线组  $\times 16$

图17 同一位错源形成的同号螺旋线组

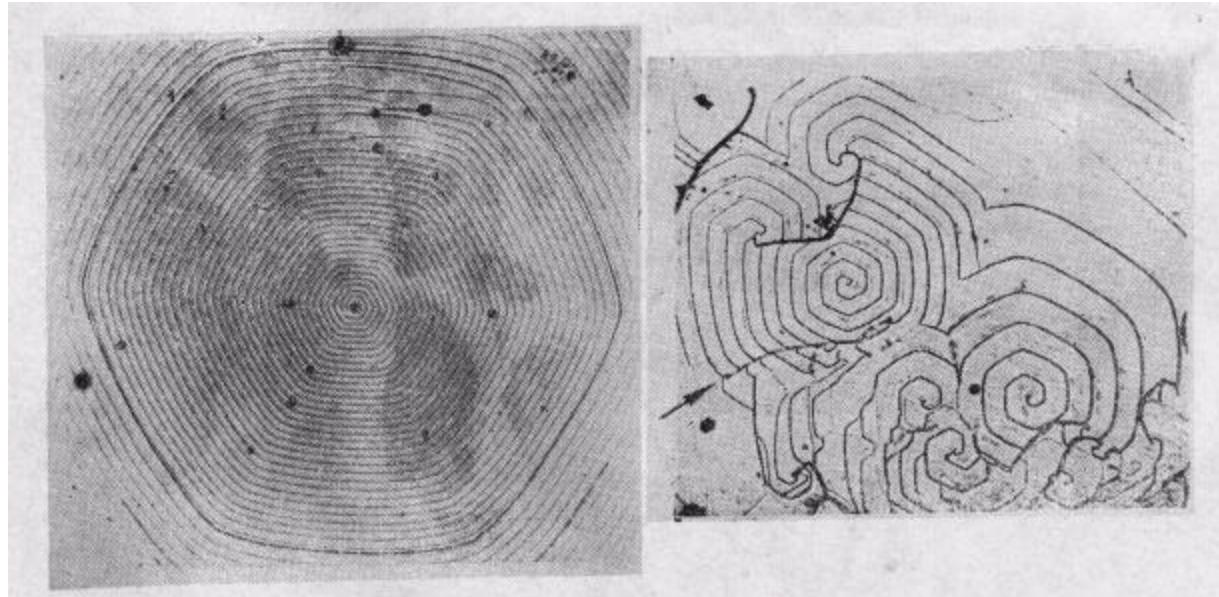
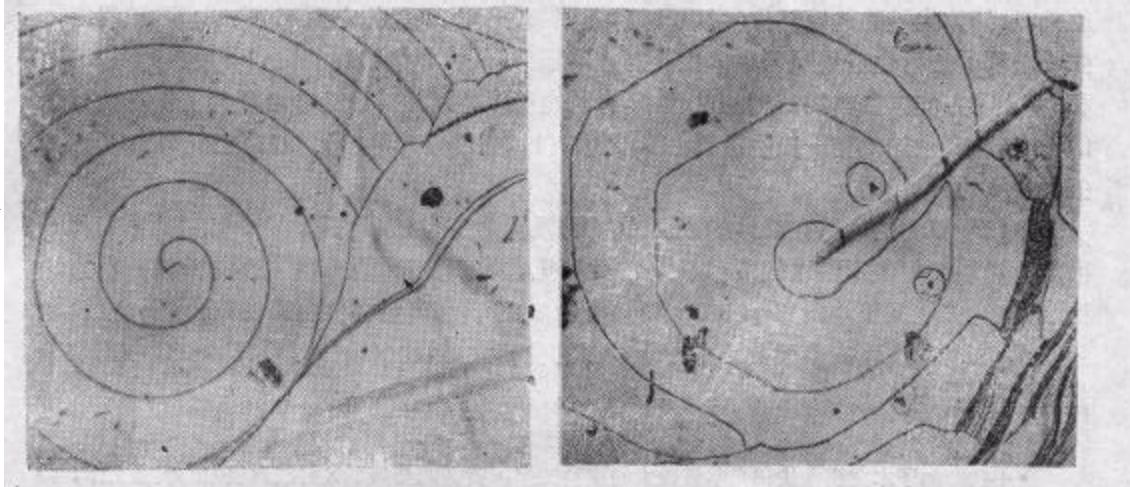


图18 典型的正六角形螺旋线 螺旋线的边平行于晶体六角形外形的边  $\times 100$

图19 位错运动后造成的生长螺旋线的曲折(箭号所指处) 照片的上半部可看到三角形螺旋线  $\times 37$

动可使蜷线产生位移和曲折(图 19)。而当蜷线中心的螺型位错滑移时, 将沿位错运动的轨迹产生一个阶梯(图 20(a))。若出现锥形源的复滑移<sup>[26]</sup>时将产生巨型的斜阶梯<sup>[27,28]</sup>(图 20(b))。



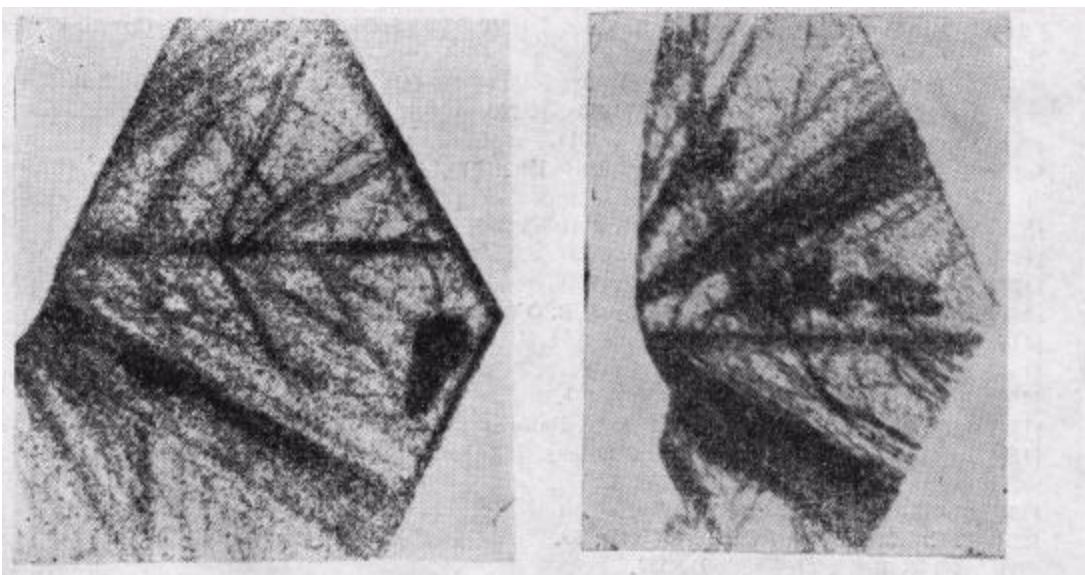
(a) 移动后阶梯与蜷线阶梯高度相同

(b) 移动后较大的斜阶梯, 可能由锥形源引起

图 20 已形成蜷线后, 蜷线中心的螺型位错所造成的阶梯  $\times 25$ 

#### 四、SiC 缺陷的 X 射线形貌术观察

SiC 对 X 射线的吸收不太大。符合  $\mu t = 1$  条件的临界穿透行程  $t$  对 Ag, Mo, Cu, Fe, Cr 靶  $K_a$  分别为 1.23, 0.63, 0.071, 0.037, 0.022 mm, 上式的  $\mu$  为 X 射线吸收系数。



(a) 晶体 A, 位错也可诱发新的位错

(b) 晶体 B, 中间的黑团是杂质凝聚团

图 21  $\alpha$ -SiC 晶片的 X 射线透射形貌照片 Ag  $K_a$ , (2240) 衍射  $\times 20$ .

(照片左边是晶体生长开始处, 即根部, 大部分位错由此发源)

为了拍摄较厚的 SiC 晶片, 我们选用 Ag 靶。为显示基面上的位错, 选用(2240)衍射。

对 18 个两面平整的 SiC 晶片拍摄了 X 射线形貌照片。典型的如图 21 所示。从实验观察可知,  $\alpha$ -SiC 晶体中相当数量的位错处于基面 (*C* 面) 上。一般基面的位错多属生长位错, 从晶体生长的起始部位(坩埚壁处)即根部(如图 21 晶体左面部分)发源, 随着晶体生长过程的进行位错线顺着晶体生长的方向延伸。因此位错线的方向一般沿着 [1010] 和 [1120] 方向。位错线延伸的过程中, 有时也能以位错线本身为核心成为诱发产生位错的源, 其后产生的位错一般也沿着 [1010] 和 [1120] 方向(图 21)。*C* 面上位错的 Burgers 矢量多数为 [1120]。

平行于 *C* 面的位错在晶体的表面 (*C* 面) 没有露头点, 因此不显露蚀坑。而垂直于 *C* 面的位错用 X 射线形貌术较难观察。由此可见, 只有把腐蚀法和 X 射线形貌术两种方法结合起来, 才能完整地研究  $\alpha$ -SiC 中的位错。对于高温半导体性质来说, 垂直于 *C* 面(或斜交于 *C* 面)的位错的影响要比平行于 *C* 面的位错大, 因此腐蚀法对研究  $\alpha$ -SiC 中的位错是重要的。

唐士鑫参加了本文腐蚀法和光学显微术的实验工作, 黄月鸿参加了 X 射线形貌术的实验工作, 特此表示深切的谢意。

### 参 考 文 献

- [1] S. Amelinckx, G. Strumane and W. W. Webb, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 1359; Silicon Carbide, Ed. by J. R. O'Conner and J. Smiltens, (1960), p. 162.
- [2] A. R. Lang, *J. Appl. Phys.*, **30**(1959), 1748.
- [3] T. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, **20**(1965), 1087; 1295.
- [4] K. Ohta, T. Tomita and T. Watanabe, *Japan. J. Appl. Phys.*, **4**(1965), 652.
- [5] U. S. Ram and G. Singh, *J. Cryst. Growth*, **32**(1976), 197.
- [6] P. Krishna, S. S. Jiang and A. R. Lang, Twelfth International Congress of Crystallography, Collected Abstracts. (1981). C-247.
- [7] A. R. Verma, *Phil. Mag.*, **42**(1951), 1005; **43**(1952), 441; *Nature* **168**(1951), 430; *Zeit. Krist.*, **111**(1959), 142; Silicon Carbide, (1960), p. 202.
- [8] F. C. Frank, *Phil. Mag.*, **42**(1951), 1014.
- [9] S. Amelinckx, *Nature*, **167**(1951), 939; **168**(1951), 431; *J. Chim. Phys.*, **48**(1951), 475; **49**(1952), 411, **50**(1953), 45.
- [10] Y. Inomata et al., *J. Cryst. Growth*, **2**(1968), 322.
- [11] R. Gevers et al. *J. Chim. Phys.* **50**(1953), 321; *Naturwissenschaften*, **39**(1952), 448.
- [12] F. H. Horn, *Phil. Mag.*, **43**(1952), 1210.
- [13] J. W. Faust, Silicon Carbide, Ed. by J. R. O'Conner et al., (1960), p. 403.
- [14] K. M. Hergenrother, S. E. Mayer and A. I. Mlavsky. *ibid.*, p. 60.
- [15] H. C. Chang, *AD* 274187, (1962).
- [16] 郭常霖、唐士鑫, 物理学报, **22**(1966), 831.
- [17] J. D. Eshelby, F. C. Frank and F. R. N. Nabarro, *Phil Mag.*, **42**(1951), 351.
- [18] R. C. Smith, The Electrochemical Society, Inc. Fall Meeting-New York, Extended Abstracts of electronics Division, Vol. **12**, No. 2.
- [19] 郭常霖, 物理学报, **21**(1965), 1308.
- [20] Г. С. Жданов, *ДАН СССР*, **48**(1945), 39.
- [21] 郭常霖, 硅酸盐学报, **8**(1980), 582.
- [22] 郭常霖, 物理学报(待发表).
- [23] 郭常霖, 物理学报, **21**(1965), 503; 中国科学, **15**(1966), 604.
- [24] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **243**(1951), 299.

- [25] 郭常霖, 物理学报, 21(1965), 1089.
- [26] A. H. Cottrell and B. A. Bilby, Defects in Crystalline Solids, London Physics Soc. Conference, (1954).
- [27] V. G. Bhinde und A. R. Verma, Zeit. Krist., 111(1959), 142.
- [28] Н. В. Глики, ДАН СССР, 99(1954), 255.

## DISLOCATIONS IN $\alpha$ -SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL

GUO CHANG-LIN

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The dislocations in  $\alpha$ -SiC single crystal are studied by means of etching method and X-ray topographic method. The etchant used is the fused alkali hydroxide. The one-to-one correspondence between the etch pits with sharp bottom and the dislocations are confirmed. Because of the Burgers vector of the screw dislocations in [0001] direction are much larger than that of the edge dislocations, one can distinguish the screw dislocations from the edge dislocations according to the depth of etch pits. The correspondent relation between the shape of etch pits and the crystal structure of polytype is given. The relationships between the pattern of growth spiral on surface and the dislocations as well as the movement of dislocations are studied. X-ray topography shows that a lot of dislocations in  $\alpha$ -SiC are on the base plane (C plane). The growth dislocations nucleate at the crystal root and extend along the direction of crystal growth passing through the whole crystal in the crystal growth process, so the dislocation lines are always along the [10\bar{1}0] and [11\bar{2}0] direction. The dislocations in  $\alpha$ -SiC crystal can be observed completely only when both the etching method and X-ray topographic method are employed.