

# 碳化硅高温半导体

(一)

碳化硅单晶体的生长



73, 721

616

# 碳化硅高温半导体

(一)

## 碳化硅单晶体的生长

[荷] J. A. 列 来等著

珥 石 編譯

上海科学技术出版社

## 內 容 提 要

本书选譯有关碳化硅单晶体生长的論文共 18 篇,其中大部分譯自 1960 年出版的国际碳化硅會議論文集“碳化硅——一种高温半导体”(Silicon Carbide—A High Temperature Semiconductor, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston, Mass., April 2—3, 1959, Pergamon Press, 1960)。这些論文分別介紹用升华法、气体裂化法和溶液法制备碳化硅单晶体的工艺条件和晶体生长机理,在很大程度上反映了在这个領域內的已有的主要研究成果和发展趋向。本书附录中还編入对碳化硅的研究具有重要参考价值的“半导体中杂质和不完整性的作用”一論文和比較完整的碳化硅的主要数据。

本书为碳化硅論文集的第一册。有关碳化硅的物理-化学性质、固体結構、半导体性质和器件的論文,今后将按照本书的編譯方式,陸續分册出版。

本书专供半导体和固体物理方面的研究工作者、工程技术人员、高等学校的教师、研究生和高年級学生閱讀参考。

## 碳化硅高温半导体

### (一)

#### 碳化硅单晶体的生长

原 著 者 [荷] J. A. Lely 等

編 譯 者 珥 石

\*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海新华印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/18 印张 6 4/18 插頁 18 字数 190,000

1962 年 5 月第 1 版 1962 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—6,000

統一书号: 15119·1659

定 价: (十四) 1.85 元

## 譯 者 序

近数年来,由于新技术,特别是軍用航空电子学的发展,对耐輻射的高温半导体的需要日益增加。在这种情况下,碳化硅由于具备特有的大的禁帶寬度,受到了越来越多的重視。根据公开发表的資料,荷兰非力浦研究室的 Lely (1955) 首先在实验室内用升华法制备成功杂质的数量和种类可以加以控制的、具有足够尺寸的碳化硅单晶。其后,美国西屋研究室的 Chang 和 Kroko (1957) 以及 Hamilton (1958) 采用改进了的 Lely 法,也制得了具有半导体质量的碳化硅单晶。最近,关于生长型碳化硅  $p-n$  結的制备問題在这两个研究室中也获得了解决(1960)。据报导,目前美国已有两家公司制成了可以在  $500^{\circ}\text{C}$  环境温度下使用的碳化硅整流管,而且这种高温整流管的耐輻射性能远胜于硅二极管。碳化硅晶体管据說也已在西屋研究室試制成功,直至  $670^{\circ}\text{F}$  仍具有放大作用,功率增益大于 1,进一步研究后,估計可在  $925^{\circ}\text{F}$  以上的温度中操作。

碳化硅作为高温半导体材料,在半导体領域中的重要地位在 1959 年 4 月間于美国波士頓举行的国际碳化硅會議上得到了反映。这个會議是由美国空軍劍桥研究中心发起的,出席會議的有来自美国、英国、西德、比利时、瑞典、印度等十个国家的五百名以上的科学家。會議上共提出了四十六篇报告,分属五个部分:

- I. 硅-碳二元系(共四篇);
- II. 碳化硅单晶的生长(包括升华法、气体裂化法和溶液法,共十篇);
- III. 碳化硅固体(包括晶体結構、表面形貌学、化学不完整性 and 氧化等四方面,共十篇);
- IV. 碳化硅半导体(包括能帶結構、电学性质、光学性质和輻射作用等四方面,共十二篇);
- V. 碳化硅器件(包括制备手續、二极器件和三极器件等三方面,共十篇)。

这些研究报告在一定程度上反映了資本主义国家在碳化硅半导体方面已有的主要研究結果、所达到的水平和研究动向,有一定的参考价值。为便于参考起見,我們拟以會議文集(Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston, Mass. Apr. 2-3, 1959, Pergamon Press, Oxford, 1960, 以下簡称 Silicon Carbide)为基础,选择其他已发表的、較重要的有关碳化硅高温半导体的研究論文,分类譯出。第一册(即本书)共收集了碳化硅单晶体生长方面的重要文献十六篇和會議总结两篇。文献中十篇取自會議文集,其他包括 Lely、Hamilton、Kendall 等人的具有代表性的早期研究論文三篇,Chang 和 Smith 新近分別发表的論文两篇和 Каменцев 著的“人造磨料”一书的第十一章“碳化硅晶体的生长过程”。按单晶体制备方法分类,本书第

1~8 篇屬升华法, 第 9~14 篇屬气体裂化法, 而最后两篇則与溶液法有关。为有助于对各篇論文的了解, 將論文的討論部分也一并譯出。

鉴于在碳化硅半导体中杂质和不完整性有其重要的作用, 特將 Burton 的有关論文譯出, 作为附录 I, 以供参考。

附录中还編入了碳化硅的主要数据 (附录 II) 和碳化硅二极管的性能 (附录 III)。前者包括有关碳化硅的一般性质、物理性质、半导体性质、晶体結構和化学性质的主要数据以及硅-碳二元系的資料; 后者則着重与硅、鍺二极管的性能作比較。譯者认为一份全面而又系統的包含了这种新型半导体材料和器件的主要性能数据的資料, 对半导体工作者來說是非常有用的, 因此, 在編制附录时力求詳尽, 并注明来源出处, 以便讀者必要时可作进一步查閱。有些論文原缺摘要, 譯者进行了补写。

今后我們將按照碳化硅的物理-化学性质、固体結構、半导体性质和器件等中心內容陸續分册譯出有关重要論文。我們希望这一套論文集对我国半导体工作者了解有关碳化硅半导体的研究情况能够有所帮助。书中錯漏之处, 希望讀者指正。

譯 者

1961 年 7 月

# 目 录

|  |     |
|--|-----|
| 1. 碳化硅单晶的制备及杂质的种类和数量的控制(J. A. Lely).....                                     | 1   |
| 2. 純六方碳化硅晶体的制备(D. R. Hamilton).....  | 5   |
| 3. 純碳化硅的制备和性质(D. R. Hamilton).....   | 11  |
| 4. 碳化硅及其在高温整流管中的应用(H. C. Chang) .....  | 20  |
| 5. 蒸汽法生成碳化硅晶体(A. H. Smith) .....   | 28  |
| 6. 碳化硅雛晶的形成(A. H. Smith) .....   | 32  |
| 7. 碳化硅晶种上的外延生长和单晶生长(K. M. Hergenrother, S. E. Mayer,<br>A. I. Mlavsky) ..... | 34  |
| 8. 碳化硅晶体的生长过程(И. В. Каменцев).....   | 39  |
| 9. 气体裂化法生长碳化硅晶体(J. T. Kendall).....  | 42  |
| 10. 碳化硅的电子导电性(J. T. Kendall).....  | 47  |
| 11. 碳化硅晶体、晶須和微晶(K. M. Merz) .....  | 56  |
| 12. 气体裂化法生长 $\beta$ -碳化硅晶体(V. E. Straughan, E. F. Mayer).....                | 65  |
| 13. $\beta$ -碳化硅单晶的汽相生长(S. Susman, R. S. Spriggs, H. S. Weber) .....         | 73  |
| 14. 合成碳化硅的化学方法(W. Brenner) .....   | 87  |
| 15. 合金熔体中的碳化硅晶体的生长(F. A. Halden).....  | 91  |
| 16. 从溶液中生长碳化硅(R. O. Ellis, Jr.).....   | 98  |
| 17. 在国际碳化硅會議上关于碳化硅单晶体生长部分的总结(一)<br>(P. H. Keck) .....                        | 103 |
| 18. 在国际碳化硅會議上关于碳化硅单晶体生长部分的总结(二)<br>(M. Tanenbaum) .....                      | 105 |
| 附录 I. 半导体中杂质和不完整性的作用(J. A. Burton) .....                                     | 108 |
| 附录 II. 碳化硅的主要数据 .....  | 119 |
| 附录 III. 碳化硅二极管的性能 .....  | 141 |

# 1. 碳化硅单晶的制备及杂质的种类和数量的控制

(J. A. Lely, *Ber. deut. keram. Gesell.*, **32**, 8, 229~231, 1955)

## 摘 要

用工业綠色 SiC 于 2500~2600°C 以升华法制备 SiC 单晶。制得的是无色晶体。在晶格中掺入 III 族元素时, 晶体呈藍色及缺电子导电性; 掺入 V 族元素时, 晶体呈綠色及剩余电子导电性。

## I. 引 言

为了研究 SiC 的半导体性质, 我們可以使用已知成分的单晶。首先必須制得非常純粹的晶体 ( $<10^{-5}$  原子 % 的杂质, 即  $<10^{16}$  杂质原子/厘米<sup>3</sup>); 其次是控制掺入杂质的种类及数量在  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  原子 % 之間。因此制造商所供应的晶体, 虽然很大很精美, 但尚不适宜于进行电学性质的研究。

## II. 立方 SiC

制备温度低于 2000°C 时, 常常获得立方型 SiC, 它在室温下是稳定的<sup>[1]</sup>。如果以 C 与 SiO<sub>2</sub> 或 “SiO” 相作用, 我們可以得到綠色到藍色的极細粉末状产物。按照 J. T. Kendall<sup>[2]</sup> 的方法, 在含有 SiCl<sub>4</sub> 与某些碳氢化合物的 H<sub>2</sub> 气氛中灼热至約 1800°C 的碳絲上, 可以形成約 0.1 毫米的透明黄色晶体。反应进行甚快, 經数分钟后, 碳絲上即可生成厚达 0.5 毫米的晶体聚积物。当晶体表面温度降得太低时, 生长将停止。如加热碳絲温度太高, 則将引起晶体升华及从碳絲上落下。再者, 这样的条件也不宜于制得較大的晶体, 因为碳絲周圍的温度梯度大、气体扰乱太甚及 SiC 形成速度快等。此外, 表现为实验的重复性差, 制得晶体也常常呈黑色, 或含有过量的碳或硅。因为制得晶体尺寸大小不能满足测量电性的需要, 而其他方法制备立方 SiC 晶体也很少有結果, 我們不拟加以叙述。

## III. 六方型单晶的制备

SiC 六方变体的熔点尚未确知, 但高于 2750°C, 此时其蒸汽压約为 1 大气压 (O. Ruff<sup>[3]</sup>)。可知难以去尝试使 SiC 在高压下熔化, 如 Ge 与 Si 一样从熔体内制得晶体。如工业生产中一样, 在实验室中也可应用升华法制备晶体。2500°C 时,

SiO 的蒸汽压約 10~50 毫米水銀柱。

困难在于, SiO 在这样高温下,除分子挥发外尚分解成为石墨和硅蒸汽。我們获得的結果,定性地証实了 Ruff 的关于 SiO 蒸发与分解作用的測量結果。只是我們认为 SiO 的蒸汽压較 Ruff 測得者低,而蒸汽中的 Si:SiO 比例較高。我們发现 100 克 SiO 在氩气气氛下 2750°C 加热 1 小时全部挥发,遺留 5~10 克呈 SiO 假象結構的純粹石墨。这样就意味着这样温度的蒸汽中 Si 含量达到 15~30%。

与 SiO 行为相似的物质(但在較低温度时),例如  $\text{POCl}_3$ ,可以在密闭容器中进行升华。为了压低分解作用,可使用一定数量的挥发性极高的物质。但是在 2500°C 的高温下,还不能找到不与 SiO 或其蒸汽起作用的气密性容器。炉子的材料也只有采用石墨,而石墨是一种有孔隙的材料。

然而可能造成一个升华空間,相当于密闭容器,其中存在着平衡的 SiO+Si 蒸汽,而没有石墨。在冷端部位从这些蒸汽中可仅有 SiO 凝結。为此,在石墨坩埚内(內徑 70 毫米,长 140 毫米),以 SiO 小块圍繞直徑 25 毫米的直管堆砌成密合的 SiO 墙,厚度約为 20 毫米。由于 SiO 小块的参差不規則形状,将直管取出时亦不致倒塌。在形成的空間之上盖一小块 SiO,在 1 大气压的保护气氛( $\text{H}_2$ 、氩气或 CO)下、2500~2600°C 加热 6~8 小时。

发热体稍稍比坩埚为长,致使整个坩埚的温度不一致(炉子的結構如下所述)。

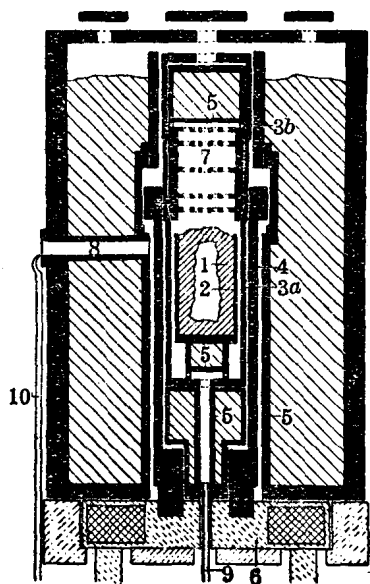


图1 高温炉  
炉壳系水冷、气密

1. SiO (升华原料)
2. 石墨坩埚
- 3a, 3b. 双片石墨坩埚(避免 SiO 与炉气接触)
4. 发热元件,石墨管长度的 5/6 剖有縫隙
5. 石墨及碳隔热材料
6. 水冷漏电极
7. 石墨格子用以收集凝結的 SiO
8. 测温管
9. 保护气体进气管
10. 测温管的保护气体通气管

坩埚外部的温度較内部为高,热传导沿上、下方向进行。因此在坩埚外部的 SiO+Si 蒸汽压力高于其内部。在外部有較强的挥发、分解而留下石墨,蒸汽部分地透过石墨坩埚壁而消失,部分地沿温度梯度进至内部,向上及底部流动。

蒸汽流流入内部后,显现出的 SiO+Si 蒸汽压比相应于内部温度的蒸汽压为高,于是 SiO 蒸汽凝結形成 SiO 晶体。Si 蒸汽有时也与石墨反应生成 SiO。当液体硅的蒸汽压大大超过了 SiO 分解的 Si 蒸汽压时,則硅不致凝結。实验結果可以观察到結合成的 SiO 坩埚外部遭到相当大的侵蚀,形成頗多的游离石墨,而空間内出現生长在 SiO 壁上的透明 SiO 晶体,直徑至 10 毫米,厚度至 2~3 毫米;在底部及盖上也有不含石墨的 SiO 結晶。

#### IV. 高温炉

在石墨发热体电炉中进行加热,按照 W. J. Kroll 等<sup>[4]</sup>的设计。石墨管长度的 5/6 剖有縫隙作为发热元件(图 1)。



加热线长 41 厘米, 高温带为 25 厘米, 管内径 11 厘米。在电功率 30 瓩(10 伏, 3000 安)时, 1 小时可加热至  $2500^{\circ}\text{C}$ , 保温时需 19 瓩(在氩气中)。用光学高温计测量温度, 控制至  $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 。由于发热元件相当重, 而且垂直放置, 能与铜电极良好接触。在电极的半圆形空隙内填入一些铜粉, 压紧, 转动发热管, 使铜粉分布均匀, 并填满不规则之处。

## V. SiC 的提纯及杂质剂量

用商品淡绿色纯粹 SiC 为升华原料, 仅含有 0.01% 的 Al、Fe、Mg、Ca 等杂质。黑色(深蓝色) SiC 含有 0.5% 杂质。如 D. Lundquist<sup>[5]</sup> 所指出, Al 居于晶格中, 而 Fe 可能是外来混合物杂质( $\text{Fe}_3\text{C}$ ?)。

当在纯粹 A、 $\text{H}_2$ 、CO 保护气氛下进行升华时, 获得无色、透明的晶体, 而常常也得到呈灰色的晶体。其中杂质含量(电学测定)约为  $10^{-5}$  原子% ( $\sim 10^{16}$  外来原子/厘米<sup>3</sup>)。

如 Si 或 Ge, 对于电性有意义的杂质是周期表第三、五族元素, 制造过程中尤以氮最为重要。工业绿色 SiC 常含有  $10^{-4} \sim 10^{-3}\%$  的氮。在 1 大气压  $\text{N}_2$  气氛下进行升华时, 得到几乎是黑色的晶体, 含有 0.08 原子% 的氮。晶体中氮含量约与氮压力的平方根成比例。其原因可这样解释: 氮将不是呈原子, 而是以阳离子+电子的状态存在于晶格内; 于是在室温下就有部分的游离电子(导电性)及至  $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$  时已完全离化。 $2500^{\circ}\text{C}$  时可以略去气态氮的离化作用, 一个  $\text{N}_2$  分子在晶格内将分裂成 4 个粒子:  $\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N} + 2e$ 。另一方面, 于很高升华温度时 SiC 中也有大部分结合电子呈自由状态, 以至于晶体内的电子浓度不明显地受氮进入晶格的影响。由此我们可以了解压力的依赖关系(对于 Al、P 等杂质也有相应的意义)。

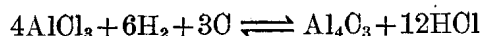
如果我们需制得  $< 10^{-5}$  原子% 氮的晶体, 则升华空间内氮的分压力应小于  $10^{-6}$  大气压。所以通入的氩气须经过熔融镁净化之(一般焊接用氩气含有  $\text{N}_2 = 0.05\%$ ) 净化温度为  $700^{\circ}\text{C}$ 。由于镁的挥发性大( $P \approx 10$  毫米水银柱), 所以  $\text{N}_2$  可以很快地被除去, 洗涤速度为 5 升/分。

SiC 的氮含量可以分析至  $10^{-3}$  原子% (1 克样品)。粉末状样品盛于石墨坩埚内于高真空下加热至  $2300^{\circ}\text{C}$ , 而用气体体积法测定 SiC 升华时放出的氮。

与 N 相似, P 也可以进入晶格, 赋予晶体绿色; B 及 Al 赋予蓝色。可以由  $\text{NaPO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等化合物 ( $2500^{\circ}\text{C}$  时挥发被 SiC 还原) 升华得到这些元素。因此, 我们不能自由地控制气氛内的外来杂质原子浓度, 而且在实验过程中并不是恒定的。所以得到晶体或蓝色、或绿色, 是不均匀一致的。

我们可以在保护气体中引用挥发态物 ( $\text{PH}_3$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$  等) 掺入 III、V 族元素。携带有氯化物的保护气体从炉子下部引入, 沿升华坩埚而流动。氯化物由于扩散进至坩埚内部, 在整个实验中是不变的, 可以控制着杂质原子的浓度。

使用  $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$  等时, 不能以  $\text{H}_2$  作为保护气氛, 因为气体流入炉内经过加热带时发生如下的反应:



温度高于 1200°C 时反应强烈地向右端进行, 生成的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  在 2000°C 以下时蒸汽压亦甚小。在氩气或 CO 气氛下只有  $4\text{AlCl}_3 + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{Cl}_2$  反应会发生, 而该反应强烈地向左端进行。

掺入杂质时, 在一定温度下使氩气气体被氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{OCl}_2$ ) 饱和, 再通过铝粒 (400~500°C) 或“碳化硼”(800~1000°C), 于是  $\text{CCl}_4$  定量地转变为  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{BCl}_3$ 。这样就解决了使用  $\text{AlCl}_3$ 、纯化  $\text{BCl}_3$  时可能遇到的困难与不方便的问题, 它们只是在实验过程中存在, 进入大气时的浓度已经很小了。

分配系数, 即晶体中的 Al/SiC 与气相中的浓度之比: Al (用  $\text{AlCl}_3$  引入) 为  $10^{-3}$ 。P (用  $\text{PCl}_3$  引入) 可能更小一些。

在升华过程中, 变换掺入物 (如从  $\text{AlCl}_3$  改换为  $\text{N}_2$ ) 时, 可以获得内部为蓝色、边缘为绿色的晶体, 其间有明显的分界线。于此可知在 2500°C 时 SiC 晶格内原子之扩散作用亦复甚小。

如化学、电性分析时所指出, 与 Ge、Si 相似, Al 及 B 赋予 SiC 缺电子导电性, N 及 P 赋予剩余电子导电性, 至少每个 Al 或 N 原子, 在高温时产生一个空穴或给出一个电子。

SiC 中的外来杂质原子最可能是包含于正常晶格平面内。可以从富含 N 的晶体 (0.08 原子% 氮) 的晶格测定时得到证实。测量值是  $\Delta a/a \sim -2.5 \times 10^{-5}$ , 而计算值 N 在 C—平面内  $\Delta a/a = -4 \times 10^{-5}$ , 在 Si—平面内  $\Delta a/a = -23 \times 10^{-5}$ 。如果包含于晶格平面之间则更将引起晶格膨胀。

迄今为止, 还未发现 SiC 成分与准确的化学当量 1Si:1C 有明显的偏差, 或偏差数小于  $10^{-5}$  原子%。如所周知, 例如  $\text{Ods}^{[6]}$  及  $\text{PbS}^{[7]}$ , 在一定硫的压力下加热, 晶体成分将显著地改变 (在电性上极有意义)。从理论上说, SiC 可能有某种相似性。但由于不能获得在 2500°C 不与 SiC 起作用的气密性容器, 因此我们还不能按需要地控制蒸汽中 Si:C 的比例。从 1500~2000°C 加热制备的晶体时没有明显的成分变化。

#### 参 考 文 献

- [1] G. L. Humphrey, S. S. Todd, J. P. Coughlin and E. G. King, *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.* №4888 (1952).
- [2] *J. Chem. Phys.*, **21**, 821 (1953).
- [3] *Trans. Electrochem. Soc.* **68**, 87 (1935).
- [4] W. J. Kroll, A. W. Schlechten and L. A. Yerkes, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 317 (1946).
- [5] *Acta Chem. Scand.* **2**, 177 (1948).
- [6] F. A. Kröger, H. J. Vink und J. V. d. Boomgard, *Z. Phys. Chem.*, 203, H. 1, 1~72 (1954).
- [7] J. Bloem, *Report of the Bristol Conference on Defects of Crystalline Solids* (1954), in printing.

## 2. 純六方碳化硅晶体的制备

(D. R. Hamilton, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 12, 735~738, 1958)

### 摘 要

在实验室炉内试验了 SiC 晶体的生长方法。指出晶体是在一个为辐射所支配的环境中生长的,同时,这个环境会影响到晶体的特定取向,而且可能决定晶体的习性。也证实了在正常的试验条件下晶体的生长不大可能以二维成核机理进行。讨论了制备较纯晶体的方法。

大家知道,使用商业碳化硅炉有时可以生长出大的半导体 SiC 晶体。Lely<sup>[1]</sup>最近以实验室规模成功地合成了这种晶体材料。生长在石墨坩埚内部的空心圆柱体中的 SiC 晶片是在碳管炉内加热到 2500°C 以上制得的。温度的安排是要使得 SiC 圆柱体的中心温度较外部为低。向里面扩散的碳化硅蒸汽因而变得过饱和,并且在圆柱体的中心冷凝下来形成单晶体。可以在工作气氛中引入某种杂质以改变生长的晶体的成分。

本文目的在于较为详细地探讨以此方法生长的晶体的性质、习性和取向。讨论将只限于纯度较高的单晶的制备。

### I. 试验部分

本工作中采用的炉子基于 Kroll<sup>[2]</sup>的设计,而与 Lely 的相似。它的剖面图示于图 1。此设备不同于 Lely 者是一个能精确控制温度的装置。发热体上一个选择面的辐射热可由热电堆测知,此热电堆借饱和铁心电抗器的作用以调节进入炉内的功率。最初操作点以光学高温计测定。短时期的控制可在  $\pm 1^\circ\text{C}$  左右,对本工作的要求已足够有余。此系统也可以使炉子在光学高温计可重复测定的恒温范围之内保温数小时。

炉子可在高真空下在 2000°C 左右操作,在此温度以上,必须使用一种惰性气

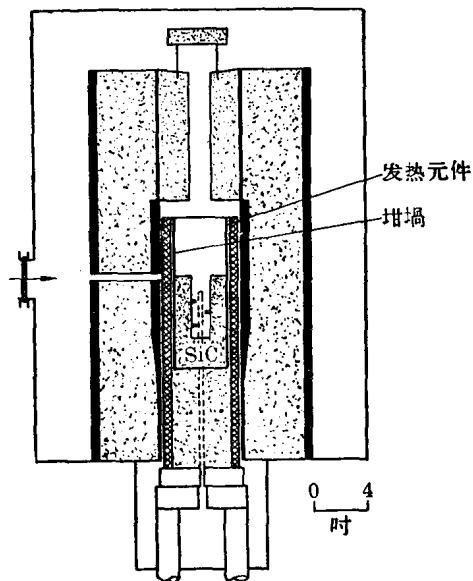


图1 高温碳管炉

平整的 SiC 晶体在炉子中部生长,内部是由石墨或碳组成,炉子用碳黑绝热,不锈钢的外壳是水冷的,而且真空密封

氛,以阻止碳管炉部件的挥发。虽然氩和氮都可应用,但是氩气最令人满意。在以后的讨论中,将假定操作是在其中的一种气体中于大气压下进行的。

## II. 晶体的生长和习性

Lely 制成的晶体呈六方锥形,一面良好,而反面则不规则,或呈圆形。偶而长出一些平整的晶体。物理性质的测量和器件的制造都要求平整的晶体。

Chang 和 Kroko<sup>[3]</sup> 理解到 Lely 所采用 SiC 料块的方法不足以使热条件趋于均匀,因此用较为均一的炉料进行实验,即采用商业粒状 SiC 或是不同组成的 Si 与 C 的混合物作为炉料。对于生长单晶所必需的中央空洞或坑穴,则利用石墨支架构成<sup>[4]</sup>。这样的结构在本工作中已广泛应用,它不仅对试验有利,而且也简化了试验条件,这对评定实验环境是很重要的。应用这些更均匀的炉料可使晶片产量大大提高。

图 2 表示出这种结构的炉料的一部分以及晶体的生长情况。坩埚内的全部物料已被取出锯开,以便于详细观察。大部分晶体呈片状,并且可以看出有水平取向

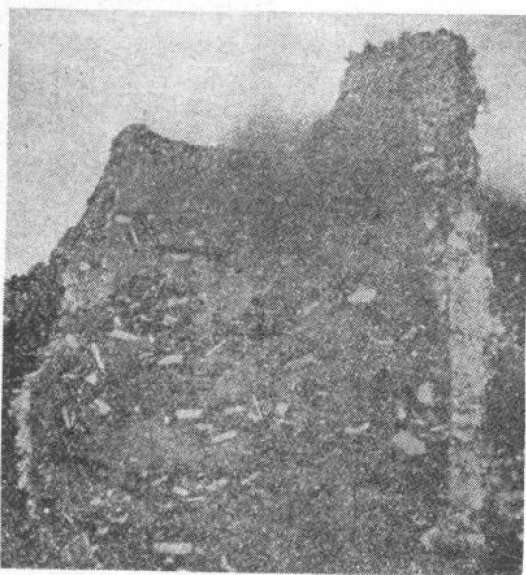


图 2 石墨基体上的 SiC 晶体  
放大倍数 2×

的趋势,其他取向的晶体也有,但是生长速率较低。在石墨上和 SiC 晶片上成核的晶体也都发现有这种行为。由此看来,上述行为似与石墨基体的性质无关。

可以想象,空洞内的对流能优先地把蒸汽传送到水平晶体上去。然而,最近有若干研究工作认为气氛也许是静止的。Lighthill<sup>[5]</sup> 在理论上研究了低温下流体在下端封闭、上端开口的中空圆柱体内的情况。通常在圆柱体内有对流产生,但是在某些情况下圆柱体下部的流体达到墙壁的温度,并且变得不流动了。事实上, Martin<sup>[6]</sup> 等也在实验中也发现了这些特征。因此,我们采用了 Lighthill 的

工作结果以研究 SiC 炉中心空洞的情况。为此,我们使用氩气的环境,并且取 Prandtl 数为 1 而不是  $Pr \approx 0.66$ 。这样做是必要的,因为 Lighthill 只是解出了  $Pr=1$  和  $\infty$  时的边界值;此解值随  $Pr$  而变化,但是变化很小。发现在温度低达  $200^\circ\text{C}$  时,停滞应开始于空洞底部。按照此理论,在高温时 SiC 炉的整个管子都将处于停滞不流动的状态。中心空洞内的气氛可能处于静止或接近静止的状态。因此,我们的结论是晶体的生长不容易受对流的影响。

对于所观察到的水平取向的大晶体生长,也许可以在研究关于晶体生长的热

条件时获得解释。辐射冷却和结晶取向之间的关系将在下节中讨论。这些关系早已被 Patrick 以及 Kroko 和 Chang 所阐明,并且在作者和上述工作者之间的讨论中获得了发展。

晶体借助直接辐射和通过晶体与空洞间接触的热传导而自中央空洞壁吸收热量。生长中的晶体也可被物质的结晶热所加热。但最后这一项不能影响取向。其能量根据 Inghram<sup>[7]</sup> 的数据,对典型晶体可估计为每小时 2 卡的数量级,因此在下面的讨论中将略去不计。兹考虑余下各项及其对结晶取向的可能的影响。

前已叙述,晶体取向与基体的性质无关。因此接触处的热条件不能影响到所观察的结果。通过接触处热流的大小,可以由已知 SiC 的热传导和接触面积的平均值来估计。假若接触处的温度梯度是  $10\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{厘米}$ ,则相应的热流是  $0.004\sim 0.04$  瓦。

假若晶体的发射率是已知的,则辐射热可以算出。Brugel<sup>[8]</sup> 测量了 SiC 发热棒到  $1800^{\circ}\text{K}$  时的发射率  $\epsilon$ 。发现  $\epsilon$  约为 0.9,而且和波长或温度的关系并不密切。由于这种发热棒表面很粗糙,因此这一结果不是完全出乎预料的。另一方面,纯单晶的发射率在光子能量小于禁带宽度时预计会缓慢下降。禁带宽度在  $2500^{\circ}\text{C}$  时约为 2 电子伏特,相当于 0.7 微米的波长的光子。在无其他资料可参考的情况下,我们假定纯粹单晶的  $\epsilon$  值较低,采用的数值是 0.1。现在由试验已知中心空洞实际上是等温的。因为中心空洞的壁可以由石墨形成,我们可以取  $\epsilon = 0.9$ 。因此进入面积为 1 毫米<sup>2</sup> 的典型晶体内的能量约为 0.6 瓦。

由于上面开口端热能的损失,在空洞内的辐射场显然是不对称的。对于在圆洞中部的晶体来说,这一端占总的立体角的 5%。由上端通过的热量净损失决定于“观察”面的温度和发射率。从试验数据中可以知道这些数值,因而可以估计,1 毫米<sup>2</sup> 面积的晶体要辐射约  $10^{-2}$  瓦到此散热体(Sink)中。如果 SiC 的发射率大于 0.1,则此能量损失及其影响相应地要大一些。所假定的低发射率数值不符合目前的讨论。此损失易受晶体取向的影响,因为有效辐射面积决定于垂直线(散热体方向)和晶面法线夹角的余弦。这样一来,假若此辐射损失是唯一的取向因素,那么,倾向于水平取向的晶体就很可能是最冷的,因而也将是生长得最快的。

唯一的其他热流是由于气氛的热传导,此气氛我们将假定为氩气。已经指出,在中心空洞内的气体是停滞不动的,而且与洞壁等温。在此情况下热量将从氩气流向晶体,并且非常小。假若氩气较晶体冷,并且与洞壁不等温,那么可以估计,一个典型的晶体由于传导和对流,在氩气中温度为  $100^{\circ}\text{C}/\text{厘米}$  时,会转移约  $10^{-3}$  瓦。此流动是如此之小,以致任何取向的影响都将被辐射所遮盖。因此,可以得出这样的结论,取向在很大程度上决定于辐射损失的大小和方向。

计算数值的数量级表明,一生长中的晶体的能量净损失小于环境辐射,因而晶体的温度应该非常接近于洞壁的温度。我们测量了生长晶体的温度,发现情况的确如此。从光学高温计中观察,晶体与周围均匀的背景辐射可清楚地辨别。晶体与邻近洞壁的外表温度差不大于  $20^{\circ}\text{C}$ 。这样的结果必须很细心地检查,因为很容易导致误差。如前所述,在这些温度下 SiC 的禁带宽度大约为 0.7 微米。测定

是在高吸收和高发射率区域中 0.65 微米处进行的,因此透过晶体的能量不须再加以校正。試驗的几何条件是要使得晶面上的直接反射不可能发生。最后,試驗后晶体的檢查表明,广泛的扩散反射是不大可能的。可以得出这样的結論,生长中的晶体的温度与洞壁温度相差确是在 20°C 以内。当然也必須注意到,測量操作本身使輻射損失的略有增加,也必定会增加此差別。

温度差以及此系統的一些常数可以用来計算有关的生长机理。我們用 Harkins<sup>[9]</sup> 的方法估計 SiC 的表面自由能約为 3000 尔格/厘米<sup>2</sup>; 肯定不低于 1000 尔格/厘米<sup>2</sup>。这就表明,新生长层的成核速率是不足以解釋已知的生长速率的。为使生长得以借新层的成核作用而繼續进行,不是表面能低于 1000 尔格/厘米<sup>2</sup>,就是上述温度差应大于 50°C 了。因为 20°C 是表示一个上限,看来,新层的成核在正常情况下将不能发生。因螺型位錯經常地出現,生长很可能是借螺型位錯机理繼續进行的。也有迹象表明,在晶体与基体之間的联結部位上,晶体的生长得到促进。

因此,业已証明,如果热环境是相对地各向同性,而晶体的主要热消耗方式是直接的輻射損失,那末具有一特定取向的 SiC 晶体是可以生成的。这样的一种环境大概也会影响到习性,从而有利于生长具有大的表面/体积比率的晶体。真正的生长机理可能涉及螺型位錯,但是生长不大,可能是由于新层成核的緣故。

### III. 純 SiC 的制备

存在于 SiC 晶体內的杂质有三种可能的来源。它們可以由原料 SiC 或 C 和 Si 的混合物引入; 杂质也可由炉內部件进入到生长的晶体中; 最后,进入炉內的气氛也可染污晶体。通常所用氩气的主要杂质是氮,如 Lely 和 Kroger<sup>[10]</sup> 所指出,氮在 SiC 中是施主。他們已詳細地說明了氮在 SiC 內的行为以及从氩气中除氮的方法,对此我們將不作进一步的討論。

商业綠色 SiC 是制备純碳化硅晶体可能选用的原料之一。其主要优点是价廉。另一方面已知它含有很寬的杂质綫譜,如表 1 所示。

表 1 不同 SiC 样品的光譜分析  
(百万分之一 p.p.m.)

| 样 品          | Al  | Fe  | Ag* | Cu | Mg | Mn |
|--------------|-----|-----|-----|----|----|----|
| 商业用綠色 SiC**  | 100 | 10  | 10  | 30 | 50 | 15 |
| 上述原料中生长的晶体** | 30  | 3   | 5   | 15 | 20 | 3  |
| 最純的 SiC 晶体   | <10 | <10 |     |    | 痕迹 | 痕迹 |

\* 无标准可資利用。

\*\* 濃度极限的几何平均数。

对这种碳化硅生长的典型晶体进行分析的結果,列于表中第二行內。可以看

出,当晶体生长时各个元素的濃度是降低了。此純化过程涉及到几种机理。首先,許多杂质的分配系数无疑是小的。于是产生了分級升华作用。第二,在生长晶体四周气氛中杂质的真正濃度由于两种气体的扩散作用而大大地降低了。汽相内的杂质是以元素或化合物的形态存在。通常这些化合物比 SiO 更易于揮发,因而可以在炉子較冷的部位冷凝成液相或固相。于是构成了某种物质从紧靠晶体四周除去的濃度梯度。热扩散也可以起着某种分离作用。一般說来,大的和重的分子順温度梯度下降方向而扩散到較冷的区域中去。最后,实验已表明,高温时杂质的确扩散通过 SiO 晶格。因此在过程中杂质可以从原材料中扩散出来。于是晶体的表面层会比材料内部污染得少些,虽然扩散通常使晶体内的这些差别趋向于平衡。

现在,由于应用了区域熔炼的硅和高純度碳代替商业 SiO,可以大大地改善原料的純度。区域熔炼的硅对于这种制备的要求已足够有余,高純度碳可以在真空和高温下热处理碳而获得。最近的结果指出,从这种材料生长的晶体較从商业 SiO 生长的晶体要純得多。遗憾的是改进并不象所預期的那样大。因此,我們不得不做出結論,认定炉子的部件起到比較严重的污染作用。

炉子内所有的高温部件都是由石墨或碳制成的。虽然其中少部分可以在現在的炉子内加热到最高的温度从而得到了純化,而大多数部件是太大了,不适宜于高温帶中,这样就必須在原来位置上加热。它們沒有达到适度的純化所需的足够的温度。因此,即使是加热純化許多小时以后,它們仍旧是有害污染物的来源。

在对炉子設計不作很大改变的情况下,作者已試驗了許多不同装置以克服这种困难。这些措施包括了采用二层坩堝(类似 Lely 所用者)和盖子与隔罩密封的系統。效果并不显著。

迄今为止,制备的最純晶体的分析列于表 1 第三行内。晶体是用杜邦公司“太阳电池”級的硅和純化了的碳制备而成。晶体本身厚度为 0.5~1.5 毫米,六方形的对徑为 4 毫米。在可見光区域是透明的。室温电阻率不小于 Lely 和 Kroger 在重度掺杂样品所取得的数据,那么,估計室温下载流子濃度必属  $10^{12}$ /厘米<sup>3</sup>数量級。因为主要杂质的电性能尚一无所知,根据这些資料得出的肯定結論并不多。例如,我們不能排除这种可能性,即高的电阻率至少一部分是由于电荷补偿的緣故。

#### IV. 結 語

已經証明,在实验室炉中 SiO 晶体是在被能量的輻射交換所支配的环境中生长的。晶体的取向,也有可能是晶体的习性,在很大程度上受到这样的一个系統内輻射能損失的本性所影响。如果仔細选择所用的材料,并使生长中的晶体的周圍环境保持着高純度状态,可以制得較高純度的晶体。

致 謝 作者非常感謝 L. Patrick, C. Cess 和 L. Kroko 富有启发性的討論。作者也感謝 R. Longini 对手稿提出了建議性的批評, J. A. Lely 和 F. A. Kroger 提供了他們的新近出版物的初印本,謹此致謝。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] J. A. Lely, *Ber. deut. keram. Ges.*, **32**, 229 (1955).
- [ 2 ] W. J. Kroll, A. W. Schlechten and L. A. Yerkes, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 317 (1946).
- [ 3 ] H. C. Chang and L. J. Kroko, Conference Paper 57—1131, American Institute of Electrical Engineers, Chicago, 1957.
- [ 4 ] H. C. Chang, R. E. Davis and L. J. Kroko, International Conference on Semiconductors, Brussels, 1958.
- [ 5 ] M. J. Lighthill, *Quart. J. Mechanics and Applied Mathematics*, Oxford at the Clarendon Press, **6**, 398 (1953).
- [ 6 ] B. W. Martin, *Proc. Roy. Soc.* A230, 502 (1955).
- [ 7 ] G. De Maria, J. Growart and M. C. Inghram, Meeting of American Physical Society, Chicago, 1958.
- [ 8 ] W. Brugel, *Z. Physik*, **127**, 400 (1950).
- [ 9 ] W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.* **10**, 268 (1942).
- [ 10 ] J. A. Lely and F. A. Kroger, Proceedings of the Garmisch Conference, 1956.



# 3. 純碳化硅的制备和性质

(D. R. Hamilton, *Silicon Carbide*, 43~52)

## 摘 要

根据 Lely 法, 在石墨管炉中对 SiC 单晶的制备进行了广泛的实验。曾經采用了一个广阔的环境范围。晶体在氩气、氦气和广泛的温度范围内生长。强调了这些变数和組成与材料生长习性之间的关系。

## I. 引 言

SiC 晶体在实验室中可以用三种方法制备: 用热分解法<sup>[7]</sup>, 用被 SiC 过饱和的富碳硅熔体中的生长法<sup>[3]</sup>; 或者用升华法<sup>[7]</sup>。本工作用最后的一种方法制备純度很高的晶体。

在以升华法制备 SiC 单晶方面, 已經发表的、研究最广博的是 Lely 和 Kroger 的工作<sup>[7,8]</sup>。他們把一团商业 SiC 排成内部中空的圓柱体, 在 Kroll 型石墨管炉中于惰性气氛下加热到約 2500°C。經数小时后, 在 SiC 圓柱体的中心部分可以找到有楔形六方晶体, 有时也有六方晶片生长于其中。

这些作者对以氮、鋁和硼掺杂的 SiC 晶体进行了广泛的实验。对掺有杂质的試样所进行的电阻率和霍尔测量表明, 氮在导带下引入一 0.05~0.06 电子伏的施主能級, 而鋁和硼则在价带上形成一 0.275 电子伏的受主能級。电子和空穴迁移率相应地平均約为 100 和 10 厘米<sup>2</sup>/伏·秒。曾經报导过的最好的 *n* 型和 *p* 型試样的常温电阻率相应地为 2 和 1000 欧姆·厘米。良好的 *n* 型試样含有  $\geq 5 \times 10^{17}$  个受主, 并且含有足够的施主以便在施主耗尽的温度下大致产生  $10^{17}$  个多余的电子。当用于制备 SiC 的氩气中的氮含量以熔融鎂洗气法降低时, 氩气中只留下受主, 結果生长出高电阻率的 *p* 型材料。最低电阻率的 *n* 型試样是在純氮气氛中制得; 常温电阻率約为 0.01 欧姆·厘米; 施主濃度以氮的分压的 1/2 次方表示, 压力的改变超过 4 个数量級。

## II. 晶体生长机理

任何材料的晶体生长必須經常考虑到制备的全部环境。对 SiC 來說, 环境在相当大的程度上取决于使用的高温炉的设计情况和操作控制。本工作所用的高温炉已經在别一处詳細叙述过<sup>[4]</sup>。它主要是由管状石墨发热体所构成, 用碳粉良好