

碳化硅单晶材料的溶剂热合成与表征

宁吉强^a, 杨砦芳^{a**}, 傅正平^a, 王震^a, 张庶元^b

(中国科学技术大学 a. 材料科学与工程系, b. 结构分析研究开放实验室, 合肥 230026)

摘要: 采用 SiCl_4 、 CCl_4 和金属 K 体系, 以溶剂热合成法在高压釜中制备了碳化硅(SiC)单晶材料. 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、Raman 光谱和透射电子显微镜(TEM)对产物进行了表征. 其中 XRD 数据显示所得产物为碳化硅. TEM 结果表明, 采用不同剂量的金属 K, 所得产物分别为丝状和片状的 SiC 单晶. SiC 单晶丝直径为 10~20 nm, 长度可达 1.5 μm ; SiC 晶片的横向尺寸为 0.1~3 μm , 具有规则多面体外形, 显示阶梯状生长侧面. 此外, 对 SiC 单晶材料的生长机理进行了讨论, 研究了过饱和度对 SiC 晶体生长和形貌的影响.

关键词: 溶剂热合成; 碳化硅; 过饱和度

中图分类号: O782 文献标识码: A

Solvothermal Synthesis of SiC Single Crystals*

Ning Jiqiang^a, Yang Beifang^{a**}, Fu Zhengping^a, Wang Zhen^a, Zhang Shuyuan^b

(a. Department of Materials Science and Engineering, b. Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract SiC single crystals have been prepared by the method of solvothermal synthesis with a system of SiCl_4 , CCl_4 and metal K in an autoclave. X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the products. XRD reveals that the products are SiC crystals and TEM exhibits that SiC single crystals of wires and platelets are obtained under different usages of metal K. The SiC wires have diameters of 10~20 nm and length up to 1.5 μm ; the platelets have lateral dimensions of 0.1~3 μm , exhibiting regular polygonal shapes and step-bunched side surface. Furthermore, the growth mechanism of the SiC single crystals is discussed and the effect of supersaturation on the crystal growth and morphology is also investigated.

Keywords Solvothermal synthesis, SiC, Supersaturation

1 引言

碳化硅(SiC)是第三代半导体的核心材料之一, 具有宽禁带、高热导率、高击穿场强、高饱和电子漂移速率以及高键合能等优点, 适合于制作在高温、强辐射等恶劣环境下工作的高频、大功率电子器件^[1-3]. 随着纳米技术的兴起与发展, 小尺寸 SiC 材料也显示出在纳米器件研究中的优越性^[4]. 迄今为

止, 已发展了多种制备低维尺寸 SiC 材料^[5-8]的工艺, 其中溶剂热合成技术有设备简易、能耗低的特色, 能够在较低的反应温度下制备 SiC 纳米材料^[9]. 对该合成工艺进行深入研究, 掌握晶体生长的细节信息, 有助于寻求对其改进的途径, 在提高生长晶体质量方面有重要的实际意义. 我们采用溶剂热合成的方法, 在 SiCl_4 、 CCl_4 和金属钾(K)的体系中, 不仅制得了 SiC 纳米晶丝, 还得到了微米尺寸的 SiC 片

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** Corresponding author, E-mail: bfyang@ustc.edu.cn Received 5 March 2003; in final form 8 July 2003.

状单晶. 这一新发现显示了溶剂热合成技术在较低反应温度下生长大尺寸 SiC 晶体材料的潜力.

2 实验

2.1 样品制备

采用溶剂热合成法, 以金属 K 为共还原剂, 与 SiCl_4 和 CCl_4 反应制备 SiC 材料. 为防止金属 K 与空气的剧烈反应, 在充有高纯氮的手套箱中, 将 SiCl_4 、 CCl_4 和金属 K 装入容积为 18 mL 的高压釜, 将其密封. 然后, 把高压釜置入坩埚炉中, 在 400°C 恒温 5 h 后, 让其随炉自然冷却至室温. 将所得产物先后用酒精和蒸馏水清洗, 然后在 60°C 的烘箱中干燥得到最终样品. 实验采用两种试剂用量, 一种是 1.1 mL SiCl_4 + 1.0 mL CCl_4 + 3 g 金属 K, 其摩尔比约为 1 : 1 : 8, K 完全发生反应没有剩余, 得到的最终产物记作样品 A; 另一种是 1.1 mL SiCl_4 + 1.0 mL CCl_4 + 10 g 金属 K, 反应结束后有大量剩余 K, 得到的最终产物记作样品 B. 对样品 A、B 都未做任何退火处理.

2.2 表征和测试

在室温下分别做了两种样品的 XRD、Raman 散射和 TEM 测试. XRD 使用的是 Rigaku D/max γA 转靶 X 射线衍射仪 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$); Raman 光谱测试使用 Cofocal 激光微区拉曼光谱仪, 采用 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 的激光源; 采用 JEOL-2010 型透射电子显微镜在 200 kV 加速电压下观察产物的形貌并作样品的选区电子衍射和高分辨晶格像.

3 结果与讨论

3.1 SiC 材料的 XRD 与 Raman 光谱分析

用溶剂热合成法制得的 SiC 材料的典型 XRD 谱见图 1. 样品 A 和 B 显示相同的晶体衍射特征. 图 1 中 2θ 值为 35.6° 、 41.4° 、 60.0° 、 71.8° 和 75.5° 的衍射峰分别对应 $\beta\text{-SiC}$ 的 (111) (和 $\alpha\text{-SiC}$ 的 (00n)), (200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面衍射 (JCPDS Card No. 73-1708); 33.5° 附近低强度的宽峰为 $\alpha\text{-SiC}$ (100) 面衍射 (JCPDS Card No. 29-1131, 73-1664), 没有出现其它杂峰. 结果表明, 样品 A、B 中的主要产物为 $\beta\text{-SiC}$, 尖锐的衍射峰说明 SiC 有良好的晶态结构.

图 2 为样品的 Raman 图谱. $\beta\text{-SiC}$ 的体材料在 Brillouin 区 Γ 点有两个光学声子模: 796 cm^{-1} 的 TO 模和 972 cm^{-1} 的 LO 模^[10]. 谱线 a、b 在这两个声子模附近都出现尖锐的散射峰, 显示两个样品中

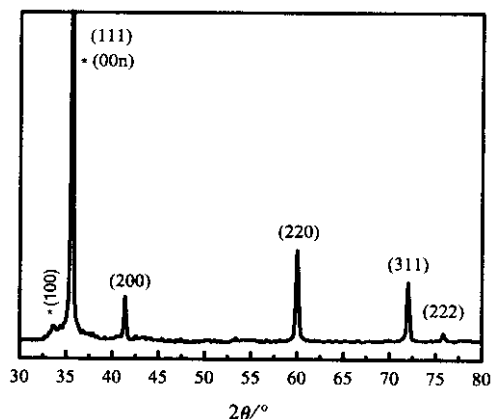


图 1 SiC 样品的 XRD 图谱

* 可能为 $\alpha\text{-SiC}$ 的衍射峰.

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of SiC samples

* Denotes the diffraction of $\alpha\text{-SiC}$.

都有晶态 SiC 的存在. 谱线 b 的这两个峰位在 796 和 972 cm^{-1} 与体材料晶体的两个声子模位置完全一致, 说明样品 B 中的 SiC 具有体材料晶体的特征. 而谱线 a 的两个声子模分别位于 792 和 968 cm^{-1} 与体材料晶体的峰位相比, 都有 4 cm^{-1} 的红移, 且散射峰稍有展宽, 这些说明样品 A 中的 SiC 晶体结构有异于体晶材料. 下面的 TEM 分析将会发现样品 A 中的 SiC 为纳米晶丝结构, 其 Raman 散射的峰位红移和峰形展宽可能来源于一维纳米材料的量子限制效应^[11].

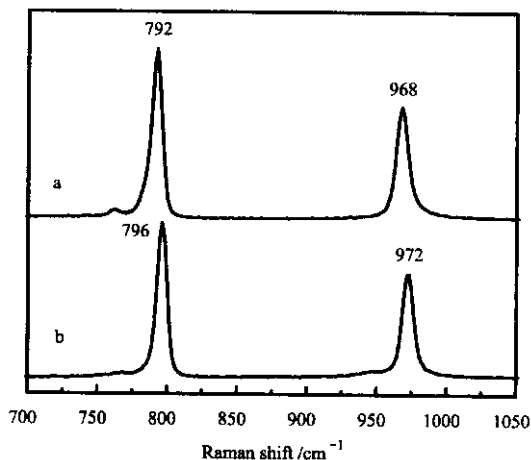


图 2 SiC 样品的 Raman 图谱

谱线 a、b 分别来自样品 A、B.

Fig. 2 Raman spectra of SiC samples

a, b are from sample A and B, respectively.

3.2 SiC 材料的 TEM 分析

图 3a、b 分别为样品 A、B 的电子显微图像. 由图 3 可见, 样品 A、B 中的 SiC 产物具有完全不同的

形貌. 图 3a 显示样品 A 中 SiC 为丝状结构, 粗细均匀, 直径在 10~20 nm, 长度可达 1.5 μm , 其中的插图为一纳米丝的选区电子衍射 (SAED) 花样, 可标定为 $\beta\text{-SiC}[011]$ 方向的单晶衍射, 说明丝状结构为 SiC 的纳米单晶丝. 从图 3b 显示样品 B 中的 SiC 为

片状结构, 横向尺寸在 0.1~3 μm , 插图为一晶片状产物的 SAED 花样, 标定为 $\beta\text{-SiC}(\bar{1}12)$ 方向的单晶衍射, 说明样品 B 的产物是 SiC 的单晶片. 从电子显微图像还可以看出, 晶片有棱角分明的单晶外形, 其中六边形和八边形的晶片最为常见.

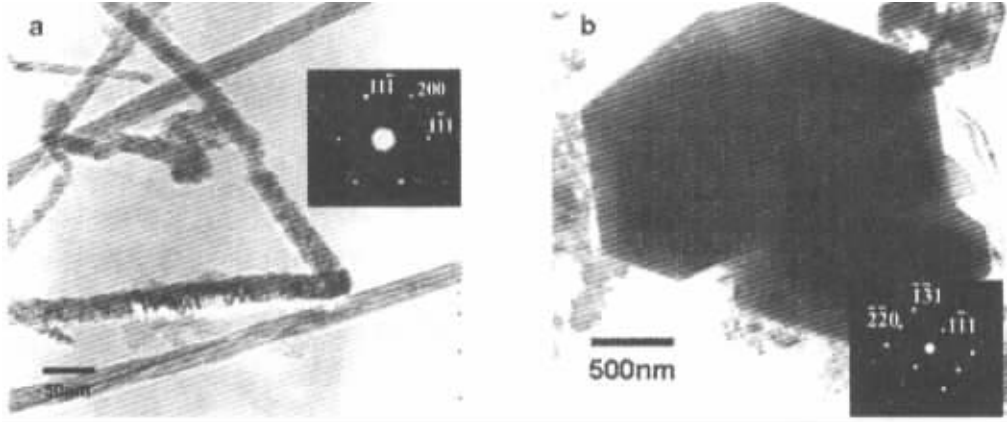


图 3 SiC 样品的 TEM 图像(插图为其 SAED 花样)

Fig. 3 TEM images of SiC samples (the inserts are their SAED patterns)

a. Sample A, b. Sample B.

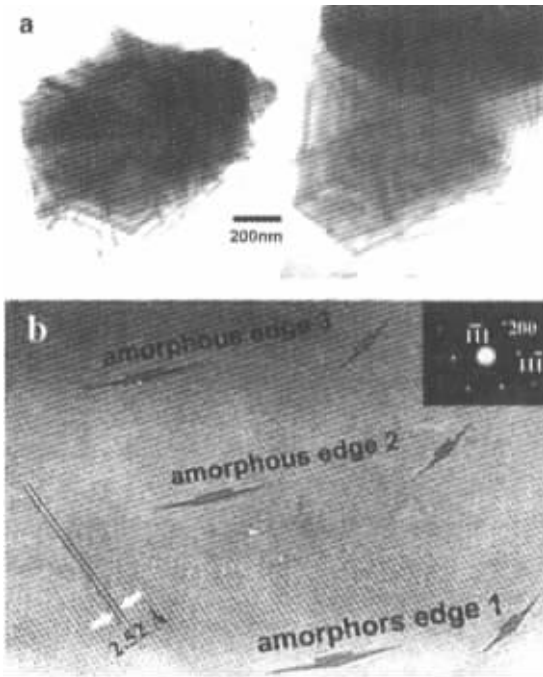


图 4 a. SiC 晶片的 TEM 图像;
b. 某晶片边缘的典型高分辨 TEM 图像

Fig. 4 (a) TEM images of individual platelets and (b) typical HRTEM image of the edge of some platelet

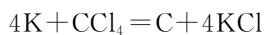
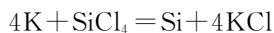
图 4a 是单个 SiC 晶片的电子显微图像, 由图可见 SiC 晶片显示了明显的层状结构, 晶片边缘有清楚的平行于生长面的条纹, 这些条纹是晶片侧面的

厚度差异造成的, 表明晶片侧面为阶梯状结构. 图 4b 为一晶片边缘的高分辨像, 清楚地显示了晶片的侧面结构. 晶片具有显著的晶层, 每一层都为单晶结构, 显示规则的晶格条纹, 相邻晶格条纹间距为 2.52 \AA , 而且层与层之间都具有共格关系. 此外每一层的边缘显示具有非晶结构, 每层的横向尺寸按层数由底部向上逐渐变小, 造成了侧面的阶梯状结构.

3.3 碳化硅单晶生长机理分析

XRD、Raman 谱和 TEM 测试结果都证实, 用溶剂热合成法在 400 $^{\circ}\text{C}$ 制得了 SiC 单晶. 在反应温度下, 金属 K (熔点 63.7 $^{\circ}\text{C}$) 主要以液态的形式存在, 高压釜中仅有少量的 K 蒸汽. 反应结束后, 发现 SiC 产物只在液态金属 K 存在过的区域中生长. 在不接触液态 K 的釜盖上, 也有少量黑色物质生成, 显然是 K 蒸汽与 $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4$ 反应的产物, 收集这些物质进行了 XRD 和 Raman 谱分析, 发现该产物为非晶碳, 不含任何晶态物质. 由此可见, SiC 单晶无法在高压釜内的气相中生长, 而只能在液态 K 存在的区域中生长. 这一结果表明, 液态金属 K 是 SiC 单晶生长的关键条件, 它不仅起共还原剂的作用, 而且为反应物提供了液相反应环境, 起溶剂的作用. 根据这些实验事实, 我们推测 SiC 单晶是以气-液-固 (VLS) 生长机制生长的^[12]. 金属 K 在反应温度熔融

成液态,与气态 SiCl_4 (沸点 56.9°C) 和 CCl_4 (沸点 74.6°C) 反应物形成气-液(VL)界面,在气-液界面可能发生下列反应:



生成的 Si、C 或 Si-C 进入液态 K,液态 K 中的 Si、C 或 Si-C 浓度不断增加,当达到一定过饱和度时,液态 K 中的 SiC 开始成核,形成固-液(SL)界面, SiC 单晶在界面处不断长大。

晶体生长中,过饱和度是控制晶体形貌的一个重要因素.在较低过饱和度下,成核和生长都比较缓和,形成晶核数量少,容易长成大尺寸的晶体材料;在较高过饱和度下,成核和生长都比较剧烈,会形成大量晶核,晶体容易沿着晶核的某个晶向迅速生长,以致生成晶须或晶丝结构.我们认为样品 A、B 的不同晶体形貌是不同的过饱和度导致的.在 VLS 生长机制下, SiC 晶体生长前,首先形成 Si、C、Si-C 的 K 溶液.在相同的 SiCl_4 和 CCl_4 用量下,金属 K 的不同用量会导致不同 Si、C、Si-C 浓度的 K 溶液:K 用量小形成高的 Si、C、Si-C 浓度,反之形成低的 Si、C、Si-C 浓度.由于金属 K 的高化学活性及釜内的高压环境,VL 界面上的反应速度非常快, Si、C、Si-C 的 K 溶液迅速形成.在金属 K 适量的情况下, Si、C、Si-C 浓度比较高,大量 SiC 晶核在较大的过饱和度下形成,晶体沿晶核的某一晶向迅速生长,就得到样品 A 中的纳米晶丝结构;而在金属 K 过量的情况下, K 溶液的 Si、C、Si-C 浓度比较低,在较低的过饱和度下 SiC 可以缓慢二维成核,在缓和的情况下晶体可以沿着一定晶面进行横向生长,最终生成样品 B 中的晶片结构. Bockowski 等在 GaN 晶体的高压溶相生长中观察到类似现象,即:较高的过饱和度有利于针状晶体的生长,较低的过饱和度则有利于 GaN 的片状晶体的生长^[13,14].另外,在 TEM 图像中观察到了晶片的阶梯状侧面,这种外形是 LS 界面的典型特征^[15],这进一步证实了晶体是以 VLS 机制生长.晶片的这种阶梯结构,可能是二维逐层(layer-by-layer)生长^[12]的结果,在较低的过饱和度下,晶体先是沿某晶面进行二维的横向生长,拓展为单晶层面,形成棱角分明的多边形外形;受生长环境和晶体内部应力的作用,二维晶面长到一定尺寸的时候就停止了横向生长,在原晶面上开始新的单晶层的生长,如此反复,晶片逐渐长厚,而且

保持了初始的多边形形状.

4 结 论

通过溶剂热合成的方法,在不同的金属 K 用量下,分别制得了 SiC 的纳米晶丝和单晶片.根据产物形貌和生长习性,提出 SiC 产物是以气-液-固机制生长.金属 K 为晶体生长提供了液相环境,其用量的不同会造成不同的 Si、C、Si-C 浓度,纳米晶丝产物是在较高的过饱和度下生长的,单晶片是在较低的过饱和度下生长得到的.这一结论,可以指导溶剂热合成工艺的改进,通过调节影响反应物浓度的参数来实现特定形貌的 SiC 晶体生长.我们相信,进一步优化生长工艺和引入籽晶,可以溶剂热合成更大尺寸的高质量 SiC 单晶体,更深入的研究正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Powell A R, Rowland L B. *P. IEEE.*, 2002, **90**: 942
- [2] Carter C H Jr, Tsvetkov V F, Glass R C, *et al. Mater. Sci. Eng. B.*, 1999, **61**: 1
- [3] Itoh A. *Crit. Rev. Solid State.*, 1997, **22**: 111
- [4] Casady J B, Johnson R W. *Solid-State Electronics.*, 1996, **39**: 1409
- [5] Dai H J, Wong E W, Liu Y Z, *et al. Nature.*, 1995, **375**: 769
- [6] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**: 374
- [7] Meng G W, Cui Z, Zhang L D, Phillipp F. *J. Crystal. Growth.*, 2000, **209**: 801
- [8] Lu Q Y, Hu J Q, Tang K B. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 507
- [9] Qian Yitai (钱逸泰), Xie Yi (谢毅), Tang Kaibin (唐凯斌). *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences (中国科学院院刊)*, 2001, **1**: 26
- [10] Okumura H, Sakuma E, Lee J H, *et al. J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 1134
- [11] Bibo Li, Dapeng Yu, Shu-Lin Zhang. *Phys. Rev. B.*, 1999, **59**: 1645
- [12] Weimer A W. *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman and Hall, London, 1998
- [13] Grzegory I, Bockowski M, Lucznik B, *et al. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1996, **1**: 20
- [14] Bockowski M. *Cryst. Res. Technol.*, 2001, **36**: 771
- [15] Chaussende D, Ferro G, Monteil Y. *Journal of Crystal Growth.*, 2002, **234**: 63