

PVT 法生长大直径 SiC 晶体粉源的热特性 及对生长的影响^{*}

张群社^{1,†} 陈治明¹ 李留臣¹ 杨 峰² 蒲红斌¹ 封先锋¹

(1 西安理工大学自动化与信息工程学院, 西安 710048)

(2 西安交通大学, 西安 710048)

摘要: 研究了 SiC 粉料的空隙率对晶体生长的影响. 分析比较了当粉料取不同空隙率时粉料中以及生长腔内温度分布的异同, 并结合实验研究了生长腔内等温线的不同形状和生长晶体表面形貌之间的关系. 数值计算和实验结果均表明, 生长腔内等温线的形状决定着生长晶体的表面形貌; 粉源内较大的空隙率有利于粉的有效升华和晶体的稳定生长.

关键词: PVT 法; SiC 粉源; 温度场; 空隙率

PACC: 615C; 0720H; 4460

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)01-0060-05

1 引言

由于 SiC 单晶材料具有高电流击穿电场 (4×10^6 V/cm)、高饱和电子漂移速率 (2×10^7 cm/s) 和高热导率 (4.9×10^6 W/(cm · K)) 等特性, 在研制高温、高频、大功率、抗辐射器件以及紫外探测器、短波发光二极管等方面极具应用前景. 但是目前, SiC 电子器件走向实用化的进展比较缓慢, 主要障碍是生长的 SiC 晶体还不能满足器件对其质量和尺寸的要求. 因此, 如何制备大直径、高质量 SiC 单晶是一项十分迫切且具有明确应用背景的研究课题. 就 SiC 晶体生长方法而言, PVT 法 (改进了的 Lely 法) 仍是当前广泛使用的生长大尺寸、高质量 SiC 单晶的有效方法, 生长腔内温度场的合理分布和有效控制是这种方法生长高质量 SiC 晶体的一个非常关键的环节. 但由于坩埚本身的密闭性和很高的生长温度 (2100℃ 以上), 使得人们对生长腔内温度直接监测并进行及时有效的控制还非常困难. 近年来, 虽然也有文献^[1] 报道利用数字 X 射线技术可以对生长过程中坩埚内的变化情况进行直接观察, 但这种方法并不能对生长腔内温度进行直接测量. 事实上, 到目前为止, 人们还没有找到一种切实可行的办法直接对晶体生长面的温度进行测量, 进而对生长温度进行更有效的调节和控制. 当前普遍采用的方法就是, 通过在生长炉体上开设测温孔来对坩埚外壁某处的

温度进行测量, 并通过调节这个温度值来间接地调控生长腔内的温度场, 但研究监测点的温度和生长腔内温度分布之间的函数关系在实验上很难实现. 因此, 建立在可靠理论模型和准确的材料物理参数基础上的数值模拟无疑是解决此类问题的一种行之有效的办法. 有关这方面的研究工作文献 [2~4] 从不同角度做了详细报道, 主要包括 Egorov 等人提出的一个热传输稳态模型, 数值模拟了坩埚内温度的分布; 文献 [5, 6] 研究了加热功率、频率及 RF 感应线圈对生长温度的影响; Klein 等人^[5] 提出了一个瞬态模型, 研究了热传导、辐射和对流对系统热场的影响; 文献 [7] 对此模型进行了修改和完善, 并具体讨论了生长腔以及生长晶体中的温度分布规律. 但在 SiC 粉源对晶体生长影响的研究方面的相关文献还比较少. 文献 [8] 对粉源的导热特性进行了有益的探索. 本文在文献 [8] 的研究基础上, 对其中的理论模型进行了完善和发展, 并进一步分析比较了当粉料取不同空隙率时料内和生长腔内温度分布的特点以及对生长晶体表面形貌的影响.

2 理论模型

根据传热学的相关理论并结合我们自主研制的生长装置的轴对称特性, 得出在柱坐标系下 SiC 粉源导热的微分方程为:

^{*} 陕西省重大科技创新基金 (批准号: 2004K07 - G9) 和西安理工大学优秀博士学位论文研究基金资助项目

[†] 通信作者. Email: zhangqunshe@sina.com

2006-07-20 收到, 2006-08-10 定稿

$$\rho_{\text{power}} c_{\text{power}} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{eff}} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{\Phi} \quad (1)$$

其中 ρ_{power} , c_{power} 和 λ_{eff} 分别为 SiC 粉源的密度、比热容和有效热导率; $\dot{\Phi}$ 为粉源的内热源. 在忽略升华潜热及化学反应热的情况下, $\dot{\Phi} = 0$.

当系统处于热平衡状态时, (1) 式可写为:

$$\frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{eff}} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (2)$$

由(2)式可以看出, 要准确分析粉源中温度分布规律, 对 λ_{eff} 的正确计算尤显重要.

由于粉源微粒之间并没有紧密地结合在一起, 总是存有空隙, 如图 1 所示, 因此粉源内部传热方式就是包括传导和辐射两种传热机制的混合模式. 图 2(a) 和 (b) 分别为粉源中一个传热单元的示意图及各部分等效热阻的连接图.

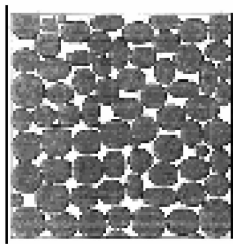


图 1 粉料微粒排列示意图

Fig. 1 Schematic view of a granular medium

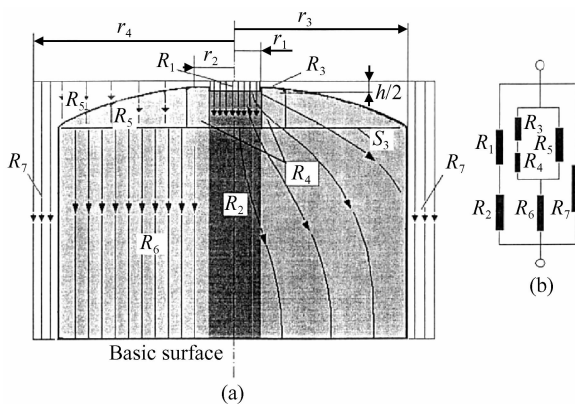


图 2 (a) 一个传热单元示意图; (b) 等效热阻连接图

Fig. 2 Schematic view of a conductive element (a) and the connection schematic diagram (b)

由图 2(b) 可以得出, 传热单元的总等效热阻为:

$$R_{\text{eff}} = \left[\frac{1}{R_1 + R_2} + \left(\frac{1}{R_3 + R_4} + \frac{1}{R_5} \right)^{-1} + \frac{1}{R_7} \right]^{-1}$$

这里 R_{eff} 是材料辐射系数、生长温度、粉料的空隙

率及腔内气体压强等参量的函数. 上式中各热阻的计算, 可参阅文献[8], 这里不再赘述.

因此有:

$$\lambda_{\text{eff}} = a / R_{\text{eff}} \quad (3)$$

其中:

$$a = \frac{N^2 (1 - \Pi)^{\frac{2}{3}}}{2\pi d (N - 1)} \quad (4)$$

这里 d 为粉源的平均粒径; Π 为粉源的空隙率; N 为微粒的配位数, 通常 $N = 2.22\Pi^{-1.3}$ [8].

将(4)式代入(3)式有:

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{N^2 (1 - \Pi)^{\frac{2}{3}}}{2\pi d (N - 1)} \times \frac{1}{R_{\text{eff}}}$$

整理后得:

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{0.78\Pi^{-2.6} (1 - \Pi)^{0.6667}}{d (2.22\Pi^{-1.3} - 1)} \times \frac{1}{R_{\text{eff}}} \quad (5)$$

3 生长装置

我们自主研制的 SiC 单晶生长炉的几何示意图如图 2 所示, 各组件的几何尺寸如表 1 所示.

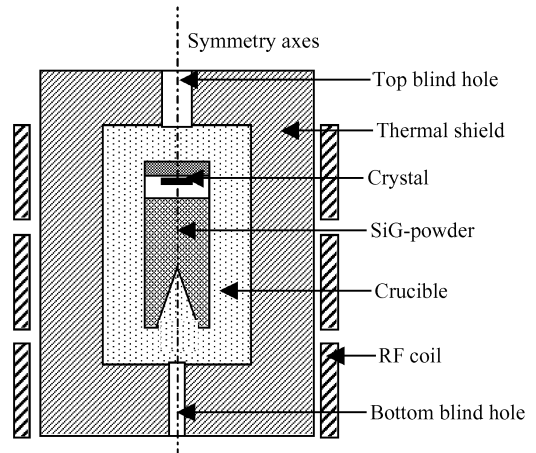


图 3 感应加热生长系统剖面图

Fig. 3 Schematic drawing of the inductively heating growth reactor

表 1 模型几何尺寸

Table 1 Dimensions used in the growth system

Parameter	Value
Crucible inner diameter	60mm
Crucible outer diameter	100mm
Insulation thickness	35mm
Susceptor length	150mm
Growth chamber height	20mm
Growth chamber inner diameter	60mm
Top blind hole diameter	20mm
Bottom blind hole diameter	5mm
Coil square area	40mm × 0.5mm

4 计算结果与讨论

4.1 实验验证

采用稳态热线法对粉源的热导率进行测量. 实验细节可参阅大学物理相关实验. 图 4 为平均粒径 0.6mm 的粉料的空隙率分别为 0.25, 0.35, 0.45 和 0.55, 在 27 和 150°C 温度下 SiC 粉源热导率的计算曲线和实验数据. 图中实线和虚线分别为在常温和 150°C 下粉源有效热导率的计算曲线; 上三角和下三角符号分别表示这两种温度下粉源有效热导率的实测结果. 由图可以看出, 测量结果和计算曲线基本吻合, 同时也可看到, 当粉源温度达到 150°C 时, 空隙率越大, 其热导率上升越快, 这是因为在粉源内辐射传热作用增强, R_{eff} 迅速减小的缘故. 在实际生长温度下, 粉源内辐射传热作用会更加显著.

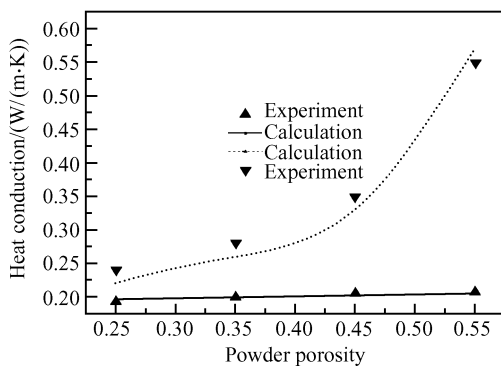


图 4 在温度分别为 27 和 150°C 粉源取不同孔隙率时热导率的计算曲线和实验结果

Fig.4 Dependence of λ_{eff} of SiC powder on various porosities at 27 and 150°C

4.2 空隙率对粉源温度场的影响

对于目前用于 SiC 生长的常用粉料(平均粒径 0.6mm 左右), 其平均空隙率一般在 0.25~0.85 之间^[9]. 图 5 为空隙率分别取 0.35 和 0.75 时在生长初期粉源内温度分布曲线. 从图中可以看到, 图 5(a)中的高温区域由坩埚内壁向粉源内部拓展, 形成一个由外及里的较大的高温加热区; 而图 5(b)中的高温区域仅在靠近坩埚内壁附近, 在粉源内大约中心处温度较低. 从传热学的角度讲, 这是因为当粉料的空隙率较小时, 热传导为其主要传热方式, 粉料的等效热阻 R_{eff} 相对较大. 由(5)式可知, 其有效热导率 λ_{eff} 就会较小, 因而料中的温度梯度就会很大, 温度分布很不均匀; 相反, 当空隙率较大时, 辐射传热的作用显著增强, 由 Stefan-Boltzmann 公式可知, 热流率与温度 T^4 成正比, 因此, 特别是在高温下,

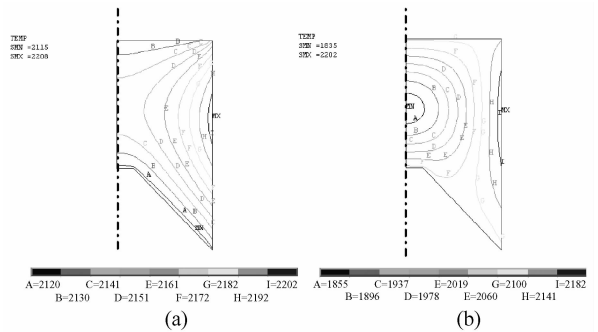


图 5 粉源中温度分布 (a) $\Pi=0.75$, (b) $\Pi=0.25$

Fig.5 Temperature distribution in the powder source (a) $\Pi=0.75$; (b) $\Pi=0.25$

粉料的空隙越多, 其有效热阻 R_{eff} 就越小, 有效热导率 λ_{eff} 就越大, 粉料中温度梯度也就越小, 料内的温度分布相对均匀. 从微观上讲, 图 5(b)中的温度分布并不利于粉料的有效升华和晶体的稳定生长. 首先, 由于粉内的径向温度梯度很大, 使得升华的各气相组分的 Si/C 摩尔比沿径向分布很不均匀. 在靠近坩埚内壁处, 由于温度很高粉料升华率很大, 粉料中有过多的 Si 被挥发, 因此气相组分中的 Si/C 摩尔比远大于化学计量比; 而在粉料中心处, 升华的气相组分 Si/C 摩尔比较小, 同时由于生长腔的高度较小(和坩埚的直径相比), Si 和 C 的迁移路程较短, 因此粉料升华的不均匀性会直接导致腔内气相组分的 Si/C 摩尔比在径向上变化较大, 生长晶体的均匀性会受到很大影响; 另外, 由于 SiC 粉料中大量 Si 原子的逃逸, 粉料中, 特别是其外侧, 石墨化的现象非常严重, 而粉料的石墨化是影响晶体稳定生长的一个重要因素. 由于粉源石墨化, 使得生长晶体表面石墨化的几率被增大, 并且还有可能导致晶体晶型的改变和位错、微管等缺陷的产生^[9]. 此外, 粉源石墨化也会对晶体的生长速率造成很大的影响^[9]. 因此, 综上所述, 相比较而言, 图 5(a)中的温度分布有利于原料的升华和晶体生长.

4.3 空隙率对生长腔温度场的影响

图 6 和图 7 为空隙率分别为 0.35 和 0.75 时生长腔内的温度分布及生长的 SiC 晶锭. 可以看出, 在坩埚内壁附近, 两种情形下的温度场基本相似, 但在生长晶体界面附近, 温度分布却有明显区别. 这说明粉料的变化对生长腔内壁附近温度分布影响不大, 但却显著地影响晶体生长界面处的温度分布. 比较图中生长腔内等温线形状和生长晶体的表面形貌, 可以发现, 在生长界面处的等温线的几何形状和生长晶体的表面形貌非常相似, 这也从实验上进一步验证了晶体是沿着等温线进行生长的理论. 当粉料的空隙率较大时, 生长界面处的等温线曲率较小, 晶

体生长表面较为平坦(图 6(b)),说明生长速率沿径向变化较小;反之,生长体表面则为凸形(中间高,边沿低,见图 7(b)),说明生长速率沿径向变化较大,特别在中心处,生长速率很大,顶部部分已经延伸到粉料里面(图 7(a)).因此,在实验中我们可以通过设计热场、调节等温线的形状来控制生长晶体的表面形貌,达到优化 SiC 晶体生长的目的.我们知道,生长的晶锭一般要经过切片、研磨和抛光等工艺流程的处理,显然从实用的角度考虑,图 6(b)中生长晶体的几何形状是相对较好的.从图 7 还可以看到,

晶体表面呈现黑色,有石墨的润腻感,表明晶体表面已石墨化.这可以从结晶化学的角度予以解释.在晶体生长界面和升华的气相组分之间存在着吸附层,由前面的分析可知,当粉源的空隙率较小时,容易造成 SiC 原料中大量的 Si 流失,因此在生长初期,生长腔内的气相组分中更富含 Si,但在生长后期,由于粉料石墨化区域的增大,腔内气相组分的 Si 含量降低,吸附层内 Si 的过饱和度减小,生长的平衡状态被打破,使得生长表面处的 Si 原子逃逸而石墨化.

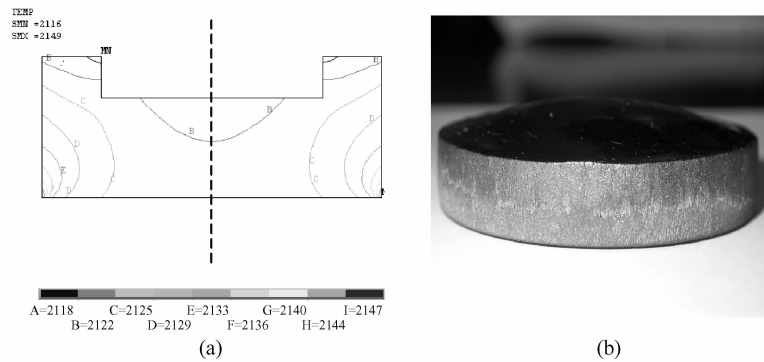


图 6 生长腔内温度分布(a)及生长晶体形状(b) $\Pi = 0.75$

Fig. 6 Temperature distribution in the growth chamber (a) and as-grown crystal (b) for $\Pi = 0.75$

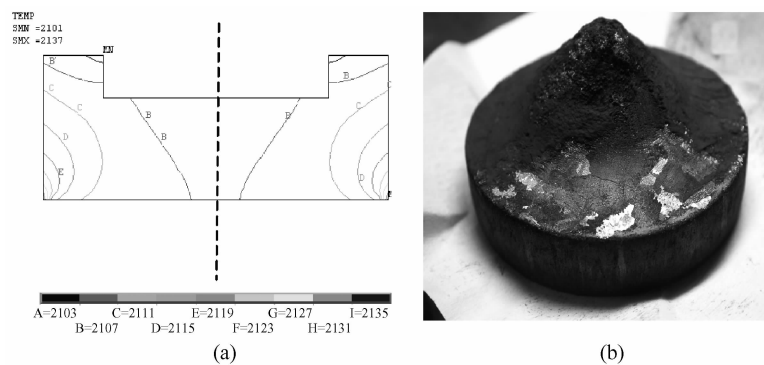


图 7 生长腔内温度分布(a)及生长晶体形状(b) $\Pi = 0.35$

Fig. 7 Temperature distribution in the growth chamber (a) and as-grown crystal (b) for $\Pi = 0.35$

5 结论

完善了 Kitanin 等人提出的理论模型,并对模型进行了实验验证;研究了不同空隙率对粉源和生长腔温度分布的影响,分析比较了生长腔内热场和生长晶体的形貌之间的关系.数值分析和实验结果均表明,粉料的等温线形状决定着生长晶体的表面形貌;空隙率越大,粉源中的温度分布越均匀,越有利于粉料的有效升华和晶体均匀性的提高,而

且,生长晶体的表面也较为平坦,提高了晶锭的利用率.为优化系统的热场提供了理论和实验依据.

参考文献

- [1] Wellmann P J, Herro Z, Winnacker A, et al. In situ visualization of SiC physical vapor transport crystal growth. *J Cryst Growth*, 2005, 275: 1807
- [2] Egorov Y E, Galyukov A O, Gurevich S G, et al. Modeling analysis of temperature field and species transport inside the system for sublimation growth of SiC in tantalum container. *Mater Sci Forum*, 1998, 264: 61

- [3] Pons M, Anikin M, Chourou K, et al. State of the art in the modeling of SiC sublimation growth. *Mater Sci Eng*, 1999, B61:18
- [4] Ramm M S, Mokhov E N, Demina S E, et al. Optimization of sublimation growth of SiC bulk crystals using modeling. *Mater Sci Eng*, 1999, B61:107
- [5] Klein O, Philip P. Transient numerical investigation of induction heating during sublimation growth of silicon carbide single crystals. *J Cryst Growth*, 2003, 247:219
- [6] Chen Q S, Gao P, Hu W R. Effects of induction heating on temperature distribution and growth rate in large-size SiC growth system. *J Cryst Growth*, 2004, 266:320
- [7] Zhang Qunshe, Chen Zhiming, Pu Hongbin, et al. A hydro-dynamics model of silicon carbide single crystal growth by PVT and finite element analysis. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34:828 (in Chinese) [张群社, 陈治明, 蒲红斌, 等. SiC 晶体 PVT 生长系统的流体力学模型及其有限元分析. *人工晶体学报*, 2005, 34:828]
- [8] Kitani E L, Raman M S, Ris V V, et al. Heat transfer through source powder in sublimation growth of SiC crystal. *Mater Sci Eng*, 1999, B61:82
- [9] Li H, Chen X L, Ni D Q, et al. Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal. *J Cryst Growth*, 2003, 258:100

Effects of the Heat Transfer Through Powder Source on the Silicon Carbide Crystal Growth by PVT*

Zhang Qunshe^{1,†}, Chen Zhiming¹, Li Liuchen¹, Yang Feng², Pu Hongbin¹, and Feng Xianfeng¹

(1 Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Influences of different porosities in SiC powder source on as-grown crystal are investigated. The temperature distributions in the powder and growth chamber are analyzed for powder sources with different porosities. Combining these results with growth experiments, the relation between the isothermal line and the surface shape of as-grown crystal is also discussed. All simulated and experimental results indicate that the crystal surface shape is determined directly by isothermality in the growth chamber, and that more porosity in the powder is propitious to the evaporation of powder and crystal growth.

Key words: SiC powder; PVT method; temperature distribution; porosity

PACC: 615C; 0720H; 4460

Article ID: 0253-4177(2007)01-0060-05

* Project supported by the Key Program of Technical Innovation of Shanxi Province (No. 2004K07-G9) and the Research Foundation for Excellence Doctor's Degree Paper of Xi'an University of Technology

† Corresponding author. Email: zhangqunshe@sina.com

Received 20 July 2006, revised manuscript received 10 August 2006