

研究 SiC 多种多型体連生方式的 X 射綫方法*

郭 常 霖
(中国科学院)

提 要

本文提出了一种研究碳化硅多种类型连生的晶体中连生次序的实验方法。用超声波研磨法将极硬的薄片状碳化硅单晶逐层磨薄并逐次摄取双套劳埃照片。对劳埃法得出的 SiC 多型类型数据的分析可以确定各种连生多型体的次序和比例。用一晶体的实验结果对 Mitchell^[1]的碳化硅多型性机理作了讨论。

研究碳化硅多型性理論和生长理論的問題之一是闡明具有多种多型体的单晶体的生长方式。不少人曾试图从理論上对碳化硅多型的产生和生长現象作一解释。現有的理論可归納为三种：

1. 螺型位錯导致螺旋式阶梯生长^[1,2];
2. 考虑了振动熵的层型轉变理論^[3,4];
3. 杂质、温度和周围生长环境的影响^[5,6]。

然而还没有一个能完滿地解释所有現象的完整理論。这些理論中所遇到的最难于說明的问题都是多种类型連生这一現象。而这在碳化硅中恰好是一种普遍的現象^[7]。詳細地研究連生現象将有助于了解碳化硅的生长机构，并有助于从实验上对現有的生长理論作一檢驗。

已經証明劳埃法是鉴定碳化硅多型連生的有效方法^[8]。碳化硅对 X 射綫的吸收不大，一般 X 射綫鉴定方法仅能指出晶体中含有哪些多型而不能决定其次序。且碳化硅(金刚砂)异常坚硬，难于使如此的薄片状晶体劈解成层进行分层鉴定。因而到目前为止，还没有人从实验上来决定多种多型的連生次序。本文将提出一种决定連生次序的实验方法。

实 驗 方 法

为了将晶体分层逐次摄取劳埃照片，采用超声波研磨法磨薄碳化硅晶体。加工鉋头采用平頂状，磨料系 10% 粒度为 37μ 的碳化硼悬浮液。待磨晶体用特制的強力粘胶粘固在玻璃片上并夹持于加工鉋头下面。

为了仔細地辨别每一次磨薄前和磨薄后劳埃图的各对应斑点強度的差别，采用如下

* 1964 年 1 月 2 日收到。

摄影方法,在每一张底片上拍下互不重叠的两套(磨薄前和后)劳埃图,因而要求阶梯状地磨薄晶体,即越到后来,磨薄的面积越小。并在摄取了第一张照片(磨薄前)以后移动晶体部位,让X射线照到磨薄后的区域,同时将底片绕入射线转动几度,摄取下与第一张不重叠但相互靠近的磨薄后的劳埃照片。劳埃斑点的强度受许多因素的影响,晶体相对于入射线方位的微小差别也将剧烈影响斑点的相对强度。为此,除了严格固定X射线发生条件和拍照条件外,晶体的方位在两次拍摄过程中严格保持一致,并尽可能使基底面(0001)平行于底片(垂直入射线)。为了达到这一目的,装置晶体时使载晶台的平移滑板可平行于底片移动,并使晶体中磨薄前与磨薄后的两个区域可借助于平移带到入射线所经过的路径上。

一种类型可能分布于晶体不同高度的几个层上而被其他类型所分隔,当上面一层被磨去时,下层的这一类型的存在会干扰对已磨去的一层有否该类型的分析。要正确判断这种情形,更必须仔细检查斑点强度的变化。

每磨薄一次摄取一张劳埃照片,将所有劳埃照片进行综合的类型分析,以便判明各类型强度减弱的次序和斑点消失的先后,从而决定连生次序和各类型的比例。

实 验 结 果

用另一实验室研究外延生长现象时鉴定过的一个含四种多型体的连生晶体A作为试样^[9]。晶体两底面平行,呈六角形片状,大小约4.6×3.6毫米,厚625微米,为6H,15R₍₁₎,15R₍₂₎(与15R₍₁₎的劳埃图差60°)及新近发现的69R类型^[10]的连生体。共拍下了六张照片,每次打去的厚度各为90,70,80,100及110微米。各次劳埃照片分析的结果如表1所示。

表1 晶体A分层打薄后劳埃斑点强度的变化

照片编号	6H ₍₁₎	6H ₍₂₎	15R ₍₁₎	15R ₍₂₎	69R
A-0	强	强	强	很弱	弱
A-1	强	减弱	强	很弱	弱
A-2	强	减至极弱	强	很弱	弱
A-3	强	—	减弱	—	减弱
A-4	强	—	减至极弱	—	—
A-5	仅有此类型	—	—	—	—

由于6H每个斑点最初为两个很接近的点迭合组成,相应于两个 α 轴扭转了一极小角的6H类型的连生,这使得很容易地判明该晶体中含有处于不同高度的两个6H类型的层。

图1中照片为第二次打薄前后的两套劳埃图。箭号所示之点可看出未打薄前两6H点稍分开,A-2为打薄后的斑点列,6H分裂的每个斑点都只留下一个点了,并相对于15R偏离一些。即使这两个6H的 α 轴完全重合,我们仍可以从强度鉴别方法加以区别。叉号所示一对6H斑点,左面(A-0)比右面(A-2)强,三角记号所示为一对15R斑点,相反地右面比左面强(这是因为照相条件难于取得完全一致的缘故),可见第一、二次所磨去者必为6H类型无异。

该晶体的各类型连生次序及厚度比例的初步分析结果为: $6H_{(1)}=190$ 微米, $15R_{(1)}=180$ 微米, $69R=40$ 微米, $15R_{(2)}=20$ 微米, $6H_{(2)}=195$ 微米. 这仅是粗略分析的结果.

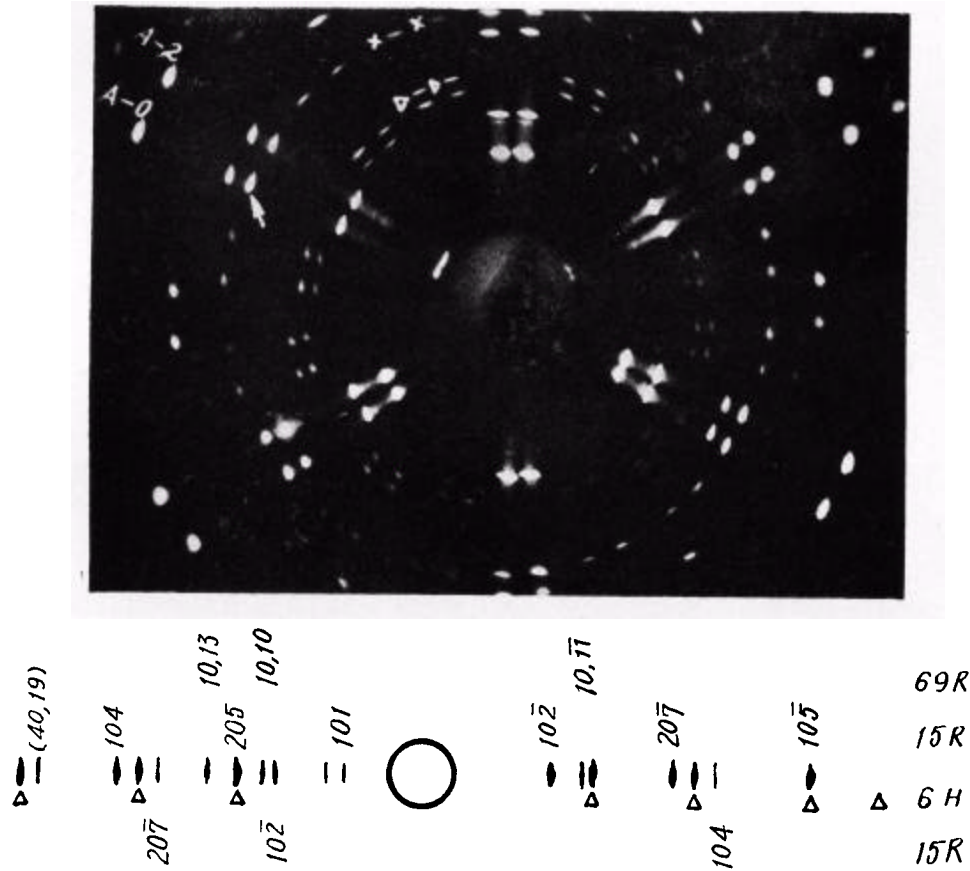


图 1 晶体 A 未打薄前及第二次打薄后的双套劳埃图及其分析

为了验证取得的结果, 将已得的各种类型次序和厚度作为每次磨去的大约厚度分层逐次再检验或修正第一次的数据, 其结果如表 2.

表 2 晶体 A 按已取得的连生次序结果分层打薄劳埃斑点强度的变化

照片编号	磨薄厚度(微米)	$6H_{(1)}$	$6H_{(2)}$	$15R_{(1)}$	$15R_{(2)}$	$69R$
A-0	0	强	强	强	很弱	弱
A-6	210	强	—	强	很弱	弱
A-7	15	强	—	强	—	弱
A-8	25	强	—	强	—	—
A-9	190	仅有此类型	—	—	—	—

该晶体的连生次序最后分析结果示于图 2.

在研磨至大约的分界层面时需要非常小心, 每研磨 5—10 微米拍一张劳埃照片, 以准确确定边界层的位置. 所得的结果是较准确的. 但超声波研磨晶体后表面微有凹凸, 测量误差约 5 微米.

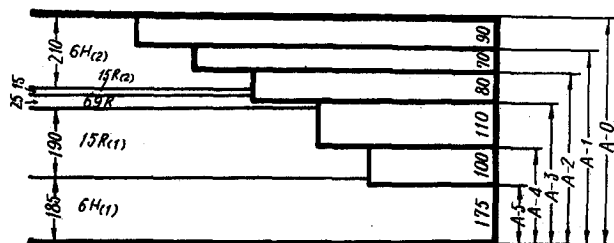


图2 晶体A各类型连生次序及厚度比例的最后分析结果(厚度单位:微米)

为了取得可靠的结果,尚可采用其他验证方法,如由反方向磨薄分层逐次摄取劳埃照片以与正方向磨薄所取得的结果相互对证。由于晶体A反面有极其典型的表面配向附生体图案,为了不破坏该晶体,没有试验这一方法。

实验结果的精确度

影响实验结果精确度的因素有

1. X射线衍射的最小可见度;
2. 判别斑点强度变化的误差;
3. SiC晶体中经常存在的无序、缺陷以及由于超声波加工引起的镶嵌结构致使衍射强度产生变化。

以实验确定了SiC基本类型6H的最小可见度。实际上难以找到完整的薄到几微米的晶片,我们采用外推法。选取了10个厚度从30微米到160微米的6H薄晶片,用同一条件下照相,确定该条件下的可见度。对于SiC 6H类型,最小可见度约为5微米。若一类型处于晶片的中间层,晶体上层部分对X射线衍射线的吸收会略为降低可见度。

实际上影响更大的是判别衍射强度时的误差。 β -SiC所有的斑点与大多数 α -SiC类型(层数为3的倍数者)部分斑点重合,因而判别 α -SiC和 β -SiC的连生方式(或如前所述,在同一类型处于不同高度的两层的情形时)的精确度大大降低。亦以实验确定了 β -SiC存在于 α -SiC中时 β -SiC的可见度。选取了纯 β -SiC和纯 α -SiC 6H多片,将它们分别重轴粘合,并摄取劳埃照片。 β -SiC斑点三方对称,6H类型斑点六方对称,因而一些六方对称的6H两点中的一点被 β -SiC斑点所重合,利用这些成对斑点测定加入了 β -SiC后强度的相对变化。这一相对变化的可分辨度经外推分析后确定约为15%(即在晶体中含15%的 β -SiC时可分辨出斑点强度的变化)。

SiC中的无序及缺陷致使斑点强度减弱,降低可见度。机械加工引起镶嵌结构往往使衍射强度增大,但由于影响较大的是表面层,而这恰恰是被磨去的一层,只要磨薄拍照的分层更细一些,并时时考虑了这一因素,可以使可见度不会因此而降低很多。

综上所述,这一方法可以判别斑点不相重合的类型准确到5—15微米。对于斑点完全重合的类型可以准确到该两类型总量的15—25%。

讨 论

Mitchell^[1]曾认为,碳化硅的多型性是碳化硅的三个以上的基本类型中具有不同强度

的螺型位错引致螺旋生长的结果。基本类型 6H 将生成属 (33……32) 及 (33……34) 结构系列的多型体或者它们的混合结构。基本类型 15R 将生成 (23……33) 和 (23……22) 结构系列的多型体或它们的混合结构。新多型体 69R 的晶体结构^[11] 为 (33333332)₃, 它应由 6H 基本类型构成而无法由 15R 构成。本文实验结果表明, 69R 处于晶体的中间层, 且其上下邻层均系 15R, 除非在一 15R 类型与 69R 之间夹有极薄的、为我们所无法觉察的 6H 结构层, 69R 是无法按 Mitchell 机构长出的。即便如此, 生成 69R 以后又如何能从 69R 结构中由于某一螺型位错而构成 15R 是较难想象的。因此, Mitchell 理论有着值得考虑的地方。

本文承吳乾章先生仔細审閱, 并提出了宝贵的修改意见, 这些意见均已纳入文中。参加实验工作的尚有唐士鑫同志, 陈显求同志提供了晶体, 特此志以深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Mitchell, R. S., *Z. Krist.*, **109** (1957), 1.
- [2] Frank, F. C., *Phil. Mag.*, **42** (1951), 1014.
- [3] Jagodzinski, H., *Neues Jb. Miner. Mh.*, **3** (1954), 49.
- [4] Schneer, C. J., *Acta Cryst.*, **8** (1955), 279.
- [5] Lundquist, D., *Acta Chem. Scand.*, **2** (1948), 177.
- [6] Zhdanov, G. S. and Minervina, Z. V., *J. Phys. USSR*, **9** (1945), 244.
- [7] 郭常霖、譚浩然, 物理学报, **20** (1964), 1037.
- [8] 郭常霖, 物理学报, **20** (1964), 444.
- [9] 陈显求、陈家平, 物理学报, **20** (1964), 670.
- [10] 郭常霖, 科学通报, 1964 年 1 月号, 78.
- [11] 郭常霖, 科学通报, 1964 年 5 月号, 459.

AN X-RAY METHOD FOR IDENTIFYING COALESCENCE SEQUENCE OF SILICON CARBIDE POLYTYPES

KUO CHANG-LIN
(Academia Sinica)

ABSTRACT

An X-ray method has been proposed for identifying the coalescence sequences in silicon carbide crystals containing several polytypes in coalescence. The platelet of single crystal silicon carbide is ground layer by layer by ultrasonic technique, and two Laue patterns are taken before and after every layer was ground off. Thus with the aid of these Laue photographs it would be found possible to determine the sequences as well as the ratios of various coalescent polytypes. The experimental results of one crystal were discussed in view of the mechanism of silicon carbide polytypism suggested by Mitchell.