

高温溶液法生长 4H-SiC 单晶的助溶剂研究进展

丁 祥^{1,2}, 钱 昊^{1,2}, 梁刚强^{2,3}, 陈雅薇^{2,3}, 刘 源^{2,3}

(1. 安徽工业大学, 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084; 3. 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 碳化硅(SiC)作为第三代半导体材料, 不仅在化学性能上相对稳定, 而且具有一系列突出的物理性能优势, 如器件极限工作温度高、临界击穿电场强度大及热导率高等, 是目前相对成熟且应用最广的宽禁带材料。为满足 SiC 在新能源汽车、太阳能光伏及风力发电等领域的大规模应用需求, 高质量、大尺寸、低成本的 SiC 单晶生长工艺仍是未来研究重点。其中, 高温溶液生长法(HTSG)获得的 SiC 单晶具有晶体位错少、易扩径且易实现 P 型掺杂、成本低等优势, 弥补了物理气相传输法(PVT)生长出的晶体缺陷多且高能耗、高成本等不足。在 HTSG 法生长 SiC 单晶中, 助溶剂的合理选择是提高 SiC 晶体生长效率与生长质量的关键因素; 目前, 常用的助溶液体系为 Si-Cr 二元或 Si-Cr-Al 三元体系。4H 碳化硅(4H-SiC)作为一种典型的 SiC 晶体结构, 存在一个六方格点和一个立方格点, 且双原子层以 ABCB-ABCB 形式连接, 这种排列方式使得 4H-SiC 晶体具有较高硬度及热稳定性。本文首先总结了 HTSG 法生长 4H-SiC 单晶中助溶剂的研究历程, 然后从热力学角度分析了助溶液体系对晶体生长的影响, 并归纳总结了针对助溶剂的研究所采用的不同方法, 最后提出了 HTSG 法生长 4H-SiC 单晶中助溶剂研究的重点和难点。

关键词: 碳化硅; 高温溶液法; 助溶剂; 热力学计算

中图分类号: O781 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2425-17

网络出版时间: 2024-06-26



第三代半导体材料碳化硅(SiC)以其较高的饱和漂移速度和临界击穿电压, 而被应用于大功率、高温、高频、强辐射等严苛环境下的关键电力电子器件上。综合来看, SiC 的耐高压能力是 Si 的 10 倍, 耐高温及高频能力也均达到了 Si 的 2 倍^[1-2]。目前, 在“双碳”背景下, 发展新能源与低碳技术成为价值链中的重中之重, SiC 凭借其优异的性能特点在高频高压、高耗能等领域具有广阔的应用前景。

截至目前, 常用的 SiC 晶体生长方法有物理气相传输法(PVT)^[3]、高温化学气相沉积法(HTCVD)^[4]和高温溶液生长法(HTSG)^[5], 图 1 为对应装置示意图。其中, PVT 法长晶工艺相对成熟, 已达到大规模量产 SiC 单晶的要求; 然而, 随着各行业对 SiC 单晶质量和能效的要求越来越高, PVT 法的劣势日渐凸显。首先, PVT 法对 SiC

晶体的长晶温度要求过高, 带来了大量的能源和成本消耗; 其次, PVT 法生长的 SiC 单晶存在位错和微管等缺陷, 严重影响 SiC 单晶质量^[3,6-8]。相比之下, 同样依靠气相传输的 HTCVD 法主要存在以下优势: 制备出的 SiC 纯度高, Si/C 原子比例能够被有效控制; 并且生长原料可以获得持续供应, 而特殊的弯曲形状石墨件(见图 1b), 能有效优化原料传输和化学反应过程。尽管如此, HTCVD 法在长晶中对高温和特殊气体(如 SiH₄、C₃H₈、H₂ 等)的需求提高了 SiC 晶体的生产成本^[4,9-10]。综合比较来看, HTSG 法的优势在于不仅能够温度相对较低、近热力学平衡的状态下生长出 SiC 单晶, 而且在长晶过程中晶体中的位错缺陷可以得到有效转化^[5,11-13]; HTSG 法保证了晶体生长的质量、且降低了生产成本, 因此 HTSG 法势必会成为 SiC 单晶生长工艺研究的重点。

收稿日期: 2024-02-23。 修订日期: 2024-04-01。

基金项目: 北京市科技计划项目(Z231100002723001); 安徽省高等学校自然科学研究项目(2023AH051096)。

第一作者: 丁 祥(1986—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 刘 源(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-23. Revised date: 2024-04-01.

First author: DING Xiang (1986—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: ustbdcx@126.com

Correspondent author: LIU Yuan (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanliu@tsinghua.edu.cn

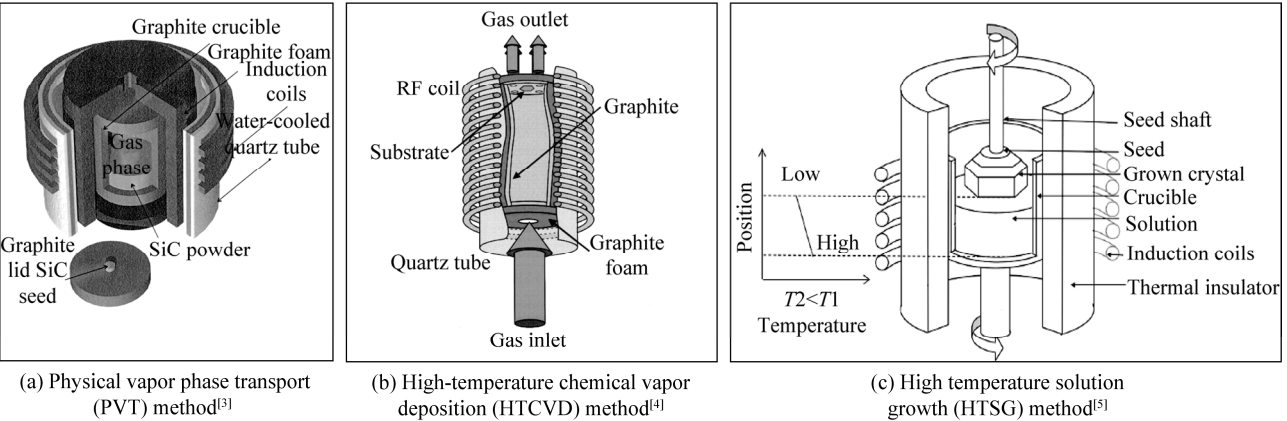


图 1 3 种不同 SiC 晶体生长方法对应的装置示意图

Fig. 1 Schematic of the device for three different SiC crystal growth methods

在 HTSG 中，助溶剂的选择是决定晶体生长质量和生长速度的关键因素。其中助溶剂元素的溶 C 能力尤为重要，溶 C 能力的提升可以进一步促进晶体的快速且高质量生长。由于 C 在 Si 溶液中的溶解度极低，在 3 073 K 的包晶状态下仅为 13%，且 Si 在 2 273 K 以上就会直接气化，因此应选择在 Si 溶液中添加其它过渡元素或稀土元素来提升 C 的溶解能力。早在 20 世纪 60 年代，在 Si 溶液中添加 Fe、Cr、Sc、Tb 和 Pr 等元素进行 SiC 晶体生长的研究就已被报道^[14–16]；在此期间，HTSG 法开始得到了学者们的广泛关注。然而，在 20 世纪 70 年代，德国研究人员提出了一种新的溶液法生长 SiC 单晶，被称为“Lely 法”^[17–18]；随后到了 20 世纪 80 年代，一些研究人员开始在 SiC 衬底上尝试采用 PVT 法来生长 SiC 单晶。由于改良的 Lely 技术^[19–21]和 PVT 法的突破性进展，

使得对 HTSG 法的关注度逐渐降低，针对溶液法生长 SiC 晶体的溶剂方面的研究也逐渐减少。直到 20 世纪 90 年代，学者们采用 HTSG 法得到了高质量、无多晶掺杂的 SiC 单晶，研究表明，该方法在生长 SiC 单晶时可以封闭微管，减少晶体缺陷的产生^[22–23]。20 世纪末，德国埃尔兰根大学的 Hofmann 等^[24]结合 SiC 液相结晶原理和当时技术手段，系统研究了影响 SiC 晶体生长的热力学数据、相图、溶质溶解度和饱和蒸汽压等相关热力学条件。进入 21 世纪之后，日本、韩国和中国相继开始了大规模的 HTSG 法生长 SiC 单晶的研究，其中针对助溶剂的研究是其关注的重点之一，相关方面的研究历程如表 1 所示；不难发现，国内外学者不断进行模拟计算与实验验证，试图从晶体生长热力学角度分析助溶体系对晶体生长的影响，从而获得最佳的助溶体系。

表 1 21 世纪以来关于 HTSG 法生长 SiC 单晶助溶剂的关键研究历程

Table 1 Key research history of solvents for the growth of SiC by HTSG method since the 21st century

Year	Team	Solvent system	Research	Reference
2004	Nippon Keiyo Metals	Si–Ti	Ternary phase diagrams by the CALPHAD method	[25]
	Tokyo University, Japan	Si–Cr, Si–Ti, Si–Fe	Phase diagrams for thermodynamic analysis	[26]
2014	Nagoya University and Tokyo University, Japan	Si–Cr, Si–Cr–Al	Observation of crystal surface morphology	[27]
2017	Nagoya University, Japan	Si–Y	Improvement of crystal purity	[28]
2018	Team Hyun, Korea	Si _{0.56} Cr _{0.4} M _{0.04} (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, and Pd)	Experimental determination of carbon solubility in these high-temperature solutions	[29]
2019	Tokyo University, Japan	Si–Fe, Si–Ni, Si–Cr–Fe	Different models to calculate carbon solubility in different systems and compare with experimental results	[30]
2020	Tohoku University, Japan	Si–Cr, Si–Ti, and Si–Fe	Relationship between crystal growth rate and growth temperature	[31]
2021	Tokyo University, Japan	Si–Cr	Experimental measurements of thermophysical parameters for different proportioned solvent systems	[32]
2022	Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences	Si–Cr–Ce	Carbon solubility calculations by the CALPHAD methods	[33]

1 助溶剂元素的选择

助溶剂的选择在晶体生长过程中起到了关键作用。关于助溶剂元素的选择应遵循以下几点:

1) 溶 C 能力强。较高的溶 C 能力能为实验提供更加稳定的长晶环境, 且相对较低的生长温度能有效降低实验成本及能耗;

2) 传质能力强。助溶元素(过渡金属元素或稀土元素)加入后, 能使溶液黏度降低并表现出优良的流动性能, 从而加快 C 溶质在溶液中的输送;

3) 对 SiC 润湿性良好。籽晶面与溶液接触时能保证其被充分润湿;

4) 在自然界中普遍存在, 且易获得;

5) 在高温下不会形成除 SiC 以外其他稳定存在的高温相。

以上是选择助溶剂元素的重要依据, 但是, 同样要避免 SiC 晶体中助溶剂元素的过度掺杂。有研究发现过渡金属元素 Cr、Ti、V 和 Hf 相比其他过渡金属元素更容易掺入 SiC 晶体中, 而选用 $\text{Si}_{0.7}\text{Y}_{0.3}$ 溶液体系可以抑制金属杂质的掺入, 实现高纯度的 SiC 晶体生长^[28]。

为了探索出 HTSG 法生长 SiC 单晶最佳的助溶剂体系, 多年来科研工作者们对过渡金属元素、稀土元素等作为助溶剂元素进行了深入的理论与实验研究。其中, 针对二元助溶剂体系的研究较为常见, 主要为 Ti-Si^[25, 34-37]、Cr-Si^[26-27, 31-32]、Fe-Si^[38-39] 和 Co-Si^[40] 体系; 另外, 由稀土元素 Nd 构成的 Si-Nd 二元助溶剂体系可实现低温下高 C 溶解度的目的^[41]。随着对助溶剂体系研究的深入, 在二元体系

的基础上选择增加少量 Al^[27, 42]、Sn^[43]、Ni、Ce 或 Co^[44] 等金属元素后, 能有效降低晶体生长的台阶高度, 保证晶体表面的平整度。综合分析前人的研究结果可知, Si-Cr、Si-Cr-Al 和 Si-Cr-Al-Ce^[33, 45] 等作为助溶剂体系在 HTSG 法生长 SiC 单晶上仍有广阔的研究前景。

1.1 助溶剂元素对 C 溶解度的影响

HTSG 法生长 SiC 单晶的 C 来自承载溶液的石墨坩埚(见图 1c)。然而, C 在 Si 溶液中的溶解度极低, 即使在包晶状态下也只有 13% (见图 2a), 且 Si 在 2 273 K 以上直接发生气化, 因此有必要通过在 Si 溶剂中添加其他过渡或稀土元素来增加 C 在溶液中的溶解度。

图 2b 为 C 溶解度随温度的变化关系, 由图 2b 可见, A、B 点所在的曲线将整个区域分为两个部分, 曲线之上为过饱和区即不稳定区, 曲线之下为欠饱和区和区即稳定区。在 HTSG 法中, C 的过饱和度是晶体生长的驱动力, 同时也决定了晶体生长速率。虽然 C 的过饱和状态在热力学上表现为不稳定的, 但其不稳定程度不同。研究发现, A1B1 曲线下方区域为亚稳态过饱和区(见图 2b), 在该区域内能排除外来杂质的影响, 助溶液本身基本不会发生自发形核析出 SiC 晶体, 能稳定的在晶体生长面(坩埚内低温区)处生长出晶体。相反, A1B1 与 AB 曲线之间区域为不稳定过饱和区, 该区域 C 过饱和度较大, 即使没有外来杂质的加入, 溶液内非高温区也可能出现大量的自发形核。因此, 在 HTSG 法进行晶体生长过程中, 需要控制溶液的温度和过饱和度, 避免自发成核, 确保高质量的晶体生长。

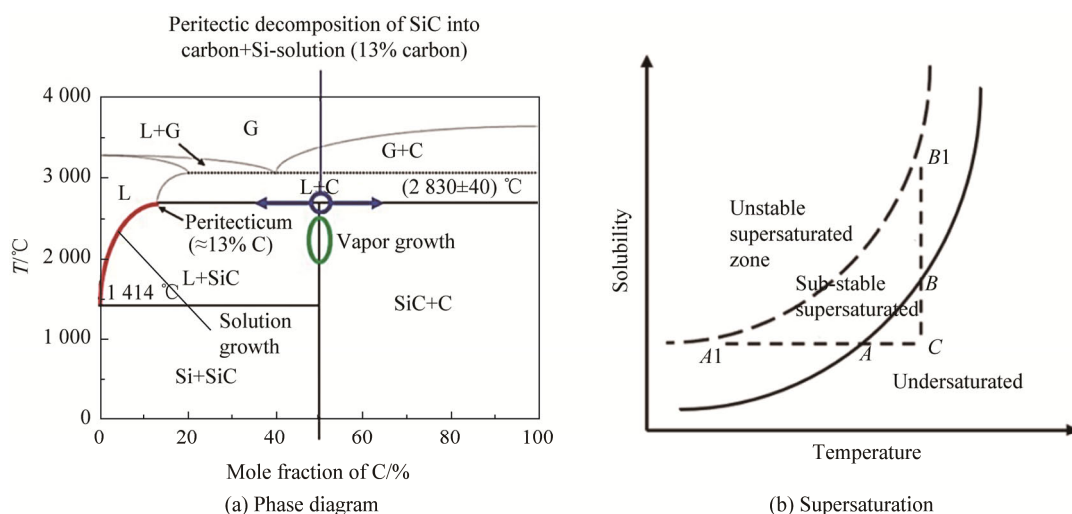


图 2 Si-C 相图^[46]和温度-溶解度曲线

Fig. 2 Phase diagram of Si-C^[46] and temperature-solubility curve

目前, HTSG 法生长 SiC 单晶主要的二元溶液体系有: Si–Cr、Si–Ti 及 Si–Fe。东京大学 Narumi 等^[26]通过对 Si–Cr、Si–Ti 及 Si–Fe 溶液体系的研究发现(见图 3), 当 Si 的摩尔分数为 80% 的情况下, C 在 Si–Ti 体系中溶解度最高。另外, 在温度为 2073 K 时, Cr 的摩尔分数为 40% 的 Si–Cr 体系中 C 的溶解度和其对温度的依赖性均达到了最大值。

2014 年, 日本 Mitani 等^[27]采用 CALPHAD 方法探索了不同 Si/Cr 比下 C 的平衡浓度变化及其对温度的依赖情况(见图 4a), 随着 Cr 含量和长晶温度的升高, C 的平衡浓度及其对温度的依赖性明显提升。晶体生长速率取决于溶液中温度梯度和 C 过饱和度, 因此, 可以推断, 随着 Cr 含量的升高, 晶体生长速率也将明显加快。虽然, Si–Cr 溶液体系在 C 溶解度与长晶速率方面相比于 Si 溶液有很大的改善, 但是在溶 C 能力上还有待进一步提升。随着学者们研究的深入, 2016 年日本 Harada 等^[28]通过实验测定了 2073 K 下 Si–X (X=Cr, Ti, Fe, Zr, Co, Mo,

W, Y 和 Ni)体系中 C 的溶解度变化(见图 4b)。结果表明: Si–Zr、Si–Ti 体系中 C 溶解度要明显高于 Si–Cr 体系, 且在助溶元素的摩尔分数超过 30% 之后 Si–Y 体系中 C 溶解度最高; 另外, 采用 $\text{Si}_{0.7}\text{Y}_{0.3}$ 溶液体系生长出的晶体, 助溶元素在晶体中的掺杂量要明显低于 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液体系所带来的掺杂量。2018 年, 日本 Hyun 等^[29]为了进一步提高溶液体系对 C 的溶解度, 设计了组成配比为 $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{M}_{0.04}$ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh 和 Pd)的一系列高温溶液体系, 通过实验测定了这些溶液体系中 C 的溶解度, 图 4c 为实验结果, 由图 4c 可见, $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.04}$ 对 C 的溶解度最高, 达到摩尔分数为 8.37%, 大约是 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 的 2.5 倍; 然而, 加入少量 Al 元素之后, $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{Al}_{0.04}$ 溶液体系中的 C 浓度出现了小幅降低。虽然 Al 元素无法进一步增加溶液中的 C 浓度, 但是由于其活泼的化学性质, 可以明显提高晶体的生长速率。在 2020 年, Hyun 等^[44]随即采用 $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.04}$ 溶液体系进行了晶体生长, 实验发现

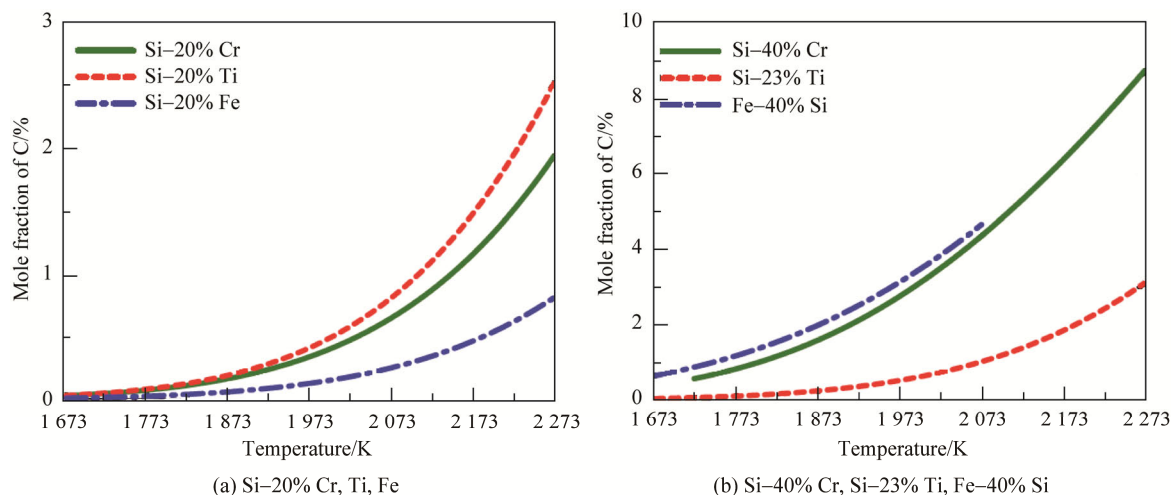


图 3 不同溶液中 C 在 SiC 饱和状态下的溶解度^[26]
Fig. 3 Carbon solubility in solution saturated with SiC^[26]

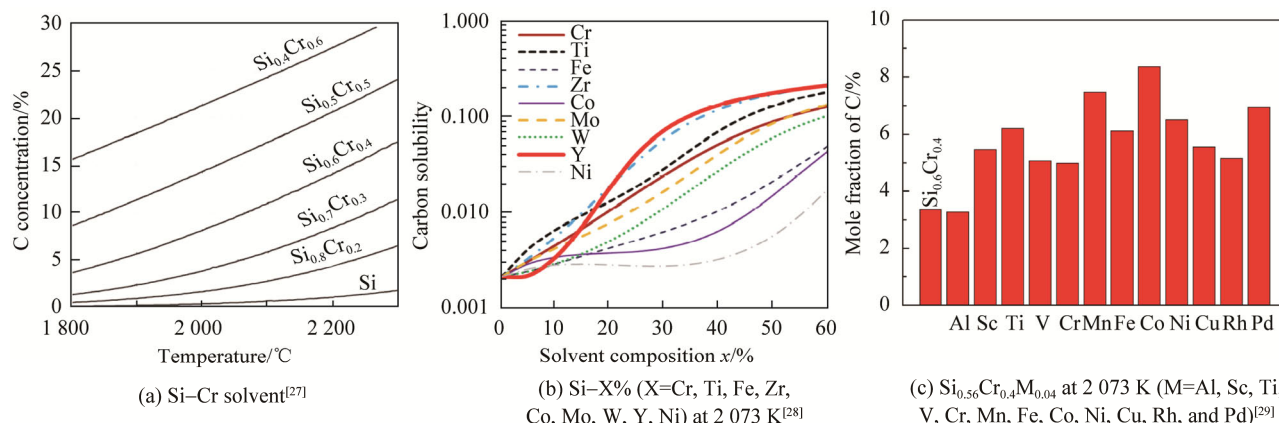


图 4 不同温度及不同溶液体系下的 C 溶解度
Fig. 4 Solubility of carbon at different temperatures and solution systems

在加入少量的 Co 元素之后, 不仅 C 溶解度有明显提升, 晶体表面形貌也更加光滑, 同时生长出的 SiC 单晶中没有 Co 溶剂的夹杂。在上述的众多助溶元素中, Cr 单质的熔点很高, 因此 Si-Cr 体系需要较高的晶体生长温度才能获得适宜的 C 溶解度。为解决以上问题, Li 等^[41]使用 Si-Nd 溶液体系, 该体系能实现 C 在较低温度下的高溶解度。

1.2 助溶剂元素对溶液热物理性能参数的影响

助溶剂元素除了影响 C 溶解度以外, 对溶液的液相线温度、密度、黏度、电导率、热导率、表面张

力等各项热物理性能参数均起到调控作用。在晶体生长过程中, 溶液的相关热物理性能会随溶液的温度和成分发生变化。表 2 列举了常见溶液体系的液相线温度, 这里所述的液相线温度指的是固、液混合物完全转变为液相时的温度。如表 2 所示, 溶液的液相线温度随着 Cr 和 Ti 含量的增加而升高; 相比之下, Si-Cr 体系的液相线温度上升平稳且总体温度较低, 当在该体系中继续添加 Al 元素后, 液相线温度进一步降低, 预示着采用该体系进行 HTSG 法生长 SiC 单晶的长晶温度也将降低, 凸显出 HTSG 法低能耗的优势。

表 2 常见溶液体系的液相线温度

Table 2 Liquidus temperatures of common solvent systems

Si-Cr	Liquidus temperature/K	Si-Ti	Liquidus temperature/K	Si-Cr-Al	Liquidus temperature/K
Si _{0.8} Cr _{0.2}	1 657.69	Si _{0.8} Ti _{0.2}	1 689.94	Si _{0.56} Cr _{0.4} Al _{0.04}	1 694.61
Si _{0.7} Cr _{0.3}	1 714.17	Si _{0.7} Ti _{0.3}	1 771.63	Si _{0.5} Cr _{0.4} Al _{0.1}	1 679.65
Si _{0.6} Cr _{0.4}	1 701.32	Si _{0.6} Ti _{0.4}	1 903.00	Si _{0.35} Cr _{0.5} Al _{0.15}	1 731.56
Si _{0.5} Cr _{0.5}	1 770.48	Si _{0.5} Ti _{0.5}	2 168.97		
Si _{0.4} Cr _{0.6}	1 921.13	Si _{0.4} Ti _{0.6}	2 538.70		

在晶体生长过程中, 由于石墨坩埚的部分溶解和少量溶剂的蒸发, 导致溶液的密度发生变化。这种密度的变化可表示为温度和成分的函数, 记为 $\rho_L = \rho_L(T, x_i)$ 。随着温度的升高, 溶液体积膨胀, 密度逐渐降低。助溶液密度的变化是导致助溶液发生浮力对流的根本原因。

助溶液的粘度可以采用动力黏度 η 和运动黏度 ν 两种表达形式。在实验过程中, 溶液黏度随着温度的升高而降低^[47]。在常见的助溶液元素中, Cr 溶液的黏度是 Si 的 10 倍左右, 因此在晶体生长过程中随着 Si 溶液的挥发和消耗, 溶液粘度逐渐增加, C 的传质逐渐减慢。助溶液的黏度在强制对流状态下对溶液中的对流起控制作用, 从而对 C 的传输速率和晶体生长速率都有着重要的影响。

导热系数即热导率作为助溶液重要的热物理性能参数对坩埚内温度场的调控起到了关键作用, 随着热导率的增大, 溶液中的温度愈加均匀。电导率也是助溶液中重要的热物性参数, 当助溶液具有一定的电导率时, 可以利用电磁场对溶液对流过程进行控制。此外, 利用助溶液导电过程的热效应可以对溶液进行温度场的控制^[48-49]。由于溶液中电荷的迁移伴随着离子的迁移, 因此电场也可用于驱动溶质的传输并控制晶体生长。

日本学者 Daikoku 等^[32]指出在 Si 熔体中加入助溶元素 Cr 会增大助溶剂的熔体密度, 使得溶液的电磁搅拌更加强烈。图 5 为 Si 溶剂和 Si_{0.6}Cr_{0.4}溶剂的

模拟温度场。虽然两者温度差异不大, 但是 Si_{0.6}Cr_{0.4}溶液的轴向和径向温差明显减小, 尤其是轴向温差减小了 25%, 这表明在 HTSG 法中合理调控热物理性能参数可以对温度场进行更精准的预测, 实现晶体的高质量生长。

另外, 东京大学 Daikoku 等^[32]通过实验和理论计算获得了不同温度下 Si-Cr 体系的表面张力变化, 结果见图 6a, 溶液的表面张力随着温度的升高略有下降。但在相同温度下, 随着体系中 Cr 含量的升高, 溶液的表面张力有明显提升, Si_{0.5}Cr_{0.5}的溶液表面张力可达 Si_{0.82}Cr_{0.18}的 2 倍。图 6b 给出了在 Si-Cr 溶液体系基础上, 继续添加第 3 种助溶剂元素后对其表面张力的影响, 从图 6b 可见, 当 Al、Sn 和 Ni 分别添加到 Si_{0.6}Cr_{0.4}溶液中时, 其表面张力随着 Ni 含量的增加而逐渐增大; 相反, 随着 Al 及 Sn 含量的增加逐渐减小, 并且当 Sn 的摩尔分数小于 0.05% 时, 其下降幅度可达 Al 的 3 倍。中科院王国宾等^[50]研究了助溶液液滴在 SiC 基板上的接触角, 直观地比较了 Si-Cr 溶液体系与 Si-Cr-Al 溶液体系的润湿性(见图 6c 和图 6d)。未添加 Al 的溶液液滴在 2 023 K 时的平均接触角为 74.051°, 在 2 123 K 时为 49.673°; 而添加 Al 的溶液液滴的平均接触角在 2 023 K 时为 59.371°, 在 2 123 K 时为 39.570°。并且, 在所研究的任一温度下, Si-Cr-Al 液滴与基板的接触角均小于 Si-Cr 液滴, 且这两种体系液滴与基板的润湿角均随着温度的升高而降

低。根据接触角越小，润湿性越好，表面张力越小的原理可知，Al 的添加降低了溶液体系的表面张

力，并且随着温度的升高，Si–Cr 溶液体系和 Si–Cr–Al 溶液体系的表面张力均逐渐减小。

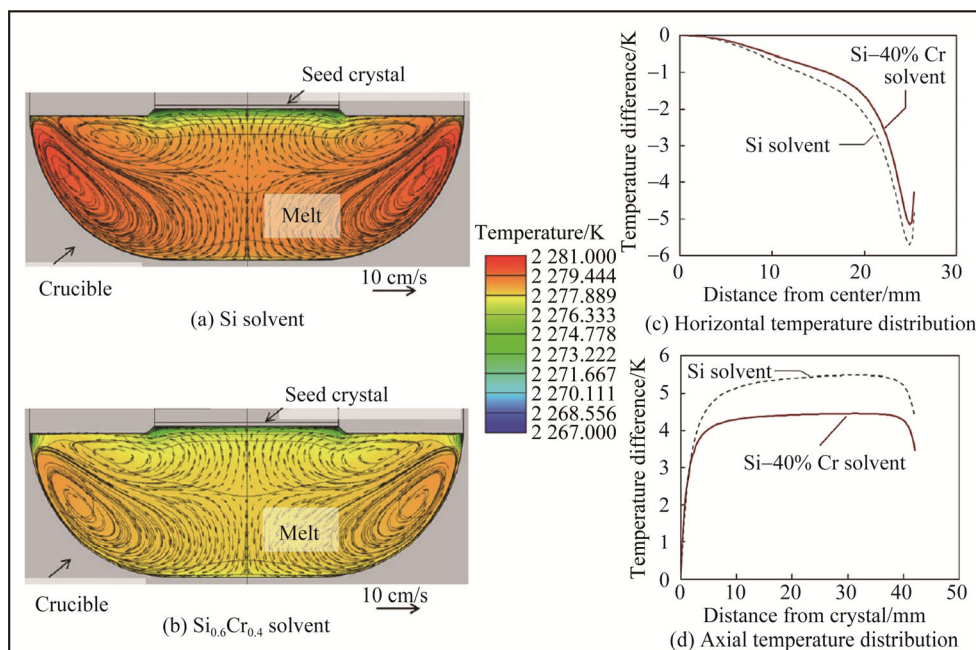


图5 Si 溶液和 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液温度分布以及晶体生长面的径向温差和溶液轴向温差^[32]

Fig. 5 Distributions of temperature field for Si solvent and $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ solvent, and horizontal temperature difference at the crystal growth surface and axial temperature difference in solution^[32]

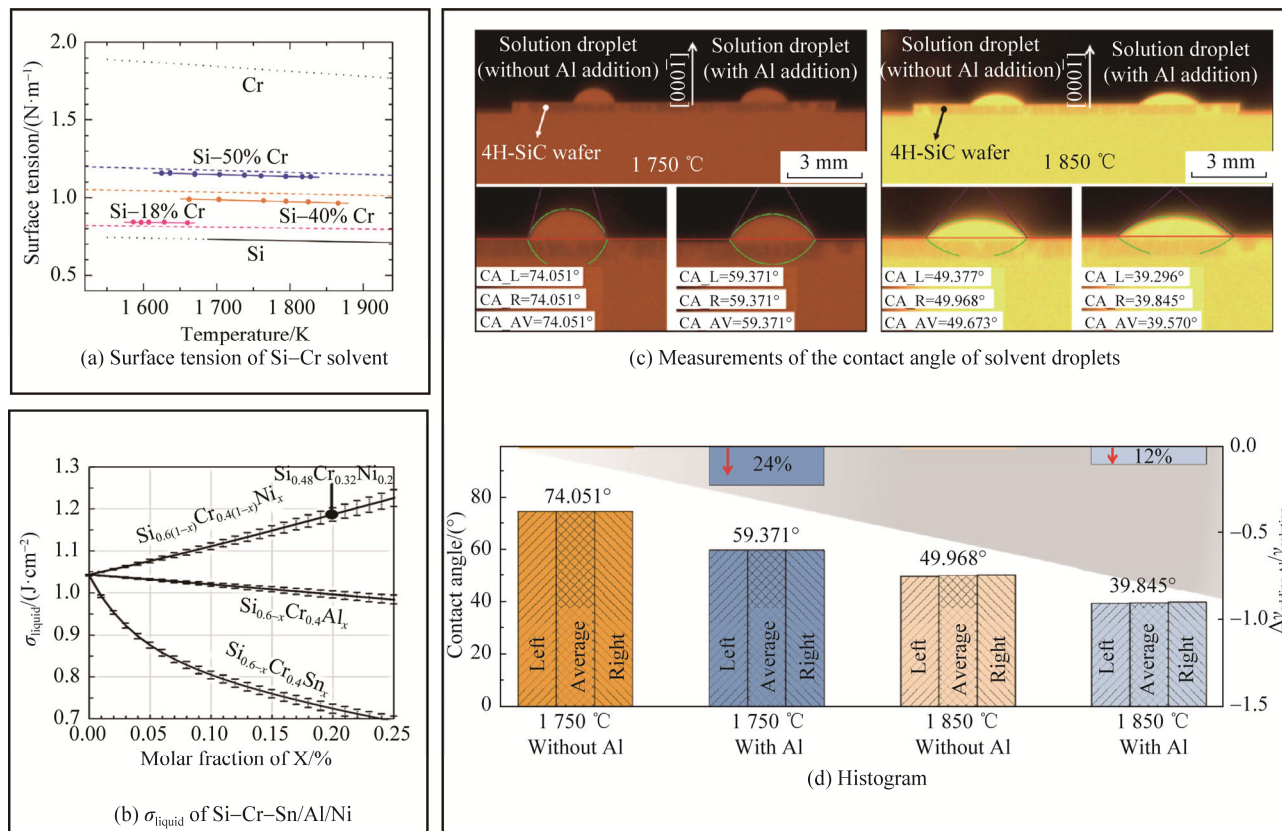


图6 不同含量的助溶剂元素对溶液表面张力及界面能的影响^[32, 43]、以及不同溶液体系分别在 2023 K 和 2123 K 下在 4H–SiC 的(000 $\bar{1}$)面上的接触角和其对应的直方图^[50]

Fig. 6 Effect of different contents of solvent elements on the surface tension and surface energy of solutions^[32, 43], as well as the contact angles and corresponding histogram of different solution systems on the (000 $\bar{1}$) plane of 4H–SiC at temperatures of 2023 K and 2123 K, respectively^[50]

1.3 助溶剂元素对晶体生长形貌的影响

国内外学者研究发现助溶元素的组成不仅决定了溶液的热力学性质, 而且对晶体生长形貌也产生影响。中科院团队^[45]前期通过实验研究了助溶元素对晶体生产形貌的影响, 结果见图 7。其中, 溶液中不含助溶剂 Al 生长出的晶体表面不平整(见图 7a), 存在较多的自发形核出的 SiC 小颗粒, 且其中包含着大量的溶剂夹杂; 加 Al 之后(见图 7b), 晶体生长面的平整度有了明显改善, 晶体周边的多晶 SiC 的数量明显减少。从其纵切片可以明显看出添

加 Al 元素之后, 溶剂夹杂得到了抑制, 晶体质量获得改观。经对比发现, 见图 7b 和 7c, 在高 Cr 下生长出的晶体表面更加平整, 并且晶体具有六方形貌。然而, 图 7c 中显示的晶体表面的溶剂夹杂物明显多于图 7b。通过计算得到摩尔比例为 $n(\text{Si}):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=49.5:40.5:10$ 体系熔点为 1 676.8 K, 摩尔比例为 $n(\text{Si}):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=35:50:15$ 体系熔点为 1 731.56 K, 因此熔点高的助溶液在籽晶表面形核结晶时, 其晶体表面附着的助溶液更易凝固, 进而难以排出导致助溶液的大量夹杂, 降低了晶体质量。

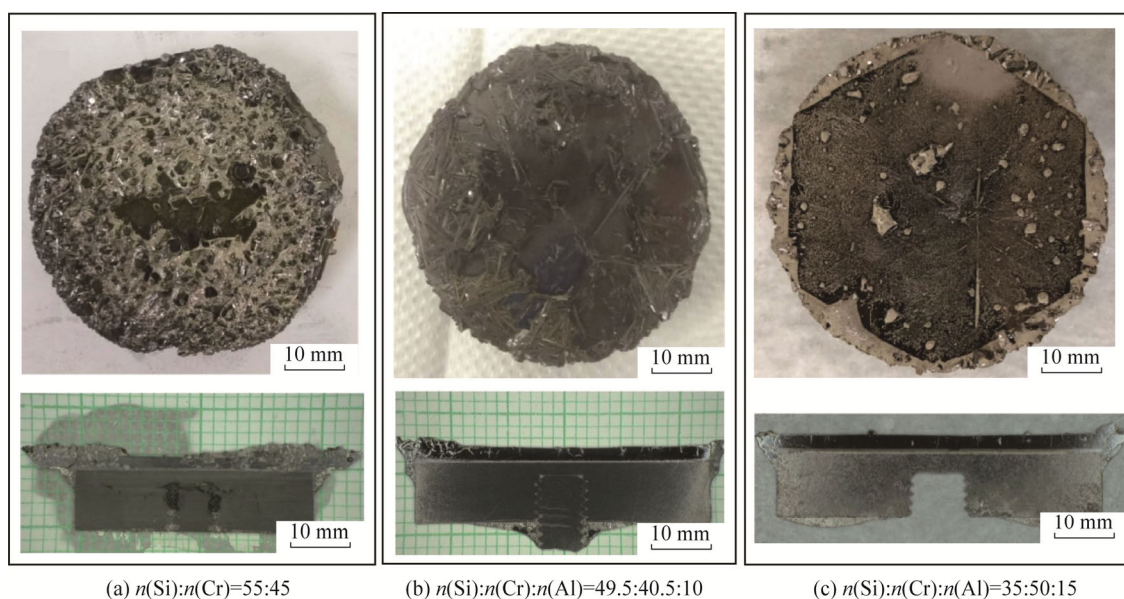


图 7 不同溶液体系下生长出的晶体俯视图和纵向切面图^[45]
Fig. 7 Top view and vertical section of crystals grown in the different solution systems^[45]

另外, 使用 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液体系生长出的晶体其宏观台阶高, 且存在大量的台阶聚束^[44, 51-55]。由于晶体表面的宏观台阶常伴随着带有溶剂夹杂物的沟槽状缺陷, 严重影响晶体质量, 研究者们尝试在 Si-Cr 溶液体系中引入第 3 组元来降低晶体表面的台阶高度, 进而促使台阶流密集稳定。由图 8a~图 8c 可见, 添加 Al、Sc、Ge、Co、Sn、B 和 Mo 等第 3 组元后, 晶体表面的平均和总体台阶高度均得到降低, 其中加入 Al 和 Sc 可以完全抑制高于 200 nm 的台阶。相比之下, Fe、V、Ni、Ti、Nb 和 Mn 的添加反而增加了整体台阶高度^[52]。综合来看, 采用 $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.04}$ 、 $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{Al}_{0.04}$ 和 $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{Sc}_{0.04}$ 溶液体系生长出的晶体表面光滑, 台阶高度呈阶梯式增长^[44]。

在晶体生长过程中, 籽晶与溶液接触的固液界面能可表示为公式(1), 二维形核的吉布斯自由能可表示为公式(2)^[43]。

$$\sigma_{\text{solid-liquid}} = \sigma_{\text{solid}} - \sigma_{\text{liquid}} \cos \theta \quad (1)$$

$$\Delta G_{2D} = -\frac{\pi h r^2 \Delta \mu}{v} + 2\pi r h \sigma_{\text{solid-liquid}} \quad (2)$$

其中: σ_{solid} 是固体的界面能; σ_{liquid} 是溶液的表面张力(界面能); $\sigma_{\text{solid-liquid}}$ 是籽晶与溶液接触的界面能; θ 是溶液在晶体生长表面上的接触角。这里 σ_{solid} 对应于籽晶生长面的表面能, 由于 σ_{solid} 几乎不受液态合金化学成分的影响, 因此将 σ_{solid} 视为常数。式(2)中 h 、 r 和 V 分别是 2D 原子核的高度、半径和体积, $\Delta \mu$ 是化学势的变化。假定助溶液在籽晶上的接触角 θ 几乎不发生改变, 结合式(1)和(2)以及图 6b, 可以得出籽晶与溶液接触的固液界面能随着 Al、Sn 含量的增加而增加; 因此, Al 和 Sn 的添加降低了二维成核的频率。由图 8d 可见, 使用 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液体系会导致晶体生长表面粗糙, 形成几微米高的宏观台阶; 而 Sn 和 Al 的添加有效降低了平均宏观台阶高度, 如用 $\text{Si}_{0.58}\text{Cr}_{0.4}\text{Al}_{0.02}$ 溶液

生长出的晶体平均宏观台阶高度约为 30 nm，比用 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液生长出的晶体平均宏观台阶高度小两个数量级。前期研究表明，宏观台阶高度的降低实则归因于溶液的粘度和表面能的降低，进而增加了

固/液界面能和二维成核能，抑制了二维形核；二维成核频率的降低可以有效抑制晶体生长表面沟槽缺陷和多晶附着的产生，从而增强晶体生长的稳定性。

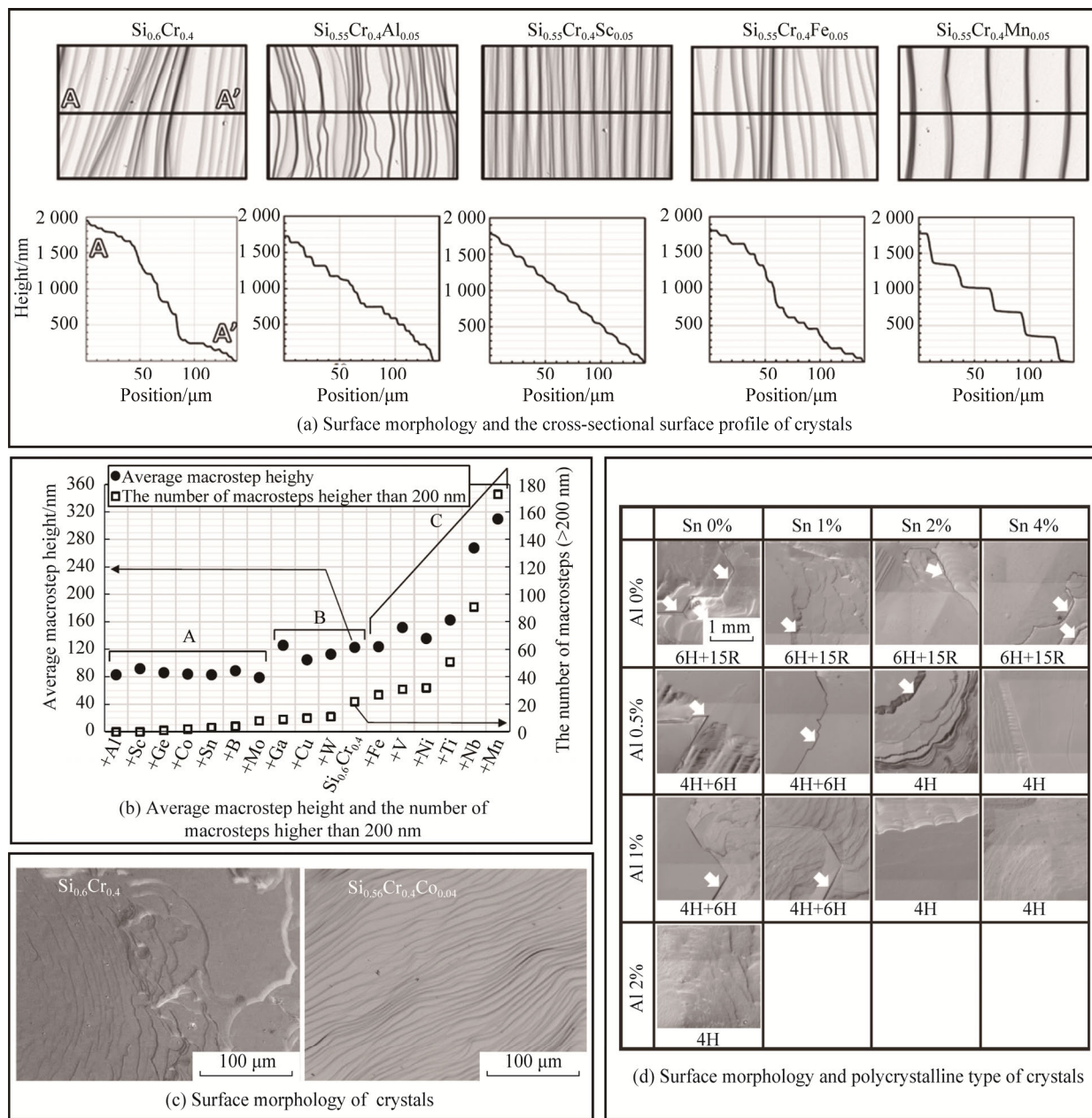


图 8 不同溶液体系下生长出的晶体表面光学显微照片和其对应的横截面轮廓、宏观台阶高度^[52]，以及不同溶液体系下生长出的晶体表面形貌^[44]和在 $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液体系中加入不同含量的 Sn 和 Al 后生长出的晶体表面形貌和多晶体类型(箭头所指为沟状缺陷)^[43]

Fig. 8 Optical micrographs of crystal surfaces grown in different solution systems and the corresponding cross-sectional surface profiles, as well as macroscopic step heights^[52], and surface morphology of crystals grown in different solution systems^[44] and the surface morphology and polycrystalline types of crystals grown by adding different contents of Sn and Al in the $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ solution system, with arrows pointing to trench-like defects^[43]

2 助溶剂相关研究方法

2.1 助溶剂热物理性能参数测定

目前，确定助溶剂的热物理性能参数主要有两

种方法：热力学计算和实验测定。在热力学计算方面，Naoyoshi 等^[43]利用 Butler^[56]和 Toop^[57]方程计算了 Si–Cr–Sn、Si–Cr–Al 和 Si–Cr–Ni 三元合金熔体的表面张力。其中，Butler 方程常用于计算二元合金

熔体的表面张力, 而 Toop 方程为经验模型, 常用于表示三元合金中纯组分及二元组分的表面张力。另外, Zhuang 等^[58]通过修改 Guggenheim 公式中的系数来预测液体密度分布, 并用 Clausius-Clapeyron 方

程计算了熔体的饱和蒸汽压力。除此之外, 使用缩放定律可计算出溶液比热的变化^[59-60]。在理想状态下, Si-M (M=Cr, Ti, Fe, Zr, Co, Mo, Nd, Y 和 Ni) 溶液体系的热物性参数可按成分比例进行计算, 见表 3。

表 3 Si-M 溶液体系的热物性参数
Table 3 Thermophysical parameters of Si-M solution system

Property	Value	Reference
Density/(g·cm ⁻³)	$d_{\text{Cr-Si}} = \frac{M_{\text{Cr}}X_{\text{Cr}} + M_{\text{Si}}X_{\text{Si}}}{\frac{M_{\text{Cr}}X_{\text{Cr}}}{d_{\text{Cr}}} + \frac{M_{\text{Si}}X_{\text{Si}}}{d_{\text{Si}}}}$	[32]
	$d_{\text{Si}} = (3005 - 0.269T) \times 10^{-3}$	[32]
Viscosity/(mPa·S)	$\lg \gamma_{\text{Cr-Si}} = \lg \gamma_{\text{Cr}} X_{\text{Cr}} + \lg \gamma_{\text{Si}} X_{\text{Si}}$	
	$\lg \gamma_{\text{Si}} = \frac{819}{T} - 0.727$	[61]
Heat capacity/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$C_{\text{p,Cr-Si}} = C_{\text{p,Cr}}X_{\text{Cr}} + C_{\text{p,Si}}X_{\text{Si}}$	
	$C_{\text{p,Si}} = 27.196$	[32]
Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\beta_{\text{Cr-Si}} = \beta_{\text{Cr}} \left(1 + \frac{d_{\text{Cr}}\beta_{\text{Cr}}M_{\text{Si}}X_{\text{Si}}}{M_{\text{Cr}}X_{\text{Cr}}d_{\text{Si}}\beta_{\text{Si}}}\right)^{-1} \beta_{\text{Si}} \left(1 + \frac{d_{\text{Si}}\beta_{\text{Si}}M_{\text{Cr}}X_{\text{Cr}}}{M_{\text{Si}}X_{\text{Si}}d_{\text{Cr}}\beta_{\text{Cr}}}\right)^{-1}$	[62]
	$\beta_{\text{Si}} = 5.71 \times 10^{-4} (T - 1685) + 58.6$	[63]

在热物理性能参数实验测定方面, 东京大学 Daikoku 等^[32]采用静电悬浮法测量了 Cr 摩尔分数分别为 18%、40%和 50%的液态 Si-Cr 合金体系的密度、表面张力及粘度, 实验示意图见图 9a。其中, 助溶剂合金样品的密度是通过高分辨率的相机对合金表面形貌观察后经计算获得, 表面张力则根据施加的正弦电场激发时的振荡频率来确定, 另外, 根据切断电场后振荡的衰减情况可确定溶液的黏度。在静电悬浮法测量过程中, 由于所测溶液样品的质量、体积不确定, 加之振荡频率和样品旋转的不稳定等因素均会给所测参数带来偏差。为验证实验结果, Daikoku 等随后采用修正的 Butler 模型对样品的热物性参数进行计算, 对比发现计算的表面张力与实际实验测得的结果相同, 而模拟计算的密度和黏度与实测数据存在偏差。这表明 Si 与 Cr 之间的相互作用会影响 Si-Cr 溶液的热物理性质, 使最终结果偏离理论状态。除此之外, Narumi 等^[64]利用经典的分子动力学原理(MD)^[65]来模拟计算 Si-C 熔体的表面张力, 经与修正后的 Butler 模型相比, 两种模型计算出的表面张力值在低碳状态下保持一致。

由于溶液内部存在温度分布及对流, 熔体本身热物性参数的准确性不容忽视, 然而实际值往往与理论值相差甚远。为了确保数值模拟长晶过程的准确性, Kawanishi 等^[51]采用静电悬浮法和激光闪射法测定了 Si-Cr 和 Si-Fe 熔体的热物理性质。其中, 熔体的恒压热容采用静电悬浮法测定, 实验装置示意图见图 9b, 首先在感应炉中制得合金样品, 然后将样品放入静电悬浮系统中, 校准探测器后, 在真

空气氛中用 CO₂ 激光器加热合金样品, 测量悬浮合金在液相线温度下的辐射强度。样品的总辐射强度与黑体的总辐射强度之比就是所测样品的总半球发射率 ϵ_T , 样品的恒压热容可以通过以下公式获得^[66],

$$\frac{m}{M} C_p \frac{dT}{dt} = -\epsilon_T \sigma_{\text{SB}} A (T^4 - T_w^4) \quad (3)$$

其中: m 是样品质量(kg); A 是样品的表面积(m²); σ_{SB} 是 Stefan-Boltzmann 常数($5.670 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$); T_w 和 T 分别是腔室壁温和样品温度(K)。

样品的热扩散率采用激光闪射法测定, 装置示意图见图 9c。具体测试过程是首先将样品放置在真空气氛(<0.007 Pa)中加热, 然后使用脉冲激光从顶部照射样品, 再利用 InSb 红外探测器通过 CaF₂ 窗口进行测温。最终, 热扩散系数则由测得的温度响应曲线的半衰期 $t_{0.5}$ (s)计算得出, 公式如下^[67-69]:

$$\alpha = K \frac{I^2}{t_{0.5}} \quad (4)$$

其中: K 是校正辐射热损失的系数^[67-70]; I 是样品厚度(m)。

除了上述的热物理性能参数实验测定方法以外, 中科院物理所团队^[39]为探究 Si-Cr-Ce 溶液体系的热容, 先将 Si、Cr 及 Ce 按摩尔比为 2:2:1 制成合金, 再利用 Labsys Evo 分析仪(Setaram), 并以 Al₂O₃ 为基准, 通过标准比较方法测量了该溶液体系的恒压热容。此外, 该团队^[50]还使用接触角计(SL 250, KINO 科学仪器公司, 美国)测量了助溶液液滴与 SiC 的(000 $\bar{1}$)面之间的高温接触角, 并由此判断助溶液的润湿性, 分析确定其表面张力。

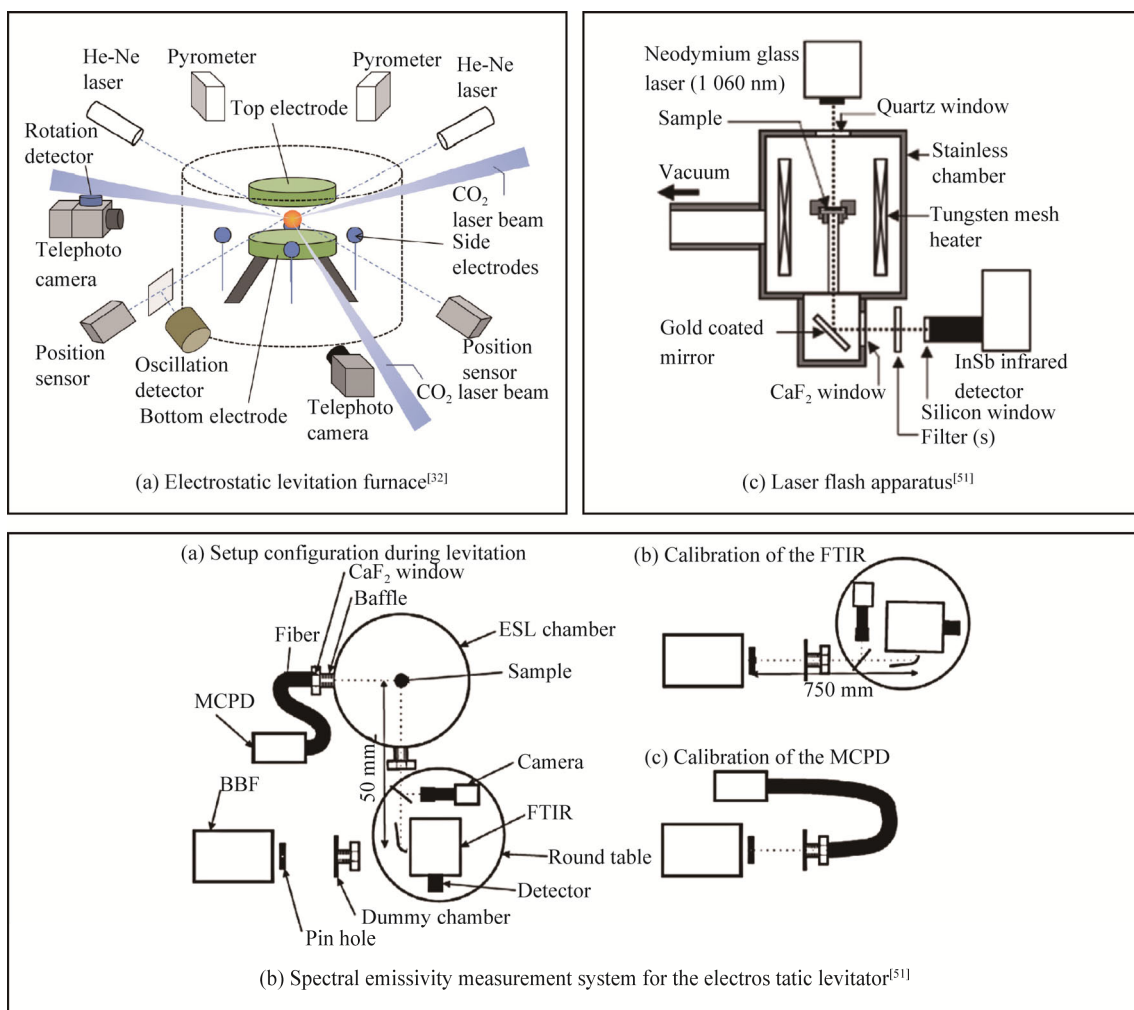


图9 静电悬浮炉^[32]、静电悬浮器的光谱发射率测量系统和激光闪射装置示意图

Fig. 9 Schematic of the electrostatic levitation furnace, the spectral emissivity measurement system for the electrostatic levitator and the laser flash apparatus

2.2 助溶剂中 C 溶解度测定

根据现有文献报道,通过实验测定 C 溶解度的设备多为碳硫仪,其分析方式大致分为两种。一种是在碳坩埚中直接熔料,利用碳硫仪测定凝固后坩埚内样品中的含碳量。例如,日本 Hyun 等^[29]采用上述方式,将助溶剂($\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{M}_{0.04}$)的混合物(0.3 g)置于碳坩埚(内径 6 mm,深 10 mm,IGS-744, Nippon Techno-Carbon, Japan)中加热至 2 073 K,示意图见图 10a,在高纯 Ar (99.9995%)下保温 5~30 min,以确定达到恒定 C 含量所需的最佳时间;然后,将碳坩埚淬火,通过在 1 173 K 的空气气氛下分解,从而将固化的样品与碳坩埚分离,再用蒸馏水对样品进行超声清洗,随后在 373 K 的真空干燥箱中干燥 24 h 后,研磨成粉末;最后使用碳硫分析仪 (EMIA-920V)进行测定 C 溶解度。Li 等^[41]同样将水冷铜坩埚制备的合金块料放置在石墨坩埚中进行了高温化学热平衡实验。首先将 Si-Nd 合金在含 H₂

量为 10%的 Ar、H₂ 混合气氛中熔化,并在(1 823±20) K 或(1 923±20) K 保持 2 h,在 C 达到溶解平衡后,将 C 饱和熔体 Si-Nd-C 快速淬火;随后将 Si-Nd-C 合金沿样品的纵轴切开,随机选取小块(1~3 mm)样品,使用碳硫分析仪(COREY-200)测量 C 浓度。

使用碳硫仪测定 C 含量的另一种方式是将小块助溶液合金放置在石墨或 SiC 基板上,待助溶液达到设定温度且处于 C 饱和状态后,用钨滴管吸取样品,冷却后用碳硫仪测定其 C 浓度。日本 Daikoku 等^[30]采取上述方式将助溶液放置在 SiC 基板上进行 C 溶解度测定实验,装置示意图见图 10b。首先将相关溶剂合金在氧化镁坩埚中熔化,再将熔滴滴在 SiC 或石墨基底上,随后将石英管抽真空至 0.1 Pa 以下后,将样品加热至 1 273 K,使用单色高温计测量石墨坩埚底部基材的温度;然后将含 H₂ 量为 20%的 Ar、H₂ 混合气体(H₂ 经气体净化柱去除水分和氧气)引入反应管,随即将样品加热至 2 073 K 直至凝固液

滴熔化。初步测定以确保液滴中 SiC 达到饱和, 合金液滴通过与钼箔接触而被吸入其中, 收集的合金重量由钼箔的增重计算, 最后使用碳硫仪测定钼箔收集到的合金中的 C 浓度。另外, 东京大学 Daikoku 等^[71]使用配备石英管的感应炉进行上述操作(见图 10c), 将助溶液合金放置在石墨坩埚中的 4H-SiC 单晶上,

样品在含 H₂ 量为 10% 的 Ar、H₂ 混合气氛中加热至 1 773~2 273 K; 然后使用单色高温计测量 4H-SiC 单晶正下方的温度, 在温度测量之前, 使用 Si、Fe、Pt 和 Al₂O₃ 的熔点对其进行校准。最后使用钼毛细管收集样品液滴, 并对粘附在钼上的样品进行燃烧红外吸收, 以确定 SiC 饱和状态下溶液中的 C 浓度。

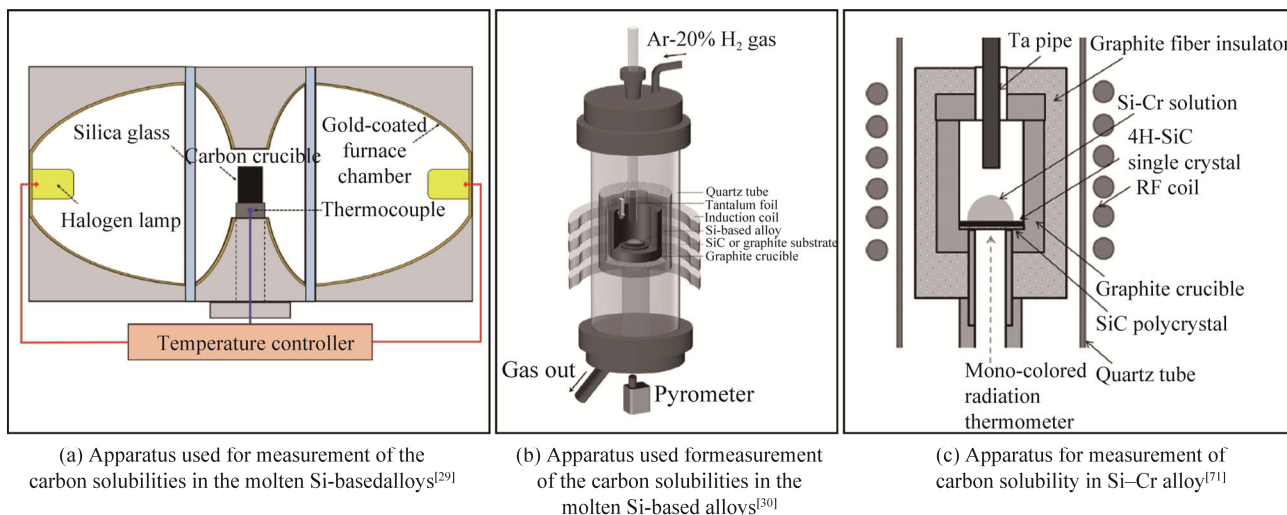


图 10 C 含量分析装置示意图

Fig. 10 Schematic diagram of device for the analysis of C content

以上两种方式都采用了碳硫仪进行 C 浓度的测定, 但在具体操作步骤、实验条件和设备设置上存在一些差异。例如, 第一种方式直接在碳坩埚中熔化样品, 而第二种则是通过助溶液在石墨基板上达到饱和状态后吸取样品; 此外, 实验温度、气氛和设备细节也有所不同。通常情况下, 通过直接在碳坩埚中熔化样品的方法测定 C 溶解度误差会更小。这是因为在该方法中, 样品在碳坩埚中处于密封状态, 可以更好地控制样品的加热和冷却过程, 有利于减小外部因素对实验结果的影响。另外, 直接测定凝固后坩埚内样品中的含 C 量, 避免了提取助溶液样品时可能存在的取样误差。

2.3 助溶剂其他相关热力学计算

除了上述通过仪器设备测定 C 溶解度以外, 准化学溶液模型和亚正规溶液模型^[72-75]也常被用来进行助溶剂的热力学计算, 尤其在 C 溶解度计算方面, 这两种模型对计算的准确度至关重要。在计算过程中, 通过亚正规溶液模型可以获得液相的剩余吉布斯自由能, 并推导出 C 的活度系数, 随后根据 SiC 生成反应的吉布斯自由能估算出 SiC 或石墨饱和状态下合金中的 C 溶解度, 具体计算公式如下:

假设体系有 A、B 2 种组元, 该溶体相的吉布斯自由能表达式可以写成:

$$G_m^{\text{Liquid}} = X_A G_{A,0}^{\text{Liquid}} + X_B G_{B,0}^{\text{Liquid}} + RT(X_A \ln x_A + X_B \ln x_B) + \Delta G_m^{E, \text{Liquid}} \quad (5)$$

其中: X_A 是元素 A 的摩尔分数; $G_{A,0}^{\text{Liquid}}$ 是纯组分 A 在液相中的吉布斯自由能; R 是气体常数; $G_m^{E, \text{Liquid}}$ 是剩余吉布斯自由能; 存在以下等式关系:

$$\Delta G_m^{E, \text{Liquid}} = X_A X_B L_{A-B, \text{Liquid}} = X_A X_B \sum_{m=0}^n \{L_{A-B, \text{Liquid}}^m(T)(X_A - X_B)^m\} \quad (6)$$

其中: $L_{A-B, \text{Liquid}}$ 为液相中组分 A 和 B 的相互作用参数, 表 4 中列出的为常见助溶剂组分间的相互作用参数。通过以上公式推算出 C 的活度系数, 最后, 根据 SiC 生成反应的吉布斯自由能计算合金 SiC 或石墨饱和状态下的 C 溶解度^[30]:



$$\Delta G = -233100 + 61.01T (\text{J/mol}) \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_{\text{SiC(s)}}}{a_{\text{Si(l)}} \cdot a_{\text{C(l)}}} = RT \ln (a_{\text{Si(l)}} \cdot \gamma_{\text{C(l)}} \cdot X_{\text{C}}) \quad (9)$$

$$\ln X_{\text{C}} = \frac{\Delta G - RT \ln a_{\text{Si}} \gamma_{\text{C}}}{RT} \quad (10)$$

其中: a_i 是组分 i 的活度; γ_i 是组分 i 的活度系数; $a_i(\text{s})$ 和 $a_i(\text{l})$ 分别是 i 在纯固体和纯液体的标准状态下的活度; X_{C} 是 SiC 饱和状态下 C 的溶解度。

表 4 常见助溶剂组分间相互作用参数

Table 4 Interaction parameters of common solution components

Solution system	Parameters $L_{A-B, \text{Liquid}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reference
C–Cr	$L_{\text{C–Cr}}^0 = -127\,957 - 7.669\,5T$	[76]
	$L_{\text{C–Cr}}^1 = 79\,574$	
	$L_{\text{C–Cr}}^2 = 86\,315$	
C–Fe	$L_{\text{C–Fe}}^0 = -124\,320 + 28.5T$	[77]
	$L_{\text{C–Fe}}^1 = 19\,300$	
	$L_{\text{C–Fe}}^2 = 49\,260 - 19T$	
C–Si	$L_{\text{C–Si}}^0 = 8\,700$	[78]
Fe–Cr	$L_{\text{Fe–Cr}}^0 = -17\,737 + 7.996\,546T$	[79]
	$L_{\text{Fe–Cr}}^1 = -1\,331$	
Si–Cr	$L_{\text{Si–Cr}}^0 = -19\,216.57 + 16.114\,45T$	[80]
	$L_{\text{Si–Cr}}^1 = -47\,614.70 + 12.173\,63T$	
Si–Fe	$L_{\text{Fe–Si}}^0 = 151\,127.73 + 29.125T$	[81]
	$L_{\text{Fe–Si}}^1 = -33\,882.38 - 2.501\,5T$	
	$L_{\text{Fe–Si}}^2 = 33\,954.71 - 11.255T$	
	$L_{\text{Fe–Si}}^3 = 21\,289.56 - 0.865T$	

另外，在准化学溶液模型中，根据晶体结构的相邻原子间距，将 Si(2.48 Å)，Cr(2.55 Å)，Fe(2.53 Å) 和 Ni(2.58 Å) 全都视为溶液中的溶剂原子结构；考虑到 C(1.32 Å) 原子半径的差异，假设 C 是溶液中仅有的溶质原子且以间隙原子的形式存在^[82–85]。其中，通过高温 X 射线衍射分析仪可以确定 Fe–C 合

金中的 C 是以间隙原子形式存在^[82]。除了上述两种模型外，Jacob 和 Alcock^[86]提出了一个模型，假设溶质–溶剂原子键破坏了一些溶剂–溶剂键，通过该模型可以计算出 C 在溶液体系中的活度系数，随后和亚正规溶液模型一样，根据 SiC 的反应生成吉布斯自由能估算出 SiC 或石墨饱和时合金中的 C 溶解度。

日本 Kawanishi 团队^[30]通过实验验证了上述两种模型的准确性。首先，通过实验测得了在 2 073 K 下含有摩尔分数分别为 24.1%~70.1% 的 Fe 和 30.0%~85.0% 的 Ni 的 Si–Fe 及 Si–Ni 合金、以及 Si–Fe–Cr 合金(其中 Fe 的摩尔分数为 9.9%~39.6%、Cr 的摩尔分数为 10.4%~40.1%)中 C 的溶解度，随后采用准化学溶液模型和亚正规溶液模型描述了 Si–M (M=Fe, Ni 和 Cr–Fe) 中的 C 溶解度变化，将实验结果与热力学模型进行对比，结果见图 11。2 073 K 时，在上述的 Si–Fe 体系中测得的 C 溶解度(摩尔分数)为 0.19%~6.60%，Si–Ni 体系中 C 溶解度为 0.061%~5.200%，Si–Fe–Cr 体系中 C 溶解度为 1.1%~3.9%。实验结果表明，采用准化学溶液模型可以再现实验测得的 C 溶解度趋势，但是采用亚正规溶液模型算得的 C 溶解度总体偏高。

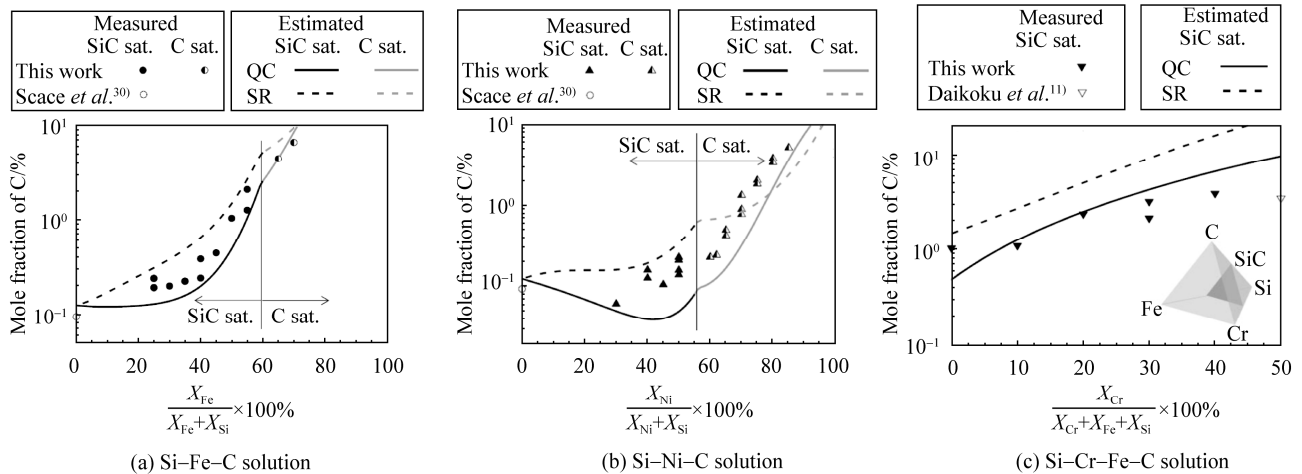


图 11 在 2 073 K 下 Si–Fe 合金、Si–Ni 合金和 Si–Cr–Fe 合金中实验测得与模拟计算的 C 溶解度对比；QC：准化学溶液模型，SR：亚正规溶液模型^[30]

Fig. 11 Measured and estimated carbon solubility in Si–Fe alloys, Si–Ni alloys and Si–Cr–Fe alloys at 2 073 K. QC: Quasi-chemical modeling, SR: Sub-regular solution modeling^[30]

除上述研究外，Kawanishi 团队^[31]用准二元体系模拟计算 C 在 SiC 饱和状态下的溶解度，温度范围为 1 923 K 至 2 223 K。该温度范围内的 C 溶解度从 6.9% 到 11.8 % 不等。对于每个准二元体系模型，SiC 饱和状态下 C 溶解度的对数和温度的倒数呈现线性关系，对应关系式如下：

$$\ln X_C = -\frac{1785}{T} - 0.608\,5(\text{Cr} - \text{SiC system}) \quad (11)$$

$$\ln X_C = -\frac{6811}{T} - 0.861\,3 \quad ((\text{Cr} - 37.5\%\text{Si}) - \text{SiC system}) \quad (12)$$

$$\ln X_C = -\frac{20012}{T} - 5.377\,8 \quad ((\text{Cr} - 60\%\text{Si}) - \text{SiC system}) \quad (13)$$

其中： X_C 是合金中 C 的摩尔分数； T 是以 K 为单位的温度。

除了上述几种标准模型以外,相图是描述物质各相平衡状态的一个图像,其中包括物质成分、温度及压力等参数,通过相图可以得出不同助溶剂生长 SiC 单晶的最佳热力学条件。相图的建立通常由实验测定和热力学计算 2 种方法实现。例如, Qiu 等^[87]通过高温热平衡实验获得 Si-La-C 和 Si-Pr-C 的熔体样品,首先利用电子探针 X 射线显微分析仪 (EPMA) 观察出物相的形貌,然后用 EPMA-WDS 定量分析并结合相图,判断出具体物质,最后用面扫描进行验证。在了解相应各区域的成分后,通过不同温度成分和相的变化推算出 Si-La-C 三元相图。由图 12a 可见, 1723 K 和 1823 K 时 C 在 Si-La-C 熔体中的最大溶解度(摩尔分数)分别为 6.06% 和 10.41%, SiC 可在熔体中稳定存在, 且是唯一含 C 稳定相。采用该成分的熔体生长的 SiC 单晶中不会产生其他碳化物的夹杂相。

与实验方法相比,热力学计算方法则可大大减少实验时间和成本。根据物质的热力学性质和相变条件,利用 CALPHAD 等热力学软件进行计算能,从理论上预测物质在不同温度、成分和压力下各相的存在状态和稳定性^[88]。使用合适的热力学计算软件不仅有助于避免较大的实验误差,还能节省时间

和人力。在溶剂的研究中,学者们普遍使用 FactSage 来绘制相图。如日本学者 Kawanishi 等^[31]用 FactSage 6.3 计算得到了三元 Cr-Si-C 助溶体系在 1933 K 处的等温截面(见图 12b), 红色、绿色和蓝色实线分别表示 Cr-SiC、以及 Si 摩尔分数分别为 37.5% 和 60% 的 Cr-Si-SiC 体系中的 C 溶解度。A1(Cr)、A2(Si 摩尔分数为 37.5% 的 Cr-Si)和 A3(Si 摩尔分数为 60% 的 Cr-Si)对应于溶解度测量的初始 Cr-Si 合金成分; 红色、绿色和蓝色虚线分别表示 C 溶解对这些溶剂的成分变化方向。图 12c 为 2273 K 等温条件下的 Si-Cr-Al 三元相图及 Si-Cr_{0.9}Ce_{0.1}-C 四元相图^[33], 该团队采用化合物代替双组元, 实现在三元等温截面上进行四元相图的绘制, 通过相图对比发现, 在 2273 K 等温条件下加入少量 Ce 元素之后, Si-Cr-C 三元相图和 Si-Cr_{0.9}Ce_{0.1}-C 四元相图没有明显差异, 几乎相同; 在 SiC 饱和状态下 C 的最大溶解度(摩尔分数)都在 32% 左右。该图说明当 Cr:Ce 原子比为 9:1 时, 可以在高温条件下避免高温相的产生。综上所述, 热力学相图计算可以直观地观察到 C 在溶液中的最大溶解度及在高温下是否存在除 SiC 以外的稳定相, 由此来进行溶液体系的优化。

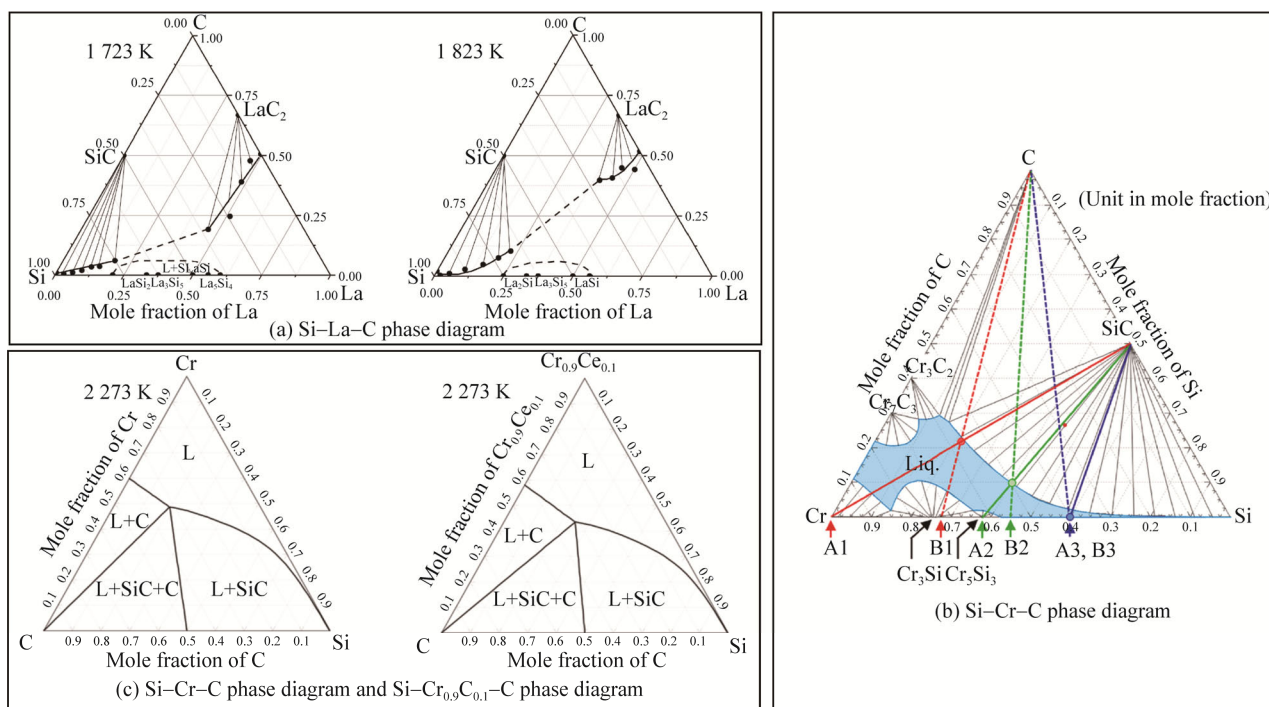


图 12 不同多元相图在不同温度下的等温截面图^[31, 33, 87]

Fig. 12 Isothermal cross sections of different solution systems at different temperatures^[31, 33, 87]

3 总结与展望

高温溶液法(HTSG)生长 SiC 单晶技术, 相比目

前主流的 PVT 法具有明显优势, 包括较低的生长温度、较低的能耗、较高的晶体质量以及实现 P 型掺杂的能力。在该方法中助溶液的研究在实现晶体高

质量生长方面起到了至关重要的作用。近年来,各个科研团队通过多种方法对 HTSG 法生长 SiC 单晶的助溶液进行了研究,并得到了显著进展。助溶剂的研究范围涉及热物理性能参数、C 溶解度、热化学性质、热力学性质等方面。目前研究还未从理论角度指出最佳的助溶体系、以及各溶液体系元素配比对晶体生长的实质影响。

针对以上问题,助溶液的研究还存在以下几方面难点:

1) 助溶剂混合溶液的热物理性能参数研究。由于 HTSG 法的实验温度过高,因此对混合溶液的测试难度大。目前通过理论计算可以对溶液的热物理性能参数进行大致的预测,但是能进行实验测试的设备还未普及,造价也十分高昂。深入研究助溶液热物理性能参数的变化能有效提高模拟仿真的准确性,对实验进行精准预测。

2) 助溶液中 C 溶解度的实时检测。助溶液中的 C 浓度是影响晶体生长质量的关键,目前学者对 C 浓度的研究不管是理论计算还是实验测定都是建立在热平衡的理想条件下。在晶体生长的回熔过程中,溶液中 C 浓度过小,籽晶会出现熔穿的现象;溶液中 C 浓度太大,很有可能在籽晶表面的杂质还未完全熔化的时候就出现结晶。以上情况都会严重影响长晶质量。实时检测坩埚内 C 浓度变化对提高晶体质量有着重要意义。

3) 助溶液对石墨坩埚的腐蚀过程。目前 HTSG 法通常以石墨坩埚作为晶体生长的 C 源,随着坩埚内温度的升高,石墨坩埚不断被溶液腐蚀,呈现出不同的形状,不同形状的坩埚会严重影响坩埚内流场的稳定性,甚至会改变流场的运动轨迹。深入研究助溶液对石墨坩埚的腐蚀过程可以有效避免生长后期因流场、温度场变化而带来的负面影响。

HTSG 法生长 SiC 单晶的助溶剂研究虽然还存在许多难以攻克困难,但是在众多研究团队的不断努力下,关键问题、核心要点等不断被提出和解决。助溶剂的研究也将加快 HTSG 法生长 SiC 单晶的步伐,推开低成本、低能耗生长 SiC 单晶的大门。

参考文献:

- [1] KIMOTO T. Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54(4): 040103.
- [2] HAMADA K, NAGAO M, AJIOKA M, et al. SiC—Emerging power device technology for next-generation electrically powered environmentally friendly vehicles[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2014, 62(2): 278–285.
- [3] PONS M, ANIKIN M, CHOUREOU K, et al. State of the art in the

- modelling of SiC sublimation growth[J]. *Mater Sci Eng B*, 1999, 61: 18–28.
- [4] KORDINA O, HALLIN C, ELLISON A, et al. High temperature chemical vapor deposition of SiC[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(10): 1456–1458.
- [5] KUSUNOKI K, SEKI K, KISHIDA Y, et al. Development of high quality 4H-SiC single crystal wafers grown by solution growth technique[J]. *Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report*, 2017: 50–57.
- [6] POWELL A R, SUMAKERIS J J, KHLEBNIKOV Y, et al. Bulk growth of large area SiC crystals[C]// *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2016, 858: 5–10.
- [7] HAN R, XU X, HU X, et al. Development of bulk SiC single crystal grown by physical vapor transport method[J]. *Opt Mater*, 2003, 23(1/2): 415–420.
- [8] PATEL A, MITTAL M, RAO D V S, et al. Syntaxy and defect distribution during the bulk growth of 4H-SiC Single crystal[J]. *J Mater Sci*, 2021, 32: 2187–2192.
- [9] NAM D H, KIM B G, YOON J Y, et al. High-temperature chemical vapor deposition for SiC single crystal bulk growth using tetramethylsilane as a precursor[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14(11): 5569–5574.
- [10] TOKUDA Y, MAKINO E, SUGIYAMA N, et al. Stable and high-speed SiC bulk growth without dendrites by the HTCVD method[J]. *J Cryst Growth*, 2016, 448: 29–35.
- [11] YAMAMOTO Y, HARADA S, SEKI K, et al. Low-dislocation-density 4H-SiC crystal growth utilizing dislocation conversion during solution method[J]. *Appl Phys Express*, 2014, 7(6): 065501.
- [12] TAMURA Y, SAKAKIMA H, TAKAMOTO S, et al. Reaction pathway analysis for the conversion of perfect screw basal plane dislocation to threading edge dislocation in 4H-SiC[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2019, 58(8): 081005.
- [13] HARADA S, YAMAMOTO Y, SEKI K, et al. Reduction of threading screw dislocation utilizing defect conversion during solution growth of 4H-SiC[C]// *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2013, 740: 189–192.
- [14] GRIFFITHS L B, MLAVSKY A I. Growth of α -SiC Single Crystals from Chromium Solution[J]. *J Electrochem Soc*, 1964, 111(7): 805.
- [15] MARSHALL R C. Growth of silicon carbide from solution[M]. *Silicon Carbide—1968*, Elsevier, 1969: S73–S84.
- [16] PELLEGRINI P W, FELDMAN J M. Liquid phase epitaxial growth of SiC from transition-metal silicide solvents[J]. *J Cryst Growth*, 1974, 27: 320–324.
- [17] TAIROV Y M, TSVETKOV V F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1978, 43(2): 209–212.
- [18] ZIEGLER G, LANIG P, THEIS D, et al. Single crystal growth of SiC substrate material for blue light emitting diodes[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1983, 30(4): 277–281.
- [19] TAKAHASHI J, OHTANI N, KANAYA M. Structural defects in α -SiC single crystals grown by the modified-Lely method[J]. *J Cryst Growth*, 1996, 167(3/4): 596–606.
- [20] SUGIYAMA N, OKAMOTO A, OKUMURA K, et al. Step structures and dislocations of SiC single crystals grown by modified Lely method[J]. *J Cryst Growth*, 1998, 191(1/2): 84–91.
- [21] ROST H J, SICHE D, DOLLE J, et al. Influence of different growth parameters and related conditions on 6H-SiC crystals grown by the modified Lely method[J]. *Mater Sci Eng B*, 1999, 61: 68–72.

- [22] MÜLLER M, BICKERMANN M, HOFMANN D, et al. Studies on SiC liquid phase crystallization as technique for SiC bulk growth[C] // Materials Science Forum. 1998, 264.
- [23] SYVÄJÄRVI M, YAKIMOVA R, RADAMSON H H, et al. Liquid phase epitaxial growth of SiC[J]. J Cryst Growth, 1999, 197(1/2): 147–154.
- [24] HOFMANN D H, MÜLLER M H. Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals[J]. Mater Sci Eng B, 1999, 61: 29–39.
- [25] KUSUNOKI K, MUNETOH S, KAMEI K, et al. Solution growth of self-standing 6H-SiC single crystal using metal solvent[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2004, 457: 123–126.
- [26] NARUMI T, KAWANISHI S, YOSHIKAWA T, et al. Thermodynamic evaluation of the C–Cr–Si, C–Ti–Si, and C–Fe–Si systems for rapid solution growth of SiC[J]. J Cryst Growth, 2014, 408: 25–31.
- [27] MITANI T, KOMATSU N, TAKAHASHI T, et al. Growth rate and surface morphology of 4H-SiC crystals grown from Si–Cr–C and Si–Cr–Al–C solutions under various temperature gradient conditions[J]. J Cryst Growth, 2014, 401: 681–685.
- [28] HARADA S, HATAS G, MURAYAMA K, et al. Solvent design for high-purity SiC solution growth[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2017, 897: 32–35.
- [29] HYUN K Y, TAISHI T, SUZUKI K, et al. Experimental determination of carbon solubility in $\text{Si}_{0.56}\text{Cr}_{0.4}\text{M}_{0.04}$ (M=transition metal) solvents for solution growth of SiC[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2018, 924: 43–46.
- [30] KAWANISHI S, YOSHIKAWA T. Measurement and Thermodynamics of Carbon Solubilities in Molten Si–Fe, Si–Ni, and Si–Cr–Fe Alloys at 2073 K[J]. ISIJ Int, 2020, 60(10): 2123–2128.
- [31] KAWANISHI S, NAGAMATSU Y, YOSHIKAWA T, et al. Availability of Cr-rich Cr–Si solvent for rapid solution growth of 4H-SiC[J]. J Cryst Growth, 2020, 549: 125877.
- [32] DAIKOKU H, KAWANISHI S, ISHIKAWA T, et al. Density, surface tension, and viscosity of liquid Si–Cr alloys and influence on temperature and fluid flow during solution growth of SiC[J]. J Chem Thermodyn, 2021, 160: 106476.
- [33] GUO L, WANG G, LIN J, et al. Enhanced carbon solubility in solvent for SiC rapid solution growth: Thermodynamic evaluation of Cr–Ce–Si–C system[J]. J Rare Earth, 2023, 41(8): 1272–1278.
- [34] KUSUNOKI K, KAMEI K, UEDA Y, et al. Crystalline quality evaluation of 6H-SiC bulk crystals grown from Si–Ti–C ternary solution[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2005, 483: 13–16.
- [35] KAMEI K, KUSUNOKI K, YASHIRO N, et al. Solution growth of single crystalline 6H, 4H-SiC using Si–Ti–C melt[J]. J Cryst Growth, 2009, 311(3): 855–858.
- [36] KUSUNOKI K, YASHIRO N, OKADA N, et al. Growth of large diameter 4H-SiC by TSSG technique[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2013, 740: 65–68.
- [37] KUSUNOKI K, KAMEI K, SEKI K, et al. Nitrogen doping of 4H-SiC by the top-seeded solution growth technique using Si–Ti solvent[J]. J Cryst Growth, 2014, 392: 60–65.
- [38] YOSHIKAWA T, KAWANISHI S, TANAKA T. Solution growth of silicon carbide using Fe–Si solvent[J]. Jpn J Appl Phys, 2010, 49(5R): 051302.
- [39] KAWANISHI S, YOSHIKAWA T, MORITA K, et al. Solution growth behavior of SiC by a temperature difference method using Fe–Si solvent[J]. J Cryst Growth, 2013, 381: 121–126.
- [40] GAO M X, PAN Y, OLIVEIRA F J, et al. The growth of SiC crystals from CoSi molten alloy fluxes[C] // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 2006, 514: 343–347.
- [41] LI P, LEI M, MA W, et al. Promising Approach for Rapid Growth of High-Quality SiC Crystals Using Si–Nd–C Solutions[J]. Cryst Growth Des, 2023, 23: 5173–5180.
- [42] MITANI T, KOMATSU N, TAKAHASHI T, et al. Effect of aluminum addition on the surface step morphology of 4H-SiC grown from Si–Cr–C solution[J]. J Cryst Growth, 2015, 423: 45–49.
- [43] KOMATSU N, MITANI T, HAYASHI Y, et al. Modification of the surface morphology of 4H-SiC by addition of Sn and Al in solution growth with SiCr solvents[J]. J Cryst Growth, 2017, 458: 37–43.
- [44] HYUN K, KIM S J, TAISHI T. Effect of cobalt addition to Si–Cr solvent in top-seeded solution growth[J]. Appl Surf Sci, 2020, 513: 145798.
- [45] 张泽盛. 液相法碳化硅晶体生长及其物性研究[D]. 中国科学院大学 (中国科学院物理研究所), 2020.
- ZHANG Zesheng. Studies of solution growth and properties of SiC crystal[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [46] WELLMANN P J. Power electronic semiconductor materials for automotive and energy saving applications–SiC, GaN, Ga_2O_3 , and diamond[J]. Z Anorg Allg Chem, 2017, 643(21): 1312–1322.
- [47] ZHANG F, DU Y, LIU S, et al. Modeling of the viscosity in the Al–Cu–Mg–Si system: Database construction[J]. Calphad, 2015, 49: 79–86.
- [48] TORAB-MOSTAEDI M, ASADOLLAHZADEH M, SAJDARI J. Prediction of mass transfer coefficients in an asymmetric rotating disk contactor using effective diffusivity[J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25(3): 288–293.
- [49] KELLY A G, O’SUILLEABHAIN D, GABBETT C, et al. The electrical conductivity of solution-processed nanosheet networks[J]. Nat Rev Mater, 2022, 7(3): 217–234.
- [50] WANG G, SHENG D, LI H, et al. Influence of interfacial energy on the growth of SiC single crystals from high temperature solutions[J]. Cryst Eng Comm, 2023, 25(4): 560–566.
- [51] KAWANISHI S, ABE M, KOYAMA C, et al. Measurement of thermophysical properties of molten Si–Cr and Si–Fe alloys for design of solution growth of SiC[J]. J Cryst Growth, 2020, 541: 125658.
- [52] KOMATSU N, MITANI T, HAYASHI Y, et al. Influence of additives on surface smoothness and polytype stability in solution growth of n-type 4H-SiC[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2018, 924: 55–59.
- [53] XIAO S, HARA N, HARADA S, et al. Research on solvent composition for different surface morphology on C face during 4H-SiC solution growth[C] // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2015, 821: 39–42.
- [54] SUZUKI K, TAISHI T. The effect of Al addition to a Cr solvent without molten Si on the surface morphology in a solution growth of SiC[J]. Jpn J Appl Phys, 2020, 59(2): 025504.
- [55] KOMATSU N, MITANI T, TAKAHASHI T, et al. Change in Surface Morphology by Addition of Impurity Elements in 4H-SiC Solution Growth with Si Solvent[J]. Materials Science Forum, 2015, 4007(821-823): 14–17.
- [56] SANTOS M S C S, REIS J C R. Examination of the Butler Equation for the Surface Tension of Liquid Mixtures[J]. ACS Omega, 2021, 6(33): 21571–21578.
- [57] ALJARRAH M, OMARI M, ALKHAZALI A. On the Choice of the Geometrical Extrapolation Models for the Mg–Al–Sr System Based on Experimental Investigation[J]. Mat Res, 2020, 23: e20200284.
- [58] ZHUANG H Z, ZOU X W, JIN Z Z, et al. Are Guggenheim formulae and Landau theory still applicable to expanded liquid metals?[J]. Phys B: Condens Matter, 1998, 245(2): 110–113.

- [59] MARLA D, BHANDARKAR U V, JOSHI S S. Models for predicting temperature dependence of material properties of aluminum[J]. J Phys D: Appl Phys, 2014, 47(10): 105306.
- [60] PINHASI G A, ULLMANN A, DAYAN A. 1D plane numerical model for boiling liquid expanding vapor explosion (BLEVE)[J]. Int J Heat Mass Transf, 2007, 50(23/24): 4780–4795.
- [61] KAWANISHI S, YOSHIKAWA T, SHIBATA H. Thermomigration of molten Cr-Si-C alloy in 4H-SiC at 1873–2273 K[J]. J Cryst Growth, 2019, 518: 73–80.
- [62] SAKSENA HARMINDER M P. Thermal conductivity of binary liquid mixtures[J]. Chem Phys Lett, 1974, 25: 445–448.
- [63] ZHANG J, YIN W A N, DING L I U, et al. Optimization of control parameters in microdefect Czochralski monocrystalline silicon growth[C] // 2018 Chinese Automation Congress (CAC). IEEE, 2018: 2106–2110.
- [64] NARUMI T, SHIBUTA Y, YOSHIKAWA T. Molecular Dynamics Study of the Effect of Carbon Atoms on the Surface Tension of Silicon-carbon Alloy[J]. ISIJ Int, 2020, 60(2): 199–204.
- [65] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. J Comput Phys, 1995, 117(1): 1–19.
- [66] RULISON A J, RHIM W K. A noncontact measurement technique for the specific heat and total hemispherical emissivity of undercooled refractory materials[J]. Rev Sci Instrum, 1994, 65(3): 695–700.
- [67] NISHI T, SHIBATA H, OHTA H. Thermal diffusivities and conductivities of molten germanium and silicon[J]. Mater Trans, 2003, 44(11): 2369–2374.
- [68] PARKER W J, JENKINS R J, BUTLER C P, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity[J]. J Appl Phys, 1961, 32(9): 1679–1684.
- [69] TAKAHASHI Y, AZUMI T, KANNO M. Improvements on Laser-Flash, Thermal Diffusivity Measurement (I) A New Isoperibol Type Apparatus and Heat-Loss Correction[J]. Netsu Sokutei, 1981, 8(2): 62–66.
- [70] OHTA H, WASEDA Y. Measurement of thermal diffusivity of inorganic materials at elevated temperature by laser flash method[J]. High Temp Mater Processes, 1986, 7(2/3): 179–184.
- [71] DAIKOKU H, KAWANISHI S, YOSHIKAWA T. Measurement and thermodynamic analysis of carbon solubility in Si-Cr alloys at SiC saturation[J]. Mater Trans, 2017, 58(10): 1434–1438.
- [72] DING M S. Thermodynamic analysis of phase diagrams of binary carbonates based on a regular solution model[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(8): A1063.
- [73] LAWRENCE R, LAVIOLETTE P R A. Quasi-chemical theories of associated liquids[J]. Mol Phys, 1998, 94(6): 909–915.
- [74] PRATT L R, REMPE S B. Quasi-chemical theory and implicit solvent models for simulations[C] // AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 1999, 492(1): 172–201.
- [75] PELTON A D, CHARTRAND P. The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32: 1355–1360.
- [76] TENG L D, LU K G, AUNE R E, et al. Thermodynamic investigations of Cr₃C₂ and reassessment of the Cr-C system[J]. Metall Mater Trans, 2004, 35: 3673–3680.
- [77] NARAGHI R, SELLEBY M, ÅGREN J. Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe-C system[J]. Calphad, 2014, 46: 148–158.
- [78] KAWANISHI S, YOSHIKAWA T, TANAKA T. Equilibrium phase relationship between SiC and a liquid phase in the Fe-Si-C system at 1523–1723 K[J]. Mater Trans, 2009, 50(4): 806–813.
- [79] ZUBKO E, OVCHARENKO A, BONDARENKO S, et al. Backscattering of agglomerate particles[C]//London, United Kingdom, 2004: 407.
- [80] COUGHANOWR C A, ANSARA I, LUKAS H L. Assessment of the Cr-Si System[J]. Calphad, 1994, 18: 125–140.
- [81] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T, et al. Selected Vales of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, 1973, 231.
- [82] WASEDA Y, TOKUDA M, OHTANI M. The structure of molten Fe and Fe-C alloys by X-ray diffraction[J]. Tetsu-to-Hagane, 1975, 61(1): 54–70.
- [83] HIGUCHI K, KIMURA K, MIZUNO A, et al. Precise measurement of density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique[J]. Meas Sci Technol, 2005, 16(2): 381–385.
- [84] KITA Y, ZEZE M, MORITA Z. Structural analysis of molten Fe-Si alloys by X-ray diffraction[J]. Trans Iron Steel Inst Jpn, 1982, 22(8): 571–576.
- [85] WASEDA Y, TAMAKI S. The structures of 3d-transition metals in the liquid state[J]. Philos Mag, 1975, 32(2): 273–281.
- [86] JACOB K T, ALCOCK C B. Quasichemical equations for oxygen and sulphur in liquid binary alloys[J]. Acta Metall, 1972, 20(2): 221–232.
- [87] 邱鹏. 稀土金属助溶剂法制备 SiC 单晶的物理化学基础研究[D]. 昆明理工大学, 2020.
- QIU Peng. Preparation of SiC single crystals by rare earth metal co-solvent method Basic research in chemistry[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [88] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, et al. FactSage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189–228.

Recent Progress on Solvents for Growth of 4H-SiC Single Crystals by High-Temperature Solution Growth Technique

DING Xiang^{1,2}, QIAN Hao^{1,2}, LIANG Gangqiang^{2,3}, CHEN Yawei^{2,3}, LIU Yuan^{2,3}

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Silicon carbide (SiC) as a third-generation semiconductor material with stable chemical properties is currently the most widely

used wide-band material. Moreover, SiC has significant advantages such as a high device limit temperature, a high critical breakdown field strength, and a high thermal conductivity. SiC single crystals with high-quality, large-size, low-cost can be used in large-scale SiC applications.

The high-temperature solution growth method (HTSG) for growing SiC offers some advantages such as reduced crystal dislocations, ease of operation, feasibility of P-type doping, and low cost. These advantages can compensate for the drawbacks of high energy consumption, poor crystal quality, and high costs associated with the crystal growth process of the physical vapor transport (PVT) method. Nevertheless, the selection of solvents in the HTSG method is a key factor in improving the crystal growth efficiency and growth quality. The existing mainstream systems of the HTSG method are Si-Cr binary system and Si-Cr-Al ternary system.

4H-SiC has a hexagonal lattice point and a cubic lattice point, and the diatomic layers are connected in the form of ABCB-ABCB. Therefore, a regular atomic arrangement is needed to avoid the entrapment of other solvent atoms. For a deeper understanding of advances in solvents for the growth of 4H-SiC single crystals by HTSG technique, this review firstly summarized the research history of the solvent, analyzed the influence of the solvent system on the crystal growth from different perspectives of thermodynamics, and gave different methods used for solvent research. Finally, this review represented the crucial points and difficulties in the research of solvents in the growth of 4H-SiC single crystals by high-temperature solution growth method.

Summary and prospects Recent research on co solutions for the growth of SiC single crystals by HTSG method through various methods is represented. The research scope of solvents involves thermal physical performance parameters, C dissolution, thermochemical properties, thermodynamic properties, and other aspects. However, the existing research has not yet identified the optimal solubilizing system from a theoretical perspective, as well as the substantial impact of element ratios in various solution systems on crystal growth. There are still several difficulties in the research of solutions as follows:

1) It is difficult to test the mixed solution due to the high experimental temperature of the HTSG method. At present, it is possible to roughly predict the thermal and physical performance parameters of solutions through theoretical calculations, but equipment for the related experiments is unavailable and the cost is also high. Effectively improving the accuracy of simulation and conducting accurate predictions for experiments can be achieved *via* in-depth research on the changes in thermal and physical performance parameters of solutions.

2) The concentration of C in the solution is a key factor affecting the quality of crystal growth. The concentration of C is investigated both theoretically and experimentally under ideal conditions of thermal equilibrium. The seed crystals can experience melt-through during the remelting process of crystal growth, if the concentration of C in the solution is too low. On the contrary, if the concentration of C in the solution is too high, it is likely that crystallization can occur before the impurities on the surface of the seed crystal are completely melted. The situations above could seriously affect the quality of the crystal growth. It plays an important role in improving crystal quality *via* in-situ detecting the changes in C concentration inside the crucible.

3) The existing HTSG method usually uses graphite crucibles as a C source for crystal growth. As the temperature inside the crucible increases, graphite crucible is continuously corroded by the solution, presenting different shapes. Different shaped crucibles can seriously affect the stability of the flow field inside the crucible, and even change the trajectory of the flow field. In-depth research on the corrosion process of graphite crucibles by auxiliary solutions can effectively avoid negative effects caused by changes in flow field and temperature field in the later stage of growth.

Although there are still some difficulties to overcome in the study of solvents for the growth of SiC single crystals by the HTSG method with the continuous efforts of numerous research teams, some key issues are constantly proposed and solved. The research on solvents can also accelerate the pace of HTSG method for growing SiC single crystals, opening a door to low-cost and low-energy SiC single crystal growth.

Keywords silicon carbide; high temperature solution growth method; solvent; thermodynamic calculations