

中子辐照 6H-SiC 热力学及辐照缺陷高温回复动力学

朱 飞¹, 郝旭洁¹, 张全贵¹, 闫新越¹, 刘洪飞¹,
张 博², 李 欣³, 刘德峰³, 妥雅勇¹, 张守超¹

(天津城建大学 1. 理学院; 2. 材料科学与工程学院, 天津 300384; 3. 北京长城航空测控技术研究所 状态监测特种传感技术航空科技重点实验室, 北京 101111)

摘 要: 碳化硅(SiC)是核反应堆结构的重要候选材料, 其辐照损伤行为与高温回复机制直接影响材料的服役性能与寿命。为阐明中子辐照对掺氮(氮掺杂浓度 $N_D \approx 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 6H-SiC 性能的影响及缺陷高温回复机制, 本研究系统探究了中子辐照(辐照温度约 150 °C, 辐照剂量 $2.58 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$)和等时退火过程中的缺陷演化与热力学行为。结合不同表征技术和第一性原理计算, 深入解析了材料结构与性能的演变规律, 主要结果如下。(1) 辐照引发晶格显著肿胀(a 、 c 轴及晶胞体积 V 的肿胀率分别为 0.416%、0.430% 和 1.310%), 晶体保持单晶结构。(2) 辐照使比热增加 14.7%, 并在 100~500 °C 升温过程中释放 375.4 J/g 的辐照储能。(3) 基于晶胞参数回复与拉曼光谱演化, 揭示了缺陷高温回复的四阶段动力学(室温(RT)~600 °C 阶段以 C-Frenkel 近距复合为主, 迁移能 $E_a = 0.14 \text{ eV}$; 600~850 °C 阶段涉及 Si-Frenkel 复合及碳间隙原子迁移, $E_a = 0.26 \text{ eV}$; 850~1200 °C 阶段为空位迁移驱动的晶格重构, $E_a = 0.65 \text{ eV}$; 1200~1500 °C 阶段为碳空位(V_C)长程扩散及 $N_C V_{Si}$ 复合体解离, $E_a = 1.50 \text{ eV}$)。(4) 拉曼与荧光光谱结果确认氮掺杂形成 $N_C V_{Si}$ 缺陷构型, 在 785 nm 激发下产生 826 nm 特征发光峰(对应 634 cm^{-1} 拉曼位移)。本研究揭示了中子辐照 6H-SiC 的缺陷回复路径与迁移能, 阐明了其热力学响应与高温回复动力学机制, 为核用 SiC 材料的辐照损伤评估、性能预测及退火工艺优化提供了重要依据。

关 键 词: 辐照储能; 比热; 拉曼光谱; 缺陷发光; 阿伦尼乌斯

中图分类号: O77 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0311-11

Irradiation Defects in Neutron-irradiated 6H-SiC: Thermodynamic and High-temperature Recovery Kinetics

ZHU Fei¹, HAO Xujie¹, ZHANG Quanguai¹, YAN Xinyue¹, LIU Hongfei¹, ZHANG Bo²,
LI Xin³, LIU Defeng³, TUO Yayong¹, ZHANG Shouchao¹

(1. School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Special Condition Monitoring Sensor Technology, Beijing Changcheng Aeronautic Measurement and Control Technology Research Institute, Beijing 101111, China)

Abstract: Silicon carbide (SiC) is a promising material for nuclear reactor structures due to its excellent radiation resistance and high-temperature performance. The behavior of irradiation damage and the mechanisms of high-temperature recovery in SiC directly affect its service performance and longevity in nuclear environments. This

收稿日期: 2025-05-19; 收到修改稿日期: 2025-07-01; 网络出版日期: 2025-07-16

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(202510792019)

National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship (202510792019)

作者简介: 朱 飞(1983-), 男, 实验师. E-mail: zhufei2012@tcu.edu.cn

ZHU Fei (1983-), male, engineer. E-mail: zhufei2012@tcu.edu.cn

通信作者: 张守超, 教授. E-mail: zhshch@tcu.edu.cn

ZHANG Shouchao, professor. E-mail: zhshch@tcu.edu.cn

study investigated effects of neutron irradiation on properties of 6H-SiC, with a particular focus on high-temperature recovery mechanisms of irradiation-induced defects. Specifically, defect evolution and thermodynamic responses in nitrogen-doped ($N_D \approx 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 6H-SiC subjected to neutron irradiation at about 150 °C and a fluence of $2.58 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ followed by isochronal annealing were examined. Integrated techniques and first-principles calculations were employed to comprehensively analyze its structural and property evolution. The key findings were as follows. (1) Significant lattice swelling was observed during the irradiation, with a swelling rate of 0.416% along the *a*-axis, 0.430% along the *c*-axis, and 1.310% in the unit cell volume, while all maintaining integrity of the single-crystalline structure. (2) A 14.7% increase in specific heat capacity was recorded, with 375.4 J/g of stored irradiation energy being released during heating from 100 °C to 500 °C. (3) A four-stage defect recovery kinetic model was proposed based on the recovery of lattice parameters and the evolution of Raman spectra: Stage I (room temperature (RT)–600 °C), primarily dominated by close-range recombination of carbon Frenkel pairs driven by migration energy (E_a) of 0.14 eV; Stage II (600–850 °C), recombination of silicon Frenkel pairs and migration of carbon interstitials ($E_a=0.26 \text{ eV}$); Stage III (850–1200 °C), lattice reconstruction ($E_a=0.65 \text{ eV}$); Stage IV (1200–1500 °C), long-range diffusion of carbon vacancies (V_C) and dissociation of $N_C V_{Si}$ complexes ($E_a=1.50 \text{ eV}$). (4) The presence of nitrogen-stabilized $N_C V_{Si}$ defect configurations was confirmed by a characteristic emission peak at 826 nm (634 cm^{-1} Raman shift) when excited with 785 nm light. This study quantitatively reveals the defect recovery pathways and migration energies in neutron-irradiated 6H-SiC, providing a critical foundation for evaluating radiation damage, predicting performance, and optimizing annealing processes in nuclear-grade SiC materials.

Key words: irradiation-induced energy storage; specific heat; Raman spectroscopy; defect luminescence; Arrhenius

SiC 作为第三代宽禁带半导体材料, 以其优异的高温稳定性、抗辐照性及高热导率而在核反应堆、空间电源等极端环境中展现出广阔的应用前景^[1-3]。其中, 六方晶系 6H-SiC 层状结构导致的抗辐照各向异性, 成为研究辐照损伤与回复机制的重要模型体系^[4]。中子辐照引发的晶格损伤会导致材料热力学性能退化, 进而影响器件寿命。研究表明, 辐照诱导的 Frenkel 缺陷、反位缺陷及复杂缺陷团簇是晶格肿胀和热导率衰减的主要因素^[5-6]。然而, 现有研究多聚焦于低温辐照损伤的静态表征(如缺陷形貌、肿胀率), 对高温退火过程中缺陷的动态演化及其与热力学性能(尤其是辐照储能释放)的关联机制尚缺乏系统性认知^[7-9]。中子辐照在 SiC 晶格中具有可观的存储能量, 主要来源于原子离位产生的点缺陷及晶格畸变对应的应变能^[10]。研究表明, 辐照储能水平与辐照剂量和温度密切相关, 在低辐照温度(约 60 °C)下, 其能量密度可高达 2500 J/g。当此部分能量瞬时释放时, 引起的温升幅度可能接近甚至超过材料的热分解阈值, 存在引发热失控的潜在风险^[10-11]。即便在轻水堆运行温度(300~600 °C)范围内, 辐照储能仍可达数百焦耳每克, 且其释放行为对材料的高温响应及事故工况下的安全性至关重要^[11-12]。此外, 定量测量辐照储能是揭示材料内部“隐藏”缺陷(如小尺寸的点缺陷团簇)的有效手段,

可弥补传统显微学方法在纳米级缺陷表征方面的不足^[7]。因此, 系统研究辐照储能及其高温释放行为不仅是评估核用 SiC 材料在役性能和事故耐受性的关键, 还为深入理解辐照缺陷的回复动力学提供了独特视角。氮掺杂 6H-SiC 作为典型 n 型半导体, 其辐照缺陷与掺杂原子的协同作用可能引发独特的复合行为, 目前相关机制尚不明确, 亟待阐明其对储能存储与释放的影响^[13]。

本研究聚焦氮掺杂 6H-SiC 体系, 通过中子辐照和等时退火实验, 结合原位热分析、光谱学、显微学表征及第一性原理计算, 深入探究其辐照储能的存储与释放行为、缺陷的高温回复动力学及氮掺杂效应。系统量化了 SiC 在相关辐照温度下的辐照储能及其释放路径, 建立了基于晶胞参数与光谱演化的四阶段高温回复动力学模型, 定量揭示了各阶段主导机制及迁移能垒, 并阐明了氮掺杂稳定 $N_C V_{Si}$ 缺陷构型及其在回复过程中的作用。

1 实验方法

实验采用掺氮 6H-SiC 晶片(以下简称 SiC), 氮掺杂浓度 $N_D \approx 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 晶片厚度(350 ± 5) μm , 电阻率 0.015~0.025 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。在中国核动力研究院完成中子辐照, 快中子($E > 0.1 \text{ MeV}$)占比 60%~70%,

辐照剂量 $2.58 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$, 辐照温度约 150°C 。采用 Rigaku XtaLAB 型单晶 X 射线衍射仪(XRD)分析晶体结构和晶胞参数, 测试条件为: Mo $K\alpha$ 线, X 射线波长 0.071359 nm , 管电压 50 kV , 管电流 20 mA , 测试温度 80 K 。采用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪测试(006)晶面衍射峰, 测试条件为: Cu $K\alpha$ 线, X 射线波长 0.15406 nm , 管电压 40 kV , 管电流 100 mA 。采用 Thermo Fisher Scientific Themis Z 型球差校正透射电子显微镜(TEM)观测样品形貌与结构, 加速电压为 300 kV , 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)模式下束斑尺寸约为 1 nm 。采用 METTLER TGA/DSC-3+型热重-差热同步分析仪获取样品热重-差示扫描量热(TG-DSC)曲线, 升温速率为 10°C/min , 加热范围为 $\text{RT} \sim 1500^\circ\text{C}$ 。通过蓝宝石法, 利用 DZ-DSC300 型差示扫描量热仪测试样品的比热, 升温速率为 5°C/min , 加热范围为 $\text{RT} \sim 500^\circ\text{C}$ 。采用 Zolix Omni Fluo 990LSP-MX 型瞬态稳态荧光光谱仪测试样品的光致发光谱, 激发光源为氙灯。采用 Zolix Finder 930-YL 型拉曼(Raman)光谱仪测试样品的 Raman 光谱, 激发光波长为 785 nm , 波数范围为 $125 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 JEOL JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌, 工作电压为 10.0 kV 。利用 Thermo Scientific Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的 XPS 谱图, 测试条件为: Al $K\alpha$ 线, X 射线波长 0.8339 nm , 管电压 20 kV 。除单晶衍射测试, 其余测试均在 RT 下完成。

2 结果与讨论

2.1 辐照 6H-SiC 晶格肿胀高温回复及 TEM 表征

6H-SiC 属于纤锌矿结构, 空间群 $P6_3mc$, 晶胞参数为: $a=b=3.0810 \text{ \AA}$, $c=15.1248 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 晶胞体积 $V=124.3379 \text{ \AA}^3$ ^[14]。掺氮 6H-SiC 的晶胞参数为: $a=b=3.0807 \text{ \AA}$, $c=15.1219 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 晶胞体积 $V=124.2930 \text{ \AA}^3$ 。由于氮原子($r_N=0.80 \text{ \AA}$)与碳原子($r_C=0.86 \text{ \AA}$)的半径不同, 晶格参数产生了差异。辐照未产生非晶化, 晶格发生肿胀, a 、 c 和 V 的肿胀率分别为 0.416% 、 0.430% 和 1.310% , 如图 1(a, b)所示。辐照产生了点缺陷, 包括碳空位(V_C)、硅空位(V_{Si})、碳间隙原子(I_C)、硅间隙原子(I_{Si})及反位缺陷(Si_C 、 C_{Si}), 引起了各向同性晶格的肿胀^[15-16]。哑铃型间隙缺陷包括 C-Si 哑铃型缺陷(I_C 与晶格 Si 共位)和 C-C 哑铃型缺陷(两个 I_C 共享晶格位置), 其分布具有显著的方向性。六方 SiC

的 a 轴方向的原子排列紧密, 对哑铃型缺陷的肿胀形变产生强约束, 而 c 轴方向原子层间距较大, 哑铃型缺陷沿该方向的形成能最低, 因此沿 c 轴方向排列更为集中^[17]。晶体结构轴向性差异导致 c 轴的肿胀率高于 a 轴。

为分析高温退火对辐照 SiC 晶胞的回复作用, 在空气气氛下对样品进行等时退火实验, 退火温度范围为 $\text{RT} \sim 1500^\circ\text{C}$, 温度间隔为 50°C , 退火时间为 1 h 。图 1(a)显示 a 、 c 的回复特征呈各向同性。 $\text{RT} \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内, 晶胞参数无显著变化; $150 \sim 1450^\circ\text{C}$ 范围内, 晶胞参数随温度升高逐渐回复至未辐照水平; 1450°C 以上趋于稳定。辐照肿胀的回复存在临界温度阈值, 当退火温度低于辐照温度时, 点缺陷迁移能不足, 导致肿胀无法回复; 而当退火温度高于辐照温度时, 缺陷的激活能垒被突破, 肿胀显著回复^[18-20]。结合辐照肿胀的临界温度回复行为, 以及实验中观察到肿胀在约 150°C 以上开始有效回复的事实, 推测 SiC 辐照温度约为 150°C 。图 1(c, d)分别展示了 6H-SiC (006)晶面衍射峰的峰位和半高峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)随退火温度的变化。随着退火温度的升高, 衍射峰位置逐渐向大角度方向移动, 晶格收缩趋势与 a 、 c 轴参数回复一致, 衍射峰强度增加, (006)晶面 FWHM 随退火温度升高而减小, 表明晶体质量持续改善。

图 2 展示了 6H-SiC 辐照损伤与退火回复的 TEM 照片及对应的选区电子衍射(Selected-area Electron Diffraction, SAED)图案。如图 2(a)所示, 未辐照样品具有显著的晶格周期性和锐利的六方对称衍射斑点。辐照后观察到 SAED 斑点出现弥散现象(图 2(b)), 表明晶格引入了显著的位移无序, 但晶格整体上仍保持周期性排列, 未观察到明显的辐照诱导位错环结构。这些结果表明辐照未导致晶体非晶化, 与单晶 XRD 结果一致。经 900°C 退火处理的辐照样品的 TEM 照片如图 2(c)所示, 其晶格周期性及其衍射斑点锐度相较辐照样品显著提升, 斑点分布更加均匀与集中。上述 TEM 与 SAED 结果表明, 本研究的辐照条件未引发 6H-SiC 非晶化转变, 证实其具有优异的抗辐照能力。

2.2 辐照及退火对 6H-SiC 热学特性的影响

为探究辐照及退火对 SiC 热学性能的影响, 本研究开展了 SEM 形貌分析、同步热分析、比热测试及理论模拟分析。图 3 展示了辐照及退火处理后 SiC 表面的 SEM 照片。辐照处理及低于 900°C 退火后, SiC 表面形貌保持稳定, 表明其具备良好的抗辐照性和热稳定性; 而在 1500°C 退火后, 样品表面在

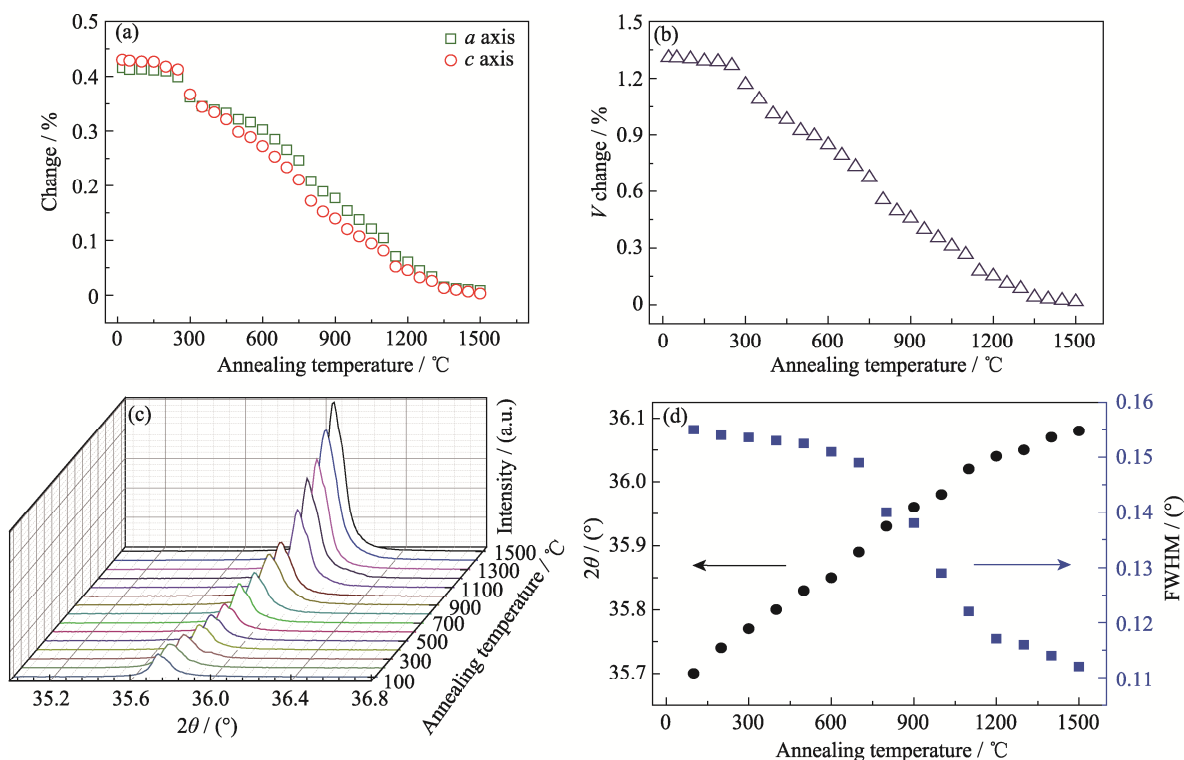


图 1 (a, b) 6H-SiC 晶胞参数和(c, d) (006)晶面衍射峰随退火温度的变化

Fig. 1 Variations of (a, b) 6H-SiC unit cell parameters and (c, d) (006) crystal plane diffraction peak with annealing temperature

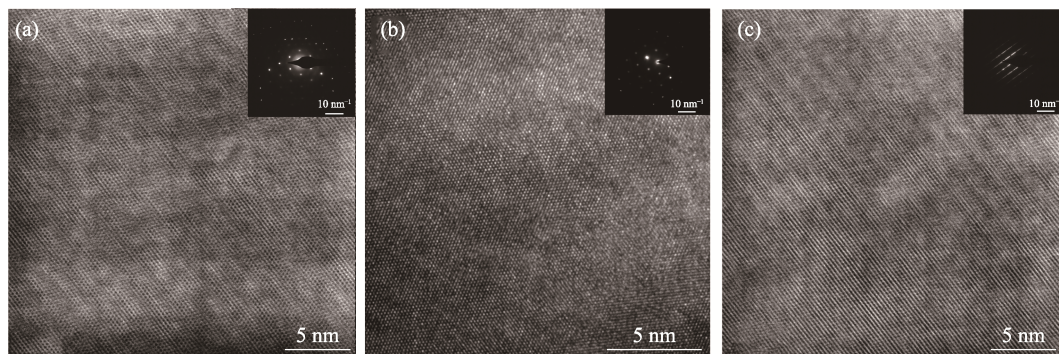


图 2 6H-SiC 辐照损伤及退火回复的 TEM 照片与 SAED 图案

Fig. 2 TEM images and SAED patterns of 6H-SiC showing irradiation damage and annealing recovery
(a) Unirradiated sample; (b) Irradiated sample; (c) 900 °C annealed sample after irradiation

氧化诱导下出现了不均匀结构。高温促使缺陷向表面迁移和聚集, 导致局部 Si-C 结合能下降^[21], 在空气中, 缺陷区域的 Si 原子优先与 O_2 反应, 生成非化学计量 SiO_x ($x < 2$) 以及硅碳氧化物(SiO_xC_y)^[22-23], 引发表面结构异质化。

采用同步热分析仪对 SiC 进行 TG-DSC 联合分析, 测试温度范围为 RT~1500 °C, 升温速率为 10 °C/min, 样品质量为 8.0~12.0 mg。图 4(a) 的 TG 曲线显示, 未辐照、辐照及经 300、600 °C 退火处理的样品在升温过程中质量变化轻微 ($\Delta m / m_0 =$

$-0.1\% \sim -0.2\%$; Δm 为变化质量, m_0 为初始质量), 表明低温退火未能完全消除辐照缺陷, 样品仍保持较高的化学惰性, 质量变化可能来源于表面吸附物分解或微量氧化反应。在 900~1500 °C 的高温退火过程中, 空位、间隙原子等缺陷迁移, 材料表面暴露出更多活性位点^[24-25]。高温加速了氧化动力学过程, 当温度升至 1500 °C 时, 活性表面与环境中的氧发生氧化反应, 生成 SiC_xO_y 及 SiO_x 氧化层^[22-23], 样品质量增加 0.66%。图 4(b) 的 DSC 曲线显示, 辐照样品在 150~600 °C 区间出现先升后降的信号波动(图 4(b))

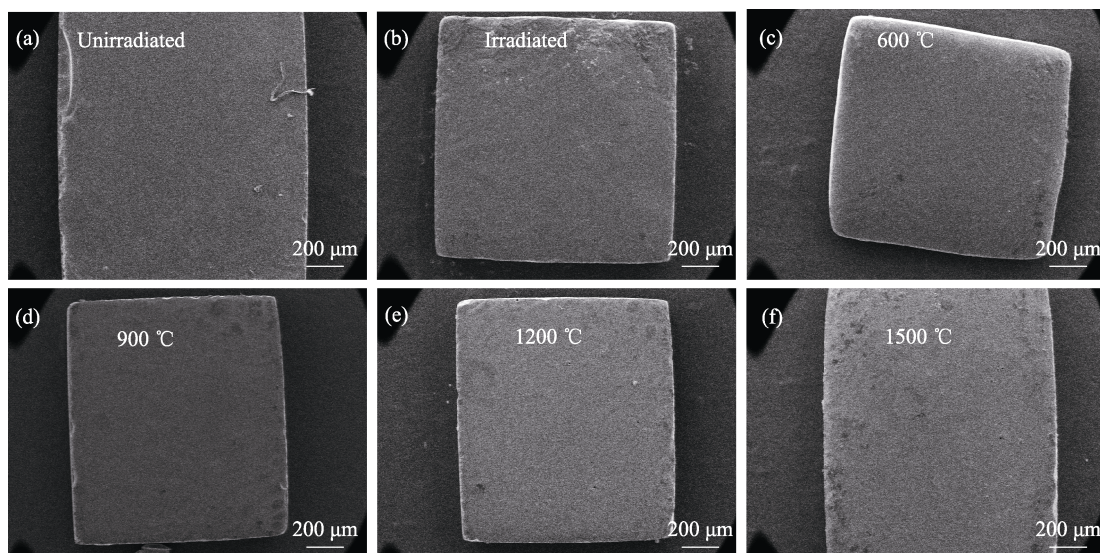


图3 6H-SiC 表面微观形貌 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of 6H-SiC surface microstructures

(a) Unirradiated sample; (b) Neutron-irradiated sample; (c-f) Annealed at (c) 600, (d) 900, (e) 1200 and (f) 1500 °C

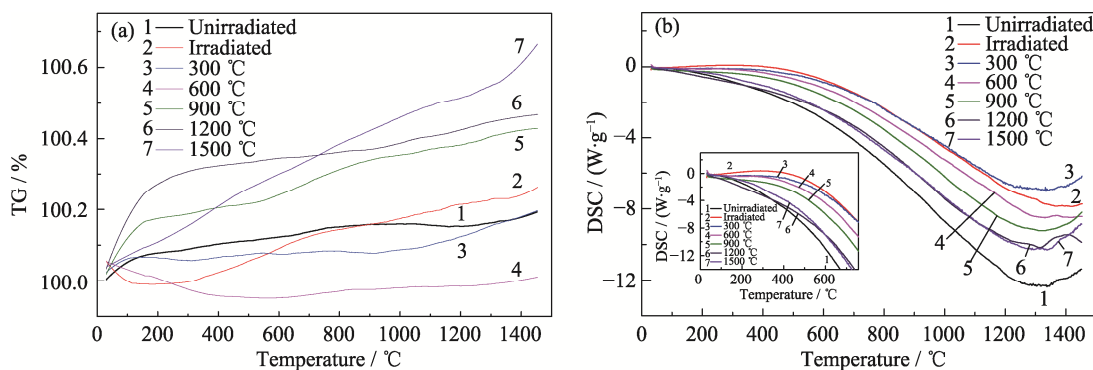


图4 6H-SiC 的(a) TG 和(b) DSC 曲线

Fig. 4 (a) TG and (b) DSC curves of 6H-SiC

插图), 表明缺陷回复过程中存在放热现象。经 600~1500 °C 退火, 辐照样品的 DSC 曲线逐渐接近未辐照状态。DSC 曲线 1350~1500 °C 为放热趋势, 这与晶体本征缺陷在高温下的分解有关^[26]。

在低温区间(温度 $T < 200$ K), SiC 比热(C_p)遵循德拜模型规律, 即 $C_p \approx \gamma T + CT^3$ (γT 项表征自由电子的比热贡献, CT^3 项表征晶格振动的热效应)。当温度 $T > 200$ K 时, SiC 的比热符合公式(1)^[27]:

$$C_p = A + BT + C_1 T^2 + DT^{-2} \quad (1)$$

其中, A 、 B 、 C_1 和 D 为拟合常数。

本研究通过蓝宝石法系统测量了 SiC 比热随温度的变化, 结果如图 5 所示。未辐照 SiC 比热随温度升高呈单调上升趋势, 按公式(1)拟合获得:

$$C_p = 0.92565 + 8.5 \times 10^{-4} T - 1 \times 10^{-7} T^2 - 3 \times 10^4 T^{-2} \quad (2)$$

辐照显著改变了 SiC 的热响应特性, 使得 RT 比

热由 $0.673 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 增加至 $0.772 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$, 增加 14.7%。辐照缺陷产生附加振动模式, 增强了声子散射效应, 提升了比热^[28-30]。图 5(a) 为辐照及经 100~300 °C 退火 SiC 的比热随温度变化的情况, 在 RT~100 °C 区间比热变化符合经验公式(1), 在 100~200 °C 区间比热增速放缓, 高于 200 °C 则出现比热随温度增加而降低的反常现象。经过 600~1500 °C 退火处理后, 样品的比热-温度关系符合公式(1), 如图 5(b) 所示。经 900、1200 和 1500 °C 退火的样品在 250~500 °C 区间的比热均高于未辐照样品。这表明高温热处理未完全消除辐照缺陷, 材料中仍存在部分结构损伤。本研究重点分析辐照及 100~300 °C 退火 SiC 晶体比热随温度的变化规律, 认为比热随温度下降主要源于辐照储能的高温释放。SiC 的主要辐照储能形式包括辐照诱发晶格膨胀产生的应变能、Si-C 键断裂与重构形成 C-C/Si-Si

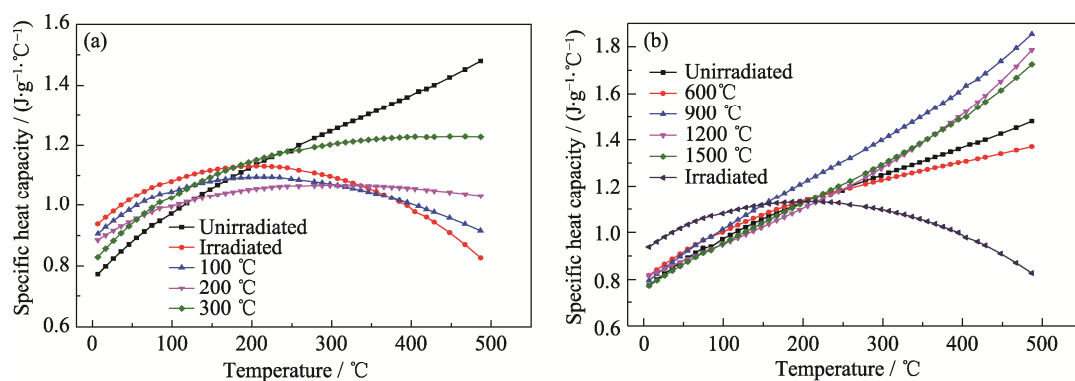


图 5 辐照及不同温度退火后 6H-SiC 比热随温度的变化

Fig. 5 Temperature dependence of specific heat capacity for neutron-irradiated and annealed 6H-SiC at different temperatures

(a) 100–300 °C; (b) 600–1500 °C

同核键能以及局域态电子填充带隙缺陷能级的能量^[10-11]。辐照温度和剂量对 SiC 辐照储能影响显著, 计算显示在辐照温度 200 °C, 辐照剂量 2.0 dpa (Displacements per Atom) 条件下, 每 1% 体积肿胀对应 425 J/g 的能量存储^[12]。当退火温度高于辐照温度时, 开始释放辐照储能^[10]。基于上述分析, 辐照及低温退火后 SiC 比热可表达为

$$C = C_p + \Delta C_s \quad (3)$$

其中, C_p 为辐照及退火后 SiC 晶体的本征比热, 符合公式(1)表达; ΔC_s 为辐照储能释放。按照公式(1)拟合 RT~100 °C 范围内的比热, 获取辐照及退火后 SiC 的本征比热 C_p , 并根据比热实验值 C 计算辐照储能释放 $\Delta C_s = C - C_p$ 。在升温速率为 5 °C/min 条件下, 100~500 °C 升温过程辐照 SiC 单位质量(g)的储能释放为 375.4 J; 经 100、200 和 300 °C 退火辐照 SiC 单位质量(g)的储能释放分别为 349.7、332.1 和 216.8 J, 表明退火可有效释放辐照储能。

本研究采用第一性原理计算, 结合声子谱分析, 研究了 V_C 、 V_{Si} 、 I_C 和 I_{Si} 四种点缺陷对 6H-SiC 晶体比热的影响。基于六方晶系构建 $4 \times 4 \times 1$ 超胞模型(包含 512 个原子), 并利用 Materials Studio 软件进行结构优化。利用密度泛函微扰理论计算力常数矩阵, 生成声子色散关系, 温度范围为 -273~1750 °C, 计算结果如图 6 所示。空位与间隙原子对 SiC 比热的影响源于缺陷与晶格相互作用。 I_C 、 I_{Si} 主要通过诱发晶格肿胀, 增强声子非谐散射, 从而增加比热; 空位缺陷主要通过电子-声子耦合作用来增加比热^[31-32]。C 原子的离位阈能低于 Si 原子, 使得 C 相关点缺陷更易形成。分子动力学模拟证实, 辐照缺陷浓度呈 $I_C > V_C > V_{Si} > I_{Si}$ 分布, 其中 I_C 和 V_C 合计占比超 70%^[33]。因此, 碳相关缺陷是导致辐照 SiC 比热增加的主导

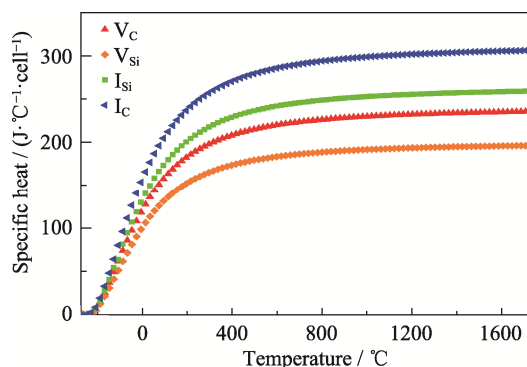


图 6 空位、间隙原子对 SiC 晶格比热的影响

Fig. 6 Impact of vacancy and interstitial defects on lattice specific heat of SiC

因素, 该结论与 Snead 等^[10]关于碳相关缺陷对辐照能量存储贡献值约 74% 的研究结果相互印证。

2.3 辐照及退火处理对 SiC 表面化学态的影响

本研究通过 XPS 技术系统表征了辐照及退火处理对 SiC 表面化学态的影响。样品经丙酮超声清洗 5 min 去除表面污染物后进行 XPS 测试, 重点分析了 C1s、Si2p 及 O1s 特征峰演变规律。图 7(a₁~a₃) 展示了未辐照 SiC 的 XPS 谱图, 其中 283.04 和 100.80 eV 分别对应 Si-C 键 C1s 和 Si2p 本征峰; 531.60 eV 对应的 O1s 峰源于材料表面物理吸附的碳氧化物。辐照后, C1s 峰的展宽范围为 281~286 eV, 中心位置为 284.05 eV; Si2p 峰的展宽范围为 98~103 eV, 中心位置为 100.70 eV(图 7(b₁, b₂))。分析认为, 辐照诱导的化学无序与晶格拓扑无序协同作用使 XPS 谱峰发生偏移及展宽。中子辐照破坏了 Si-C 键, 引发 SiC 晶格畸变, 导致晶格肿胀及特征峰展宽, 晶格拓扑无序增加^[34-35]。辐照产生的点缺陷导致同核 C-C 和 Si-Si 键的形成, 从而增加了 SiC 的化学无序度^[36-37]。点缺陷导致部分 C 电子轨道杂化

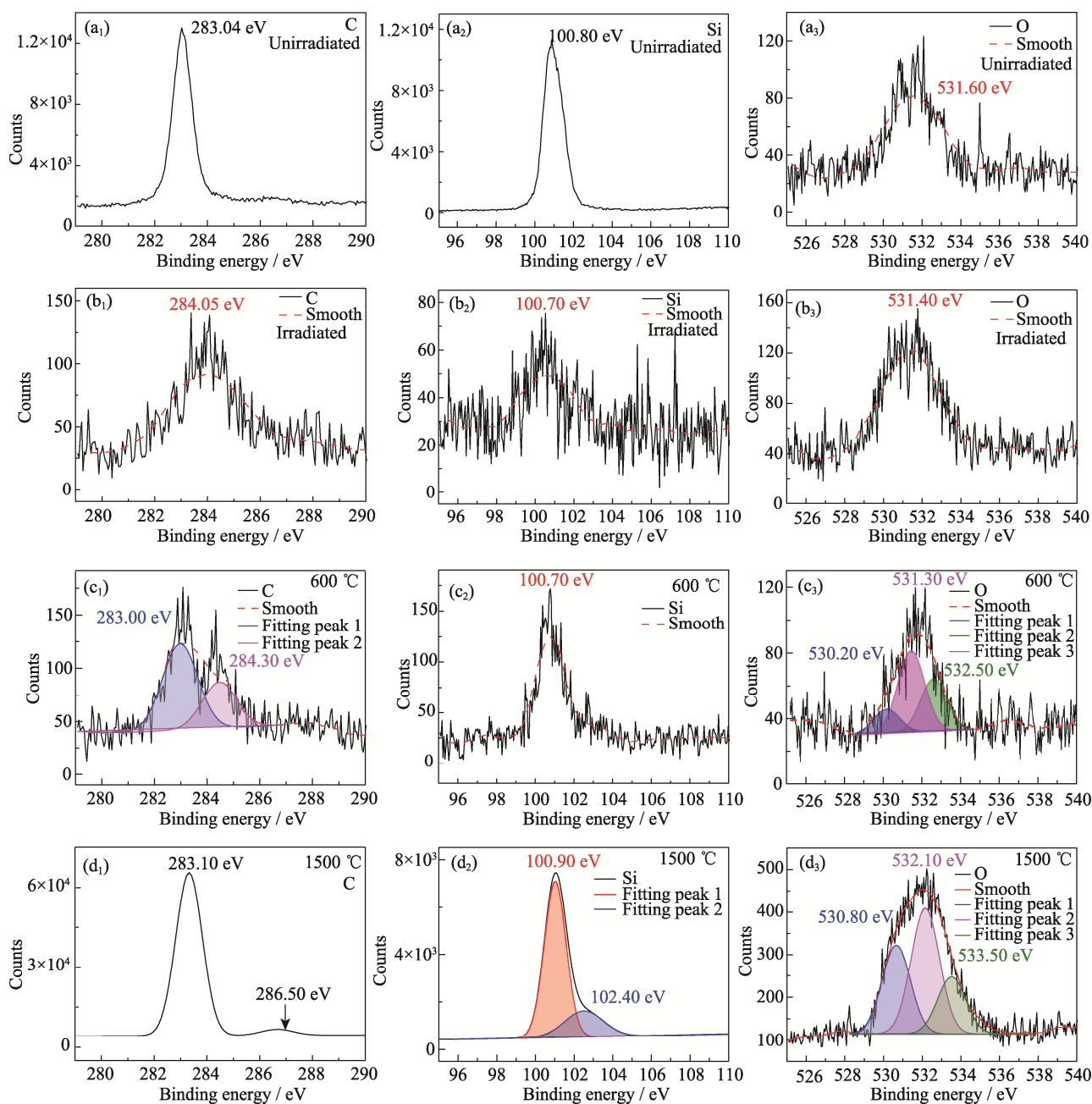


图7 6H-SiC 的(a₁, b₁, c₁, d₁) C1s、(a₂, b₂, c₂, d₂) Si2p 及(a₃, b₃, c₃, d₃) O1s XPS 谱图

Fig. 7 (a₁, b₁, c₁, d₁) C1s, (a₂, b₂, c₂, d₂) Si2p and (a₃, b₃, c₃, d₃) O1s XPS spectra of 6H-SiC

(a₁-a₃) Unirradiated; (b₁-b₃) Irradiated; (c₁-c₃) Annealed at 600 °C; (d₁-d₃) Annealed at 1500 °C.

Colorful figures are available on website

由 sp^3 转变为 sp^2 , 降低了 Si 原子配位数, 进一步导致 C1s 及 Si2p 结合能展宽^[38]。晶格畸变还增加了 SiC 内部局域应变, 进一步拓展了 C 和 Si 的结合能^[39]。如图 7(c₁~c₃)所示, 经 600 °C 退火处理后, C1s 峰的非对称性增强, 通过分峰拟合得到 283.00 eV (C-Si 键)和 284.30 eV (sp^2/sp^3 杂化)两个峰, 表明辐照缺陷部分回复。Si2p 峰锐化至 100.70 eV, 未检测到 Si^{4+} 氧化态。O1s 谱中 530.20、531.30 和 532.50 eV 的峰位偏离常规 Si-O (532.5~533.3 eV)和 C-O (533.0~535.0 eV)结合能, 证实形成了非化学计量

SiO_x ($x < 2$)或硅碳氧化物(SiO_xC_y)。经过 1500 °C 退火后, 如图 7(d₁~d₃)所示, Si-C 键特征峰回复至未辐照水平, 在 286.50 eV (C1s)和 102.40 eV (Si2p)出现新峰。结合 O1s 谱的多峰分布(530.80、532.10 和 533.50 eV), 进一步确认表面形成了非化学计量 SiO_x ($x < 2$)或硅氧碳化物(SiO_xC_y), 而非完全氧化产物。

为深入研究中子辐照及退火对 6H-SiC 晶体结构的损伤与回复机制, 本研究通过 Raman 光谱探究了晶格振动模式的演变规律。6H-SiC 的理论振动模

式为 $5A_1+5E_1+6E_2$, 在背散射条件下, A_1 和 E_2 振动模式的声子具有拉曼活性^[40]。未辐照 SiC 的 Raman 光谱如图 8(a)所示, 150 和 266 cm^{-1} 对应于 E_2 振动模式的声学声子峰; 766、788 和 967 cm^{-1} 归属于 E_2 和 A_1 振动模式的光学声子峰; 503 cm^{-1} 的非对称峰源自氮掺杂引发的电子拉曼散射^[41]; 634 cm^{-1} 处的峰可能与 $\text{N}_\text{C}\text{V}_\text{Si}$ 深能级缺陷相关。中子辐照导致 Si-C 键断裂, 造成拉曼选择定则失效及波矢守恒破坏, 具体表现为 $150/266\text{ cm}^{-1}(\text{E}_2)$ 声学峰消失, 而 $130\sim 479\text{ cm}^{-1}$ 区间形成了非对称宽峰(归属于 Si-Si 键的局域振动), 592 cm^{-1} 处出现的异常峰可能是辐照激活的拉曼非活性模态^[42]。中频区 776、832 和 947 cm^{-1} 峰均与 Si-C 键振动相关, 其中 776 cm^{-1} 由 $766/788\text{ cm}^{-1}(\text{E}_2)$ 峰演化而来, 947 cm^{-1} 源于 $967\text{ cm}^{-1}(\text{A}_1)$ 峰的红移, 832 cm^{-1} 峰则归因于辐照破坏长程有序后诱导的拉曼非活性振动模式。空位周围原子的有效质量下降引起振动频率降低, 而晶格畸变则导致声子色散曲线发生形变, 两者协同作用共同引起特征峰红移及峰形变化。高频区 $1000\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 宽峰源自 TO 模谐波散射及 $\text{C}(\text{sp}^2)$ 键振动^[43]。在退火过程中, Raman 光谱呈现四个阶段特征: RT~ 600°C , $592/947\text{ cm}^{-1}$ 峰蓝移且 $150\text{ cm}^{-1}(\text{E}_2)$ 峰重现; $600\sim 900^\circ\text{C}$, $766/788\text{ cm}^{-1}$ 双峰分离并逐步回复; $900\sim 1300^\circ\text{C}$ 出现异常“宽峰”; 1300°C 以上特征峰持续回复, 达到 1500°C 时光谱与未辐照状态基本一致。

为分析 Raman 光谱中“宽峰”的形成机制, 本研究通过第一性原理计算分析了点缺陷能级对 SiC 带隙的影响, 结果如图 9(a)所示。利用 VASP 程序计算的电子态密度(Density of States, DOS)显示, V_Si 在价带顶上方引入新能级, 而 V_C 在导带底下方形成缺陷态, 反位/间隙缺陷对带隙影响较小。空位缺陷(如 V_Si 、 V_C 、 $\text{N}_\text{C}\text{V}_\text{Si}$)是辐照诱导缺陷能级产生的主要因

素^[44-46]。研究表明, V_Si 能级高于价带顶 $0.8\sim 1.0\text{ eV}$, V_C 能级低于导带底 $0.8\sim 1.1\text{ eV}$, 这两个能级均位于 785 nm 光子能量范围之外。氮掺杂形成 N_C 结构与辐照产生的 V_C 与 N_C 构成 $\text{SiC}_2\text{V}_\text{C}\text{N}_\text{C}$ 四面体。高温退火促使 V_C 迁移至 Si 位, 发生 $\text{Si}+\text{V}_\text{C}\rightarrow\text{V}_\text{Si}+\text{Si}_\text{C}$ 过程, 从而形成 $\text{N}_\text{C}\text{V}_\text{Si}$ 缺陷构型^[47-49], 如图 8(b)所示。 $\text{N}_\text{C}\text{V}_\text{Si}$ 缺陷构型提供了一个受主能级, 位于价带顶之上约 1.5 eV ^[50]。在 785 nm (1.58 eV)激发下, 价带电子跃迁至该受主能级, 然后经过非辐射弛豫释放中心波长 826 nm 的荧光(对应波数 634 cm^{-1})。 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 退火样品在 785 nm 激发下的发光结果如图 9(b)右下图所示, 均在 826 nm 处产生发光峰值, 证实“宽峰”源自 $\text{N}_\text{C}\text{V}_\text{Si}$ 缺陷发光。

2.4 辐照缺陷高温回复动力学特征分析

点缺陷的高温回复对晶胞体积的影响遵循一级反应动力学规律(公式(4))。具体来说, 晶胞体积的自然对数变化量($\ln V - \ln V_0$)与退火时间(t)呈线性关系。缺陷回复速率由缺陷迁移能和温度共同决定, 该依赖关系可通过 Arrhenius 方程(公式(5))进行定量表征^[51]。

$$\ln V - \ln V_0 = -kt \quad (4)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{k_B T} + C_2 \quad (5)$$

其中, V 为晶胞体积, V_0 为未辐照 SiC 的晶胞体积(取值 $124.2930\text{ \AA}^3$), k 为缺陷回复速率, E_a 为缺陷迁移能, k_B 为玻尔兹曼常量, C_2 是和迁移熵相关的常量, T 为热力学温度。

为研究缺陷回复动力学过程, 在 $100\sim 1500^\circ\text{C}$ 范围内对中子辐照 SiC 进行了等温退火处理, 退火温度间隔为 50°C , 退火时间为 $5\sim 160\text{ min}$, 间隔为 5 min 。利用单晶 XRD 多次测量取平均值获得 V 值。图 10 列出了 300 、 600 、 900 、 1200 、 1350 和 1500°C 退火后 $\ln V - \ln V_0$ 随退火时间的变化, 并通过线性拟

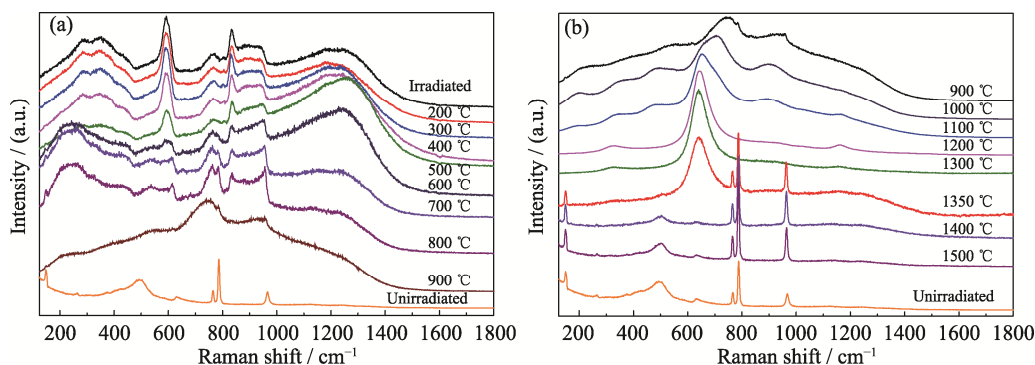


图8 6H-SiC 的 Raman 光谱随退火温度的变化

Fig. 8 Temperature-dependent evolution of Raman spectra of 6H-SiC

(a) Unirradiated, neutron-irradiated, and annealed below 900°C ; (b) Annealed at $900\sim 1500^\circ\text{C}$

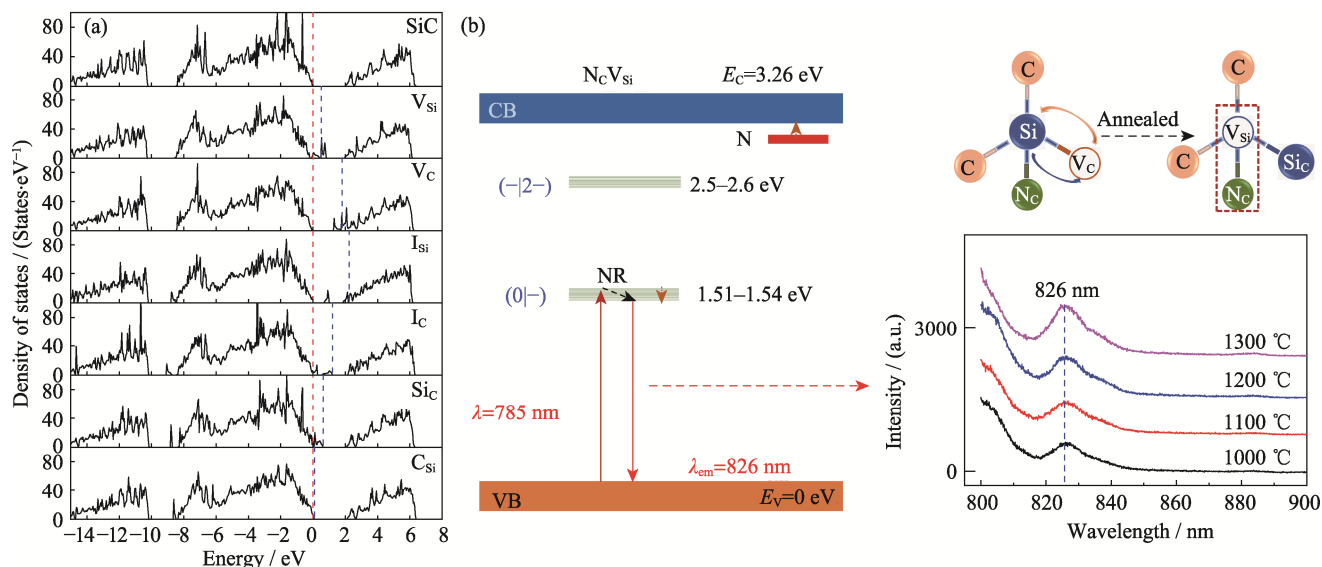


图9 6H-SiC 本征缺陷态密度及缺陷发光机理示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of intrinsic defect states density and defect-induced photoluminescence mechanism in 6H-SiC
(a) Total density of states with different intrinsic defects; (b) Defect-induced photoluminescence mechanism

合获取 k 值。依据公式(5)和 $\ln k$ 随 $1/T$ 的变化关系, 获取 Arrhenius 曲线, 如图 11 所示。 $\ln k$ 变化可分为四个温度区间: RT~600 °C、600~850 °C、850~1200 °C 以及 1200~1500 °C。线性拟合后, 根据 Arrhenius 方程计算得到各温度区间的 E_a : RT~600 °C, $E_a=0.14$ eV; 600~850 °C, $E_a=0.26$ eV; 850~1200 °C, $E_a=0.65$ eV; 1200~1500 °C, $E_a=1.50$ eV。上述四个温度区间与 Raman 光谱的高温回复温度区间基本一致。

Raman 光谱及晶胞体积回复动力学过程表明, 辐照缺陷的高温回复行为呈现明显的阶段性特征, 各阶段的演化机理与缺陷构型密切相关。空位和间隙原子的间距对缺陷迁移能影响显著, 分子动力学计算结果显示, 约 60% 的间隙原子位移距离小于 $0.707a_0$ (a_0 为 3C-SiC 晶格常数), 属于近距 Frenkel 对^[52-53]。C 原子的 Frenkel 缺陷迁移能为 0.14~1.60 eV; Si 原子的 Frenkel 缺陷迁移能为 0.20~1.05 eV。 I_C 、 I_{Si} 的迁移能分别为 0.5~1.4 eV 以及 1.4~3.5 eV。 V_C

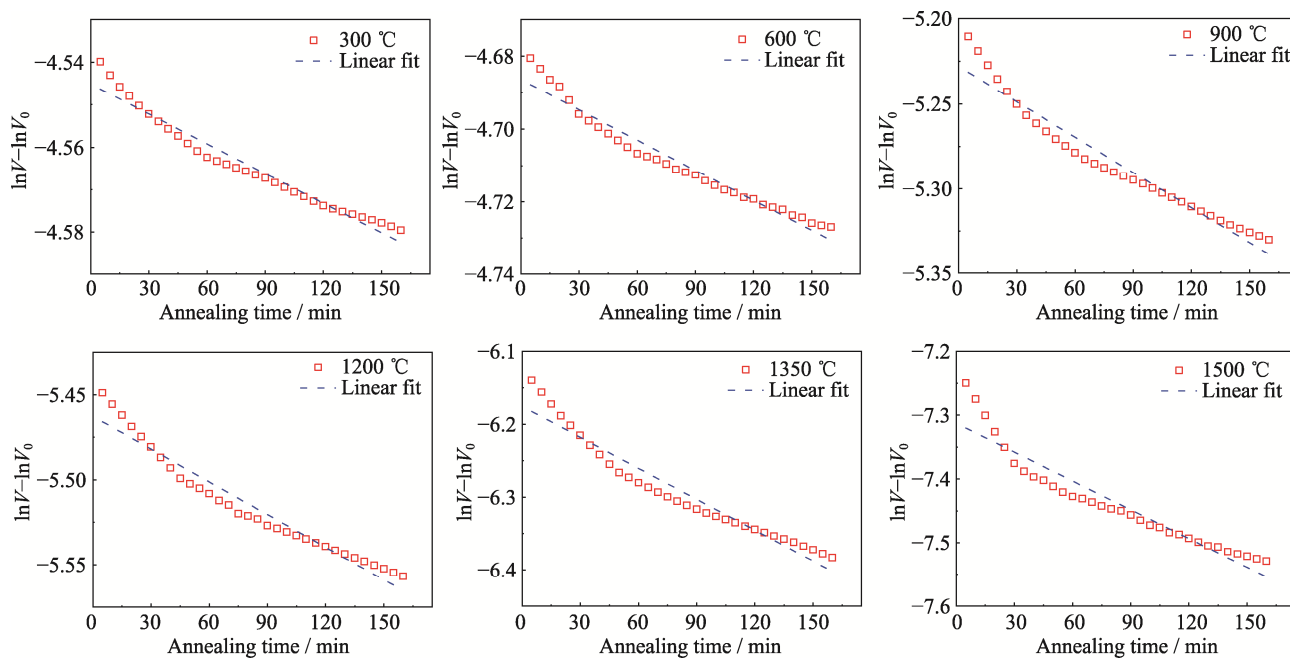
图10 300~1500 °C等温退火 6H-SiC 晶胞体积的自然对数变化量($\ln V - \ln V_0$)随退火时间的变化

Fig. 10 Variation of the natural logarithm change in unit cell volume ($\ln V - \ln V_0$) of 6H-SiC with annealing time during isothermal annealing at 300~1500 °C

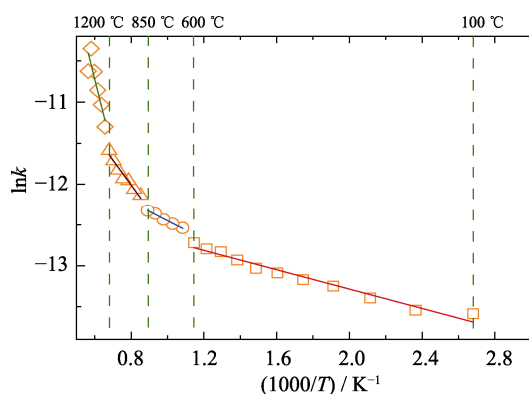


图 11 6H-SiC 晶胞体积回复率随退火温度变化的 Arrhenius 曲线

Fig. 11 Arrhenius plots of the unit cell volume recovery rate for 6H-SiC as a function of annealing temperature

和 V_{Si} 受电荷态影响显著, 缺陷迁移能分别为 3.5~4.1 eV 以及 2.4~3.6 eV^[54]。根据缺陷迁移能分布, 结合 Raman 光谱的高温演化行为, 对缺陷高温回复过程分析如下。(1) RT~600 °C 阶段: 缺陷回复机制以 I_C - V_C 近距 Frenkel 对复合为主导, 导致 Raman 光谱在 130~479 cm^{-1} 波数区间显著重构; 150 cm^{-1} 声学峰的重现表明 Si-Si 键局域振动回复, 同时晶胞体积肿胀率从 1.310% 下降至 0.840%, 印证了 C 的 Frenkel 缺陷对晶格短程有序性的修复作用。(2) 600~850 °C 阶段: 缺陷动力学转变为 I_{Si} - V_{Si} 近距 Frenkel 对复合以及 I_C 远距(0.707 a_0 ~1.0 a_0)复合模式, 该过程引发 788/766 cm^{-1} 双峰分离, 同时 1000~1400 cm^{-1} 区间 C-C 键振动峰的相对强度降低约 40%, 晶胞体积肿胀率进一步降至 0.490%。(3) 850~1200 °C 阶段: 空位迁移主导的缺陷重构机制引发 $V_{Si} \rightarrow V_C$ - C_{Si} 复合体转化及 V_C 迁移, 诱导形成硅空位复合体 $N_C V_{Si}$; 受 $N_C V_{Si}$ 缺陷的荧光背景干扰, 此温度区间的 Raman 光谱特征部分被掩盖, 晶格长程有序性持续改善, 肿胀率降至 0.150%。(4) 1200~1500 °C 阶段: V_C 的长程迁移及 $N_C V_{Si}$ 复合体的分解促使晶体生长过程中形成的本征缺陷得到修复; 经 1500 °C 退火后, 高频区(1000~1400 cm^{-1})的 $C(sp^2)$ 键振动完全消失, 晶胞体积回复至未辐照状态。

3 结论

(1) 中子辐照引发 6H-SiC 晶格肿胀, 但晶体未发生非晶化。 a 、 c 、 V 的肿胀率分别为 0.416%、0.430% 和 1.310%, 晶体结构轴向性差异导致 c 轴肿胀率高于 a 轴, 肿胀高温回复呈现各向同性特征。

(2) 辐照增加了 SiC 比热, 而 I_C 和 V_C 是主要影响因素。辐照过程中 SiC 内部形成辐照储能, 经过退火可有效释放储能。在 5 °C/min 升温速率下, 100~500 °C 升温过程辐照 SiC 释放的储能为 375.4 J/g。

(3) Raman 光谱的高温演化行为及晶格高温回复过程表明, 点缺陷的高温回复遵循一级反应动力学方程, 并且根据缺陷迁移能分布将其分四个阶段: RT~600 °C 阶段以 C-Frenkel 对的近距复合为主; 600~850 °C 阶段对应 Si-Frenkel 对的复合及 I_C 远距迁移; 850~1200 °C 阶段对应空位迁移驱动的晶格重构; 1200~1500 °C 阶段对应 V_C 的长程扩散及 $N_C V_{Si}$ 复合体的解离。

(4) N 掺杂替代 C 形成 N_C , 高温退火促使 V_C 迁移至 Si 位形成 $N_C V_{Si}$, 其受主能级在 785 nm 激发下可产生 826 nm 的缺陷发光。

参考文献:

- [1] HU L Y, TURNER J, BUCKLEY J, *et al.* A review on properties required for FB-CVD fabricated SiC for TRISO fuel production. *Progress in Nuclear Energy*, 2025, **185**: 105762.
- [2] CAPAN I. Electrically active defects in 3C, 4H, and 6H silicon carbide polytypes: a review. *Crystals*, 2025, **15**(3): 255.
- [3] WU R X, CHEN H, ZHOU Y C, *et al.* Advances in silicon carbides and their EMS pressure sensors for high temperature and pressure applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(18): 26117.
- [4] GUERNOUB S, TOUATI I, KHOUALDIA A, *et al.* Quantification of the impact of hexagonal percentage on the elastic and acoustic properties of SiC polytypes (3C, 10H, 8H, 6H and 4H). *Silicon*, 2025, **17**: 2015.
- [5] LAI L L, CUI Y X, ZHONG Y, *et al.* Impacts of silicon carbide defects on electrical characteristics of SiC devices. *Journal of Applied Physics*, 2025, **137**(6): 060701.
- [6] ZHANG J T, WU Z Z, HUANG J, *et al.* Damage behavior of He-irradiated sintered SiC at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 2025, **612**: 155839.
- [7] HIRST C A, GRANBERG F, KOMBAIAH B, *et al.* Revealing hidden defects through stored energy measurements of radiation damage. *Science Advances*, 2022, **8**(31): eabn2733.
- [8] CAI Z Q, YUAN X W, XU C, *et al.* Grain boundary effects on chemical disorders and amorphization-induced swelling in 3C-SiC under high-temperature irradiation: from atomic simulation insight. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(12): 6911.
- [9] GUO D X, GONG H F, CHEN M Z, *et al.* Computational framework for thermal conductivity and volumetric swelling of irradiated silicon carbide. *Nuclear Engineering and Design*, 2025, **438**: 114073.
- [10] SNEAD L L, KATOH Y, KOYANAGI T, *et al.* Stored energy release in neutron irradiated silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **514**: 181.
- [11] SPROUSTER D J, KOYANAGI T, DREY D L, *et al.* Atomic and microstructural origins of stored energy release in neutron-irradiated silicon carbide. *Physical Review Materials*, 2021, **5**(10): 103601.
- [12] KOYANAGI T, WANG H, KARAKOC O, *et al.* Mechanisms of stored energy release in silicon carbide materials neutron-irradiated at elevated temperatures. *Materials & Design*, 2022, **214**: 110413.
- [13] WANG J C, KONG B, ZENG T, *et al.* Hybrid functional study on the intrinsic defect, extrinsic n- and p-type doping in 6H-SiC. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2025, **129**(14): 7000.

- [14] CAPITANI G C, DI PIERRO S, TEMPESTA G. The 6H-SiC structure model: further refinement from SCXRD data from a terrestrial moissanite. *American Mineralogist*, 2007, **92**(2/3): 403.
- [15] WANG H, YAN Z F, ZHENG J, *et al.* *Ab initio* study of neutral point defect properties in 6H-SiC based on the SCAN functional. *Journal of Nuclear Materials*, 2025, **605**: 155582.
- [16] LIAO W L, HE C H, HE H. Molecular dynamics simulation of displacement damage in 6H-SiC. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2019, **174**(9/10): 729.
- [17] MATTAUSCH A, BOCKSTEDTE M, PANKRATOV O. Structure and vibrational spectra of carbon clusters in SiC. *Physical Review B*, 2004, **70**(23): 235211.
- [18] IDRIS M I, YAMAZAKI S, YOSHIDA K, *et al.* Recovery behavior of high purity cubic SiC polycrystals by post-irradiation annealing up to 1673 K after low temperature neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **465**: 814.
- [19] ZHANG S C, CHEN H Y, LIU H F, *et al.* High temperature recovery of neutron irradiation-induced swelling and optical property of 6H-SiC. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(6): 678.
- [20] CAMPBELL A A, PORTER W D, KATOH Y, *et al.* Method for analyzing passive silicon carbide thermometry with a continuous dilatometer to determine irradiation temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2016, **370**: 49.
- [21] XI J Q, LIU C, SZLUFARSKA I. Effects of point defects on oxidation of 3C-SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **538**: 152308.
- [22] XIE Q, LIU X, ZHOU S G, *et al.* Temperature-dependent oxidation behavior of silicon carbide surface: reactive molecular dynamics simulations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(41): 56376.
- [23] JACOBSON N S, MYERS D L. Active oxidation of SiC. *Oxidation of Metals*, 2011, **75**: 1.
- [24] KATOH Y, SNEAD L L, SZLUFARSKA I, *et al.* Radiation effects in SiC for nuclear structural applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, **16**(3): 143.
- [25] KOYANAGI T, SPROUSTER D J, SNEAD L L, *et al.* X-ray characterization of anisotropic defect formation in SiC under irradiation with applied stress. *Scripta Materialia*, 2021, **197**: 113785.
- [26] 赵荣荣, 李连钢, 阮永丰. 中子辐照的 6H-SiC 单晶的退火回复特性. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2018, **42**(6): 488.
- [27] SNEAD L L, NOZAWA T, KATOH Y, *et al.* Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **371**(1/2/3): 329.
- [28] LIU H, CHAI Z F, WEI K R, *et al.* A study on the thermal conductivity of proton irradiated CVD-SiC and sintered SiC, measured using a modified laser flash method with multi-step machining. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(11): 6305.
- [29] YAN Z F, LIU R Z, LIU B, *et al.* Molecular dynamics simulation studies of properties, preparation, and performance of silicon carbide materials: a review. *Energies*, 2023, **16**(3): 1176.
- [30] AKIYOSHI M, TAKAGI I, YANO T, *et al.* Thermal conductivity of ceramics during irradiation. *Fusion Engineering and Design*, 2006, **81**(1-7): 321.
- [31] AL SMAIRAT S, GRAHAM J. Vacancy-induced enhancement of electron-phonon coupling in cubic silicon carbide and its relationship to the two-temperature model. *Journal of Applied Physics*, 2021, **130**(12): 125902.
- [32] VASHISHTA P, KALIA R K, NAKANO A, *et al.* Interaction potential for silicon carbide: molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(10): 103515.
- [33] ZHANG X Y, CHEN X F, WANG H, *et al.* Molecular dynamics analysis of chemical disorders induced by irradiated point defects in 6H-SiC. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(8): 889.
- [34] QUILLIN K, SASIDHAR K N, QURESHI M W, *et al.* Unusual nanoscale amorphization of metallic chromium interfacing with SiC under high energy irradiation. *Acta Materialia*, 2024, **278**: 120236.
- [35] ZHANG S C, CUI X H, LIU H F, *et al.* Investigation of the recovery process in low-dose neutron-irradiated 6H-SiC by lattice parameter and FWHM of diffraction peak measurements. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2022, **177**(7/8): 800.
- [36] MADITO M J, HLATSHWAYO T T, MTSHALI C B. Chemical disorder of a-SiC layer induced in 6H-SiC by Cs and I ions co-implantation: Raman spectroscopy analysis. *Applied Surface Science*, 2021, **538**: 148099.
- [37] LEIDE A J, HOBBS L W, WANG Z Q, *et al.* The role of chemical disorder and structural freedom in radiation-induced amorphization of silicon carbide deduced from electron spectroscopy and *ab initio* simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **514**: 299.
- [38] VALI I P, SHETTY P K, MAHESHA M G, *et al.* Electron and gamma irradiation effects on Al/n-4H-SiC Schottky contacts. *Vacuum*, 2020, **172**: 109068.
- [39] LEWANDKÓW R, GRODZICKI M, MAZUR P, *et al.* Interface formation of Al₂O₃ on carbon enriched 6H-SiC (0001): photoelectron spectroscopy studies. *Vacuum*, 2020, **177**: 109345.
- [40] FELDMAN D W, PARKER J H, CHOYKE W J, *et al.* Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R. *Physical Review*, 1968, **173**(3): 787.
- [41] 韩茹, 杨银堂, 柴常春. n-SiC 的电子拉曼散射及二级拉曼谱研究. *物理学报*, 2008, **57**(5): 3182.
- [42] ZHANG S C, YANG Y, LIU H F, *et al.* Investigation of the recovery behavior of irradiation defects induced by a neutron in 4H-SiC combining Raman scattering and lattice parameters. *Journal of Materials Research*, 2022, **37**(18): 2910.
- [43] SORIEUL S, COSTANTINI J M, GOSMAIN L, *et al.* Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated α -SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, **18**(22): 5235.
- [44] CSÖRÉ A, VON BARDELEBEN H J, CANTIN J L, *et al.* Characterization and formation of NV centers in 3C, 4H, and 6H SiC: an *ab initio* study. *Physical Review B*, 2017, **96**(8): 085204.
- [45] LINEZ F, MAKKONEN I, TUOMISTO F. Calculation of positron annihilation characteristics of six main defects in 6H-SiC and the possibility to distinguish them experimentally. *Physical Review B*, 2016, **94**(1): 014103.
- [46] ZVANUT M E, VAN TOL J. Nitrogen-related point defect in 4H and 6H SiC. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, **401/402**: 73.
- [47] KUATE DEFO R, ZHANG X, Y, BRACHER D, *et al.* Energetics and kinetics of vacancy defects in 4H-SiC. *Physical Review B*, 2018, **98**(10): 104103.
- [48] BARANOV P G, ILYIN I V, MUZAFAROVA M V, *et al.* High-temperature stable multi-defect clusters in neutron irradiated silicon carbide: electron paramagnetic resonance study materials science forum. *Materials Science Forum*, 2005, **483/484/485**: 489.
- [49] GERSTMANN U, RAULS E, FRAUENHEIM T, *et al.* Formation and annealing of nitrogen-related complexes in SiC. *Physical Review B*, 2003, **67**(20): 205202.
- [50] SON N T, IVANOV I G. Charge state control of the silicon vacancy and divacancy in silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129**(21): 215702.
- [51] YANO T, FUTAMURA Y, YAMAZAKI S, *et al.* Recovery behavior of point defects after low-dose neutron irradiation at ~ 423 K of sintered 6H-SiC by lattice parameter and macroscopic length measurements. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **442**(1/2/3): S399.
- [52] XI J Q, LIU B, YUAN F L, *et al.* Diffusion of point defects near stacking faults in 3C-SiC via first-principles calculations. *Scripta Materialia*, 2017, **139**: 1.
- [53] BOCKSTEDTE M, MATTAUSCH A, PANKRATOV O. *Ab initio* study of the annealing of vacancies and interstitials in cubic SiC: vacancy-interstitial recombination and aggregation of carbon interstitials. *Physical Review B*, 2004, **69**(23): 235202.
- [54] YANO T, YOU Y, KANAZAWA K, *et al.* Recovery behavior of neutron-irradiation-induced point defects of high-purity β -SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **455**(1/2/3): 445.