

Механические свойства чистых и легированных кристаллов InP, выявляемые при локальном нагружении

© Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.И. Мединская, Н.А. Палистрант

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
277028 Кишинев, Молдова

(Получена 3 ноября 1995 г. Принята к печати 11 апреля 1996 г.)

Исследованы механические свойства чистых и легированных (Fe, Zn, Sn) монокристаллов InP в интервале температур 293–600 К. Показано, что примесное упрочнение (увеличение микротвердости) гораздо ярче выражено при повышенных температурах, чем при комнатной. Это обусловлено торможением движущихся дислокаций примесями, которое больше проявляется в области высоких температур. Обнаружена заметная анизотропия твердости по царапанию на грани (001) исследуемых кристаллов при 293 К. При повышении температуры в интервале 293–600 К она резко уменьшается. Показана неэквивалентность направлений [110] и $\bar{1}\bar{1}0$ на грани (001) исследуемых кристаллов. Наблюдаемые явления объясняются разным вкладом двух механизмов пластической деформации: скольжения и двойникования в процессе образования царапин вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, а также вдоль направлений [110] и $\bar{1}\bar{1}0$.

1. Введение

InP относится к полупроводниковым материалам, весьма перспективным для широкого практического применения. Поэтому необходимо всестороннее исследование его физических свойств. Среди многочисленных работ, посвященных изучению этого соединения, сравнительно мало таких, в которых рассматриваются механические свойства. Деформирование монокристаллов InP одноосным сжатием показало, что при температурах, меньших 730 К, пластическая деформация материала отсутствует, наблюдается только хрупкое разрушение [1]. Однако при действии на эти кристаллы сосредоточенной нагрузкой обнаружено, что около места деформирования возникают дислокации даже при комнатной температуре [2]. Поэтому для изучения механических свойств InP в области температур от комнатной до $T \sim 700$ К перспективным является метод локального нагружения. В связи с изложенным в настоящей работе поставлена цель — исследовать закономерности пластического деформирования чистых и легированных монокристаллов InP в области температур 293–600 К при воздействии концентрированной нагрузки.

2. Методика эксперимента

Чистые и легированные монокристаллы InP были выращены методом Чохральского. Их характеристика приведена в табл. 1.

Исследования проводились на грани (001), которая после изготовления подвергалась химической полировке для устранения дефектного приповерхностного слоя. Деформирование грани (микровдавливание и нанесение царапин) осуществлялось с помощью микротвердомера ПМТ-3. Индентор — алмазная пирамида с квадратным основанием (пирамида Виккерса).

Нагрузка на индентор P варьировалась в пределах 10–40 г. Микротвердость по вдавливанию (H) вычислялась по стандартной формуле [3], а твердость, определяемая склерометрическим методом (H_s), находилась из соотношения

$$H_s = P/b^2, \quad (1)$$

где b — ширина царапины.

Измерения микротвердости проводились при двух ориентациях индентора: диагонали отпечатка d параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$ и $d \parallel \langle 110 \rangle$. Вдоль этих кристаллографических направлений двигался индентор при склерометрических исследованиях.

Дислокационные структуры, возникающие около отпечатков и царапин, исследовались методом избирательного травления. Травитель — раствор CrO_3 (1 г) в HCl (30 мл).

С помощью специально собранной установки [3] регистрировалась акустическая эмиссия (АЭ), сопровождающая процесс деформирования. Установка позволяет фиксировать количество сигналов АЭ (N), возникающих при образовании двойников и трещин, и является нечувствительной к развитию дислокационных структур вокруг отпечатков и царапин. Эксперименты проводились в интервале температур 293–600 К. Ошибка измерения H и $H_s \sim 5$. Разброс значений $N \sim 25\%$. Такой довольно большой разброс связан частично с тем, что метод АЭ является чувствительным к неоднородности дефектной структуры вдоль поверхности образца.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Кристалл	Концентрация носителей, см^{-3}
InP	$4.1 \cdot 10^{16}$
InP : Fe	$2.1 \cdot 10^8$
InP : Zn	$2.7 \cdot 10^{18}$
InP : Sn	$2.2 \cdot 10^{17}$

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют, что при комнатной температуре легирование оказывает весьма слабое влияние на микротвердость. Изменение микротвердости лежит в пределах ошибок измерений.

Однако картина существенно меняется при температуре деформирования 600 К (табл. 2). В этом случае наблюдается довольно существенное упрочнение, относительные изменения H достигают $\sim 100\%$. Такую ситуацию можно объяснить следующим образом. Упрочнение, наблюдаемое в InP при легировании, связывают обычно с торможением движущихся дислокаций примесями [4]. При комнатной температуре в InP, как и в других полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$, дислокации практически неподвижны [4–6]. Поэтому эффект торможения является существенным лишь при повышенных температурах. Влияние температуры на примесное упрочнение монокристаллов InP было обнаружено ранее в опытах по одноосному сжатию [4]. Было показано, что повышение верхнего предела текучести вследствие легирования больше в области более высоких температур.

Из табл. 2 следует, что наиболее значительное повышение микротвердости имеет место при легировании цинком (акцепторная примесь). Это хорошо согласуется с результатами работы [4], в которой получено, что Zn в монокристаллах InP тормозит все основные типы дислокаций (α , β и винтовые дислокации). Другая примесь (S, донорная примесь) уменьшает скорости лишь дислокаций β и винтовых, скорость дислокаций α оказывается даже увеличенной.

В табл. 2 приведены результаты лишь одной ориентации индентора. Для другой ориентации — $d \parallel \langle 110 \rangle$ получены аналогичные данные. Анизотропия микротвердости, т.е. различие значений $H_{\langle 100 \rangle}$ и $H_{\langle 110 \rangle}$, весьма невелика. Так, при комнатной температуре коэффициент анизотропии K

Таблица 2. Микротвердость чистых и легированных кристаллов InP, ориентация $d \parallel \langle 100 \rangle$, $P = 40 \text{ г}^*$

Кристалл	$T = 293 \text{ К}$		$T = 600 \text{ К}$	
	H , кг/мм ²	$ \Delta H /H_0$, %	H , кг/мм ²	$ \Delta H /H_0$, %
InP	365	—	80	—
InP:Fe	360	1.4	110	37.5
InP:Zn	380	4.1	170	12.5
InP:Sn	380	4.1	160	100.0

* $\Delta H = H - H_0$, где H и H_0 — значения микротвердости для легированных и чистых кристаллов соответственно.

Таблица 3. Анизотропия микротвердости чистых и легированных кристаллов InP при склерометрических исследованиях

Кристалл	$T = 293 \text{ К}$			$T = 600 \text{ К}$		
	H_s , кг/мм ²		K_s , %	H_s , кг/мм ²		K_s , %
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$		$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	
InP	96	196	104	88	104	18
InP:Fe	104	192	80	70	102	45.7
InP:Zn	93	168	80.6	106	106	0
InP:Sn	91	161	77	105	163	55

($K = H_{\langle 100 \rangle} - H_{\langle 110 \rangle} / H_{\langle 110 \rangle}$, %) для чистых InP $\sim 2\%$, а для легированных $\sim 13\%$.

Однако значительная анизотропия микротвердости была обнаружена при исследованиях склерометрическим методом (табл. 3).

Направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в табл. 3 указывают направления движения индентора при нанесении царапин. $K_s = (H_s^{\langle 110 \rangle} - H_s^{\langle 100 \rangle}) / H_s^{\langle 100 \rangle}$ — коэффициент анизотропии твердости по царапанию.

Из табл. 3 следует, что при комнатной температуре анизотропия H_s достигает 80–100%. При этом $H_s^{\langle 100 \rangle} < H_s^{\langle 110 \rangle}$, в то время как при микровдавливании имеет место противоположная картина — $H_{\langle 100 \rangle} > H_{\langle 110 \rangle}$.¹ Различный характер анизотропии твердости при этих двух способах деформирования наблюдался и на других кристаллах [3,8]. Вопрос о природе этого явления рассмотрен подробно в [3,8].

Из табл. 3 видно, что при повышении температуры деформирования от 293 до 600 К анизотропия H_s значительно уменьшается, в некоторых случаях (InP:Zn) даже исчезает. Этот результат является довольно неожиданным, так как проведенные ранее исследования анизотропии твердости по царапанию на грани (111) в InP показали, что K_s практически не меняется в интервале температур 293–673 К [5]. Поэтому для выяснения причины обнаруженного нами резкого влияния температуры на анизотропию H_s были проведены дополнительные исследования. На рис. 1 представлены температурные зависимости микротвердости, полученные при движении индентора вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Видно, что для направлений $\langle 110 \rangle$ наблюдается обычная температурная зависимость микротвердости — уменьшение этого параметра с ростом температуры. Однако для направлений $\langle 100 \rangle$ картина другая. В этом случае вначале не происходит резкого падения H_s с ростом температуры, а даже наблюдается слабый максимум (рис. 1, кривая 1) или имеет место рост H_s с повышением температуры (рис. 1, кривая 3). В результате столь различного поведения микротвердости для

¹ Анизотропия H_s на грани (001) InP:Fe была обнаружена ранее в работе [7].

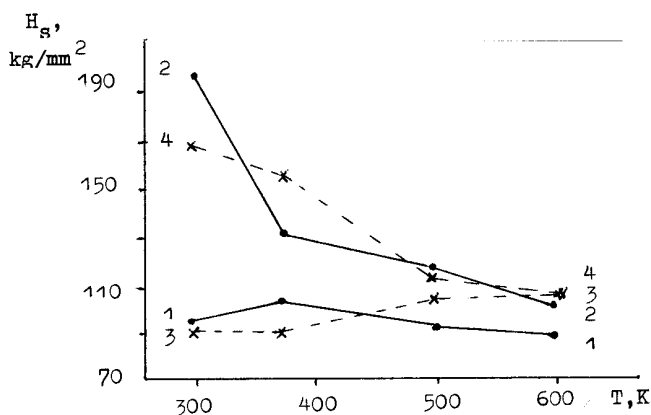


Рис. 1. Температурные зависимости твердости по царапанию для InP (1, 2) и InP:Zn (3, 4). Направление движения индентора $\langle 100 \rangle$ (1, 3) и $\langle 110 \rangle$ (2, 4).

направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ наблюдается либо резкое уменьшение анизотропии H (рис. 1, кривые 1, 2), либо ее исчезновение (рис. 1, кривые 3, 4).

Существенное различие зависимостей $H_s(T)$ для направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ наводит на мысль о различном характере пластического деформирования для этих двух направлений. Известно [1], что пластическая деформация в InP может осуществляться как скольжением, так и двойникованием. В деформированных зонах, возникающих при движении индентора по обоим направлениям, обнаруживаются как двойники, так и дислокационные ряды, идущие вдоль выходов на исследуемую грань характерных для InP плоскостей скольжения $\{111\}$ (рис. 2). Однако вклад того или иного механизма пластической деформации может зависеть от направления царапин. Если это так, то количество сигналов акустической эмиссии, регистрируемых при движении индентора, должно быть различным для направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ (см. разд. 2). Данные, приведенные в табл. 4, подтверждают это предположение.²

Из табл. 4 следует, что двойникование вносит больший вклад в образование царапин вдоль $\langle 100 \rangle$, чем вдоль $\langle 110 \rangle$. Возможно, что гораздо большие значения $H_s^{(110)}$ по сравнению с $H_s^{(100)}$ при комнатной температуре (табл. 3) частично обусловлены тем, что при движении индентора вдоль $\langle 110 \rangle$ двойникование более затруднено, чем при его движении вдоль $\langle 100 \rangle$. Таким образом, обнаруживается новый фактор, приводящий к наличию анизотропии твердости по царапанию — различный вклад того или иного механизма пластического деформирования при движении индентора вдоль разных направлений на исследуемой грани. До сих пор анизотропия H как полупроводни-

ковых, так и других кристаллов связывалась лишь со спецификой их элементов скольжения, с особенностью расположения навалов выдавленного материала перед концом царапин [3,6,8–10].

Известно, что на грани (001) полупроводниковых соединений A^{III}B^V направления $[110]$ и $[\bar{1}10]$ не являются эквивалентными [11,12]. Поэтому представлялось интересным выяснить, различаются ли они по твердости, по параметрам АЭ, возникающей при деформировании. Подобных исследований, насколько нам известно из литературы, на этих материалах до сих пор не проводилось.

На грани (001) кристаллов InP:Sn были выявлены прямоугольные дислокационные ямки травления. Согласно [11], вдоль длинной стороны прямоугольника идет направление $[110]$. Пользуясь этим ориентиром, было найдено: $H_s^{[\bar{1}10]} = 130 \text{ кг/мм}^2$, а $H_s^{[110]} = 150 \text{ кг/мм}^2$. Различными оказались и значения N : $N_{[\bar{1}10]} = 220$, $N_{[110]} = 290$.

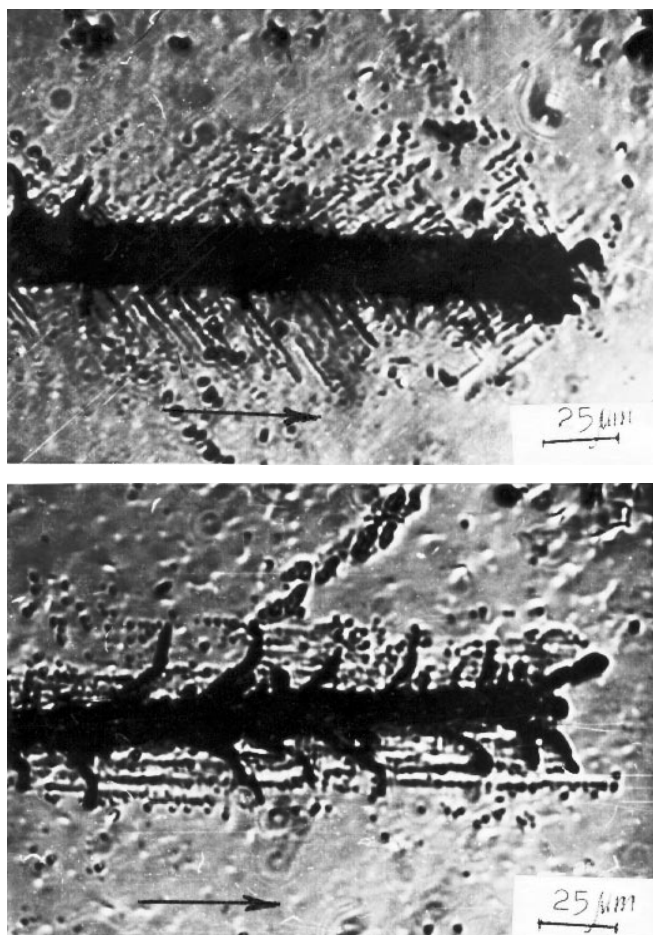


Рис. 2. InP. Дислокационные зоны царапин, проведенных вдоль $\langle 100 \rangle$ (a) и $\langle 110 \rangle$ (b) при $P = 20 \text{ г}$. Стрелки указывают направление движения индентора. Царапины нанесены при комнатной температуре. Зоны выявлены после отжига при 623 К в течение 6 ч и последующего травления.

² Тот факт, что $N_{\langle 100 \rangle} > N_{\langle 110 \rangle}$, нельзя отнести на счет развития трещин, так как у царапин вдоль $\langle 110 \rangle$ наблюдалось более интенсивное трещинообразование, чем у царапин вдоль $\langle 100 \rangle$. Рис. 2 может служить иллюстрацией этого.

Таблица 4. Количество сигналов АЭ, регистрируемых при проведении царапин ($P = 13$ г, длина царапин 480 мкм) на грани (001) исследуемых кристаллов InP. $T = 293$ К

Кристалл	N	
	$\langle 100 \rangle$	$\langle \bar{1}10 \rangle$
InP	390	250
InP:Zn	500	320
InP:Sn	390	250

Таким образом, эти результаты подтверждают неэквивалентность направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$. На других исследованных кристаллах не были получены такие четкие ямки травления, как на InP:Sn. Однако и на них обнаружилось различие твердости по царапанию (ΔH_s) и числа импульсов АЭ (ΔN) для направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$. Так, для InP $\Delta H_s = 30$ кг/мм², $\Delta N = 100$, для InP:Zn эти параметры равны 10 кг/мм² и 110 соответственно.

4. Заключение

1. Примесное упрочнение монокристаллов InP (легирующие примеси Fe, Zn, Sn) гораздо ярче выражено при повышенных температурах (~ 600 К), чем при комнатной. Это обусловлено торможением движущихся дислокаций примесями, которое больше проявляется при высоких температурах.

2. На грани (001) чистых и легированных кристаллов InP при исследованиях склерометрическим методом при комнатной температуре обнаружена сильная анизотропия твердости по царапанию (H_s): H_s при движении индентора вдоль $\langle 110 \rangle$ примерно в 2 раза больше $H_s^{(100)}$.

3. Обнаружено, что температурные зависимости $H_s^{(110)}$ и $H_s^{(100)}$ резко различны. Первый параметр уменьшается с ростом T , что характерно для микротвердости, второй — меняется слабо, для некоторых образцов даже растет с увеличением T . Это приводит к уменьшению анизотропии H_s при $T \sim 600$ К или даже к ее исчезновению (InP:Zn).

4. Ярко выраженная анизотропия H_s при $T = 293$ К и неадекватное поведение $H_s^{(100)}$ и $H_s^{(110)}$ при повышении T объяснено разным вкладом двух механизмов пластической деформации — скольжения и двойникования в процессе образования царапин при движении индентора вдоль $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Эксперименты по регистрации акустической эмиссии (АЭ), возникающей при проведении царапин, подтверждают это объяснение.

5. Используя склерометрические исследования и регистрацию АЭ, удалось подтвердить неэквивалентность направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$ на грани (001) соединений A^{III}B^V, выявленную ранее другими методами.

Список литературы

- [1] G.T. Brown, B. Cockayne, W.R. Nacevan. *J. Mater. Sci.*, **15**, 1469 (1980).
- [2] С.Г. Симашко и др. В сб.: *Получение и исследование новых материалов полупроводниковой техники* (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [3] Б.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. *Физика процессов микровдавливания* (Кишинев, 1986) с. 294.
- [4] I. Yonenaga, K. Sumino. *J. Appl. Phys.*, **74**, 917 (1993).
- [5] С.Г. Симашко, Н.В. Н.В. Бежан, В.Д. Мартыненко. *ФТТ*, **19**, 1619 (1977).
- [6] М.И. Вальковская, Б.М. Пушкаш, Э.Е. Марончук. *Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость* (Кишинев, 1972) с. 235.
- [7] Д.З. Грабко, В.С. Панфилов, Э.Е. Марончук. В сб.: *Фосфид индия в полупроводниковой электронике* (Кишинев, Штиинца, 1988).
- [8] Ю.С. Боярская. *Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость* (Кишинев, 1972) с. 235.
- [9] С.А. Brookes, F. Green. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A368**, 37 (1979).
- [10] С.А. Brookes. *Phil. Mag. A*, **43**, 529 (1981).
- [11] D.B. Holt. *J. Mater. Sci.*, **23**, 1131 (1988).
- [12] Э.Е. Марончук. В сб.: *Деформирование кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки* (Кишинев, Штиинца, 1978) с. 110.

Редактор В.В. Чалдышев

Mechanical properties of pure and doped InP single crystals under a concentrated loading

Yu.S. Boyarskaya, D.Z. Grabko, M.I. Medinskaya, N.A. Palistrant

Institute of Applied Physics,
277028 Kishinev, Moldova

Abstract The mechanical properties of pure and doped (Fe, Zn, Sn) InP single crystals were investigated in the temperature interval from 293 to 600 K. It was show that impurity hardening (the microhardness increase) was more pronounced at elevated temperatures than at 293 K. This is conditioned by braking of the moving dislocatins whith impurities which is more observed in the high temperature region. The obvious anisotropy of the scratch hardness was revealed at room temperature for the (001) face of crystals under investigation. This anisotropy decreased sharply in increasing the temperature from 293 to 600 K. It was revealed the non-equivalence of $[110]$ and $[\bar{1}10]$ directions on the (001) face of crystals in question. The observed phenomena are explained by different contribution of two plastic deformation mechanisms: slidind and twining in the process of scratch formation along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions, and also along $[110]$ and $[\bar{1}10]$ ones.