

Определение модуля упругости эпитаксиальных слоев GaN методом микроиндентирования

© В.И. Николаев, В.В. Шпейзман, Б.И. Смирнов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikolaev.v@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 1999 г.)

Показана возможность определения модуля Юнга в эпитаксиальных слоях нитрида галлия путем микроиндентирования их ростовой поверхности. Методика основана на решении задачи Герца для упругого вдавливания стальной сферы в исследуемую поверхность. Установлено, что используемое при этом изотропное приближение оправдано и дает удовлетворительные результаты. Проведены также измерения микротвердости эпитаксиальных слоев.

В последние годы отмечается интенсивный рост публикаций [1–5], посвященных широкозонным полупроводникам, связанный с созданием высокоэффективных полупроводниковых источников света в области ближнего ультрафиолета — синего и зеленого света. Практическое использование для производства таких световых приборов кристаллов GaN, имеющих прямую зонную структуру с шириной щели $E_g = 3.4$ eV, стало возможным в результате работ по созданию p – n -перехода и получению гетероструктур AlGaIn/GaN и AlGaIn/InGaIn [1,2]. Серьезным препятствием на пути изготовления надежных приборов на основе GaN является существенное отличие параметров кристаллических решеток GaN и используемых подложек. В случае наиболее популярных кристаллов подложек рассогласование решеток достигает с сапфиром 13%, с карбидом кремния (6H–SiC) — 3.1% [4]. Это в свою очередь приводит к большим растягивающим напряжениям и, как следствие, к растрескиванию эпитаксиальных слоев. Так, в [5] отмечалось, что толстые слои GaN (около $100 \mu\text{m}$ и более) отделялись самопроизвольно вблизи интерфейса вместе с кусками кристалла подложки. Для снижения уровня этих напряжений в эпитаксиальных слоях часто используется технологический прием наращивания на подложку буферного слоя [1,2]. В то же время для изучения остаточных напряжений и их численной оценки требуется знание упругих свойств нитрида галлия, которые до сих пор изучены недостаточно. Задача осложняется тем, что в настоящий момент не существует настолько больших кристаллов, чтобы из них можно было бы вырезать образцы, пригодные для классических акустических или механических измерений. Однако попытки оценить и измерить упругие модули неоднократно предпринимались [6–11]. Так, следует отметить исследования упругих постоянных методом бриллюэновского рассеяния [7,9], выполненные на тонких эпитаксиальных слоях и небольших объемных кристаллах нитрида галлия, а также недавнее изучение методом резонансной ультразвуковой спектроскопии [8] толстых пленок, отделенных от подложки.

В настоящей работе для определения модуля упругости E эпитаксиальных слоев GaN использована методика, предложенная в [12] для определения E в зернах (микрообъемах) абразивных материалов. Суть метода заключается в определении модуля E по упругому отпечатку на поверхности кристалла при вдавливании сферического индентора. Процесс деформирования кристалла рассматривается в изотропном приближении на основе решения задачи Герца для случая упругого микровдавливании сферического индентора в плоскую поверхность.

Конечно, применение изотропного приближения требует дополнительного обоснования. До некоторой степени оно возможно, поскольку эпитаксиальные слои заметно уступают в степени монокристалличности объемным кристаллам GaN. Так, полуширина рентгеновской кривой качания и интенсивность дифракционных линий для слоя и объемного монокристалла обычно отличается на порядок [13], что говорит о том, что в случае слоя мы имеем дело с блочным кристаллом. Кроме того, как показали наши вычисления модуля Юнга по упругим константам, измеренным в предшествующих работах [6–11], в нитриде галлия он скорее всего не обладает ярко выраженной анизотропией (табл. 1). На рис. 1 представлены центральные сечения характеристических поверхностей модуля Юнга, которые демонстрируют изменение этой величины с направлением. Сечения построены по данным экспериментальных работ [7–9]. Вычисления делались на основании того, что модуль Юнга в направлении деформирования определяется как отношение продольного напряжения к продольной деформации, т.е. равен обратной величине податливости вдоль этого направления $1/s'_{11}$, которая зависит в гексагональной решетке от угла (θ) между произвольным направлением x'_1 и кристаллографической осью z , согласно [14],

$$s'_{11} = s_{11} \sin^4 \theta + s_{33} \cos^4 \theta + (s_{44} + 2s_{13}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta. \quad (1)$$

Видно, что в случае монокристаллов и высококачественных монокристаллических слоев характеристические поверхности практически совпадают и их сечения не слишком сильно отличаются от круга (линии 1, 2 на

Таблица 1. Значения компонент тензоров модулей упругости c в GPa и податливости s в GPa⁻¹, а также усредненные модули K_v , G_v , K_R , G_R , K^* , E в GPa и коэффициент Пуассона ν для кристаллов нитрида галлия

Образцы	c_{11}/s_{11}	c_{12}/s_{12}	c_{13}/s_{13}	c_{33}/s_{33}	c_{44}/s_{44}	K_v	G_v	K_R	G_R	ν	E	K^*
Порошок [6]	296/ $5.104 \cdot 10^{-3}$	130/ $-9.2 \cdot 10^{-4}$	158/ $-2.476 \cdot 10^{-3}$	267 $6.676 \cdot 10^{-3}$	24/ 0.042	194.6	53.7	194.6	39.8	0.39	129.8	194.6
Монокристалл [7]	390/ $3.086 \cdot 10^{-3}$	145/ $-9.96 \cdot 10^{-4}$	106/ $-5.566 \cdot 10^{-4}$	398/ $2.809 \cdot 10^{-3}$	105/ $9.524 \cdot 10^{-3}$	210.2	121.2	210	119.1	0.26	302.7	210.1
Высококачественный эпитаксиальный слой [9]	374/ $2.967 \cdot 10^{-3}$	106/ $-7.647 \cdot 10^{-4}$	70/ $-4.067 \cdot 10^{-4}$	379/ $2.789 \cdot 10^{-4}$	101/ $9.901 \cdot 10^{-3}$	179.9	125.9	180	122	0.22	302.4	179.9
Расчет [10]	396/ $3.007 \cdot 10^{-3}$	144/ $-9.616 \cdot 10^{-4}$	100/ $-5.217 \cdot 10^{-4}$	392/ $2.817 \cdot 10^{-3}$	91/ 0.011	208	117.6	207.4	112.7	0.27	291.6	207.7
Расчет [11]	367/ $3.267 \cdot 10^{-3}$	135/ $-1.043 \cdot 10^{-3}$	103/ $-5.656 \cdot 10^{-4}$	405/ $2.757 \cdot 10^{-3}$	95/ 0.011	202.3	114.4	202.3	111.2	0.26	288.8	202.3
Толстый эпитаксиальный слой [8]	377/ $3.516 \cdot 10^{-3}$	160/ $-1.092 \cdot 10^{-3}$	114/ $-1.322 \cdot 10^{-3}$	209/ $6.227 \cdot 10^{-3}$	81.4/ 0.012	193.2	92.6	172.8	88.6	0.29	233.3	183

Примечание. Выражение компонент тензора упругой податливости через упругие константы в гексагональной решетке: $s_{11} = \frac{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}{S(c_{11} - c_{12})}$, $s_{12} = \frac{c_{13}^2 - c_{12}c_{33}}{S(c_{11} - c_{12})}$, $s_{13} = \frac{-c_{13}}{S}$, $s_{33} = \frac{c_{11} + c_{12}}{S}$, $s_{44} = \frac{1}{c_{44}}$, где $S = (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2$; модуль объемного сжатия в изотропном приближении, выраженный через усредненные E и ν : $K^* = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$.

рис. 1), в то же время поверхность, построенная для толстых слоев (линия 3 на рис. 1), близка к эллипсу.

В табл. 1 приведены также значения усредненных упругих модулей, рассчитанных нами по данным [6–11] с помощью хорошо известных методов усреднения, часто используемых для однофазных поликристаллов [15]. Согласно усреднению по Фойгту, модуль всестороннего сжатия и модуль сдвига для гексагональных кристаллов равны соответственно

$$\langle K \rangle = [2c_{11} + c_{33} + 2(c_{12} + 2c_{13})]/9,$$

$$\langle G \rangle = (7c_{11} + 2c_{33} - 5c_{12} - 4c_{13} + 12c_{44})/30. \quad (2)$$

При подходе, предложенном Ройсом, производится усреднение тензора податливости, в результате которого для гексагональной решетки получаем

$$\langle 1/K \rangle = 2s_{11} + s_{33} + 2(2s_{13} + s_{12}),$$

$$\langle 1/G \rangle = 2(7s_{11} + 2s_{33} + 3s_{44} - 5s_{12} - 4s_{13})/15. \quad (3)$$

Обозначая модули упругости, полученные усреднением тензора упругости, через K_v и G_v , а усреднением тензора податливости — через K_R и G_R , можно записать следующие неравенства [15]:

$$K_R \leq K' \leq K_v, \quad G_R \leq G' \leq G_v, \quad (4)$$

где через K' и G' обозначены эффективные модули упругости, связывающие усредненные напряжения и деформации. Именно эти модули измеряются экспериментально на поликристаллических образцах, где размер

зерна много меньше размера образца. Во многих случаях хорошее согласие с экспериментальными данными дает предложенное Хиллом [16] среднее арифметическое значение, найденное усреднением по Фойгту и Ройсу, а именно ($K_H = 1/2[K_v + K_R]$, $G_H = 1/2[G_v + G_R]$). Помня о том, что в изотропном приближении лишь два модуля независимы, можно записать выражения для E и ν как

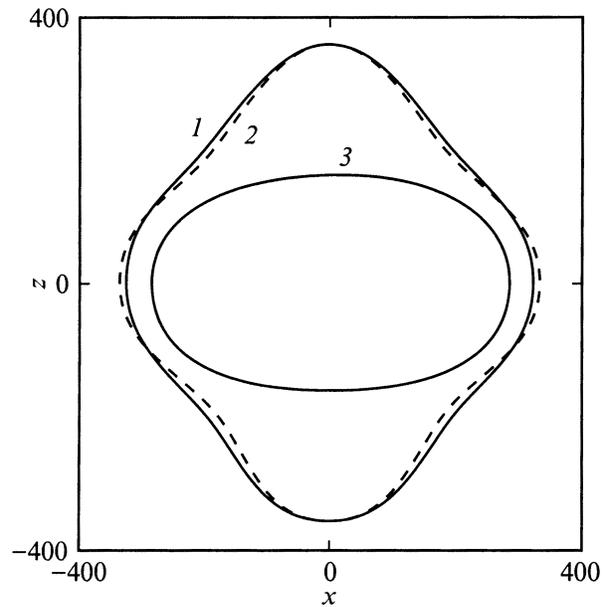


Рис. 1. Центральные сечения характеристических поверхностей Юнга E (GPa) в кристаллах GaN, рассчитанные из упругих постоянных (1 — по данным [7], 2 — [9], 3 — [8]).

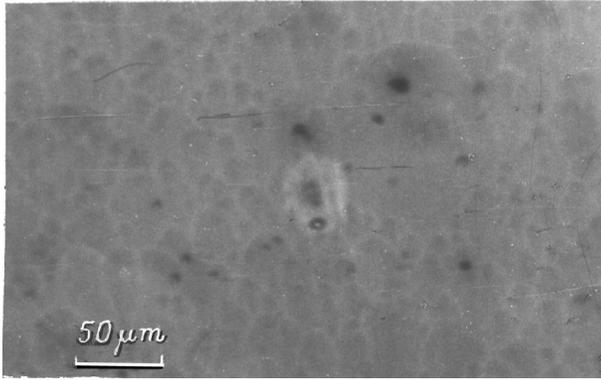


Рис. 2. Отпечаток стального шарика на поверхности эпитаксиального слоя GaN, покрытого тонким слоем олова.

функции K и G

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{9KG}{3K + G}, \\ \langle \nu \rangle &= \frac{3K - 2G}{6K + 2G}. \end{aligned} \quad (5)$$

Результаты такого усреднения приведены в табл. 1.

Как уже указывалось, в настоящей работе для определения модуля Юнга использовался метод упругого индентирования поверхности образца. Согласно решению Герца, диаметр площадки упругого силового контакта сферы с плоской поверхностью равен

$$d = \sqrt[3]{3PD \left(\frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{\text{sph}}^2}{E_{\text{sph}}} \right)}, \quad (6)$$

где P — нагрузка на сферу, D — диаметр сферы; E_{sph} , E , ν_{sph} , ν — модули Юнга и коэффициенты Пуассона контактируемых тел: шарика и образца, соответственно.

Для определения модуля E достаточно измерить диаметр контактной площадки, поскольку высокая точность в определении коэффициента Пуассона не требуется (для всех твердых тел $\nu \ll 1$, а в выражение (2) коэффициент ν входит в виде $1 - \nu^2$). В наших вычислениях коэффициент Пуассона полагали $\nu = 0.26$, что соответствует усредненному значению ν , полученному по данным [7].

Для измерений площадки упругого отпечатка использовался следующий простой способ измерения. Вакуумным напылением на поверхность исследуемого слоя наносили тонкий слой олова (менее $0.1 \mu\text{m}$), которое окислялось на воздухе с образованием оксида олова. При упругом нагружении образца через стальной шарик (диаметром 1.6 mm) этот слой под контактной площадкой повреждался, что позволяло наблюдать четкий, контрастный отпечаток после разгрузки образца (рис. 2). Диаметр отпечатка определяли с помощью оптической части твердомера ПМТ-3. В работе исследовался эпитаксиальный слой GaN толщиной $\sim 5 \mu\text{m}$, выращенный на Si грани поверхности (0001) подложки 6H-SiC, а также сама подложка толщиной $\sim 300 \mu\text{m}$. Влияние вспомогательного слоя олова на поверхности образца учитывалось путем введения эффективной величины диаметра индентора. Тарировка прибора осуществлялась путем измерения отпечатков, полученных при вдавливании стального шарика в стальной (эталонный) образец с таким же слоем олова, как и на рабочем образце. В этом случае из уравнения (6) следует

$$D_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{sph}}}{6P(1 - \nu_{\text{sph}}^2)} d^3, \quad (7)$$

где $E_{\text{sph}} = 206 \text{ GPa}$, $\nu_{\text{sph}} = 0.27$ — табличные значения модуля упругости и коэффициента Пуассона для стали [17], из которой изготовлены шарик и эталон.

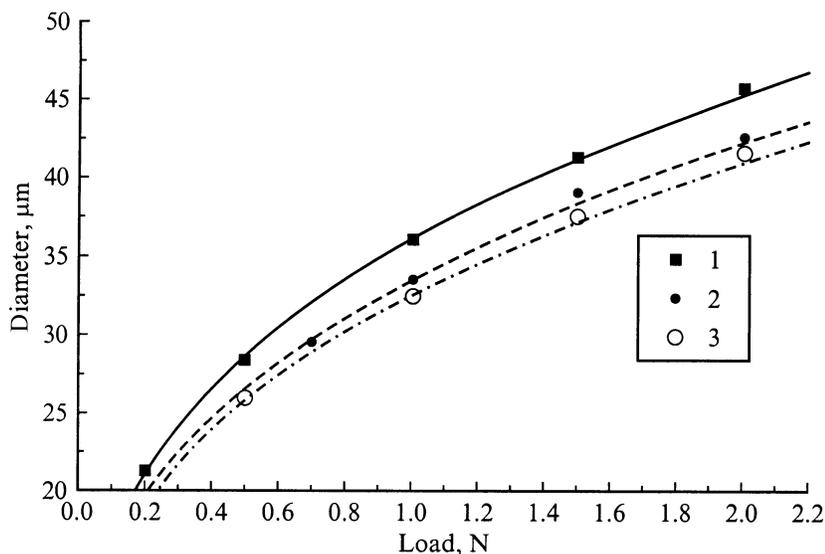


Рис. 3. Зависимость диаметра отпечатка стального шарика от нагрузки: 1 — в стальном эталонном образце, 2 — в слое GaN толщиной $4.8 \mu\text{m}$, 3 — в подложке 6H-SiC.

Представленные на рис. 3 экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что зависимость диаметра упругого отпечатка от величины нагрузки на шарик у слоя, подложки и эталона близка к степенной с показателем степени, равным 1/3. Эффективный размер шарика, вычисленный по кривой I на рис. 3, согласно (7), оказался приблизительно на 8% больше фактического, что далее и было учтено в определении модулей Юнга слоя GaN и SiC подложки (табл. 2).

Таблица 2. Величины модуля Юнга [GPa] в слое GaN и SiC подложке, определенные по отпечаткам, при различных нагрузках на индентор

Нагрузка, N	0.5	0.7	1	1.5	2
Слой GaN	–	360	336	295	318
SiC подложка	408	–	439	407	388

В качестве обоснования методики сделаем следующие замечания. Измеренные нами значения микротвердости, по Виккерсу, оказались равными у подложки 28 GPa, а у слоя — 14 GPa (рис. 4). Кроме того, более высокие значения модуля Юнга у карбида кремния (394 GPa), чем у GaN, указывают на то, что при индентировании деформируется преимущественно слой GaN. Вместе с тем надо учитывать и деформацию подложки, поскольку диаметр упругого отпечатка больше толщины слоя. Однако реально, как показано [18], в расчетах напряжений и перемещений в контактных задачах с многослойными телами, заметный эффект подложки наблюдается только в случае, когда упругие модули слоя и подложки отличаются в несколько раз.

Проведенные исследования показывают, что представленная простая методика определения модуля Юнга вполне применима к таким объектам, как эпитаксиальные слои на основе нитрида галлия, и позволяет определять модуль Юнга практически в любом их ми-

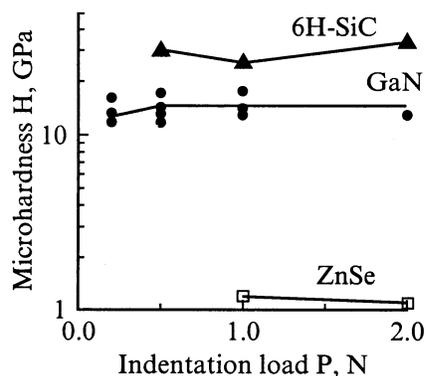


Рис. 4. Микротвердость по Виккерсу трех типов кристаллов широкозонных полупроводников $A^{IV}B^{IV}$ — α -SiC, $A^{III}B^{V}$ — GaN, $A^{II}B^{VI}$ — ZnSe. Значение микротвердости (H) вычислялось по формуле $H = 1.854 \cdot P/a^2$, где P — нагрузка, a — диагональ отпечатка алмазной пирамидки. (Значения микротвердости при нагрузках более 0.5 N были измерены на толстых слоях [19]).

крообъеме, не требуя специальных образцов. Другими достоинствами методики является независимость результатов измерения от наличия микротрещин в образце, которые, как отмечалось в [8], могут оказывать сильное влияние на акустические измерения, а также невысокие требования к оптической прозрачности слоя, которая необходима в экспериментах по бриллюеновскому рассеянию.

В работе, кроме того, установлено, что среди промышленно используемых широкозонных полупроводников слой GaN по величине микротвердости несколько уступает SiC, но значительно превосходит ZnSe.

Авторы признательны В.А. Дмитриеву за предоставленные образцы эпитаксиальных слоев GaN.

Список литературы

- [1] H.A. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 12, L2112 (1989).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, part 2, 1A/B, L8 (1993).
- [3] В.А. Иванцов, В.А. Суховеев, В.И. Николаев, И.П. Никитина, В.А. Дмитриев. ФТТ **39**, 5, 858 (1997).
- [4] E.S. Hellman, C.D. Brandle, L.F. Schneemeyer, D. Wiesmann, I. Broner, T. Siegrist, G.W. Berkstresser, D.N.E. Buchanan, E.H. Hartford. MRS Internet journal Nitride Semiconductor Research **1**, 1 (1996) (<http://nsr.mij.mrs.org/1/1>).
- [5] Yu. Melnik, A. Nikolaev, I. Nikitina, K. Vassilevski, V. Dmitriev. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **482**, 269 (1998).
- [6] V.A. Savastenko, A.U. Sheleg. Phys. Stat. Solid. **A48**, K135 (1978); А.У. Шелег, В.А. Савастенко. Изв. АН. Неорг. материалы **15**, 9, 1257 (1979).
- [7] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory. J. Appl. Phys. **79**, 6, 3343 (1996).
- [8] R.B. Schwarz, K. Khachatryan, E.R. Weber. Appl. Phys. Lett. **70**, 9, 1122 (1997).
- [9] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Nakamura. Physica **B219 & 220**, 547 (1996).
- [10] K. Kim, R.L. Lambrecht, B. Segall. Phys. Rev. **B50**, 1502 (1994); Phys. Rev. **B53**, 16 310 (1996).
- [11] A.F. Wright. J. Appl. Phys. **82**, 6, 2833 (1997).
- [12] В.Ф. Бердилов, А.В. Бабанин, Ю.А. Артемьева. Завод. лаб. **8**, 1014 (1975).
- [13] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, T.D. Moustakas. J. Appl. Phys. **76**, 8, 4909 (1994).
- [14] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. ИЛ, М. (1960). 385 с.
- [15] Т.Д. Шермергор. Теория упругости микронеоднородных сред. Наука, М. (1977). 400 с.
- [16] R. Hill. Proc. Phys. Soc. **A65**, 389, 349 (1952).
- [17] Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике / Под ред. Б.Е. Неймарка. Энергия, М.–Л. (1967). 240 с.
- [18] В.С. Никишин, Г.С. Шапиро. Задачи теории упругости для многослойных сред. Наука, М. (1973). 131 с.
- [19] В.И. Николаев, В.В. Шпейзман, Б.И. Смирнов. Материалы Второго Всероссийского Совещания "Нитрид галлия, алюминия и индия. Структуры и приборы". Изд-во СПбГТУ, СПб (1998). С. 32.