

高 Al 组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的弹性-塑性力学性质*

许福军¹ 沈波^{1,†} 王茂俊¹ 许谏¹ 苗振林¹ 杨志坚¹ 秦志新¹ 张国义¹ 蔺冰² 白树林²

(1 北京大学物理学院 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2 北京大学工学院 先进材料与纳米技术系, 北京 100871)

摘要: 采用纳米压痕方法,研究了 $\text{AlN}/\text{sapphire}$ 模板上的高 Al 组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的力学性质,特别是弹性-塑性转变行为.研究表明, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的杨氏模量 E 随着 Al 组分的增加而增大,薄膜中产生塑性形变所必要的剪切应力也随着 Al 组分的增加而增大.在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜纳米压痕实验中,观察到位移不连续的跳断(“pop-in”)行为,并且发现“pop-in”行为强烈依赖于 Al 组分,Al 组分的增加导致这种行为的减少.我们认为随着 Al 组分的增加, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中键能的增强和由于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与 $\text{AlN}/\text{sapphire}$ 模板之间晶格失配减少这两个因素增加了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中新位错形成的阻力,从而导致了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的“pop-in”行为随 Al 组分增加而减少.

关键词: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜; 杨氏模量; 力学性质; 塑性形变

PACC: 0630M

中图分类号: O472+.91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)10-1551-04

1 引言

近年来, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金以其在紫外和深紫外探测器和发光器件领域的巨大应用价值和实用前景已经成为 III 族氮化物半导体研究领域的新热点^[1~3].对基于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的器件应用而言,全面理解 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的基本物理性质非常重要,除了光学和电学性质,它的力学性质也非常值得关注.事实上,对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金力学性质的准确评估和了解对于器件的加工处理非常有益,因为采用异质外延的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料通常有很大的剩余内应力.同时, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的一些力学参量,如弹性常数,对于评估 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 基量子结构和器件中的压电效应非常重要.

作为一种测量半导体力学性质的工具,纳米压痕能够提供许多力学信息,如弹性常数以及它们随探头刺入深度的连续变化情况^[4~7].除此以外,纳米压痕方法也是测量固体薄膜材料的理想工具^[6,7].Ca'ceres 等人^[8]采用这种方法,研究了生长在 c 面蓝宝石上的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.27$) 薄膜的力学性质.然而,对于更高 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的力学性质,相关的研究仍然很少.考虑到直接在蓝宝石衬底上生长较高质量高 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的困难,在 $\text{AlN}/\text{sapphire}$ 模板上生长高 Al 组分

的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜是一种较好的选择^[2,9].

本文采用纳米压痕方法对生长在 $\text{AlN}/\text{sapphire}$ 模板上的高 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜弹性-塑性力学性质以及其对 Al 组分的依赖关系进行了研究.

2 实验

采用低压金属有机物气相沉积(LP-MOCVD)技术生长非故意掺杂 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜过程如下:首先在 c 面蓝宝石上 1100°C 高温沉积 500nm 厚的 AlN 作为模板,然后在 AlN 模板上生长不同 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜.我们制备了三个 Al 组分 x 分别为 0.33, 0.45 和 0.65 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品 S1, S2 和 S3. 相关的表征参数,包括 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜厚度, Al 组分等总结在表 1 中. 我们采用

表 1 $\text{AlN}/\text{sapphire}$ 模板上 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品 S1, S2, S3 表征参数和与弹性-塑性转变相关的临界参数

Table 1 Characterized results of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown on $\text{AlN}/\text{sapphire}$ templates and the critical parameters associated with elastic-plastic transition in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films

Samples	x (Al)	t /nm	E /GPa	P_{crit} /mN	σ_{max} /GPa	τ_{crit} /GPa
S1	0.33	700	320.3	0.223	32.04	9.91
S2	0.45	750	330.7	0.336	37.71	11.66
S3	0.65	790	344.6	0.501	44.28	13.70

* 国家自然科学基金(批准号:60325413,60628402),国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB604908,2006CB921607),教育部科技创新工程重大项目培育基金(批准号:705002)和北京市自然科学基金(批准号:4062017)资助项目

† 通信作者. Email: bshen@pku.edu.cn

2007-04-17 收到,2007-05-23 定稿

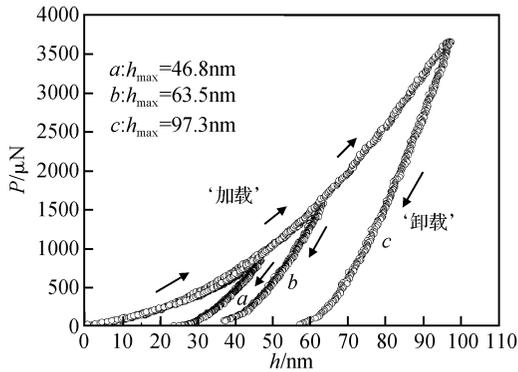


图 1 典型的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品的负载-位移 ($P-h$) 曲线图中显示了不同的最大压入深度 h_{\max} 的 $P-h$ 曲线, 分别标记为 a, b, c .

Fig. 1 Typical load-displacement ($P-h$) curves for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films with different maximum indentation depths h_{\max} , labeled with a, b, c , respectively

TriboIndenter 纳米力学测量仪来测量 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的力学性质, 所使用的探头为三棱锥金刚石探头 (Berkovich 类型), 在实验过程中, 室内温度和湿度保持恒定.

3 结果与讨论

图 1 显示了典型的探头在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品表面负载-位移 ($P-h$) 曲线. 在实验的过程中, 通过采用不同的最大压入深度的对比, 我们采用合适的最大压入深度 h_{\max} 为 50~65 nm 的 $P-h$ 曲线来计算薄膜的力学参量, 这个深度小于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜厚度的 10%, 以保证 AlN/sapphire 模板对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 测量结果的影响能够被忽略^[10].

如图 1 所示, 标识为‘加载’部分曲线为探头在薄膜上的加载过程: 随着加载在探头上的载荷的增加, 探头刺入样品表面的深度也相应的增加. 标识为‘卸载’部分的曲线为探头在薄膜上的去载过程: 随着探头上载荷的减少, 探头刺入深度相应的减小. 从图 1 可以看出, 当探头上载荷减少至零时, 探头并没有回复至样品表面, 表明 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中发生了塑性形变. 通过对 $P-h$ ‘卸载’部分曲线的拟合, 得到该部分曲线斜率 $S = dP/dh$ 以及结合探头几何配置得到探头和薄膜表面的接触面积 A , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的杨氏模量 E 能够由如下的公式得到^[11]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{2}{S\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (2)$$

其中 E_r 为约化的杨氏模量, 它包含了在形变过程

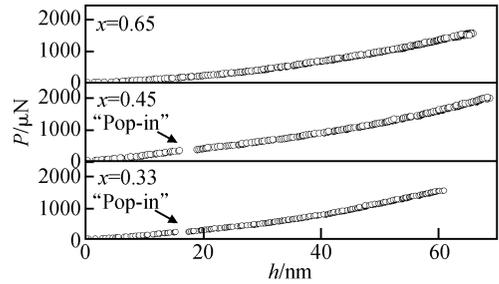


图 2 S1, S2, S3 样品中典型的弹性-塑性形变行为 标记为“pop-in”处表明 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中产生了纯塑性形变.

Fig. 2 Typical elastic-plastic deformation behaviors for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ samples S1, S2, S3 Labeled “pop-in” indicates that the pure plastic deformation occurs in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films.

中金刚石探头的弹性贡献; 下标 i 和 s 分别指探头和薄膜; ν 为泊松比. 对于金刚石, 从仪器手册中可知其 E_i 为 1141 GPa, ν 为 0.07. 对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 由于缺乏泊松比数据, 其 ν 取为 0.25^[8]. 样品 S1, S2, S3 的杨氏模量 E 总结在表 1 中.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 $P-h$ 曲线反映了金刚石探头下的薄膜中的形变过程, 如图 2 所示, 我们在 S1 和 S2 的 $P-h$ 曲线‘加载’过程中, 观察到了清晰和突然的位移不连续的跳断 (“pop-in”) 行为, 即在探头载荷不发生变化的情况下, 探头位移有突然的增大行为. “pop-in”在 S1 中发生在深度 h 为 15.27 nm 处, 在 S2 中发生在 15.92 nm 处. 这些 “pop-in” 现象表明 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中产生了纯塑性变形行为. 然而, 在 S3 的 20 次独立的加载卸载实验中我们没有发现 “pop-in” 现象. 除此以外, 我们发现 “pop-in” 在 S1 中出现的次数 (12 次) 要多于 S2 中的次数 (5 次). 这些结果表明: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的塑性形变行为与 Al 组分有很大的关联.

为了进一步了解 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的弹性-塑性性质, 我们深入研究了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的弹性-塑性形变 (PD) 行为以及在 PD 临界点处的力学参数与 Al 组分的依赖关系. 考虑到所使用的三棱锥探头并不是绝对的尖锐, 特别是在探头压入深度比较浅的情况下, 我们采用了球形探头弹性分析方法来分析 $P-h$ 数据. 基于这种方法, 负载 P 和探头压痕深度 h 满足如下关系^[12,13]:

$$h = (9/16)^{1/3} P^{2/3} \left[\frac{1}{E_r^2 R} \right]^{1/3} \quad (3)$$

其中 R 为探头的曲率半径. 从 (3) 式可知, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜在探头作用下发生弹性形变时, h 与 $P^{2/3}$ 满足线性关系. 图 3 显示了样品 S3 的典型 $P^{2/3}-h$ 曲线, 可以看到实验曲线在 PD 处开始偏离满足弹性接触的线性关系. PD 点标记了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

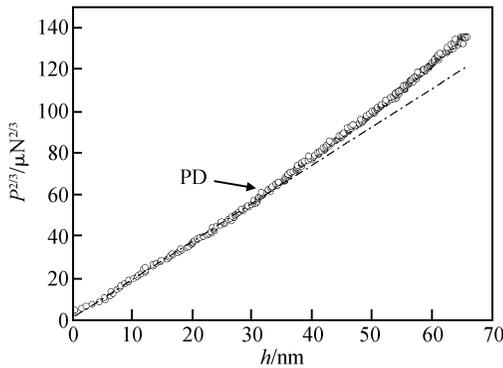


图 3 S3 的典型 $P^{2/3}-h$ 曲线 “PD” 标记了实验数据开始偏离满足弹性接触的线性关系。

Fig.3 Typical $P^{2/3}-h$ diagrams for sample S3 “PD” point illustrates the deviation of the experimental data from the linear relationship derived for perfectly elastic contact.

薄膜中塑性形变的开始,我们定义 PD 点处的负载 P 为临界负载 P_{crit} . 同时,在 PD 点处的薄膜表面的最大接触应力 σ_{max} 为^[8,14]:

$$\sigma_{\text{max}} = 0.388 \times \sqrt[3]{\frac{P_{\text{crit}} E_s^2}{R^2}} \quad (4)$$

相应地, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中 PD 处临界剪切应力 τ_{crit} 能够从如下关系中获得^[8,14]:

$$\tau_{\text{crit}} = 0.31\sigma_{\text{max}} \quad (5)$$

根据方程(3)~(5),我们计算了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中与弹性-塑性形变相关的临界参数,并且总结在表 1 中.

如表 1 所示, Al 组分对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的力学性质有重要的影响. 随着 Al 组分的增加, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的杨氏模量 E 也随着增加. 除此以外,我们发现 S1, S2, S3 样品的临界负载 P_{crit} 随着 Al 组分的增加而增大, 更高的 Al 组分导致更大的最大接触应力 σ_{max} , 相应的导致更大的临界剪切应力 τ_{crit} . 这些结果与文献[8]中报道的低 Al 组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x < 0.3$) 薄膜中的 τ_{crit} 与 Al 组分无关的结论不同. 另外, 如表 1 中所示, S1, S2, S3 的 τ_{crit} 的显著变化表明: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中产生塑性形变所必要的剪切应力也随着 Al 组分的增加而增大.

对于 S1, S2, S3 中的 PD 处出现的不同, 我们也做了相应的分析. 相对于 S3, S1 和 S2 的 PD 处出现了“pop-in”现象, 对应着 S1 和 S2 样品中出现了纯塑性形变, 而 S3 中没有这种现象出现. 相关研究证明“pop-in”行为对应着 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜在外力的作用下有新的位错形成^[5,13,15,16], 这表明: Al 组分显著地影响了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的塑性形变行为. 除此以外, 我们注意到 S1 中“pop-in”产生所对应的探头位移和相应的 P_{crit} 要小于 S2, 并且 S1 出现“pop-in”

的次数要远大于 S2, 这些结果表明: 探头下 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中新位错的形成也显著地依赖于 Al 组分. 随着 Al 组分的增加, 位错形成的阻力在增加. 基于以上的实验结果和分析, 我们认为有两个因素影响 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中新位错的形成. 一个因素是: Al 组分的提高增加了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的键能, 因而增加了外力破键形成位错的势垒高度. 另一个因素是: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 Al 组分的增加降低了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 和 AlN/sapphire 模板之间的晶格失配, 进而减少了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的剩余压应力, 使得 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜处于较稳定的状态.

4 总结

本文采用纳米压痕方法研究了 AlN/sapphire 模板上的高 Al 组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的弹性-塑性力学性质. 研究表明: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的杨氏模量 E 随着 Al 组分的增加而增大, 薄膜中产生塑性形变所必要的剪切应力也随着 Al 组分的增加而增大. 同时观察到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 塑性转变过程中 Al 组分增加导致“pop-in”行为出现减少的现象, 并对这种现象进行了分析. 我们认为随着 Al 组分的增加, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中键能的增强和由于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 与 AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 模板之间晶格失配减小这两个因素增加了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中位错形成的阻力, 从而导致了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜中的“pop-in”随 Al 组分增加而减少.

参考文献

- [1] Sheu J K, Lee M L, Lai W C. Aluminum gallium nitride ultraviolet photodiodes with buried p-layer structure. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 043501
- [2] McClintock R, Yasan A, Mayes K, et al. High quantum efficiency AlGaIn solar-blind p-i-n photodiodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1248
- [3] Adivarahan V, Sun W H, Chitins A, et al. 250nm AlGaIn light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2175
- [4] Bradby J E, Williams J S, Swain M V. Pop-in events induced by spherical indentation in compound semiconductors. *J Mater Res*, 2004, 19: 380
- [5] Kucheyev S O, Bradby J E, Williams J S, et al. Nanoindentation of epitaxial GaN films. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3373
- [6] Nowak R, Pessa M, Sukanuma M, et al. Elastic and plastic properties of GaN determined by nano-indentation of bulk crystal. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2070
- [7] Bradby J E, Kucheyev S O, Williams J S, et al. Indentation-induced damage in GaN epilayers. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 383
- [8] Cáceres D, Verger I, González R, et al. Nanoindentation on AlGaIn thin films. *J Appl Phys*, 1999, 86: 6773
- [9] Miyake H, Yasukawa H, Kida Y, et al. High performance Schottky UV detectors (265-100nm) using n- $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ on

- AlN epitaxial layerphys. Phys Status Solidi A, 2003, 200; 151
- [10] Tsui T Y, Pharr G M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. J Mater Res, 1999, 14; 292
- [11] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment. J Mater Res, 1992, 7; 1564
- [12] Johnson K L. Contact mechanics. Cambridge; Cambridge University Press, 1985
- [13] Yu G, Ishikawa H, Egawa T, et al. Mechanical properties of the GaN thin films deposited on sapphire substrate. J Cryst Growth, 1998, 189; 701
- [14] Thokala R, Chaudhuri J. Calculated elastic constants of wide-band gap semiconductor thin-films with a hexagonal crystal-structure for stress problems. Thin Solid Films, 1995, 266; 189
- [15] Page T F, Olive W C, McHargue C J. The deformation behaviour of ceramic crystals subjected to very low load(nano) indentations. J Mater Res, 1992, 7; 450
- [16] Lorenze D, Zeckzer A, Hilpert U, et al. Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation. Phys Rev B, 2003, 67; 172101

Elastic-Plastic Mechanical Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Thin Films with High Al Composition *

Xu Fujun¹, Shen Bo^{1,†}, Wang Maojun¹, Xu Jian¹, Miao Zhenlin¹, Yang Zhijian¹, Qin Zhixin¹, Zhang Guoyi¹, Lin Bing², and Bai Shulin²

(1 State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Department of Mechanics and Engineering Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The elastic-plastic mechanical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films with high Al composition are investigated by the nano-indentation technique. It is found that the Young's modulus E of the films and the shear stress to produce the plastic deformation in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films increase with increasing Al composition, while the occurrence of the clear and sudden displacement discontinuity ("pop-in") in the plastic deformation (PD) process decreases. With increasing Al composition, it is believed that the increase of the bond strength and the decrease of the stress due to the lesser lattice mismatch between $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films and AlN/sapphire templates result in more resistance to the formation of dislocations, which is responsible for the "pop-in" behavior in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films.

Key words: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; Young's modulus; mechanical properties; plastic deformation

PACC: 0630M

Article ID: 0253-4177(2007)10-1551-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60325413, 60628402), the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. 2006CB604908, 2006CB921607), the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project of the Ministry of Education of China (No. 705002), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education in China (No. 20060001018), and the Beijing Natural Science Foundation (No. 4062017)

† Corresponding author. Email: bshen@pku.edu.cn

Received 17 April 2007, revised manuscript received 23 May 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics