

掺杂对 GaN 晶体力学性能影响的研究

王海笑^{1,2}, 李腾坤¹, 夏政辉^{1,2}, 陈科蓓¹, 张育民^{1,3}, 王鲁华¹,
高晓东¹, 任国强¹, 徐科^{1,3,4}

(1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123; 2. 中国科学技术大学纳米科学与技术学院, 合肥 230026;
3. 苏州纳维科技有限公司, 苏州 215123; 4. 江苏第三代半导体研究院, 苏州 215000)

摘要:对 GaN 单晶力学性能的研究有助于解决其在生长、加工和器件应用中的开裂问题。本文围绕掺杂对 GaN 单晶力学性能的影响,通过纳米压痕法测试了不同掺杂类型(非掺、Si 掺和 Fe 掺)GaN 单晶的弹性模量和硬度,测试结果表明掺杂对 GaN 单晶的硬度有重要影响。Si 掺、Fe 掺 GaN 较非掺样品硬度有所提升,用重掺杂的氨热 GaN 单晶作为对照,也证明了这一结论。通过高分辨 X 射线衍射分析和原子力显微镜表征实验发现,晶体结晶质量、接触面积等因素对 GaN 单晶硬度的影响较小。对 GaN 表面纳米压痕滑移带长度和晶体晶格常数进行测试,结果表明,掺杂影响 GaN 单晶硬度的主要原因是缺陷对 GaN 位错增殖、滑移的阻碍作用和掺杂引起的 GaN 晶格常数的变化。

关键词: GaN 单晶; 弹性模量; 硬度; 纳米压痕; 氨热法; 掺杂

中图分类号: O77

文献标志码: A

文章编号: 1000-985X(2023)02-0229-06

Effect of Doping on the Mechanical Properties of GaN Crystals

WANG Haixiao^{1,2}, LI Tengkun¹, XIA Zhenghui^{1,2}, CHEN Kebei¹, ZHANG Yumin^{1,3}, WANG Luhua¹,
GAO Xiaodong¹, REN Guoqiang¹, XU Ke^{1,3,4}

(1. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;

2. School of Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. Suzhou Nanowin Science and Technology Co., Ltd., Suzhou 215123, China;

4. Jiangsu Institute of Advanced Semiconductors, Ltd., Suzhou 215000, China)

Abstract: The study of the mechanical properties of GaN single crystals can help to solve the problem of cracking in the growth, processing and device applications. In this paper, the elastic modulus and hardness of GaN single crystals with different doping types (undoped, Si-doped and Fe-doped) were tested by nanoindentation method to explore the effect of doping on the mechanical properties of GaN single crystals. The test results show that doping has an important effect on the hardness of GaN single crystals. The hardness of Si-doped and Fe-doped GaN samples are higher than that of undoped sample, this conclusion was also proved by the comparison of heavily doped ammonothermal GaN single crystals. Through high-resolution X-ray diffraction analysis and atomic force microscopy characterization, it is found that factors such as crystal crystalline quality and contact area have less influence on the hardness of GaN single crystals. The nanoindentation slip band length and crystal lattice constant of GaN surface were measured. The results show that, the main reasons for doping affecting the hardness of GaN single crystals are the hindering effect of defects on GaN dislocation multiplication and slip, and the change of GaN lattice constant caused by doping.

Key words: GaN single crystal; elastic modulus; hardness; nanoindentation; ammonothermal method; doping

收稿日期: 2022-10-31

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3605202, 2021YFB3602000); 江苏省重点研发计划(BE2021008); 国家自然科学基金(62074157, 62104246); 中科院关键技术人才计划(2021000052)

作者简介: 王海笑(1996—), 男, 安徽省人, 硕士研究生。E-mail: hxwang2020@sinano.ac.cn

通信作者: 任国强, 博士, 研究员。E-mail: gqren2008@sinano.ac.cn

徐科, 博士, 研究员。E-mail: kxu2006@sinano.ac.cn

0 引 言

氮化镓(GaN)具有高击穿电压、高饱和电子漂移速度、高热导率等优异性能,能够应用于多种类型的半导体器件中^[1-3]。目前,对于 GaN 的研究都集中在其生长条件、光电性能等方面,而有关掺杂对 GaN 晶体力学性能影响的报道较少^[4-7]。GaN 晶体在应用过程中容易产生裂纹,例如,受热应变影响,GaN 衬底在各种大功率和高温环境中使用时可能容易开裂^[8];在氮化物激光器结构、高掺杂 Si 的 GaN 层和 GaN 基谐振器等应用场景下也可能会出现开裂问题^[9-10]。另一方面,作为一种硬脆材料,GaN 的加工表面容易发生损伤和裂纹扩展。了解和掌握 GaN 的力学性能有助于在其加工、器件应用和封装过程中避免许多问题。Cheng 等^[8]研究了块状 GaN 的各向异性断裂韧性;Fujikane 等^[11]利用纳米压痕法表征了 *c* 面(0001)和 *m* 面(10 $\bar{1}0$) GaN 单晶的力学性能;Kavouras 等^[12]研究了 GaN 单晶 *c* 面和 *m* 面变形和断裂,并对其进行了对比分析;Huang 等^[13]采用不同类型的压头测试了 GaN 单晶的力学性能,并揭示了 GaN 中的位错滑移特性。表 1 总结了几位研究人员使用玻氏压头的测试结果,因测试条件的不同,测试数据有所差异。GaN 的力学性能测试与测试方法、压头选择、校准等因素密切相关,因此在实验中采用相同的测试方法和测试条件获得数据是非常有必要的。

表 1 研究人员测试的 GaN 单晶的弹性模量(*E*)和硬度(*H*)

Table 1 Elastic modulus (*E*) and hardness (*H*) of GaN single crystals tested by other researchers

<i>E</i> /GPa	<i>H</i> /GPa	Publication
328.50 ± 5.17	20.11 ± 1.68	Cheng, et al ^[8]
323.8	20.0	Fujikura, et al ^[11]
274 ± 9	16.0 ± 0.6	Kavouras, et al ^[12]
333.61 ± 2.70	19.04 ± 0.23	Huang, et al ^[13]

影响 GaN 力学性能的主要因素有位错密度、残余应力、掺杂等。研究掺杂对 GaN 晶体力学性能的影响有助于解决其在工艺加工、器件制作及应用等过程中出现的裂纹等问题。本文利用纳米压痕技术实验方法,通过测试掺杂不同类型元素及重掺杂的 GaN 单晶的力学性能,研究了掺杂对 GaN 单晶力学性能特别是硬度的影响。

1 实 验

使用氢化物气相外延(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)法制备了不同掺杂类型(非掺、Si 掺、Fe 掺)的 GaN 单晶,其中 Si 掺 GaN 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (原子数分数,下同),Fe 掺 GaN 掺杂浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。实验中采用的自支撑 HVPE GaN 样品厚度约为 350 μm 。HVPE GaN 样品中 O 元素含量约为 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$;非掺和 Fe 掺的 HVPE GaN 中 Si 元素的含量约为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。氨热法的基本原理是:在准热力学平衡状态下,利用 GaN 多晶在氨中的溶解度随温度变化的原理,在温度梯度作用下,GaN 从过饱和溶液中析出,最终在 GaN 籽晶上形核生长。设置生长温度为 400 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$,使生长压力达到 200 ~ 300 MPa,生长时间为 30 d 以上,以 HVPE GaN 为籽晶,获得掺杂多种元素的氨热 GaN 单晶(ammonothermal GaN, Am-GaN)。

本文中纳米压痕测试的力学分析方法完全基于 Oliver-Pharr 法^[14-15]。在纳米压痕实验中,选用 Berkovich 金刚石压头(曲率半径 $R = 50 \text{ nm}$)测试样品的弹性模量和硬度,将压痕深度设置为 500 nm,使用 Keysight G200 纳米压痕仪在每个样品上测试至少 20 个有效点,以减少数据误差。采用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和阴极荧光光谱(cathodoluminescence, CL)对样品的压痕形貌和位错滑移特性进行表征。在研究 Am-GaN 的位错滑移特点时,为了保证滑移带的对称性,采用尖端直径为 5 μm 的圆锥压头进行纳米压痕实验。在制备 TEM 样品时,用聚焦离子束(focused ion beam, FIB)在距离样品表面约 150 nm 处切下一个切片层,并且从样品表面的压痕中心处切下一个截面层。

采用二次离子质谱法(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)测定了样品中掺杂元素的含量。利用高分辨率 X 射线衍射(high resolution X-ray diffraction, HR-XRD)仪(Bruker D8 Discover,狭缝的选择为 $1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)

测定样品的摇摆曲线半峰全宽(full width at half maximum, FWHM),以表征 GaN 的晶体质量。文献[16]详细描述了 HR-XRD 测定晶体晶格常数的方法。

2 结果与讨论

采用 HVPE 法生长得到非掺 GaN、Si 掺 GaN 和 Fe 掺 GaN。采用氨热法获得了重掺杂的氨热 GaN 单晶, H 和 O 的浓度为 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; Si、Fe、Mg 的浓度为 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。表 2 给出了实验中 GaN 样品的 FWHM 和弹性模量(E)、硬度(H)及其均方误差的值。HVPE GaN 的(002)FWHM 非常接近,说明三种 GaN 的结晶质量基本一致。Am-GaN 的(002)FWHM 约为 94° ,略大于本文使用的 HVPE GaN 样品的。四种试样的弹性模量平均值分别为 309.9、307.6、313.1 和 312.1 GPa,硬度平均值分别为 17.40、17.61、17.53 和 18.42 GPa。可以发现,Si 掺、Fe 掺的硬度都比非掺 GaN 更大,特别是重掺杂的氨热 GaN 相对非掺 GaN 硬度增大大约 1 GPa。

表 2 样品的弹性模量(E)和硬度(H)及其均方误差

Table 2 Elastic modulus (E) and hardness (H) with the mean square error of samples

GaN sample	E/GPa	H/GPa	FWHM/ $^\circ$
Undoped GaN	309.9 ± 3.1	17.40 ± 0.20	53
Si-doped GaN	307.6 ± 2.4	17.61 ± 0.20	40
Fe-doped GaN	313.1 ± 3.2	17.53 ± 0.11	67
Am-GaN	312.1 ± 4.4	18.42 ± 0.27	94

本文尝试从 Oliver-Pharr 的力学分析方法中研究造成这种现象的原因。事实上,纳米压痕实验中硬度的测试是基于公式(1):

$$H = P_{\max} / A \tag{1}$$

式中: P_{\max} 为压痕载荷; A 为接触面积(不是压痕本身的面积)。金属、石英等材料的力学性能测试中也会出现硬度数据不准确的情况,在残余应力的影响下,压痕周围可能会出现材料的堆积或下沉行为,从而导致接触面积的变化^[17-20]。然而 Per-Lennart 的研究也表明,在纳米压痕试验中,残余应力与硬度之间没有关系^[21]。为了排除这一因素的影响,如图 1 所示,用 AFM 表征了四类样品的压痕形貌。显然,对于非掺和掺杂 GaN 样品,其表面的压痕周围都没有堆积或下沉行为,说明接触面积变化引起的数据误差很小。同时,在压痕尖端没有裂纹产生,能够说明实验数据的准确性。

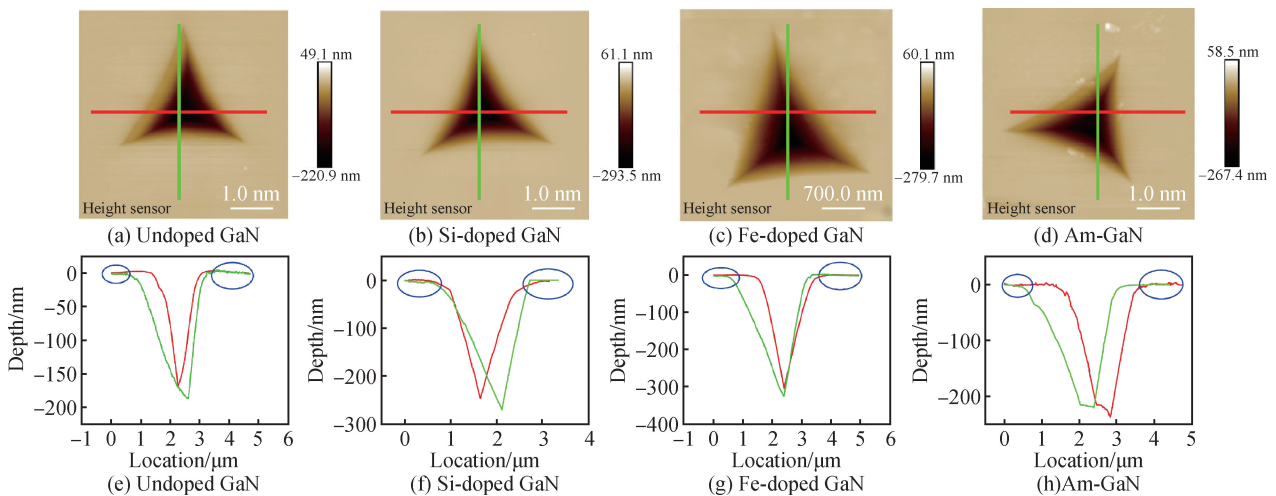


图 1 非掺、Si 掺、Fe 掺和氨热 GaN 压痕的 AFM 照片(a)~(d)及其各自的压痕表面轮廓(e)~(h)

Fig. 1 AFM images (a)~(d) and surface profiles (e)~(h) for indentations of undoped GaN, Si-doped GaN, Fe-doped GaN and Am-GaN

为了排除 Am-GaN 与 HVPE GaN 位错滑移方式差异对其力学性能的影响,本文利用 TEM 对 Am-GaN 单晶的位错滑移特点进行了深入研究。图 2 为 Am-GaN 纳米压痕的切片层和截面层示意图,以及各自对应的 TEM 明场图像。图 2(b)中一些由圆圈标记的间歇曲线可能是环形位错。值得一提的是,压痕周围的环形位错只出现在位错密度较低(通常 $<10^7 \text{ cm}^{-2}$)的样品上。推测原因可能是在位错密度较低的样品上,晶体需要产生更多的位错来释放能量。图 2(d)较好地反映了 Am-GaN 的位错滑移特征。从 GaN 滑移体系的理论研究出发,进一步分析了这些与(0001)面夹角为 58° 的位错。在(0001)面上这些倾斜滑移带观察到的取向是 $\{11\bar{2}0\}$,所以其所在的晶面一定包含 $\{11\bar{2}0\}$ 作为晶体取向,本文最终选定(10 $\bar{1}1$)面,该晶面与 c 面夹角为 62° 。用 FIB 切割样品时,由于定向的不准确会造成实际测试的晶面夹角与理论值有较小差异。这些结果与之前对 HVPE GaN 的研究非常相似^[22-23]。可以表明,不同生长方法获得的 GaN,其位错滑移模式是固定的。

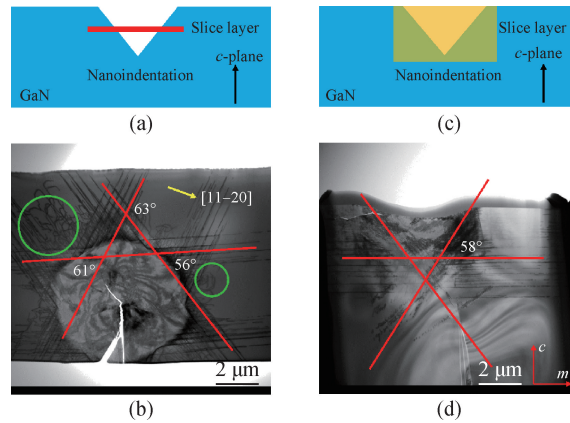


图 2 Am-GaN 纳米压痕结构的切片层示意图(a)及其 TEM 明场图像(b),截面切片层示意图(c)及其 TEM 明场图像(d)

Fig. 2 Slice layer schematic diagram of Am-GaN nano indentation structure (a) and its TEM bright field image (b); schematic diagram of section slice layer (c) and its TEM bright field image (d)

虽然有研究者试图解释 GaN 在掺杂后硬度发生变化的原因,但在这个问题上并没有令人信服的结论。Fujikura 等^[24]推测 GaN 纳米压痕硬度变化的原因是生长条件引起的 GaN 晶体内氮空位浓度的变化。Evtimova 等^[25]对掺杂不同 Si 元素含量的 GaN 薄膜进行了显微硬度分析,认为硬度的变化可能与载流子浓度、迁移率以及一些受体缺陷和空位有关。

本文对 GaN 表面压痕产生的滑移带进行了表征。图 3 显示了非掺和 Si 掺 GaN 的残余压痕的 CL 照片,其中一个残余压痕的 SEM 照片被放置在图片右上角。结果表明,非掺 GaN 压痕的滑移带平均长度在 $95 \sim 100 \mu\text{m}$ 。而对于 Si 掺的 GaN,其滑移带平均长度仅为 $75 \sim 80 \mu\text{m}$ 。Si 掺 GaN 相对非掺样品滑移带长度缩短的原因可能是掺杂的杂质元素阻碍了晶体内的位错增殖和滑移。然而,对于 Fe 掺和氨热 GaN,由于其载流子浓度很低,无法用 CL 观察到完整的滑移带。

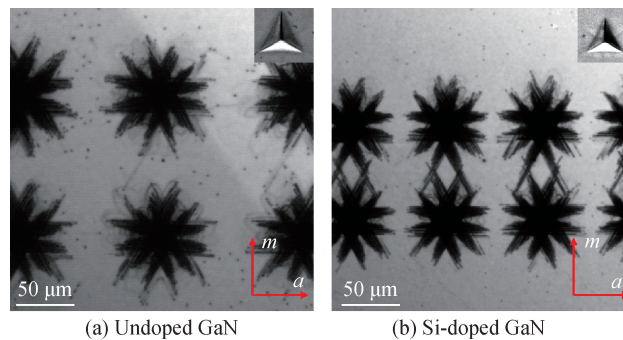


图 3 压痕室温全色 CL 照片

Fig. 3 Room temperature panchromatic CL images of indents

为了进一步揭示硬度变化的原因,通过 HR-XRD 测试了多个样品的晶格常数,如图 4 所示。在晶格常数的测试中, c 是直接测量的,但 a 需要根据晶面夹角计算,误差较大,本文只给出 c 的值。对 HVPE GaN 来说,晶格常数变化相对较小,掺杂 Si 和 Fe 的 GaN 晶体,其晶格常数都有一定程度的增加,氨热 GaN 的晶格常数增大非常明显,这在很大程度上是由于多种元素掺杂的影响。结合不同掺杂类型 GaN 单晶的晶格常数和硬度数据,推测晶格常数的变化可能是引起 GaN 硬度的变化的主要原因之一,但具体的影响机制还需要进一步研究。

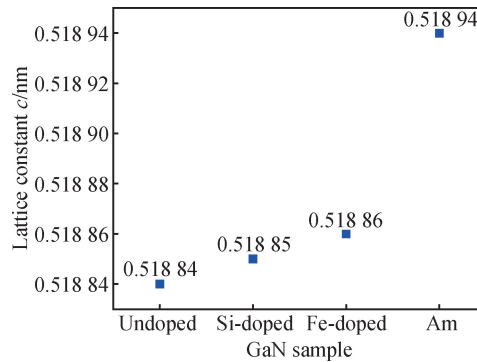


图4 HR-XRD 测定不同掺杂类型 GaN 样品的晶格常数 c

Fig. 4 Determination of lattice constants c of GaN samples with different doping types by HR-XRD

3 结 论

本文采用纳米压痕法测定了 HVPE 生长的不同掺杂类型(非掺、Si 掺杂、Fe 掺杂) GaN 单晶的弹性模量和硬度,发现元素的掺杂会对 GaN 的硬度产生重要影响。实验结果表明, Si 掺 GaN 和 Fe 掺 GaN 的硬度较非掺 GaN 有所提升。实验过程中,利用 HRXRD、AFM 和 TEM 表征排除了位错滑移、接触面积变化等因素对 GaN 硬度可能存在的影响。进一步研究了掺杂多种杂质元素的氨热 GaN 单晶的力学性能,氨热法生长的重掺杂 GaN 相对于非掺 GaN,硬度提升约 1 GPa。对 GaN 晶格常数和滑移带长度的测试结果表明, GaN 硬度增大的主要原因是掺杂元素形成的缺陷阻碍了位错的增殖、滑移,以及掺杂元素引起的 GaN 晶格常数的变化。本研究为解决 GaN 单晶生长和加工过程中的开裂问题提供了新的思路,也为 GaN 基器件的制备和封装提供了力学性能方面的理论支持。

参 考 文 献

- [1] PEARTON S J, REN F, ZHANG A P, et al. Fabrication and performance of GaN electronic devices[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000, 30(3/4/5/6): 55-212.
- [2] EFTHYMIU L, LONGOBARDI G, CAMUSO G, et al. On the physical operation and optimization of the p-GaN gate in normally-off GaN HEMT devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(12): 123502.
- [3] ANDERSON T J, CHOWDHURY S, AKTAS O, et al. GaN power devices-current status and future directions[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2018, 27(4): 43-47.
- [4] KRUSZEWSKI P, PRYSTAWKO P, KASALYNAS I, et al. AlGaIn/GaN HEMT structures on ammono bulk GaN substrate[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2014, 29(7): 075004.
- [5] WOJTASIAK W, GÓRALCZYK M, GRYGLEWSKI D, et al. AlGaIn/GaN high electron mobility transistors on semi-insulating ammono-GaN substrates with regrown ohmic contacts[J]. *Micromachines*, 2018, 9(11): 546.
- [6] LI T K, REN G Q, SU X J, et al. Growth behavior of ammonothermal GaN crystals grown on non-polar and semi-polar HVPE GaN seeds[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(33): 4874-4879.
- [7] LI T K, REN G Q, YAO J J, et al. Study of stress in ammonothermal non-polar and semi-polar GaN crystal grown on HVPE GaN seeds[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 532: 125423.
- [8] CHENG Y T, CAI D J, WANG H, et al. Anisotropic fracture toughness of bulk GaN[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2018, 255(5): 1700515.
- [9] DRORY M D, AGER J W, SUSKI T, et al. Hardness and fracture toughness of bulk single crystal gallium nitride[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(26): 4044-4046.

- [10] NAKAMURA S, SENOH M, NAGAHAMA S I, et al. InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with cleaved mirror cavity facets[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1996, 35(2B): L217.
- [11] FUJIKANE M, INOUE A, YOKOGAWA T, et al. Mechanical properties characterization of *c*-plane (0001) and *m*-plane (10-10) GaN by nanoindentation examination[J]. Physica Status Solidi C, 2010, 7(7/8): 1798-1800.
- [12] KAVOURAS P, RATSCHINSKI I, DIMITRAKOPULOS G P, et al. Deformation and fracture in (0001) and (10-10) GaN single crystals[J]. Materials Science and Technology, 2018, 34(13): 1531-1538.
- [13] HUANG J, XU K, FAN Y M, et al. Nanoscale anisotropic plastic deformation in single crystal GaN[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 150.
- [14] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [15] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(1): 3.
- [16] MORAM M A, VICKERS M E. X-ray diffraction of III-nitrides[J]. Reports on Progress in Physics, 2009, 72(3): 036502.
- [17] BAXEVANI E A, GIANNAKOPOULOS A E. The modified Rockwell test: a new probe for mechanical properties of metals[J]. Experimental Mechanics, 2009, 49(3): 371-382.
- [18] TSUI T Y, OLIVER W C, PHARR G M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: part I. Experimental studies in an aluminum alloy[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(3): 752-759.
- [19] BOLSHAKOV A, OLIVER W C, PHARR G M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: part II. Finite element simulations[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(3): 760-768.
- [20] CARLSSON S, LARSSON P L. On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing[J]. Acta Materialia, 2001, 49(12): 2193-2203.
- [21] LARSSON P L. On the invariance of hardness at vickers indentation of pre-stressed materials[J]. Metals, 2017, 7(7): 260.
- [22] HUANG J, XU K, GONG X J, et al. Dislocation cross-slip in GaN single crystals under nanoindentation[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(22): 221906.
- [23] JIAN S. Mechanical deformation induced in Si and GaN under berkovich nanoindentation[J]. Nanoscale Research Letters, 2007, 3(1): 6-13.
- [24] FUJIKURA H, OSHIMA Y, MEGRO T, et al. Hardness control for improvement of dislocation reduction in HVPE-grown freestanding GaN substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 350(1): 38-43.
- [25] EVTIMOVA S, ARNAUDOV B, PASKOVA T, et al. Effect of carrier concentration on the microhardness of GaN layers[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2003, 14(10): 771-772.