

Упругость и неупругость объемных кристаллов нитрида галлия

© Л.И. Гузилова, Б.К. Кардашев, А.И. Печников, В.И. Николаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: guzilova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2019 г.
В окончательной редакции 20 марта 2019 г.
Принято к публикации 11 июля 2019 г.

Приведены результаты акустического исследования упругих и микропластических свойств двух типов больших образцов квазиобъемного GaN, полученных методом хлорид-гидридной эпитаксии. Первый тип — это поликристаллические образцы, текстурированные вдоль одного из кристаллографических направлений, второй — монокристаллы с характерными V-образными дефектами. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными и проанализированы на основе существующих теоретических представлений о влиянии дислокаций и границ зерен на акустические и механические свойства кристаллов.

Ключевые слова: нитрид галлия, предел упругости, модуль Юнга.

DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48675.24-19

Введение

Нитрид галлия (GaN) в настоящее время широко применяется для производства устройств силовой и оптоэлектроники и вызывает огромный интерес у исследователей. Несмотря на большой объем накопленных сведений о свойствах GaN [1,2], все еще остаются недостаточно изученными его упругие и пластические свойства. Это связано с тем, что для достоверности таких исследований требуются достаточно крупные образцы, которые в силу ряда причин были ранее недоступны. Поэтому исследования механических свойств GaN до сих пор проводились теми методиками, которые могли быть адаптированы для измерений на тонких пленках и малоразмерных кристаллах. Как правило, использовались методы рентгеновской дифракции [3], бреллюэновского рассеяния [4,5], микро- и наноиндентирования [6,7], в дополнение к которым проводились расчеты из первых принципов [8].

В настоящей работе для исследования механических (упругих и микропластических) свойств GaN использовалась акустическая методика. Измерения проводились с помощью составного пьезоэлектрического вибратора, представляющего собой кристалл пьезокварца с приклеенным к его торцу образцом. Данная методика позволяет с высокой точностью произвести оценку модуля упругости E и логарифмического декремента δ , являющегося мерой затухания звука в образце. Следует отметить, что для этих исследований требуются образцы определенной длины, обычно более 20–30 мм. В силу сложности и трудоемкости процессов получения больших кристаллов GaN [9], вырастить кристаллы с таким линейным размером возможно далеко не во всех кристаллографических направлениях. Существующие технологии роста кристаллов GaN [9–12] позволяют получать лишь единичные, а иногда и уникальные объекты, которые

могли бы удовлетворить требованиям, предъявляемым к образцам для акустических исследований.

Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе исследовались моно- и поликристаллы так называемого квазиобъемного GaN. Технология их получения основана на процессе хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) [10–12].

Надо заметить, что большие монокристаллы, полученные по технологии ХГЭ, имеют крупные V-образные дефекты (питы), в некоторых случаях пронизывающие всю толщину кристалла (рис. 1) [12]. Питы в виде правильных и строго ориентированных шестигранных пирамид распространяются по мере роста кристалла от подложки к ростовой поверхности, постепенно увеличиваясь в поперечном сечении.

В полученных тем же способом поликристаллических образцах [11] таких дефектов не наблюдается, они выглядят монолитными.

Поликристаллические и монокристаллические пластины GaN были получены в однотипных технологических условиях. Первые — результат газотранспортного осаждения на керамическую подложку из пиролитического h-BN, вторые — продукт эпитаксиального роста на стандартной сапфировой подложке. И те, и другие при достижении некоторой толщины самопроизвольно отделялись от подложек внутри газотранспортного реактора.

Образцы для исследований в виде прямоугольных стержней вырезались алмазной пилой из кристаллических пластин GaN, полученных в процессе ХГЭ.

Эпитаксиальная монокристаллическая пластина GaN, выращенная по форме своей подложки (диска с диаметром 50.8 мм), имела, согласно законам эпитаксии, выращенную кристаллографическую ориентацию по всем направлениям. Перпендикулярно подложке располага-

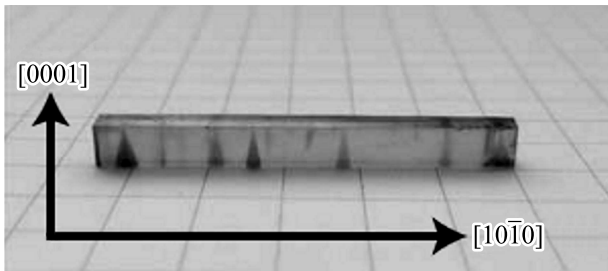


Рис. 1. Образец для акустических исследований, вырезанный из толстой эпитаксиальной пленки GaN.

лась ось $[0001]$. Из пластины был вырезан стержень прямоугольной формы, ориентированный вдоль длинной стороны по направлению $[10\bar{1}0]$. Как упоминалось выше (рис. 1), монокристаллический образец GaN содержал крупные V-образные ростовые дефекты (питы). С целью снижения количества этих дефектов в исследуемом образце вырезаемое место на пластине тщательно выбиралось.

Методом рентгеновской дифракции было обнаружено, что поликристаллические образцы имели структуру $2H$ -GaN. Нормаль к их ростовой поверхности соответствует направлению $[10\bar{1}0]$. Однако в перпендикулярном направлении, т.е. в плоскости подложки, какая-либо определенная кристаллографическая ориентация не проявлялась. Для учета возможного влияния технологического фактора на анизотропию свойств этих образцов принималась во внимание их ориентация по отношению к направлению основного газового потока в реакторе. Поликристаллические образцы вырезались вдоль и поперек потока транспортного газа.

Все образцы как поликристаллические, так и монокристаллические имели длину ~ 27 mm и квадратное поперечное сечение $\sim 2.8 \times 2.8$ mm. Такая длина обеспечивала резонанс продольных колебаний на частоте около 100 kHz.

Для исследований упругих и микропластических свойств объемных образцов GaN использовался акустический метод составного пьезоэлектрического вибратора [13,14]. Суть метода заключается в возбуждении пьезокварцем продольной стоячей ультразвуковой волны в составном вибраторе (акустической системе, состоящей из пьезокварца и образца).

При проведении эксперимента с использованием данной акустической методики использовалась установка, состоящая из трех основных частей: моста переменного тока с составным вибратором (пьезокварц включается в одно из плеч моста переменного тока), системы подачи возбуждающего электрического напряжения и системы измерения резонансной частоты. Стоит отметить, что в данной схеме измерений один кварцевый преобразователь служит как источником, так и приемником сигнала. В ходе эксперимента регистрируются три параметра: возбуждающее напряжение, ток через кварц в момент резонанса, когда этот ток имеет максимальное значение

на определенной (резонансной) частоте возбуждающего напряжения, и резонансная частота. Этих параметров достаточно, чтобы определить декремент δ , резонансную частоту f , амплитуду колебательной деформации ε и модуль упругости исследуемого образца. Амплитуда пропорциональна току, проходящему через кварц, декремент — эквивалентному электрическому сопротивлению кварца или кварца с образцом. Соответствующие формулы можно найти в [13].

Зная резонансные частоты составного вибратора f_2 и пьезокварца f_q , можно вычислить резонансную частоту образца f :

$$f_m = f_2 m_2 - f_q m_q. \quad (1)$$

Здесь m , m_q , m_2 — массы образца, кварца и составного (двойного) вибратора.

По аналогичной формуле рассчитывается декремент образца δ :

$$\delta m = \delta_2 m_2 - \delta_q m_q, \quad (2)$$

где δ_2 и δ_q — декремент составного (двойного) вибратора и кварца соответственно.

Модуль упругости (Юнга) E рассчитывается по формуле

$$E = 4\rho(lf)^2. \quad (3)$$

Здесь ρ и l — соответственно плотность и длина образца. Плотность образца определялась методом гидростатического взвешивания с относительной погрешностью менее 0.1%. Для монокристаллического GaN

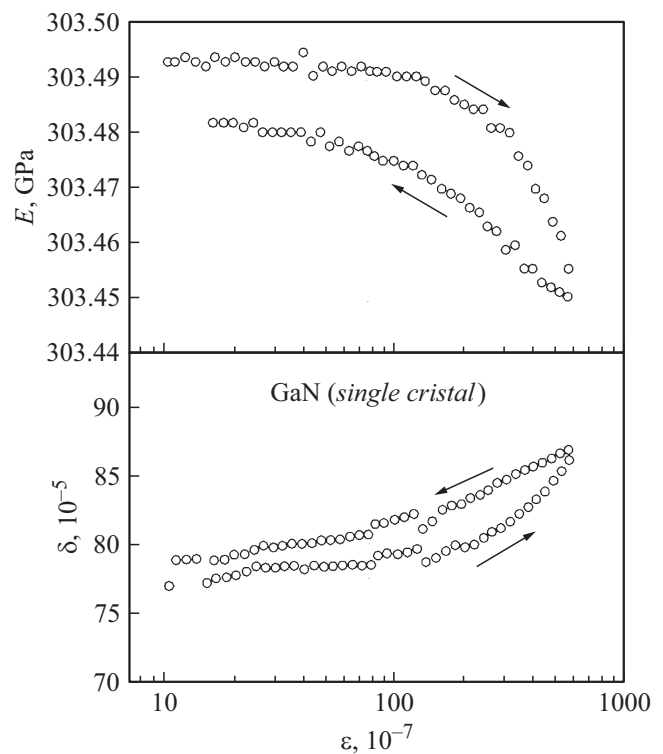


Рис. 2. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ монокристаллического GaN; измерения выполнены при комнатной температуре, стрелки указывают направление изменения амплитуды.

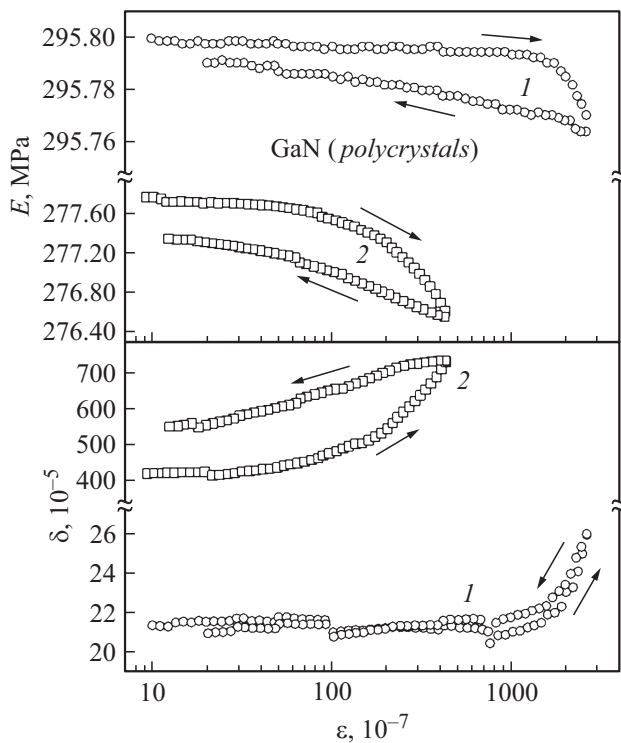


Рис. 3. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ поликристаллов GaN: 1 — в направлении газового потока, 2 — поперек потока; измерения выполнены при комнатной температуре, стрелки указывают направление изменения амплитуды.

она составляла величину 6.087 g/cm^3 , для поликристалла — 6.1235 g/cm^3 . Длины образцов измерялись на компараторе ИЗА-2 с погрешностью также менее 0.1% . Частоты определялись с ошибкой порядка $10^{-4}\%$. Таким образом, возможная ошибка в определении модуля Юнга для конкретного образца составляла величину не более $0.1\text{--}0.2\%$.

По результатам измерений $E(\epsilon)$ строились диаграммы микропластического деформирования $\sigma(\epsilon_d)$: здесь $\sigma = E\epsilon$ (закон Гука), а ϵ_d — нелинейная неупругая (микропластическая) деформация. Подробное описание процедуры подобных построений из экспериментальных данных можно найти в [14]. Здесь лишь отметим, что диаграммы $\sigma(\epsilon_d)$ строились из зависимостей $E(\epsilon)$, снятых при самом первом увеличении амплитуды ϵ на образцах, ни разу не подвергавшихся воздействию высоких амплитуд.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены амплитудные зависимости модуля Юнга E и логарифмического декремента δ для монокристалла и поликристаллов GaN. Из рисунков видно, что для всех образцов имеет место амплитудный гистерезис: зависимости, измеренные последова-

тельно при увеличении и уменьшении амплитуды, не совпадают друг с другом. Такое поведение характерно для пластичных кристаллических материалов [13,14], когда при достаточно высоких амплитудах наблюдается уменьшение измеряемого модуля упругости и увеличение декремента. С точки зрения теории зависящего от амплитуды внутреннего трения [15], эти эффекты могут быть связаны с нелинейной неупругой деформацией, обусловленной колебательным движением дислокаций в силовых полях стопоров — закрепляющих дислокации точечных дефектов.

На рис. 4 показаны диаграммы микропластического деформирования $\sigma(\epsilon_d)$ образцов GaN, построенные по данным рис. 2 и 3. Следует обратить внимание на тот факт, что пластичность GaN проявляется лишь в микропластической области на уровне деформаций 10^{-8} (т.е. $10^{-6}\%$). Макроскопической деформации при комнатной температуре в экспериментах на сжатие не наблюдалось, все образцы GaN разрушались хрупко.

На рис. 4 видно, что у поликристаллов наблюдается значительная анизотропия: уровень напряжений микропластического течения для образцов, вырезанных в различных направлениях газового потока при выращивании, отличается более чем на порядок. Это, скорее всего, связано с различной структурой границ зерен и, возможно, с кристаллографической текстурой, формирующейся при выращивании вдоль и поперек газового потока. Интересно отметить, что напряжения для поликристалла, вырезанного вдоль направления газового потока, оказались даже выше, чем у монокристаллического образца. Это можно объяснить как анизотропией модуля Юнга, так и недостаточным качеством монокристалла,

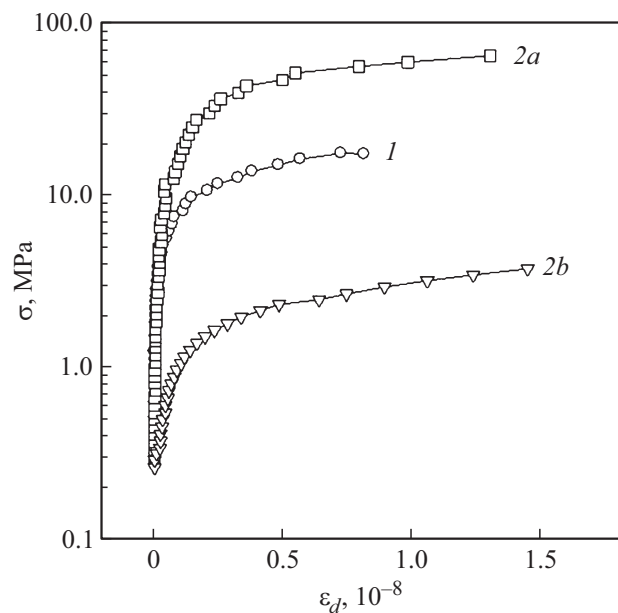


Рис. 4. Диаграммы $\sigma\text{--}\epsilon_d$ микропластического деформирования объемных образцов GaN для комнатной температуры, построенные по данным акустических измерений; 1 — монокристаллический образец, 2 — поликристаллы: а — в направлении потока, б — поперек потока.

Сравнительные данные значений модуля Юнга GaN, полученные в результате экспериментальных исследований и расчетов

	Значение модуля Юнга E , GPa	Примечание
Кристалл GaN [8]	291.6	Расчет был выполнен из первых принципов методом линейных muffin-tin (MT) орбиталей с полным потенциалом (FP-LMTO).
Порошок [3]	129.8	Модуль Юнга получен расчетом из данных среднеквадратичного смещения атомов GaN, полученных методом рентгеновской дифракции.
Эпитаксиальный слой GaN на Al ₂ O ₃ [7]	284.2	Эпитаксиальный слой получен методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE). Модуль Юнга измерен методом наноиндентирования вдоль направления [10 $\bar{1}$ 0].
	323.8	Эпитаксиальный слой получен хлорид-гидридной эпитаксией (HVPE). Модуль Юнга измерен методом наноиндентирования вдоль направления [0001]
Эпитаксиальный слой GaN на Al ₂ O ₃ [4]	302.4	Эпитаксиальный слой был получен химическим осаждением из паров металлоорганических соединений (англ. MOCVD). Модуль Юнга вычислен с помощью данных, полученных Брюллоэновским рассеянием
Монокристалл [5]	302.7	Выращенный монокристалл GaN имел игольчатый вид. Направление [0001]. Модуль Юнга вычислен с помощью данных, полученных Брюллоэновским рассеянием.
Данные, полученные в настоящей работе:		
Монокристалл	305.0*	Монокристалл был получен методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE). Направление [10 $\bar{1}$ 0]. Акустический метод составного пьезоэлектрического вибратора.
Поликристалл	295.0*	Поликристалл был получен методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE). Технологическое направление — вдоль направления газового потока. Акустический метод составного пьезоэлектрического вибратора.
	291.0*	Поликристалл был получен методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE). Технологическое направление — поперек направления газового потока. Акустический метод составного пьезоэлектрического вибратора.

Примечание: * при комнатной температуре.

где имеется несколько больших пик, хорошо видных на рис. 1.

Для наглядности данные по упругим свойствам, имеющиеся в литературе, и данные, полученные в настоящей работе, сведены в таблицу. Видно, что экспериментальные значения модуля Юнга E эпитаксиальных слоев, моно- и поликристаллов GaN, выращенные разными методами, а также расчетные результаты, довольно близки друг к другу, и, несмотря на различие в кристаллографических направлениях, укладываются в интервал значений $E = 284\text{--}305$ GPa. Исключение составляют лишь результаты самой ранней работы, где модуль Юнга был получен для порошкообразного GaN [3]. Величина его оказалась значительно ниже. Это значение E было вычислено в [3] с использованием данных о среднеквадратичных смещениях атомов в решетке GaN, полученных из экспериментов по рентгеновской дифракции порошковых образцов. Поэтому эти результаты могут рассматриваться лишь как оценочные.

Заключение

В работе впервые исследованы упругие и неупругие свойства квазиобъемных кристаллов GaN как

на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах. Получены амплитудные зависимости внутреннего трения и модуля Юнга, построены диаграммы нагружения кристаллов GaN в координатах напряжение–неупругая деформация ($\sigma(\varepsilon_d)$), из которых можно оценить условный предел упругости при любой фиксированной величине ε_d . Установлен хрупкий характер разрушения всех испытанных на сжатие образцов при комнатной температуре. Сделано обобщение данных об упругости GaN в различных исследованиях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ueda D. // Power GaN Devices: Materials, Application and Reliability / Eds M. Meneghini, G. Meneghesso, E. Zanoni. Switzerland: Springer Nature, 2017. P. 1–26.
- [2] Qin H., Luan X., Feng C., Yang D., Zhang G. // Materials. 2017. Vol. 10. Art. N 1419.
- [3] Savastenko V.A., Sheleg A.U. // Phys. Stat. Solid. (A). 1978. Vol. 43. P. K135–K139.

- [4] Takagi Y., Ahart M., Azuhata T., Sota T., Suzuki K., Nakamura S. // *Physica B*. 1996. Vol. 219–220. P. 547–549.
- [5] Polian A., Grimsditch M., Grzegory I. // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. N 6. P. 3343–3344.
- [6] Николаев В.И., Шпейзман В.В., Смирнов Б.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 3. С. 428–431. [Nikolaev V.I., Shpeizman V.V., Smirnov B.I. // *Phys. Solid State*. 2000. Vol. 42. N 3. P. 437–440.]
- [7] Fujikane M., Inoue A., Yokogawa T., Nagao S., Nowak R. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2010. Vol. 7. N 7–8. P. 1798–1800.
- [8] Kim K., Lambrecht W.R.L., Segall B. // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. N 24. P. 16310–16326.
- [9] Zajac M., Kucharski R., Grabianska K., Gwardys-Bak A., Puchalski A., Wasik D., Litwin-Staszewska E., Piotrkowski R., Domagala J.Z., Bockowski M. // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2018. Vol. 64. N 3. P. 63–74.
- [10] Siche D., Zwierz R. // *Crystal Research and Technology*. 2018. Vol. 53. N 5. Art. N 1700224.
- [11] Мынбаева М.Г., Печников А.И., Ситникова А.А., Кириленко Д.А., Лаврентьев А.А., Иванова Е.В., Николаев В.И. // *Письма ЖТФ*. 2015. Т. 41. Вып. 84. С. 84–90. [Mynbaeva M.G., Pechnikov A.I., Sitnikova A.A., Kirilenko D.A., Lavrent'ev A.A., Ivanova E.V., Nikolaev V.I. // *Tech. Phys. Lett.* 2015. Vol. 41. N 3. P. 246–248.]
- [12] Voronenkov V., Tsyuk A., Gorbunov R., Lelikov Y., Rebane Y., Zubrilov A., Bochkareva N., Shreter Y., Latyshev P. // *ECS Transactions*. Montreal. 2011. Vol. 35. N 6. P. 91–97.
- [13] Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. // М.: Наука, 1985. 254 с.
- [14] Кардашев Б.К. // *Кристаллография*. 2009. Т. 54. № 6. С. 1074–1086. [Kardashev B.K. // *Crystallography Reports*. 2009. Vol. 54. N 6. P. 1021–1032.]
- [15] Gremaud G. // *Mater. Sci. Forum*. 2001. Vol. 366–368. P. 178–246.