

砷化镓单晶中微晶和非晶的形成机制*

李志成 刘路 贺连龙 徐永波

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室)

摘要 利用高分辨电子显微镜对 0.0049 N 和 0.049 N 载荷 Vickers 压痕诱发砷化镓单晶的相转变进行了观察和研究. 结果表明, 在大小压痕作用下分别发生了单晶向非晶和微晶的转变. 微晶的结构由小于 10 nm、取向各异的纳米晶和非晶组成. 在完全非晶化的结构中存在少量由几个原子组成的原子簇; 在非晶与晶体的交界区能观察到许多晶体缺陷以及沿这些缺陷产生的晶格扭曲和非晶相岛. 对这种非晶化现象提出了两种可能的诱发机制: 高压诱导非晶化和剪切诱导非晶化.

关键词 Vickers 压痕 砷化镓单晶 微晶和非晶相变

分类号 TG111

文章编号 1005-3093(2002)02-0172-07

MICROCRYSTALLINE AND AMORPHOUS PHASE INDUCED BY HIGH PRESSURE AND SHEAR DEFORMATION IN GaAs SINGLE CRYSTAL

LI Zhicheng** LIU Lu HE Lianlong XU Yongbo

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

* Supported by The National Natural Science Foundation of China No.59971059 and the special funds for the major state basic research projects G19990650. Manuscript received May 30, 2001; in revised form Nov 26, 2001

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23843531-55324,
E-mail: zhchli@imr.ac.cn

ABSTRACT The phase transformation induced by 0.0049N and 0.049N Vickers indentation in GaAs single crystal has been investigated using high-resolution electron microscopy. The results showed that the transformations from crystal to micro-crystal line and amorphous phase were caused by the high and low load indentations, respectively. The micro-crystal consists of nano-crystals and amorphous structure. Nano-crystals with the size of less than 10 nm have different orientations. Some clusters with the size of several atoms were found in the amorphous phase. Many defects, along which lattices distorted and amorphous phase islands formed, were observed in the interface between amorphous phase and crystal. "High-pressure induced amorphization and shear-deformation induced amorphization" are proposed to interpret the amorphization induced by indentation in GaAs.

KEY WORDS vickers indentation, GaAs single crystal, micro-crystallization and amorphization

以砷化镓为代表的 III-V 族化合物半导体具有高迁移率和比硅更优异的光电子性能. 非晶和微晶具有较大的能带宽度变化和掺杂效率等特点, 它们的研究和应用倍受关注. 半导体内微晶的存在通常会引

* 国家自然科学基金资助项目 59971059 和国家重点基础研究项目 G19990650.

2001年5月30日收到初稿; 2001年11月26日收到修改稿.

本文联系人: 李志成, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所

起某些特性改善, 如稳定性和掺杂效率的提高. 这种材料具有与结构尺寸有关的奇异特性的量子尺寸效应. 砷化镓晶体在高压作用下能发生相转变, 甚至由此形成部分非晶或完全非晶结构^[1~3]. 由于在压痕作用下能产生局部的高压力和剪切力, 人们常用这种方法研究晶体的高压相转变, 并通过对压痕作用后的结构进行分析来研究材料的高压相变机理^[4~6]. 虽然有人曾经对砷化镓进行过压痕方面的研究, 但可能由于加载方式和载荷大小的选择等原因而没有观察到压痕诱发的非晶化现象^[4,6]. 在研究压痕引发的裂纹尖端结构过程中, 发现压痕诱发了砷化镓的非晶转变^[7]. 本文进一步研究砷化镓单晶中的微晶转变和非晶化, 并提出非晶化的机制.

1 实验方法

实验用材料为砷化镓单晶. 用超声切割机切取 2 个直径为 3 mm 的薄片, 将其机械减薄并抛光至 300 μm 厚. 为了消除因机械减薄引起的表面应力, 在制压痕前先用浓度为 30% 的溴甲醇溶液对抛光面进行化学抛光 15 s. 压痕制备用 Vickers 硬度计完成, 最大载荷分别为 0.0049 N 和 0.049 N, 并在压力峰值处保持 5 s. 为了使压头接触试样时的加载速率足够大, 压痕的加载和卸载过程采用手动方法. 具体方法为: 把试样固定在某一适当位置; 压痕压入试样时的载荷大小可通过调整试样的高低得到, 并由传感测力器读出; 加载时由弹簧片驱动压头冲击到试样表面; 卸载时, 手动卸载旋钮使压头抬起. 减薄时, 从无压痕面先机械减薄至 50 μm , 再在 Gatan 挖坑仪上挖去深度约为 30 μm . 以离子减薄的方法从挖坑面作最终减薄. 当样品刚减薄出一个微小空洞时, 改用小角度双面离子减薄 5 min 以清除表面污染物. 用 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜观察样品.

2 结果与讨论

在图 1a 中, 在压痕附近除弯曲的消光条纹外, 还能看到一些位错, 它们终止于压痕的边沿. 在压痕

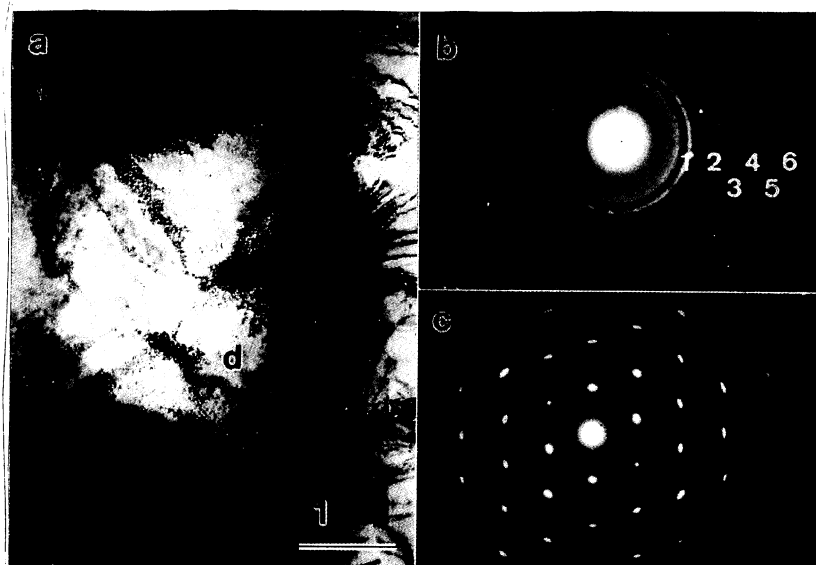


图 1 0.0049N 载荷压痕的透射电子显微镜观察 (a)TEM 明场像, (b)沿对角线位置的 SAED 谱, (c)压痕非对角线部位的 SAED 谱

Fig.1 TEM observations of a 0.0049 N-load indentation (a) TEM bright field image, (b) SAED pattern recorded from the diagonal of the indentation and (c) SAED pattern recorded from the region except the diagonal in the indentation

内沿两对角线呈现比较均匀的浅灰色衬度, 在倾转样品的过程中, 也就是改变样品与入射电子束的夹角时, 它们的衬度基本保持不变. 图 1b 为压痕对角线中标有 d 所示位置的选区电子衍射谱 (SAED). 可以看出, SAED 由连续的衍射环组成, 表明这些区域在压痕作用下已由单晶转变为多晶或微晶. 压痕内的非对角线部位在倾转样品过程中衬度发生变化, 它们的 SAED 谱是由具有微量伸长的衍射斑组成的 (图 1c), 说明这些区域仍保持晶体结构特征, 并产生了形变.

图 2 为图 1 中压痕对角线位置 (图中标以 d 的位置) 的高分辨观察结果. 可以看出, 这区域已由原始的单晶转变为微晶结构. 它是由许多取向各异的纳米晶和纳米晶之间的非晶组成. 这些纳米晶的大小一般在 10 nm 以内. 在有些区域还可以看到纳米晶之间并不都存在非晶相 (图中箭头所示), 它们的界面依然保持晶格特征, 只是发生了扭转或畸变. 在图 3a 中压痕周围存在大量缠结的位错和部分滑移形变带

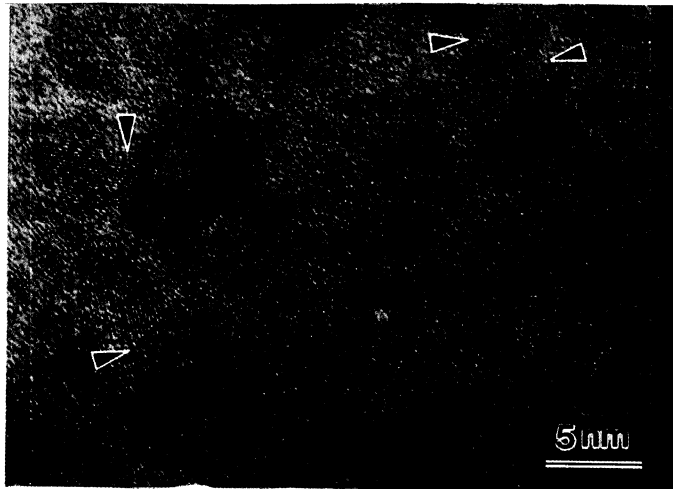


图 2 沿 0.0049N 载荷压痕对角线位置的高分辨电子显微像
Fig.2 A HREM image taken from a diagonal of the 0.0049N-load indentation

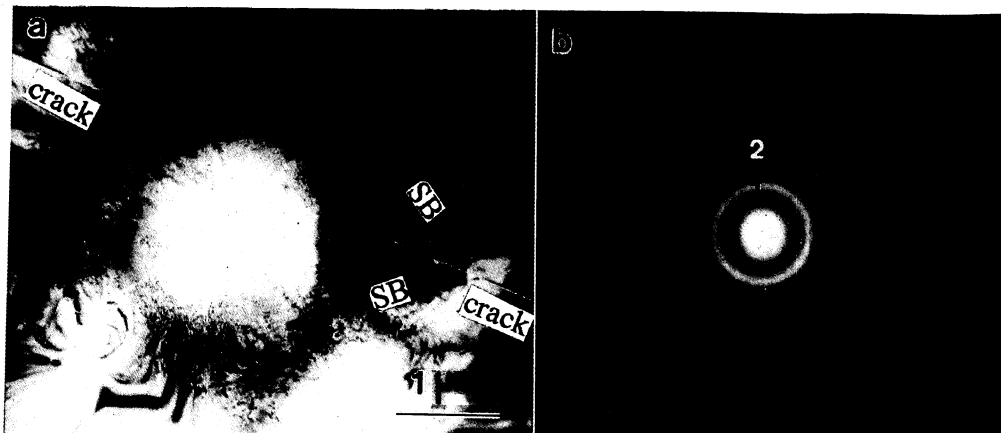


图 3 0.049N 载荷压痕的透射电子显微镜观察 (a)TEM 明场像. (b) 压痕中心的 SAED
Fig.3 Observed results of 0.049 N-load indentation with TEM (a) TEM bright field image and (b) SAED pattern recorded from the center of the indentation, implying that complete amorphization took place under indentation

(SB), 在形变带的交叉处引发了裂纹. 压痕中心表现为均匀的浅色衬度, 这种衬度在倾转样品的过程中不发生变化. 压痕中心的电子衍射谱是由两个具有一定宽度的衍射环组成 (图 3b). 这种衍射环说明这一区域由非晶组成.

由图 4 可见, 在非晶区 (以 a-GaAs 标示) 中能看到少量具有几个原子尺度的原子簇 (以 C 标示) 和纳米晶. 晶体区域中存在许多晶格缺陷, 如位错 (箭头所示)、孪晶 (T) 和层错 (SF); 沿着这些缺陷产生了晶格扭曲变形或形成了非晶相岛. 在另一非晶与晶体的交界处, 晶体发生了严重的扭曲和转动以及沿着转动前后的晶体界面存在小区域的无序结构 (如图 5 中双箭头所示区). 晶体区域标有箭头的地方能观察到许多位错. 晶体与非晶之间还能看到一个纳米晶粒 (标以 nano), 它具有与晶体区不同的晶格取向. 纳米晶周围由非晶结构组成.

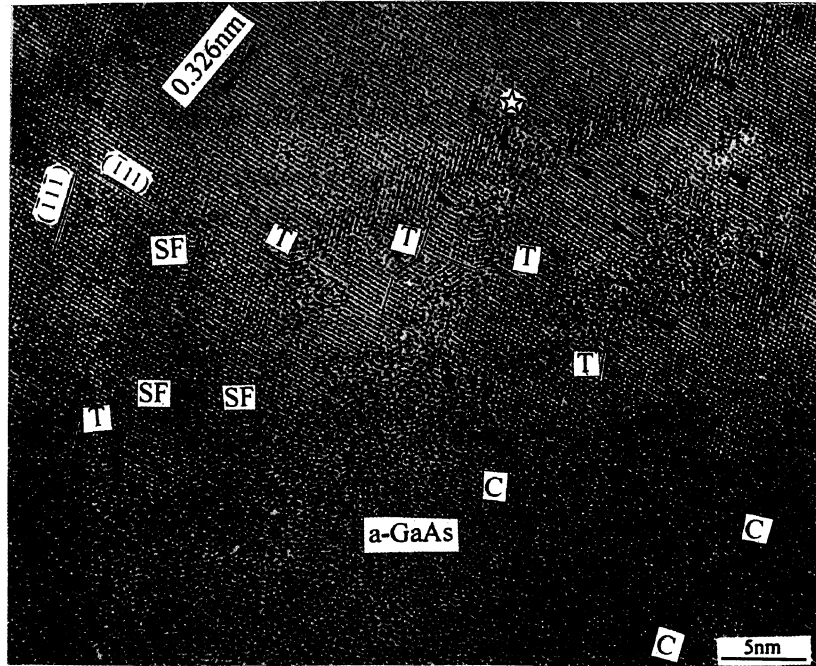


图 4 0.049N 载荷压痕中非晶与晶体交界处的高分辨电子显微像

Fig.4 A typical HREM image taken from the interface between the amorphous region and crystal beneath the 0.049 N-load indentation

可能有以下 3 种因素导致压痕中的微晶或非晶结构. 第一, 在样品制备过程中引入杂质; 第二, 在离子减薄时, 离子束轰击引起非晶化; 第三, 在压痕制备时, 压痕内存在的局部超高压力诱发相变和剪切力引发晶体的形变、扭曲而最终导致结构的非晶化.

从表 1 可以看出, 图 1b 中各衍射环和相应单晶衍射斑求得的晶面间距几乎是相同的. 而图 3b 中的衍射环具有一定的宽度, 由此求出的面间距分别介于两个晶体面间距之间. 这与晶体非晶环特征相符. 这说明图 1b 和图 3b 中的衍射环是由砷化镓衍射所得, 即实验观察到的微晶和非晶结构是由砷化镓组成. 也就是说, 压痕中的微晶或非晶相并不是样品制备过程中引入的杂质所致. 另一方面, 在减薄过程中, 离子束也可能导致非晶结构的形成. 但是, 在此条件下产生的非晶结构应该存在于样品中减薄孔洞的边沿, 而且其宽度也与材料有关. 就砷化镓而言, 观察到的这种孔洞边沿的非晶区宽度为 10~15 nm. 而

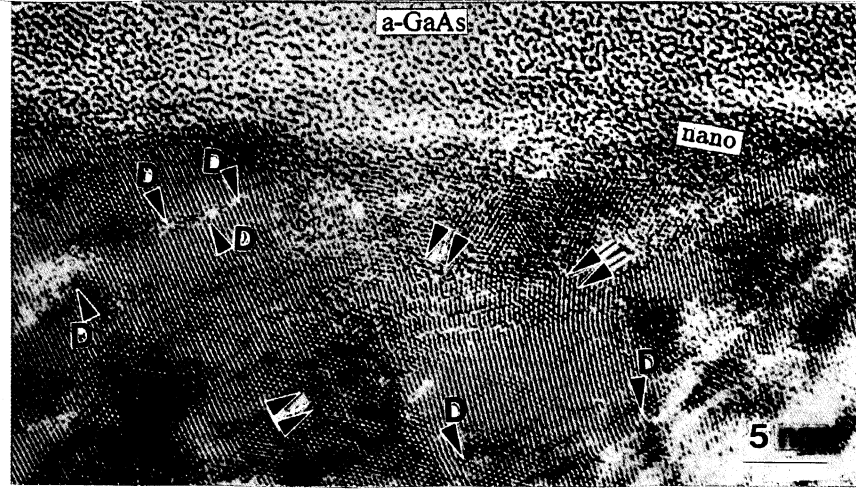


图 5 0.049N 载荷压痕中非晶与晶体交界处的高分辨电子显微像

Fig.5 A HREM image taken from the interface between the amorphous region and crystal beneath the 0.049N-load indentation

表 1 由衍射环求得的晶面间距与 GaAs(晶格常数为 0.56533 nm) 有关晶面的面间距对比表

Table 1 Comparison of the interfacial distances (ID) calculated from the diffraction rings (DR) with the ones calculated from the zincblende structure GaAs (lattice parameter: $a = 0.56533$ nm)

No. of figures	No. of the DR	ID calculated from the DR/nm	(hkl)	ID of the lattice planes/nm
Fig.1b	1	0.2028	220	0.1999
	2	0.1444	400	0.1413
	3	0.1181	422	0.1154
	4	0.1017	440	0.0999
	5	0.0934	600	0.0942
	6	0.0854	533	0.0862
Fig.3b	1	0.3012	111	0.3264
			200	0.2827
	2	0.1778	220	0.1999
			113	0.1705

压痕中的微晶和非晶区宽度为 500~1000 nm, 远大于孔洞边沿的非晶区宽度. 同时, 在相同的减薄过程中, 两种载荷的压痕中却得到完全不同的相结构, 即 0.0049 N 载荷压痕中的微晶结构和 0.049 N 载荷压痕中的完全非晶结构. 所以, 在压痕中所观察到的微晶或非晶结构并不是减薄引起的. 因此, 压痕中的微晶或非晶结构是压痕内的局部超高压力和剪切力引发晶体的畸变所致.

Besson 等人^[8]对砷化镓高压相转变的研究表明, 当压力达到 12.5 ± 1.5 GPa 时, 闪锌矿结构的砷化镓开始向正交结构转变, 这种转变一直持续到高压值为 17 GPa 左右. 他们观察到在卸载过程中发生了部分非晶化现象. 由于压痕下能够产生包括静压力和剪切力在内的超高压, 这种超高压可能使砷

化镓发生相转变. 根据 Zeng 等人^[9] 的有限元分析结果, 在 0.0049 N 和 0.049 N 载荷压痕下产生的静压力分别为 11.4 GPa 和 15.9 GPa. 这两个压力均与 Besson 等人提出的 12.5 GPa 和 17 GPa 相变压力相近, 表明材料在压痕作用下可能引发闪锌矿结构向正交结构的

部分或完全的转变. 压痕对角线位置是受力最大区域, 所以在临界载荷的压痕作用下相转变应该优先在此发生. 这应该是 0.0049 N 压痕下只沿对角线位置发生相变的主要原因. 具有正交结构的高压相是一种不稳定的相, 卸载后, 它将向平衡态的闪锌矿结构转变. 但由于卸载过程相当快, 高压相来不及完全转变到闪锌矿结构, 而部分以亚稳定的非晶结构保留下来. 这种相变机制首先由 Clarke 等人^[4] 对硅晶体中压痕诱导非晶化中提出, 在高压诱导相转变研究中得到普遍认可^[5,6].

根据剪切诱导半导体金属化理论^[10,11], 压痕下晶体非晶化的另一种可能机制是压痕引发的剪切应力诱导晶体非晶化. Wu 等人^[12,13] 提出晶格

扭曲诱导非晶化, 其本质是剪切应力的贡献. 如图 6 所示, Vickers 压头快速冲击样品表面时, 闪锌矿结构的晶体在剪切应力作用下其前沿迅速向具有金属性质的正交结构转变. 由于这两种结构的晶格常数不同, 键角发生变化, 在转变前后的交界区产生晶格扭曲并形成界面位错. 正交结构相是不稳定相, 它在快速卸载时不能及时返回到平衡态的闪锌矿结构而以亚稳定的非晶结构保存下来. 同时, 高剪切应力也可以通过晶体畸变导致非晶化. 在图 4 和图 5 中可以看到晶体和非晶体交界处存在晶格扭曲或许多位错(如箭头所示), 并由此形成小区域的无序结构. 这种转变应该是剪切应力作用的结果. 正如 Palvov^[14] 提出的那样, 晶体的非晶化能够在局部的严重变形区域产生. 这种非晶化过程与晶体旋转、缺陷(如位错等)的堆积和晶粒细化密切相关. 纳米晶的形成和原子簇的产生表明在压痕制备时发生了晶体旋转和晶粒细化现象. 压痕过程中进一步的晶格扭曲将导致局部无序或非晶结构的形成.

3 结 论

砷化镓单晶在 0.0049N 载荷的 Vickers 压痕下产生了纳米晶和非晶组成的微晶组织. 在 0.049N 载荷的压痕下发生了完全非晶化现象. 压痕下的微晶和非晶结构的形成可以归结为高静压力和剪切变形共同作用的结果. 一方面, 高静压使闪锌矿结构的砷化镓转化为正交结构, 卸载后形成亚稳定的非晶相. 另一方面, 剪切力使晶体发生剪切变形, 形成位错、层错或孪晶以及晶体的旋转和扭曲, 最终导致非晶相的形成.

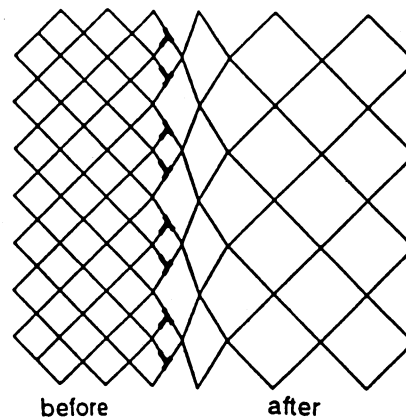


图 6 剪切诱导砷化镓中闪锌矿结构向正交结构转变的示意图

Fig.6 A schematic diagram for the zincblende-to-orthorhombic transition induced by shear deformation

参 考 文 献

- 1 K.Y.Vohra, H.Xia, A.L.Rouff, *Appl.Phys.Lett.*, **57**, 2666(1990)
- 2 S.B.Zhang, M.L.Cohan, *Phys.Rev.B*, **35**, 7604(1987)
- 3 T.R.McDonald, R.Sard, E.Gregory, *J.Appl.Phys.*, **36**, 1498(1965)
- 4 D.R.Clarke, M.C.Krool, P.R.Kirchner, P.F.Cook, B.J.Hockey, *Phys.Rev.Lett.*, **60**, 2156(1988)
- 5 L.Callahan, W.C.Oliver, C.J.Mchargue, *J.Mater.Res.*, **7**, 450(1992)
- 6 Y.G.Gogotsi, V.Domnich, S.N.Dub, A.Kailer, K.G.Nickel, *J.Mater.Res.*, **15**, 871(2000)
- 7 Z.C.LI, Z.W.SHAN, Y.Q.WU, L.L.HE, Y.B.XU, *Acta Metall Sinica*, **36**, 1(2000)(in Chinese)
- 8 J.M.Besson, J.P.Itié, A.Polian, G.Weill, *Phys.Rev.B*, **44**, 4214(1991)
- 9 K.Zeng, D.Rowcliffe, *Phil.Mag.A.*, **74**, 1107(1996)
- 10 J.J.Gilman, *Czech.J.Phys.*, **45**, 913(1995)
- 11 J.J.Gilman, *Int.J.Impact.Eng.*, **14**, 291(1993)
- 12 Y.Q.Wu, Y.B.Xu, *Acta Mater.*, **47**, 2431(1999)
- 13 Y.Q.Wu, Y.B.Xu, *J.Mater.Res.*, **14**, 2399(1999)
- 14 V.A.Palvov, *Phys.Metall.*, **59**, 1(1990)