

分类号_____

密 级_____

UDC _____

编 号_____

中国科学院研究生院

硕士学位论文

四种半导体单晶体的变形与断裂行为研究

尧志刚

指 导 教 师 张广平 研究员 中国科学院金属研究所

申请学位级别_____ 硕士 _____ 学科专业名称_____ 材料物理与化学 _____

论文提交日期_____ 2009.4 _____ 论文答辩日期 _____ 2009.4 _____

培养单位 _____ 中国科学院金属研究所 _____

学位授予单位_____ 中国科学院研究生院 _____

答辩委员会主席_____

STUDY OF DEFORMATION AND FRACTURE OF SI, GE, INP AND GAAS SINGLE CRYSTALS

Candidate: Zhigang Yao

Supervisor: Guangping Zhang

Specialty: Materials Physics and Chemistry

Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Science,
Shenyang, China

April, 2009

声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师指导下进行研究工作所取得的成果,相关知识产权属中国科学院金属研究所所有,本人保证不以其它单位的名义发表或使用本论文的研究内容。除已注明部分外,论文中不包含其他人已经发表过的研究成果,也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体,均已在论文中明确说明并致谢。

作者签名: 范志远

日期: 2009 年 10 月 22 日

摘 要

Si、Ge、InP 和 GaAs 四种单晶半导体材料是目前微电子器件中较为重要的电子材料。由于单晶体的各向异性及材料的外部加载方式不同,材料往往表现出不同形变与开裂行为,强度与断裂韧性存在面内的各向异性。开展这些性能的研究及对相关物理机制的深入理解对于提高微电子器件的可靠性具有重要的理论意义和实际意义。

本文选取了[001]取向的 Si、Ge、InP 和 GaAs 四种典型的单晶半导体材料作为研究对象,采用显微压痕和三点弯曲实验方法结合微观观察及统计分析系统地研究了四种单晶半导体材料的形变与开裂行为,强度与断裂韧性的面内各向异性以及动态断裂特征与加载速率间的关系。获得了如下研究结果。

1. 压痕载荷作用下, Si 和 Ge 的塑性变形以剪切断层为主,而 GaAs 和 InP 则通过滑移系的开动协调变形。

2. [001]取向 Si、Ge、InP 和 GaAs 四种单晶的显微硬度、弹性模量、断裂韧性表现出不同程度的面内各向异性。Si 的数值在面内<011>方向出现最小值,面内<001>方向出现最大值; GaAs 与 InP 的数值在面内<011>方向出现最大值,面内<001> 方向出现最小值; Ge 没有明显的各向异性。

3. 四种材料的弹性模量(E)、硬度(H)和断裂韧性从大到小依次为 Si、Ge、GaAs、InP。四种材料的 H/E 值在面内<001>方向上均为最大值,在面内<011>方向上为最小值。在各个面内方向上 Si 的 H/E 值均大于 Ge, GaAs, InP 三种材料。

4. 压痕诱发单晶体的裂纹长度与压痕尺寸间存在线性关系。与 GaAs 和 InP 相比, Si、Ge 具有较小的临界压痕尺寸和拟合直线斜率,这一临界压痕尺寸和直线斜率的变化规律分别与材料的硬度和断裂韧性的变化规律相一致。

5. 动态断裂实验结果表明,低加载速率下断口上羽毛区长度与镜面区长度的比值大于较高加载速率下的比值;相同加载速率条件下, Ge 的比值略高于 Si 的比值;在较高加载速率下 InP 和 GaAs 的比值相近,而低加载速率下 GaAs 的比值高于 InP 的比值。

关键词：单晶半导体材料，变形，硬度，断裂，各向异性

Abstract

Study of deformation and fracture of Si, Ge, InP and GaAs single crystals

Zhigang Yao (Materials Physics and Chemistry)

Supervised by Professor Guangping Zhang

Si, Ge, GaAs and InP single crystals are four kinds of important electronic semiconductors used in microelectronic devices. Owing to different loading conditions and anisotropy of the single crystals, the materials usually exhibit different deformation and cracking behaviors and in-plane anisotropic strength and fracture toughness. Investigation of these mechanical properties and understanding of the corresponding mechanisms are of both practical and theoretical significance for improving the reliability of microelectronic devices.

Four kinds of typical semiconductor single crystals with [001] out-of-plane direction, Si, Ge, GaAs and InP, were selected in this study. Micro-indentation and three-point-bending testing combined with microscopic observations and statistics analysis were used to systemically investigate deformation and cracking behavior, in-plane anisotropy of strength and fracture toughness, the relation between the characteristics of dynamic fracture and the loading rate of the single crystals. The experimental results are summarized below:

1. Under indentation loading, the deformation of Si and Ge was dominated by the formation of shear faults, while that of GaAs and InP was accommodated by the activation of slip systems.
2. The hardness, elastic modulus, fracture toughness of the [001]-oriented Si, Ge, GaAs and InP crystals showed the different extent of in-plane anisotropy. The minimum value of Si appeared in the in-plane $\langle 011 \rangle$ -direction and the maximum value in the in-plane $\langle 001 \rangle$ -direction. Comparatively, the maximum value of GaAs and InP happened in the in-plane $\langle 011 \rangle$ -direction and the minimum value in the in-plane $\langle 001 \rangle$ -direction. No anisotropic values occurred in Ge.
3. The order of the decrease of the elastic modulus (E), the hardness (H) and the fracture toughness of four kinds of the crystals is $\text{Si} > \text{Ge} > \text{GaAs} > \text{InP}$. The maximum value of H/E of four kinds of the crystals appeared in the in-plane $\langle 001 \rangle$ -direction and the minimum value in the in-plane

- <011>-direction. The value of H/E of Si is larger than that of Ge, GaAs, InP in all in-plane direction.
4. There exists a linear relationship between the indentation-induced crack length and the indent size of the single crystals. Compared with GaAs and InP, Si and Ge had the smaller critical indent size and the linear fitting slope. Such a variation trend is consistent with the change in the hardness and fracture toughness.
 5. Dynamic fracture experiments showed that a ratio of the length of the mirror zone to that of the hackle zone at low loading rate was higher than that at high loading rate. At the same loading rate, the ratio of Ge crystal was higher than that of Si. While at the high loading rate, the ratio of InP was close to that of GaAs, but the ratio of GaAs is higher than InP at the low loading rate.

Key words: Semiconductor single crystals, deformation, hardness, fracture, anisotropy

目 录

第一章 绪论	1
1.1 半导体单晶体的应用背景	1
1.2 脆性材料的裂纹与动态断裂	3
1.3 压痕下的半导体材料力学行为	11
1.4 半导体器件力学性能及其断裂行为	14
1.5 本文研究的目的及内容	16
第二章 实验材料及实验方法	17
2.1 实验材料	17
2.1.1 四种半导体材料的理化性质	17
2.1.2 四种半导体材料的晶体结构	19
2.1.3 四种半导体材料弹性模量理论计算	20
2.2 实验方法	22
2.2.1 显微压痕实验	22
2.2.2 三点弯曲实验	23
第三章 半导体单晶体的硬度及变形的各向异性	27
3.1 引言	27
3.2 压痕诱发的变形形貌观察	28
3.3 硬度的面内各向异性	31
3.4 弹性模量与硬度之间关系	32
3.5 小结	33
第四章 压痕诱发四种半导体单晶材料的开裂行为	35
4.1 引言	35
4.2 压痕转角与开裂方向	37
4.3 裂纹尖端的分布特性	40
4.4 断裂韧性	44
4.5 压痕与裂纹尺寸关系	45
4.5.1 压痕与裂纹尺寸统计关系	46

4.5.2 临界压痕尺寸	47
4.6 小结	49
第五章 四种脆性半导体单晶的动态断裂行为	51
5.1 引言	51
5.2 三点弯曲实验及弯曲断裂强度	51
5.3 断口形貌	52
5.4 形貌分区与比值关系	54
5.5 小结	57
第六章 全文总结	59
参考文献	61

第一章 绪论

1.1 半导体单晶体的应用背景

半导体是电阻率介于金属与绝缘体之间,并且具有负电阻温度系数的一种物质^[1],当在其中掺入微量杂质元素时,杂质原子附近的周期势场会受到干扰而出现附加的束缚状态,在禁带中产生附加的杂质能级,其电阻率可以从无晶格缺陷的纯净本征半导体的 10^7 欧·米变化到接近导体的 10^{-5} 欧·米。通过精确控制这个掺杂过程,可以获得各种性能需要的功能半导体材料,例如对半导体材料进行加热或光照,使其受到热激发或光激发而使得自由载流子数目增加,从而导致电阻率减小,这样可以获得半导体热敏电阻和光敏电阻;又比如通过结构和材料上的设计,达到控制电流传输的目的^[2],并以此为基础构建各种处理不同信号的电路制作晶体管、集成电路、固态激光器等器件。现代科技的核心就是建立在人们对于半导体如此优越的可设计性的电学性能的利用基础之上^[3-5]。

半导体器件制造的一个典型例子是其用于制造一种日常使用的电气和电子器件中集成电路芯片的处理工艺过程,该工艺过程是通过一系列照相和化学处理步骤制成电子电路,而获得纯半导体材料制作的芯片。硅是当今最常用的半导体材料,其它半导体材料还包括各种复合半导体材料。整个制造工艺从一开始到芯片封装直到发货大约需要六到八周,整个制造过程都是在特殊设备中实现和完成的^[6]。

随着电子设备的集成化、小型化的发展,半导体器件变得越来越复杂,与此同时,广大用户对电子设备的可靠性要求越来越高^[7]。人们对于如何保证电子设备长期无故障地工作有着迫切的需求,而这就需要借助各种先进的失效分析手段,深入了解失效的机理和原因,并进一步理解整个破坏过程,在此基础之上,进行元件和产品设计的改进,最终实现提高电子系统的可靠性的目的。

硅材料因其耐高温和抗辐射性能较好,特别适宜制作大功率电子器件,因而成为应用最多的一种半导体材料,目前的集成电路半导体器件大多数是用硅材料

制造的。硅单晶的非平衡少数载流子寿命较长，通常在几十微秒至 1 毫秒之间；另外，硅单晶材料的热导率较大，在其表面易于形成稳定的热氧化膜，其化学性质稳定。在平板型硅器件制造中，可以利用氧化膜来实现对 PN 结表面的钝化和保护，还可以形成金属-氧化物-半导体结构，用于制造 MOS 场效应晶体管和集成电路^[8-12]。硅材料的上述性质使 PN 结具有有益的性能，硅器件具有耐高压、反向漏电流小、效率高、使用寿命长、可靠性好、热传导好等优点，并能在高温下运行^[13]。

锗材料常用来制造晶体二极管、三极管和集成电路，用于电子工业的各个领域。如用于制造热敏电阻、光敏电阻和半导体温度计，用于温度测量和设备的自动控制；用于制造太阳能电池、光电池，用作人造卫星和航天飞机等的电源。我们知道，器件的制造多采用单晶体材料，影响单晶材料质量的关键因素是晶格缺陷和杂质。高纯锗单晶材料是制造晶体管和二极管的理想半导体材料，该类材料具有高的折射系数、能够透过红外光线，但不能透过可见光和紫外线，可以用来制作专门透过红外光线的锗窗、棱镜或透镜。可见，锗的发展仍具有很大的潜力^[14-17]。锗材料还可用于制作辐射探测器和热电材料等。掺杂镓的单晶锗可用于制造低温温度计和辐射热测量计，电荷载体在锗中间运动要方便和快速得多，可以达到很高的频率。因此，科学家们设想把硅和锗材料的优点结合起来，制成一种混合半导体，锗硅混合半导体的高频性能特别适于光电子技术和制作太阳能光电池，可收到更好的效果^[18, 19]。

另一类常用的半导体材料是砷化镓（GaAs）。用 GaAs 制成的晶体管开关的速度比硅晶体管快 1~4 倍，用这样的晶体管可以制造出速度更快、功能更强的计算机，因为 GaAs 的电子运动速度很高，用它可以制备工作频率高达 1010 赫兹的微波器件，在卫星数据传输、通信、军用电子等方面具有关键性作用，在现代军用电子系统中得到广泛的应用^[20]。所有应用于微波和毫米波段的高频和超高频集成电路、新颖的光电子集成电路都是以 GaAs 材料为基础的，它们已经成为先进军事防御系统的关键组成部分，并在各种雷达、通讯、情报系统以及传感器和灵巧武器中发挥着显著的作用。除此之外，GaAs 也是诸如信息系统的传感器、数据处理器、通讯部件的基础材料，在工业自动化电子设备、医药、环保和安全系统的监测和控制电子设备上也有广泛的应用；此外，GaAs 还是消费和家用电

子设备、汽车电子和交通导航设备、太阳电池等方面得到广泛应用的基础材料^[21-25]。高功率激光 GaAs 二极管广泛用于工业、医学、印刷和国防等等领域。GaAs 的制备程序要在其解理面方向预制一个中间裂纹，通过解理获得待加工棒材。为了更好的控制解理过程，就需要对其断裂机制和动态断裂行为有深入的认识。

除 GaAs 半导体单晶材料外，磷化铟 (InP) 单晶材料一系列优越的性能使其在军用、民用光纤通信、微波、毫米波器件、抗辐射太阳能电池、异质结晶体管等许多高技术领域有广泛的应用，InP 作为衬底材料主要有两方面的应用途径：一方面是用于光电器件中，包括光源(LED、LD) 和探测器(PD、APD) 等，主要用于光纤通信系统；另一方面是用于电子器件中，包括高速高频微波器件(MISFET、HEMT、HBT) 和光电集成电路(OEIC)^[26-28]。

相比于半导体工业迅猛的发展和广泛的应用，关于半导体的失效分析研究还并不成熟。在众多安全性要求较高的部门，比如航空航天工业^[29]，由于担心这种高度集成带来的不可预知的破坏而影响这个系统的运作，多半保守地采用集成度较低的半导体电子产品。因此，深入了解半导体材料的失效原理及规律将是一个非常重要的研究课题。

1.2 脆性材料的裂纹与动态断裂

半导体单晶材料比较重要的特点就是脆性与各向异性，很多工作都是分别针对这两个特性而展开的。从材料力学性能的角度讲，对于脆性材料通常对其进行压缩实验，最为常见而且简单的方式是压痕实验方法。尽管压痕应力场并不能精确得到，但是通过比较压痕附近的不同应力集中带来不同的变形与断裂的行为的方式，可以很好地半定量地表征出材料诸多力学性能，比如硬度^[30, 31]，并进而结合位错行为的分析^[32]得到材料在整个复杂的变形过程中的演化过程与规律；或者通过分析压痕与裂纹之间的关系来得到材料的断裂韧性^[33-35]。材料的脆性最直接的结果就是这些材料在加工或者使用过程将产生应力集中。在外力作用下，在高度应力集中点（如材料的内部和表面的缺陷和裂纹）附近单元。所受拉应力为平均应力的数倍。如果超过材料所能承受的临界拉应力值时，将会产生材料局部裂纹或缺陷的扩展，最终导致材料发生脆性断裂。因此，断裂源往往出现在材料中

应力集中度很高的地方，并选择这种地方的某一缺陷（或裂纹、伤痕）处而发生开裂。

压痕的最初应用可以追溯到 1881 年，Heinrich Hertz 在研究固体的弹塑性问题时，引入球形压痕分析材料的应力场^[36]。随后，他在实验基础上建立了载荷与接触直径的关系式^[37]。1956 年，Roesler^[38]搜集了所有对玻璃态材料的准稳态和冲击加载结构的观察，根据 Hertz 关系式发展出 Auerbach 定律。除球形压痕外，还进一步发展出其它形状的压痕，如方形压痕（Vickers indenter）、三角形压痕（Berkovich indenter）、菱形压痕（Knoop indenter）。

压痕实验简单易行，它一经出现便成为测量材料力学性质最基本和常用的研究手段，并在断裂力学、弹塑性力学等方面得到了广泛的应用。压痕实验不仅用来测量材料的本征硬度，还可以测量材料的其它性能，如材料的断裂韧性、屈服强度、弹性模量和摩擦磨损等力学性能指标，还可用于对材料进行精加工等^[35, 39, 40]。进入八十年代后，超低载荷压痕系统（即纳米压痕仪）^[41]的问世使人们可以在纳米尺度研究材料的力学性能，从而进一步拓宽了压痕技术的应用领域。

随着高科技的发展，特别是电子材料的开发与广泛应用，对材料内缺陷的存在要求越来越苛刻。压痕技术在材料研究中又有了新的应用领域。如利用压痕方法研究缺陷在材料中的形成和运动机制，为材料开发和应用提供理论的指导。关于这方面的研究结果已有许多的报道^[7, 42-47]。

图 1.1 为硬度计的构造示意图。当测力传感器采用灵敏度为毫牛级别的微力传感器，压头升降台置换为将步进为纳米尺度的位移传感器时，就是目前在纳米力学研究中应用非常广泛的纳米压痕仪。采用不同形状的压头，可以将硬度计分为 Vickers 硬度计，Knoop 硬度计，Rockwell 硬度计等等。

当压痕试验机的压头作用于脆性材料时，在材料表面会产生各种各样的裂纹。归结起来可以把这些裂纹分为如图 1.2 所示的五种类型：锥型(cone-type)、径向型(radial-type)、中间型(median-type)、半钱币型(half-penny-type)和侧向型(lateral-type)裂纹。

锥型裂纹最早是由 Hertz 于 1882 年发现和提出的^[37]。他认为当压头（球形压头）的作用力超过材料的弹性极限时，圆形裂纹将在压痕边沿产生，并向材料内部扩展。1956 年，Roesler^[38]总结了准静态和冲击加载的球形压痕在玻璃表面

的观察结果认为，锥型裂纹与接触载荷、接触面积和压头落下高度有关，并从 Hertz 解析式中推导出 Auerbach 定律。

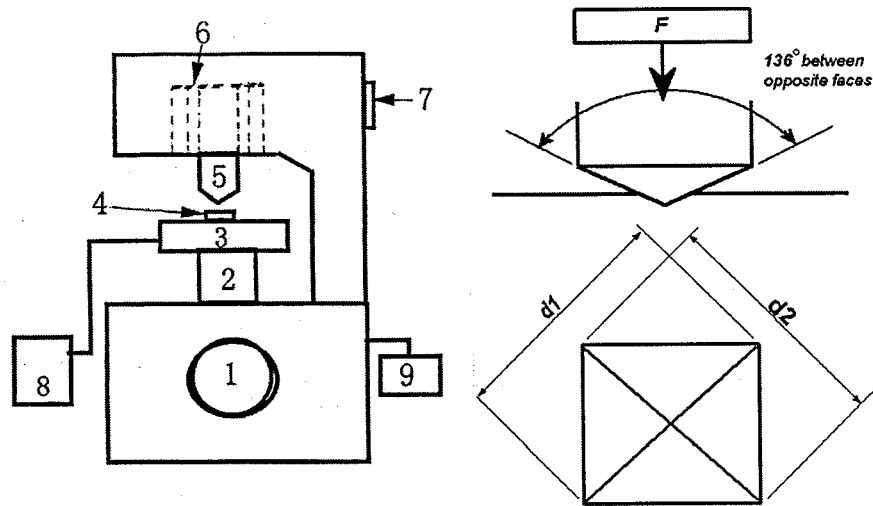


图 1.1 硬度计结构简图，

其中 1 高低旋钮，2 高低滑动柱，3 测力传感器，4 试样，5 压头，6 弹簧片，
7 压头升降按钮，8 载荷显示器，9 秒表

Fig. 1.1 Schematic illustration of hardness tester

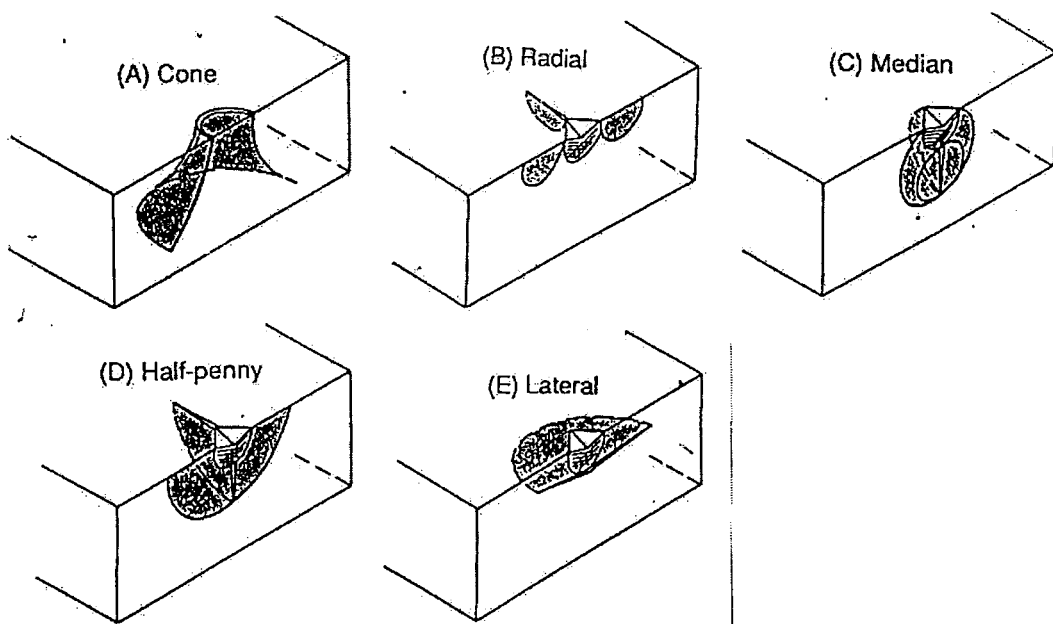


图 1.2 压痕方法中的五种类裂纹示意图

Fig. 1.2 Sketch of five kinds of crack in the indentation method

径向型裂纹首先由 Palmqvist 提出^[48]，并认为这种裂纹可以源自 Vickers 压痕的四个角、Knoop 压痕和球形压痕。同时他还指出，裂纹的长度与载荷呈线性关系。其后许多科研工作者对这种裂纹进行了研究^[49-51]。关于径向型裂纹的萌生过程有两种不同的观点：一种认为裂纹在压痕卸载后形成^[52]；另一种则认为裂纹在加载过程中出现^[53]。Shetty 等人^[54]在 WC-Co 和细晶玻璃陶瓷中发现径向裂纹与载荷存在线性关系、这种材料中的圆形裂纹与载荷之间遵循 Lankford 关系，即与 $P^{2/3}$ 成正比^[55]。中间型裂纹首先由 Lawn 和 Swain 于 1975 年观察到^[56]。此外，Peter^[57]在 Vickers 压痕和球形压痕下还观察到半钱币裂纹和侧向裂纹。

对于材料的断裂机制，根据裂纹在萌生之前产生与否的假定，有两种理解。其一是 Griffith 基于 Inglis 研究了具有穿透裂纹板的应力集中问题，在此基础上于 1921 年对玻璃纤维的强度进行了分析，该工作采用能量方法分析了裂纹生长的准则，假设裂纹生长的整个过程中能量保持平衡，弹性势能的变化等于裂纹生长产生的新的表面能量。Griffith 首先提出由于晶体内存在原始裂纹，认为实际材料中总是存在许多细小的微裂纹或缺陷，在外力作用下产生应力集中现象，当应力达到一定程度时，裂纹开始扩展，并最终导致断裂。Griffith 的微裂纹理论能说明脆性断裂的本质——微裂纹扩展规律。Griffith 为了解释玻璃的理论强度与实际强度的差异，提出了微裂纹理论，后来成为脆性断裂的主要理论基础。另外一方面的工作是在 20 世纪中叶 Irwin 在 Griffith 理论的基础上，根据断裂前总是存在某种塑性变形的事实，从位错的观点提出了裂纹形成和扩展机制，该工作认为在线弹性分析条件下的裂纹尖端存在一个局域的应力应变参数，这个参数即应力强度因子。1957 年 Irwin 应用弹性力学的应力场理论对裂纹尖端附近的应力场进行了分析^[58]。

20 世纪末有关动态断裂的进一步实验研究表明，动态断裂不仅存在一个临界速度，而且在这个临界状态下，速度还是波动的，呈现为一种速度的不稳定性^[59-62]，不过有研究者认为也可能是由于弹性本身导致的^[63]。另外关于形貌与速度之间对比关系更为细致的研究表明，动态断裂的断口形貌的形成与速度之间有着极其密切的联系^[64]。当裂纹尖端的能量通量达到某个临界值时，裂纹将变得不稳

定, 其将沿着更加复杂的方向萌生更多裂纹, 此时裂纹不能如理论预期走得那么快, 同时裂纹面也将变得粗糙, 与此同时, 裂纹产生分支, 发射声子, 随着裂纹速度的增加, 消耗的能量也随之增加。这些现象的根本原因尚无从知晓^[65, 66]。

脆性材料的断口通常由三个区域组成, 如图 1.3 所示, 这是由于裂纹扩展速率的变化导致的结果^[67]。从雾化区到羽毛状区域, 被认为是从初级裂纹发展到次级裂纹的过程^[68]。分子动力学模拟表明这种假设是合理的, 当缺陷发展到临界尺度, 裂纹开始萌生, 随即产生镜面区, 该区域的断面呈光滑镜面, 能反射光, 采用原子力显微镜扫描镜面区可以认为镜面区处于原子级别光滑^[69]; 裂纹进一步发展, 产生雾化区, 该区域由于主裂纹应力场的作用产生的一些细小的二次裂纹所组成, 该区域的形貌如同薄雾状; 当裂纹扩展达到一个特定的速度, 二次裂纹将以特定的角度生长^[70], 产生羽化区, 该区域的二次裂纹加粗, 在羽化区的外边缘出现分枝裂纹, 该区域的形貌类似羽毛状, 裂纹扩展速率存在震荡, 即动态断裂的不稳定性^[71]。

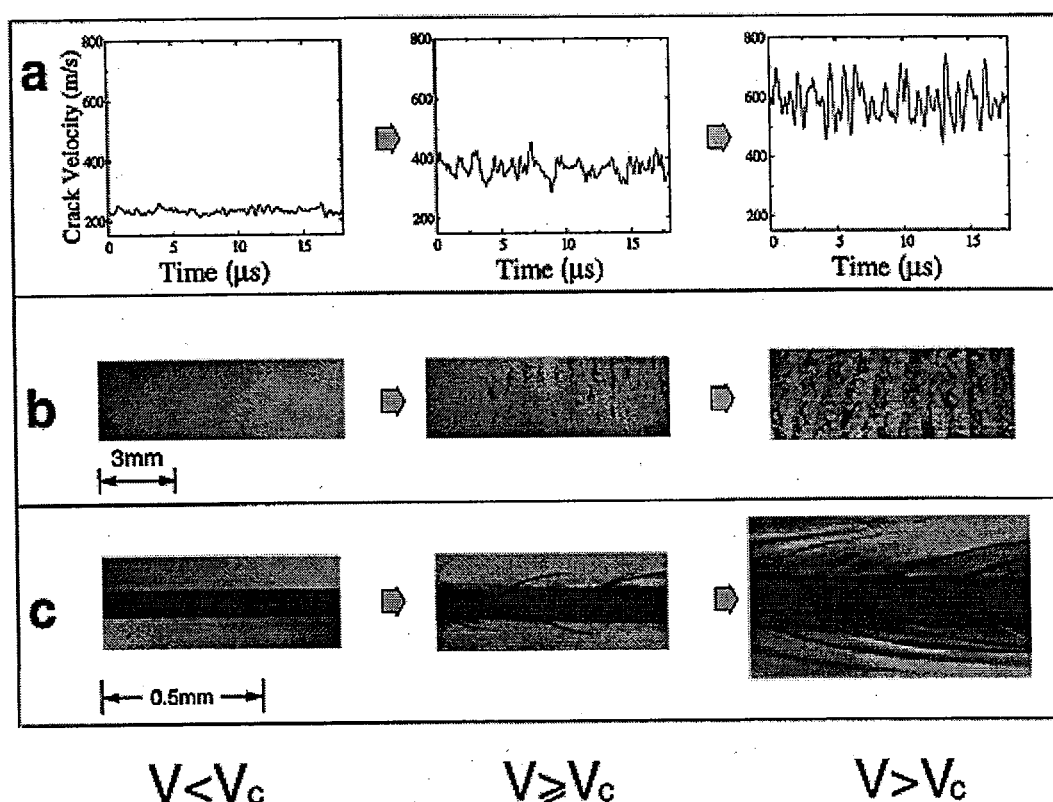


图1.3 动态断裂中微分叉形貌与速率之间的关系

Fig.1.3 Relationship between micro-branching instability and velocity in dynamic fracture^[67]

单晶体的断裂行为的定量研究是材料科学中一个非常重要的课题。在各向异性的单晶体中开一个锐利的缺口，进行拉伸实验，可以知道裂纹的扭折角与不同方向上的表面能有着密切的关系^[69]。一般认为，单晶体的解理面主要是由于该面具有最小的断裂韧性^[72]。(001)面单晶 Si 的弯曲实验表明，裂纹在低速扩展时，易解理面为 {011}；而在高速扩展时，易解理面为 {111} 晶面族^[73]。不过裂纹的扩展并不局限在这些低指数面，临近压痕的其他低指数面同样存在开裂的可能^[74]。在原子尺度上分析 Si 中的各向异性解理断裂过程，就需要考虑到点阵陷阱 (lattice trapping)，这个观点为分子动力学模拟的结果所证实^[75]。如图 1.4 在得到没有扭折形貌的 {111} 面的单晶体 Si，在较低的裂纹速率条件下，Si 也会出现羽毛区和动态不稳定性，这一点可能是由于 {111} 面较低表面能导致二次裂纹在到达临界速度之前萌生的结果^[76]。

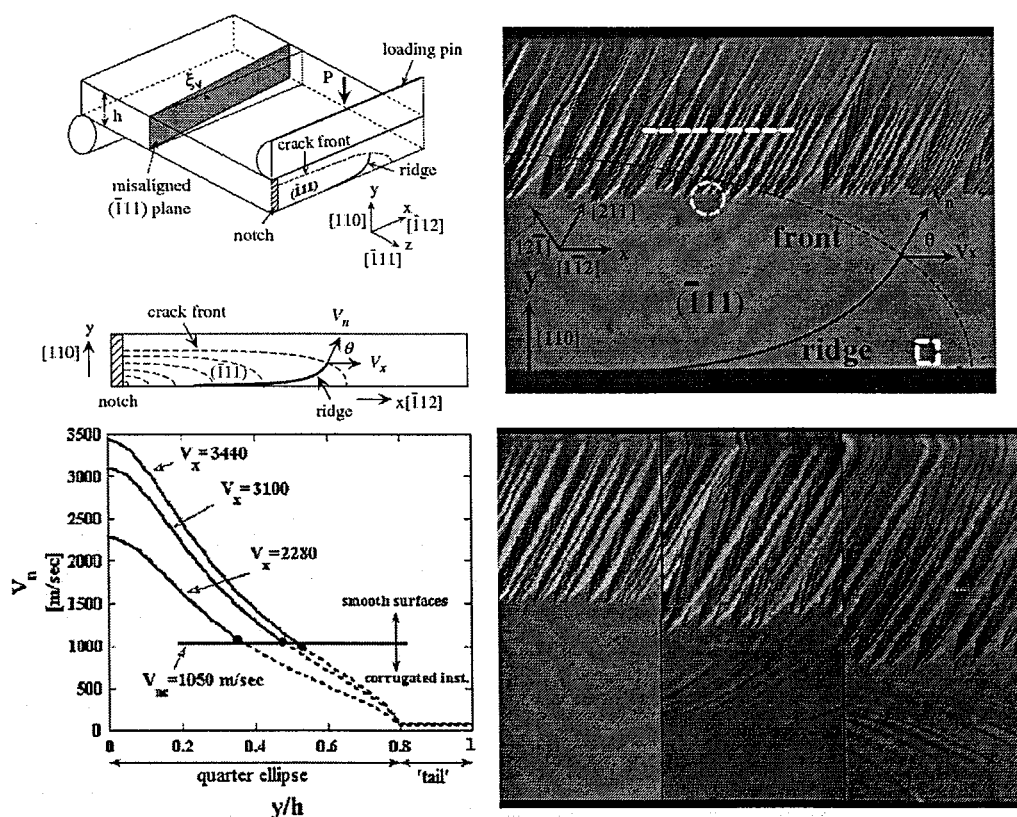


图 1.4 {111} 面的 Si 单晶体的动态断裂的不稳定性

Fig.1.4 Dynamic instabilities in {111} silicon^[76]

图 1.5 为预制缺口的 GaAs 单晶体在弯曲断裂之后的断口扫描结果，通常会形成更为复杂的分区，如果对三个主要的分区进行表面粗糙度的测量，在狭窄的

裂纹萌生区域，断口的处于光滑状态，而在中间的高速扩展阶段存在高度上的波动；可以发现羽毛区存在着不连续的高度平台，这点可能与动态断裂的不稳定性有关^[77]。

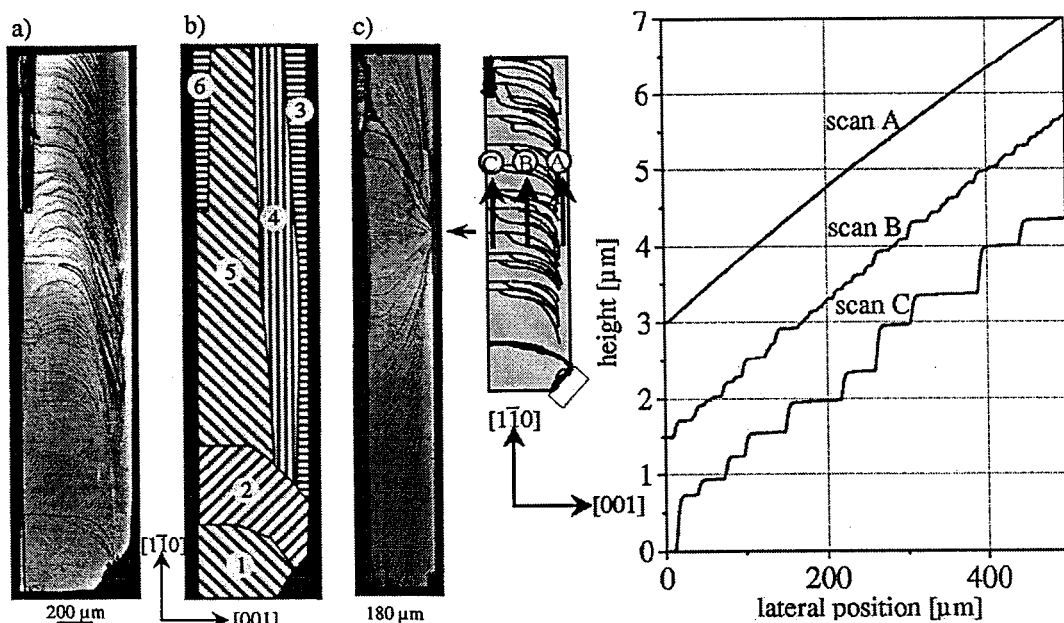


图 1.5 脆性断裂显微断口分区及特征尺寸

Fig.1.5 Zone of brittle fractography and characteristic measurement^[55]

材料的断裂行为最终取决于原子级别的力学行为，这一点在脆性材料中表现得尤其突出。由于长程的弹性相互作用力和短程的化学键作用力的作用使得原子级别的裂纹显得非常复杂。原子级别的断裂研究表明，由于点阵的不连续性，断裂过程存在一个点阵陷阱的效果^[78, 79]，这使得原子之间存在一个稳定的状态，直到外载荷超过 Griffith 判据到一定的程度才发生断裂。从原子级别来看，点阵陷阱表面能存在一个原子间距内的波动，从而产生点阵陷阱，这使得裂纹在外载荷大于或者小于 Griffith 条件下不会生长或者修复。如图 1.6 所示的是 Si 在 $(110)[\bar{1}10]$ 和 $(100)[001]$ 两种裂纹下的原子之间的作用力变化情况，从已经断开的 A 原子到即将断开的 B 原子，存在着原子结构松弛，这种结构的变化所需要的额外的功则是产生点阵陷阱的主要原因^[80]。

低于某个系统尺寸的点阵陷阱，导致在裂纹扩展方向出现连续的原子键断开，反之，则发生取决于裂纹尖端的结构重构的非连续断裂。动态裂纹在单晶体材料的萌生过程表明，其与裂纹表面的各个尺寸的拓扑结果有关^[81]。

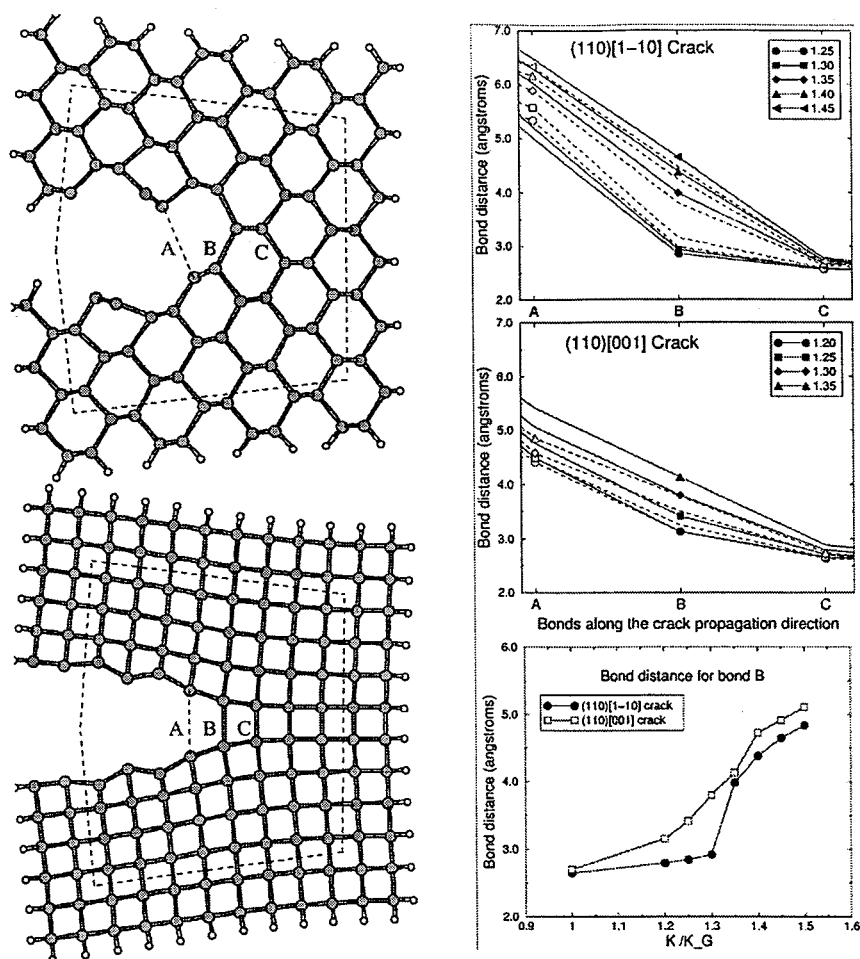


图 1.6 Si 晶格陷阱中的原子松弛结构

Fig.1.6 Relaxed atomic configuration in Si lattice trapping^[56]

分析断口形貌是一种分析断裂性能的方法^[82]。尽管脆性断裂现象已经被发现很多年，但是对于其物理过程的理解多年来一直都没有得到很好的解决。河流花样的形貌与裂纹生长方向的关系表明，脆性断裂过程不仅与晶面有关，还取决于裂纹的萌生生长方向^[83]。不同的晶面的表面能的不同和单晶体的各向异性的特性决定了脆性单晶体的断裂行为主要和起裂面和起裂方向两个空间参数^[84, 85]。

硅单晶体的断裂行为的分子动力学模拟表明， $\{111\} \langle 110 \rangle$ 、 $\{111\} \langle 112 \rangle$ 和 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 断裂面是连续系统，裂纹尖端附近的原子分担外载荷，开裂需要较少的能量，同时被认为是连续过程。 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 面在外载荷作用下通常表现得更为复杂，一个原子承担大部分的载荷，通常呈现间歇性的断裂^[86]。在硅中， $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 晶面族是解理面，后者有更高的解理能，裂纹不可能从其他的面

萌生。但是由于裂纹生长过程的波动,使得裂纹路径无法沿单一路径生长,从而形成其他的断裂面。采用可控的压痕缺陷方法,包括用于测量纯净 N 型和 P 型 $\{100\}$, $\{110\}$ 半导体 Si 单晶的硬度,确定载荷下裂纹萌生和裂纹长度^[87]。

硅单晶体的动态实验表明,在裂纹生长的初始过程中可能消耗高达 8 倍的解理面能量,但是断裂表面在微米级别是高度光滑的表面,经过原子力显微镜观察表明,在这个解理面仅有约 0.1% 的起伏,可以认为并没有留下任何额外缺陷^[88]。实验表明,快速扩展的裂纹速度影响此时的断裂能。GaAs 的脆性断裂过程能够研究裂纹萌生的动态过程,可以结合时间敏感或者结构敏感的方法观察裂纹表面的结果^[89]。

1.3 压痕下的半导体材料力学行为

脆性材料的压痕方法是一种极为常用的力学性能实验手段,它可以获得断裂韧性、硬度等重要的材料的力学性能数据,也可以定性地分析材料对应力集中的敏感度,如果结合纳米传感器和步进装置,还可以测量如弹性模量、硬化率,泊松比等力学性能指标。

与晶体结构和材料性能相比,断裂韧性参量更适合作为大部分单晶体材料发生解理断裂所对应的判据。关于半导体材料各向异性的研究主要是研究半导体单晶体材料在不同方向上的变形与断裂的力学性能规律,如研究其硬度、断裂韧性等方面的内容,而有关这方面的工作并不多见,这主要是由于压痕下的应力场较为复杂,无法得到准确的应力分布信息,因此该方面的研究仍然需要作进一步探讨^[91]。有研究认为单晶体材料各向异性的硬度主要受到临界剪切应力的影响^[92]。

材料的各向异性导致面内的半导体单晶体的硬度随着角度发生变化,采用 Knoop 压痕实验表明,在某一温度下 Ge 的硬度各向异性并不明显^[14],随着温度的增加,硬度的各向异性逐渐增加。GaAs 在 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向上的硬度不具备对称性。而且作者还将各向异性的硬度原因归之于不同方向上的不同塑性区产生不同程度的加工硬化。Knoop 硬度计长轴和短轴的差异可以很好地反映材料由于各向异性导致的取向差异,而压头角度的变化对于改变半导体单晶体的变形和开

裂行为有着显著影响^[93]。Vicker 硬度计的压痕实验表明，硬度还将受到外加载荷的影响，这个差别与各向异性导致的差异处于相近的数量级，这为分析半导体材料强度增加了不确定的因素。

半导体 Si 和 Ge 在 Vickers 压痕实验^[15]中的研究表明，在一定温度（大约 400 °C）以下，两种材料的硬度值趋于稳定，而随着温度的逐渐升高，硬度逐渐减少，如图 1.7 所示。在压痕实验中，由于此时的硬度值均接近于两种材料的相变压强，其中在静水压强下 Si 的相变压强为 15GPa，Ge 的相变压强为 10GPa。另外由于剪切应力的作用，Si 在 9GPa 和 Ge 在 7GPa 时，两种材料的立方金刚石结构已经失稳，其中 Si 转变为一种体心结构^[11]，而 Ge 转变为一种简单四方结构^[94]。可以认为在较低温度下的压痕实验中，两种材料的硬度将受到相变的影响^[15]

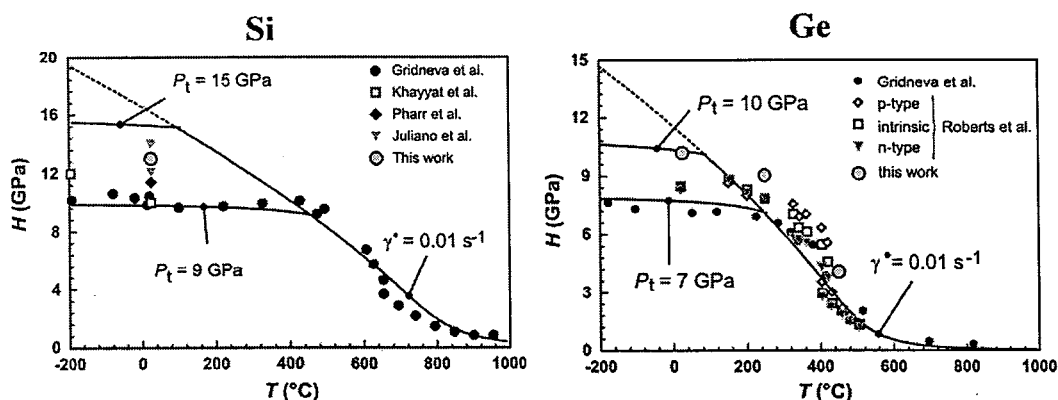


图 1.7 不同温度下的 Si 与 Ge 的硬度变化及相变压力

Fig 1.7 Variation of hardness and phase transformation pressure of Si and Ge with different temperature ^[15]

如图 1.8 所示，纳米压痕实验下的 Si 通过微拉曼方式进一步观察表明，随着载荷的增加，可以发现渐趋复杂的各种相的峰，这个相变过程与载荷大小关系密切，换句话说对于大载荷而言，尽管相变的结构可能各异，但是可以较为明确的是：在 Si 材料中的相变将发生在整个加载过程^[95]。通过接触载荷诱发 Si 材料的相变，表明整个过程异常复杂，而且可能由于不同的应力状态而发生不同的相变，比如剪切应力的存在就可能显著改变相变的结构^[11]。

人们除了对接触应力下的半导体单晶体材料发生的相变感兴趣外，在配置了更为灵敏的位移和力学传感器的纳米压痕仪中^[41]，人们得到加载过程中的载荷-位移曲线，如图 1.9 所示。从这些曲线中我们可以发现，其存在一个中断的平台，

压头在没有增加载荷的条件下进一步深入材料内部, 这个现象被称为 pop-in, 有研究者认为, 产生这种效果主要是由于同类或者异类位错在锐利压头下萌生的结果[97]。研究表明, GaAs、InP 等材料均有此现象^[98]。近来通过分子动力学模拟发现, 其更为本质的原因可能是与原子级塑性有关^[99]。

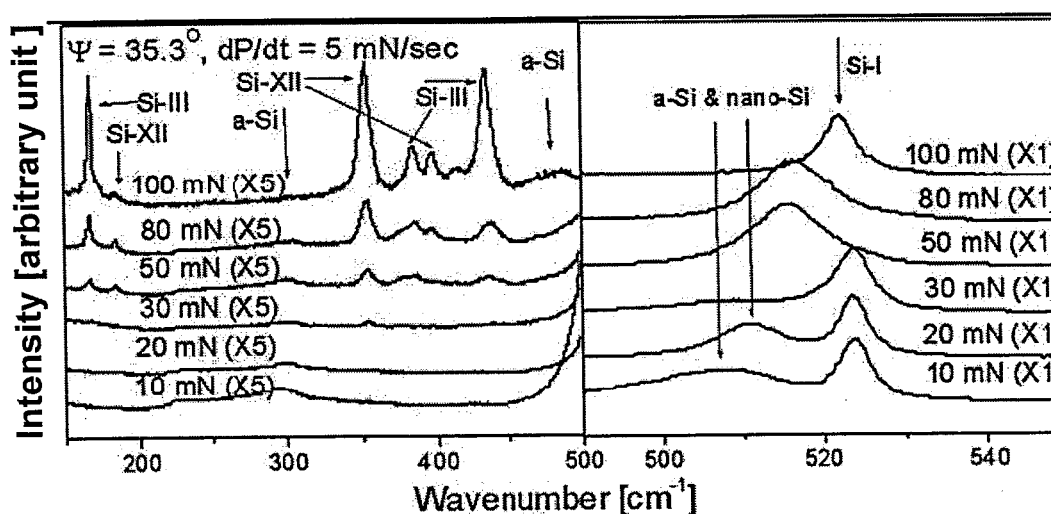


图 1.8. 纳米压痕仪中不同载荷下的 Si 的微拉曼光谱

Fig 1.8. Micro-Raman spectra from nanoindentations made with a cube-corner indenter at various maximum loads[61]

与 pop-in 相应的, 有研究者发现在 Si 中还发现另外一种非连续的载荷位移曲线, 这种效应被称为 pop-out; 与 pop-in 发生于加载段不同的是, pop-out 出现于卸载阶段。如图 1.9 所示, 这种 pop-out 效应受到最大载荷与加载速度的影响。有研究者把这种效应解释为由于在压头下方形成了侧裂纹而导致周围表面的一种抬升效果^[100]。

脆性材料的摩擦行为也为研究者所关注, 该行为受到变形与断裂的多重影响, 同时对于半导体材料在工程中的应用有着非常重要的意义^[101, 102]。脆性材料在摩擦过程中会发生塑性变形, 还会产生裂纹、脱层等缺陷^[103]。不过目前的众多研究工作中, 并没有深入分析半导体单晶体材料的摩擦性能在各个方向的差异。另外一方面, 由于摩擦性能可以由材料各向硬度值 H 和该材料弹性模量 E 的比值 (H/E) 的这个参量来间接的衡量, 然而, 目前文献并没有有关各向异性弹性模量和对各个方向上的硬度的比较来分析的工作报道^[32, 74, 104]。

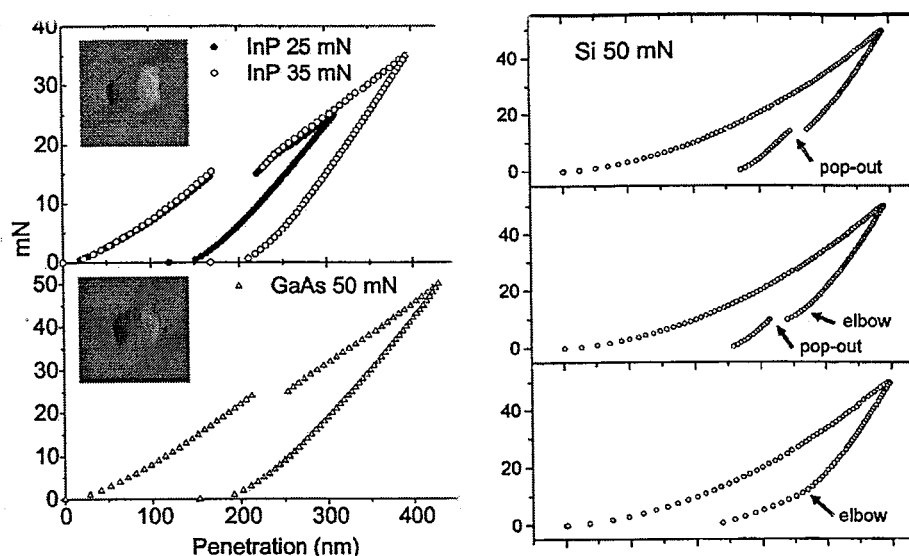


图 1.9 InP, GaAs 及 Si 在纳米压痕实验中的非连续变形

Fig. 1.9 Discontinuous deformation of InP and GaAs[64] and Si in nano-indentation experiments^[66].

摩擦试验过程中的塑性行为也为研究者所关注, 有研究表明, Si 在低载荷条件下可能发生异常的塑性, 而使得其形貌呈现某种塑性变形特征, 并被认为是由于发生了半导体-导体的相变^[106]。低载荷划痕实验中 InP 萌生了的复杂位错组态; 在 (100) Si 表面的划痕实验发现了有相变发生^[107]; GaAs 在较高的载荷下发现了位错带和次表面的中间裂纹^[108]。在划痕实验实施过程, 将产生大量的位错、位错带, 甚至新相。解理过程中必须伴有相应的尖锐的萌生裂纹, 这些裂纹应当延伸到基体内部几个微米。裂纹表面形貌取决于萌生裂纹的几何尺寸和载荷分布。

1.4 半导体器件力学性能及其断裂行为

微机电系统 (Micro Electro-Mechanical Systems, MEMS) 是指可批量制作的集微型机构、微型传感器、微型执行器以及信号处理和电路、直至接口、通信和电源集于一体的微型器件或系统。建立在过去 50 年微电子工业的成功基础上, MEMS 的制造已经成为一个极为重要的工业技术。MEMS 在小尺寸上将器件与功能集于一身, 而只有其力学性能可靠性得到保证才能很好地发挥其功能特

性。如压力传感器、加速器、陀螺仪、光学器件以及在化工、生物和流体等领域的实际运用^[109]都离不开其力学可靠性能的研究。

MEMS 器件的可靠性问题并不是电学可靠性、材料可靠性和机械可靠性的简单组合。MEMS 中的机械部件在微观尺寸领域内,其力和运动原理、材料特性、加工工艺等方面与相应的块体材料相比都发生了明显的变化。微系统中大量应用的各种薄膜材料在机械、物理特性上也与宏观尺寸有很大的差别。MEMS 更为复杂的制造过程、形状以及同一芯片上集成多个器件,必然带来更多的失效模式。裸片切割、粘连以及摩擦、磨损、封装过程中的电应力、热应力、化学应力、辐射应力和机械应力以及其它因素等,都可导致器件失效。部分必须曝露在特殊环境下的 MEMS 会受到某些环境源(如热、潮湿、振动)的刺激。目前国外相关研究中发现的主要可靠性问题是粘附(指活动部分与另一部分或接地面粘接)、激励器操作磨损和封装。主要的失效机理包括:静摩擦和磨损造成的失效、分层剥离、环境引起的失效、循环机械疲劳、潮湿效应以及封装问题^[24]。

Si 的断裂性能对于大规模集成电路(VLSI)和 MEMS 生产过程中的成品率、器件的性能以及使用的稳定性有着决定性的意义。在 VLSI 制备过程中基板和小尺度器件的断裂行为将降低器件的使用性能和抗冲击稳定性。在制备过程中,如果基片或者基板内的 Si 基体出现了大尺度的裂纹,将导致电路板报废,如果裂纹并未导致基片或者基板完全断裂,也将降低基板的机械和电学性能。在 MEMS 器件的可靠性评测方面,都需要考虑 Si 的断裂强度^[6]。

在 Si 的晶圆薄片和结构元件中,都需要考虑 Si 材料在加工过程中由于产生一个尖锐的接触缺陷而形成的残余应力,对于侧向裂纹和半币形裂纹下的强度极限也应该加以考虑^[26]。断裂过程中应力可能发生局域化,比如在夹持、化学抛光、底面磨削以及 Si 的切片过程中由于热膨胀、弹性模量或者相变导致的失配都会发生应力局域化^[107]。应力同样也可能是广域的(此时通常与裂纹的萌生有关),比如机械装夹,静电卡紧,在取出底面磨削或者在封装过程中由于热膨胀导致的失配^[108]等会出现应力的广域化。

1.5 本文研究的目的及内容

近年来,压痕诱发脆性半导体材料的损伤与断裂行为已成为人们关注和研究热点。一方面,脆性断裂机制是几十年来人们不遗余力地予以探讨的具有重要理论价值和实际意义的课题;另一方面,伴随高新技术的发展,这类材料在微电子等领域中将会一直占有十分重要的地位。由于小型化和集成化程度越来越高,使得对这类材料的性能与质量控制的要求越来越高。与之密切相关的由压痕(局部压应力、切应力和冲击力)诱发材料的弹塑性行为、损伤和断裂问题必然成为理论研究和实际应用研究的热点。随着人们认识和操纵事物能力的不断变革、观测手段的不断进步,特别是纳米探针、扫描隧道电镜和原子力显微镜的相继问世,以及高分辨电子显微镜的应用日趋成熟,都进一步激发了人们对压痕诱发材料的损伤与断裂研究的兴趣。

迄今为止,尽管人们对半导体材料的变形与断裂行为已经有了较深入的研究,但是对于应力集中对变形的影响尚缺少深入的认识;脆性单晶体材料在应力集中下,各向异性对于变形与断裂行为的影响如何目前尚不十分清楚;脆性材料变形与断裂之间的关系如何,就目前来看并没有得到足够的充分的研究,分析这个转变过程的研究工作尚不多见。弄清脆性材料断裂过程的行为与规律,为半导体材料优化设计与质量控制提供理论与实验依据是本论文工作的研究目的所在。

本论文工作的研究内容是以四种典型的半导体单晶体材料 Si、Ge、GaAs 和 InP 作为研究对象,通过显微压痕实验和三点弯曲实验,研究材料的变形与断裂行为,并利用高分辨的扫描电镜对其进行更为细致的对比观察和统计分析,分析其各自在不同的应力集中状态下的变形与裂纹分布规律,探索其中尺寸关联信息;采用极图的方式对比四种材料的弹性模量、硬度、断裂韧性等性能进行统计分析并表征;从而深入地理解脆性材料断裂过程,并为半导体材料的优化设计、器件的质量控制和性能改善提供理论和实验依据。

第二章 实验材料及实验方法

2.1 实验材料

实验所用材料为四种商业供应的经过单面抛光处理的 Si、Ge、GaAs 和 InP 单晶半导体基片，基片平面为标准的(100)晶体学面。采用低速锯切取四种单晶半导体材料各为 $5\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的薄片条状样品。保持样品的长边与短边分别平行于[001]和 [010]方向。

2.1.1 四种半导体材料的理化性质

硅(Si)呈深灰色、带有蓝色调，地壳含量为 25.7%，其密度为 2330 kg/m^3 ，摩尔体积为 $12.06 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{mol}$ ，电导率为 $2.52 \times 10^{-4}\text{ /}(\text{m} \cdot \Omega)$ ，热导率为 $148\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，比热为 $700\text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ，熔点为 1687 K (1414°C)，熔化热为 50.55 kJ/mol ；沸点为 3173 K (2900°C)，汽化热 384.22 kJ/mol ；蒸气压 4.77 Pa (1683 K)，莫氏硬度为 6.5。其晶体结构为面心立方的金刚石结构，晶格常数 $5.42 \times 10^{-10}\text{ m}$ ；共价半径为 111 pm ，范德华半径为 210 pm ，电负性为 1.90（鲍林标度）^[13]。

Si 具有半导体性质，其禁带宽度(300K)为 1.107 eV ，本征电阻率(300K)为 $2.3 \times 10^5\text{ m} \cdot \Omega$ 。Si 的电子迁移率(20°C)为 $1350\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，空穴迁移率(20°C)为 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，电子扩散系数(300K)为 $34.6\text{ cm}^2/\text{s}$ ，空穴扩散系数(300K)为 $12.3\text{ cm}^2/\text{s}$ ^[100]。

锗(Ge)是银灰色晶体，其熔点为 937.4°C ，沸点为 2830°C ，密度为 5.35 g/cm^3 (20°C)，莫氏硬度 6.0~6.5，室温下晶态锗性脆，可塑性很小。锗具有半导体性质，在高纯锗中掺入三价元素（如铟、镓、硼）得到 P 型锗半导体；掺入五价元素（如锑、砷、磷）得到 N 型锗半导体。锗的氧化态为 +2 和 +4 价^[13]。金属锗能通过 $2\sim 15\mu\text{m}$ 的红外线，又和玻璃一样易被抛光，能有效地抵制大气的

腐蚀，可用以制造红外窗口、三棱镜和红外光学透镜材料。具有金刚石型晶体结构，其晶格常数为 $5.66 \times 10^{-10} \text{m}$ ，熔点为 937.4°C ，禁带宽度为 0.803eV ，其本征电阻率(27°C)为 $47 \text{ m} \cdot \Omega$ ，电子迁移率为 $3900 \pm 100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，空穴迁移率为 $1900 \pm 50 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，电子扩散系数为 $100 \text{ cm}^2/\text{s}$ ，空穴扩散系数为 $48.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[13]。常温下锗在空气中不易被氧化，但在加热时锗能在氧气、氯气和溴蒸气中燃烧。锗不与水作用，不溶于盐酸和稀硫酸，硝酸和热的浓硫酸能将金属锗氧化为二氧化锗，锗还溶于王水。锗易溶于熔融的氢氧化钠或氢氧化钾，生成锗酸钠或锗酸钾。在过氧化氢、次氯酸钠等氧化剂存在下，锗能溶解在碱性溶液中，生成锗酸盐^[19, 56, 94]。

砷化镓(GaAs)能隙为 1.4eV ，正好为高吸收率太阳光的值，与太阳光谱的匹配较适合，且能耐高温，在 250°C 的条件下光电转换性能仍很良好，其最高光电转换效率约 30% ，特别适合做高温聚光太阳电池。电子迁移率为 $9000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，禁带宽度 0.67eV ，电子迁移率 $4000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。GaAs 材料的电子迁移率比 Si 的高 7 倍，且漂移速度快，所以 GaAs 比 Si 具有更好的高频特性，并具有电路损耗小、噪声低、频带宽、动态范围大、功率大、附加效率高等特点，而且 GaAs 是直接带隙，禁带宽度大，抗辐照能力是 Si 的 10-100 倍^[20, 98]，因而器件的抗电磁辐射能力强，工作温度范围宽，更适合在恶劣的环境下工作。根据量子力学原理，电子的有效质量越小，它的运动速度就越快，而砷化镓中电子的有效质量是自由电子质量的 $1/15$ ，只有硅电子的 $1/3$ 。晶格常数为 $5.6533 \text{\AA}$ 。砷化镓材料是一种脆性材料，断裂韧性为 $0.46 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，是研究脆性断裂机制比较理想的材料之一^[24, 100, 103]。

磷化铟(InP)单晶常温下禁带宽度为 1.3eV ，具有直接跃迁型能带结构，发射波长为 $0.92 \mu\text{m}$ 。主要用来制造微波振荡器、发光和激光器件^[114]。InP 材料具有电子迁移率高、禁带宽度大、能带结构是直接跃迁和呈现负阻效应等硅、锗材料所不具备的特性；同时，InP 的高电场电子漂移速度比 GaAs 高，适合制造高速高频器件。

InP 的熔点为 1070°C ，熔点下离解压为 2.75 MPa 。极微溶于无机酸。其介电常数为 10.8 。电子迁移率 $4600 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，空穴迁移率为 $150 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。InP 材

料的热导率比 GaAs 高。因此 InP 基的器件可有较大的输出功率^[105]。InP 材料局域态密度比 GaAs 小，易于形成 n 型反型层，更适于制作高速金属氧化层半导体场效应晶体（MISFET）器件^[44]。

2.1.2 四种半导体材料的晶体结构

就四种半导体材料的晶体结构来说，Ge 和 Si 具有相同的晶体结构特征，图 8 为 Si 的晶体结构示意。在 Si 的单个晶胞中共有 8 个 Si 原子，分别位于面心立方的所有结点位置和交替分布在立方体内 8 个小立方体中的 4 个小立方体的中心。有 2 套等同点，8 个顶角 $[0\ 0\ 0]$ 、 $[1\ 0\ 0]$ 、 $[0\ 1\ 0]$ 、 $[1\ 1\ 0]$ 、 $[0\ 0\ 1]$ 、 $[1\ 0\ 1]$ 、 $[0\ 1\ 1]$ 、 $[1\ 1\ 1]$ 和 6 个面心的质点 $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right]$ 、 $\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right]$ 、 $\left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$ 、 $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$ 、 $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}1\right]$ 和 $\left[1\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$ 属于一套，构成立方面心格子，体内的 4 个质点属于一套。 $\{111\}$ 面为其最密排面，原子在面内致密排列，而原子间距最大的是主解理面；在 $\{110\}$ 统一原子层面上的原子较少，为另外一个可能的解理面，这主要取决于材料所处的应力状态。

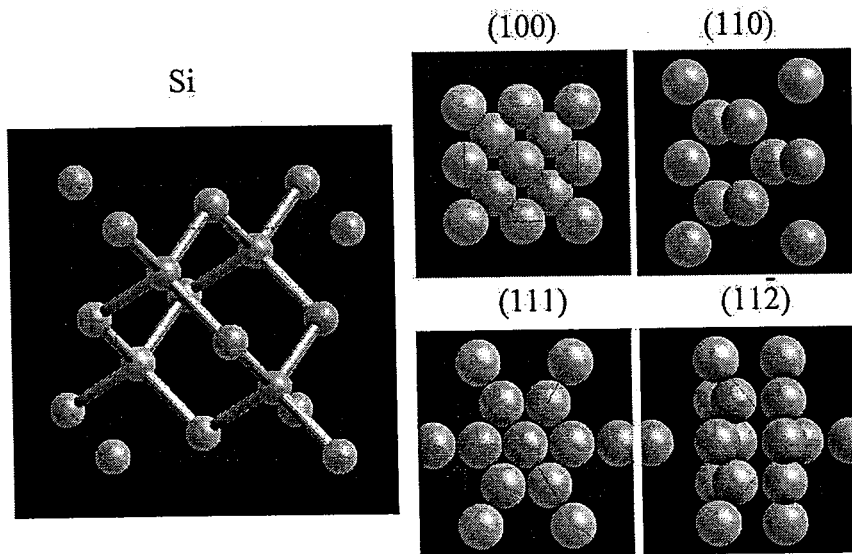


图 2.1. 金刚石结构的 Si 的三维结构及几个主要投影面
Fig. 2.1. 3D diamond structure of Si and some project plane

InP 和 GaAs 具有相同的晶体结构特征，图 2.2 为 GaAs 的晶体结构示意图，GaAs 属于具有闪锌矿晶体结构的类型，每个 Ga 原子周围为四个 As 原子，每个 As 原子周围近邻为四个 Ga 原子。晶胞中 18 个原子分别处于两种不同的位置。一种是在晶胞的顶角和面心上： $[0\ 0\ 0]$ 、 $[1\ 0\ 0]$ 、 $[010]$ 、 $[110]$ 、 $[001]$ 、 $[101]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 、 $[1/2\ 1/2\ 0]$ 、 $[1/2\ 0\ 1/2]$ 、 $[0\ 1/2\ 1/2]$ 、 $[1/2\ 1\ 1/2]$ 、 $[1/2\ 1/2\ 1]$ 和 $[1\ 1/2\ 1/2]$ ；另一种是在晶胞的体对角线上，它们的位置分别为 $[1/4\ 1/4\ 1/4]$ 、 $[3/4\ 3/4\ 1/4]$ 、 $[3/4\ 1/4\ 3/4]$ 和 $[1/4\ 3/4\ 3/4]$ 。换句话说，金刚石结构与闪锌矿结构本质上是相似的，只不过后者是用其它化合物元素取代第二套等同点的位置。这里产生的主要的影响是解理面发生了改变，GaAs 的易开裂面不是密排面 $\{111\}$ ，而是次一级的 $\{110\}$ 晶面。有研究者认为解理面的方向选择主要是由于解理应该沿着各个不同面的断裂韧性中最小的那个方向开裂^[72]。

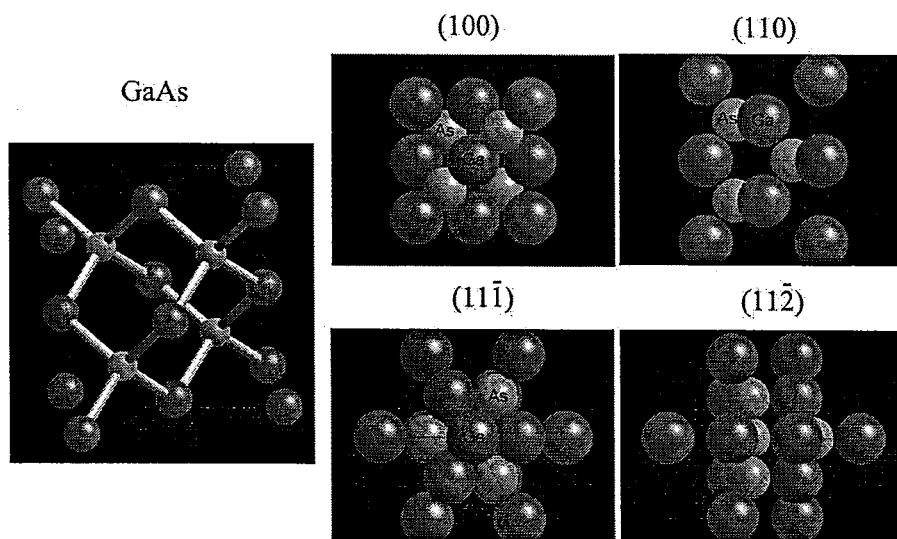


图 2.2. 闪锌矿结构的 GaAs 的三维结构及几个主要投影面
Fig. 2.2 3D zinc blende structure of GaAs and some projected planes

2.1.3 四种半导体材料弹性模量理论计算

弹性模量是材料在屈服之前应力与应变之间的比率。弹性模量可视为衡量材料产生弹性变形难易程度的指标，其值越大，使材料发生一定弹性变形的应力也

越大，即材料刚度越大，亦即在一定应力作用下，发生弹性变形量越小。弹性模量是材料最基本和重要的力学常数。

单晶体的弹性模量通常随着不同方向有比较复杂的关系；根据对称性简化，通常一个材料的弹性常数可以用包含 27 个弹性系数的张量来表示；对于立方结构的材料，这些常数可以简化为 3 个，不过由于张量计算的结构并不直观，本文将弹性模量采用极图的方式形象地表达出弹性模量在各个方向上的变化趋势。固定起始取向为[011]方向。对于立方晶体结构的材料，通常可以用三个弹性常数唯一地确定材料各个方向的弹性模量的变化，具体计算公式如下式：

$$\frac{1}{E_{[hkl]}} = s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) \quad (2.1)$$

其中 l_1, l_2, l_3 分别为[100]、[010]、[001]之间夹角的余弦值。利用表 1 中的弹性常数和式(2.1)，计算了四种单晶体(100)面内的弹性模量随面内晶体学取向变化的大小，并画在图 2.3 的极坐标图中。可以看出，四种材料的弹性模量变化趋势相同，弹性模量沿<011>方向具有最大值，随后逐渐减小，在<001>方向具有最小值，四种材料弹性模量的曲线形状相似。这主要是由于四种材料均为两个面心立方结构的嵌套，差别在于具有金刚石结构的 Si、Ge 为最近邻原子同类原子，而具有闪锌矿结构的 GaAs、InP 为异类原子，从而影响了不同方向上原子间的结合力。

表 2.1 Si、Ge、GaAs 及 InP 的基本性能参数
Table 2.1 Basic parameters of Si, Ge, GaAs and InP

Material	Crystal	Cleavage	Compliance Constant (10^{-11}Pa^{-1})			Ref.
	Structure	Plane	s11	s12	s44	
Si	Diamond	{111}	0.7691	-0.214	1.258	[34]
Ge	Diamond	{111}	0.9718	-0.263	1.499	[26]
GaAs	Zincblende	{110}	1.173	-0.366	1.684	[20]
InP	Zincblende	{110}	1.639	-0.589	2.260	[97]

图 2.3 为四种材料在 (100) 面内不同取向上的弹性模量的变化的极坐标图，

从中可以知道，四种材料按弹性模大小排序为 $E_{\text{Si}} > E_{\text{Ge}} > E_{\text{GaAs}} > E_{\text{InP}}$ 。这四种材料在 (100) 面内的分布的共性就是都有着明显的四重对称性，弹性模量最大方向均为 $\langle 011 \rangle$ 方向，弹性模量最小方向均为 $\langle 001 \rangle$ 方向，可以看出四种材料的曲线形状高度相似，呈现相同的变化趋势，曲线近似为一个正方形，弹性模量在 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 两者的比值接近 $\sqrt{2}$ ，其中 Si 的两个方向的比值为 1.30，Ge 的两个方向的比值为 1.33，GaAs 的两个方向的比值为 1.42，InP 的两个方向的比值为 1.50。仅就弹性模量的各向异性而言 InP 的各向异性最大，其次是 GaAs，再次是 Ge，最弱的是 Si。

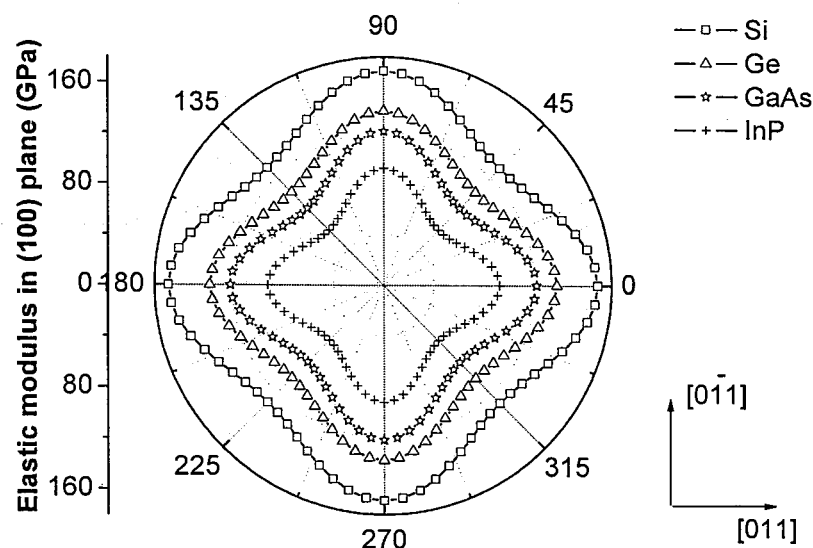


图 2.3 Si、Ge、GaAs 和 InP 单晶的(100)面内沿不同方向的弹性模量的变化
Fig. 2.3 Variation of (100) in-plane elastic modulus along different directions of Si, Ge, GaAs and InP crystals

2.2 实验方法

2.2.1 显微压痕实验

在研究脆性材料的断裂行为方面，压痕技术显示出明显的优越性，并在长达一个世纪的研究中起着重要的作用。当压痕作用于脆性材料表面时，必然产生切应力和张应力，并可能诱发裂纹萌生。因切割、磨损和钻孔而造成脆性材料的局部损伤都与局部的高应力场引起的裂纹萌生与扩展以及断裂密切相关。这些结果

与压痕实验所产生的效应相似,因而压痕技术是科学地评价这类现象的简单而有效的方法^[30,31]。特别是近年来,随着实验技术的发展和观察手段,如扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨电子显微镜 (HREM) 的相继问世与广泛应用,压痕技术在材料性能研究中越来越体现出其优越性和重要性。

尽管单晶体取向对的材料力学性能的影响为一些研究者所关注^[14,56],但是对于面内的力学性能各向异性,深入分析并不多见。如图 2.4 所示为本研究采用的旋转压头实验示意图。通过旋转压头至不同的角度,我们可以在各个面内取向上获得最大的应力集中。通过分析其中的压痕尺寸、裂纹长度及开裂行为,从而可以获得硬度及断裂韧性等材料性能参数。

Vickers 硬度计的硬度计算公式为:

$$H = \delta \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

其中 F 是载荷大小, d 为压痕对角线长度

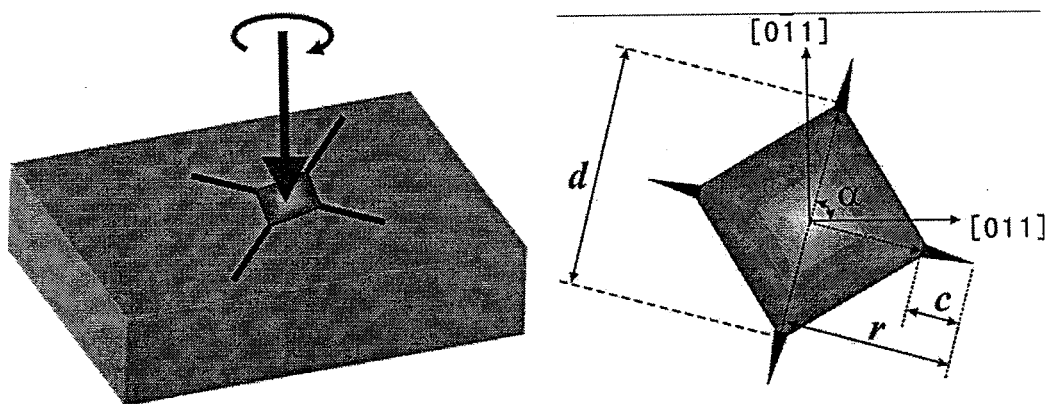


图 2.4 旋转压痕实验示意图

Fig. 2.4 Schematic illustration of rotational indentation test

2.2.2 三点弯曲实验

弯曲实验是最为常见的材料测试方法之一,广泛用于测定各种材料的强度,断裂能和断裂韧性。当脆性材料和低塑性材料在受弯曲载荷作用下时,其性能(强度与塑性)测试实验采用弯曲试验(拉伸试验相比)更能明显地显示脆性材料和低塑性材料的塑性。由于脆性材料在拉伸时延伸率极小,因而无法显示其延展性。

弯曲实验中材料在受到垂直纵轴的压力，在发生很小的弯曲时便断裂，所以脆性材料无法测量其可被弯曲的最大角度；但此时可以采用破坏荷重、最大变形、材料的挠度（ f ）及挠曲角来表示材料的延展性。

试样上的外力垂直于试样轴线，并作用在纵向对称面（通过试样的轴线和截面对称的平面）内，试样的轴线在纵向对称面内弯曲成一条平面曲线的弯曲变形，也称平面弯曲。材料发生弯曲时，其变形区内各部分的应力状态有所不同。横断面中间不变形的部分称为中性层。中性层以外的金属受拉应力作用，产生伸长变形。对于较难采用拉伸测试的脆性材料来说，常规的方法就是采用三点弯曲实验。根据材料力学的变形假设，变形前后试样的各横截面都是平面，且与试样轴线垂直可以得到弯曲弹性模量（ E_b ）和最大弯曲应力（ σ_{bb} ）：

$$E_b = \frac{L_s^3}{48I} \left(\frac{\Delta F}{\Delta f} \right) \quad (2.3)$$

$$\sigma_{bb} = \frac{F_{bb} L_s}{4W} \quad (2.4)$$

其中 b 为试件宽度， h 为试件高度， L 为试件长度。 F 为所施加的弯曲力， L_s 为跨距， f 为挠度。 I 为试件截面对中性轴的惯性矩， $I = \frac{bh^3}{12}$ 。 F_{bb} 为最大弯曲力， W 为试件的抗弯截面系数， $W = \frac{bh^2}{6}$ 。

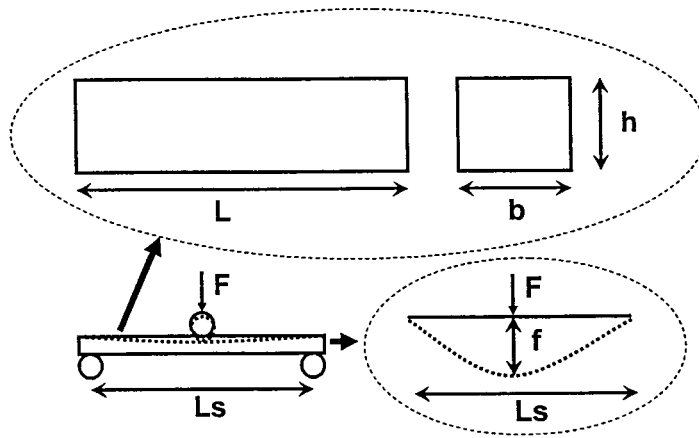


图 2.5 三点弯曲实验示意图

Fig.2.5 Schematic illustration of three-point bending test

在 MTS Tytron 250 机器上进行三点弯曲实验，加载速度为 $2\ \mu\text{m/s}$ 和 $200\ \mu\text{m/s}$ 。获得四种材料的弯曲实验断口样品，采用扫描电镜的电子背散射衍射（EBSD）方法进一步确定各个断口的取向。采用 FEI QUANTA 600 型扫描电镜（SEM）观察样品断口局部形貌。

第三章 半导体单晶体的硬度及变形的各向异性

3.1 引言

硬度是衡量金属材料抵抗硬物体压入其表面的能力,它既可理解为是材料抵抗弹性变形、塑性变形或破坏的能力,也可表述为材料抵抗残余变形和反破坏的能力。硬度不是一个简单的物理概念,而是材料弹性、塑性、强度和韧性等力学性能的综合指标^[30]。

固体材料表面抵抗弹性变形、塑性变形或破断的能力与材料的化学成分、组织状态、加工处理、工作环境和其它机械性能等有关。硬度值随硬度实验方法的不同,其物理意义也不同。常用的硬度实验方法有划痕法、压入法和动力法三种。用划痕法测得的硬度值,表示材料表面抵抗断裂的能力;用压入法测得的硬度值,表示材料表面抵抗塑性变形的能力;用动力法测得的硬度值,表示材料变形功的大小。因此,硬度代表材料的强度和韧性等综合性能指标。机械零件在切削加工时,要求材料有适当的硬度。材料硬度太高,其切削性会下降,刀具易磨损,加工表面粗糙,生产效率低。材料硬度太低,韧性就大,切削性也不会好^[31]。硬度与材料的延展性、韧性、强度和耐磨性也有一定关系。一般来说,材料的硬度值越高,其延展性和韧性越差,耐磨性越好^[98, 108]。

采用 Knoop 硬度计测量在 20℃~440℃之间本征 N 型和 P 型的 Ge、GaAs 的硬度值时发现,随着温度的升高,其硬度的各向异性逐渐增加,而 Ge 在低于一定温度下不能观察到明显的各向异性,同时 GaAs 的硬度在较高温度下,在 $[110]$, $[1\bar{1}0]$ 方向上出现不对称性;进一步的分析表明,硬度的各向异性可能与压痕下的塑性回复有关^[14]。采用纳米压痕仪方法,可以得知 InP 不会发生挤出 (pile-up) 或者侵入 (sink-in) ^[26]。

III-V 族的半导体由于其中的异质结构对于微观成分极为敏感,故其在集中力作用下的塑性变形行为对于光电器件设计极为重要,力学设计在整个制造过程

显得相当重要^[42]。

半导体 Si 和 Ge 在 Vickers 压痕实验中通过测量电阻率的方式表征，说明这两种材料的硬度对于两者在半导体-导体转变中极为重要^[7]；这两种材料的硬度测量结果表明，在一定温度（大约 400℃）以下，其硬度值趋于稳定，而随着温度的逐渐升高，硬度逐渐减少，可以认为在较低温度下的压痕实验中，两种材料的硬度大小将受到相变的影响；除相变以外，在相变区域内部和外部还存在着塑性流动^[15]。采用微拉曼方法对纳米压痕实验下的 Si 进行了更深入的表征表明，压痕诱发的相变过程与载荷大小关系密切，即对于大载荷而言，相变将在整个加载过程中发生^[11, 61]。一般认为，Ge 的显微硬度与压痕诱发的位错滑移运动有关^[109]。GaAs 与 InP 的横截面透射电镜观察（XTEM）中可以发现{111}滑移面在表面形成的条纹花样^[64]。

在低载荷下的划痕实验中，Si 在开裂之前将有可观的塑性变形的积累；而且当载荷进一步降低到 10 牛顿时，可以发现 Si 完全以韧性的方式破坏，这种反常行为是由于压力诱发的半导体-金属转变（Mott transition）而产生的塑性所致^[72]。

另外，脆性半导体材料在制备和工作条件下不可避免地受到冲击等动态载荷的作用，在动态加载条件下半导体材料的硬度要稍高于静态加载下的硬度，这种高硬度值将导致较强的沿[110]方向的开裂行为。在较低温度下，GaAs 在<110>方向出现微孪晶以及裂纹；而在较高温下，GaAs 则在<110>方向出现全位错^[111]。

本章将重点介绍 Si、Ge、GaAs 和 InP 四种半导体单晶体在显微压痕载荷作用下的变形行为及显微硬度的各向异性行为。

3.2 压痕诱发的变形形貌观察

图 3.1(a)-(d)分别为 Si、Ge、GaAs 和 InP 单晶试样在显微压痕载荷为 0.5 N、载荷保持时间为 10 s 条件下的扫描电镜观察照片。观察面为单晶体的(100)晶面。由图可以看到，在这些单晶材料的显微压痕周围均出现了凸起的暗区，说明压痕下面的材料可能出现了裂纹，并导致压痕区域材料发生局部脱层现象。其中 Si（图 3.1(a)）的凸起暗区部分的面积最大，直径尺寸约为 15 μm，该区域含盖了从压痕中心到裂纹尖端的大部分区域，可以推断 Si 单晶材料主要依靠压痕下面

的脱层损伤来协调变形，并随后发生开裂。与 Si 相比，Ge（见图 3.1(b)）的压痕周围凸起暗区部分面积要稍小，直径尺寸约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。与图 3.1(a)和(b)所对应的 Si、Ge 材料相比，图 3.1(c)和(d)分别对应 GaAs 和 InP 的显微压痕周围凸起暗区部分面积要小得多。图 3.1(c)的 GaAs 材料只在环绕压痕左侧有小面积的凸起部分，说明其脱层造成的凸起并不明显；而图 3.1(d)的 InP 材料，仅在压痕边缘出现轻微的凸起，说明 InP 发生脱层变形同样不太明显。可以看出，对于 Si 和 Ge 的单晶材料，在显微硬度计压头的集中应力作用下，其破坏形式是变形—脱层—断裂三个阶段；而 GaAs 和 InP 单晶半导体材料在其开裂过程则可能经历较小的脱层破坏，而主要破坏形式是变形—断裂二个阶段。

从图 3.1 的裂纹分布来看，Si（图 3.1(a)）和 Ge（图 3.1(b)）两种单晶材料在发生开裂时，其裂纹都是从显微硬度压痕尖角的应力集中处产生，而 GaAs（图 3.1(c)）和 InP（图 3.1(d)）两种单晶材料在发生开裂时，其裂纹不仅在压痕尖角应力集中处出现，且在压痕边缘处也出现了，这些边缘裂纹较对称地分布在显微压痕周围。从裂纹的开裂方向来看，Si 和 Ge 材料在(100)面内主要沿 $\langle 011 \rangle$ 方向开裂（各晶体学方向如图中所标注）。从表 2.1 中可知，这些方向为 Si、Ge 的 $\{111\}$ 解理面与(100)面的交线方向；而 GaAs 和 InP 的开裂方向为 $\langle 011 \rangle$ 或 $\langle 001 \rangle$ 方向，是 GaAs 和 InP 的 $\{110\}$ 解理面与(100)面的交线。

图 3.2 为四种单晶半导体材料显微压痕附近的高倍 SEM 观察照片。观察压坑表面发现，Si 和 Ge 两种材料的压坑面上都存在剪切断层（shear faults）。这些剪切断层由近似平行的等间距条纹组成，如图 3.2(a)和(b)中黑色箭头指示部分所示，这些断层间距约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。而在图 3.2(c)和(d)的 GaAs 和 InP 两种材料的压坑表面却没有观察到上述剪切断层行为。图 3.2(c)的 GaAs 材料压坑表面还发现白色箭头所指部位有微裂纹存在。进一步观察发现，GaAs 压坑上的微裂纹距离压痕中心约 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ ；同样，对于图 3.2(d)的 InP，其压坑上的微裂纹距离压痕中心约为 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 。

从四种材料显微压痕附近区域观察还发现，Si 和 Ge 两种材料除了因脱层导致的凸起之外，并不能观察到其它的变形形貌。相比之下，GaAs 和 InP 两种材料的压痕附近则出现了较明显的滑移线，如图 3.2(c)和(d)中的黑色箭头所指示。其中 GaAs 中出现了两组滑移线，即分别为 $[011]$ 方向、平均间距约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的滑

移线和 $[0\bar{1}1]$ 方向、平均间距约为 500 nm 的滑移线。InP 晶体中只有一个滑移系开动，如图 3.2(d) 中的黑色箭头所指示，为 $[0\bar{1}1]$ 方向、平均间距约为 500 nm 的滑移线。压痕附近的滑移线与压痕面上的微裂纹或者垂直相交（如图 3.2(c) 所示）或者相连（如图 3.2(d) 所示），这说明压痕面上的裂纹也萌生于滑移线处。从上述观察可知，在显微压痕诱发的集中应力作用下，四种单晶半导体材料呈现出不同的变形行为：即 Si、Ge 材料的剪切断层变形、GaAs 和 InP 的滑移线变形行为以及在压痕内部的裂纹出现的变形开裂行为。

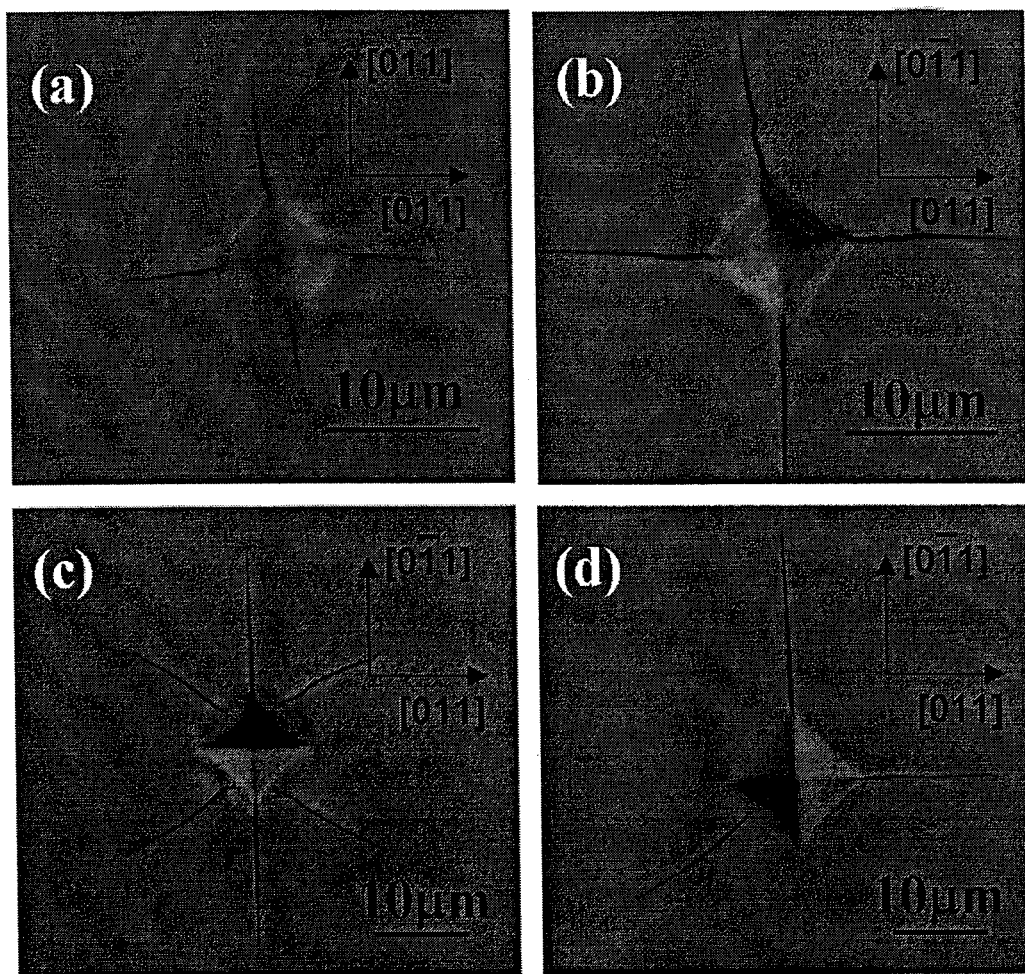


图 3.1 四种脆性单晶半导体材料在压入载荷为 0.5 N、加载保持时间为 10 s 条件下显微压痕区开裂行为的扫描电镜照片，(a) Si，(b) Ge，(c) GaAs 和 (d) InP

Fig.3.1 SEM images of cracking behavior of the indent of four brittle semiconductor crystals under indentation load of 0.5 N and holding time of 10 s, (a) Si, (b) Ge, (c) GaAs and (d) InP

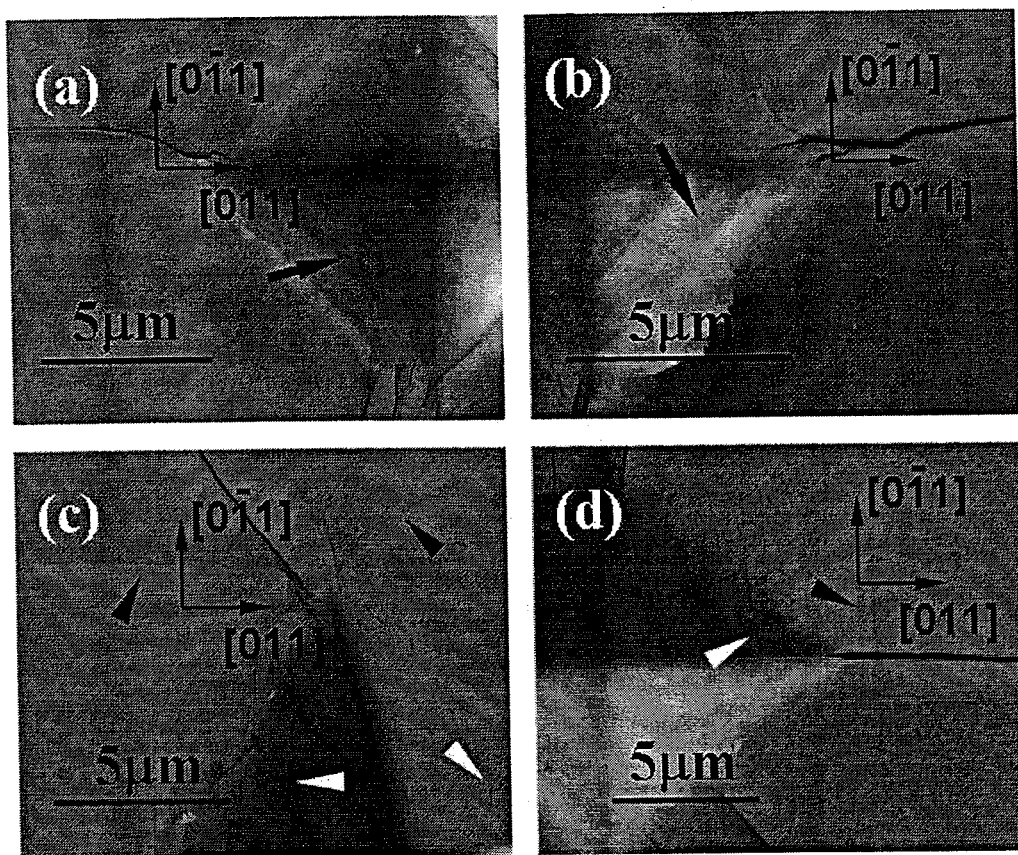


图 3.2 四种脆性半导体单晶体在压入载荷为 0.5 牛顿、保持时间为 10 秒条件下显微压痕区附近变形行为, (a) Si, (b) Ge, (c) GaAs 和(d)InP

Fig.3.2 SEM images of deformation behavior of the indent of four brittle semiconductor crystals under indentation load of 0.5 N and holding time of 10 s, (a) Si, (b) Ge, (c) GaAs and (d)InP

3.3 硬度的面内各向异性

通过在(100)面内转动压头到不同角度(α)进行显微压痕实验, 测量了具有相同面外取向, 压痕沿不同面内取向的显微硬度。测量方法如图 2.6 所示。初始压痕位置为 $\alpha=0$, 逐渐增加 α 角度, 获得的显微硬度随角度 α 的变化关系如图 3.3 所示。由图中可以发现, 首先, 硬度值的大小顺序为: $H_{Si} > H_{Ge} > H_{GaAs} > H_{InP}$; 其次, 四种材料在硬度上分别存在不同程度的各向异性。Si 的面内硬度在 $\langle 001 \rangle$ 方向出现最大值, 在 $\langle 011 \rangle$ 方向出现最小值; 与之相反, GaAs 和 InP 的面内硬度在 $\langle 001 \rangle$ 方向出现最小值, 在 $\langle 011 \rangle$ 方向出现最大值; 而 Ge 的面内硬度在各个方向上没有十分明显的变化。另外值得注意的是, GaAs 的硬度与采用文献^[12]中 Knoop 压痕方法得到的结果正好相反, 这主要是由于其产生的应力分布并不相同。当

Knoop 压痕与 Vickers 压痕处于相同应力集中方向时，压头受到材料的阻力在水平方向差约 45° ，所以两种类型的压痕方法得到硬度值的趋势正好相反。

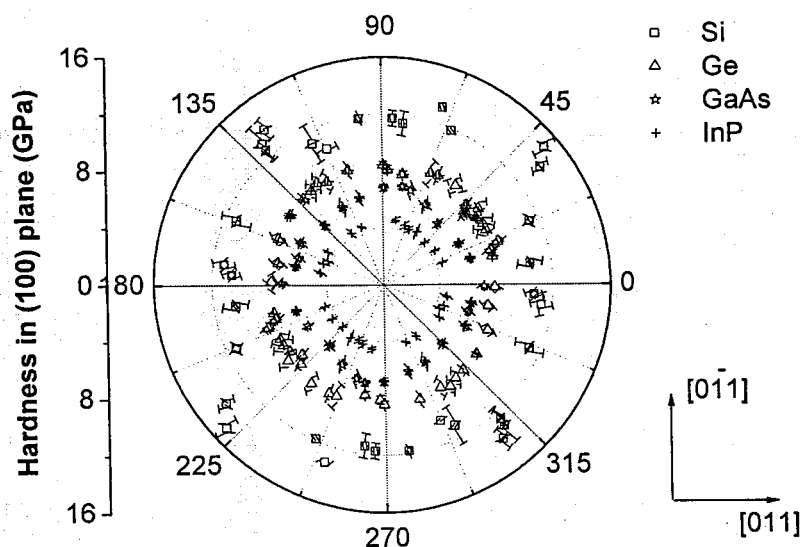


图 3.3 Si、Ge、GaAs 和 InP 单晶在(100)面内不同方向上硬度极图分布

Fig. 3.3 Variation of (100) in-plane hardness along different directions of Si、Ge、GaAs and InP single crystals.

3.4 弹性模量与硬度之间关系

由上面的结果（图 3.3）和第二章的结果（图 2.3）可以看到，四种单晶体半导体材料的弹性模量和硬度在面内都具有各向异性。通常，硬度和弹性模量之间往往存在密切的联系^[12, 13]。在晶体结构相同的前提下，弹性模量大的方向上对应材料的硬度值高，如图 2.3 中的 GaAs 弹性模量较大的 $\{011\}$ 方向出现较大的硬度，而在弹性模量较小的 $\{001\}$ 方向出现较小的硬度值，这可能与压头尖端对材料施加的较高压应力有关；不过 Si 则出现了相反的规律。Kailer 等人的研究表明^[14]，在压痕下由于较高静水压力的作用，Si 将发生相变。由于 Si 的弹性模量在 $\langle 001 \rangle$ 方向上较小，加载过程中造成此方向较大的形变，因此，优先发生了相变而形成高压相，导致其硬度比较高。而在弹性模量较大的 $\langle 011 \rangle$ 方向上，由于没有发生相变或者相变不完全，硬度相对较低。

硬度与弹性模量的比(H/E)和屈服应力与弹性模量之比(σ_y/E)有着密切的联系，其值越大，对应的屈服应变也越大^[15]。另外，回复比率 (Recovery ratio,

$(H/E)^{1/2}$) 则表明了两个接触材料分离后沿深度方向变形的回复能力, 并在某种程度上表明了接触变形后所产生的残余应力情况^[16]。为了进一步分析在各个方向上硬度与弹性模量之间的关系, 图 3.4 给出了在不同方向上硬度与弹性模量的比值的变化。由图 3.4 可以看出, 四种材料在<001>方向上均为最大值, 在<011>方向上为最小值。Si 在各个方向上 H/E 的值都大于其它三种材料, 在<001>方向上回复比率约为 0.4, 这表明 Si 在此方向上显微硬度压痕加载和卸载中会发生较大的回复。

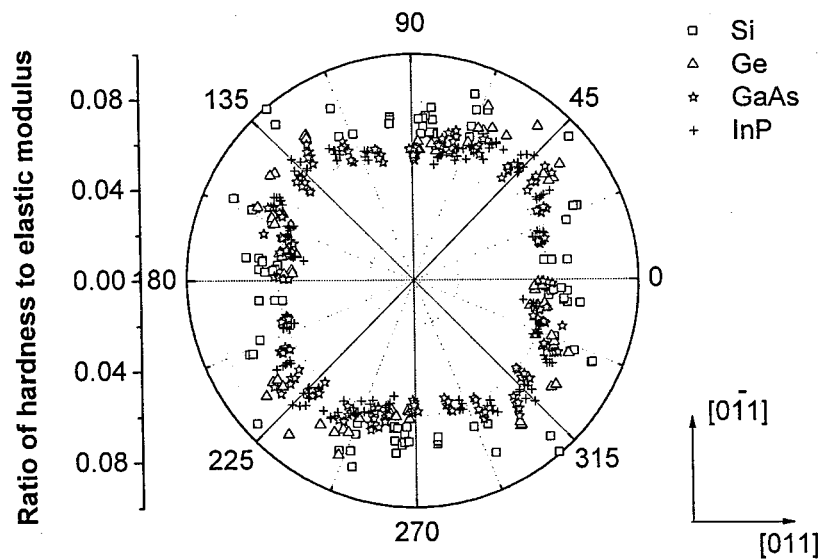


图 3.4 Si、Ge、GaAs 和 InP 单晶的(100)面内不同方向上 H/E 的变化
Fig. 3.4 Variation of H/E in (100) plane along different directions of Si、Ge、GaAs and InP crystals

3.5 小结

(1) 压痕诱发的四种单晶半导体材料表现出不同的变形与开裂行为。在显微压头的集中应力作用下, Si, Ge 的压痕内部存在剪切断层的破坏行为, 裂纹一般在压痕角部 (应力集中最大位置) 发生起裂; 与 Si 和 Ge 相比, GaAs 和 InP 的压痕周围出现了明显的滑移变形痕迹, 压痕内部没有明显剪切断层行为。

(2) Si 和 Ge 发生了变形—脱层—断裂三个过程; 而 GaAs 和 InP 在其开裂过程则可能经历较小的脱层破坏, 而主要破坏形式是变形—断裂二个阶段。

(3) 四种材料的硬度存在不同程度的各向异性。Si 的硬度在[011]方向出现最小值, [001] 方向出现最大值, 这与弹性模量的分布趋势恰好相反, 产生原因可

能是压痕诱发 Si 相变；Ge 的硬度没有明显的面内各向异性；GaAs 与 InP 在[011] 方向出现最大值，[001] 方向出现最小值，它们均与弹性模量的分布趋势相同。

(4) 四种材料的硬度与弹性模量的比值在<001>方向上均为最大值，在<011>方向上为最小值。Si 的比值在各个方向上 H/E 的值都大于 Ge, GaAs, InP 三种材料。

第四章 压痕诱发四种半导体单晶材料的开裂行为

4.1 引言

单晶体断裂行为的定量研究是材料科学中一个非常重要的课题^[12]。在各向异性的单晶体中开一个锐利的缺口,进行拉伸实验,可以发现裂纹的扭折角与不同方向上的表面能有着密切的关系^[87]。脆性单晶体的各向异性解理断裂一直为研究者所关注。随着温度的增加,各个解理面的断裂韧性将增加^[67]。单晶 Si 的弯曲断口分析表明,其形貌有着分形特征,断裂形貌在各个方向的差异来源于局部断裂韧性的差别^[12]。Si 在拉伸下的各向异性断裂表明, $\{111\}$ 和 $\{011\}$ 面为易解理面,其对应着比较低的断裂韧性值。但是裂纹的扩展并不局限在这些低指数面上,临近压痕的其他低指数面同样存在开裂的可能^[10]。在原子尺度上分析 Si 中的各向异性解理断裂过程需要考虑到点阵陷阱。

图 4.1 中给出了 Si 单晶体所有 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 解理面相对于单晶体外法面的倾角示意图。尽管无法对开裂面进行立体的观察以确定开裂面的晶体取向,但是可以通过比较这些开裂迹线的方向,间接地推断开裂面的晶体学方向。如果不考虑复杂状态对开裂面的影响而认为这些开裂面是同一晶面族,那么我们可以通过这些迹线的相对角度进一步确认开裂面的具体方向和可能的三维方位。

尽管脆性单晶体的裂纹分析已经有了若干定性或者半定量的结果,但是裂纹究竟沿哪个方向开裂的精确确定并没有更深入分析。压痕下形成的压坑与裂纹尺寸有何种联系尚关注得较少。另外,根据上一章的实验结果表明,裂纹并不总是从压痕的角部萌生,而裂纹萌生后将如何扩展尚需要进一步表征和分析。本章将介绍压痕诱发的四种单晶半导体材料的开裂行为、断裂韧性的各向异性,并提出了一种用压痕法评价材料力学性能的新方法。

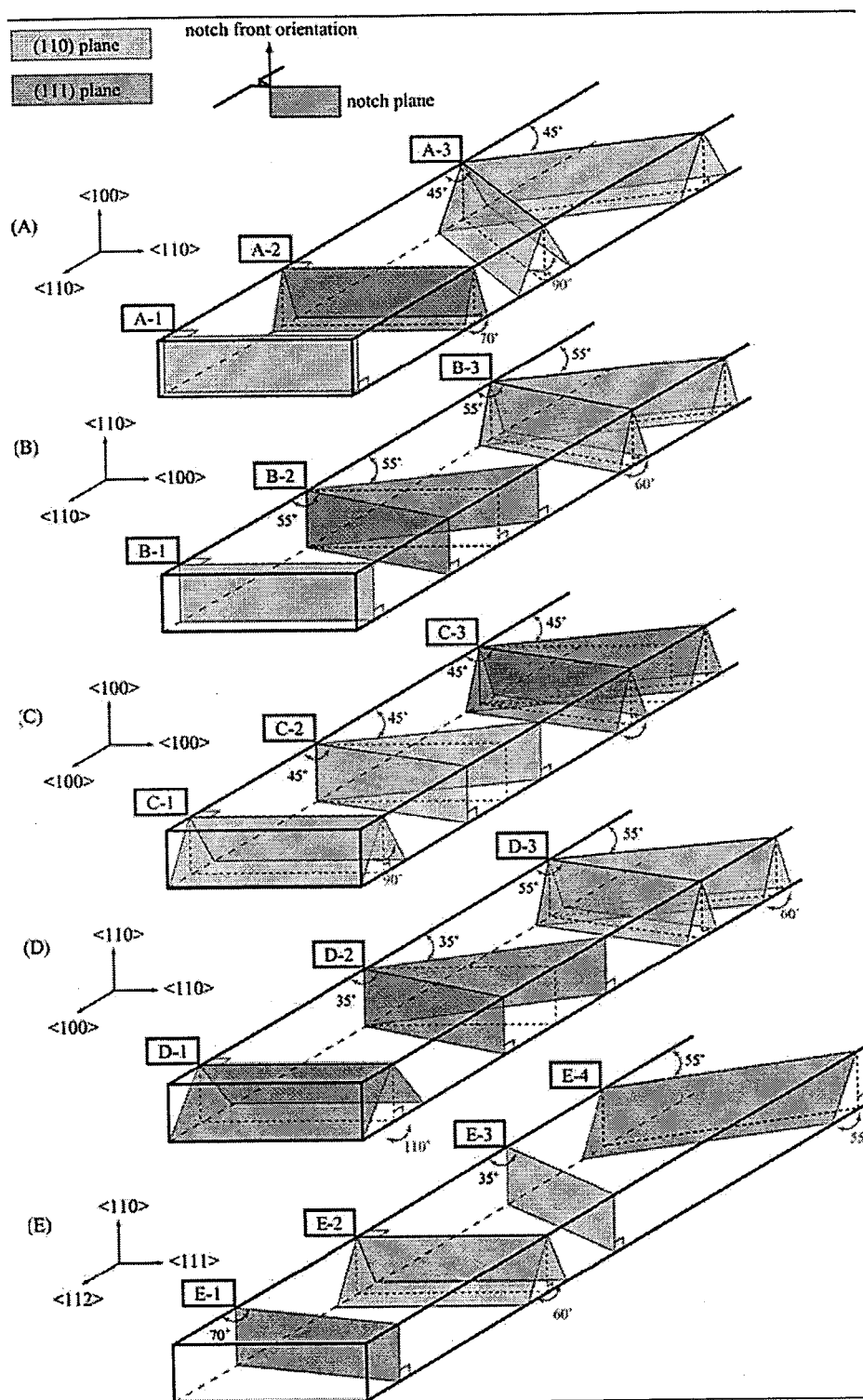


图 4.1. Si 单晶体断裂解理面与样品表面的相对位置

Fig. 4.1 Relative position of cleavage planes to the sample surface in Si single crystals ^[10]

4.2 压痕转角与开裂方向

图 4.2 是本章处理所有数据时将要采用的一种新的表达形式, 用极坐标的形式表达的优点是可以更直观地反映出裂纹实际的位置和尺寸大小, 这一点对于分析各向异性的裂纹分布并探讨尺寸关系有一定的优点。另外结合压痕旋转方法, 我们可以很好地观察在压痕逐渐转动角度时, 裂纹取向的变化和裂纹长度的变化。

为了更加清晰地区分各个数据, 这里对所涉及的数据进行了不同的处理方式。由于裂纹的方向并不总是沿着压痕对角线方向开裂, 这里我们测量了两组数据用来衡量裂纹分布情况: 其中压痕形貌采用封闭线框表示, 裂纹长度用直线段表示, 终止的裂纹的尖端位置用点 (后续为了勾画出分布规律, 采用了点划线的形式表示) 具体步骤是:

- 连接压痕的四个对角构成对角线, 两条对角线的焦点确定为测量的原点, 取测量原点到四角的长度和相应的角度, 在极坐标上获得压痕四角的相对位置, 连接相邻两点构成封闭的四方形, 这个即是压痕在极坐标的对应图形。
- 裂纹长度用 C 表示。测量裂纹长度时, 以压痕角部为起点, 测量到裂纹终止的裂纹尖端位置, 同时记录相应的角度, 在极坐标图中为了便于与压痕进行直接的比较, 将其起点平移到极坐标原点位置。连接坐标原点到终点构成的直线表示裂纹。
- 裂纹终止位置用 r 表示。裂纹终止位置的测量原点为对角线的交线构成的交点, 记录到裂纹尖端位置的角度和长度, 在极坐标的对应点就是在极坐标表示的裂纹尖端位置。

对于显微硬度计获得的压痕, 其对角线方向就是压头与样品接触锐利部位, 此处为产生应力集中部位, 也就是说压痕对角线方向是压头在样品表面所形成的最大应力集中方向。在压痕不断旋转的过程中, 如果裂纹的开裂方向与最大的应力集中方向相同或者近似, 则说明应力集中在裂纹开裂中占据主导地位; 反之随着压痕不断旋转, 裂纹开裂方向较为固定地沿着一些特定方向, 则说明应力集中

不能主导裂纹的开裂过程，这也说明材料的各向异性在裂纹的开裂过程中起到决定性作用。通过分析裂纹方向和压痕对角线方向（或者说最大应力集中方向）之间的相对位置的变化，可以较为清晰地判断各向异性和应力集中在裂纹长大过程所起的作用。通常的坐标表示方法既不能很好地说明各向异性如何影响材料的力学行为，同时也不容易获得直观的效果，采用极坐标方式，可以很好地对比压痕、裂纹的相对位置，相对取向关系的变化。采用这种方法，我们可以降压头对角线与单晶体晶体学取向不同的各种加载情况进行对比，不仅可以准确量化其中的变化，也可以清晰地获得随着外载荷以不同取向压入导致的不同的材料的开裂行为。

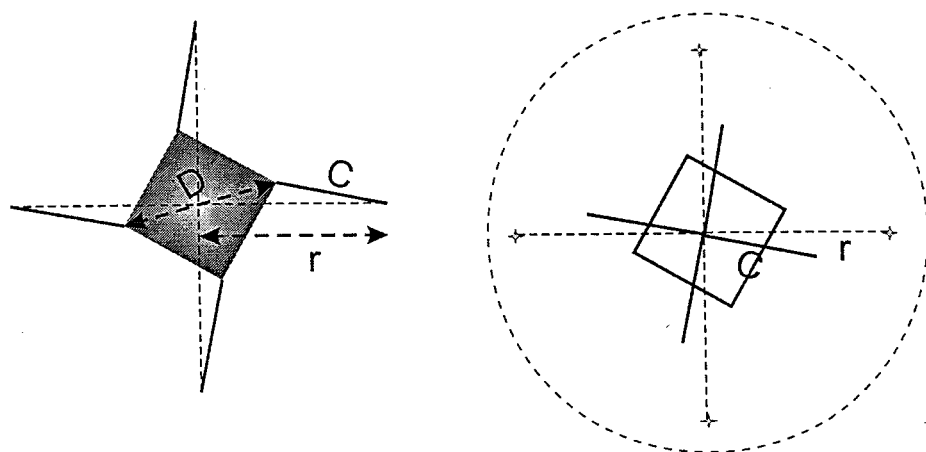


图 4.2 压痕及裂纹的极坐标表示法示意图

Fig. 4.2 Sketch of indent and cracks in polar coordinates

图 4.3 为 0.5 N 载荷下压痕诱发的 Ge 单晶的(111)面内的裂纹长度与压痕转角间的关系。由图 4.3(a)可知，当压头角部沿着易开裂面时，裂纹只沿着该方向发生开裂。这种裂纹分布的主要原因是易开裂方向上由于应力集中而发生开裂，其消耗了大部分的外载荷做功，使得其他方向不易发生开裂。如果当压头角部偏移易开裂方向一定角度，如图 4.3(b)所示，则裂纹在应力集中的方向和易开裂方向之间均存在开裂的可能性，分布比较分散；当压头旋转角度继续增加，应力集中方向和易开裂方向存在较大差距时，如图 4.3(c)所示，裂纹将沿着应力集中方向附近，裂纹还将在易开裂方向附近开裂，沿着其他方向仅存在较少的裂纹开裂。从以上的分析可以得知，应力集中对其开裂行为影响更为显著。

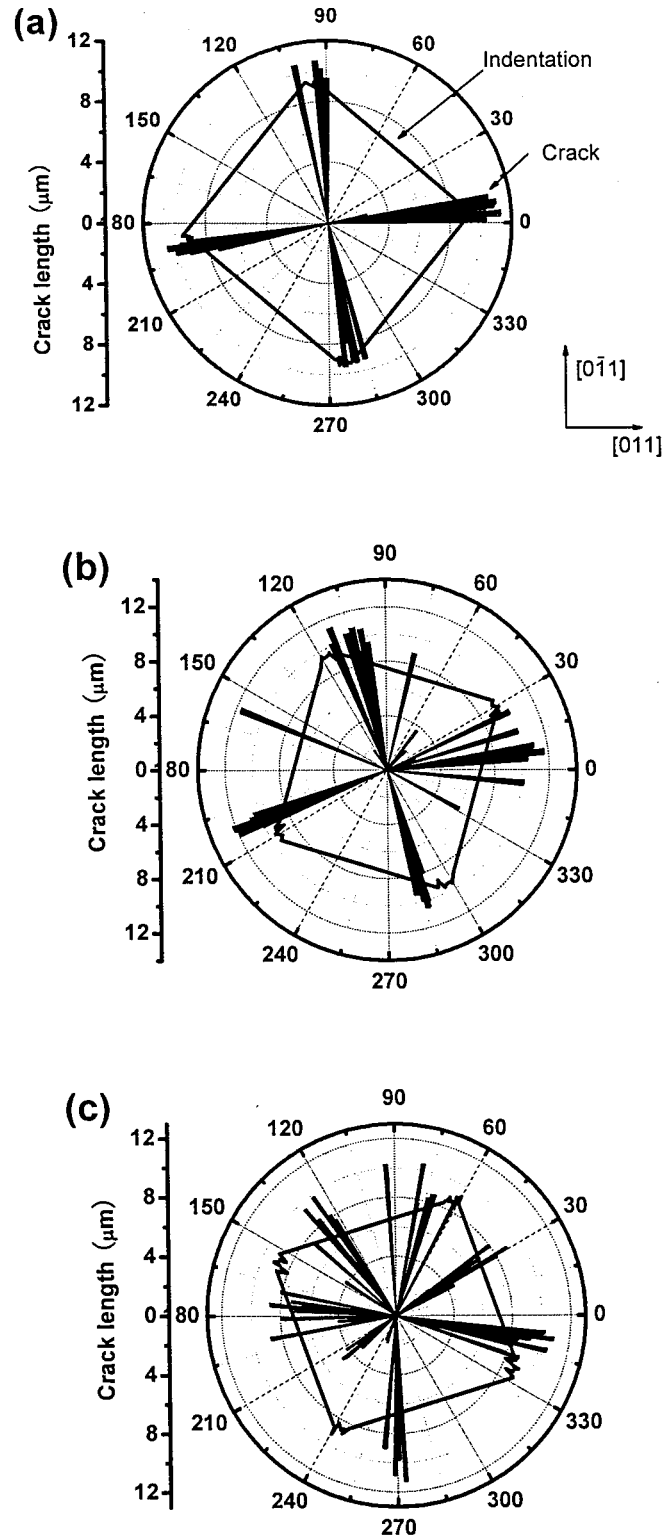


图 4.3 压痕诱发的 Ge 单晶的(100)面内的裂纹长度与压痕转动角度间的关系。施加的载荷为 0.5 N

Fig.4.3 Variation of indentation-induced crack length with rotation angle of (100) in-plane indent of Ge single crystal, loading with 0.5 N

4.3 裂纹尖端的分布特性

通过统计裂纹尖端到压痕中心的距离可以进一步考察这些裂纹扩展的长度。图 4.4 给出了 0.5 N 和 1 N 两个载荷下 Si 单晶的(100)面内不同方向裂纹尖端的位置分布。对[100]取向 Si 单晶而言, 尽管压痕诱发的裂纹可能出现在各个方向上, 但是这些裂纹尖端的位置分布很有规律, 所有裂纹尖端的位置几乎在一个正方形上, 体现了很好的四重对称性。在 $\langle 011 \rangle$ (对应的角度为 0° , 90° , 180° 和 270°) 方向上裂纹最长, 这些方向正好是 Si 的裂纹易开裂方向。

图 4.4 中裂纹尖端位置非常有规律地分布在宽度较窄的四方形区域中, 且随着载荷的增加, 没有显著的变化, 说明了 Si 单晶体(100)面内的开裂行为受到晶体的各向异性影响较大, 而应力集中不会显著影响裂纹的长大趋势。

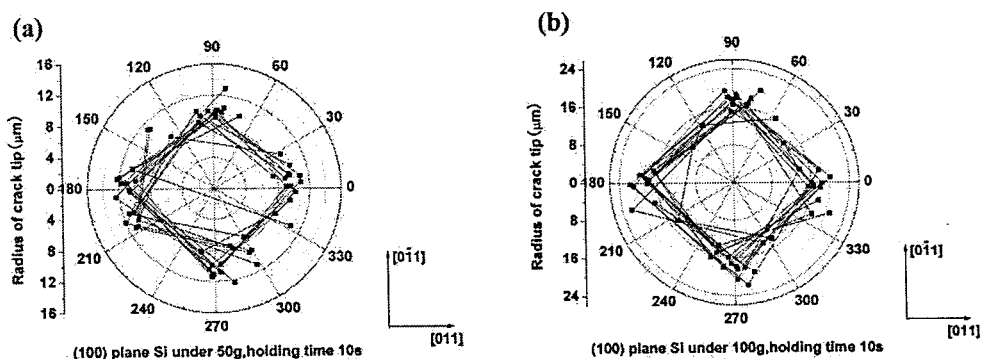


图 4.4 Si 单晶的(100)面内不同方向裂纹尖端的位置分布, 压痕载荷(a)0.5 N, (b) 1 N

Fig.4.4 Distribution of (100) in-plane crack tip of Si single crystal induced by indentation with load of (a) 0.5 N and (b) 1 N

图 4.5 给出了 0.5 N 和 1 N 两个载荷下 Si 单晶的(111)面内不同方向裂纹尖端的位置分布。与 Si 单晶中的(100)面内的裂纹相比, Si 单晶中的(111)面内的裂纹尖端分布近似在一个正三角形上, 顶点分别是 60° , 180° , 300° , 这些方向正好也就是易开裂方向。比较图 4.5(a)和(b)可以发现, 当载荷较小时, 裂纹尖端位置分布较为规则, 不同转角压痕诱发的裂纹尖端位置分布在较窄宽度的三角形区域中, 表现了强烈的各向异性, 说明[111]取向 Si 单晶体在较低载荷下(111)面

内开裂行为受到各向异性影响强烈。而随着载荷加大, 三角形区域的相对宽度明显增加, 而且在各个方向的裂纹分布有趋紊乱的特征, 说明当载荷增加的时, 各向异性对开裂行为的控制作用逐渐消失, 而应力集中可能成为裂纹开裂的主要因素。

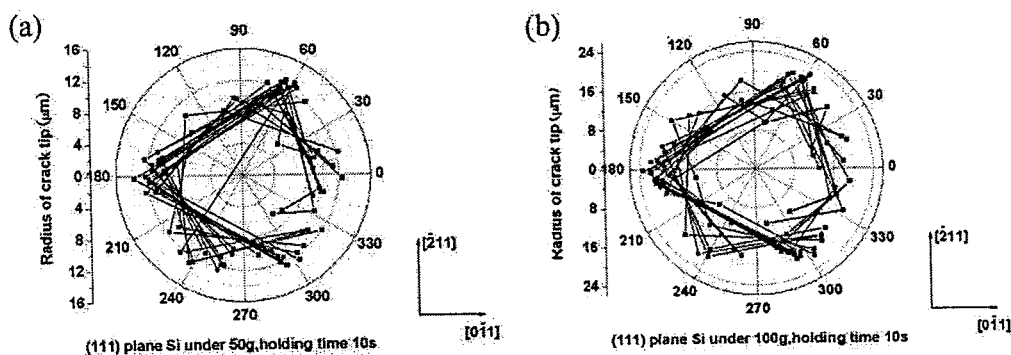


图 4.8 Si 单晶的(111)面内不同方向裂纹尖端的位置分布, 压痕载荷(a)0.5 N, (b) 1 N

Fig.4.8 Distribution of (111) in-plane crack tip of Si single crystal induced by indentation with load of (a) 0.5 N and (b) 1 N

从图 4.4 和图 4.5 可以看到, 各向异性对 Si 单晶体开裂行为是否终止有很大影响, 而且压痕诱发的面内裂纹尖端的位置各自呈现不同的分布特征。Si 单晶体的(100)面内裂纹尖端位置具有四重对称性分布特征, 而 Si 单晶体的(111)面内裂纹尖端呈现三重对称性分布特征。由图 4.1 可知, 裂纹的形貌是断裂面分离后与样品表面的交线图像, 如果压痕诱发的裂纹尖端的分布仅仅受到各向异性的影响, 那么分析断裂面与样品表面形成的迹线的对称性即可得到裂纹尖端的对称性分布情况。

由表 2.1 我们可以知道 Si 晶体中的主要解理面为 $\{111\}$ 面。图 4.5 是各个 $\{111\}$ 解理面在样品表面的(100)和(111)面上形成的裂纹迹线方向。从图 4.5 中的虚线可以看到, 在 Si 单晶体(100)面内的裂纹分布呈现两重对称性 (包含四重对称性), 而在 Si 单晶体(111)面内的裂纹分布呈现三重对称性。这也从另外一个角度说明了 Si 中各向异性行为对裂纹长大和终止具有重大作用。

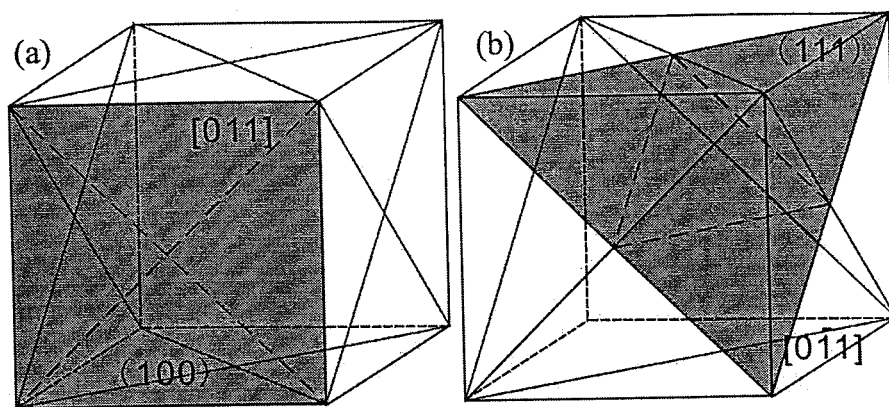


图 4.6 $\{111\}$ 解理面在 (100) 和 (111) 面上形成的裂纹方向
Fig.4.6 Direction of crack along $\{111\}$ cleavage plane projected on (100) and (111) planes

从表 2.1 可以知道 Ge 是一种性质与 Si 很相似的材料。0.5 N 压痕载荷诱发的 Ge 单晶中的裂纹尖端分布与 Si 较相似（如图 4.7 所示），其分布有着很好的四重对称性，顶点在 0° 、 90° 、 180° 和 270° 上；但对于 1 N 载荷下，裂纹尖端分布较为杂乱，没有明显的规律特征。说明随着载荷的增加，开裂行为的各向异性变得不明显。这与 (111) 取向 Si 单晶体的现象非常接近，都说明了各向异性在载荷较低时较为重要，而当载荷较大时，应力集中将影响裂纹的进一步扩展。

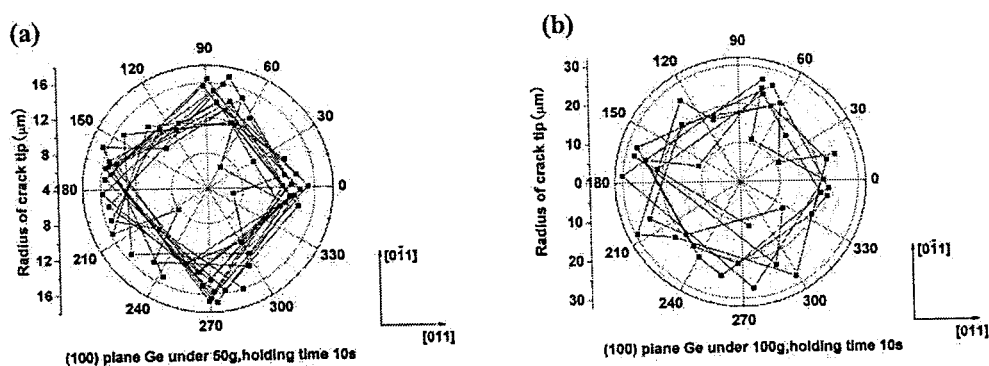


图 4.7 Ge 单晶的 (100) 面内不同方向裂纹尖端位置分布，压痕载荷 (a) 0.5 N, (b) 1 N

Fig.4.7 Distribution of (100) in-plane crack tip of Ge single crystal induced by indentation with load of (a) 0.5 N and (b) 1 N

GaAs 和 InP 在结构上比较接近（见表格 2.1），而与 Si、Ge 的结构稍有差别；不同的是前两者的主要解理面为 $\{110\}$ 和后两者的为 $\{111\}$ 解理面，这在一定程度

上导致了 GaAs 和 InP 这两种材料的断裂行为与 Si、Ge 的开裂行为不同。统计实验发现压痕诱发的 GaAs 单晶(100)面内所有裂纹尖端的位置几乎分布在一个六边形上(如图 4.8 所示), 对应角度分别为 0° 、 60° 、 120° 、 180° 、 240° 和 300° 。这些方向上裂纹最长, 这些方向正好是 GaAs 的裂纹易开裂方向。

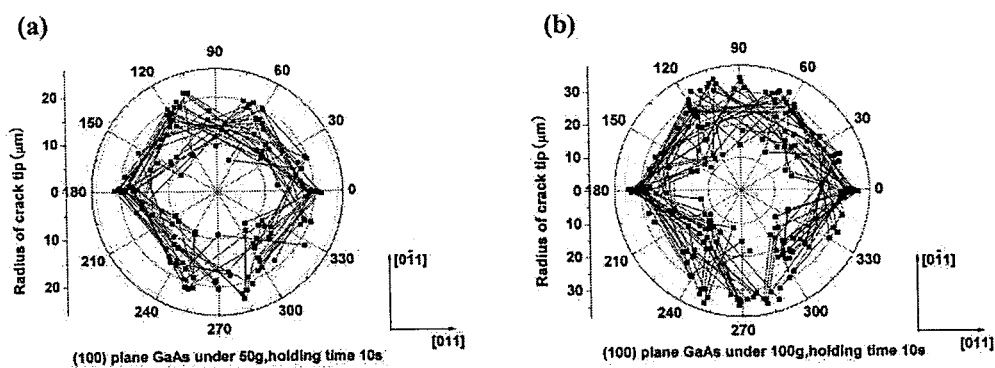


图 4.8 GaAs 单晶的(100)面内不同方向裂纹尖端的位置分布, 压痕载荷(a)0.5 N, (b) 1 N

Fig.4.8 Distribution of (100) in-plane crack tip of GaAs single crystal induced by indentation with load of (a) 0.5 N and (b) 1 N

图 4.9 为 GaAs 单晶中 $\{110\}$ 解理面在样品表面(100)面上形成的裂纹方向, 一共六组解理面形成的裂纹, 其具有沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向的两重对称性和沿着 $\langle 001 \rangle$ 方向的四重对称性。这一分析与实验观察到的现象有较好的符合(如图 4.9 所示)。

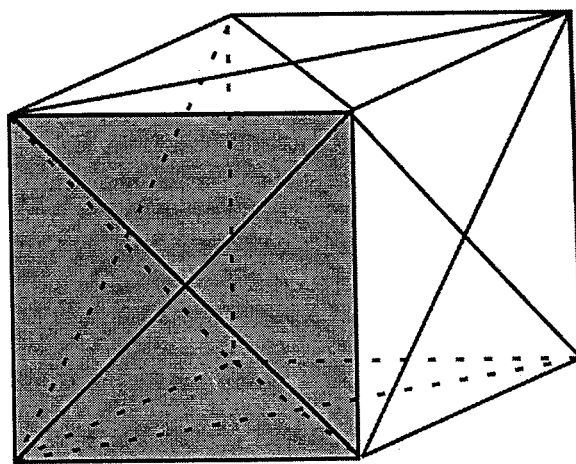


图 4.9 $\{110\}$ 解理面在(100)面上形成的裂纹方向

Fig.4.9 Direction of crack along $\{110\}$ cleavage plane projected on (100)

InP 单晶中压痕诱发的裂纹尖端分布并没有明显的对称性，在各个方向上差异不大，可以认为 InP 裂纹受材料各向异性的影响较小。如果考虑到 InP 材料本身强度较低，在同样的载荷条件下，其裂纹尖端的极坐标距离 (r) 大于其它材料，综合图 4.7、4.8、4.10、4.11 和图 4.13 可以认为，如果仅仅考虑尺寸的话，当裂纹尖端的极坐标距离 r 超过了约 $20\ \mu\text{m}$ 之后，裂纹尖端位置将趋于紊乱，说明此时材料的开裂行为受到各向异性影响的作用将显著降低，这个尺寸和材料种类无关。

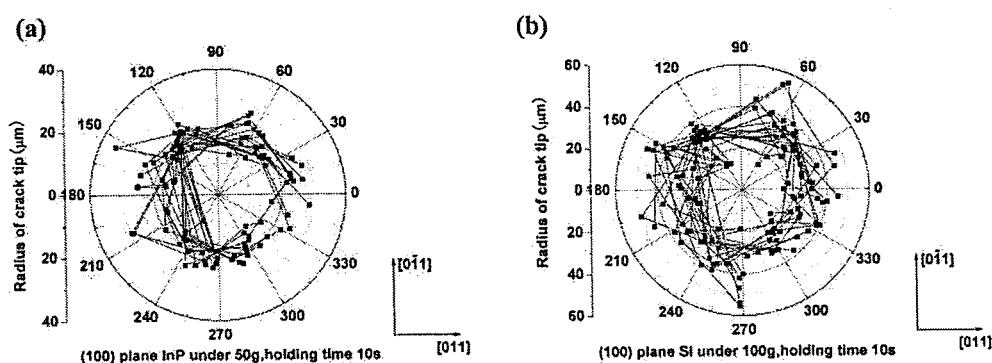


图 4.13 InP 单晶的(100)面内不同方向裂纹尖端的位置分布，压痕载荷为 (a)0.5 N, (b) 1 N

Fig.4.13 Distribution of (100) in-plane crack tip of InP single crystal induced by indentation with load of (a) 0.5 N and (b) 1 N

4.4 断裂韧性

基于能量平衡原理 Lawn 等给出了通过压痕诱发裂纹计算脆性材料断裂韧性 K_c 的表达式 [17,18]:

$$K_c = \beta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{r^{3/2}} \quad (4.1)$$

其中 E 为弹性模量， H 为硬度， P 为载荷， r 为裂纹尖端到压痕中心的距离。采用各向异性的弹性模量和硬度值，根据各个方向上的裂纹长度和 H/E ，我们计算了四种单晶体(100)面内沿不同取向开裂的断裂韧性值，如图 28 所示。由图可以看出，Si、Ge 沿 $\langle 011 \rangle$ 方向开裂的裂纹比较多，在面内的转动压头所诱发的裂纹开裂方向并没有明显的改变，开裂具有较明显的各向异性；而 GaAs、InP 材

料的开裂方向没有明显的集中倾向。尽管图 4.13 一定程度上反映了材料断裂韧性的各向异性，但断裂韧性数值的分散性较大，主要原因是裂纹不仅从压痕的角部产生（如图 3.1(c)和(d)所示），而且角部裂纹与压痕对角线并不严格处于同一直线上。图 3.1(a)和(b)所示的 Si、Ge 的断裂行为有别于脆性陶瓷，陶瓷通常从压痕的最大应力集中部起裂，具有沿压痕直径方向开裂的特性^[20]。这里的半导体单晶体的断裂过程不仅受到应力集中的影响，且还受到晶体学各向异性的影响。表 4.1 中给出了四种材料断裂韧性的统计平均值。可以看出，四种材料断裂韧性的大小顺序为： $K_C^{Si} > K_C^{Ge} > K_C^{GaAs} > K_C^{InP}$ 。

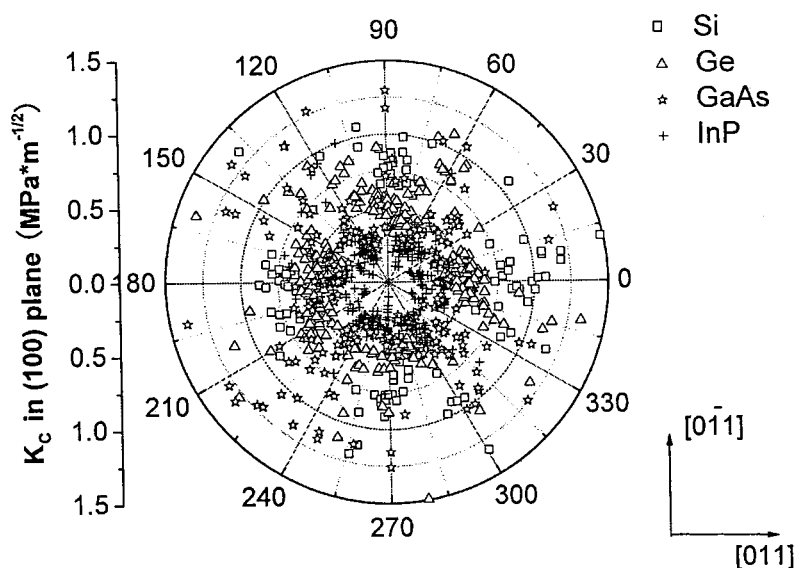


图 4.13 Si、Ge、GaAs 和 InP 四种单晶的(100)面内不同方向上断裂韧性(K_C)随压痕转角的变化

Fig.4.13 (100) in-plane fracture toughness of Si、Ge、GaAs and InP single crystals as a function of indenter rotation angle

4.5 压痕与裂纹尺寸关系

假设压头压入材料的过程中，外力做功最终用来克服表面能做功形成裂纹，采用能量平衡的原理，得到压痕对角线长度和裂纹长度之间在统计意义上的关系，其中压痕对角线长度为某个方向下多次试验的平均值。

另外，在极小的载荷条件下，样品可能仅出现压痕而不存在裂纹，而当载荷较大时，压痕和裂纹同时存在，因此可以认为材料存在某个临界压痕尺寸，当压痕的对角线长度小于它时，裂纹长度刚好为零。基于这一思想，采用计算和重复多次试验，并进行统计拟合获得了临界压痕尺寸。

4.5.1 压痕与裂纹尺寸统计关系

根据 Griffith 理论，可以认为压头压入样品所做的功将以产生裂纹的形式释放。根据相似形原理^[83]，假定压痕头只受到由于材料体积变形所产生的阻力，那么

$$F = \alpha BD^2 h \quad (4.2)$$

其中 B 为体模量，D 为压痕对角线长度，h 为下压深度又由于 $D \propto h$

$$F = \beta BD^3 \quad (4.3)$$

考虑外力克服这个阻力做功，则为

$$W = \int \beta BD^3 dh \quad (4.4)$$

所有的这些能量最终转化为裂纹的表面能。假设裂纹为三角形剖面，根据相似形，裂纹面的总面积为各个压痕下的裂纹长度（C）的平方和，即 $W \propto \sum C^2$ ，所以可以得到

$$D^4 \propto \sum C^2 \quad (4.5)$$

将不同载荷下四种材料的裂纹分布和压痕对角线长度比较作图（图 29）。可以发现，随着压痕对角线的增加， $\sum C$ 和 $\sum C^2$ 明显增加。这里我们可以得到一个与载荷无关的材料常数，量纲为微米

$$S = \sqrt{\frac{D^4}{\sum C^2}} \quad (4.6)$$

将 S 作为表征一个脆性材料的韧性，越脆的材料 S 就越小，反之，对于韧性材料，S 将较大。四种材料中 $S_{GaAs} > S_{InP} > S_{Ge} > S_{Si}$

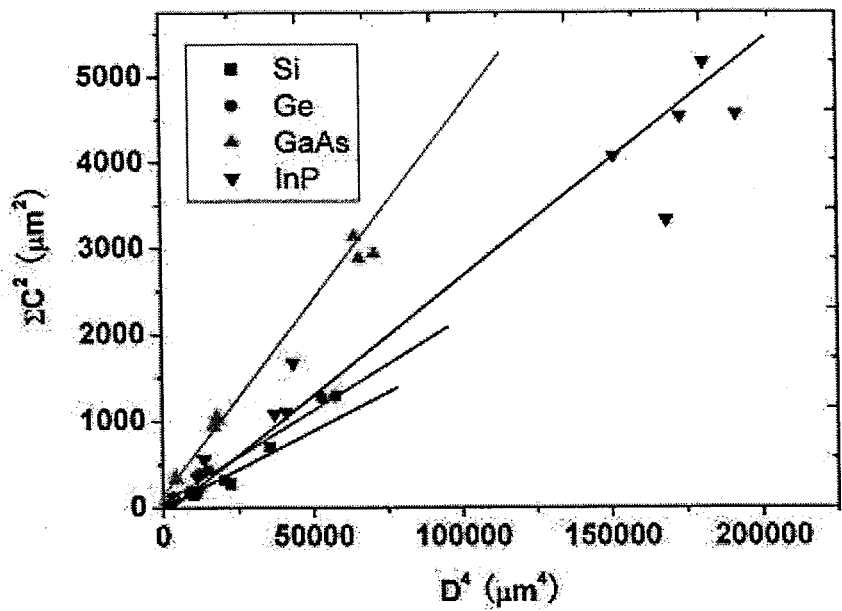


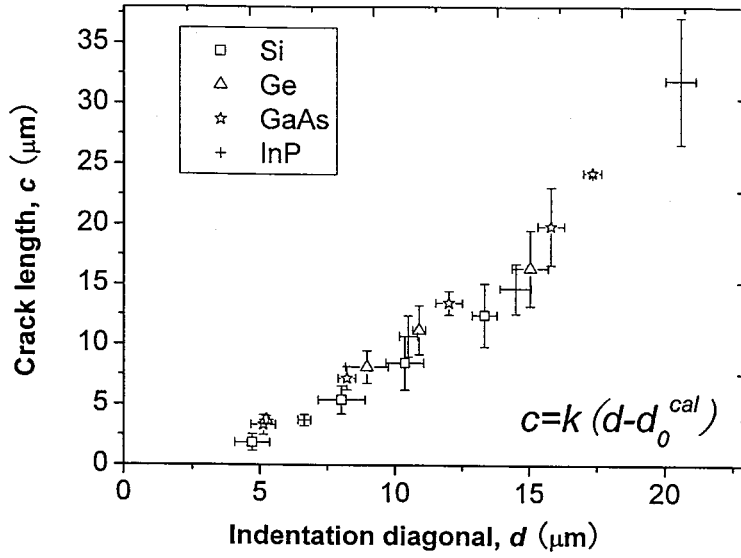
图 4.14 四种半导体单晶体压痕尺寸和裂纹统计关系

Fig.4.14 Statistic relationship of the indentation size and cracks

4.5.2 临界压痕尺寸

为了探究压痕诱发脆性材料开裂的临界条件，压痕实验选取了从 0.05 N 到 1.0 N 的多个载荷进行统计测量，获得了压痕对角线直径与裂纹长度之间的关系。图 4.15 给出了四种材料在不同载荷 (0.05 N~1.0 N) 条件下压痕诱发的裂纹长度与压痕对角线长度的关系。由图可以看出，数据存在很好的线性关系。通过线性拟合，并将直线外推，可以获得当裂纹长度为零时的临界压痕对角线尺寸(d_0^{exp})，四种材料的 d_0^{exp} 值见表 4.1。

这一临界尺寸表明了材料不发生开裂前抵抗变形的能力。 d_0^{exp} 越小，说明该材料抵抗变形能力越强，硬度也越高。由此表 4.1 可知，Ge 和 Si 的临界压坑尺寸比较小，说明其具有较高的硬度，不容易发生很大的变形；而 GaAs 和 InP 的临界压坑尺寸比较大，说明其硬度相对 Si 和 Ge 来说较低，这与前面硬度测量的实验结果相一致。Si 和 Ge 的裂纹长度与压痕对角线长度关系拟合直线的斜率比 InP 和 GaAs 对应的直线斜率小，说明前者具有较高的抵抗裂纹扩展的能力，即较高的断裂韧性。



断裂韧性的变化规律, 这为评价脆性半导体材料的力学性能提供了另一种较为简单的表征与评价方法。

表 4.1 Si、Ge、GaAs 及 InP (100) 上<011>方向力学参量

Table 4.1 Mechanical properties on <011> in (100) plane of Si, Ge, GaAs and InP					
Material	E (GPa)	H (GPa)	K_C (MPa $m^{-1/2}$)	d_0^{cal} (μm)	d_0^{exp} (μm)
Si	169	14.98±0.90	0.77±0.04	3.11	3.18
Ge	137	8.20±0.27	0.50±0.09	2.95	2.29
GaAs	121	5.74±0.22	0.43±0.08	3.53	3.73
InP	92	4.15±0.11	0.35±0.06	4.26	4.4

4.6 小结

- (1) 压痕诱发的四种半导体单晶面内裂纹长度、裂纹尖端位置随压痕转角的变化而呈现出一定的分布规律, 这主要与单晶体中解理面的晶体学方向有关。
- (2) [100]取向 Si、Ge、GaAs 和 InP 四种脆性半导体单晶的断裂韧性表现出不同程度的各向异性。由压痕实验获得的四种材料的断裂韧性 K_C 从大到小依次为 Si、Ge、GaAs、InP。
- (3) 压痕诱发裂纹长度与压痕尺寸间关系的分析结果表明: 与 GaAs 和 InP 相比, Si、Ge 具有较小的临界压痕尺寸和拟合直线斜率, 这一临界压痕尺寸和拟合直线斜率的变化规律分别与材料的硬度和断裂韧性的变化规律相一致。

第五章 四种脆性半导体单晶的动态断裂行为

5.1 引言

Griffith 认为脆性材料的断裂强度较理论强度低约一到两个数量级的原因是由于存在微裂纹而形成应力集中, Griffith 的能量平衡假设解释了为什么脆性材料在远低于理想强度的条件下断裂^[122], 并为解释裂纹萌生做了很好铺垫[36], 但其无法提供断裂过程的更多细节。上世纪中期已有不少针对断裂动态过程的研究, 但多半局限于理论模型的讨论。Freund 综合了这些研究成果, 提出裂纹扩展的能量与裂纹速度之间存在密切关系^[38]。通过巧妙地测量覆于脆性材料表面的导电薄膜的电阻变化, 可以得到裂纹扩展速度。结合先进的表面观测手段, 间接分析脆性裂纹^[77]的特性, 掀起了动态断裂研究的热潮^[116-118]。一些研究发现, 裂纹扩展速度存在一个速度的波动^[39, 44, 113], 而且可以发现随着速度的波动, 将出现了二次裂纹^[44]。

考察动态断裂过程需要一套较为复杂的设备测量裂纹速率, 不过从上述研究表明, 断口形貌是裂纹速率的直接结果, 采用形貌分区进行比较可以间接得到速率的变化关系, 进而评价动态断裂的不稳定性。试图找到一种较为简单的方式来表达动态断裂的不稳定性。在不同的加载速度条件下, 可以认为将导致不同的裂纹扩展的初始速度, 进而影响形貌的变化, 本章将对四种材料在两种加载速率下的断裂行为及断口形貌进行研究与分析, 进一步理解脆性半导体材料的动态断裂行为。

5.2 三点弯曲实验及弯曲断裂强度

根据公式 (2.4), 我们可以得到四种材料的断裂强度, 如图 5.1 所示。可以看出, 四种材料的断裂强度 Si 最大, InP 最小。较高速率加载条件下断裂强度与低加载速率的断裂强度大致相等。其中 Si 在较高加载速率下断裂强度较明显高于低加载速率

的断裂强度，Ge 和 InP 在较高加载速率下断裂强度略高，GaAs 区别最小，近似相等。在相同加载条件下，四种材料断裂强度大小的顺序与表 4.1 中通过显微压痕得到的四种材料硬度的顺序相一致。

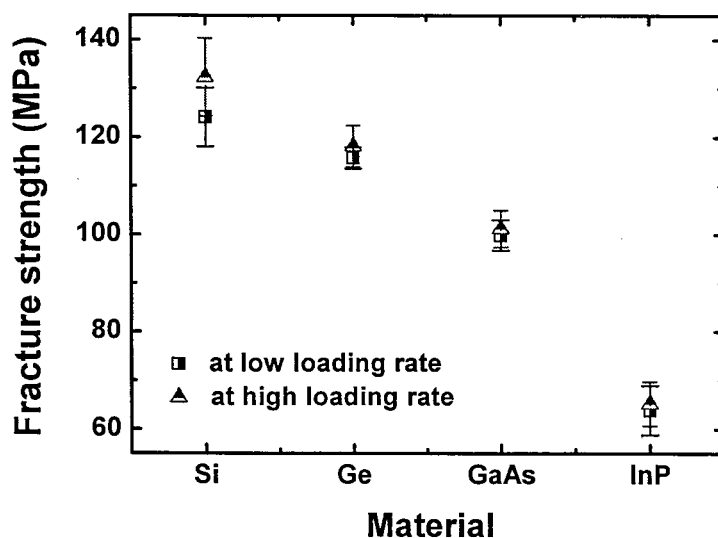


图 5.1 四种脆性单晶半导体材料的弯曲断裂强度

Fig.5.1 Fracture strength of four kinds of semiconductor single crystals

5.3 断口形貌

图 5.2 是三点弯曲试验的 InP 单晶体在低加载速率和较高加载速率两种情况下的宏观断口形貌。两种情况下都可以比较清晰地发现存在羽毛区域和光滑的镜面区域。

在图 5.2 中，可以观察到羽毛花样的特征都是从中部斜向上发展，到后续则转为垂直方向。在图 5.2 (a) 中羽毛区域条纹并不明显，且与镜面区域界限并不十分明显，而在 5.2 (b) 中羽毛区中的多重条纹并不明显，且与镜面区域界限并不十分明显，图 5.2 (b) 中断裂面的终止位置并不以羽毛区的羽毛形貌结束，而是重新产生了一个新的比镜面区域粗糙的区域，这个区域应该对应了裂纹扩展到动态断裂不稳定性之后的失稳扩展阶段。

图 5.3 是图 5.2 的局部放大照片，对于低加载速率下的 InP，并不存在严格意义的光滑到原子级别的镜面，而是以更为细小的波纹花样逐渐过渡，如图 5.3 中的 I 区所示。图 5.3 中的 II 区所示的是较高加载速率下的断口的分区过渡区域的局部放

大照片。可以发现此时羽毛区尽管也是渐变地消失于在镜面区，但是分区非常明显，而且镜面区域较为光滑，进一步用 SEM 进行细致观察发现，这里的表面粗糙度非常低，可以认为是接近于原子级别光滑。

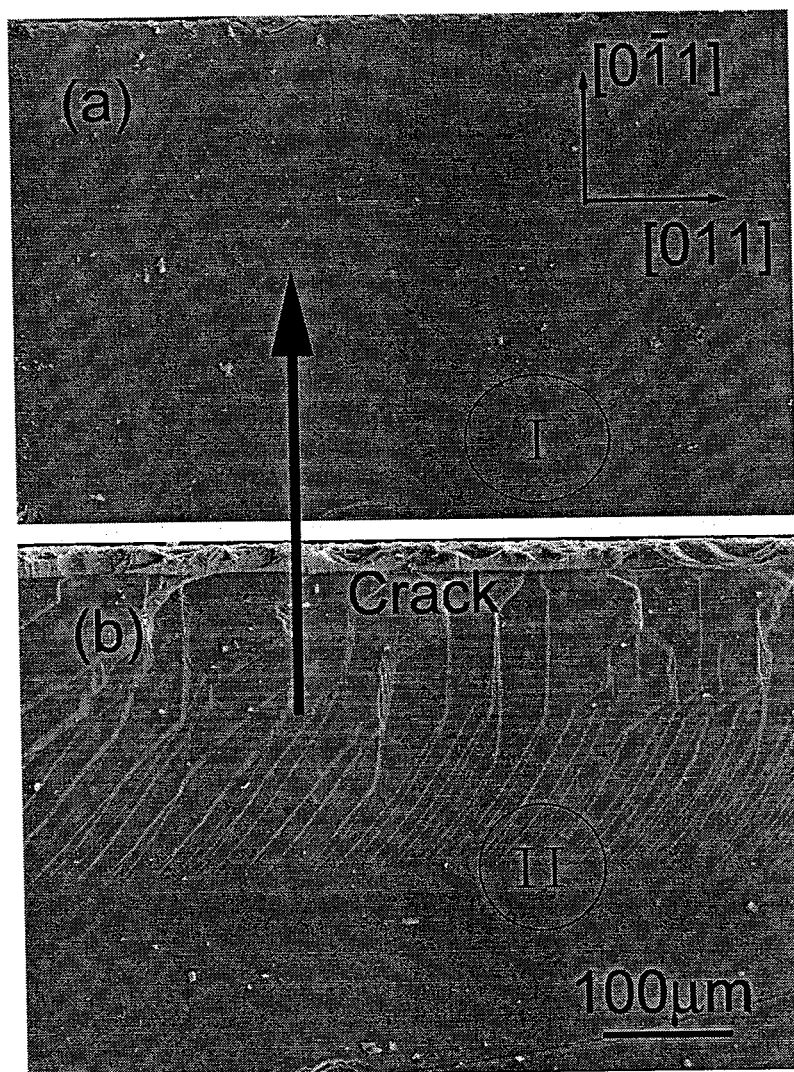


图 5.2 三点弯曲加载的 InP 单晶体宏观断口形貌 (a) 低加载速率 (b) 较高加载速率
Fig.5.2 Macro-fracture morphology of InP single crystals under three-point-bending test, (a) at low loading rate and (b) at high loading rate

对比图 5.3 的 I 和 II，我们可以得到以下结果：

- 在较高加载速率下，通常可以获得分区清晰的断口；而在较低加载速率下，分区不明显。
- 较高加载速率下的条纹花样少，但是痕迹清楚或者说成像差异明显，这也说明较

高加载速率条件下条纹的片层高度差较大；较低加载速率条件下条纹相对密集，成像差异小，对应条纹的片层高度差小。

- 低加载速率下的花样间距变化较小，近似以等间距的形式排列，没有明显的层次；而高加载速率下，断口花样复杂多变，通常一个较大的花样末梢位置由数目较多的小分叉构成，有一定的分形特征。

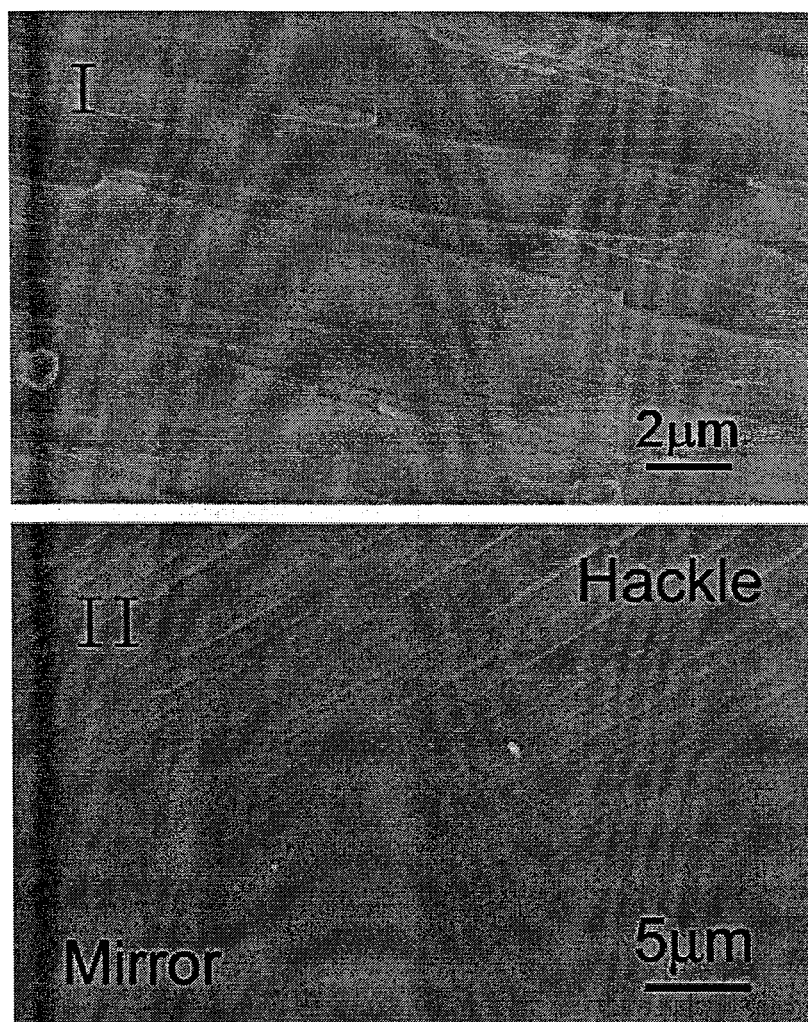


图 5.3 三点弯曲实验的 InP 单晶体的解理断口微观形貌 (I) 低加载速率 (II) 低加载速率
Fig.5.3 High magnification of fracture morphology of InP single crystals in three-point-bending test, (I)
low loading speed (II) high loading speed

5.4 形貌分区与比值关系

从图 5.2 中可以看到，大部分的脆性材料的三点弯曲断口存在镜面区和羽毛区这

两个最重要的区域，且羽毛区域的条纹尺寸随着位置不同而长短不一，为了定量表达其相互关系，我们对样品不同位置的镜面区长度（M）和羽毛区长度（H）进行了测量（如图 5.4 所示），并求得比值 H/M 。

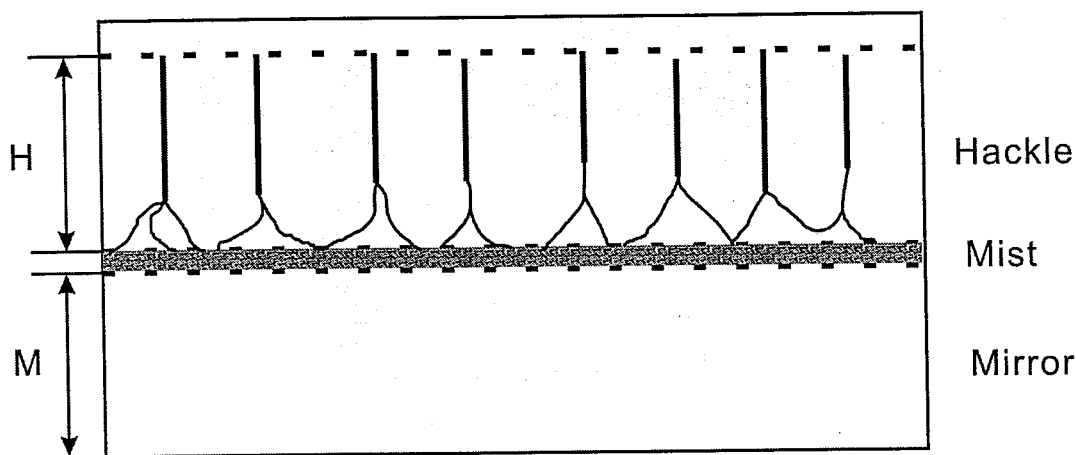


图 5.4 脆性断口分区及羽毛区(H)和镜面区(M)长度示意图

Fig.5.4 Schematic illustration of fractography and the length of hackle and mirror zones

断口形貌与裂纹速率有着密切关系，镜面区从裂纹的初始速度为零开始，到达第一个临界速度(V_1)，然后很快进入次裂纹萌生，主要形成羽毛区，到达第二个临界速度(V_2)完成羽毛区形貌，并最终失稳扩展^[67]。本实验由于设备有限无法精确获得裂纹扩展的速率，所以采用了两个区域的比值来间接地表示裂纹扩展过程的速率变化关系。图 5.5 和图 5.6 分别为对 Si 和 Ge 断口形貌以及 InP 和 GaAs 断口形貌上的分区作的比值结果，其中 Si 和 Ge 的羽毛区域的花样平行于裂纹扩展方向，而 GaAs 和 InP 的羽毛花样从倾斜逐渐转为垂直，这里测量时仅处理为垂直方向的长度。

对于单质型半导体单晶体 Si 和 Ge（图 5.5），可以得到以下结果：

- 对于同种材料，低速加载速率下的比值高于较高加载速率条件下的比值。
- 在相同加载速率条件下，Ge 的比值略高于 Si 的比值。

由图 5.6 对于化合物型半导体单晶体 InP 和 GaAs，可以得到以下结果：

- 在较高加载速率下 InP 和 GaAs 的比值相近，在低加载速率下 GaAs 的比值高于 InP 的比值。
- 在两种加载速率条件下，InP 保持相近的比值，而 GaAs 的比值随加载速率变化较大。

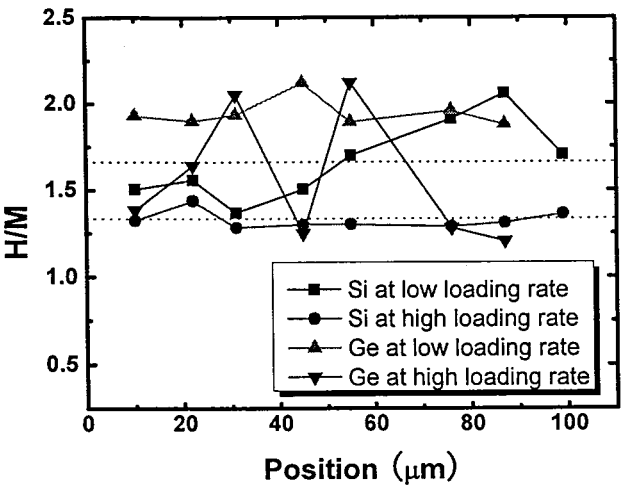


图 5.5 Si 和 Ge 单晶体在低加载速率和高加载速率下的 H/M 比值
Fig.5.5 H/M of Si and Ge single crystals at the low loading and high loading rates

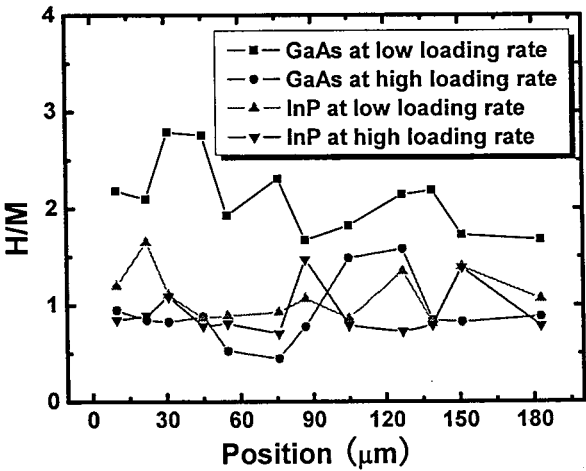


图 5.6 GaAs 和 InP 单晶体在低加载速率和高加载速率下的 H/M 比值
Fig.5.6 H/M of GaAs and InP single crystals at the low loading and high loading rates

通常，动态断裂的裂纹扩展速率随时间的变化曲线可由图 5.7 表示，从起始到 V_1 阶段裂纹速率曲线以下的区域对应了 Mirror 区的长度 M ，而由 V_1 变化到 V_2 这个过程裂纹速率曲线以下的区域对应了 Hackle 区的长度 H 。假设材料在动态断裂过程

中容易发生断裂的不稳定性, 那么 V_1 将比较小, M 相应较小, H/M 将较大; 反之, 则 H/M 将较大。从以上的定性分析可知, H/M 可以用来定性表征动态不稳定性程度以及断裂起始条件, 这对于判断断裂行为分析失效原因有一定的意义。

脆性材料的 V_1 变化到 V_2 这个过程的裂纹速率极快, 而另外一方面动态不稳定性速率 V_2 是一个与外界条件无关, 仅与材料自身相关的特征常数, 那么我们可以认为该阶段受到初始加载条件影响较小; 而初始的加载速率曲线可以认为有着很好的线性关系, 可以认为当材料在高速加载时, 其产生更大的速率加速度, 根据图示虚线可以得知, M 将显著减少, 而 H 将大致不变, 其结果就是低加载速率的 H/M 要高于高加载速率。

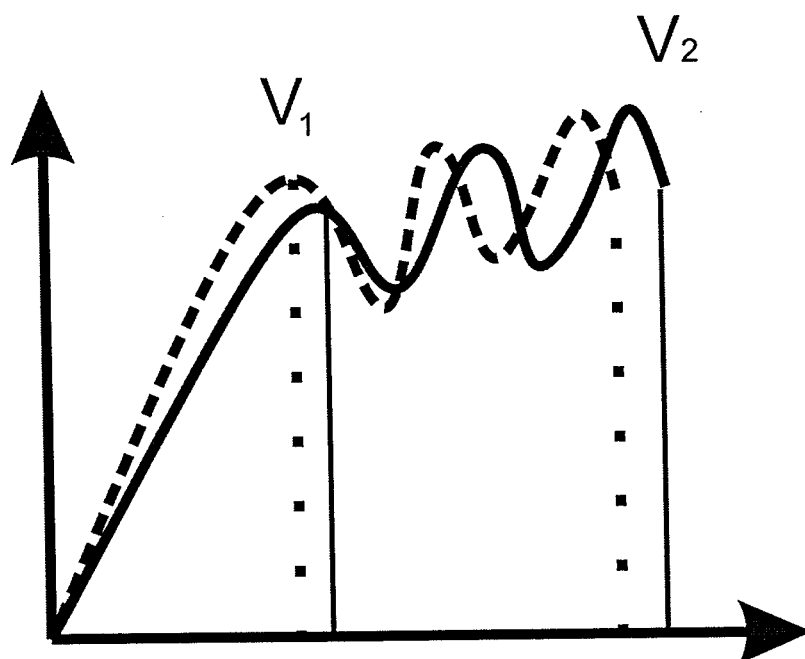


图 5.7 裂纹速率曲线中的羽毛区(H)和镜面区(M)示意图

Fig.5.7 Schematic illustration of hackle and mirror zones in crack speed curve

5.5 小结

(1) 通过三点弯曲实验获得了 Si、Ge、GaAs 和 InP 四种材料的弯曲断裂强度, 四种材料的断裂强度依次减小。

(2) 定义了一个镜面区与羽毛区长度的比值 H/M , 测量了四种材料弯曲断裂断口上的比值大小。低加载速率下的比值高于高加载速率下的比值; 对于单质的 Si 和 Ge 单晶体, 在相同加载速率条件下, Ge 的比值略高于 Si 的比值; 而对于化合物半导体,

在较高加载速率下 InP 和 GaAs 的比值相近，在低加载速率下 GaAs 的比值高于 InP 的比值。同时，InP 的比值受加载速率的影响较小，而 GaAs 受加载速率的影响较大。

第六章 全文总结

本文选取了 [100] 取向的 Si、Ge、InP 和 GaAs 四种典型的单晶半导体材料作为研究对象,通过显微压痕实验和三点弯曲实验并结合统计的方法系统地研究了四种单晶半导体材料的形变与开裂行为,强度与断裂韧性的面内各向异性,获得了如下研究结果。

1. 压痕载荷作用下, Si 和 Ge 单晶体的塑性变形以剪切断层为主,而 GaAs 和 InP 单晶体则通过滑移系的开动协调变形。相同压痕载荷下, [100]取向 Si 和 Ge 单晶体表现出明显的局部脱层行为,而 InP 单晶体的脱层趋势较小。
2. [100]取向 Si、Ge、GaAs 和 InP 四种单晶的显微硬度、弹性模量、断裂韧性表现出不同程度的面内各向异性。Si 的性能在 $\langle 011 \rangle$ 方向出现最小值, $\langle 001 \rangle$ 方向出现最大值,这与弹性模量的分布趋势恰好相反; Ge 的性能没有明显的面内各向异性; GaAs 与 InP 的性能在 $[011]$ 方向出现最大值, $[001]$ 方向出现最小值,它们均与弹性模量的分布趋势相同。
3. 四种材料的弹性模量 E 、硬度 H 和断裂韧性 K_{IC} 从大到小依次为 Si、Ge、GaAs、InP。四种材料的硬度与弹性模量的比值在 $\langle 001 \rangle$ 方向上均为最大,在 $\langle 011 \rangle$ 方向上为最小。Si 的 H/E 值在各个方向上均大于 Ge, GaAs, InP 三种材料。
4. 压痕诱发单晶体的裂纹长度与压痕尺寸间关系的分析结果表明:与 GaAs 和 InP 相比, Si、Ge 具有较小的临界压痕尺寸和拟合直线斜率,这一临界压痕尺寸和拟合直线斜率的变化规律分别与材料的硬度和断裂韧性的变化规律相一致。
5. 四种材料的动态断裂实验结果表明,低加载速率下断口上羽毛区长度与镜面区长度的比值大于较高加载速率下的比值;对于 Si 和 Ge 单晶体,在相同加载速率条件下, Ge 的比值略高于 Si 的比值;而 InP 和 GaAs 单晶体在较高加载速率下的比值相近,在低加载速率下 GaAs 的比值高于 InP 的比值。同时, InP 的比值受加载速率的影响较小,而 GaAs 受加载速率的影响较大。