

氦离子注入 4H-SiC 晶体的纳米硬度研究*

张 勇¹⁾²⁾ 张崇宏^{1)†} 周丽宏¹⁾²⁾ 李炳生¹⁾²⁾ 杨义涛¹⁾²⁾

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2009 年 8 月 20 日收到; 2009 年 10 月 29 日收到修改稿)

4H-SiC 晶体经能量为 100 keV, 剂量为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的氦离子高温 (500 K) 注入后, 再在 773—1273 K 温度范围内进行了退火处理, 最后使用纳米压痕仪测量了样品注入面的硬度. 测试结果表明, 在 500—1273 K 温度范围内样品的硬度随退火温度升高呈现先增大后减小再增大的趋势, 其中 773 K 退火样品的硬度增大明显. 分析认为, 退火样品的硬度变化是由退火过程中缺陷复合与氦泡生长导致样品内部的 Si—C 键密度、键长和键角改变引起的.

关键词: SiC, 注入, 氦泡, 纳米压痕

PACC: 6170T, 6170A, 6220M

1. 引 言

SiC 作为第三代宽禁带半导体材料的代表, 具有高热导率、高击穿电场强度、高载流子饱和漂移速率等优点, 在高温、大功率电子器件领域具有广阔的应用前景^[1]. SiC 纤维增强的 SiC 母体复合材料具有好的化学惰性、低感生放射性、优越的高温强度和韧性、导热性能好、抗腐蚀能力强等优点, 适于在聚变反应堆第一壁、核废料处理容器等强辐射或高温环境下使用^[2]. 聚变反应堆第一壁材料的工作环境非常苛刻, 包括长时间的强辐射 (高能中子、 α 粒子等), 高温及化学腐蚀作用. 这种环境会导致材料微观结构和宏观力学性能的变化. 在聚变堆内部使用的材料中, 氦的积累速率 (用原子含量表示) 一般超过 $1.0 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$, 而材料中产生的氦原子极易和空位型缺陷结合最终长大形成气泡和空洞, 最终会导致材料失效. 由于离子加速器提供的辐照条件具有辐照剂量、温度等参数精确可控、注入速率高的优点, 因此可用离子注入法来模拟聚变堆环境中辐射引起的材料损伤效应, 以探讨材料微观结构和宏观性能变化的规律.

由于载能离子射程的限制, 动能在 10^3 eV 量级

的离子束在 SiC 材料中所产生的辐照损伤和注入氦的区域局限在表层以下约几百纳米的范围, 所以常规硬度仪不能反映材料表面微观力学性能的变化, 而纳米压痕仪可以满足这方面的需要. 本文借助纳米压痕仪研究氦离子注入 4H-SiC 晶体的力学性能随退火温度变化的规律.

2. 实 验

实验样品选用厚度为 0.3 mm 的 n 型 4H-SiC 单晶片 (表面取向为 (0001), 由 Cree 公司生产). 氦离子注入能量为 100 keV, 注入剂量为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 注入过程中样品温度保持在 500 K, 以防止样品发生非晶化. 图 1 给出了利用蒙特卡罗方法模拟程序^[3] SRIM2006 得到的 4H-SiC 中氦原子浓度及离位损伤随深度的分布, 在射程末端附近存在一个氦原子浓度峰 (用原子含量 C_{He} 表示氦原子浓度) 和一个晶格损伤峰 (用基体原子的平均每年离位次数 N_d 表示晶格损伤程度). 氦原子的最大含量为 2.3%, 离位损伤最大值为 $N_d = 1.3$. 注入完成后, 将样品切成 6 个小块, 其中 5 个样品分别在真空条件下 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 等时恒温退火处理, 退火温度分别为 773, 873, 973, 1073 和 1273 K, 退火时间均为 0.5 h.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10575124) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: c.h.zhang@impcas.ac.cn

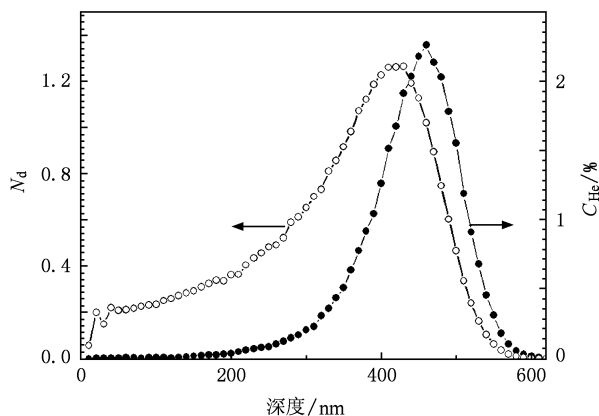


图 1 计算得到的 4H-SiC 中注入氮原子的浓度和基体原子的离位损伤随深度的分布

实验采用瑞士 CSM 公司生产的压痕测试仪(金刚石维氏压头,四棱锥形)对氮离子注入及退火后的样品进行了硬度测试,测试是在室温下进行的.参考图 1 中氮离子注入后样品内损伤程度与深度的关系,取压入深度分别为 100,200,300,400 和 650 nm.

图 2 为样品表面受压前后的压痕示意图,其中 h_c 为压入接触深度, h_m 为最大压入深度.按照经典的弹塑性变形理论^[4]中关于硬度的定义,被测样品的硬度可由下式表示:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}, \quad (1)$$

$$A = 4h_c^2 \tan^2 \alpha \\ \approx 24.504h_c^2, \quad (2)$$

式中 H 为被测样品的硬度, F_{\max} 为最大压入载荷, A 为压痕的投影面积, α 为金刚石四棱锥压头的轴线与三个面的夹角(维氏压头为 68°).

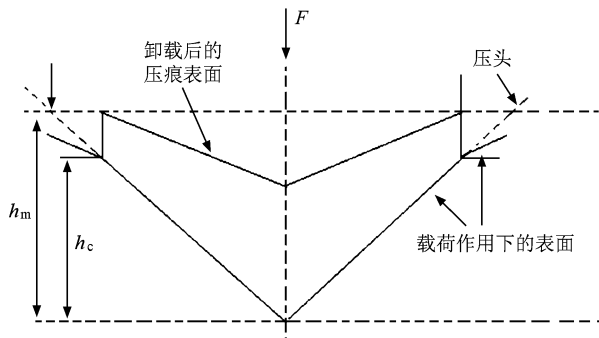


图 2 样品表面受压前后的压痕示意图

3. 实验结果

图 3 给出了未注氮样品、注氮后未退火样品及不同温度退火样品的硬度随最大压入深度的变化关系.

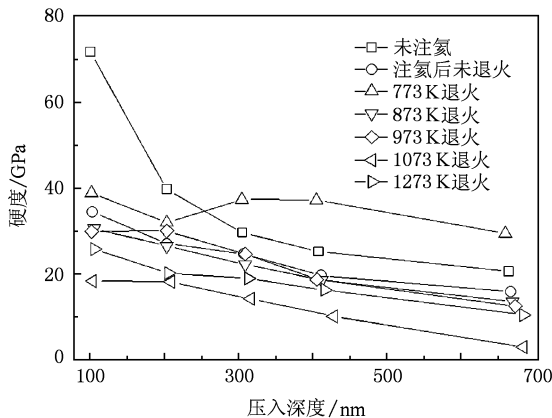


图 3 样品的硬度随最大压入深度的变化关系 氮离子的注入能量为 100 keV,剂量为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

从图 3 可以看出,未注氮样品的硬度随着最大压入深度增加而减小并逐渐趋于平缓,表现出 SiC 材料的压痕尺寸效应(indentation size effect)^[5].根据几何必需位错(geometrically necessary dislocation)原理^[6],可得硬度 H 与压痕深度 h 之间的关系为

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}, \quad (3)$$

其中 H 是压入深度为 h 时的硬度, H_0 是无限深度处的硬度, h^* 是和压头形状有关的特征长度.由(3)式可知,随着压入深度 h 的增大,硬度 H 呈减小的趋势.

从图 3 还可以看出,注氮后未退火和各退火样品(除 773 K 退火样品外)的硬度显著减小,并随着压入深度增加也表现出压痕尺寸效应.而 773 K 退火样品的硬度表现出先减小再增大后减小的趋势,且压入深度超过 300 nm 的硬度曲线位于未注氮样品之上.

图 4 为对应图 3 中不同压入深度处各退火样品的硬度随退火温度的变化关系.从图 4 可以看出,氮离子注入后不同压入深度处各样品的硬度随退火温度的变化趋势基本相同,大体呈现出先增大后减小再增大的趋势,其中图 4(c)和(d)中对应 773 K 退火条件曲线变化最为明显.

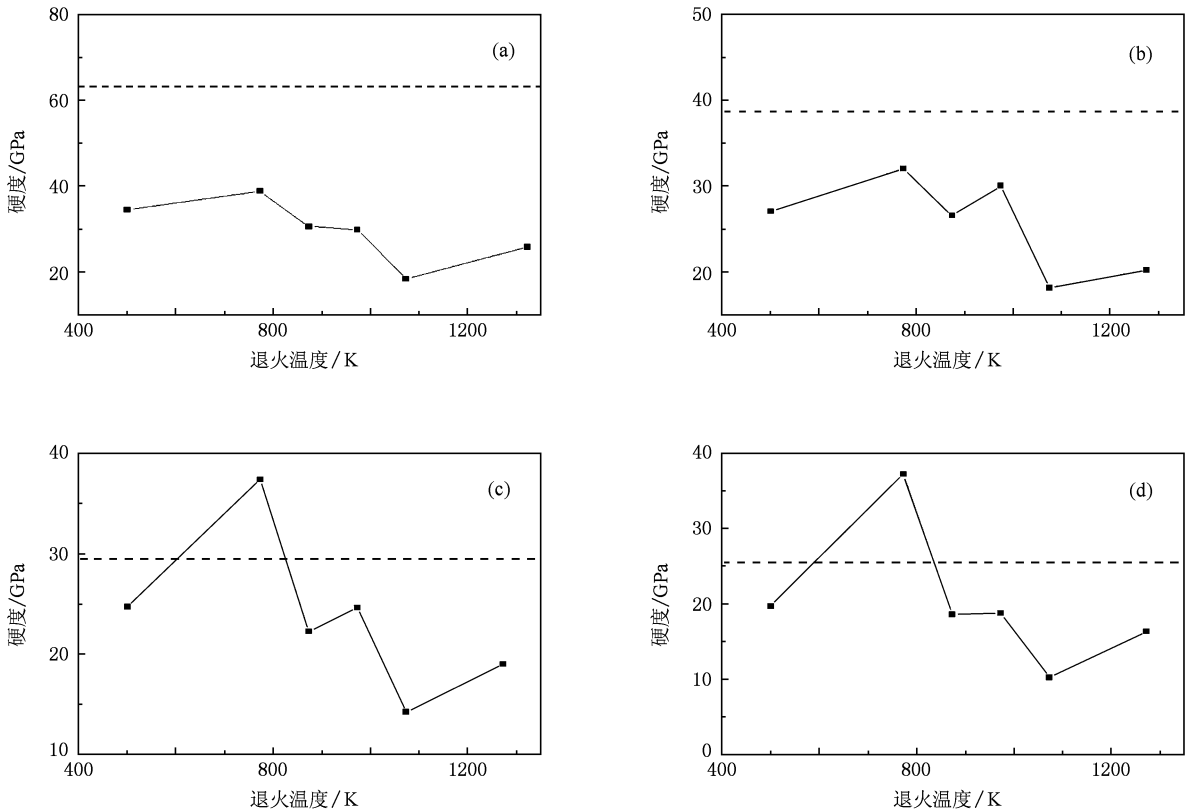


图4 注氮的4H-SiC样品中对应不同压入深度处的硬度随退火温度的变化关系。氮的注入剂量为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 能量为100 keV. 未注氮样品的硬度也相应用虚线标于图中以示对比. (a) $h_m = 100$ nm, (b) $h_m = 200$ nm, (c) $h_m = 300$ nm, (d) $h_m = 400$ nm

4. 分析与讨论

根据对注氮 SiC 样品的透射电子显微镜分析结果^[7], SiC 经氮离子注入后在注入区产生了大量的点缺陷(间隙原子、空位、间隙氮原子)和晶格畸变. 样品损伤区域基本可以分为三层, 即损伤较大的中间层及其两边界的基体层, 三层均未出现非晶化. 样品经 773 K 退火后少量的氮被释放^[8], 中间损伤层晶格畸变得得到一定的恢复. 间隙原子通过扩散和聚集, 一部分回到晶格位, 另外一部分形成小位错环和氮-空位集团. 873—1073 K 退火后, 氮-空位复合体进一步生长, 在样品损伤区域的中间层出现了高密度的氮泡-空位集团和排列有序的氮泡集群^[9], 如图 5 所示. 1273 K 退火后, 大量的氮原子被释放^[8], 氮泡集群的密度减小.

对于极性共价键晶体, 共价键的密度、键长和键角是影响其硬度的三个主要因素^[10]. 在图 3 中, 注氮未退火样品和 873—1273 K 温度范围内退火样品的硬度减小, 对应的硬度随深度的变化也呈现出

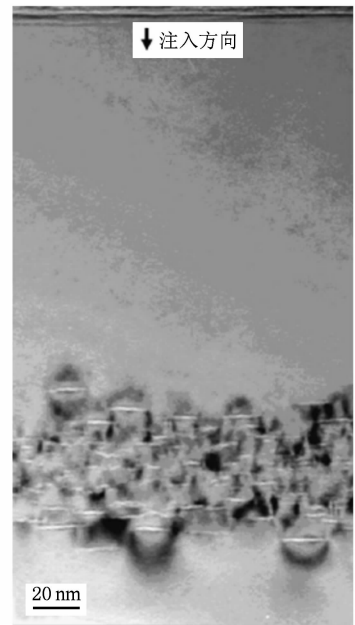


图5 30 keV 的氮离子注入 4H-SiC 中经 1073 K 退火后形成的欠焦明场像^[7]

和未注氮样品一样的压痕尺寸效应, 此时硬度的变

化主要是由样品注入层中 Si—C 键的密度变化和晶格畸变导致 Si—C 键键长及键角变化引起的. 这种“氦致软化效应”可以用图 6 所示的模型来解释, 图 6(a) 中显示注氦未退火样品的注入层出现了大量的晶格损伤、空位和自间隙原子等, 氦原子大多以间隙原子的形式存在于注入层内. 此时很多 Si—C 键被打断, 晶格损伤破坏了晶格点阵的完整性^[11], 也引起一些 Si—C 键键角发生变化、键长被拉伸, 宏观上会表现出样品表面隆起^[12,13], 所以对应样品的硬度减小, 如图 4 所示.

随着退火温度的升高, 样品内部的缺陷得到一定程度的恢复, 如图 6(b) 所示. 当退火温度为 773 K, 压入深度约处于 100—250 nm 时, 退火过程使得样品损伤区内的部分自间隙原子重新回到晶格位, 部分被打断的 Si—C 键重新成键, 晶格畸变有所恢复. 然而, 由于弹性力是长程相互作用力, 注入层(氦致软化层)的存在对硬度仍然有负的贡献, 所以此时硬度虽有所增加但仍低于未注氦样品的硬度值, 如图 4(a), (b) 所示. 当退火温度为 773 K, 压入深度处于约 250—400 nm 时, 虽然注入层中仍有很多断裂的 Si—C 键和晶格畸变, 但是压力产生的位错线滑移到注入层内的钉扎点(这些钉扎点包括分布于注入层内的氦-空位集团和部分自间隙原子集团等)上时会受到阻碍而难以运动^[14-16]. 这种阻碍作用相对于完整晶格对硬度的贡献会更加明显, 导致硬度进一步增大, 甚至超过未注氦样品的硬度, 如图 4(c), (d) 所示.

在 873—1073 K 退火温度范围内样品内部出现体积较大的盘状氦泡和氦泡集群^[17], 如图 6(c) 所示. 这些氦泡集群在生长过程中产生的压力会破坏更多的 Si—C 键, 这就引起了更大的晶格畸变, 使得 Si—C 键的密度显著减小, 键长、键角变化更加明显, 宏观上表现出硬度显著减小, 同时高温下缺陷的复合速率也会加剧, 从而引起硬度恢复, 最终导致在 873—1073 K 温度范围内硬度曲线随温度升高而发生波动.

当退火温度为 1273 K 时, 由于注入层内氦原子的扩散系数增大, 其从各种俘陷状态的解离和从表面的释放开始变得明显^[8]. 研究表明^[18,19], 大量氦原子的释放会引起 Frenkel 对的复合^[20], 晶格畸变在一定程度上会发生进一步的恢复. 此时, Si—C 键的密度有所增大, Si—C 键键长和键角有所恢复, 一些空位集团被分解^[21,22], 这就导致样品硬度出现一

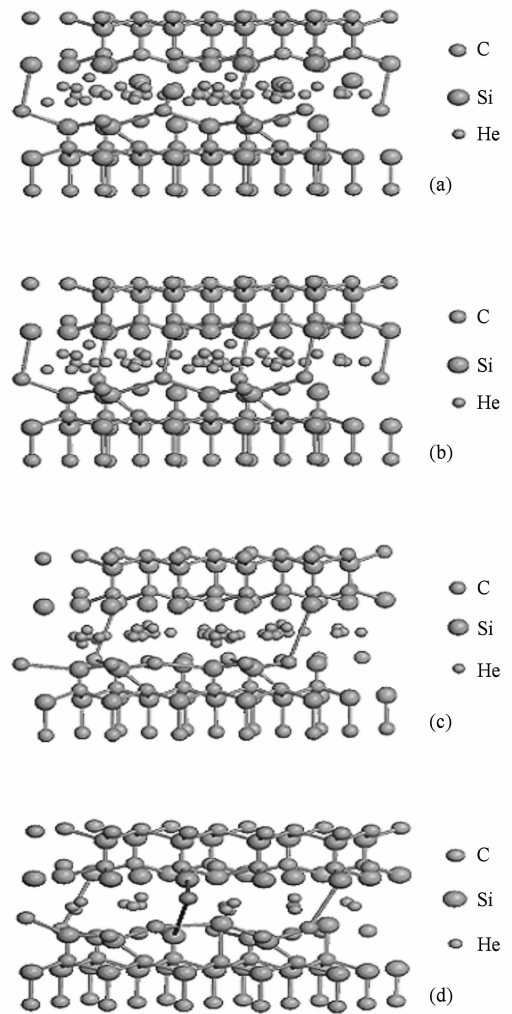


图 6 氦离子注入到 4H-SiC 样品中, 微观结构在不同退火温度下的变化情况 (a) 第一阶段, 注入未退火; (b) 第二阶段, 773 K 退火; (c) 第三阶段, 873—1073 K 退火; (d) 第四阶段, 1273 K 退火

定程度的恢复.

通过对 773 K 退火样品的电子显微镜及硬度分析得知, 较小的氦-空位集团和自间隙原子集团对硬度具有正的贡献, 而较大的气泡对硬度有负的贡献. 由于较小的氦-空位集团和间隙原子集团组成的钉扎点体积较小, 还不足以破坏 Si—C 键, 它们存在于样品内部会阻碍位错运动, 所以导致样品的硬度增加. 而较大的气泡能够破坏大量的 Si—C 键, 导致硬度减小. 由于氦离子注入实验是在高温下进行的, 因而排除了样品非晶化对硬度的影响.

5. 结 论

本文对氦离子注入及不同温度退火后 4H-SiC

样品不同深度处的硬度进行了分析. 实验发现, 样品表面的纳米硬度与退火温度有关, 随着阶梯退火温度的升高, 样品硬度呈现先增大后减小再增大的趋势. 结合样品的透射电子显微镜结果可知, 在不同

的退火温度条件下, 注入层内产生的点缺陷、间隙原子集团、氦泡集团等缺陷会造成样品内部Si—C键的密度、键长、键角发生不同程度的变化, 从而导致其宏观力学性能的变化.

-
- [1] Song J X, Yang Y T, Liu H X, Zhang Z Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **58** 4883 (in Chinese) [宋久旭、杨银堂、刘红霞、张志勇 2008 物理学报 **58** 4883]
- [2] Weber W J, Yu N, Wang L M 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **253** 62
- [3] Ziegler J F, Biersack J P, Littmar U 1985 *The Stopping and Range of Ions in Solids* (New York: Pergamon Press) Vol 1
- [4] Wang C L 2007 *M. S. Thesis* (Shanghai: Shanghai Research Institute of Materials) (in Chinese) [王春亮 2007 硕士学位论文 (上海: 上海材料研究所)]
- [5] Tromas C, Audurier V, Leclerc S, Beaufort M F, Declémy A, Barbot J F 2008 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **266** 2776
- [6] Nix W D, Gao H J 1998 *J. Mech. Phys. Solids* **46** 411
- [7] Zhang C H, Donnelly S E, Vishnyakov V M, Evans J H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6017
- [8] Sasaki K, Maruyama T, Iseki T 1989 *J. Nucl. Mater.* **168** 349
- [9] Zhang C H, Donnelly S E, Vishnyakov V M, Evans J H, Shibayama T, Sun Y M 2004 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **218** 53
- [10] Gao F M, He J L, Wu E D, Liu S M, Yu D L, Li D C, Zhang S Y, Tian Y J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [11] Gao F, Weber W J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 224108
- [12] Corelli J C, Hoole J, Lazzaro J, Lee C W 1983 *J. Am. Ceram. Soc.* **66** 529
- [13] Snead L L, Scholz R, Hasegawa A, Frias Rebelo A 2002 *J. Nucl. Mater.* **307—311** 1141
- [14] Wang H Y, Zhu W J, Song Z F, Liu S J, Chen X R, He H L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3703 (in Chinese) [王海燕、祝文军、宋振飞、刘绍军、陈向荣、贺红亮 2008 物理学报 **57** 3703]
- [15] Hong J, Ye Y Z 1965 *Acta Phys. Sin.* **21** 1968 (in Chinese) [洪晶、叶以正 1965 物理学报 **21** 1968]
- [16] Loomis B A, Smith D L 1986 *J. Nucl. Mater.* **141—143** 617
- [17] Hasegawa A, Oliver B M, Nogami S, Abe K, Jones R H 2000 *J. Nucl. Mater.* **283** 811
- [18] Hojou K, Furuno S, Kushita K N, Otsu H, Furuya Y, Lzui K 1996 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **116** 382
- [19] Sasaki K, Maruyama T, Iseki T 1989 *J. Nucl. Mater.* **179** 407
- [20] Snead L L, Katoh Y, Connery S 2007 *J. Nucl. Mater.* **367—370** 677
- [21] Itoh H, Hayakawa N, Nashiyama I 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 4529
- [22] Kawasuso A, Itoh H, Cha D 1998 *Appl. Phys. A* **67** 209

Study on nanohardness of helium-implanted 4H-SiC *

Zhang Yong¹⁾²⁾ Zhang Chong-Hong^{1)†} Zhou Li-Hong¹⁾²⁾ Li Bing-Sheng¹⁾²⁾ Yang Yi-Tao¹⁾²⁾

1) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

2) (*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 20 August 2009; revised manuscript received 29 October 2009)

Abstract

The hardness of 4H-SiC, which was high-temperature (500 K) helium-implanted to fluences of 3×10^{16} ions cm^{-2} and subsequently thermally annealed at the temperature ranging from 773 to 1273 K, was studied by nanoindentation. It is found that the hardness of the implanted 4H-SiC increases at the first, then decreases, and then increases again with increasing annealing temperature in the temperature range of 500—1273 K, and significant increase in hardness is observed at 773 K. The behavior is ascribed to the changes of the density, length, and tangling of the covalent Si—C bond through the recombination of point defects, clustering of He-vacancy, and growth of helium bubbles during the thermal annealing.

Keywords: silicon carbide, implantation, He bubbles, nano-indentation

PACC: 6170T, 6170A, 6220M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575124).

† Corresponding author. E-mail: c. h. zhang@impcas. ac. cn