ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ И МОНОКРИСТАЛЛОВ β-Ga2O3 МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Л.И. Гузилова^{1,2*}, А.С. Гращенко³, А.И. Печников^{2,5}, В.Н. Маслов¹, Д.В. Завьялов⁴, В.Л. Абдрахманов⁴, А.Е. Романов^{1,2}, В.И. Николаев^{1,2,5}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт проблем машиноведения РАН, 199178, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Волгоградский Государственный Технический Университет, 400005, Волгоград, Россия

⁵ ООО «Совершенные кристаллы», 194021, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: luba-guzilova@yandex.ru

Аннотация. В работе исследованы модуль Юнга и твёрдость монокристаллов и эпитаксиальных слоёв β -Ga₂O₃ методом наноиндентирования. Изучались поверхности (100) монокристаллов β -Ga₂O₃, полученных методом свободной кристаллизации, и поверхности (-311) и (-201) эпитаксиальных слоёв β -Ga₂O₃, выращенных на подложках m- и с-Al₂O₃ при помощи хлоридной эпитаксии. Обработка экспериментальных результатов была выполнена методом Оливера-Фарра. Произведён теоретический расчет модуля Юнга данного материала при помощи теории функционала плотности. Наноиндентированием было получено значение модуля Юнга для поверхности (100) монокристалла β -Ga₂O₃ : 234 GPa. Для эпитаксиальных слоёв β -Ga₂O₃ значения твёрдости и модуля Юнга составили для плоскости (-201) 12.5 GPa и 225 GPa соответственно, для плоскости (-311) 17 GPa и 300 GPa.

1. Введение

В последние десятилетие активно развивается метод наноиндентирования, позволяющий исследовать механические свойства разномасштабных объектов, как больших кристаллов, так тонких пленок и кластеров. Использование этой техники позволяет определить не только твердость, но и модуль упругости, оценить предел прочности при разрушении [1, 2]. Суть метода наноиндентирования заключается в том, что индентор (обычно алмазная трёхгранная пирамида Берковича или четырёхгранная пирамида Виккерса) проникает в поверхность исследуемого материала, регистрируется отклик системы, строятся кривые нагружения – зависимость приложенной нагрузки от глубины проникновения индентора в поверхность образца. По виду этих кривых и отпечатка, оставленному на поверхности исследуемого образца индентором, можно определить, как деформируется материал (упруго или пластически). В случае тонких пленок для увеличения достоверности результатов измерения глубина проникновения индентора в поверхностный слой ограничена 10 % от общей толщины пленки. Соответственно, при толщине плёнки 1-2 мкм, максимальная глубина проникновения составит 100-200 нм, т.к. при большем значении начинает сказываться влияние подложки на свойства плёнки [1].

Исследование эпитаксиальных слоёв и монокристаллов β-Ga2O3...

Оксид галлия β -Ga₂O₃ – новый широкозонный полупроводник, эпитаксиальные слои и объёмные кристаллы, которого весьма перспективны для электронной промышленности. На данный момент известно о создании полевого транзистора и диода Шоттки на подложках (010) β -Ga₂O₃ [3, 4]. Кроме того, возможно использование подложек β -Ga₂O₃ для роста вертикальных Ш-нитридных структур, так как он сочетает в себе преимущества прозрачной и проводящей подложки [5, 6]. Эпитаксиальные слои β -Ga₂O₃ используются для создания УФ-фотодетекторов и газовых датчиков [7, 8]. При разработке и изготовлении подобных приборов нужны знания о деформационных и прочностных свойствах используемых кристаллов.

2. Эксперимент

В данной работе экспериментально исследовались механические свойства монокристаллов и эпитаксиальные слоёв β -Ga₂O₃ при наноиндентировании их поверхности. Проведен теоретический расчёт упругих свойств кристаллов β -Ga₂O₃, осуществленный на основе теории функционала плотности с помощью программного пакета CRYSTAL.

Монокристаллы β-Ga₂O₃ были выращены методом свободной кристаллизации на установке «Гранат-2М». Для исследования образцы выкалывались по плоскостям спайности (100) [9]. Слои β-Ga₂O₃, были получены методом хлоридной эпитаксии на сапфировых подложках двух кристаллографических ориентаций, с- и m-Al₂O₃ [10], в качестве источника кислорода использовался очищенный воздух. Для эпитаксии использовался реактор, разработанный ООО «Совершенные кристаллы», температура в зоне осаждения составляла 1050 °C. Скорость осаждения варьировалась от 70 до 250 µm/h. После окончания роста подложка с выращенными слоями охлаждалась в потоке аргона до комнатной температуры. Полученные слои, соответственно имели ориентацию ростовой поверхности (-201) и (-311). Толщина эпитаксиальных слоёв В-Ga₂O₃ составляла порядка 1-2 мкм. Индентирование образцов осуществлялось при помощи нанотестера NanoTest 600 фирмы MicroMaterials (UK) с трёхгранной пирамида Берковича, скорость нагрузки и разгрузки составляла 1 мН/с. При индентировании β-Ga₂O₃/c-Al₂O₃ использовался режим фиксации максимальной нагрузки, приложенной на индентор, значение критической нагрузки составляло 5 мН. При индентировании β-Ga₂O₃/m-Al₂O₃ использовался режим фиксации глубины погружения индентора в поверхность исследуемого материала, значение критической глубины составляло 100 нм, что соответствует 10 % толщины пленки. На рис. 1 изображены кривые нагрузки и разгрузки при индентировании поверхностей (-201) и (-301) эпитаксиальных слоёв β-Ga₂O₃/c-Al₂O₃ и β-Ga₂O₃/m-Al₂O₃, и поверхности (100) монокристалла β-Ga₂O₃.

Обработка экспериментальных результатов осуществлялась методом Оливера-Фарра [11]. Путём простого графического дифференцирования разгрузочной кривой диаграммы нагружения можно получить величину жёсткости *S* при контакте инденторповерхность образца. Используя выражение, связывающее жесткость в контакте индентор-поверхность образца и эффективный модуль Юнга образца, можно вычислить последнее:

$$S = 2\pi^{-1/2}\beta E_r \sqrt{A_c}, \quad \text{коэффициент } \beta = 1,05.$$
(1)

Контактная площадь в данном случае вычисляется по формуле:

$$A_c = \pi h_c^2 ctg^{-2} \varphi_c + 4\pi R h_c + 4\pi R^2 ctg^2 \varphi_c, \qquad (2)$$

где $\varphi_c = 70,8^\circ$, радиус закругления наконечника индентора $R \approx 100$ нм, а h_c – контактная глубина вычисляется по формуле:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon_c P_{\max} / S , \qquad (3)$$

где ε_c – коэффициент, зависящий от геометрии индентора ($\varepsilon_c = 0,75$).

(4)



Рис. 1. Зависимости нагрузки, приложенной на индентор (мН), от глубины проникновения индентора (нм) в поверхности (-201) и (-301) эпитаксиальных слоёв β-Ga₂O₃/m-Al₂O₃ (a) и β-Ga₂O₃/c-Al₂O₃ (b), и в поверхность (100) монокристалла β-Ga₂O₃ (c): 1 – нагрузка; 2 – выдержка под постоянной нагрузкой на индентор; 3 - разгрузка.

Для вычисления значения модуля Юнга E исследуемого материала нужно подставить полученное значение приведённого (эффективного) модуля Юнга в контакте индентор-поверхность образца E_r в выражение (4), связывающего их с модулем Юнга индентора E_i :

$$E_r^{-1} = (1 - v_0^2)E^{-1} + (1 - v_i^2)E_i^{-1},$$

где *v*₀ и *v*_i – коэффициенты Пуассона исследуемого образца и индентора, соответственно.

Коэффициент Пуассона и модуль Юнга алмазного индентора мы принимаем равным 1.05 ТПа и 0.1 соответственно [12]. Полупроводниковые материалы имеют в среднем коэффициент Пуассона порядка 0,3. Исходя из этого утверждения возьмём коэффициент Пуассона для β-Ga₂O₃ равным 0,3 (значение, полученное в результате теоретического расчёта, составляет 0.31-0.33).

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты исследования модуля Юнга и твердости эпитаксиальных слоёв и монокристалла β-Ga₂O₃, данные по монокристаллам взяты из [13, 14].

Таблица 1. Данные о модуле Юнга и твёрдости для различных плоскостей кристаллов и плёнок β-Ga₂O_{3.}

Образец Харак- теристика	Эпитаксиальные слои				
	β-Ga ₂ O ₃ /c- Al ₂ O ₃	β-Ga ₂ O ₃ /m- Al ₂ O ₃	Кристаллы, полученные Tamura corp. [13]		Монокристалл β-Ga ₂ O ₃
	(-201)	(-311)	(101)	(-201)	(100)
Твёрдость, ГПа	12,5	17	9,7	12,5	8,91 [14]
Модуль Юнга, ГПа	225	300	230	230	234

Теоретическое исследование модуля упругости кристалла β-Ga₂O₃ было проведено на основе теории функционала плотности. Для данного кристалла вычисление упругих

постоянных производится на основе деформации равновесной примитивной ячейки и расчёта соответствующих изменений полной энергии. Для расчёта использовался программный пакет CRYSTAL. Значение модуля Юнга, вычисленного таким способом, составило 185.8 ГПа.

3. Выводы

Методом наноиндентирования были экспериментально получены данные о модуле Юнга и твёрдости (таблица 1) для поверхностей (-201) и (-311) эпитаксиальных слоёв β-Ga₂O₃/c-Al₂O₃ и β-Ga₂O₃/m-Al₂O₃, и поверхности (100) монокристаллов β-Ga₂O₃.

Теоретически вычисленное значение модуля Юнга для кристалла β -Ga₂O₃ составило 185.8 ГПа, что меньше значения, полученного из экспериментальных данных наноиндентирования. Различие приведенных экспериментальных данных в таблице и теоретически рассчитанного модуля Юнга можно объяснить анизотропией в кристалле и различной морфологией ростовой поверхности (значения модуля упругости были получены для различных поверхностей), теоретические же данные были усреднены.

Полученные данные о механических свойствах можно в дальнейшем использовать для расчета термоупругих напряжений при моделировании оптимальных условий для роста кристаллов и слоев β-Ga₂O₃.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (грант РНФ №14-29-00086). Работа выполнена при использовании оборудования Уникального стенда (УНУ) "Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок" ФГУП ИПМаш РАН.

Литература

- [1] A.C. Fischer-Cripps, Nanoindentation (Springer, Heidelberg, 2011).
- [2] А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // Письма в ЖТФ 44(24) (2014) 53.
- [3] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // Applied Physics Letters 100 (2012) 013504.
- [4] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // IEEE Electron Device Letters 34(4) (2013) 493.
- [5] K. Kachel, M. Korytov, D. Gogova, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Zwierz, D. Siche, S. Golka, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, R. Fornari // CrystEngComm 14(24) (2012) 8536.
- [6] V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, V.N. Maslov, A.A. Golovatenko, V.M. Krymov, S.I. Stepanov, N.K. Zhumashev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov // Materials Physics and Mechanics 22(1) (2015) 59.
- [7] Y. Qu, Zh. Wu, M. Ai, D. Guo, Y. An, H. Yang, L. Li, W. Tang // Journal of Alloys and Compounds 680 (2016) 247.
- [8] S. Nakagomi, T. Sai, Y. Kokubun // Sensors and Actuators, B: Chemical 187 (2013) 413.
- [9] В.Н. Маслов, В.М. Крымов, М.Н. Блашенков, А.А. Головатенко, В.И. Николаев // *Письма в ЖТФ* **40(7)** (2014) 56.
- [10] В.И. Николаев, А.И. Печников, С.И. Степанов, Ш.Ш. Шарофидинов, А.А. Головатенко, И.П. Никитина, А.Н. Смирнов, В.Е. Бугров, А.Е. Романов, П.Н. Брунков, Д.А. Кириленко // Физика и техника полупроводников **50**(7) (2016) 997.
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research 6(7) (1992) 1564.
- [12] H.J. McSkinin, Jr.P. Andreatch, P. Glynn // Journal of Applied Physics 43(3) (1972) 985.
- [13] https://www.tamura-ss.co.jp/en/products/gao/index.html
- [14] Л.И. Гузилова, В.Н. Маслов, К.Е. Айфантис, А.Е. Романов, В.И. Николаев // Научнотехнический вестник информационных технологий, механики и оптики 15 (2015) 546.

STUDY OF β-Ga₂O₃ EPITAXIAL LAYERS AND SINGLE CRYSTALS BY NANOINDENTATION TECHNIQUE

L.I. Guzilova^{1,2*}, A.S. Grashchenko³, A.I. Pechnikov^{2,5}, V.N. Maslov¹, D.V. Zav'yalov⁴,

V.L. Abdrachmanov⁴, A.E. Romanov^{1,2}, V.I. Nikolaev^{1,2,5}

¹Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021, Russian Federation

²ITMO University, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

³Institute of Problems of Mechanical Engineering, St. Petersburg, 197178, Russian Federation

⁴Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005, Russian Federation

⁵Perfect Crystals LLC, St. Petersburg, 194021, Russian Federation

*e-mail: luba-guzilova@yandex.ru

Abstract. This paper describes the determination of the hardness and the Young's modulus of β -Ga₂O₃ single crystals and epitaxial layers by nanoindentation technique. The measurements were performed on (100) plane of β -Ga₂O₃ single crystals produced by free crystallisation method and on (-311) and (-201) planes of β -Ga₂O₃ epitaxial layers grown on m- and c-oriented sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy. The analysis of the experimental data was performed using Oliver-Pharr method. Theoretical values of Young's modulus were calculated by density functional theory. The value of the Young's modulus of 234 GPa was measured for (100) β -Ga₂O₃ single crystals. The hardness and the Young's modulus for β -Ga₂O₃ epitaxial layers, were 12.5 GPa and 225 GPa for (-201) plane and 17 GPa and 300 GPa for (-311) plane, respectively.

Acknowledgements. This research was supported by Russian Science Foundation under Project No 14-29-00086. Work was carried out using the equipment of Unique stand (UNU) "Physics, chemistry and mechanics of crystals and thin films" FSUE IPME RAS.

References

- [1] A.C. Fischer-Cripps, Nanoindentation (Springer, Heidelberg, 2011).
- [2] A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov // Technical Physics Letters 40(12).
 (2014) 1114.
- [3] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // Applied Physics Letters 100 (2012) 013504.
- [4] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // *IEEE Electron Device Letters* 34(4) (2013) 493.
- [5] K. Kachel, M. Korytov, D. Gogova, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Zwierz, D. Siche, S. Golka, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, R. Fornari // CrystEngComm 14(24) (2012) 8536.
- [6] V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, V.N. Maslov, A.A. Golovatenko, V.M. Krymov, S.I. Stepanov, N.K. Zhumashev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov // Materials Physics and Mechanics 22(1) (2015) 59.
- [7] Y. Qu, Zh. Wu, M. Ai, D. Guo, Y. An, H. Yang, L. Li, W. Tang // Journal of Alloys and Compounds 680 (2016) 247.

Исследование эпитаксиальных слоёв и монокристаллов β-Ga2O3...

- [8] S. Nakagomi, T. Sai, Y. Kokubun // Sensors and Actuators, B: Chemical 187 (2013) 413.
- [9] V.N. Maslov, V.M. Krymov, Blashenkov M.N., A.A. Golovatenko, V. I. Nikolaev // *Technical Physics Letters* **40(4)** (2014) 303.
- [10] V.I. Nikolaev, A.I. Pechnicov, S.I. Stepanov, Sh.Sh. Sharofidinov, A.A. Golovatenko, I.P. Nikitina, A.N. Smirnov, V.E. Bugrov, A.E. Romanov, P. N. Brunkov, D. A. Kirilenko // Semiconductors 50(7) (2016) 980.
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research 6(7) (1992) 1564.
- [12] H.J. McSkinin, Jr.P. Andreatch, P. Glynn // Journal of Applied Physics 43(3) (1972) 985.
- [13] https://www.tamura-ss.co.jp/en/products/gao/index.html
- [14] L.I. Guzilova, V.N. Maslov, K.E. Aifantis, A.E. Romanov, V.I. Nikolaev // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics **15**(3) (2015) 546.