

05.1

Исследование механических свойств эпитаксиальных слоев метастабильных α - и ε -фаз Ga_2O_3 методом наноиндентирования

© Л.И. Гузилова¹, А.С. Гращенко², П.Н. Бутенко¹, А.В. Чикиряка¹, А.И. Печников¹, В.И. Николаев¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: guzilova@ioffe.mail.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2021 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2021 г.

Принято к публикации 7 апреля 2021 г.

Исследовано сопротивление деформированию и трещинообразованию в эпитаксиальных слоях метастабильных α - и $\varepsilon(\kappa)$ -политипов оксида галлия (Ga_2O_3), выращенных на сапфировых подложках, при их наноиндентировании. Для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (0001) и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (001) определены значения твердости H (18.7 и 17.5 ГПа соответственно) и модуля Юнга E (283.4 и 256.1 ГПа соответственно). Установлено, что для $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ коэффициент интенсивности напряжений (характеристика трещиностойкости) $K_{Ic} \sim 0.67 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ $K_{Ic} \sim 0.70 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Ключевые слова: оксид галлия, эпитаксиальные слои, наноиндентирование, механические свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51177.18751

Оксид галлия (Ga_2O_3) известен как перспективный полупроводниковый материал для электроники и оптоэлектроники [1,2], однако этим его возможные приложения не ограничиваются. Поскольку Ga_2O_3 обладает полиморфизмом, многочисленные α -, β -, γ -, δ -, $\varepsilon(\kappa)$ -полиморфы Ga_2O_3 могут быть по-своему интересны [1]. Наиболее изученной среди этих полиморфов Ga_2O_3 является термостабильная β -фаза с моноклинной структурой. В частности, есть сведения и об ее механической прочности и дефектной структуре [3–10]. Установлено, что доминирующими дефектами, возникающими в объеме данного материала при механической деформации, являются краевые дислокации с вектором Бюргера $\mathbf{b} \parallel [010]$, дефекты упаковки, параллельные плоскости (100), и двойниковые границы, параллельные $(\bar{2}01)$ [3,4]. Так, в [3] было показано, что при наноиндентировании, когда нагрузка составляет 2 мН, а глубина проникновения пирамидки достигает 30 нм, возникающие при этом механические напряжения приводят к зарождению дефектов упаковки и микротрещин, распространяющихся по плоскостям спайности. Результаты микро- и наноиндентирования поверхностей (100), (010) и $(\bar{2}01)$ эпитаксиальных слоев и объемных кристаллов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ показывают ярко выраженную анизотропию их механических свойств [3–10]. Так, при нормальных условиях для различных кристаллографических ориентаций значения твердости H варьируются от 6 до 12 ГПа, а модуль упругости E ($\bar{2}01$) находится в диапазоне 225–234 ГПа [5–10]. Критический коэффициент интенсивности напряжений, характеризующий трещиностойкость, для плоскости (010) объемного кристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составляет 0.78 [11].

В настоящей работе исследованы сопротивление деформированию и трещинообразованию при наноинден-

тировании в эпитаксиальных слоях метастабильных α - и $\varepsilon(\kappa)$ -полиморфов Ga_2O_3 и их физико-механические характеристики. Структуры α -, β -, $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 1. Отметим, что $\varepsilon(\kappa)$ -фаза исследуется с точки зрения деформирования впервые.

Эпитаксиальные слои α - и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ получены методом хлорид-гидридной эпитаксии (ООО „Совершенные кристаллы“). Слои $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ осаждались на профилированные сапфировые (Al_2O_3) подложки базисной ориентации (0001) с периодически расположенными коническими пирамидками, а $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ — на гладкие подложки [14,15]. В обоих случаях эпитаксия осуществлялась при 500–650 °С со скоростью роста 8–12 $\mu\text{м}/\text{ч}$. В результате толщина исследуемых слоев α - и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составляла 11 и 4.3 $\mu\text{м}$ соответственно. Слои α - и $\varepsilon(\kappa)$ -фаз имели ориентацию соответственно вдоль [0001] (тригональная решетка типа корунда) и [001] (орторомбическая решетка).

Исследование образцов проводилось методом наноиндентирования [16]. Процесс нагружения исследуемой поверхности осуществлялся при помощи алмазной трехгранной пирамиды Берковича. По отклику на нагрузку F регистрируется глубина проникновения h в образец, что позволяет получить зависимости F от h при нагрузке и разгрузке. По полученным зависимостям (нагрузочной и разгрузочной) оцениваются физико-механические свойства исследуемых материалов. В изучаемых образцах глубина проникновения пирамидки-индентора h в образец составляла около 400 нм в обоих случаях, т.е. не превышала 10% от толщины эпитаксиального слоя, соответственно влияния подложки не наблюдалось.

Полученные кривые нагружения для эпитаксиальных слоев Ga_2O_3 представлены на рис. 2. Как видно, для обоих образцов на нагрузочной ветви при увеличении

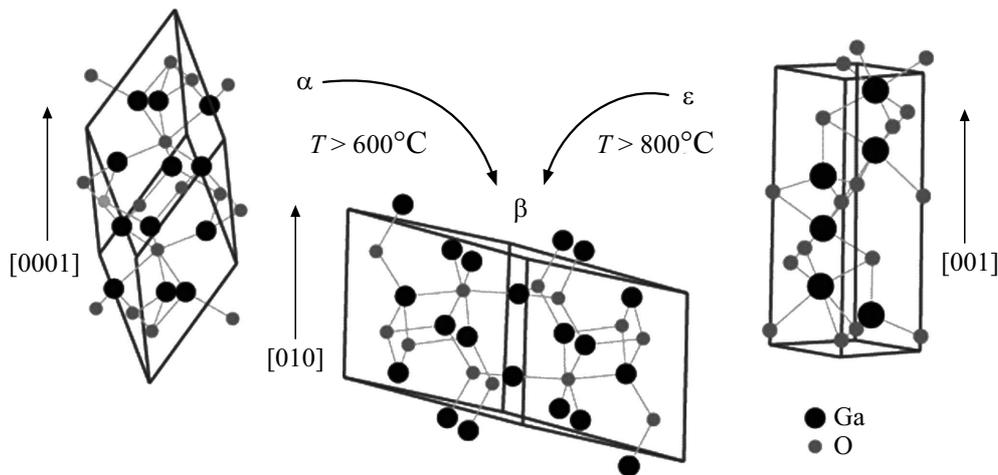


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической структуры полиморфов Ga_2O_3 с указанием характеристических температур и направления фазовых превращений. Выполнено на основе данных [12,13].

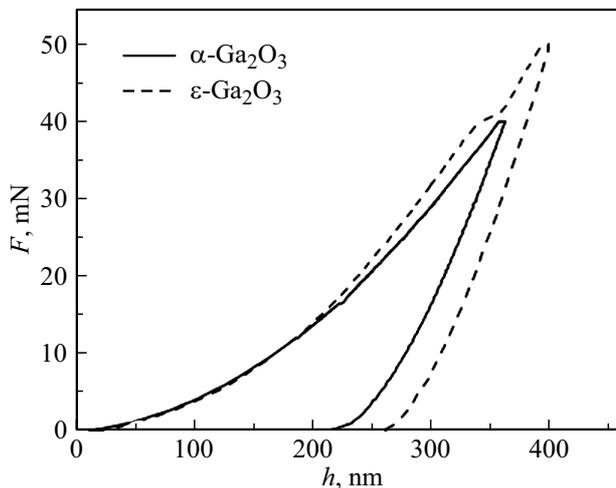


Рис. 2. Результаты наноиндентирования. Зависимость нагрузки F , приложенной к индентору, от глубины проникновения алмазной пирамидки h в поверхность эпитаксиальных слоев образцов $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

нагрузки наблюдается ступенчатое отклонение от линейного хода, называемое „pop-in“-эффектом. Это явление обычно связывают с релаксацией напряжений вследствие зарождения и/или распространения дефектов при нагружении. В случае слоя $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ первое такое отклонение от линейности наблюдается уже при нагрузке около 15 mN, что, вероятно, показывает низкий порог образования микротрещин, которые активно распространяются при достижении нагрузки 30–35 mN. В случае слоя $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ такое отклонение наблюдается при более высоких нагрузках (> 40 mN), но при этом имеет очень резкий характер.

Твердость H и модуль Юнга E рассчитывались исходя из полученных кривых (рис. 2) при помощи метода Оливера–Фарра [16]. Их значения соста-

вили $H = 19 \pm 2$ GPa и $E = 283 \pm 14$ GPa для эпитаксиального слоя (0001) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $H = 18 \pm 1$ GPa и $E = 256 \pm 4$ GPa для эпитаксиального слоя (001) $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Максимальные нагрузки на индентор составили 50 и 40 mN ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ соответственно).

На рис. 3 представлены изображения отпечатков пирамидки на поверхности эпитаксиальных слоев α - и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Как видно из рис. 3, *a*, для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ характерно два вида трещин: выходящие из краев отпечатка, оставленного индентором, и выходящие из середины грани треугольного отпечатка. Первые мы связываем с локальной концентрацией напряжений в углах отпечатка, а вторые — с общей релаксацией напряжений в слоях, сформированных гетероэпитаксией. Для случая $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (рис. 3, *b*) видны только трещины первого типа (как продолжение граней пирамиды). Такое различие объясняется менее качественным ростом слоев $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$, где возникающие при росте дефекты частично снимают термоупругие напряжения [17].

Ранее нами в работе [6] было обнаружено, что при наноиндентировании поверхности ($\bar{2}01$) эпитаксиального слоя $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/c\text{-Al}_2\text{O}_3$ зарождение дефектов упаковки и микротрещин может происходить уже при нагрузках 2.7 и 3.7 mN, что гораздо ниже, чем в случае $\varepsilon(\kappa)$ - и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Данное наблюдение подтверждает более детальное исследование поверхности ($\bar{2}01$) монокристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [4], в котором было показано, что микротрещины распространяются параллельно направлению [100] уже при достижении нагрузки 10 mN. Видимых трещин на поверхности ($\bar{2}01$) эпитаксиального слоя $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/c\text{-Al}_2\text{O}_3$ нами обнаружено не было, что связано с тем, что распространение трещин происходит вдоль плоскости (100), т.е. параллельно исследуемой поверхности [7]. Исследования трещиностойкости поверхностей (010) объемного кристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [11] и (0001) эпитаксиального слоя $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/c\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7] показали со-

Сравнение значений механических характеристик эпитаксиальных слоев и объемных кристаллов Ga₂O₃: H — твердость, E — модуль Юнга, K_{1c} — коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость)

Образец	Ориентация	H , GPa	E , GPa	K_{1c} , MPa · m ^{1/2}
Слой α -Ga ₂ O ₃ /c-Al ₂ O ₃ (толщина 7 μ m), полученные с помощью хлорид-гидридной эпитаксии (hydride vapour phase epitaxy, HVPE)*	(0001)	20.40 [7]	264.00 [7]	0.70 [7]
Слой α -Ga ₂ O ₃ /c-Al ₂ O ₃ (толщина 11 μ m), полученные с помощью HVPE**	(0001)	18.70	283.40	0.70
Монокристалл β -Ga ₂ O ₃ , полученный методом TFM (tin flux method)*	(100)	6.50–7.70 [5]		
Монокристалл β -Ga ₂ O ₃ , выращенный методом свободной кристаллизации (free crystallization method)	(100)	8.90* [6]	234.00** [6]	
Монокристаллы β -Ga ₂ O ₃ , выращенные из расплава методом EFG (edge-defined film-fed growth method)	($\bar{2}$ 01) (100) (010) (001)	12.50** [8] 8.50* [9] 6.50* [9] 10.30* [9]	230.00** [8]	0.78** [11]
Слой β -Ga ₂ O ₃ /c-Al ₂ O ₃ , полученные с помощью HVPE**	($\bar{2}$ 01)	12.50 [6]	225.00 [6]	
Слой $\varepsilon(\kappa)$ -Ga ₂ O ₃ /c-Al ₂ O ₃ (толщина 11 μ m), полученные с помощью HVPE**	(001)	17.50	256.10	0.67

* Микроиндентирование.

** Наноиндентирование.

поставимые значения критического коэффициента интенсивности напряжений (характеристики трещиностойкости материала) K_{1c} (около 0.70–0.78 MPa · m^{1/2}).

Для эпитаксиального слоя $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃/c-Al₂O₃ значение K_{1c} , полученное по данным наноиндентирования с использованием модели Палмквиста [18] для расчета по формуле

$$K_{1c} = 0.015 \left(\frac{F}{c^{3/2}} \right) \left(\frac{l}{a} \right)^{-1/2} \left(\frac{E}{H} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

составило около 0.67 ± 0.05 MPa · m^{1/2}.

В формуле (1) F — нагрузка на индентор, c — длина отрезка от центра отпечатка до края трещины, l — длина трещины, a — половина длины диагонали отпечатка.

Полученные значения K_{1c} могут свидетельствовать о сопоставимой трещиностойкости для всех исследованных полиморфов оксида галлия. Между тем наноиндентирование эпитаксиальных слоев метастабильного Ga₂O₃ показало, что значение твердости α -Ga₂O₃ со структурой корунда немного превышает значение для псевдогексагонального $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ и значительно

превосходит показатели твердости термостабильного β -Ga₂O₃, где $H \sim 6.2$ –12.5 GPa [5,6,8–10].

В таблице представлены значения механических характеристик (твердость, модуль Юнга, трещиностойкость) для термостабильного β -Ga₂O₃ и метастабильных α - и $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃, полученные в этой и других работах [5–9,11]. Видно, что значения H и E для метастабильных полипов α - и $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ превышают значения для термостабильного β -Ga₂O₃, что открывает перспективу применения их в качестве защитных покрытий даже при высоких температурах.

В итоге можно отметить следующее.

1. На полученные результаты по микроиндентированию (определение трещиностойкости [7]) и наноиндентированию (определение твердости) оказывают огромное влияние качество эпитаксиальных слоев α -Ga₂O₃ и остаточные упругие напряжения в них. При микроиндентировании в эпитаксиальном слое α -Ga₂O₃ образуется сетка трещин (рис. 3, a), в то время как в β -Ga₂O₃ такого не наблюдалось. Здесь трещины имели меньшую длину, несмотря на более высокие нагрузки [7].

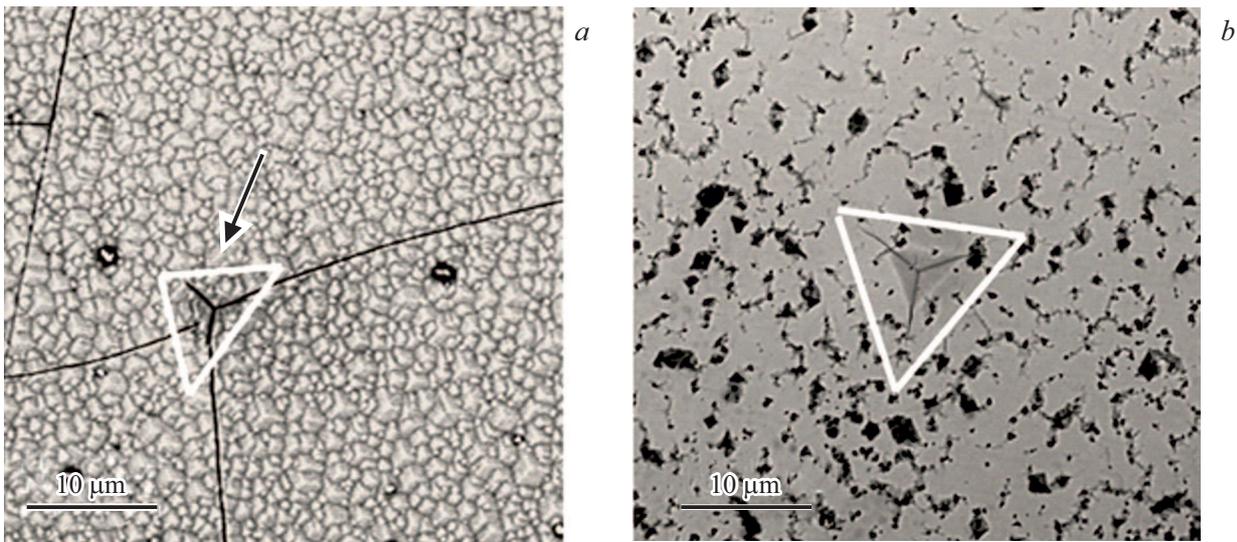


Рис. 3. Данные сканирующей электронной микроскопии. Изображение трещин вблизи остаточных отпечатков, образовавшихся на поверхности образцов после снятия нагрузки. *a* — α -Ga₂O₃/Al₂O₃, *b* — $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃/Al₂O₃.

2. Кривые нагружения (рис. 2) показали, что α -Ga₂O₃ способен сохранять свою целостность при больших нагрузках, чем $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃. Резкое отклонение кривой нагружения $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ от линейности, связанное с резким распространением трещин в эпитаксиальном слое, также подтверждает это.

Таким образом, для метастабильных α -Ga₂O₃ (0001) и $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ (001) определены значения твердости H (18.7 и 17.5 GPa соответственно) и модуль Юнга E (283.4 и 256.1 GPa соответственно). Экспериментально полученный модуль Юнга E α -Ga₂O₃ (0001) выше, чем рассчитанный из первых принципов ($E \sim 264$ GPa [7]). Твердость метастабильных полиморфов оказалась существенно выше, чем у термостабильного β -Ga₂O₃ ($H \sim 6.2$ GPa для плоскости (010) [19] и ~ 12.5 GPa для плоскости $(\bar{2}01)$ [6]), что объясняется более плотной упаковкой кристаллической структуры α - и $\epsilon(\kappa)$ -полиморфов Ga₂O₃ (рис. 1). При этом значение модуля Юнга у β -Ga₂O₃ оказалось наименьшим: $E \sim 234$ GPa в направлении, перпендикулярном плоскости (100), и 230 GPa для плоскости $(\bar{2}01)$ [6,8]. Установлено, что для $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ коэффициенты интенсивности напряжений имеют значения $K_{1c} \sim 0.67$ МПа · м^{1/2}, для α -Ga₂O₃ $K_{1c} \sim 0.70$ МПа · м^{1/2}. В обоих случаях K_{1c} несколько ниже, чем у β -Ga₂O₃, где значение K_{1c} составляет ~ 0.78 МПа · м^{1/2} [11]. Значения K_{1c} получены для эпитаксиальных слоев (0001) α -Ga₂O₃, (001) $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃, пластины объемного кристалла $(\bar{2}01)$ β -Ga₂O₃. Приведенные данные следует воспринимать как оценочные, так как требуется учитывать сильную анизотропию свойств в кристаллах и эпитаксиальных слоях.

Различие в значениях K_{1c} эпитаксиальных слоев α - и $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ мы объясняем следующим: в случае α - и $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ пленки сжаты вдоль направления a , причем пленка α -Ga₂O₃ более напряжена, что приводит к сниже-

нию порога напряжений, необходимых для образования трещин.

Благодарности

Работа выполнена при использовании нанотвердомера NanoTest (Micro Materials Ltd.) в составе Уникального стенда „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН.

Авторы благодарят ООО „Совершенные кристаллы“ за предоставление образцов.

Финансирование работы

Л.И. Гузилова, П.Н. Бутенко, А.В. Чикиряка, А.И. Печников, В.И. Николаев выполняли свою часть работы в рамках темы „Фундаментальные проблемы физики и химии наноструктурированных и нанокompозитных материалов и приборных структур, физические свойства монокристаллических и неупорядоченных материалов“ госзадания № 0040-2014-0007. А.С. Гращенко выполнял свою часть работы в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № АААА-А18-118012790011-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Pearton, F. Ren, M. Mastro, *Gallium oxide. Technology, devices and applications* (Elsevier, 2019). <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01768-8>
- [2] S. Poncé, F. Giustino, *Phys. Rev. Res.*, **2** (3), 033102 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.033102

- [3] Y.Q. Wu, S. Gao, H. Huang, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **71**, 321 (2017). DOI: 10.1016/j.mssp.2017.08.019
- [4] Y.Q. Wu, S. Gao, R.K. Kang, H. Huang, *J. Mater. Sci.*, **54** (3), 1958 (2019). DOI: 10.1007/s10853-018-2978-9
- [5] S. Okada, K. Kudou, I. Higashi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1991** (10), 1426 (1991). [In Japanese]. DOI: 10.1246/nikkashi.1991.1426
- [6] L.I. Guzilova, A.S. Grashchenko, A.I. Pechnikov, V.N. Maslov, D.V. Zav'yalov, V.L. Abdrachmanov, A.E. Romanov, V.I. Nikolaev, *Mater. Phys. Mech.*, **29** (2), 166 (2016).
- [7] В.И. Николаев, А.В. Чикиряка, Л.И. Гузилова, А.И. Печников, *Письма в ЖТФ*, **45** (21), 51 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48476.17991
- [8] E.G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, K. Aoki, *Proc. of SPIE*, **8987**, 89871U (2017). DOI: 10.1117/12.2039305
- [9] W. Mu, Z. Jia, Y. Yin, Q. Hu, Y. Li, B. Wu, J. Zhang, X. Tao, *J. Alloys Compd.*, **714**, 453 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.185
- [10] А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, В.И. Николаев, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, И.П. Сошников, *ФТТ*, **60** (5), 851 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45776.321
- [11] J. Zhang, H. Zhou, Y. Xu, Y. Li, J. Shen, *J. Synth. Cryst.*, **49** (6), 1064 (2020). [In Chinese].
- [12] H. He, R. Orlando, M.A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, M. Rérat, *Phys. Rev. B*, **74** (19), 195123 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195123>
- [13] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi, R. Fornari, *Inorg. Chem.*, **55** (22), 12079 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02244>
- [14] А.И. Печников, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, М.А. Одноблюдов, В.И. Николаев, *ФТП*, **53** (6), 789 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47730.9033
- [15] S. Shapenkov, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, O. Medvedev, G. Varygin, A. Chikiryaka, A. Pechnikov, M. Scheglov, S. Stepanov, V. Nikolaev, *Phys. Status Solidi A*, **217** (14), 1900892 (2020). DOI: 10.1002/pssa.201900892
- [16] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation* (Springer, Heidelberg, 2011).
- [17] V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, V.V. Nikolaev, M.P. Sheglov, A.V. Chikiryaka, S.I. Stepanov, in *2019 Compound Semiconductor Week (CSW)* (IEEE, 2019), p. 1–2. DOI: 10.1109/ICIPRM.2019.8819271
- [18] M.T. Laugier, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (8), 897 (1987). DOI: 10.1007/BF01729862
- [19] I. Yonenaga, *Mater. Trans.*, **46** (9), 1979 (2005). DOI: 10.2320/matertrans.46.1979