

05.1

Микротвердость и трещиностойкость оксида галлия

© В.И. Николаев, А.В. Чикиряка[¶], Л.И. Гузилова, А.И. Печников

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

[¶] E-mail: chikiryaka@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2019 г.

В окончательной редакции 19 июля 2019 г.

Принято к публикации 22 июля 2019 г.

Методом индентирования алмазной пирамидкой Виккерса исследованы микротвердость и трещиностойкость нескольких типов образцов двух основных полиморфных модификаций оксида галлия: метастабильного α -Ga₂O₃ со структурой корунда и β -Ga₂O₃ (высокотемпературная фаза) с моноклинной кристаллической структурой. Насколько известно авторам, это первая попытка сравнить механические свойства двух полиморфных модификаций оксида галлия.

Ключевые слова: оксид галлия, микротвердость, трещиностойкость, механические свойства, метод Виккерса.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48476.17991

Кристаллы оксида галлия в настоящее время находятся в поле пристального внимания, поскольку являются одним из самых широкозонных полупроводников и соответственно имеют перспективу множественных приложений [1,2]. По этой причине достаточно подробно изучены многие свойства этих кристаллов, в то же время механические характеристики пока исследованы недостаточно. Имеется всего несколько работ, в которых были определены значения микро- и нанотвердости β -Ga₂O₃ [3–7]. В табл. 1 обобщены результаты, ранее полученные на различных кристаллах и слоях [3–12].

Авторы данного исследования располагали большим набором образцов оксида галлия: как объемными монокристаллами, выращенными из расплава, так и тонкими пленками, полученными путем газотранспортного осаждения на подложки сапфира. Толщина последних составляла 2–10 μ m. Слои α - и β -Ga₂O₃ были получены в реакторе хлоридной эпитаксии, разработанном для этих процессов ООО „Совершенные кристаллы“ [13,14]. Объемные кристаллы были двух типов: коммерческая пластина β -Ga₂O₃ ориентации (201) и монокристалл твердого раствора β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ с $x \sim 0.1$, выращенный расплавленным методом в сапфировом тигле [15].

Из нескольких существующих вариантов инденторов для определения микротвердости алмазная четырехгранная пирамидка Виккерса используется наиболее часто. Стандартная процедура определения микротвердости состоит в приложении постоянной нагрузки на пирамидку и выдержке в течение 15 с, после чего образец разгружается и производится замер диагонали остаточного отпечатка. Формула для расчета этого значения следующая: $H = 1.854P/d^2$, где P — нагрузка, d — диагональ отпечатка. Отпечатки пирамидок на поверхности (0001) α -Ga₂O₃ при ее нагружении от 0.2 до 2 Н с помощью микротвердомера ПМТ-3М представлены на рис. 1.

Результаты измерения микротвердости образцов оксида галлия при различных нагрузках приведены в

табл. 2. Следует отметить, что значение микротвердости образцов α -Ga₂O₃ выше, чем β -Ga₂O₃, что связано, вероятно, с более плотной упаковкой структуры, подобной корунду ($R\bar{3}m$), в направлении [0001] для α -Ga₂O₃, чем для β -Ga₂O₃ с моноклинной структурой ($C2/m$). Фотографии отпечатков пирамидки на образцах обоих типов представлены на рис. 2.

При исследовании прочностных свойств относительно хрупких материалов часто используют величину критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} , характеризующего вязкость разрушения, как одного из

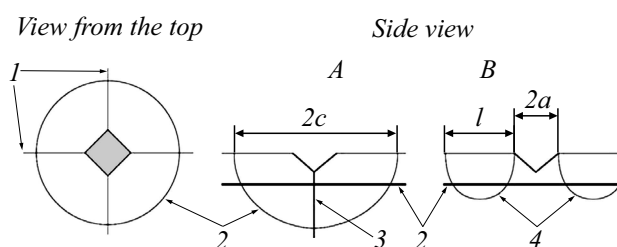
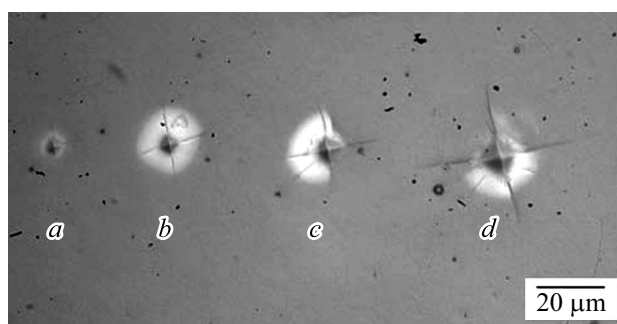


Рис. 1. Последовательность отпечатков пирамидки Виккерса на слое (0001) α -Ga₂O₃, нанесенном на сапфир, при четырех нагрузках: 0.2 (a), 0.5 (b), 1 (c), 2 Н (d). На схеме внизу: 1 — радиальные трещины, 2 — латеральные трещины, 3 — медианные трещины, 4 — трещины Палмквиста.

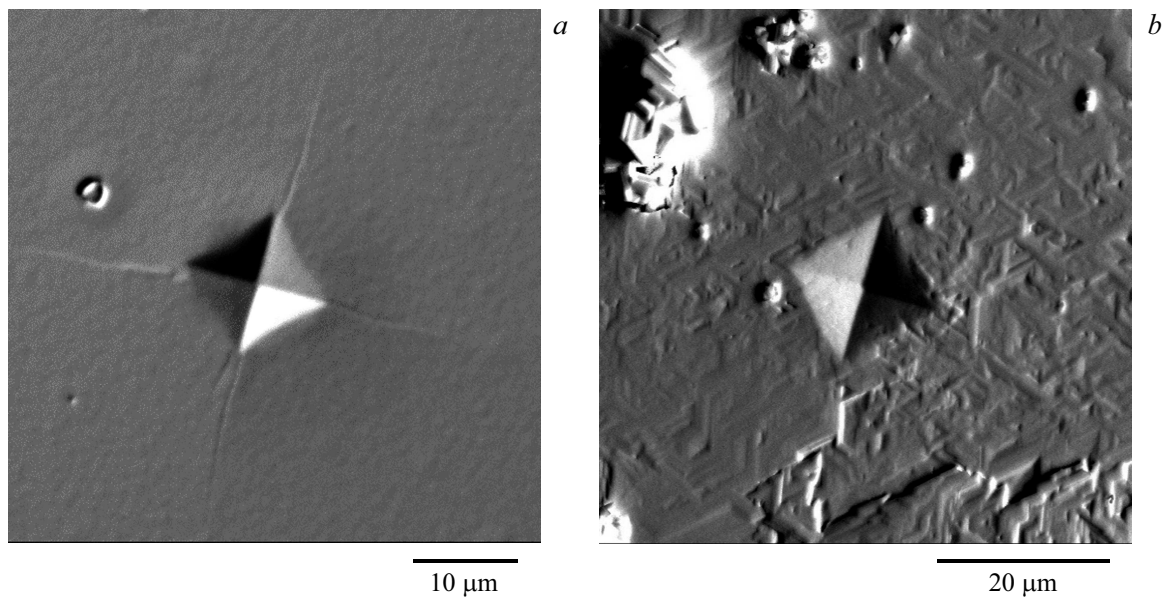


Рис. 2. Вид отпечатка пирамидки (нагрузка 2 N) и трещин вблизи него на слоях оксида галлия на сапфире, полученный с помощью сканирующего микроскопа в топографическом режиме. *a* — (0001) α -Ga₂O₃, *b* — (201) β -Ga₂O₃.

показателей трещиностойкости покрытия. Использование такой характеристики объясняется простотой ее расчета и возможностью определения параметра даже на небольших образцах.

В работе [16] была предложена математическая модель распространения радиальных и медианных трещин вблизи отпечатка, позволяющая определить K_{IC} (рис. 2, *a*). Радиальная трещина на поверхности образца

Таблица 1. Сравнение значений микротвердости H_V , модуля упругости E и трещиностойкости K_{IC} в кристаллах и слоях оксида галлия (данные [3-7]) и различных полупроводниковых кристаллах в направлении базисной оси (данные [8-12])

№ п/п	Образец	Ориентация	H_V , GPa	E , GPa	K_{IC} (K_{ICP}), МПа · \sqrt{m}
1	Монокристалл, полученный методом TFM (Tin Flux Method)	(100)	6.5–7.7 [3]		
2	Монокристалл, выращенный методом свободной кристаллизации (Free Crystallization Method)	(100)	8.9 [4]	234.0 [4]	
3	Монокристаллы β -Ga ₂ O ₃ , выращенные из расплава методом EFG (Edge-defined Film-fed Growth Method)	($\bar{2}$ 01) (101) (100) (010) (001)	12.5 [5,6] 9.7 [6] 8.5 [7] 6.55 [7] 10.3 [7]	230.0 [5,6]	
4	Слой β -Ga ₂ O ₃ /c-Al ₂ O ₃ (толщина $\sim 2 \mu m$), полученные с помощью хлорид-гидридной эпитаксии (Hydride Vapour Phase Epitaxy, HVPE)	($\bar{2}$ 01)	12.5 [4]	225.0 [4]	
5	Слой α -Ga ₂ O ₃ /c-Al ₂ O ₃ (толщина $\sim 7 \mu m$), полученные с помощью HVPE	(0001)	20.4	264.0 (расчет)	0.3 (0.7)
6	Объемные кристаллы GaN	(0001)	10.2 [8]	295.0 [9]	1.1 [8]
7	Объемные кристаллы ZnO	(0001)	5.0 [10]	111.2 [10]	0.6 [8]
8	Объемные кристаллы Al ₂ O ₃	(0001)	22.0 [11]	456.5 [12]	6.0 [12]

Примечание. Значения микротвердости и трещиностойкости приведены в соответствии с нагрузкой 0.5 N. K_{IC} — значение трещиностойкости, рассчитанное по формуле (1), K_{ICP} — значение трещиностойкости, рассчитанное по формуле (2).

Таблица 2. Измеренные значения микротвердости (в GPa) при различных нагрузках на индентор

Образец	Нагрузка, N			
	0.2	0.5	1.0	2.0
Эпитаксиальный (0001) α -Ga ₂ O ₃ на сапфире (толщина 7 μ m)	16.7	20.4	18.9	19.4
Эпитаксиальный ($\bar{2}01$) β -Ga ₂ O ₃ на сапфире (толщина 9 μ m)	–	12.0	10.7	11.2
Объемный кристалл (100) β -Al _{0.1} Ga _{0.9} O ₃ (из расплава в сапфировом тигле)	8.3	9.1	9.2	–
Объемный кристалл ($\bar{2}01$) β -Ga ₂ O ₃ (коммерческий)	10.8	9.0	9.7	–
Объемный кристалл (010) β -Ga ₂ O ₃ (коммерческий)	5.7	6.2	5.9	–

видна и измерима, что и позволяет по значению ее длины сделать оценку вязкости разрушения испытываемого материала.

Существует большое число работ [17–21], в которых рассматривается и обосновывается подход к определению K_{1C} в опытах по микротвердости. В [17] уточнено значение коэффициента пропорциональности 0.016, после чего выражение для определения K_{1C} приобрело следующий вид:

$$K_{1C} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (1)$$

где P — нагрузка, c — длина от центра отпечатка до края трещины, E — модуль Юнга, H — микротвердость по Виккерсу. Данная формула наиболее подходит для так называемой геометрии трещин „half-penny“, характерной для изотропных (керамических) образцов (A на схеме, показанной внизу на рис. 1).

При разрушении покрытий возникающие в них трещины распространяются через углы остаточного отпечатка в направлении, перпендикулярном границе раздела покрытие–подложка. Для таких трещин (трещины Палмквиста, B на рис. 1) модель расчета величины вязкости разрушения K_{1CP} была предложена в работе [18]. На наш взгляд, эта модель более подходит для оценки вязкости разрушения в нашем случае. Для расчета K_{1CP} использовалась формула [20]:

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

где a — половина длины диагонали отпечатка, c — длина отрезка от центра отпечатка до края трещины, l — длина трещины Палмквиста.

Зеркально-гладкая поверхность эпитаксиального слоя α -Ga₂O₃, обусловленная его высоким структурным ка-

чеством [14], позволяет исследовать трещины вблизи отпечатка и оценить K_{1C} для данного слоя. В случае слоя β -Ga₂O₃ (рис. 2, b), полученного в близких условиях, но при более высокой температуре ($\sim 1000^\circ\text{C}$), явных трещин вблизи отпечатка не обнаружено, что может быть связано с большей пластичностью этого слоя. По данным рентгеновского структурного анализа [13] указанный слой имеет широкие кривые качания и обладает поликристаллической текстурой. Однако трещины не обнаружены нами и при исследовании поверхности ($\bar{2}01$) монокристаллического образца данной ориентации, что свидетельствует о некоторой закономерности, обусловленной в большей степени особенностью геометрии нагружения, чем качеством материала. Кроме трещин, описываемых упомянутыми выше моделями, нами наблюдались трещины, связанные с кристаллографией кристаллической решетки исследуемых образцов. В случае α -Ga₂O₃ на базисной поверхности вблизи отпечатка видны три трещины, расходящиеся под углом, близким к 120° , по плоскостям призмы, а на поверхности (010) монокристаллического образца β -Ga₂O₃ — две под углом 180° . Такие дополнительные трещины видны и на фотографиях отпечатков на базисной грани сапфира (корунда) [22].

Результаты измерения параметров микротвердости и K_{1C} для всех исследованных нами объектов представлены в табл. 1 и 2. На рис. 3 показаны результаты вычисления K_{1C} по экспериментальным данным для двух моделей развития трещин вблизи отпечатка индентора.

Полученные в работе результаты дают представление о твердости и трещиностойкости разных типов образцов оксида галлия, что позволяет объективно сравнить данный многофункциональный материал с другими широко используемыми кристаллами. Результат сравнения для близких по структуре политипов важных полупроводниковых кристаллов представлен в табл. 1.

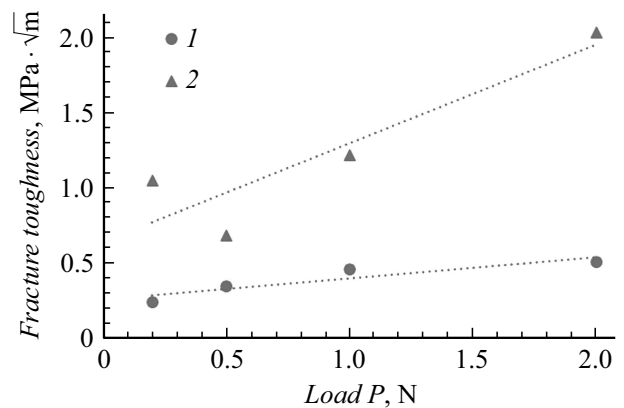


Рис. 3. Зависимость K_{1C} при индентировании поверхности (0001) слоя HVPE α -Ga₂O₃/Al₂O₃ от приложенной нагрузки P . 1 — K_{1C} (расчет по формуле (1)), 2 — K_{1CP} (расчет по формуле (2)).

Финансирование работы

Работа поддержана фондом РФФИ и Администрацией Волгоградской области (проект № 18-48-342005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Pearton S.J., Yang J., Cary IV P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A. // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. N 1. P. 011301.
- [2] Stepanov S.I., Nikolaev V.I., Bougrov V.E., Romanov A.E. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. V. 44. N 1. P. 63–86.
- [3] Okada S., Kudou K., Higashi I. // *Nippon Kagaku Kaishi*. 1991. N 10. P. 1426–1430. [In Japanese].
- [4] Гузилова Л.И., Гращенко А.С., Печников А.И., Маслов В.Н., Завьялов Д.В., Абдрахманов В.Л., Романов А.Е., Николаев В.И. // *Физика и механика материалов*. 2016. Т. 29. № 2. С. 166–171.
- [5] Villora E.G., Arjoca S., Shimamura K., Inomata D., Aoki K. // *Proc. of SPIE*. 2017. V. 8987. P. 89871U.
- [6] <https://www.tamuracorp.com/products/gao/index.html>
- [7] Mu W., Jia Z., Yin Y., Hu Q., Li Y., Wu B., Zhang J., Tao X. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 714. P. 453–458.
- [8] Yonenaga I. // *Mater. Trans.* 2005. V. 46. N 9. P. 1979–1985.
- [9] Nowak R., Pessa M., Suganuma M., Leszczynski M., Grzegory I., Porowski S., Yoshida F. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. N 14. P. 2070–2072.
- [10] Kucheyev O., Bradby J.E., Williams J.S., Jagadish C., Swain M.V. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. N 6. P. 956–958.
- [11] Артемов А.С. // *ФТТ*. 2004. Т. 46. В. 4. С. 670–678.
- [12] Vodenitcharova T., Zhang L.C., Zarudi I., Yin Y., Domyo H., Ho T., Sato M. // *J. Mater. Proc. Technol.* 2007. V. 194. N 1–3. P. 52–62.
- [13] Николаев В.И., Печников А.И., Степанов С.И., Шарофидинов Ш.Ш., Головатенко А.А., Никитина И.П., Смирнов А.Н., Бугров В.Е., Романов А.Е., Брунков П.Н., Кириленко Д.А. // *ФТП*. 2016. Т. 50. В. 7. С. 997–1000.
- [14] Печников А.И., Степанов С.И., Чикиряка А.В., Щеглов М.П., Одноблюдов М.А., Николаев В.И. // *ФТП*. 2019. Т. 53. В. 6. С. 789–792.
- [15] Маслов В.Н., Крымов В.М., Блашенко М.Н., Головатенко А.А., Николаев В.И. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. В. 7. С. 56–61.
- [16] Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1980. V. 63. N 9-10. P. 574–581.
- [17] Anstis G.R., Chantiklul P., Lawn B.R., Marshall D.B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1981. V. 64. N 9. P. 533–538.
- [18] Laugier M.T. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. V. 6. N 8. P. 897–900.
- [19] Cuadrado N., Casellasa D., Angladac M., Jiménez-Piqué E. // *Scripta Mater.* 2012. V. 66. N 9. P. 670–673.
- [20] Medeiros E.E., Dias A.M.S. // *IJRRAS*. 2013. V. 17. N 1. P. 9–18.
- [21] Fabijanić T.A., Ćorić D., Musa M.Š., Sakoman M. // *Metals*. 2017. V. 7. N 4. P. 143.
- [22] Носов Ю.Г., Деркаченко Л.И. // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. В. 10. С. 139–142.