

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем
машиноведения Российской академии наук

На правах рукописи

Гращенко Александр Сергеевич

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НАНО-SiC, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ НА Si И ГЕТЕРОСТРУКТУР, ВЫРАЩЕННЫХ НА ИХ
ОСНОВЕ

Специальность 1.1.8 (ранее 01.02.04) – механика деформируемого твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Кукушкин Сергей Арсеньевич

Санкт-Петербург – 2022 г.

Оглавление	
1 Литературный обзор	15
1.1 Метод наноиндентирования.....	15
1.1.1 Концепция метода НИ и устройство современных нанотестеров	18
1.1.2 Источники ошибок при НИ и методы их учета	21
1.1.3 Методы анализа данных наноиндентирования	29
1.1.4 Наноиндентирование тонких пленок	35
1.2 Метод согласованного замещения атомов.....	40
1.2.1 О методе согласованного замещения атомов	40
1.2.2 Развитие технического процесса метода согласованного замещения атомов	42
1.2.3 Экспериментальные установки для синтеза методом замещения атомов	43
1.2.4 Структурные особенности гибридных подложек SiC/Si.....	46
1.2.5 Исследования кристаллического качества пленок нано-SiC	48
1.3 Хлорид-гидридная эпитаксия AlN, GaN и β-Ga₂O₃ на гибридных подложках SiC/Si	50
2 Наноиндентирование гибридных подложек SiC/Si, синтезированных методом атомного замещения	53
2.1 Механические характеристики Si и C полярных поверхностей граней монокристалла SiC.....	54
2.2 НИ монокристаллических подложек Si	58
2.3 Наноиндентирование гибридных структур SiC на Si с ориентацией (001)	62
2.3.1 Исследования структурных особенностей гибридной подложки SiC/Si(001)	63
2.3.2 Анализ данных НИ гибридной подложки SiC/Si(001) в стандартном режиме	65
2.3.3 Анализ данных НИ гибридной подложки SiC/Si(001) в циклическом режиме.....	67
2.3.4 Универсальная и истинная твердость гибридной подложки SiC/Si(001)	70
2.4 Наноиндентирование гибридных структур SiC на Si с ориентацией (011)	72
2.5 Наноиндентирование гибридных структур SiC на Si с ориентацией (111)	75
2.5.1 Структурные свойства исследуемых структур SiC/Si(111) и условия синтеза	75
2.5.2 Исследование деформационных свойств гибридных подложек SiC/Si(111)	78
2.5.3 Исследование механических характеристик гибридных подложке SiC/Si(111)	82
2.6 Исследования упругих свойств гибридных структур SiC/Si(001) и SiC/Si(111)	85
Выводы по главе 2.....	87
3 Наноиндентирование пленок AlN и GaN, сформированных на гибридных подложках SiC/Si, синтезированных методом атомного замещения	88
3.1 НИ пленки AlN, выращенной методом ХГЭ на гибридных подложках SiC/Si	90
3.1.1 Исследование структурных свойств пленки AlN и гибридной подложке SiC/Si	90
3.1.2 Анализ данных НИ гетероструктуры AlN/SiC/Si	91
3.2 НИ пленки GaN, выращенной методом ХГЭ на гибридных подложках SiC/Si	95

3.2.1	Структурные исследования пленки GaN на гибридной подложке SiC/Si.....	95
3.2.2	Анализ данных НИ пленки GaN, выращенной на гибридной подложке SiC/Si.....	97
3.3	НИ гетероструктуры GaN/AlN, выращенной на гибридной подложке SiC/Si.....	100
3.3.1	Анализ данных НИ гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si.....	101
3.3.2	Анализ остаточной деформации в гетероструктуре GaN/AlN/SiC/Si после НИ	104
3.3.3	Моделирование процесса НИ тонкой пленки.....	107
3.4	Послойная склерометрия гибридной структуры AlN/SiC/Si.....	109
	Выводы по главе 3.....	112
4	Наноиндентирование пленок β-Ga₂O₃, сформированных на гибридных подложках SiC/Si.....	115
4.1	НИ пленок β-Ga₂O₃, сформированных методом ХГЭ на подложках Al₂O₃.....	116
4.2	Исследования структурных характеристик гетероструктур β-Ga₂O₃/SiC/Si	119
4.3	Наноиндентирование пленок β-Ga₂O₃, выращенных на гибридных подложках SiC/Si.....	122
4.4	Квантово-химическое моделирование упругопластических свойств β-Ga₂O₃.....	124
	Заключение	128
	Список сокращений и условных обозначений.....	129
	Список литературы	132

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

В основе современных электронных приборов, компьютеров, приборов средств связи, датчиков, передающей и воспроизводящей аппаратуры лежат микросхемы, изготовленные на основе полупроводниковых материалов. Одним из основных полупроводниковых материалов, на базе которого в настоящее время изготовлено большинство разнообразных приборов и, в частности, таких как: солнечные батареи, мобильные телефоны, спутниковое ТВ, радары, холодильники, стиральные машины, микроволновые печи и видеоаппаратура, является кремний. Однако, кремний как полупроводниковый материал обладает как рядом преимуществ, так и рядом существенных недостатков. К неоспоримому преимуществу кремния можно отнести прежде всего то, что производство пластин из кремния для чипов и микросхем, их полировка, очистка и резка во всем мире хорошо освоено, и поэтому приборы, изготовленные на основе пластин кремния, недороги. К недостаткам кремния как полупроводникового материала можно отнести то, что с повышением окружающей температуры его полупроводниковые свойства сильно ухудшаются, появляется нестабильность в работе приборов и сбои. Кремний не стойкий к радиоактивным излучениям материал и, поэтому не может стабильно работать в условиях повышенной радиации, например, в космосе и на ядерных станциях. Обладает он также и рядом других неустраняемых недостатков. В связи с этим, в настоящее время идет интенсивный поиск других материалов, способных пусть не полностью, но, хотя бы, частично заменить кремний. Нужны не только стойкие к радиоактивным излучениями материалы, но и материалы, обладающие повышенной механической прочностью, высокими значениями модуля упругости, материалы, которые могут работать при высоких механических и ударных нагрузках, не меняя своих электрических и оптических свойств.

В связи с этим, в последнее время особый интерес вызывают такие полупроводниковые материалы как карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), оксид галлия (Ga_2O_3) и ряд других материалов. Эти полупроводники обладают прекрасными электрическими характеристиками и могут обеспечить работу электронных и оптоэлектронных приборов в условиях повышенных температур и повышенной радиации. Данные полупроводниковые материалы обладают высокой твердостью и высокими значениями модулей упругости. Карбид кремния, например, приближается по твердости к алмазу. Такие полупроводниковые материалы как: SiC, AlN, GaN и Ga_2O_3 , обладают широкой запрещенной энергетической зоной. Ширина зоны этих материалов изменяется от 2,4 эВ для кубического SiC

до 6,1 эВ у AlN. Поэтому эти полупроводниковые материалы называются широкозонными полупроводниками. Основным препятствием реализации высоких потенциальных возможностей широкозонных полупроводников является отсутствие технологий, позволяющих производить доступные по цене и качеству эпитаксиальные слои этих полупроводников. Кроме того, важно обеспечить и возможность интеграции широкозонных полупроводников с традиционной кремневой электроникой. Это необходимо для того, чтобы приборы с широкозонными структурами было бы возможно изготавливать на кремниевых подложках, технология производства которых и технология обработки в настоящее время доведены до совершенства. В настоящее время решением этой проблемы занимаются все промышленно развитые страны и крупнейшие электронные компании мира.

В 2004 г. лабораторией “Структурных и фазовых превращений в конденсированных средах” ИПМаш РАН были начаты исследования по разработке нового, ранее неизвестного, метода синтеза низкодефектных слоев одного из основных широкозонных полупроводников карбида кремния на кремниевой подложке. Целью этих исследований было создание нового типа подложек для изготовления различных типов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем нового поколения на основе широкозонных полупроводников. В результате этих работ был открыт принципиально новый метод роста SiC на кремнии [1]. Метод основан на согласованном замещении части атомов в кремнии на атомы углерода без разрушения кремниевой основы. По сути дела, впервые в мировой практике реализована последовательная согласованная замена атомов одного сорта другими атомами внутри приповерхностного слоя исходного кристалла без разрушения его кристаллической структуры.

Открытие данного метода позволяет синтезировать такие широкозонные полупроводники, как AlN, GaN и Ga₂O₃ и ряд твердых растворов этих соединений на кремниевой подложке, покрытой буферным слоем SiC. Это открывает беспрецедентные возможности для создания нового типа приборов.

В процессе синтеза, как самого буферного слоя SiC, так и последующих слоев AlN, GaN и Ga₂O₃ образуются различного рода дефекты, а именно: микро и нано-трещины, дефекты упаковки кристаллических решеток и т.п. Наличие подобного рода дефектов не допустимо при производстве полупроводниковых и оптоэлектронных приборов.

В процессе выращивания гетероструктур SiC, AlN, GaN и Ga₂O₃ на кремнии используются химические реакции. Важным, поэтому, является определение условий, при которых рост пленки будет устойчивым. Основной сложностью при изготовлении наноматериалов являются как малый размер их структурных элементов, так и сильная зависимость их полупроводниковых свойств от флуктуаций состава, возникающих в процессе выращивания.

Флуктуации состава, возникающие в процессе роста гетероструктур, приводят, в свою очередь, к неоднородностям их механических свойств. В связи с этим, встает острая необходимость в определении упругих механических и прочностных свойств тонких слоев SiC, AlN, GaN и Ga₂O₃, выращенных на кремниевой подложке.

Измерение механических характеристик в тонкопленочных, многослойных системах, суммарная толщина всех слоев которых часто не превышает 100 нм, а толщины отдельных слоев могут быть и еще меньше (не более 10-20 нм), представляет сложную и, до настоящего времени, не решенную задачу.

Экспериментальные исследования деформаций в наноматериалах (материалы характерный размер, которых не превышает 100 нм), возникающих в результате механических воздействий, являются важным вкладом в механику деформируемого твердого тела. Действительно, с уменьшением размеров кристаллитов или толщины пленки, что соответствует нашему случаю, внешняя поверхность слоя пленки и граница раздела пленка–подложка будут приводить к изменению механических свойства материала, по сравнению со свойствами этого же материала в объемной фазе.

Интерес к этим исследованиям в последнее время возрастает, поскольку наноматериалы стали широко применяться в различных сферах современной жизни. Для использования наноматериалов в прикладных областях необходимо понимать отличие свойств наноматериалов от свойств этих же материалов, но находящихся в объемной фазе. Так, в работах И.А. Овидько, М.Ю. Гуткина, Б. Н. Семенова и А. Г. Шейнермана подробно описаны [2,3] особенности релаксации напряжений, пластической деформации, зарождения и роста трещин, протекающих в наноматериалах под нагрузкой. В своей работе [4] А. О. Бочкарев и М. А. Греков вывели обобщенную систему уравнений фон Кармана, описывающую изгиб нанопластины с учетом, возникающих на ее лицевых поверхностях упругих напряжений. Авторы [4] теоретически показали, что упругие модули пластины, имеющей толщину в несколько десятков нанометров, отличаются от значений упругих модулей этого же материала, но находящегося в объемной фазе. Согласно теоретическим выводам работы [4] упругие модули нанопластины могут как превышать величину упругих модулей объемного материала, из которого эта нанопластина изготовлена, так и принимать меньшие значения.

В настоящий момент, однако, практически полностью отсутствуют экспериментальные данные, которые могли бы подтвердить или отвергнуть теоретические выводы ряда работ о влиянии поверхностных напряжений на механические характеристики тонких пленок. Если отдельные экспериментальные исследования упругих механических свойств пленок толщиной в несколько мкм и проводились [5], то упругие механические свойства пленок толщиной 100 нм и

меньше вообще не исследовались. Тем более, не проводились исследования механических свойств полупроводниковых пленок SiC, AlN, GaN и Ga₂O₃, выращенных на кремниевой подложке с буферным слоем SiC. В литературных источниках отсутствуют данные об исследованиях механических свойств этих гетероструктур. Поскольку толщина слоя SiC не превышает 100 нм, то пленки SiC, синтезированные методом согласованного замещения атомов, могут выступать как хороший модельный объект при исследованиях механических свойств широкого класса наноструктур. Поэтому, экспериментальные данные, полученные в ходе экспериментальных исследований деформаций, возникающих в гибридных подложках SiC/Si при вдавливании острого алмазного наконечника, вносят существенный вклад в механику деформируемых твердых наноматериалов.

На сегодняшний день наиболее эффективной методикой измерения упругих свойств тонких пленок является метод наноиндентирования [6]. Метод наноиндентирования положительно себя зарекомендовал, как простая и надежная экспериментальная методика измерения механических свойств твердых тел. Однако, даже в случае наноиндентирования пленок толщиной порядка 500 нм возникают сложности в точном определении упругих свойств материала пленки, вызванные именно наномасштабностью структуры, не говоря уже о более тонких слоях. Например, сложность измерения механических модулей пленки SiC, выращенной методом согласованного замещения атомов на подложке Si, связана с тем, что более твердая пленка SiC находится на более мягкой, да к тому же, пористой подложке Si. Требуется определенное «искусство» для того, чтобы выделить из общего сигнала (сигнал от пленки и подложки) прибора, сигнал, исходящий только от пленки. Малая толщина пленки и пористая структура подложки лишь усугубляют ситуацию. Следует отметить, что к анализу данных, полученных методом наноиндентирования следует относиться с некоторой долей осторожности. Это связано с тем, что при вдавливании наноиндентора на подверженную вдавливанию поверхность кристалла, как правило, образуются «отпечатки», у кончиков которых могут образовываться зоны с повышенной концентрацией дислокаций, нанотрещин, вакансий и нанопор, что и было обнаружено в ряде работ [7,8]. Это может привести к неточностям в измерениях механических модулей. Поэтому, необходимо иметь ввиду, что для точного нахождения механических свойств наноматериалов необходимой использовать иные методики анализа. В частности, в работе В.И. Веттегрена и др. [9] показано, что в процесс механического воздействия можно исследовать при помощи метода фрактолюминесценции.

Структура SiC на Si (SiC/Si), получаемая методом согласованного замещения атомов, не имеет аналогов. Это абсолютно новый, ранее никем не исследованный материал. В общем случае это композиционный материал, поэтому он является наиболее сложным и в тоже время весьма

интересным объектом для исследований большинства механических свойств. Экспериментальные исследования деформаций, происходящих в гибридных подложках SiC/Si, сформированных методом замещения атомов, являются существенно новым уникальным вкладом в механику деформированного состояния. Новые данные о величине механических модулей, параметров и характеристик нового материала SiC/Si, с учетом отмеченных особенностей метода наноиндентирования, являются важным вкладом в мировую справочную базу данных механических свойств материалов.

С созданием метода согласованного замещения атомов открылась возможность развить новое направление—исследование механических свойств методом наноиндентирования целых классов новых материалов и широкозонных гетероструктур на кремниевой подложке. Так, в настоящий момент, для микро и оптоэлектроники наиболее востребованными материалами являются монокристаллы и монокристаллические пленки нитрида алюминия AlN и нитрида галлия GaN. Эти полупроводники широко применяются при создании высокоэффективных светодиодов, микротранзисторов нового поколения и других продуктов микро и оптоэлектроники. Однако, как правило, они выращиваются либо на подложках сапфира, либо, на дорогостоящих монокристаллах SiC. Использование для роста пленок AlN и GaN гибридных подложек SiC/Si, синтезированных с помощью согласованного замещения атомов, позволяет осуществить интеграцию традиционной кремниевой микроэлектроники с современными полупроводниковыми материалами.

Исследование деформационных свойств гетероструктур AlN/SiC/Si, GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si, сформированных на гибридных подложках SiC/Si, до настоящего времени не проводилось и, это делает тему диссертации актуальной.

В последние годы исследователи большое внимания уделяют получению эпитаксиальных пленок соединения оксида галлия моноклинной сингонии β -Ga₂O₃. Этот широкозонный полупроводниковый материал является весьма перспективным новым материалом и, благодаря ряду физических свойств, может составить конкуренцию таким материалам, как нитриды алюминия и галлия. В рамках настоящей диссертации, на кремниевых подложках с предварительно синтезированным на них буферным слоем карбида кремния SiC, впервые, методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) были выращены пленки β -Ga₂O₃ и были проведены исследования их структурных и механических характеристик. Механические исследования эпитаксиальных слоев Ga₂O₃, выращенных на гибридных подложках с различными кристаллографическими направлениями (SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111)) ранее не проводились. Эти исследования являются актуальными, востребованными и открывают новые возможности для дальнейшего развития исследования в этом направлении.

Цели и задачи работы

Целями работы являются:

- 1) Разработать экспериментальную методику измерения твердости и модуля упругости твердых и жестких наномасштабных слоев на мягком и упругом пористом основании.
- 2) Измерить твердость и модуль упругости слоев нано-SiC, синтезированных на Si оригинальным методом согласованного замещения атомов.
- 3) Измерить твердость и модуль упругости тонких пленок AlN и GaN, сформированных методом ХГЭ на гибридных подложках нано-SiC/Si.
- 4) Изучить структурные свойства и механические характеристики эпитаксиальных слоев β -Ga₂O₃, сформированных методом ХГЭ на гибридных подложках SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111).

Степень разработанности темы исследования

В диссертации подробно описан процесс наноиндентирования пленок SiC, выращенных на Si методом замещения атомов. Топография поверхности SiC была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), толщина слоя SiC измерялась, как с помощью анализа торцевых изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе, так и исходя из анализа эллипсометрических данных. Изучена и проанализирована упругая деформация поверхности нано-SiC, и определен модуль упругости этого материала. С использованием метода Оливера и Фарра [10] проанализированы экспериментальные данные по упругопластическому наноиндентированию нано-SiC. Построены экспериментальные зависимости эффективной твердости и приведенного модуля упругости от смещения индентора относительно исходной поверхности SiC. Исследованы деформационные свойства гибридных подложек SiC/Si, синтезированных с помощью согласованного замещения атомов, и предложена методика измерения микротвердости пленки и подложки для случая расположения жесткой пленки на мягкой подложке. При помощи метода наноиндентирования обнаружено, что поверхностная энергия С-границ кристалла 4H-SiC примерно в 1.5 раза выше поверхностной энергии грани другой полярности, а именно грани Si.

В диссертации описаны результаты исследования процесса наноиндентирования пленки GaN микронной толщины, выращенной на гибридной структуре SiC/Si с буферным слоем AlN. Исходная морфология поверхности пленки GaN и остаточные, от наноиндентирования отпечатки, были изучены с помощью АСМ. Данные по наноиндентированию, атомно-силовой

микроскопии и рамановской спектроскопии были использованы при измерении механических свойств. В частности, по величине остаточной деформации (отпечаток от вдавливания) и величине остаточных напряжений в исследуемой структуре были получены зависимости твердости и модуля упругости гетерострукты GaN/AlN/SiC/Si. Эти данные были получены при помощи моделирования с использованием однослойных подходов, разработанных и представленных в работах [11-14]. Методом микро-рамановской конфокальной микроскопии было исследовано распределение механических напряжений, возникших вблизи отпечатка от вдавливания индентора в слой GaN, выращенные на SiC/Si. В результате были построены трехмерные карты этих напряжений для слоя GaN и, находящихся под ним слоев SiC/Si. Было обнаружено, что распределение напряжений в подложке имеет форму трилистника. Процесс возникновения данной формы напряжений под действием наноиндентора был промоделирован с помощью метода молекулярной динамики. Численные данные по эволюции морфологии формы напряжений согласуются с экспериментальными результатами, по эволюции морфологии, полученные методом микро-рамановской конфокальной микроскопии.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Предложена аппроксимационная модель, адекватно описывающая деформационные свойства наномасштабных двухслойных пленок, включая жесткие пленки на мягких подложках и, позволяющая с определенной степенью точности оценивать не только микротвердость пленки и подложки, но и толщину пленки.
2. Впервые, на примере пленок SiC на Si продемонстрировано, что метод наноиндентирования может быть использован для анализа деформационных характеристик не только пленок микронной толщины, но и пленок толщиной в несколько нанометров.
3. Впервые метод наноиндентирования был применен для измерения деформационных свойств и механических характеристик наномасштабных пленок SiC, синтезированных на подложках Si методом согласованного замещения атомов.
4. Впервые экспериментально определены значения модуля упругости и твердости наномасштабных слоев SiC, сформированных методом согласованного замещения атомов внутри матрицы Si, для трех основных кристаллических плоскостей, а именно для (100), (110) и (111).
5. Впервые, методом наноиндентирования, в рамках точности данного метода, определены упругие модули и характеристики (модуль упругости, твердость, прочность) поверхностных

слоев полупроводниковых гетероструктур AlN/SiC/Si, GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si, выращенных на гибридных подложках SiC/Si.

6. Разработана новая методика, позволяющая визуализировать остаточные механические напряжения в прозрачном и полупрозрачном кристалле вокруг отпечатка, сформированного в процессе наноиндентирования.

7. Впервые получены уникальные экспериментальные данные о структуре и упругопластических свойствах слоев нового материала β -Ga₂O₃, сформированных на слоях SiC, выращенных на поверхностях Si ориентаций (100), (110) и (111).

8. Впервые обнаружено, что кристалл β -Ga₂O₃ является ауксетиком, поскольку при некоторых направлениях растяжения его коэффициент Пуассона принимает отрицательные значения.

Практическая значимость работы

Практическая значимость заключается:

1. В возможности применения разработанных и экспериментально апробированных методик наноиндентирования для анализа механических свойств широкого класса пленок нанометровых толщин.

2. Впервые получены значения механических модулей таких широкозонных полупроводников как: SiC, AlN, GaN; и β -Ga₂O₃, выращенных на гибридной подложке SiC/Si.

3. В разработанной и экспериментальной проверенной аппроксимационной модели, позволяющей описать деформационные свойства наномасштабных двухслойных пленок, включая жесткие пленки на мягких подложках и, которая позволяет определить не только микротвердость пленки и подложки, но и толщину пленки.

4. Установлено, что разработанные методики могут быть применены для исследования механических свойств наномасштабных покрытий из золота, палладия и других металлов, используемых в различных приложениях не только для микроэлектроники, но и при создании новых защитных покрытий для различного типа деталей механизмов и биологических имплантатов.

5. Впервые экспериментально измерены значения твердости и модуля упругости пленок нового полупроводникового материала β -Ga₂O₃, сформированных на nano-SiC на Si.

Методология и методы исследования

В работе использованы следующие методы исследования: наноиндентирование, атомно-силовой микроскопия, электронная сканирующая микроскопия, спектральная эллипсометрия, Рамановская микроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Аппроксимационная модель, которая адекватно описывает деформационные свойства наномасштабных двухслойных пленок, включая жесткие пленки на мягких подложках и позволяет определять не только микротвердость пленки и подложки, но и толщину пленки.
2. Метод наноиндентирования, разработанный на примере наномасштабных пленок SiC выращенных на Si, который может быть использован для анализа упругих свойств и определения механических модулей (упругости, прочности и твердости) наномасштабных пленок целого класса различных соединений.
3. Определены значения твердости и модулей упругости тонких пленок AlN и GaN, выращенных на гибридных подложках SiC/Si с порами на межфазной границе.
4. Экспериментально установлено, что метод наноиндентирования позволяет выявить различие в модулях упругости различных полярных граней гексагонального монокристалла 4H-SiC, а именно C-границ (000 $\bar{1}$) и Si-границ (0001) и определить количественное различие в значениях поверхностных энергий C-граней и Si граней гексагональных SiC кристаллов.
5. Экспериментально измерены значения механических и деформационных свойств (твердости и модуля упругости) эпитаксиальных слоев нового широкозонного полупроводникового соединения β -Ga₂O₃, сформированного на подложках SiC/Si ориентаций (001), (011) и (111).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, представленных в настоящей диссертации, обуславливается применением хорошо освоенных экспериментальных методик для решения поставленных задач, соблюдением общепринятых стандартов в соответствии, с которыми работают данные методики и согласованием полученных результатов с литературными данными.

Основные результаты диссертации были представлены на следующих международных и российских научных конференциях:

1. XVIII Research Workshop «Nucleation Theory and Applications» (Дубна, Россия, 12-20 апреля 2014)
2. XXI Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2014» (Санкт-Петербург, Россия, 17-19 июня 2014)
3. XIX международный симпозиум «Нанопизика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, Россия, 10-14 марта 2015)
4. XIX Research Workshop «Nucleation Theory and Applications» (Дубна, Россия, 11-18 апреля 2015)
5. XII международная конференция «Пленки и покрытия – 2015» (Санкт-Петербург, Россия, 19-22 мая 2015)
6. XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Казань, Россия, 20-24 августа 2015)
7. XX Research Workshop «Nucleation Theory and Applications» (Дубна, Россия, 16-23 апреля 2016)
8. Всероссийская конференция молодых ученых-механиков (Сочи, Россия, 5-15 сентября 2017)
9. 6th International school and conference «Saint Petersburg OPEN 2019» (Санкт-Петербург, Россия, 22 – 25 апреля, 2019)
10. International conference «Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films» (Санкт-Петербург, Россия, 1 – 5 июля, 2019)
11. 8th International school and conference «Saint Petersburg OPEN 2019» (Санкт-Петербург, Россия, 27 – 30 апреля, 2021)
12. 15 International conference «Films and Coatings - 2021» (St.-Petersburg, Russia, 18 – 20 may, 2021)

Личный вклад автора

Все основные экспериментальные результаты были получены лично автором. Автор самостоятельно синтезировал пленки SiC на подложках Si с кристаллической ориентацией (001), (011) и (111) и подготавливал образцы для экспериментальных измерений. Исследования на наноинденторе, атомно-силовом микроскопе и оптическом профилометре проводились лично автором. Выбор направлений исследований, обсуждение результатов и формулировка задач

проводилась совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором С.А. Кукушкиным. Обсуждение ряда вопросов, касающихся анализа кривых наноиндентирования и эллипсометрических зависимостей, обсуждались совместно с д.ф.-м.н., г.н.с. А.В. Осиповым и научным руководителем. Численные расчеты обсуждались с д.ф.-м.н., г.н.с. А.В. Осиповым и с.н.с., к.ф.-м.н. А.В. Редьковым. Метод визуализации упругих деформаций и измерения при помощи рамановской спектроскопии проводились совместно с с.н.с., к.ф.-м.н. А.В. Редьковым. Рост пленок GaN, AlN и β -Ga₂O₃ на подложках SiC/Si методом хлорид-гидридной эпитаксии осуществлялся со с.н.с., к.ф.-м.н. Ш.Ш. Шарофидиновым.

Публикации

По теме диссертации опубликовано двенадцать печатных работ в изданиях из перечня рецензируемых научных журналов ВАК и индексируемых в базе данных Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 140 страницы и содержит 46 рисунков, 8 таблиц, список литературы включает 129 источников.

Диссертация является законченной научной работой и соответствует критериям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.1.8 (ранее 01.02.04) «Механика деформируемого твердого тела».

1 Литературный обзор

1.1 Метод наноиндентирования

Индентирование – это механическое испытание материала, осуществляемое с целью определения ряда его механических характеристик, в частности, таких как модуль упругости и твердость материала. Индентирование основывается на процессе вдавливания в материал специального инструмента – наконечника с известными значениями модуля упругости, твердости, с заданной геометрией формы и с заданным усилием. Наконечник для индентирования изготавливается из материала, обладающего большей твердостью, чем испытываемый материал. При индентировании твердость исследуемого материала оценивается по размерам пластического отпечатка, оставшегося после вдавливания. Отметим, что измерение остаточной деформации является «краеугольным камнем» в экспериментальных измерениях прочности твердых тел. Еще в 1822 году немецкий минералог Карл Моос создал шкалу относительной твердости минералов, основанную на возможности одним твердым телом деформировать другой. Эта шкала широко используется для быстрой оценки относительной твердости различных материалов на некоторых современных производствах [15]. В настоящее время продаются наборы из 10 эталонных образцов от талька до алмаза, имеющих минимальную и максимальную относительную твердость по шкале Мооса соответственно, с помощью которых определяется относительная твердость исследуемого материала. Хотя метод определения относительной твердости по Мооса не подходит под понятие индентирования, но сам принцип деформации исследуемого материала с помощью более твердого тела используется в измерениях твердости с помощью вдавливания, таких как метод Бринелля [16,17], метод Кнупа [18], метод Роквелла [19,20], метод Виккерса [21,22] и других.

Наноиндентирование (НИ) – это эксперимент по вдавливанию геометрически аттестованного наконечника в исследуемый материал с непрерывной и одновременной регистрацией изменений силы вдавливания и смещения индентора относительно исходной поверхности образца в процессе нагрузки и разгрузки [5,6]. При НИ в отличие от классического индентирования глубина проникновения наконечника в исследуемый материал измеряется в нанометровой шкале, а не в микронах или миллиметрах. Если в экспериментах по классическому индентированию площадь контакта наконечника с исследуемым материалом рассчитывается с помощью прямого измерения характерных размеров остаточного отпечатка, то при НИ понятие остаточного отпечатка размывается, так как этот отпечаток может быть настолько мал, что его невозможно обнаружить и измерить даже с помощью высокоточной зондовой микроскопии.

Поэтому в НИ используются методы косвенного измерения проекции площади контакта индентора с образцом (A_c), что является существенным преимуществом метода НИ. Таким образом, на сегодняшний день метод НИ является одним из наиболее чувствительных методов измерения механических характеристик материала, определяемых из данных по вдавливанию. Метод НИ обладает, также и самой высокой разрешающей способностью среди механических испытаний подобного типа.

Метод НИ используется не только для измерения твердости, он так же успешно применяется для определения модуля упругости, показателя деформационного упрочнения, вязкости при разрушении (для хрупких материалов) и различных вязкоупругих свойств. Удивительно, что простое вдавливание позволяет извлечь такое большое разнообразие свойств, хотя во многих отношениях его можно считать «неразрушающим» методом. Все вышеперечисленные характеристики рассчитываются из анализа зависимости смещения индентора относительно исходной поверхности исследуемого образца (глубина индентирования h), от силы вдавливания (F). Зависимость такого типа в литературе называют кривой индентирования или НИ. На рисунке 1.1 изображена типичная кривая НИ, на которой как сила вдавливания, так и глубина индентирования регистрируются при каждом увеличении или уменьшении нагрузки на наконечник. Кривая НИ состоит из нагрузочной и разгрузочной веток, которые могут совпадать в случае упругого вдавливания и различаться при развитии пластической деформации. Обычно нагрузочную ветку можно разделить на две части: упругая часть – начальная часть, где еще не начала развиваться пластическая деформация, и упругопластическая часть – участок кривой нагрузки, где деформация имеет, как упругую, так и пластическую составляющую. Как подчеркивалось выше, в случае упругопластической деформации кривая разгрузки отличается от нагрузочной части, точка разгрузочной кривой при нулевом вдавливании будет соответствовать глубине остаточного отпечатка. Следует отметить, что наиболее информативной частью кривой НИ является начальный этап разгрузочной кривой, именно по наклону которой происходит расчет значений твердости и модуля упругости исследуемого материала.

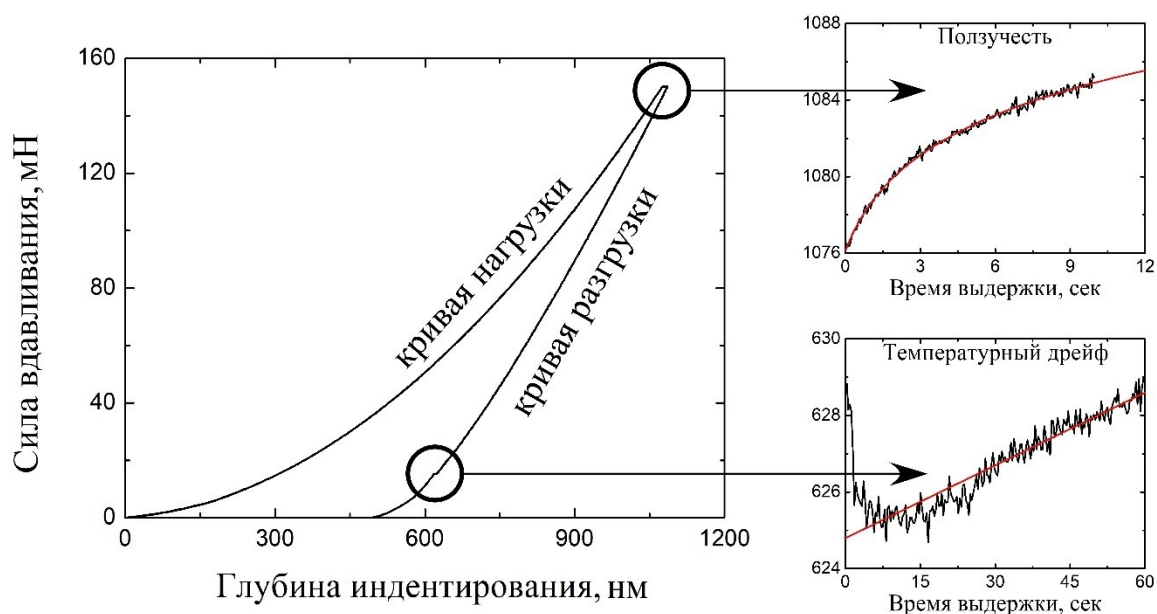


Рисунок 1.1 - Изображение типичной кривой НИ калибровочного образца из плавленного кварца, зависимость глубины индентирования от времени выдержки при максимальной нагрузке для измерения ползучести и термического дрейфа

Для вязкоупругих материалов соотношение между нагрузкой и глубиной проникновения индентора не является линейно зависимым. Это означает, что для нагрузки заданной величины, результирующая глубина проникновения наноиндентора может зависеть, как от скорости приложения нагрузки, так от её величины. Для вязкоупругих материалов испытание на вдавливание будет сопровождаться проявлением эффекта «ползучести». Обычно этот эффект проявляется в изменении глубины погружения наконечника в образец при постоянной нагрузке. Анализ ползучей части кривых НИ дает количественную информацию об упругих «твёрдоподобных», о текучих «жидкоподобных» свойствах образца или о компонентах образца, которые не совпадают по фазе. В хрупких материалах может произойти растрескивание образца, особенно при использовании пирамидального индентора, такого как трехсторонний Беркович или четырехсторонний индентор Виккерса. Длину трещины, которая часто растёт от углов индентора, используют для расчета вязкости разрушения материала. Существуют более сложные методики, которые позволяют изучать следующие характеристики: остаточные напряжения в тонких пленках, свойства материалов при высоких температурах, адгезионные свойства пленок, а в некоторых случаях и поверхностные силы типа Ван-дер-Ваальса. В этой главе рассматриваются наиболее распространенные методики анализа данных НИ и различные поправки, необходимые для корректных измерений механических характеристик твердых тел,

которые компенсируют ряд инструментальных эффектов и позволяют учитывать ошибки в измерениях.

1.1.1 Концепция метода НИ и устройство современных нанотестеров

Метод НИ является одним из наиболее эффективных способов контроля качества механических свойств кристаллов и сплавов. Для измерения контроля качества материала, в начале методом НИ измеряют механические свойства эталонного образца, а затем их сравнивают с механическими свойствами исследуемого материала. Развитие современных приборов исследования механических характеристик позволяет измерять свойства объектов толщиной в несколько десятков нанометров. Наиболее эффективным методом исследования механических свойств наномасштабных объектов на данный момент является метод НИ. Метод НИ — это продукт эволюции техники исследования твердости крупногабаритных твердых тел. Твердость крупногабаритных твердых тел измеряется путем расчета отношения силы вдавливания к площади остаточного отпечатка (твердость по Бринелю) или проекции пластического отпечатка на исследуемую поверхность (твердость по Мейеру). Метод НИ является продуктом, включившим в себя совокупность различных современных технических новшеств, в основе которых локальное механическое воздействие под действием нагрузки и одновременное фиксирование деформационных изменений с нанометровым разрешением. Метод НИ позволяет исследовать физико-механические свойства, как мягких биологических материалов, так и твердых алмазоподобных структур. Идея модернизации данной методики от простого измерения остаточной деформации, произошедшей при известном нагружении, к регистрации деформации и нагрузки в течении всего процесса нагрузки-разгрузки была впервые предложена и экспериментально реализована советскими учеными в семидесятых годах прошлого века [23,24]. Однако, существующие на тот момент времени методики анализа процесса индентирования, технологии детектирования первичных экспериментальных данных и уровень развития технологий не позволили использовать весь потенциал разработанной технической идеи. К концу восьмидесятых научному сообществу удалось накопить технологический потенциал и разработать, в том числе с помощью компьютерного моделирования, методики анализа первичных данных процесса непрерывного вдавливания, что позволяло извлекать физико-механические характеристики материала. Примерно в это же время были предложены и основные методы анализа экспериментальных данных, полученных в ходе индентирования [10,25]. Эти методы анализа с успехом используются и в настоящее время, не смотря на бурное

развитие, как компьютерного моделирования процесса НИ, так и развития методик анализа данных, полученных на экспериментальных установках (нанотестирах).

Процесс НИ состоит из нескольких этапов. На первом этапе исследователь должен найти поверхность образца. Делается это с целью определения нулевого положения наноиндентора. Для этого образец перемещают к индентору. Вначале перемещение контролируется визуально с помощью камеры, затем происходит автоматическое приближение. В автоматическом режиме образец перемещается очень медленно 3.8 мкм/сек, а при малейшем взаимодействии индентора с поверхностью останавливается. Точка, в которой индентор вошел в контакт с поверхностью образца, для компьютерной программы задается как нулевое. Затем индентор и поверхность отводят друг от друга на некоторое расстояние, обычно рекомендовано отвести наконечник на 25-50 мкм, это делается для того, чтобы не повредить индентор при дальнейших перемещениях образца. Далее образец перемещают вдоль плоскости его поверхности от точки взаимодействия на расстояние от 10 мкм. В этом положении индентор находится на расстоянии в 25-50 мкм от поверхности напротив области образца, которая не была затронута каким-либо образом. В этой точке и будет происходить первое в серии или единственное вдавливание. При НИ индентор с минимально нагрузкой $F_{\text{мин}}=0.03$ мН подходит к образцу и при взаимодействии с поверхностью он останавливается, практически не деформируя образец из-за незначительности силы воздействия. Затем, когда индентор находится в контакте с поверхностью, измеряют смещение индентора вызванное термическим расширением материала образца (thermal drift). Производится данная операция в случае, если нужна высокая точность измерения. Ниже мы обсудим это. После процедуры измерения термического отклонения положения наконечника происходит нагружение индентора с одновременной регистрацией смещения индентора при каждом увеличении нагрузки. Нагрузка осуществляется с заданной заранее скоростью до максимального значения, установленного в условиях эксперимента. Наконечник в состоянии максимальной нагрузки выдерживается некоторое время, в течение которого регистрируется остаточное погружение индентора в материал. Это делается для того, чтобы исключить влияния незаконченных процессов деформации в материале (ползучести) на начальном этапе упругой разгрузки, чисто упругий характер которой очень важен для точного определения значений твердости и модуля упругости. Регистрация глубины индентирования при максимальной нагрузке осуществляется до тех пор, пока глубина индентирования не будет меняться. После чего начинается этап разгрузки индентора с одновременной регистрацией глубины индентирования, скорость разгрузки также задается в параметрах эксперимента. В конце разгрузки на величине примерно равной 20% от максимальной нагрузки происходит еще одно измерение термического отклонения, строго говоря эту процедуру можно делать до нагрузки,

после разгрузки или вообще не делать, но для чистоты эксперимента лучше измерить термическое отклонение положения индентора до нагрузки и после разгрузки. Далее происходит полная разгрузка индентора, и он останавливается на глубине погружения, которая соответствует глубине остаточного отпечатка. После чего индентор отходит на безопасное расстояние в 25-50 мкм, а образец отъезжает к следующей локации, в которой произойдет НИ.

Все современные приборы, реализующие концепцию НИ, устроены идентично и объединяют в себе узел нагружения, маятник на мягких пружинах, датчики регистрации нагрузки, датчик регистрации перемещения, систему перемещения образца в трех основных направлениях и компьютер с пакетом программ для управления и анализа полученных данных. На рисунке 1.2 показана схема и фотография наномаятника экспериментальной установки Nanotest 600 фирмы Micromaterials. Именно этот прибор использовался для измерений, которые представлены в настоящей диссертации. Эта установка на сегодняшний день данный является наиболее совершенным, с технической точки зрения, твердомером. В этом приборе используется алмазный индентор. К тому же используемый прибор оснащен максимальной защитой от внешних влияний. Во-первых, вся измерительная система находится на массивной плите массой 500 кг, которая помещена на антивибрационную воздушную подушку. Во-вторых, микро- и наномаятник вместе с антивибрационным столиком и системой оптических объективов смонтированы внутри термического шкафа. Термический шкаф оснащен системой контроля температуры, которая поддерживает внутри шкафа температуру на заданном значении. Для исключения влияния на данные НИ вибраций самого маятника в системе предусмотрены комплекс мягких пружин, которые гасят вибрации маятника, и демпфирующая пластина, которая сглаживает экспериментальные данные, полученные даже при минимальных нагрузках. Индентор монтируется в специальное посадочное место на маятнике и фиксируется с помощью монтажного болта. Исследуемые образцы приклеиваются к цилиндрическому держателю, который крепится к системе моторчиков передвижения. Система передвижения оснащена тремя моторчиками, которые двигаются вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений со скоростью 0.5–250 мкм/сек. Контроль перемещения и нагрузки осуществляется контроллерным блоком с помощью электрической системы, состоящей из магнита, катушки и конденсатора с одной свободной пластиной, которая закреплена на маятнике. Прибор Nanotest 600 фирмы Micromaterials является технологически сложным измерительным комплексом, который позволяет работать в трех основных режимах: вдавливание, царапание и удар.

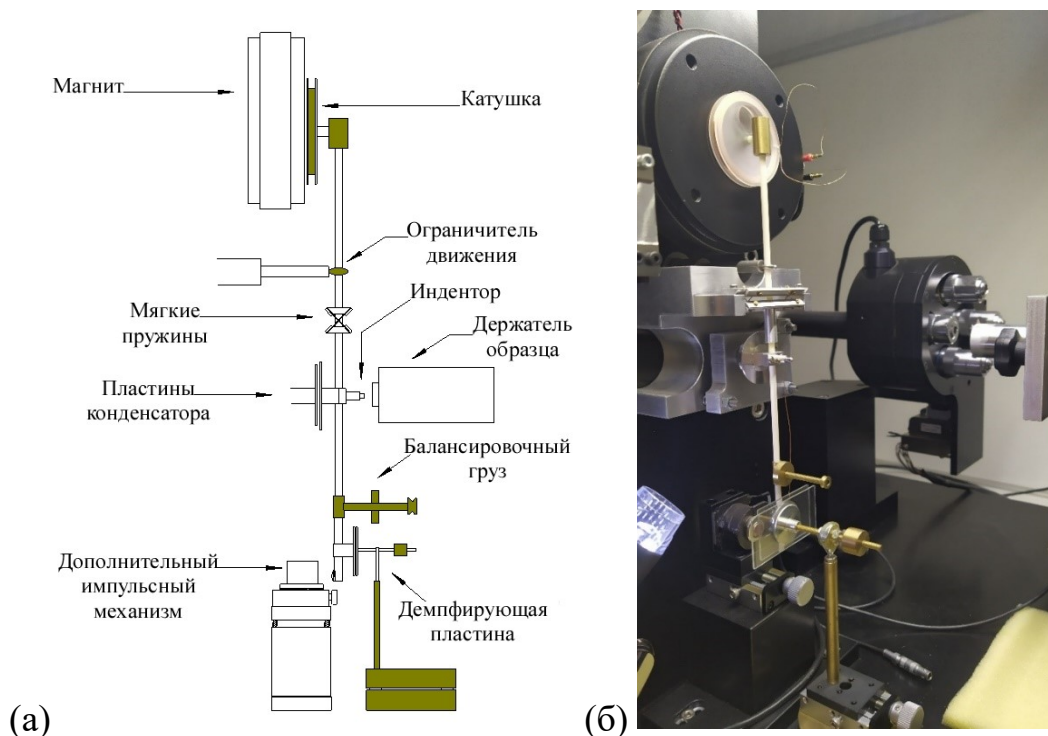


Рисунок 1.2 - (а) Схема устройства и (б) фотография экспериментального наномаятника в приборе Nanotest 600 фирмы Micromaterials

При работе в режиме вдавливания существует возможность использовать инденторы любой формы, но в основном используются алмазные инденторы пирамидальной формы такие как индентор Берковича или Виккерса. Для экспериментов в режимах царапания и удара предписано использовать исключительно инденторы сферической формы. Для реализации экспериментов в режиме удара используется специальный импульсный механизм. Наиболее распространенными геометрическими формами инденторов, используемые для исследования механических и прочностных характеристик, являются сфера, конус, цилиндр, четырехгранная и трехгранная пирамида. В экспериментах по НИ пленок SiC, AlN, GaN и β -Ga₂O₃, представленных в настоящей диссертации, используется алмазный индентор Берковича, который имеет форму трехгранной пирамиды с закруглением кончика радиусом 100 нм.

1.1.2 Источники ошибок при НИ и методы их учета

На начальных этапах развития экспериментов по вдавливанию механические характеристики обычно рассчитывались из размера остаточного отпечатка после полной разгрузки. Считалось, что глубина остаточного отпечатка соответствует глубине индентирования при максимальной нагрузке, хотя глубина проникновения может уменьшаться за счет упругого

восстановления. Следует отметить, что при увеличении глубины индентирования до нескольких микрометров или даже миллиметров доля упругой составляющей в общей деформации становится несущественной. Поэтому, для оценки твердости вполне достаточно измерить площадь остаточного отпечатка или ее проекции контакта индентора с образцом (A_c). Однако, в случае НИ глубина контакта индентора (h_c), которая используется для определения проектируемой площади A_c , может быть определена только косвенно. Поэтому, точное определение h_c является основополагающим фактором для нахождения твердости и модуля упругости. Таким образом, в определении h_c нужно учитывать возможные источники ошибок и, по возможности их устранять. Но, не только сложность нахождения точного значения величины h_c представляет собой сложную техническую задачу. На процесс НИ существенное влияние оказывают такие факторы как: термическое расширение и образца и наноиндентора, незавершенность процесса пластического течения, изменение геометрической формы индентора и влияние шероховатости поверхности образца.

Ползучесть и температурное расширение. При НИ на скорость погружения индентора в образец может оказывать влияние несколько факторов, одним из которых является ползучесть материала, развивающаяся в результате пластического течения. В условиях линейной нагрузки или разгрузки вклад ползучести определить не представляется возможным, поскольку она является лишь частью общей деформации. Поэтому, удобно исследовать ползучесть материала в условиях статической нагрузки при ее максимальном значении. Для анализа и дальнейшего учета влияния ползучести перед разгрузкой образец выдерживается в контакте с индентором, который максимально нагружен. Одновременно с этим строится зависимость смещения индентора от времени выдержки t_{dwell} . Затем полученную зависимость математически обрабатывают и учитывают в общем анализе данных, полученных при НИ. На рисунке 1.3 (а) изображено типичное изменение глубины индентирования при выдержке в условиях максимальной нагрузки в 150 мН для калибровочного образца из плавленого кварца. Из представленной зависимости видно, что экспериментальная функция глубины погружения от времени уже через 10 секунд существенно изменила свой наклон и практически вышла на равновесие. Следует отметить, что подобное поведение характерно для большинства кристаллов. В приборе NanoTest 600 зависимость глубины индентирования от времени при максимальной нагрузке описывается функцией:

$$\Delta h = A \ln(B t_{\text{dwell}} + 1), \quad (1.1)$$

где Δh – смещение индентора во время выдержки при максимальной нагрузке,

А и В – константы.

На рисунке 1.3 (а) эта функция изображена сплошной красной кривой. Наклон зависимости (1.1) в точке с максимальным временем выдержки учитывается при анализе начального этапа разгрузки и компенсируется в расчетах площади контакта.

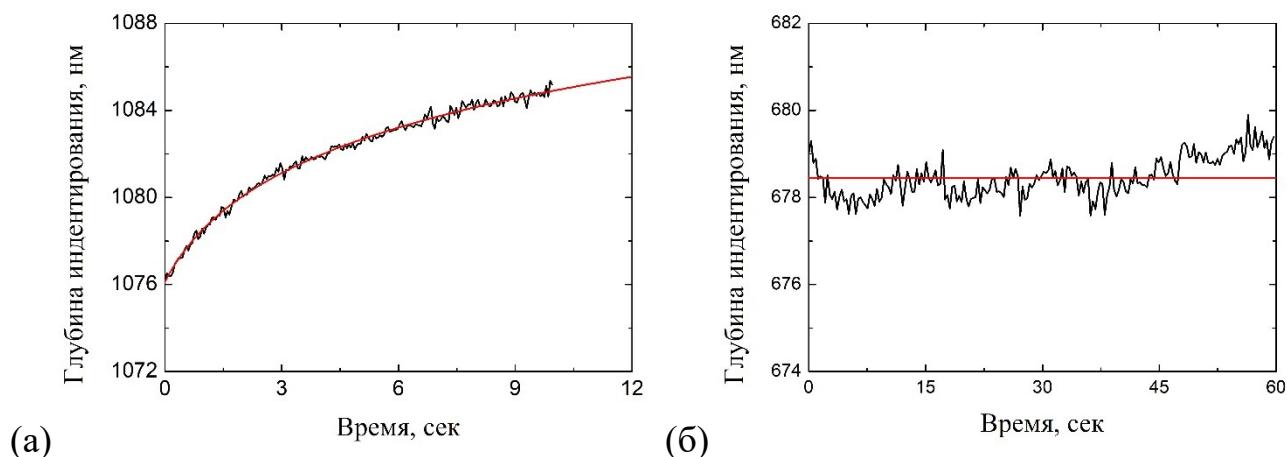


Рисунок 1.3 - Экспериментальная зависимость глубины погружения от времени, регистрируемая при постоянной нагрузке на индентор в случае учета (а) ползучести и (б) теплового дрейфа

Термические расширения или сжатия (тепловой дрейф) исследуемого материала и материала индентора могут также существенно воздействовать на процесс НИ и приводить отклонению экспериментальных данных от стандартных значений. Производители приборов решают проблему теплового дрейфа в процессе НИ при помощи системы контроля и стабилизации температуры среды всего испытательного агрегата. Однако, в процессе НИ, зона пластической деформации образца может нагреваться, но этот не учитывается производителями данных приборов; температура самого образца не контролируется. Тепловой дрейф по влиянию на НИ практически не отличим от теплового воздействия, вызванного ползучестью. Оба эти процесса одинаковым образом влияют на показания реальной глубины проникновения индентора. В работе [26] было показано, что минимальное воздействие теплового дрейфа на экспериментальные данные происходит при временах нагрузки (t_{load}) приблизительно равных:

$$t_{load} \approx \frac{S}{|\dot{F}|} h_c, \quad (1.2)$$

где S – это жесткость в контакте,

$\dot{F}$ – скорость разгрузки.

Прибор NanoTest 600 позволяет измерить тепловое расширение материала до начала нагружения и в конце процедуры разгрузки при F равном 10-30% от $F_{\max}$. Затем полученная зависимость глубины индентирования от времени описывается линейной функцией и определяется скорость температурного дрейфа (thermal drift rate). Далее данные НИ пересчитываются с учетом скорости теплового дрейфа. Эффективный учет влияния ползучести и теплового расширения материала на НИ позволяет получать более точные значения экспериментальных данных и, тем самым, существенно уменьшить погрешность НИ.

Начальная глубина проникновения. Как подчеркивалось ранее, при описании процесса НИ, точка с нулевым смещением определяется в отдельной локации в момент соприкосновения индентора с поверхностью образца, а глубина индентирования измеряется от уровня недеформированной поверхности образца. Нахождение нулевого уровня производится непосредственно перед экспериментом и все последующие данные НИ калибруются по отношению к этому уровню. На практике, однако, каждый раз перед вдавливанием, экспериментатор должен установить физический контакт с поверхностью образца и только после этого можно проводить измерения экспериментальной зависимости $F(h)$. Как правило, уровень физического контакта перед измерением не совпадает с измеренным нулевым уровнем. Это может быть связано с наклоном или шероховатостью исследуемой поверхности. Эксперимент по НИ обычно состоит из серии вдавливаний, которые осуществляются на заданном расстоянии друг от друга (см. рисунок 1.4 (а)). Для того, чтобы области образца, модифицированные вдавливанием, не пересекались друг с другом, расстояние между местами, в которых будет осуществлять НИ, специальным образом размечаются. Эти расстояния определяются, учитывая возможные (потенциальные) размеры отпечатков при максимальной нагрузке. Иногда расстояние между экспериментальными точками достигает сотен микрон и бывают случаи, когда поверхность образца неровная и уровень фактического контакта с поверхностью в каждой точке вдавливания разный (см. рисунок 1.4 (б)). На рисунке 1.4 (а) представлены изображения отпечатков остаточной деформации, полученные при НИ медной пленки. Хорошо видно, что отпечатки имеют идентичный размер. Хотя по первичным данным НИ, которые представлены на рисунке 1.4 (б), площадь 1 отпечатка должна быть в 2-3 раза меньше площади остальных. Подобное отличие связано с тем, что уровень фактического контакта индентора с поверхностью образца в случае 2, 3 и 4 вдавливания отличается от нулевого уровня на 3650, 4250 и 2830 нм соответственно. Такие ошибки важно отслеживать и учитывать отклонение при расчетах твердости и модуля упругости, поскольку стандартное программное обеспечение для анализа данных НИ этого не делает. Существует еще один критерий, влияющий на начальную глубину

проникновения. Этот критерий связан с этапом, на котором индентор автоматически ищет фактическую поверхность образца непосредственно перед вдавливанием. Как подчеркивалось ранее, процесс поиска поверхности осуществляется с минимальной нагрузкой на индентор. Величина начальной нагрузки $F_{\text{мин}}$ обычно настолько маленькая, насколько это возможно, и часто для этих целей используется наименьшее усилие достижимое прибором. В приборе NanoTest 600 контактное или начальное усилие равно $F_{\text{мин}}=0.03$ мН. Однако, несмотря на незначительность контактного усилия, небольшая деформация образца все равно происходит. При этом индентор проникает в образец на начальную глубину проникновения h_0 , величина которой зависит от механических характеристик исследуемого материала. При НИ с глубиной погружения в несколько сотен нанометров и большей коррекцией h_0 можно пренебречь. Деформацию, произошедшую при минимальной нагрузке в момент соприкосновения индентора с поверхностью, нужно корректно учитывать в расчетах особенно при НИ мягких и наномасштабных пленок.

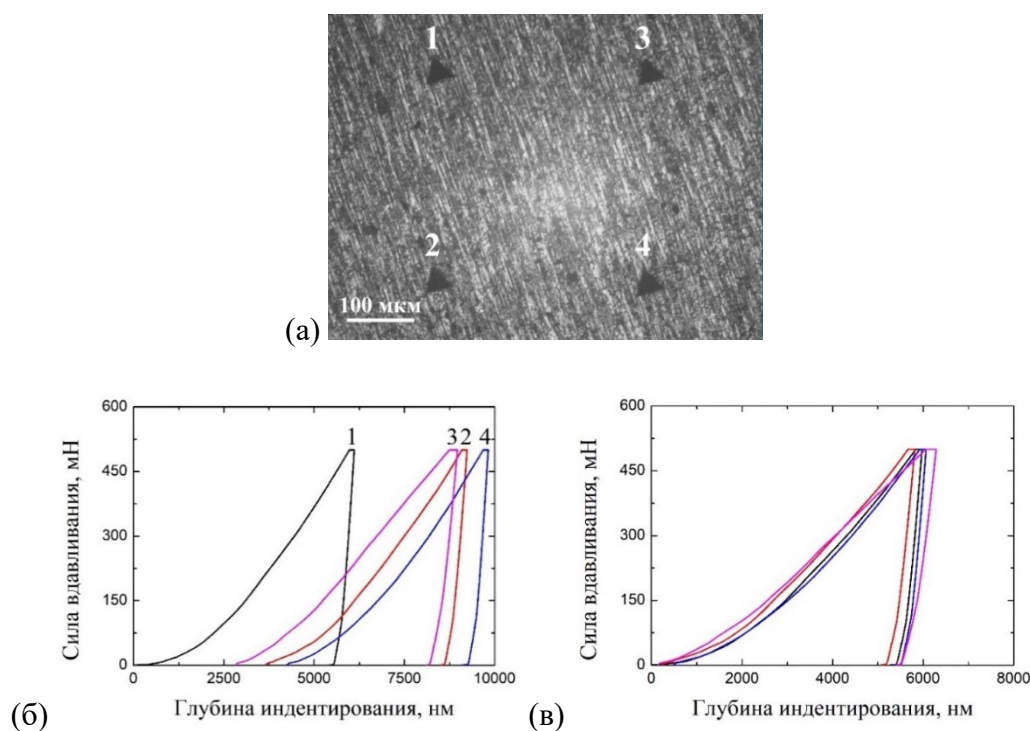


Рисунок 1.4 - (а) Оптическое изображение отпечатков НИ, (б) кривые НИ изображенных отпечатков до обработки, (в) кривые НИ изображенных отпечатков после обработки

В случае НИ тонких пленок, когда глубина проникновения индентора ограничена несколькими десятками нанометров, учет h_0 может скорректировать результат анализа данных

на 10-15% и больше. Процесс определения h_0 осуществляется путем аппроксимации экспериментальной зависимости $F(h)$ на начальном этапе нагружения функцией следующего типа:

$$F(h) = k(h + h_0)^m, \quad (1.3)$$

где k и m – параметры, зависящие от механических характеристик исследуемого материала и геометрии индентора соответственно.

В случае НИ сферическим индентором $m = 2/3$, для цилиндрического индентора $m = 1$ и для конического индентора $m = 1/2$. Параметр k зависит от модуля упругости тестируемого вещества поскольку в большинстве случаев начальный этап НИ имеет чисто упругий характер. Как видно из рисунков 1.4 (б) и 1.4 (в) учет h_0 позволяет достаточно эффективно корректировать первичные данные НИ.

Геометрия индентора. Важнейшим параметром в расчетах твердости и модуля упругости по методу НИ является проекция площади контакта индентора с исследуемым материалом A_c . Обычно A_c вычисляется из геометрии индентора по значениям h_c , предполагая, что индентор имеет идеальную геометрическую форму. На практике форма реального индентора, особенно его наконечник, отличается от идеальной геометрической фигуры, параметры которой учитываются в расчетах. К тому же по мере использования индентора его геометрия изменяется. Кристаллическая анизотропия алмазных инденторов также может влиять на геометрическую форму индентора. Таким образом, измерение фактической геометрии индентора очень важно для корректных вычислений твердости и модуля упругости по средствам метода НИ.

Фактическая геометрия индентора может быть измерена напрямую с помощью атомно-силовой микроскопии АСМ или сканирующей электронной микроскопии СЭМ [27,28], причем измерять можно, как сам индентор (см. рисунок 1.5 (а)), так и отпечаток, оставшийся после вдавливания (см. рисунок 1.5 (б)). Сканирование наконечника индентора с помощью атомно-силового микроскопа является сложной задачей и требует достаточного опыта работы на микроскопе и точности в позиционировании сканирующего зонда, поскольку его можно легко повредить об индентор. Измерение остаточного отпечатка более простой способ измерения геометрии индентора, так как по сути является обычным сканированием поверхности с отпечатком. Полученные измерения обрабатываются, и строится зависимость A_c от h_c , которая называется функцией площади индентора и используется в последующих вычислениях твердости и модуля упругости.

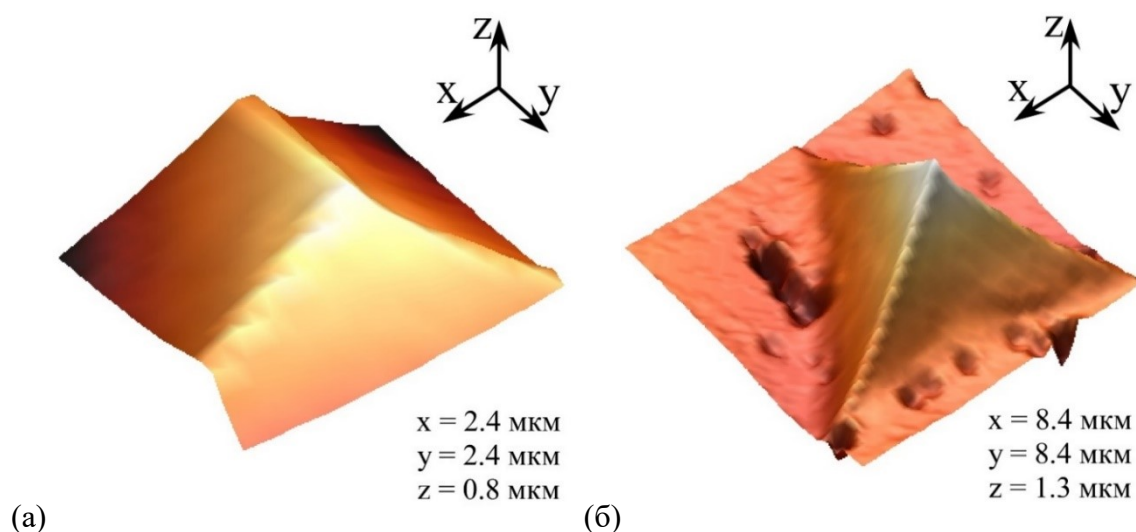


Рисунок 1.5 - (а) АСМ изображения кончика индентора и (б) перевернутое АСМ изображение остаточного отпечатка от НИ

Основной недостаток метода прямого измерения заключается в том, что для его реализации нужно такое дорогостоящее оборудование, как микроскоп, работающий по концепции АСМ или СЭМ и специалист, имеющий опыт работы на таких приборах. В настоящее время обычной практикой является использование косвенного метода для определения функций площади индентора. Этот метод заключается в НИ калибровочного образца с известными механическими характеристиками. Обычно используется калибровочный образец из плавленого кварца. Процедура состоит из серии НИ с различными максимальными нагрузками от минимальной до максимально возможной. После чего с помощью стандартных методов анализа данных НИ для каждой нагрузки вычисляется значение A_c . Для пирамидального индентора Берковича A_c рассчитывается по методу Оливера-Фарра [10] по следующей формуле:

$$A_c = \pi \left[\frac{1}{2E'} \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{\max}} \right]^2, \quad (1.4)$$

где E' – приведенный модуль упругости,

$h_{\max}$ – максимальное смещение индентора.

Значение h_c определяется из следующего выражения:

$$h_c = h_{\max} - \frac{0.75F_{\max}}{\left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{\max}}}. \quad (1.5)$$

В приборе Nanotest 600 калибровка площади индентора производится с помощью файла с заранее сохраненными программами экспериментов по НИ с максимальными нагрузками от 0.5 до 500 мН. Результаты этих измерений обрабатываются инженерами фирмы Micromaterials и компилируются в специальный файл, который используется при дальнейших измерениях твердости H и модуля упругости E . Этот специальный файл содержит экспериментальную зависимость $A_c(h_c)$, полученную при НИ калибровочного образца, и математическую функцию, которая ее описывает. Регулярная калибровка функции площади индентора позволяет получать максимально точные значения H и E и сохранить повторяемость экспериментальных результатов НИ.

Шероховатость поверхности. Шероховатость поверхности является очень важной проблемой при анализе данных НИ. Поскольку площадь контакта измеряется косвенно по смещению наконечника относительно исходной поверхности, естественная шероховатость реальных поверхностей вызывает ошибки в определении площади контакта между индентором и образцом, и тем самым делают измерения твердости и модуля упругости не корректными. Существуют публикации, в которых развиваются новые модели упругого контакта. В этих подходах предпринимаются попытки учесть реальную топографию поверхности [29,30]. Они, эти модели более реалистичны, чем более ранние подходы, в которых предполагалось, что поверхность образцов идеально плоская. Как правило учет реальной шероховатости поверхности на данные НИ сводится к созданию для каждого конкретного случая аналитической модели, обычно включающей в себя чисто упругий или полностью пластический контакт и часто учитывающей статистические вариации высот неровностей реальной поверхности исследуемых образцов. В целом шероховатость поверхности характеризуется высотой неровностей и их пространственным распределением по поверхности. Влияние шероховатости поверхности на упругий контакт и на распределение эффективного давления при НИ описаны в [31]. В этой работе шероховатость поверхности предлагается количественно оценивать с помощью параметра α :

$$\alpha = \frac{\sigma_s R}{a_0^2}, \quad (1.6)$$

где, σ_s в первом приближении равна максимальной высоте выступов,

R – радиус индентора,

a_0 – радиус контакта, который может быть получен при той же нагрузке F для гладких поверхностей.

Отметим, что α косвенно зависит от нагрузки, приложенной к индентору. Джонсон [31] считает, что шероховатость поверхности приводит к существенным отклонениям от классической теории упругого контакта при значении $\alpha > 0,05$. Уравнение (1.6) показывает, что параметр шероховатости поверхности увеличивается с увеличением радиуса индентора и уменьшением нагрузки на индентор. Таким образом, для легких нагрузок со сферическими инденторами шероховатость поверхности может иметь большое значение. Для более острых инденторов, например индентора Берковича с радиусом острия 100 нм, влияние шероховатости поверхности менее выражено. Джослин и Оливер [32] предполагают, что новый параметр характеристик материалов, отношение H/E^2 , является мерой сопротивления материала пластической деформации, измерение которой осуществляется путем измерения контактной жесткости (dF/dh), и менее чувствителен к воздействию шероховатости поверхности.

Обычно при НИ для чистоты эксперимента поверхность исследуемого образца предварительно механически или химически полируют. Полировка позволяет исключить эффекты, связанные с шероховатостью на экспериментальные данные НИ. Полировку в основном используют при исследовании объемных материалов и толстых покрытий с хорошей адгезией к подложке. Это связано с качеством полировки, поскольку даже при использовании высокоточной обработки поверхностный слой стирается на сотни нанометров. В случае тонких пленок толщиной микрон и меньше, механическая полировка может привести к полному стиранию интересующего покрытия, а химическая полировка не эффективна для химически стойких материалов, к которым относятся кристаллы SiC, GaN, AlN и β -Ga₂O₃.

1.1.3 Методы анализа данных наноиндентирования

В связи с развитием нанотехнологий в последнее время наблюдается рост интереса к исследованиям механических характеристик различных тонкопленочных систем и небольших объемных материалов с помощью НИ сферическими или пирамидальными инденторами. Обычно главной целью таких исследований является определение модуля упругости и твердости материала образца по экспериментальной зависимости нагрузки, приложенной к индентору, от глубины его проникновения в материал. Стандартные методики анализа данных НИ предназначены для высчитывания механических характеристик объемных тел и толстых пленочных покрытий. В этих случаях обычно анализ упругого НИ осуществляют с помощью соотношения Герца для взаимодействия жесткой сферы с упругим полупространством [33-35], а данные упругопластического НИ методом Оливера-Фарра [10]. Производители приборов,

реализующих концепцию НИ, рекомендуют для анализа данных НИ использовать именно эти две методики.

Анализ упругого сегмента НИ. Начальный этап НИ, когда происходит деформация преимущественно упругого характера, можно представить, как взаимодействие двух упругих тел. Изучением упругой деформации, происходящей в результате вдавливания, занимался Герц в 80-ых годах 19 века. Результатом решения задачи Герца о взаимодействии жесткой сферы с упругим полупространством является соотношение, связывающее силу вдавливания, смещения индентора и модуля упругости материала, в который вдавливают сферу:

$$F = \frac{4}{3} E' h^{3/2} \sqrt{R}. \quad (1.7)$$

При этом E' определяется из выражения:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1-\nu_{\text{инд}}^2}{E_{\text{инд}}} + \frac{1-\nu_{\text{обр}}^2}{E_{\text{обр}}}, \quad (1.8)$$

где ν – коэффициент Пуассона,

индексы инд и обр относятся к материалам индентора и образца соответственно.

Еще одной характеристикой упруго-напряженного состояния в начальный момент вдавливания является среднее контактное давление p_m . Это аналог твердости при упругопластической деформации. Поскольку упругая деформация происходит в условиях НИ сферической части индентора, то p_m согласно решению задачи Герца о взаимодействии жесткой сферы с упругим полупространством определяется следующим образом:

$$p_m = \frac{F}{\pi h_c (2R - h_c)}, \quad (1.9)$$

где $h_c \approx h/2$ [6].

Между собой p_m и E' можно связать следующим соотношением:

$$p_m = \frac{4\sqrt{2Rh_c - h_c^2}}{3\pi R} E' \approx \frac{4\sqrt{2h_c}}{3\pi\sqrt{R}} E'. \quad (1.10)$$

Таким образом, метод Герца в сочетании с вычислением начальной глубины проникновения индентора в материал позволяет эффективно измерять модуль упругости и среднее контактное давление. Метод Герца является эффективным инструментом для измерения p_m и E' , как объемных тел, так и тонких пленок. В настоящей диссертации предлагается интегрировать метод Герца и процедуру вычисления h_0 с помощью следующего выражения

$$F = \frac{4}{3} E' (h - h_0)^{3/2} \sqrt{R}. \quad (1.11)$$

С помощью этого выражения описывается начальный этап НИ, на котором пластическая деформация стремится к нулю. Для примера на рисунке 1.6 (а) представлены данные начального этапа НИ калибровочного образца из плавленого кварца, E которого равен 72 ГПа [5, 36], пластины из меди толщиной 0.5 мм, E меди равен 105–130 ГПа [37,38] и пленки нитрида алюминия AlN толщиной 1 мкм, сформированной методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) на гибридной подложке SiC/Si, которая синтезировалась с помощью согласованного замещения атомов, по справочным данным [39,40] E кристаллов и тонких пленок AlN равен 220 – 330 ГПа. Хорошо видно, что экспериментальные данные, которые изображены точками, отлично описываются соотношением Герца. В экспериментальных данных НИ отчетливо наблюдается влияние E измеряемого материала на данные НИ. Сопоставление экспериментальных данных НИ соотношением Герца с помощью метода наименьших квадратов для данных образцов осуществляется при значениях E равных 78, 117 и 242 ГПа для кварца, меди и пленки AlN соответственно.

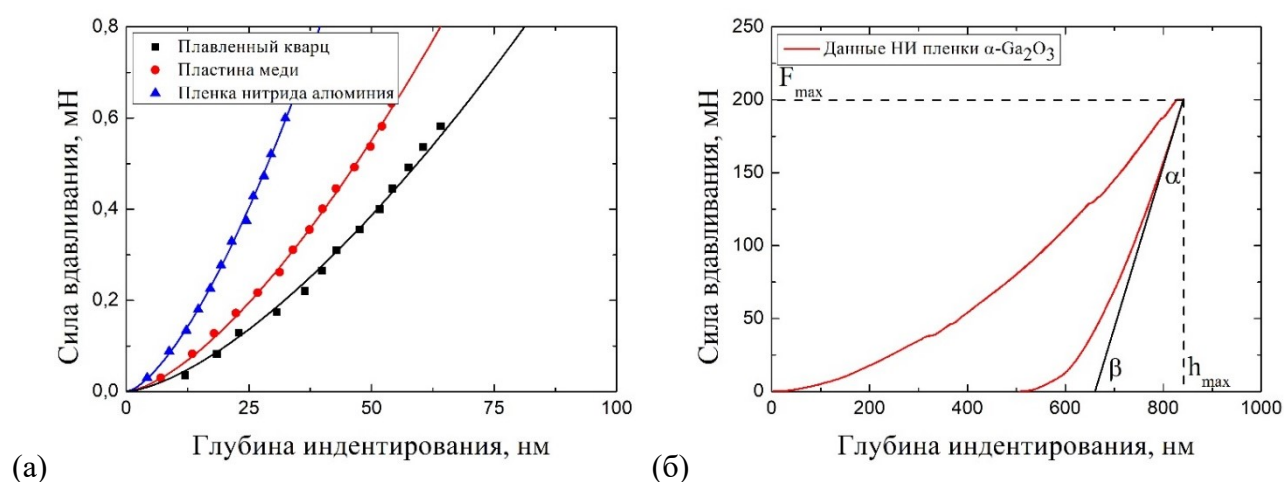


Рисунок 1.6 (а) – Начальная часть экспериментальных данных по НИ, (б) типичный вид первичных данных упругопластического НИ

Упругопластический контакт. Обычно в исследованиях твердых тел и пленочных покрытий измерения H и E осуществляют по данным НИ в условиях развития упругой и пластической деформации. Наиболее распространенным методом обработки кривых НИ в случае упругопластической деформации является метод Оливера и Фарра [10]. В 1992 году была опубликована работа У. Оливера и Дж. Фарра [10], в которой был представлен новый метод определения твердости и модуля упругости по зависимости приложенной к индентору силы, от глубины его проникновения в исследуемый материал, по наклону начального этапа разгрузки.

Анализ данных НИ и расчет Н и Е осуществляется следующей последовательностью. Во-первых, измеряется угол наклона начального этапа кривой разгрузки α (см. рисунок 1.6 (б)). Оливер и Фарр в своей работе величину равную тангенсу угла α обозначают, как жесткость контакта S и все расчеты делают через эту величину. Но в современных программах анализа данных НИ используется величина, равная тангенсу угла β , которая называется контактная податливость C, и определяется следующим образом

$$\frac{1}{C} = S = \tan \alpha = \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{h=h_{\max}}, \quad (1.12)$$

где $h_{\max}$ максимальная глубина погружения индентора относительно исходной поверхности исследуемого образца.

Далее величина C используется для нахождения h_c , которая вычисляется следующим образом:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot C \cdot F_{\max}, \quad (1.13)$$

где ε – безразмерная эмпирическая константа.

Значение ε для типов инденторов, которые наиболее распространены в современных исследованиях, представлены в таблице 1.1. По полученному значению h_c вычисляется A_c , которая связана с h_c выражениями, представленными в таблице 1.1. В случае НИ индентором Берковича твердость исследуемого материала рассчитывается по формулам (1.14).

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} = \frac{F_{\max}}{3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 65.27^\circ} \approx \frac{F_{\max}}{24.5h_c^2}, \quad (1.14)$$

Модуль упругости исследуемого материала E_s вычисляется из системы уравнений:

$$\begin{cases} E' = \sqrt{\pi}C/9.9h_c \\ 1/E' = (1 - \nu_{\text{обр}}^2)/E_{\text{обр}} + (1 - \nu_{\text{инд}}^2)/E_{\text{инд}} \end{cases}, \quad (1.15)$$

Для алмазного индентора Берковича модуль упругости равен 1140 ГПа, а коэффициент Пуассона 0.07. Таким образом, метод Оливера и Фарра позволяет быстро и точно определить основные механические характеристики твердого тела. Метод Оливера и Фарра достаточно универсален и успешно используется для измерения Н и Е тонких пленок толщиной несколько микрометров.

Табл. 1.1 - Геометрические характеристики инденторов.

Тип индентера	Контактная площадь	Полу–угол	Константа ε	Константа β
Сферический	$A_c \approx 2 \pi R h_c$	-	0.75	1
Берковича	$A_c \approx 5.2 h_c^2 \tan^2(\theta)$	$\theta = 65.27^\circ$	0.75	1.034
Викерса	$A_c = 4 h_c^2 \tan^2(\theta)$	$\theta = 68.00^\circ$	0.75	1.012
Кнупа	$A_c = 2 h_c^2 \tan(\theta_1) \tan(\theta_2)$	$\theta_1 = 86.25^\circ$ $\theta_2 = 65.00^\circ$	0.75	1.012
Конический	$A_c = \pi h_c^2 \tan^2(\theta)$	$10^\circ < \theta < 70^\circ$	0.727	1

Исследования механических характеристик тонких пленок приводят к выводу, что метод Оливера и Фарра эффективно определяет H и E исследуемого слоя на глубине до 10% от общей толщины покрытия, как это показано на рисунке 1.6 (б). На рисунке 1.6 (б) представлена типичная кривая НИ тонкой пленки оксида галлия α -фазы (α -Ga₂O₃) толщиной 11 мкм, сформированной на подложке сапфира Al₂O₃ методом ХГЭ. Анализ кривой НИ по методу Оливера и Фарра показал, что в этом месте твердость пленки α -Ga₂O₃ $H_{\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 16.5$ ГПа, а приведенный модуль упругости пленки α -Ga₂O₃ $E'_{\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 270$ ГПа. В общем, для этой пленки α -Ga₂O₃ было проведено 4 серии НИ, которые отличались друг от друга параметром $F_{\max}$. Величину $F_{\max}$ устанавливали на значениях от 50 до 200 мН, во все измерениях $h_{\max}$ меньше значения, равного 10% от толщины исследуемой пленки. В результате анализа всех данных НИ пленки α -Ga₂O₃ по методу Оливера и Фарра получается, что в среднем у исследуемой пленки следующие характеристики: $H_{\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 17.5 \pm 1$ ГПа и $E'_{\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 280 \pm 15$ ГПа. На примере НИ пленки α -Ga₂O₃ показано, как метод Оливера и Фарра используется для измерения механических характеристик тонких пленок.

Измерение эффективно микротвердости. Метод Оливера и Фарра позволяет определять H и E материала только на максимальной глубине погружения индентора в образец, а динамика деформации, которая происходит в процессе нагружения не учитывается. Обычно кривую нагрузки анализируют отдельно. Это делается для выявления резких скачков h , которые связаны с образованием трещин в материале прохождением индентора через границу разделов пленка-подложка и другими особенностями. В работах [41,42] был предложен и экспериментально применен метод измерения универсальной твердости H_u и истинной твердости H_i по данным кривой нагрузки. Для этого вводится понятие микротвердость H_m , которая измеряется в каждой точке экспериментальной зависимости $F(h)$ по формуле:

$$H_M = \frac{F}{A} = \frac{F}{24.5h^2}, \quad (1.16)$$

где A – площадь проекции невосстановленного отпечатка.

При измерении H_y в [41,42] предлагается вместо площади проекции невосстановленного отпечатка использовать площадь боковой поверхности внедренной части пирамиды Берковича $S_{бок}$:

$$H_y = \frac{F}{S_{бок}} = \frac{F}{26.434h^2}. \quad (1.17)$$

В работах [41,42] предложена такая характеристика материала, как истинная твердость, которая измеряется из отношения силы вдавливания при нагружении к объему внедренной части индентора в образец:

$$H_{и} = \frac{F}{V} = \frac{F}{10.3107h^3}. \quad (1.18)$$

Таким образом, с помощью этого метода можно быстро преобразовывать экспериментальную кривую $F(h)$, полученную при нагружении индентора, и представить ее в виде зависимостей $H_M(h)$, $H_y(h)$ или $H_{и}(h)$.

На рисунке 1.7 изображены зависимости $H_y(h)$ и $H_{и}(h)$, рассчитанные по экспериментальным данным НИ пластины Cu толщиной 500 мкм, пленки ϵ -Ga₂O₃ толщиной 11 мкм, сформированной на подложке Al₂O₃ методом ХГЭ и кристалла SiC, выращенного модернизированным методом Лели. Из представленных на рисунке 1.7 кривых хорошо видно, что характер зависимостей $H_y(h)$ и $H_{и}(h)$, как для объемных кристаллов, так и для пленок толщиной в несколько микрометров не является линейным. В случае объемных тел и пленок толщиной в несколько микрометров анализ зависимостей $H_y(h)$ и $H_{и}(h)$ можно осуществлять путем сравнения значений H_y и $H_{и}$ при одинаковой глубине погружения. В случае НИ структур типа наномасштабной пленки на объемной подложке для анализа кривых $H_y(h)$ и $H_{и}(h)$ требуются дополнительные методики, которые будут исключать из общих измерений влияние материала подложки.

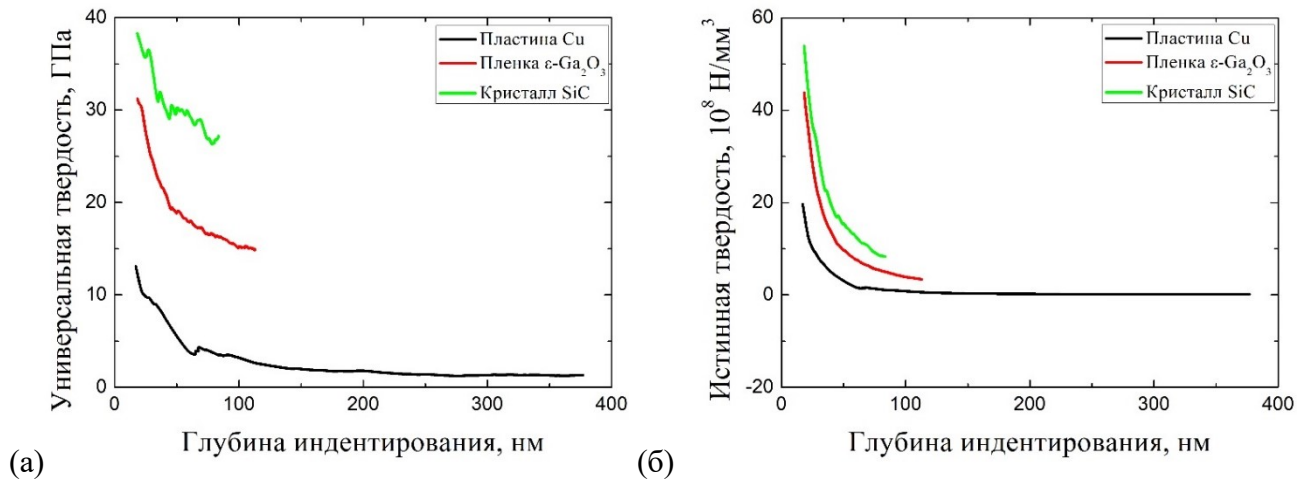


Рисунок 1.7 - (а) Зависимости универсальной твердости от глубины проникновения, (б) зависимости истинной твердости от глубины индентирования

1.1.4 Наноиндентирование тонких пленок

Одним из наиболее популярных приложений НИ в настоящее время является определение механических свойств тонких пленок. В тестах на НИ свойства пленки могут быть измерены без удаления пленки с подложки, как это делается в других типах испытаний. Можно измерить пространственное распределение свойств как в поперечном, так и в глубинном измерениях. Такому виду испытаний поддается широкое разнообразие пленок, от ионно-имплантированных поверхностей до оптических и полимерных покрытий. Помимо испытаний на системах пленка-подложка, метод НИ применяется для пленок в виде отдельных слоев или мембран [43]. Как было отмечено ранее, в измерениях H и E тонких пленок важно исключить влияние подложки на данные НИ. В случае толстых пленок это можно сделать, уменьшив $h_{\max}$ до значения меньше 10% от толщины пленки. В случае пленок толщиной 100 нм и меньше, этот способ исключения влияния подложки становится не эффективным, поскольку влияние материала подложки на измерения твердости пленки $H_{\text{пл}}$ и модуля упругости пленки $E_{\text{пл}}$ неизбежно. Несмотря на это, существуют методики, позволяющие определить $H_{\text{пл}}$ и $E_{\text{пл}}$ из зависимостей эффективной твердости $H_{\text{эфф}}$ и эффективного приведенного модуля упругости $E_{\text{эфф}}$ от глубины погружения индентора в поверхность исследуемого образца h . Обычно величины $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ определяются по методу Оливера и Фарра, затем полученные зависимости описываются с помощью математических моделей.

В работе [44] Бюкле предположил, что $H_{эфф}$ тонкопленочной системы может быть выражена как:

$$H_{эфф}(h) = H_{подл} + a(H_{пл} - H_{подл}), \quad (1.19)$$

где $H_{подл}$ – твердость подложки,

a – эмпирический параметр.

Позже в работе [45] предлагалось описывать экспериментальную зависимость $H_{эфф}(h)$ с помощью закона смешивания площадей:

$$H_{эфф}(h) = H_{пл} \frac{A_{пл}}{A} + H_{подл} \frac{A_{подл}}{A}, \quad (1.20)$$

где $A_{пл}$ и $A_{подл}$ – площадь контакта индентора с пленкой и подложкой соответственно,

A – общая площадь контакта.

В работе [11] было проведено компьютерное моделирование процесса НИ тонких пленок с помощью метода конечных элементов.

Это исследование показало, что экспериментальная зависимость $H_{эфф}(h)$, полученная при НИ системы мягкой пленки на твердой подложке, определяется моделью:

$$H_{эфф}(h) = H_{подл} + (H_{пл} - H_{подл}) \exp\left(-\frac{Y_{пл}}{Y_{подл}} \frac{E_{подл}}{E_{пл}} \left(\frac{h}{t}\right)^2\right), \quad (1.21)$$

где Y и E – пределы текучести и модуль упругости материала,

индексы подл и пл относятся к материалам пленки и подложки,

t – толщина пленки.

В случае твердой пленки на мягкой подложке, экспериментальная зависимость $H_{эфф}(h)$ описывается следующим образом:

$$H_{эфф}(h) = H_{подл} + (H_{пл} - H_{подл}) \exp\left(-\frac{H_{пл}}{H_{подл}} \frac{Y_{подл}}{Y_{пл}} \frac{h}{t} \sqrt{\frac{E_{подл}}{E_{пл}}}\right). \quad (1.22)$$

Эта модель используется для расчетов $H_{пл}$ в настоящей диссертации. В работе [12] была предложена энергетическая модель, описывающая зависимость $H_{эфф}(h)$ в виде:

$$H_{эфф}(h) = H_{подл} + \frac{(H_{пл} - H_{подл})}{1 + \frac{t}{k} \left(\frac{h}{t}\right)^2}, \quad (1.23)$$

где β – отношение контактной глубины проникновения индентора в образец h к толщине исследуемой пленки t в области контакта.

В формуле (1.23) k – коэффициент, зависящий от механических характеристик материалов пленки и подложки. В работе [12] авторы рассматривают два вида деформации пленки: деформация с формированием многочисленных трещин в пленке под индентором и деформация, приводящая к пластической деформации. В случае формирования трещин коэффициент k имеет размерность длины и зависит от отношения вязкости разрушения материала пленки $K_{пл}$ к твердости подложки $H_{подл}$. В случае пластической деформации коэффициент k зависит от отношения твердости пленки $H_{пл}$ к твердости подложки $H_{подл}$ и толщины пленки t . Поскольку в работе [12] неоднозначно поясняется, как именно рассчитывать коэффициент k , то в настоящей работе предполагается определять коэффициент k с помощью следующих модификаций. В случае развивающегося растрескивания в пленке под индентором будем использовать следующий коэффициент:

$$k_{cr} \sim \left(\frac{K_{пл}}{H_{подл}} \right)^2$$

Этот коэффициент k_{cr} имеет размерность длины и зависит от отношения $K_{пл}$ к $H_{подл}$. Для пластической деформации коэффициент k будем рассчитывать следующим образом:

$$k_{pl} \sim \frac{H_{пл}}{H_{подл}} \cdot t$$

Коэффициент k_{pl} зависит от отношения $H_{пл}$ к $H_{подл}$ и толщины пленки t .

В работе [46] была проведена модификация вышеупомянутых моделей с учетом размерных эффектов, происходящих при вдавливании. В результате [46] было предложено использовать для описания зависимости $H_{эфф}(h)$ следующую модель:

$$H_{эфф}(h) = H_{подл} + (H_{пл} - H_{подл}) \exp \left(-m \left(\frac{h}{t} \right)^n \right). \quad (1.24)$$

В этой модели предполагается, что вклад подложки в $H_{эфф}$ происходит, как только индентор пересекает условную границу, определяемую некоторой долей толщины пленки. Условная граница не совпадает с фактической границей раздела между пленкой и подложкой. Параметры m и n являются безразмерными константами, которые описывают скорость изменения твердости, когда пластическая зона пересекает условную границу. Значения этих параметров определяются эмпирически, в случае пленок толщиной 1 микрон и более параметры n и m находятся в диапазоне значений от 0.4 – 0.9 и 1.9 – 4.9 соответственно.

Для нахождения $E_{пл}$, обычно экспериментальные зависимости $E_{эфф}(h)$ описывают с помощью двух моделей, которые были разработаны с помощью экспериментальных и теоретических подходов.

Влияние механических свойств материала подложки на измерения модуля упругости тонкой пленки методом НИ экспериментально исследовали Doerner и Nix [13]. В рамках этого исследования авторы предложили эмпирическую модель, описываемую выражением (1.25), с помощью которой достаточно точно можно промоделировать зависимость $E_{эфф}(h_c)$ структуры пленка-подложка, полученную при НИ.

$$E_{эфф}(h_c) = \frac{(1-\nu_{пл}^2)}{E_{пл}} (1 - e^{-\gamma t/h_c}) + \frac{(1-\nu_{подл}^2)}{E_{подл}} (e^{-\gamma t/h_c}) + \frac{(1-\nu_{инд}^2)}{E_{инд}}, \quad (1.25)$$

где $\nu_{пл}$ и $\nu_{подл}$ – коэффициент Пуассона материала пленки и подложки соответственно,

γ – эмпирическая константа.

Эта модель успешно применяется при НИ индентором Берковича, и может быть использована для анализа зависимости $E_{эфф}(h)$, полученной пирамидальными инденторами других типов. Gao, Chiu и Lee в своей работе [14] использовали метод модуляционных возмущений, в котором решение в замкнутой форме приводит к выражению для объединенного модуля упругости $E_{эфф}$ комбинации пленка/подложка:

$$E_{эфф}(h_c) = E_{подл} + (E_{пл} - E_{подл}) \cdot I_0\left(\frac{t}{h_c}\right), \quad (1.26)$$

$$I_0(x) = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} x + \left[(1 - 2\nu) \cdot x \cdot \ln\left(\frac{1 + x^2}{x^2}\right) - \frac{x}{1 + x^2} \right] \left(\frac{1}{2\pi(1 - \nu)} \right)$$

$$\nu(x) = 1 - \frac{(1 - \nu_{подл}) \cdot (1 - \nu_{пл})}{1 - (1 - I_1(x)) \cdot \nu_{пл} - I_1(x) \cdot \nu_{подл}}$$

$$I_1(x) = \frac{2}{\pi} \cdot \operatorname{atan}(x) + \frac{x}{\pi} \cdot \ln\left(\frac{1 + x^2}{x^2}\right)$$

В этой формуле I_0 представляет собой весовую функцию, которая равна нулю, когда толщина пленки приближается к нулю, и приближается к единице для больших значений толщины пленки. Эти уравнения имеют большое значение, поскольку они учитывают реальную природу упругих взаимодействий в пленке и в подложке, которые неразрывно связаны друг с другом. В грубом приближении в системе из двух последовательно соединенных пружин разной жесткости на зафиксированном основании деформация происходит последовательно,

одновременно в обеих пружинах. Независимо от того, насколько низкое усилие приложено к индентору, всегда будет вклад от подложки. Однако на практике в поле напряжения вдавливания, нагрузка на индентор поддерживается не только прямым сжатием в вертикальном направлении, но и сжимающими напряжениями, действующими во образец с его боковых поверхностей. Это делает вклад от пленки несколько больше, чем ожидаемый от простого сжатия только в вертикальном направлении. Поскольку во время испытания на вдавливание, всегда наблюдается и некоторое упругое смещение подложки. Традиционное правило 10% не применимо для измерений модуля упругости тонкопленочных систем. Несмотря на этот факт, метод НИ является наиболее эффективным способом экспериментального измерения механических характеристик и деформационных свойств тонких пленок.

1.2 Метод согласованного замещения атомов

1.2.1 О методе согласованного замещения атомов

Метод замещения атомов — это технология, позволяющая синтезировать эпитаксиальный слой SiC внутри кристаллической матрицы на поверхности подложки монокристаллического Si путем согласованного замещения половины атомов Si атомами C. Этот способ формирования кристаллической пленки SiC фундаментально отличается от стандартных методик роста эпитаксиальных слоев SiC. Основное отличие заключается в том, что при согласованном замещении атомов пленка SiC синтезируется внутри кристаллической матрицы подложки Si, а не растет сверху подложки, как это происходит при стандартных способах роста, таких как MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy), MBE (Molecular Beam Epitaxy) [47-49] и др. Впервые метод согласованного замещения атомов был представлен в 2008 году в работе С.А. Кукушкина и А.В. Осипова [1]. В дальнейшем этот метод был существенно развит в работах [50-55]. Метод, предложенный в работах [1,50,51] основывался на идее создания таких условий в приповерхностном слое кремниевой подложки (Si), при которых бы, одновременно с ростом эпитаксиальной пленки SiC происходил бы процесс релаксации упругих напряжений в подложке Si. Невероятно трудно сделать так, чтобы пленка одинаковым образом ориентировалась по всей площади и при этом упруги напряжения на границе пленки и подложки уменьшались. В качестве решения данной проблемы было предложено по всей площади подложки создать молекулярные затравки, которые не имели бы возможности перемещаться по поверхности подложки. Каждая затравка служит центром роста небольшого участка пленки, а по мере синтеза эти участки соединяются и покрывают подложку целиком. Следует заметить, что если у затравки будет возможность перемещаться по подложке, то зарождение будет хаотичным, а пленка может быть не однородной. Для роста пленок SiC в качестве молекулярных затравок используются молекулы SiC, к тому же, в случае роста на кремниевой подложке основой для таких затравок могут служить часть атомов Si. Таким образом, для создания молекулярных затравок на поверхности кремниевой подложки было решено заменить часть атомов Si внутри матрицы кристалла на атомы углерода (C). Однако замена атомов Si на атомы C внутри элементарной ячейки приведет к существенному уменьшению размера ячейки почти вдвое, что возбudit появление механических напряжений в подложке. Такие механические напряжения на поверхности подложки влекут за собой зарождения трещин, а замена атомов Si на атомы C не даст возможности для образования эпитаксиальной пленки. Для решения этой проблемы С.А. Кукушкин и А.В. Осипов предложили

создать объект, который состоит из двух центров дилатации. Такими центрами дилатации является атом С в междоузельной позиции кремния и кремневая вакансия. Расчеты, выполненные в работах [50,51,53,55], показали, что эти дефекты расположены внутри Si и лежат вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$ кремния. При этом они притягиваются друг к другу и суммарная упругая энергия рана нулю такого кристалла равна нулю. Это объясняется в [50,51,53,55] тензорным характером взаимодействия точечных дефектов в кубическом кристалле Si. Систему, состоящую из двух взаимодействующих центров дилатации С.А. Кукушкин и А.В. Осипов назвали дилатационным диполем. В синтезе пленок SiC на Si по методу замещения атомов [51,52] дилатационные диполи и являются теми молекулярными затравками, которые важнейшим образом влияют на упорядочение формирующихся слоев. Получение дилатационных диполей в кристалле подложки является фундаментальной основой метода замещения.

Возможность образования дилатационных диполей в зависимости от кристаллографического направления кремниевой подложки рассмотрены в работе [50] на примере кубического кристалла при появлении в нем взаимосвязанных дефектов. В работе [50] была рассчитана энергия взаимодействия. По расчетам получилось, что значение энергии взаимодействия порядка 1.3, -0.84 и -0.3 эВ в направлениях (100), (111) и (110) соответственно. Таким образом, максимальное притяжение двух дефектов возникает, когда они находятся вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ кремния. Системы, состоящие из атома углерода в междоузельной позиции и кремниевой вакансии, которая находится вдоль направления $\langle 111 \rangle$ относительно атома углерода являются упругими дилатационными диполями. Именно в этом случае реализуется полная релаксация упругих напряжений в кремниевой подложке. Упорядочивающими центрами эпитаксии при росте методом атомного замещения являются дилатационные диполи, поскольку время, требуемое для формирования слоя SiC значительно превышает время жизни дилатационных диполей [53,54]. Формирование системы дилатационных диполей осуществляется в результате топокхимической реакции монооксида углерода с кристаллом кремния (1.27). Образования дилатационных диполей внутри матрицы кремния начинают происходить при температуре 900°C и выше в зависимости от кристаллографических характеристик Si.



В течение такого химического процесса атом кремния испаряется в виде молекулы SiO, а в образовавшуюся вакансию встраивается атом углерода, соединяясь с рядом стоящими атомами кремния [1,50-55]. В работах [54,55] авторы подробно рассматривают константу скорости

химической реакции (1.27) и показывают, что при образовании дилатационных диполей константа скорости становится зависимой от кристаллографических характеристик кремниевой подложки. Также авторами [54,55] было показано, что рост карбида кремния внутри матрицы кремния в случае образования дилатационных диполей протекает в два этапа. На первом этапе верхние слои кремниевой подложки насыщаются дилатационными диполями, в результате чего образуется метастабильное состояние, которое отличается от кремния и карбида кремния. Ее основной частью являются дилатационные диполи. Увеличение толщины слоя, находящегося в метастабильном состоянии, приводит к нарастанию упругих напряжений внутри него. При достижении критического значения упругих напряжений происходит вторая стадия роста, а именно, переход метастабильного состояния в устойчивое, т.е. в пленку карбида кремния. Таким образом, методом атомного замещения формируются слои бездефектного упорядоченного карбида кремния на кремниевых подложках толщиной от 30 до 250 нанометров. Отметим, что на момент написания настоящей диссертации метод согласованного замещения атомов доработан под синтез слоев SiC толщиной от 4 до 500 нанометров.

1.2.2 Развитие технического процесса метода согласованного замещения атомов

На начальном этапе разработки новой методики роста SiC на Si в 2005 году рост низкодефектных слоев SiC планировалось выращивать методом совмещения подложек Si с кристаллическим графитом, имеющим форму плоского диска диаметром порядка или большим диаметра подложки Si [56]. В этом методе хорошо отполированную платину Si помещали на гладкий брусок пористого графита, после чего эту систему нагревали в вакуумной печи при температуре примерно 1300°C. Время процесса варьировали от 5 до 60 минут, а давление в печи устанавливали около 10^3 Па. Теоретически подразумевалось, что пленка SiC растет за счет химической реакции (1.28), в которой газ Si₂C формируется за счет воздействия атомов Si из кремниевой пластины с бруском пористого углерода.



Структурные исследования, полученные данным методом, пленок SiC привели к выводам, что пленки эпитаксиальные и однородные по всей площади. Контроль качества и толщины пленок осуществляли путем изменения температуры, давления и времени процесса. Варьируя параметры синтеза, авторам удалось научиться регулировать толщину получаемых пленок SiC на Si, которые лежали в интервале от 50 до 100 нм. Несмотря на попытки контроля качества,

пленки SiC, синтезированные данным методом, содержали в своей структуре высокую концентрацию углерода, кремниевых вакансий и ямок травления.

Несмотря на то, что метод спекания не позволял получить высококачественные слои SiC, этот опыт позволил оценить температуру и давление, при которых на поверхности подложки Si происходило формирование сплошного слоя SiC. Следует отметить, что именно положительный опыт связанный с методом спекания подтолкнул к идеи синтезировать слой SiC с помощью химической реакции кристалла Si с газами, которые в своем химическом составе содержали атом углерода. Опытным путем было определено, что наличие кислорода в газовой смеси, взаимодействующей с подложкой Si, способствует росту пленок SiC. После чего было решено использовать для синтеза оксиды углерода. Многочисленные экспериментальные исследования гибридных структур SiC/Si показали, что наиболее качественные слои SiC формировались при использовании монооксида углерода (CO). Проводя синтез в атмосфере CO, получались слои SiC достаточно эпитаксиального качества, но несмотря на это структура слоев SiC обладала усадочными порами и ямами травления. Для устранения этих структурных дефектов было решено в процессе использовать газовую смесь CO и моносилан SiH₄, причем SiH₄ подавался в реактор значительно раньше, чем CO с целью замедления реконструкции поверхности Si. Добавление SiH₄ в газовую смесь привело к исчезновению усадочных пор и к существенному уменьшению числа ямок травления, что позволило синтезировать на поверхности подложек Si с помощью метода согласованного замещения атомов низкодефектные пленки SiC. Автор настоящей диссертации экспериментальным путем доработал процесс синтеза, подобрав температуру синтеза, температуры подачи и выключения используемых газов. На данный момент с помощью метода согласованного замещения атомов синтезируются исключительно монокристаллические, низкодефектные пленки SiC с низкой среднеквадратичной шероховатостью до 2 нанометров.

1.2.3 Экспериментальные установки для синтеза методом замещения атомов

Для практической реализации метода замещения атомов в лаборатории «Структурных и фазовых превращений в конденсированных средах» института «Проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН)» была разработана экспериментальная установка, которая позволила на практике добиться условий, при которых происходил синтез тонкой пленки SiC внутри кристаллической матрицы монокристаллической пластины Si. Разработка концепции экспериментальной установки для синтеза гибридных структур SiC/Si и полная сборка вакуумных реакторов производилась кандидатом технических наук Николаем Александровичем Феоктистовым. За

основу первой экспериментальной установки, осуществляющей концепцию замещения атомов, была взята вертикальная CVD печь с индукционным нагревом графитового реактора, в которой помещались подложки Si. На первой установке применялся графитовый столик на ножке, в которую входил конец керамической соломки с термопарой. В более поздних моделях использовался реактор в форме стакана. Рабочий объем печи ограничен кварцевой трубкой и двумя фланцами из нержавеющей стали, которые закреплены сверху и снизу установки. Температура внутри печи измерялась термопарой в керамической соломке, которая выведена герметичным соединением через нижний фланец. Припой термопары находился в конце соломки, на который одевался графитовый реактор с подложками Si. Таким образом, термопара снимала показания с внешней стенки дна графитового реактора, что позволяла с хорошей точностью определять температуру у подложек Si. Подача газовой смеси во внутрь рабочего объема печи осуществлялась через стальную трубку, которая герметично зафиксирована на верхнем фланце. Параметры газовой смеси устанавливались с помощью газовых игольчатых натекателей с механической регулировкой. Откачка рабочего объема осуществлялась через нижний фланец, к которому через вакуумную систему последовательно подсоединены турбомолекулярный насос и двухкамерный вакуумный насос. Вакуумная система, находящаяся между нижним фланцем и турбомолекулярным насосом, состояла из стального тройника, к которому подсоединен нижний фланец, вакуумный датчик давления и стальная трубка, соединенная с насосом через регулировочный клапан. Таким образом, давление внутри рабочего объема измерялось вакуумным датчиком, а нужное для синтеза давление выставлялось с помощью регулировочного клапана.

На первом этапе была собрана установка, в которой можно было синтезировать пленки SiC на квадратных кусочках Si с длиной стороны до 5 миллиметров (см. рисунок 1.8 (а)). Именно на маленькой установке был впервые экспериментально реализован метод замещения атомов и выращена первая эпитаксиальная пленка SiC внутри матрицы кристалла Si. На данный момент эта установка не используется. Для дальнейших опытов была собрана новая экспериментальная установка, которая по своей сути полностью повторяла вышеописанную печь, но была увеличена. Характерные размеры новой индукционной вакуумной печи позволяют синтезировать методом согласованного замещения атомов пленки SiC на подложках Si диаметром до 2 дюймов. Однако при использовании индукционного нагревателя в установке вертикального типа у гибридных подложек SiC/Si наблюдался термический градиент. В новой установке используется резистивный нагрев, а вакуумная труба и графитовый нагреватель помещены внутри термоизоляционного корпуса. Термоизоляционный корпус — это полая труба с водяным охлаждением, заполненная пористым углеродом. Из-за большой температуры в

области графитового нагревателя кварцевую трубу пришлось заменить на сапфировую, что позволяет нагревать реактор до 1500°C. Так же были модернизирована система подачи газа, установлены цифровые высокоточные регуляторы расхода газа, автоматизирована система управления экспериментальным процессом и разработано программное обеспечение, позволяющее полностью управлять установкой. Автоматизация позволила определить оптимальные условия подачи газов, температуры и давления для роста пленок SiC на подложках Si с кристаллографическими направлениями (001), (011) и (111). В общей сложности на этой установке было проведено больше, чем 1700 экспериментов и синтезировано больше, чем 3500 гибридных подложек SiC/Si диаметром 1.5 дюйма.

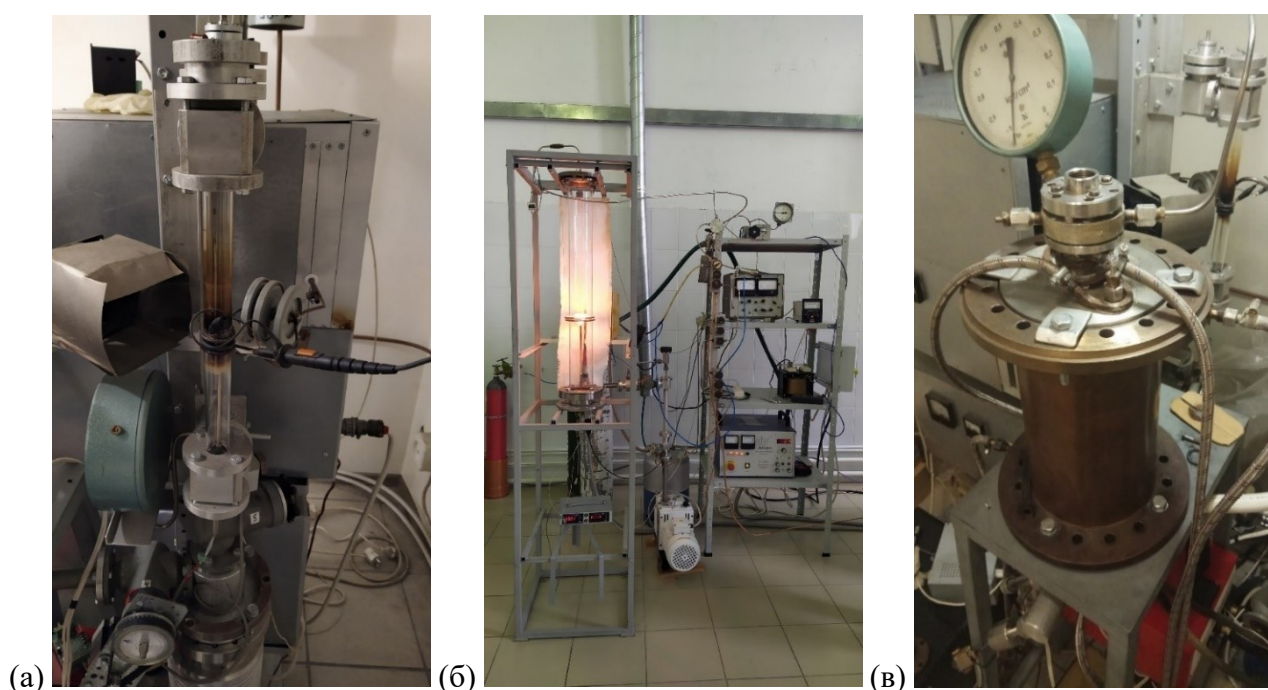


Рисунок 1.8 - Фотографии экспериментальных установок по росту пленок SiC на Si методом согласованного замещения атомов: (а) установка с индукционным нагревом для кусков Si диаметром менее 1 см, (б) установка с индукционным нагревом для кусков Si диаметром менее 2 дюймов, (а) установка с резистивным нагревом для кусков Si диаметром менее 1.5 дюймов

Для синтеза пленок SiC по методу замещения атомов на подложках большего диаметра была разработана и приобретена вакуумная печь резистивного нагрева с большим объемом рабочей зоны. За основу этой установки была взята муфельная печь, которая позволяет нагревать рабочую зону до 1800 °C. Базовую комплектацию печи оснастили герметичными соединениями, добавили подачу газа и откачку. Подача газовой смеси происходит через керамическую трубку,

герметично соединенную с корпусом камеры. Пропорция газов газовой смеси устанавливается с помощью высокоточных регуляторов расхода газа. Откачка рабочего объема осуществляется вакуумными насосами турбомолекулярного и роторного двухступенчатого типов, которые через регулировочный клапан подсоединены к корпусу установки. Управление установкой осуществляется на компьютере с помощью специального программного обеспечения. На данный момент в этой установке синтезируются гибридные подложки SiC/Si диаметром 2, 3, 4 и 6 дюймов, в ближайшей перспективе планируется провести синтез слоя SiC на кремниевой подложке диаметром 8 дюймов.

1.2.4 Структурные особенности гибридных подложек SiC/Si

Метод согласованного замещения атомов основан на новых фундаментальных принципах физическо-химических процессов. Поэтому, структура гибридных подложек SiC и физические свойства синтезируемого SiC кардинально отличаются от SiC на Si полученных с помощью MOCVD, HVPE или MBE. С 2008 года были проведены исследования различных физических свойств и структурных особенностей. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была подробно изучена морфология поверхности пленки SiC. В результате многочисленных АСМ исследований было определено, что поверхность пленок SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов, обладала морфологией в виде мозаики (рисунок 1.9), а в некоторых экспериментальных условиях на поверхности SiC формировались усадочные поры (рисунок 1.9). Приложение метода АСМ в исследованиях морфологии поверхности пленок SiC, сформированных внутри матрицы кристалла Si с помощью процесса замещения атомов, позволило зафиксировать структурные особенности, связанные с условиями синтеза. В рамках АСМ исследований осуществлялись измерения характерных размеров поверхностной структуры, определение шероховатости поверхности исследуемых пленок. С помощью АСМ было обнаружено, что при уменьшении давления внутри реактора во время синтеза шероховатости поверхности увеличивались. Методом АСМ было зафиксировано, что поверхность пленки SiC, синтезированной в атмосфере чистого CO, обычно покрыта порами (рисунок 1.9 (б)), а использование для синтеза газовой смеси CO и тетрагидрида кремния (SiH₄) приводило к выравниванию поверхности пленки. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов, лежала в интервале от 1 до 30 нанометров.

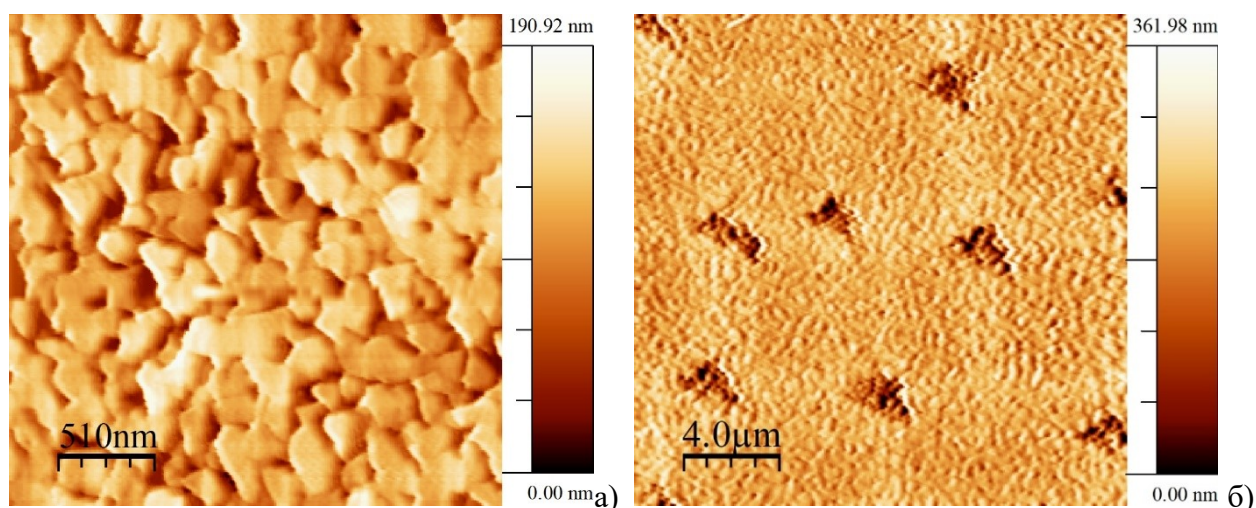


Рисунок 1.9 - АСМ-изображение поверхности пленок SiC синтезированных методом замещения атомов; (а) пленка SiC со структурой поверхности в виде мозаики, (б) пленка SiC с усадочными порами

Внутренняя структура определенных гибридных подложек SiC/Si была исследована во многих работах, посвященных методу замещения атомов. Было обнаружено, что под пленкой SiC, в процессе замещения атомов происходит модификация слоя Si, в результате которой образуются поры, стенки которых покрыты слоем SiC. Воздействие пор в слое Si под пленкой SiC на дальнейший рост слоев широкозонных полупроводников было исследовано в работах [57,58]. В этих работах было обнаружено, что пористая структура под пленкой SiC может привести к росту на ее поверхности пленок более высокого качества. В связи с этим было проведено исследование динамики образования пор под пленкой SiC в зависимости от времени синтеза [59]. В этой работе были изучены гибридные структуры SiC/Si, выращенные методом замещения атомов на подложках Si с кристаллографическим направлением (001), которые синтезировали 1, 3.5, 12 и 40 минут. Синтезированные структуры SiC/Si были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В результате исследований было установлено, что в процессе роста SiC, под сплошным слоем SiC в Si, содержащем поры происходят следующие процессы: зарождение одиночных непересекающихся пор под поверхностью кремния, их укрупнение, развитие дендритоподобной структуры их стенок и срастание в единый пористый слой (см. рисунок 1.20). Была изучена временная эволюция средней толщины пористого слоя в зависимости от времени выдержки подложки Si в атмосфере CO и показано, что толщина на начальных этапах пропорциональна кубическому корню из времени.

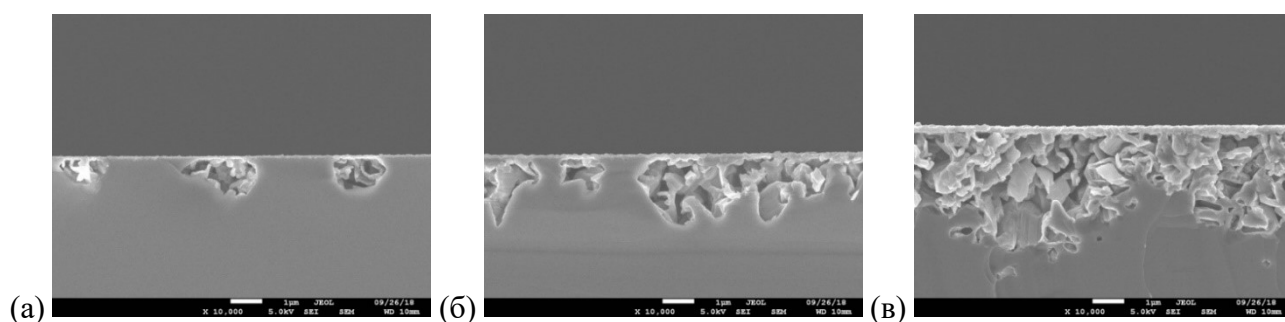


Рисунок 1.20 СЭМ-изображение торцов гибридных подложек SiC/Si синтезированных методом замещения атомов в течении (а) 60 секунд, (б) 210 секунд и (в) 40 минут.

Таким образом, гибридные структуры SiC/Si, полученные методом согласованного замещения атомов, обычно можно охарактеризовать следующим образом: это тонкая толщиной порядка 100 нанометров эпитаксиальная пленка SiC, лежащая на пористом слое твердого раствора Si и SiC микронной толщины. Также подчеркнем, что структурные характеристики гибридных подложек уникальны и должны быть исследованы для каждого конкретного случая.

1.2.5 Исследования кристаллического качества пленок nano-SiC

С 2008 года качество слоев SiC, синтезированных с помощью метода согласованного замещения атомов и их повторяемость, существенно улучшилось в связи с модернизацией экспериментальной установки и технического процесса. Качество слоев SiC контролировалось двумя способами. Во-первых, непосредственно после синтеза структуры SiC/Si исследовались с помощью оптической спектральной эллипсометрии [60,61]. Этот метод позволил получать зависимости вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости от длины волны. Типичные зависимости вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости от длины волны представлены на рисунке 1.21 (а). Анализ полученных зависимостей с помощью теоретических моделей позволяет определить стехиометрию слоя, рассчитать среднеквадратичную шероховатость поверхности и толщину пленки SiC. Исследования пленок SiC, полученных методом замещения атомов с помощью метода эллипсометрии, представленные в работах [62,63], экспериментально показали, что толщина слоя SiC и шероховатость его поверхности напрямую зависят от давления внутри реактора во время синтеза. Также с помощью метода спектральной эллипсометрии было обнаружено, что на подложках Si с кристаллографическим направлением (001), (011) и (111) атомным замещением растут слои SiC гексагонального политипа, смеси кубического и гексагонального политипов и пленки, состоящие только из кубического политипа. На рисунке 1.21 (а) представлены типичные зависимости

вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов пленки SiC. Анализ этого эллипсометрического спектра позволяет сделать вывод о том, что данная пленка SiC двухслойная, верхний слой состоит из SiC политапа 3C, имеет толщину 100 нанометров и содержит менее 3% лишнего кристаллического углерода, а нижний слой является твердым раствором SiC 6H политапа и Si, а его толщина равна 20 нанометров. Спектральная эллипсометрия является быстрым и надежным методом анализа прозрачных и полупрозрачных покрытий и является основным методом анализа пленок SiC, синтезированных методом замещения атомов и полупроводниковых гетероструктур, выращенных на их основе.

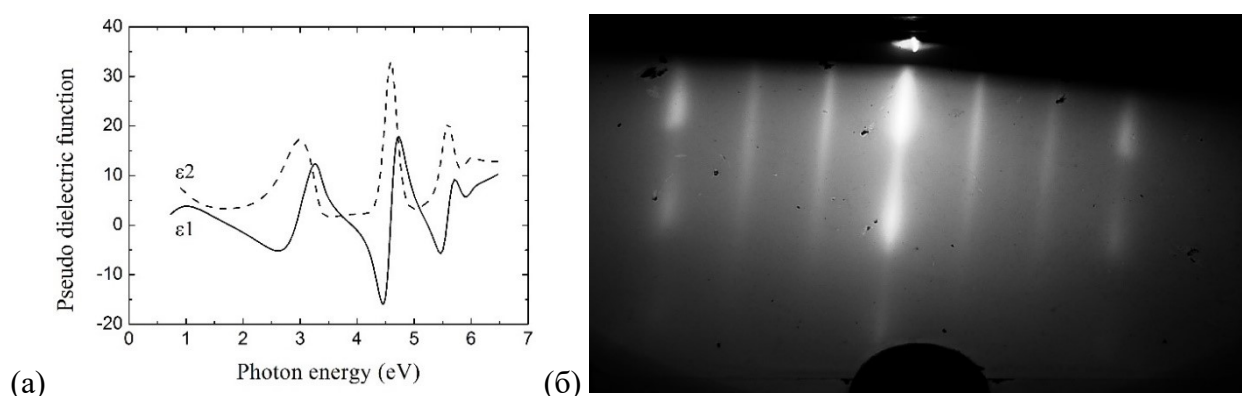


Рисунок 1.21 - (а) Вещественная (ϵ_1) и мнимая части (ϵ_2) диэлектрической проницаемости от энергии фотонов пленки SiC, выращенной на Si, (б) – электронограмма на отражение для гибридной структуры SiC/Si

Структурное качество слоев SiC, синтезированных внутри матрицы Si путем согласованного замещения атомов, позволяет определить метод электронографии [64,65]. Этот метод используется для фиксации двойниковых структур внутри слоя SiC, степени шероховатости и позволяет установить, является ли пленка SiC монокристаллической или нет. Обычно все гибридные подложки SiC/Si после измерения с помощью спектральной эллипсометрии исследуются методом электронографии. За время развития метода замещения атомов структурное качество пленок SiC существенно улучшилось. Если на начальном этапе слои SiC имели двойниковые структуры и часто были поликристаллическими, то в настоящий момент, пленки SiC получаются исключительно монокристаллическими. На рисунке представлена типичная электронограмма гибридной структуры SiC/Si. Из ее анализа можно сделать вывод, что данная пленка монокристаллического качества без двойниковых структур. Таким образом, используя спектральную эллипсометрию совместно с методом электронографии, можно достаточно точно описать пленки SiC, синтезированные методом замещения атомов.

1.3 Хлорид-гидридная эпитаксия AlN, GaN и β -Ga₂O₃ на гибридных подложках SiC/Si

Росту пленок популярных широкозонных полупроводников эпитаксиального качества, таких как нитрид алюминия (AlN) и нитрид галлия (GaN), а также других соединений с большим техническим потенциалом уделяется пристальное внимание научных групп по всему миру. Технологии получения тонких пленок таких материалов отличаются способами роста и типами подложек. На данный момент для роста полупроводниковых гетероструктур используются такие методы, как MOCVD, MBE, молекулярного наслаивания и многие другие. Особое место в этом списке технических методик роста кристаллических пленок занимает хлорид-гидридная эпитаксия [66-68]. Этот метод позволяет выращивать покрытия со скоростью до 400 мкм/ч при температурах роста до 1080°C, что совместно с относительной ценовой доступностью установок ХГЭ на рынке дают этому методу существенное технологическое преимущество. Все установки, реализующие концепцию ХГЭ устроены практически одинаково. Устройство таких печей проще объяснить рассматривая рисунок 1.10. На этом рисунке изображен кварцевый реактор, в который с помощью стальных фланцев монтируется система газовых кварцевых трубок. Эти трубки служат для того, чтобы доставлять в зону роста газообразные источники. Процесс формирования тонких пленок AlN и GaN методом ХГЭ осуществляется в открытом потоке водорода H₂ по системе роста Al(Ga)–HCl–NH₃–H₂, источниками Al и Ga являются источники жидкого Al и Ga, которые находятся в специальных кварцевых лодочках внутри реактора. Кварцевые лодочки с жидким Al и Ga помещаются в так называемую холодную область реактора или область образования газообразных источников с температурой 500 и 800-900°C соответственно. Доставка паров металлов в область роста осуществляется газообразным хлористым водородом. Источником азота в процессе роста является аммиак NH₃, который доставляется непосредственно в зону роста.

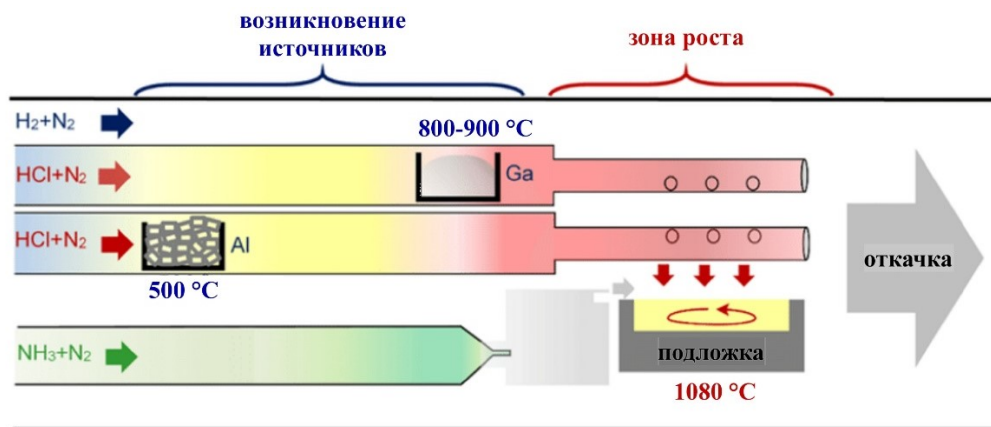


Рисунок 1.10 - Схематичное изображение экспериментальной установки ХГЭ для роста гетероструктуры GaN/AlN/подложка

Перед ростом слоев AlN и GaN методом ХГЭ поверхность подложек тщательно очищается, если в случае кремниевых подложек это многоэтапная обработка, включающая в себе обезжиривание и травление оксида кремния с поверхности пластины, то подготовка гибридной подложки SiC для роста заключается в газовом травлении поверхности SiC с помощью HCl, который подается через отдельную трубку. В случае роста пленок AlN и GaN на гибридные подложки SiC/Si рост осуществляли при температуре 1050 и 1000 °C. В случае формирования гетероструктур GaN/AlN/SiC/Si буферный слой AlN и основной слой GaN выращивали при температуре 1000 °C. Для роста пленок AlN, GaN, исследуемых в настоящей диссертации, использовался реактор из кварцевой трубы длиной 185 см и внутренним диаметром 75 см. Внутри реактора монтировался кварцевый вкладыш, который выполнял функцию сбора твердых осадков GaN, GaCl, GaCl₃, NH₄Cl, что позволяло реактору долгое время оставаться чистым. В случае роста слоев β -Ga₂O₃ в качестве источника кислорода использовали очищенный воздух. Газовые потоки входили в реактор через кварцевые трубки диаметром 8 мм. Площадь источников Al и Ga составляла около 18 см². Гибридные подложки SiC/Si устанавливались внутри реактора, помещались на плоскую кварцевую пластину длиной и шириной 150 и 25 мм соответственно. Загрузка и выгрузка образцов осуществлялась с помощью съемной задней крышки.

Рост слоев AlN, GaN и β -Ga₂O₃ методом ХГЭ осуществляется на разных типах подложек, наиболее распространенными являются сапфир Al₂O₃, Si и SiC. Лучше всего для роста таких пленок подходят подложки SiC поскольку в этом случае наименьшее различие в параметрах кристаллических решеток и коэффициентах термического расширения между материалами пленки и подложки. Следует отметить, что высококачественные подложки SiC являются продуктом двойного назначения, контроль за их оборотом осуществляется государством, а цена

таких пластин превышает тысячу долларов за штуку. Самое большое различие в параметрах кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения между пленками широкозонных полупроводников и кремниевых подложек, но пластины монокристаллического Si являются наиболее доступными на рынке полупроводниковых подложек, а технологии их обработки и очистки доведены до совершенства. Таким образом, соотношение «цена качество» подталкивает производителей кристаллических структур на пленках AlN, GaN и других широкозонных полупроводников на данный момент использовать подложки Al₂O₃. Появление в 2008 году гибридных подложек SiC/Si синтезированных методом согласованного замещения атомов привело к смещению соотношения «цена качество» в сторону нового типа подложек. Таким образом, исследования физических характеристик эпитаксиальных слоев перспективных широкозонных материалов на новом типе подложек очень важная задача для развития микроэлектроники.

2 Наноиндентирование гибридных подложек SiC/Si, синтезированных методом атомного замещения

В связи с уменьшением размеров электрооптических компонентов современной электроники все чаще объектами производства и исследований становятся наномасштабные системы. Существует много экспериментальных методик, с помощью которых проводятся исследования физических свойств наномасштабных объектов. Наиболее распространены оптические методики определения структурных характеристик и других физических свойств наномасштабных систем. Но ряд характеристик твердых тел невозможно определить средствами оптики. К таким характеристикам относятся физико-механические свойства. Наиболее чувствительным и соответственно максимально эффективным методом исследования физико-механических характеристик и деформационных свойств твердых тел является метод НИ [6,38,69]. В отношении тонких пленок принято считать, что глубина погружения индентора не должна превышать 10% от толщины пленки [6,70]. Поскольку обычно глубина погружения индентора в образец составляет 100 нм и более, то методом НИ, как правило, исследуются пленки толщиной 1-10 мкм или даже толще. По этой причине методики анализа механических свойств тонких пленок ориентированы на характерные толщины в несколько микрон. Однако, непрерывное уменьшение характерных размеров исследуемых объектов приводит к необходимости изучать деформационные и прочностные свойства наномасштабных пленок толщиной несколько сотен или даже десятков нанометров. Чувствительность и разрешающая способность современных нанотестеров позволяют измерять деформацию и соответственно механические свойства на глубине погружения 10-30 нм с погрешностью 10% и менее. Это создает предпосылки для разработки методик качественного анализа данных наноиндентирования в нанометровом масштабе и измерения физико-механических свойств пленок толщиной от 50 нм.

В этой главе приведены экспериментальные данные, полученные методом НИ при изучении наномасштабных пленок SiC, сформированных внутри кристаллической поверхности пластины Si. Анализ данных осуществляли с помощью трех методик анализа кривых НИ и пяти теоретических моделей, которые описывают механические характеристики тонкопленочных структур, лежащих на массивной подложке, в зависимости от относительно глубины деформации. Структура исследуемых гибридных подложек SiC/Si была изучена отдельно с помощью АСМ, СЭМ и метода спектральной эллипсометрии.

2.1 *Механические характеристики Si и C полярных поверхностей граней монокристалла SiC*

Хорошо известно, что физические и другие свойства кристаллических граней двухкомпонентных кристаллов, например граней SiC вюрцитной модификации, со стороны грани (0001) и со стороны грани (000 $\bar{1}$) различаются. Различие в свойствах граней называется полярностью. В связи с этим, возникают следующие вопросы. Различаются ли механические свойства граней SiC различной полярности? И, если они различаются, то значительно ли это отличие? Ответ на эти вопросы весьма важен не только с фундаментальной точки зрения; он важен и для всего дальнейшего нашего исследования гибридных пленок SiC/Si. Связано это с тем, что обычно полярность граней определяют методом химического травления. Этот метод достаточно сложно применять к очень тонким пленкам SiC. Химические реагенты могут проникнуть под слой SiC и начать вытравливать внутренности пор и т.п.

Исследование механических характеристик объемного SiC осуществляли при помощи НИ монокристаллической подложки SiC. Подложка была отрезана от монокристалла SiC выращенного модифицированным методом Лели. Рост осуществлялся на затравках Si, ориентированных по направлению к оси роста C-гранью. Условия роста подбирались таким образом, чтобы формирование кристалла осуществлялось одновременно в базисной плоскости 4H-политипа [71]. Во время роста поддерживался постоянный уровень легирования азотом $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а температурный градиент по площади пластины составлял 10 – 20 К/см. Для однозначного определения полярности поверхности на скругление пластины наносились два среза разного размера. Полярность граней определили с помощью химического травления. В результате травления на Si-грани декорируются структурные дефекты, и осуществляется селективное травление, а на C-гране происходит изотропное травление [71]. Рельеф травления наблюдался с помощью оптического микроскопа. Далее обе поверхности подвергались двухстадийной четырехчасовой механической полировке. Полировка осуществлялась тканевым притиром из искусственного волокна двумя различными алмазными пастами с зёрнами диаметром 3 и 1 мкм. Исследование поверхностей пластины SiC с помощью спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий 0.7 – 6.5 эВ показывает, что шероховатость поверхности C- и Si-полярной грани равна 8 и 5 нм соответственно. Эксперименты по НИ SiC проводились на экспериментальной установке твердомер Nanotest 600 фирмы Micromaterials с использованием алмазного индентора Берковича с закруглением кончика 100 нм. Измерения по НИ проводились при постоянной температуре равной 22°C.

В работе [72] авторы исследовали изменения твердости кристаллов SiC на C и Si полярных гранях при различных температурах. В этой работе авторы исследовали механические свойства SiC, методом индентирования, а не методом наноиндентирования. Индентор они погружали на глубину порядка нескольких микронов. Авторам [72] не удалось обнаружить существенных различий в механических свойствах C и Si полярных граней. И это понятно, поскольку только метод наноиндентирования способен выявить различие в свойствах очень тонких, приповерхностных областях граней. Только при температуре 1200°C, авторам [72] удалось обнаружить различия в механических свойствах граней C и Si. Оказалось, что твердость кристалла SiC со стороны C-границы выше примерно на 15% твердости грани со стороны Si. Авторы пытались объяснить это различие, различием в природе ядер дислокаций, формирующихся в условиях повышенных температур при индентировании Si и C граней на микрометровом масштабе. Однако различия в механических характеристиках, зафиксированных при индентировании в микрометровом масштабе, должны проявляться и в нанометровом масштабе, особенно при глубине проникновения, стремящейся к нулю потому, что энергия Si-границы кристалла SiC значительно ниже, чем энергия C-границы [73]. Как известно [74], в процессе деформации формируется новая поверхность [74]. Отсюда следует, что механические свойства твердого тела будут связаны с энергией его поверхности. Таким образом, очевидно, что при НИ приповерхностной области кристалла SiC характер деформации будет зависеть от поверхностной энергии индентируемой грани.

Цель данного исследования заключается в прямом измерении твердости и модуля упругости монокристалла SiC и регистрации особенностей в деформации при НИ со стороны Si- и C- полярных граней подложки SiC.

Измерение твердости и модуля упругости кристаллической пластины SiC осуществляли методом НИ при максимальной силе вдавливания 200 мН, анализ экспериментальных данных проводили с помощью метода Оливера и Фарра [10]. Типичные зависимости силы вдавливания от глубины погружения индентора, полученные при упругопластическом НИ со стороны Si- и C-полярных граней, изображены на рисунке 2.1 (а). Данные НИ со стороны Si- и C-полярных граней монокристаллической подложки SiC оказались идентичными. Погрешность в определении экспериментальных была менее 5%. Анализ полученных кривых НИ показывает, что твердость и модуль упругости исследуемого SiC на глубине индентирования 750 нм равны 26 ± 1 ГПа и 320 ± 12 ГПа соответственно.

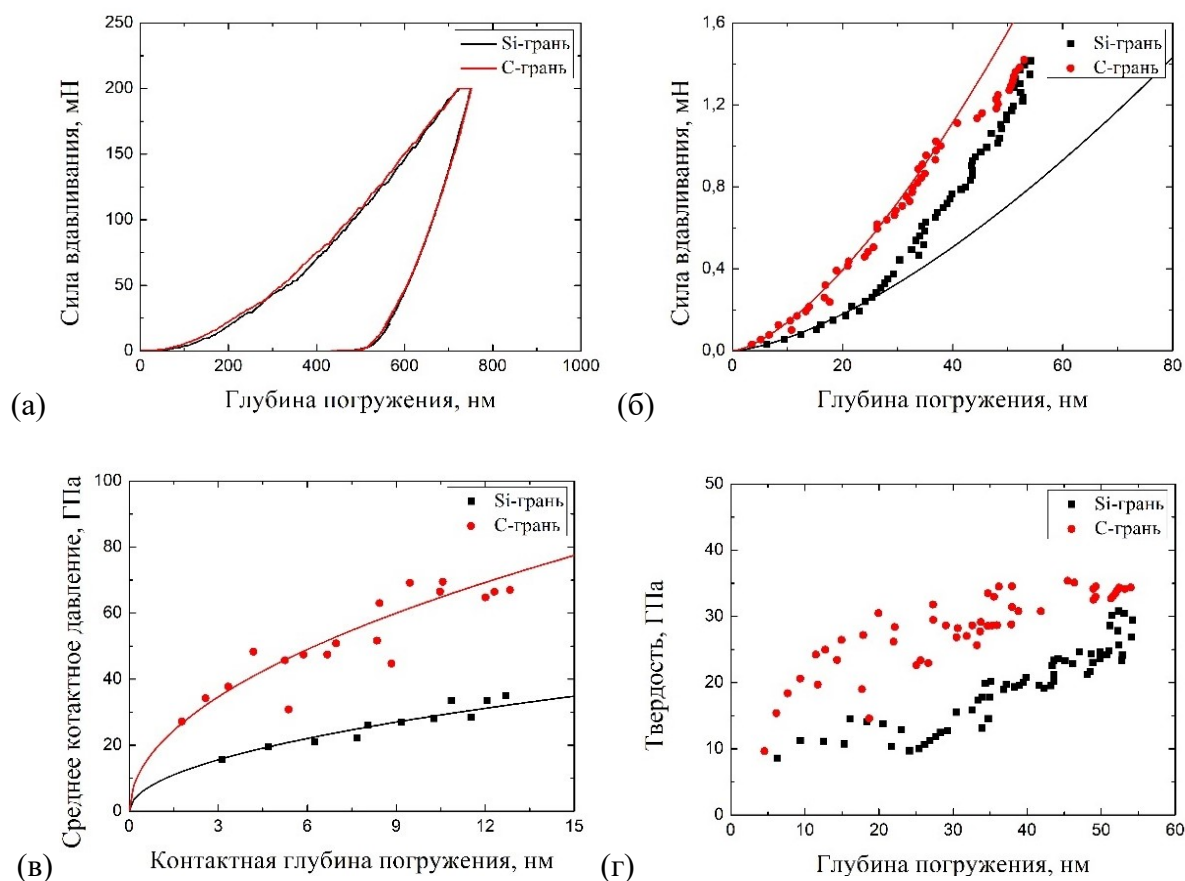


Рисунок 2.1 - (а)Кривые упругопластического НИ кристалла 4Н-SiC со стороны Si- и C-полярных граней, (б) кривые упругого НИ кристалла 4Н-SiC со стороны Si- и C- полярных граней, (в) зависимость твердости от глубины погружения для Si- и C- полярных граней кристалла 4Н-SiC, (г) зависимость среднего контактного давления от контактной глубины погружения для Si- и C- полярных граней кристалла 4Н-SiC

Влияние поверхностной энергии на механические свойства кристалла исследовали при помощи анализа начального этапа НИ, то есть в области, в которой происходит преимущественно упругая деформация. Для этого, мы смещали индентор относительно исходной поверхности при стремлении расстояния между индентором и поверхностью к нулю. Индентирование проводили при максимальной нагрузке в 1.5 мН. Типичный вид кривых нагружения представлен на рисунке 2.1 (б). На рисунке отчетливо проявляется различие между данными НИ кристалла SiC со стороны Si- и C-граней. Наибольшее различие в характере НИ наблюдалась в начальный момент НИ, тогда, когда индентор достигал глубины проникновения порядка 25 нм. Это различие можно определить по углу наклона экспериментальных зависимостей $F(h)$. Исследования показали, что при НИ кристалла SiC на малых глубинах погружения индентора упругость Si грани в 2.3 раза меньше упругости C грани. Различие в упругих свойствах граней Si и C полярности гранями

пластины 4H-SiC вблизи их поверхности, отчетливо проявляется в зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения (см. рисунок 2.1 (в)). Анализ зависимостей $p_m(h_c)$ и сопоставление их с функцией (1.23), с использованием метода наименьших квадратов, показывает, что наилучшее сопоставление экспериментальных данных наблюдается при приведенных модулях упругости равных 170 и 400 ГПа для Si и C граней, соответственно.

При измерении твердости граней Si и C пластины SiC (рисунок 2.1 (г)), учитывалась реальная геометрия индентора, а измерения были осуществлены на глубинах индентирования до 60 нм. Из экспериментальной зависимости видно, что как для грани Si, так и для грани C с увеличением глубины погружения индентора в кристалл его твердость растет от 10 до 30 ГПа. Причем, для Si грани увеличение твердости происходит значительно медленнее, чем увеличение твердости C грани. На глубине индентирования 10-50 нм, в среднем, твердость Si грани в 1.5 раза меньше, чем у C грани. Измерения микротвердости при НИ Si и C полярных граней кристалла SiC приводит к аналогичным результатам. Зависимости микротвердости от глубины индентирования, для граней Si и C подобны, а именно, они, зависимости, убывают с ростом глубины погружения индентора. Однако, значения микротвердости Si грани значительно меньше, чем у C грани. При глубине погружения до 20 нм микротвердость C грани в 2 раза больше, чем у Si грани. Подобное поведение механических и деформационных характеристик кристалла SiC связано с тем фактом, что энергия поверхности Si грани ниже, чем у C грани, поэтому процесс образования новой поверхности у Si грани протекает легче.

Таким образом, установлено, что энергия поверхности Si и C полярных граней существенно влияет на механические характеристики кристалла SiC, только на начальном этапе упругой деформации вблизи поверхности и, практически не оказывает никакого влияния на изотермические измерения твердости и модуля упругости при глубинах погружения превышающих 60 нм. Исследовано различие механических свойств в приповерхностной области Si и C граней. Показано, что энергия поверхности Si-грани кристалла SiC примерно в 1.5 раза меньше, чем у C-грани, что согласуется с данными моделирования методом функционала плотности [75,76].

2.2 НИ монокристаллических подложек Si

Для получения информации о механических свойствах гибридных структур SiC/Si необходимо определить свойства не только «чистого» кристалла SiC, но и «чистой» подложки Si на которой будет сформирована пленка SiC. Для этого проводились эксперименты по НИ на монокристаллических пластинах Si с кристаллографическими направлениями (001), (011) и (111) без отклонения от базовой плоскости. Именно на таких подложках и синтезировались слой SiC. Для измерений использовались пластины Si легированного фосфором (n-тип кремния) марки КЭФ и пластины Si легированного бором (p-тип кремния) марки КДБ, выращенные методом Чохральского [77]. Подложка Si марки КЭФ имела кристаллическую ориентацию (001), а пластины Si КДБ имели кристаллическую ориентацию (011) и (111). Исследуемые плоскости подложек Si были предварительно отполированы до среднеквадратичной шероховатости поверхности 0.2 – 0.4 нм. Измерения проводились на экспериментальной установке Nanotest 600 фирмы Micromaterials индентором Берковича при постоянной температуре 22°C. Измерения механических характеристик пластин Si проводили с помощью стандартного и циклического режимов вдавливания. В случае стандартного НИ нагружение осуществляли до максимальной силы 5 мН. Циклическое НИ проводили в 4 цикла нагружая индентор до максимальных нагрузок 5, 10, 15 и 20 мН. В обоих случаях скорость нагрузки и разгрузки была фиксированной и равнялась 1 мН/сек. Анализ данных НИ осуществляли с помощью метода Оливера и Фарра [10]. Всего было проанализировано по шесть экспериментальных зависимостей для каждого случая. Усредненные результаты анализа стандартного и циклического НИ приведены в таблице 2.1 и таблице 2.2 соответственно.

Таблица 2.1 - Результаты анализа стандартного НИ подложек Si

Ориентация подложки Si	Глубина погружения, нм	Контактная глубина, нм	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Контактная податливость, нм/мН
(001)	152±4	130±4	13.1±0.8	175±7	8.2±0.3
(011)	152±2	120±3	13.7±0.6	185±4	7.9±0.2
(111)	163±3	132±3	11.8±0.6	164±5	8.3±0.3

Типичный вид экспериментальных зависимостей, полученных в результате НИ пластин Si с максимальной силой вдавливания в 5 мН представлены на рисунке 2.2 (а). На рисунке 2.2 (а) хорошо видно, что зависимости $F(h)$ для подложек различной ориентации различны. Особенно отличны механические свойства пластины Si ориентации (111). Из анализа данных НИ можно сделать вывод, что в случае вдавливания с максимальной силой 5 мН подложка Si с ориентацией (111) является самой мягкой и упругой, а кристаллы Si с ориентацией (001) и (011) близки по своим механическим характеристикам. Анализ начального этапа НИ (вставка рисунок 2.2 (а)) показал, что экспериментальную зависимость $F(h)$ в упругом контакте можно описать соотношением Герца для сферического наконечника при значениях приведенного модуля упругости 173, 180 и 105 ГПа для подложек Si с ориентацией (001), (011) и (111), соответственно. Описание экспериментальных зависимостей $p_m(h_c)$, полученных при НИ пластин Si и представленных на рисунке 2.2 (б), моделью (1.23) показывает, что максимальное сопоставление происходит при приведенных модулях упругости равных 170, 180 и 108 ГПа для случая кристаллов Si с ориентацией (001), (011) и (111), соответственно.

Измерения микротвердости кристаллов Si на глубинах погружения до 160 нм (рис. 2.2 (в)) в целом дают похожий результат: подложка с ориентацией (111) является наименее твердой, а пластины Si с ориентацией (001) и (011) близки по своим деформационным характеристикам.

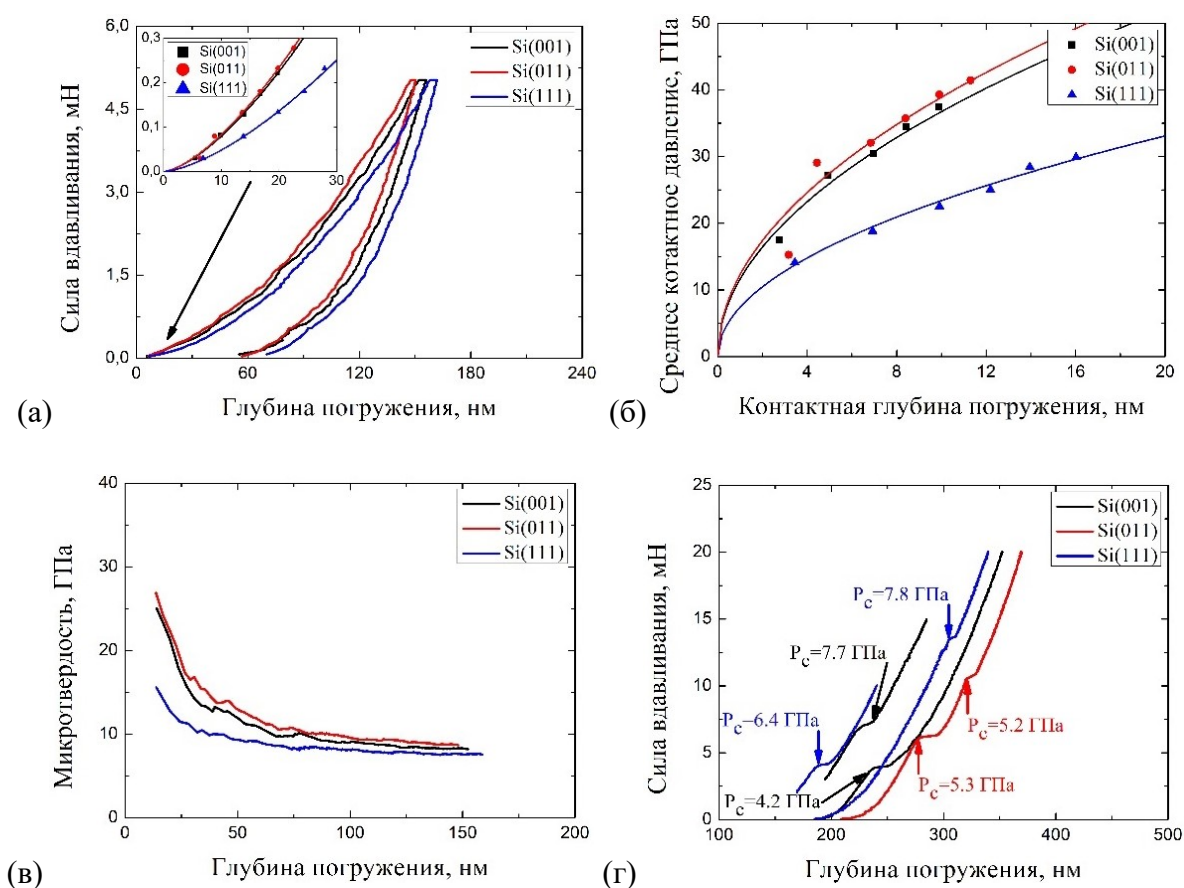


Рисунок 2.2 - (а) кривые НИ подложек монокристаллического Si, (б) зависимость среднего контактного давления от глубины контакта индентора с образцом, (в) зависимости микротвердости от глубины погружения подложек монокристаллического Si, (г) кривые разгрузки, на которых было зарегистрировано фазовое превращение Si (области фазовых превращений отмечены стрелками с подписью контактного давления)

Данные НИ в циклическом режиме (см. таблицу 2.2) показывают, что распределение пластин Si по твердости и модулю упругости в целом сохраняются при увеличении максимально силы вдавливания до 20 мН. Наибольшее сходство в механических характеристиках исследуемого монокристаллического Si зафиксировано в результате анализа данных цикла НИ, отвечающего за нагрузку до максимальной силы в 15 мН. В этом случае значения твердости и модуля упругости образцов в рамках погрешности практически совпадают. Следует отметить, что при НИ в циклическом режиме для всех образцов при разгрузке индентора были зафиксированы скачки деформации, связанные с фазовыми превращениями в напряженной области Si под индентором [78,79]. На рисунке 2.2 (в) представлены зависимости $F(h)$, снятые при разгрузке индентора, на них отмечены области, в которых происходит обратный фазовой переход Si и указаны контактные давления сразу после превращения.

Таблица 2.2 - Результаты анализа циклического НИ подложек Si

Максимальная нагрузка, мН	Ориентация подложки Si	Глубина погружения, нм	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Контактная податливость, нм/мН
5	(001)	160±2	12.5±0.2	167±5	8.4±0.2
5	(011)	155±5	13.4±0.9	176±10	8.2±0.3
5	(111)	164±3	11.6±0.6	163±5	8.2±0.2
10	(001)	232±11	11.7±1.4	160±8	6.0±0.2
10	(011)	225±2	12.6±0.7	169±11	5.9±0.5
10	(111)	236±5	11.2±0.4	159±9	5.9±0.3
15	(001)	287±4	11.7±0.6	154±10	5.1±0.5
15	(011)	289±10	11.5±1.5	154±17	5.1±0.8
15	(111)	294±6	10.8±1.0	153±7	4.9±0.4
20	(001)	337±4	11.4±1.1	147±12	4.6±0.6
20	(011)	346±13	10.5±1.4	146±15	4.4±0.6
20	(111)	344±6	11.1±0.7	138±15	4.8±0.5

2.3 Наноиндентирование гибридных структур SiC на Si с ориентацией (001)

Измерения механических характеристик таких систем, как наномасштабная алмазоподобная пленка на мягком кремниевом основании с помощью метода НИ ранее не проводились, и по этой причине не существует стандартных методик анализа таких данных. Обычно в работах, посвященных исследованию твердости и модуля упругости тонких пленок, в эксперименте по НИ глубина проникновения индентора в изучаемый материал не превышает 10% от общей толщины слоя. Следует подчеркнуть, что, как правило, исследуются пленки толщиной 0.5 мкм и более. Считается, что при таком вдавливании даже в случае твердой пленки на мягкой подложке влияние подложки на общую реакцию системы незначителен. В случае исследования механических характеристик пленок SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов, толщина измеряемых слоев может быть порядка 50 нм и менее. Это сильно усложняет эксперимент поскольку индентор нужно погружать в материал на 5 нм или, даже меньшую глубину. Для исследования механических характеристик, как это уже обсуждалось выше, систем пленка-подложка методом НИ применяются методики анализа, в которых экспериментальные зависимости средних значений эффективной твердости и эффективного приведенного модуля упругости от глубины проникновения индентора описывают при помощи теоретических моделей. Наиболее распространенные модели были представлены в первой главе диссертации.

Исследования механических и деформационных характеристик гибридных подложек SiC/Si(001), выращенных методом замещения атомов, проводили на образце, который синтезировали в атмосфере газовой смеси CO и SiH₄ в течении 20 минут при температуре 1250°C с давлением внутри реактора 0.6 торр. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина марки КЭФ с n-типом проводимости и кристаллографической ориентацией (001). Механические характеристики гибридной структуры нано-SiC на Si(001) измеряли методом НИ с помощью индентора Берковича на экспериментальной установке Nanotest 600 фирмы Micromaterials при температуре 22°C. Эксперименты по НИ гибридной подложки нано-SiC/Si(001) проводили в режимах стандартного и циклического вдавливания. В случае использования стандартного режима НИ экспериментальная серия включала в себя 21 процесс нагрузки-разгрузки, каждый из которых проводился на расстоянии в 25 мкм друг от друга. Максимальная сила вдавливания равномерно увеличивалась от 0.25 до 25 мН, при этом максимальная глубина контакта индентора с образцом составляла от 10 до 400 нм. Таковую экспериментальную серию повторяли 10 раз. Таким образом, в случае использования стандартного режима НИ было проведено более, чем двести отдельных экспериментов по вдавливанию в десяти секторах общей площадью примерно

равной 1.3 мкм^2 . Полученные данные НИ обрабатывались с помощью метода Оливера и Фарра, в результате чего строились зависимости $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ от контактной глубины погружения. В случае циклического НИ вдавливание осуществлялось в 10 разных локациях на образце, наименьшее расстояние между которыми составляло 25 мкм. Каждое циклическое НИ состояло из 18 циклов нагрузки-разгрузки. Максимальная глубина контакта индентора с образцом составляла от 20 до 400 нм. Отдельно было рассмотрено циклическое НИ, состоящее из трех циклов с максимальными силами вдавливания от 0.5 до 10 мН. Основным принцип такого эксперимента заключался в том, чтобы первый цикл проходил внутри пленки, второй в окрестности пленки с подложкой и третий внутри подложки. В случае циклического НИ разгрузка всех циклов, кроме последнего с наибольшей максимальной силой вдавливания, проходила до силы равной 50% от максимальной нагрузки цикла в случае восемнадцатикратного циклического НИ и до 20% в случае трехкратного циклического НИ. Полученные экспериментальные данные НИ, как и в случае стандартного НИ обрабатывались с помощью метода Оливера и Фарра, в результате чего строились зависимости $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ от контактной глубины погружения.

2.3.1 *Исследования структурных особенностей гибридной подложки SiC/Si(001)*

Предварительно состав и структурные особенности гибридной подложки SiC/Si(001) были исследованы с помощью спектральной эллипсометрии [61], АСМ [80] и СЭМ [81]. Спектры или зависимости вещественной и мнимой диэлектрической проницаемости от энергии фотонов, полученные на эллипсометре VASE J.A. Woollam, описывали с помощью четырехслойной модели. Верхний слой — это шероховатый 3C-SiC, под ним находится сплошной слой 3C-SiC, затем лежит слой Si в состоянии полуметалла и, вся эта конструкция лежит на пористом слое, содержащем поры и твердый раствор 3C-SiC и Si. Для исследуемой структуры SiC/Si(001) эллипсометрическая модель максимально совпадает с экспериментальным спектром при следующих параметрах: толщина шероховатого слоя 3C-SiC равна 8 нм, под ним находится сплошной слой 3C-SiC толщиной 70 нм. Далее находится Si в состоянии полуметалла толщиной 2 нм, и вся эта структура находится на слое твердого раствора Si и SiC с порами. Поры занимают примерно 30% этой области. Сама пленка SiC содержит углеродно-вакансионные диполи с концентрацией 2.2%. Таким образом, общая толщина слоя SiC в исследуемой гибридной подложке достигает 80 нм. Следует отметить, что пористость твердого раствора Si и SiC эллипсометром определяется только на границе раздела с полуметаллом. Также следует подчеркнуть, что для метода спектральной эллипсометрии не важна пористая фракция, поскольку модель учитывает только общую площадь интерфейса, на котором не учитывается

контакт Si в состоянии полуметалла с твердым раствором Si и SiC. Структура пор и их реальная геометрия была исследована с помощью метода СЭМ, который позволяет получать изображения торцевой части гибридной структуры. Торцевое изображение исследуемой структуры SiC/Si(001) представлено на рисунке 2.3 (а). Из полученного изображения хорошо видно, что поры находятся друг от друга на расстоянии в несколько микрометров, а между ними пленки SiC лежит на монокристаллическом Si с ориентацией (001).

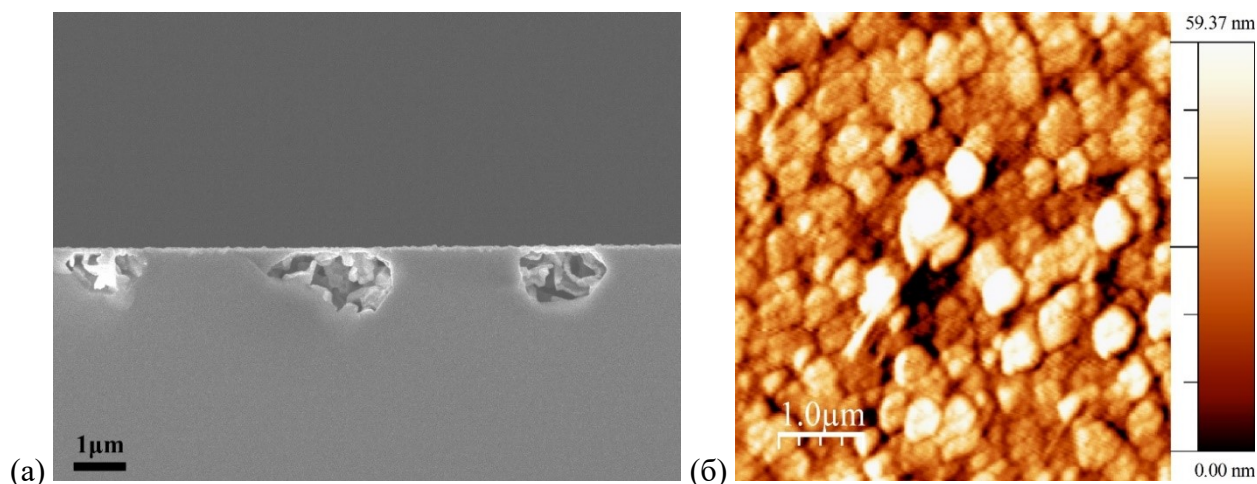


Рисунок 2.3 - (а) СЭМ изображение торцевой части гибридной подложки SiC/Si(001), (б) АСМ изображения поверхности пленки SiC, синтезированной методом замещения атомов на Si(001)

Морфология поверхности гибридной подложки нано-SiC/Si(001) была исследована из данных, полученных методом АСМ. На рисунке 2.3 (б) представлено АСМ изображение поверхности пленки SiC, синтезированной на Si с ориентацией (001) методом согласованного замещения атомов. По данным АСМ поверхность гибридной подложки однородна по всей площади пластины и имеет общую шероховатость 11 нм. Анализ АСМ изображений показал, что пленка SiC имеет мозаичную структуру, которая состоит из похожих по своему характерному размеру частей. В случае гибридной структуры SiC/Si(001) поверхность состоит из плоских островков диаметром 500 ± 100 нм и шероховатостью поверхности 2.7 ± 0.3 нм.

2.3.2 Анализ данных НИ гибридной подложки SiC/Si(001) в стандартном режиме

Результаты анализа данных НИ гибридной подложки SiC/Si(001), полученных при использовании стандартного режима НИ, представлены на рисунке 2.4. В данном случае экспериментальная погрешность существенна и, на некоторых глубинах индентирования, она достигает 30-50%. Это следует из данных, приведенных на рисунке 2.4. Наибольший разброс данных наблюдается при глубинах погружения до 100 нм. Это связано с шероховатостью поверхности и локацией места вдавливания относительно края островка, поскольку даже ступенька атомарного размера может внести заметный вклад в измерения твердости и модуля упругости [82]. Следует отметить, что кривые НИ с крупными скачками глубины погружения в расчет не принимались, что на наш взгляд исключает прямое влияние крупных пустот на НИ.

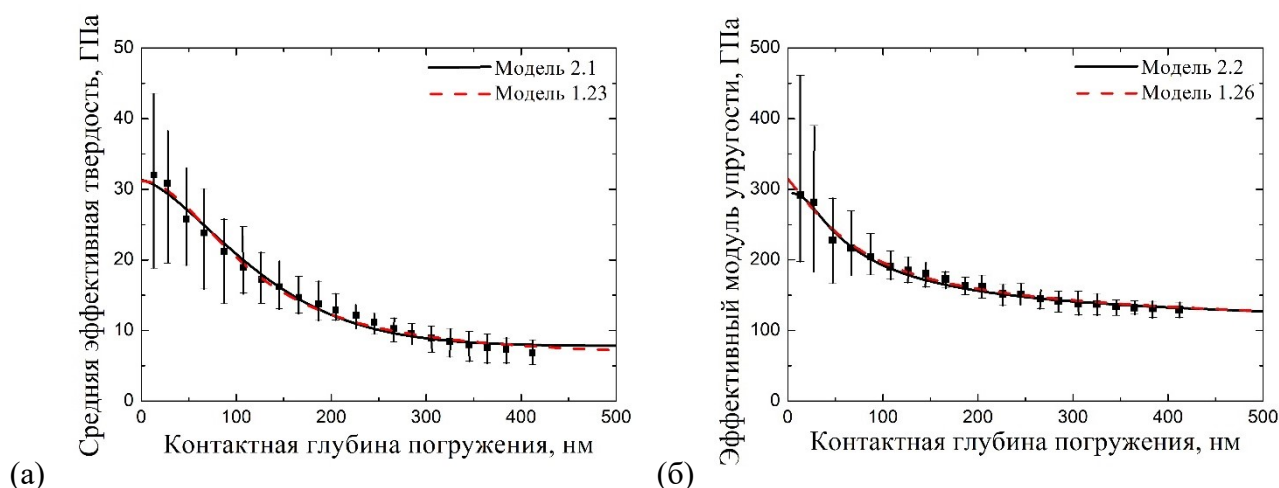


Рисунок 2.4 - Зависимости средних значений (а) эффективной твердости и эффективного приведенного модуля упругости от глубины погружения с аппроксимационными моделями для гибридной подложки SiC/Si(001)

Для анализа зависимости средних значений эффективной твердости от глубины проникновения были использованы экспериментальная (1.22) и теоретическая модель (1.23). Экспериментальная модель (1.22) была модернизирована следующим образом:

$$H_{\text{эфф}}(h) = H_{\text{подл}} + (H_{\text{пл}} - H_{\text{подл}}) \exp \left[- \left(\frac{H_{\text{пл}}}{H_{\text{подл}}} \frac{h}{\alpha t} \right)^n \right], \quad (2.1)$$

где n и $\alpha = (Y_{\text{пл}}/Y_{\text{подл}}) \sqrt{E_{\text{пл}}/E_{\text{подл}}}$ — безразмерные константы,

$Y_{\text{пл}}$ и $Y_{\text{подл}}$ — пределы текучести материала пленки и подложки,

$E_{пл}$ и $E_{подл}$ — модули упругости пленки и подложки соответственно,

t — толщина пленки.

Модификация по сравнению с [11] заключается в том, что член в круглых скобках содержит подгоночный параметр n , учитывающий жесткость подложки. Тогда как в [11], для мягкой подложки эксперименту удовлетворяла модель при $n=1$. Зависимость $H_{эфф}(h)$ связана с тем, что при погружении индентора зона пластичного деформирования вначале вовлекает всю толщину пленки и, только затем, воздействует на подложку. Наилучшее сопоставление экспериментальных данных с функцией (2.1) происходит при следующих параметрах модели (2.1): $H_{пл}=31.3$ ГПа, $H_{подл}=7.8$ ГПа, $t=88$ нм, $\alpha=6.5$ и $n=1.5$. Анализ экспериментальной зависимости $H_{эфф}(h)$ и, ее сравнение с теоретической моделью (1.23), приводит к следующим значениям величин: $H_{пл}=31.2$ ГПа, $H_{подл}=5.9$ ГПа, $t=82$ нм и $k=160$ нм. Обработка этих результатов методом наименьших квадратов показала, что использование этих данных приводит к среднеквадратичному отклонению, которое на 20% меньше, чем у функции (2.1).

Модуль упругости пленки nano-SiC определяли, аппроксимируя экспериментальную зависимость $E_{эфф}(h)$, полученную методом НИ, математическими моделями (1.25) и (1.26). Аппроксимация методом наименьших квадратов данных НИ моделью (1.25) показала, что наименьшее отклонение модели и эксперимента происходит при следующих параметрах модели: $E_{пл}=371$ ГПа, $E_{подл}=123$ ГПа, $t=80$ нм и $\gamma=1.3$. В работе [83] показано, что в случае НИ индентором Берковича модель (1.25) необходимо обобщить следующим образом:

$$E_{эфф}(h) = \frac{(1-\nu_{пл}^2)}{E_{пл}} \left(1 - e^{-\gamma_m \cdot (t/h)^{2/3}}\right) + \frac{(1-\nu_{подл}^2)}{E_{подл}} \left(e^{-\gamma_m \cdot (t/h)^{2/3}}\right) + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}. \quad (2.2)$$

Уточнение модели (1.25) заключается в замене отношения t/h в степени экспоненты на отношение t/h в степени $2/3$, т.е. на $\left(\frac{t}{h}\right)^{\frac{2}{3}}$. Для моделирования экспериментальной зависимости $E_{эфф}(h)$ использовалась формула (2.2), в которую подставлялись следующие значения параметров: $E_{пл}=385$ ГПа, $E_{подл}=96$ ГПа, $t=80$ нм и $\gamma_m=1.6$. Вычисления $E_{эфф}(h)$ по формуле (2.2) приводит к значительно меньшему среднеквадратичному отклонению экспериментальных данных от расчетных значений, чем аналогичный расчет по формуле (1.25). В случае аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальной зависимости $E_{эфф}(h)$ теоретической моделью (1.26) минимальное среднеквадратичное отклонение наблюдается при следующих параметрах модели: $E_{пл}=315$ ГПа, $E_{подл}=93$ ГПа, $t=83$ нм и $\varepsilon=0.9$. Где ε это безразмерный коэффициент используемый в качестве подгоночного параметра для корректного определения толщины пленки: $\frac{t}{\varepsilon \cdot h}$.

2.3.3 Анализ данных НИ гибридной подложки SiC/Si(001) в циклическом режиме

В предыдущем параграфе было показано, что данные по НИ гибридной подложки нано-SiC/Si не точны. Погрешность в их определении достигает 50%. Такой разброс данных НИ, связан с неоднородностями структуры, как поверхности пленки SiC, так и модифицированного слоя Si под пленкой. В каждой новой локации для НИ их структурные характеристики индивидуальны. Поэтому, для качественного понимания деформации, происходящей в гибридной структуре нано-SiC/Si в результате НИ необходимо проводить анализ экспериментальных зависимостей $H_{эфф}(h)$ $E_{эфф}(h)$ только в одной локации. Экспериментально это можно сделать с помощью циклического режима НИ. Этот режим позволяет получать зависимости $H_{эфф}(h)$ $E_{эфф}(h)$ в одной локации, то есть любая неоднородность или структурная особенность будут влиять на всю серию НИ. Рассмотрим результаты анализа данных НИ гибридной подложки SiC/Si(001), полученных в циклическом режиме с использованием 18 и 3 циклических процессов. Отметим, что большое число циклов увеличивает чувствительность зависимостей $H_{эфф}(h)$ и $E_{эфф}(h)$ к интерфейсу между пленкой и подложкой, а малое количество циклов значительно сокращает время эксперимента. Анализ данных НИ показал, что кривые НИ лежат в некотором интервале деформационных характеристик, таким образом, целесообразно рассмотреть два крайних случая. Типичный вид кривые НИ для двух крайних случаев представлен на рисунке 2.5 (а).

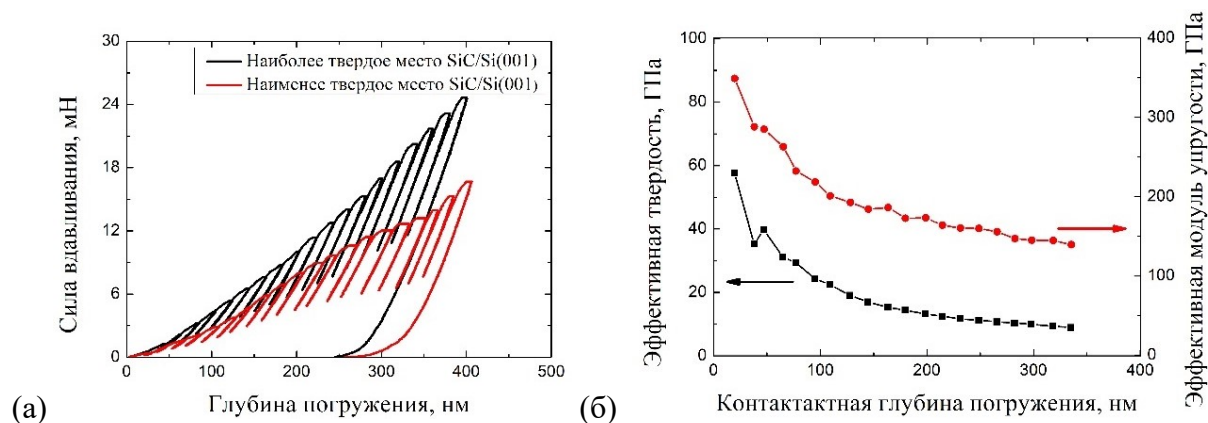


Рисунок 2.5 - (а) зависимости силы вдавливания от глубины погружения, полученные при НИ гибридной подложки SiC/Si(001) в восемнадцатикратном циклическом режиме, (б) зависимость эффективной твердости (черные точки) и модуля упругости (красные точки) от контактной глубины погружения, полученные при НИ наиболее твердом месте

Хорошо видно, что наклоны нагрузочных частей кривых НИ существенно отличаются, причем расхождение начинается на глубине погружения 10 нм и увеличивается с последующим проникновением в образец. Результаты анализа данных восемнадцатикратного циклического НИ с наибольшей и наименьшей деформационной устойчивостью представлены в таблице 2.3 и таблице 2.4 соответственно.

Таблица 2.3 - Результаты анализа данных НИ наиболее твердого места SiC/Si(001)

Модель	$H_{пл}$ или $E_{пл}$, ГПа	$H_{подл}$ или $E_{подл}$, ГПа	Толщина, нм	Дополнительный параметр
2.1 (n=1.5)	55	11	80	$\alpha_{1.5}=5.2$
2.1 (n=2)	50	12	81	$\alpha_2=4.8$
1.23	58	9	80	$k=46$ нм
1.25	474	128	80	$\gamma=1.3$
2.2	510	97	80	$\gamma_m=1.6$
1.26	404	91	79	$\varepsilon=1.1$

Таблица 2.4 - Результаты анализа данных НИ наименее твердого места SiC/Si(001)

Модель	$H_{пл}$ или $E_{пл}$, ГПа	$H_{подл}$ или $E_{подл}$, ГПа	Толщина, нм	Дополнительный параметр
2.1 (n=1.5)	49	8	85	$\alpha_{1.5}=5$
2.1 (n=2)	45	8.6	80	$\alpha_2=4.6$
1.23	49	6	83	$k=33$ нм
1.25	359	109	80	$\gamma=1.2$
2.2	383	85	80	$\gamma_m=1.5$
1.26	330	85	83	$\varepsilon=1.3$

По представленным данным видно, что параметры математических моделей описания зависимостей $H_{эфф}(h)$ и $E_{эфф}(h)$, полученных в результате анализа экспериментальных кривых восемнадцатикратного циклического НИ, существенно отличаются от переменных моделей описания зависимостей $H_{эфф}(h)$ и $E_{эфф}(h)$ со средними значениями. Отличия в параметрах связаны с существенными расхождениями значений $H_{эфф}$ и $E_{эфф}$, полученных на контактных глубинах до 50 и 30 нм в случае НИ в местах на образце SiC/Si(001) с наибольшей и наименьшей деформационной устойчивостью соответственно. Различие усредненной твердости от значений,

полученных при НИ в месте с наибольшей и наименьшей деформационной устойчивостью, достигает 70% и 40% соответственно. Чуть меньшее различие наблюдается у значений эффективного модуля упругости. Такое различие связано с тем, что деформация, происходящая при НИ в циклическом режиме на первых 3 и 2 циклах для случаев с наибольшей и наименьшей деформационной устойчивостью соответственно, имеет упругий характер. В то время как для построения усредненных зависимостей $H_{эфф}(h)$ и $E_{эфф}(h)$ использовались данные НИ с развитой пластической составляющей, зависимости $F(h)$ с исключительно упругой деформацией рассматривались отдельно. На рисунке 2.5 (б) представлены экспериментальные зависимости $H_{эфф}(h)$ и $E_{эфф}(h)$, рассчитанные по данным восемнадцатикратного циклического НИ. На зависимости $H_{эфф}(h)$ наблюдается такое физическое явление, как «зуб текучести» [84,85]. Это явление заключается в существенном упрочнении материала перед началом пластического течения. По данным, представленным на рисунке 2.5 (б) и упруго пластический переход в случае измерений в месте с наибольшей деформационной устойчивостью происходит на контактной глубине 50 нм, что соответствует контактному давлению равному примерно 40 ГПа. Это подтверждает, тот факт, что при НИ в первых 3 циклах деформация имеет чисто упругий характер, а анализ такого рода данных по методу Оливера и Фарра приводит к существенным искажениям измерений твердости, поскольку в действительности, измеряется только контактное давление.

В качестве экспресс теста циклический режим НИ можно применять в более быстром варианте. Для этого нужно, чтобы первый цикл деформации происходил внутри пленки, то есть h_c не должно превышать $t/2$. В результате второго цикла НИ нужно измерить механические характеристики вблизи границы пленки и подложки. Для этого индентор погружается в образец на $h_c \approx t$. Третий цикл измеряет $H_{эфф}$ и $E_{эфф}$ фактически внутри подложки, то есть на глубине $h_c > 2t$. По трем экспериментальным точкам находится решение системы, состоящей из трех уравнений типа (1.23), (2.1) и (2.2) или (1.26). В результате их решения находятся значения $H_{пл}$, $H_{подл}$, $E_{пл}$, $E_{подл}$, а также дополнительные параметры k , α , γ , γ_m и ε соответственно. Например, измерения образца SiC/Si(001) НИ осуществляли в три цикла, при этом индентор нагружали до максимальных сил вдавливания 0.5, 5.3 и 10 мН. Для анализа использовались данные с наибольшей повторяемостью. Результаты анализа данных НИ, полученных при трехкратном циклическом эксперименте представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Результаты анализа данных трехкратного циклического НИ SiC/Si(001)

Модель	$H_{пл}$ или $E_{пл}$, ГПа	$H_{подл}$ или $E_{подл}$, ГПа	Толщина, нм	Дополнительный параметр
2.1 (n=1.5)	37	10	80	$\alpha_{1.5}=3.6$
2.1 (n=2)	34	10	80	$\alpha_2=3.6$
1.23	36	8	80	$k=56$ нм
1.25	330	104	80	$\gamma=1.2$
2.2	385	87	80	$\gamma_m=1.3$
1.26	337	87	80	$\varepsilon=1.6$

2.3.4 Универсальная и истинная твердость гибридной подложки SiC/Si(001)

Деформационные характеристики твердых тел можно представить в виде зависимостей универсальной и истинной твердости от глубины погружения. Метод расчета такого рода зависимостей был описан в литературном обзоре. В настоящем параграфе описано исследование универсальной и истинной твердости для случая НИ гибридной подложки SiC/Si(001). Значения универсальной и истинной твердости гибридной подложки SiC/Si(001) рассчитывались исходя из зависимости $F(h)$, полученной в результате нагружения и по формулам (1.17) и (1.18). Для расчета использовалась кривая нагрузки, наклон которой имел наибольшую экспериментальную повторяемость (больше 50%). Зависимости универсальной и истинной твердости гибридной структуры SiC/Si(001) сравнивали с данными универсальной и истинной твердости, полученными в результате преобразования кривых нагрузок, снятыми при НИ монокристаллических пластин SiC 4Н-политипа со стороны С-полярной грани и Si марки КЭФ с кристаллографическим направлением (001). Зависимости универсальной и истинной твердости от глубины погружения для пластин Si(001), SiC/Si(001) и С-полярной грани 4Н-SiC изображены на рисунке 2.6 (а) и 2.6 (б) соответственно.

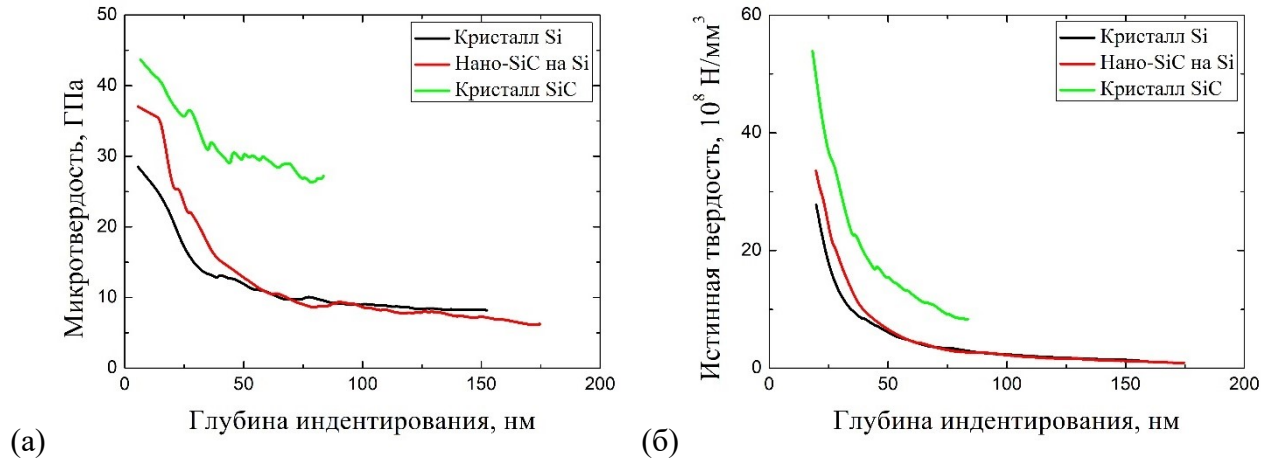


Рисунок 2.6 - (а) зависимость универсальной твердости от глубины погружения индентора, (б) зависимость истинной твердости от глубины погружения индентора

Из полученных зависимостей видно, что при погружении индентора на глубину близкую к началу отсчета, т.е. нулевому значению, значения универсальной и истинной твердости образца SiC/Si(001) принимают значения, находящиеся между твердостью С-полярной грани монокристалла 4H-SiC и твердостью подложки Si(001). Различие $H_{ун}$ и $H_{ист}$ гибридной подложки и С-полярной грани монокристалла 4H-SiC может быть связано с тем, что методом согласованного замещения атомов преимущественно синтезируется слой SiC 3C-политипа, а его твердость меньше, чем у 4H-SiC. При увеличении глубины погружения значения $H_{ун}$ и $H_{ист}$ гибридной подложки SiC/Si(001) стремятся $H_{ун}$ и $H_{ист}$ пластины Si(001). При глубине погружения наноиндентора равной 60 нм, значения $H_{ун}$ и $H_{ист}$ гибридной подложки SiC/Si(001) и пластины Si(001) сравниваются. При дальнейшем увеличении глубины погружения $H_{ун}$ и $H_{ист}$ гибридной подложки SiC/Si(001) и пластины Si(001) практически идентичны. Такой характер зависимостей $H_{ун}(h)$ и $H_{ист}(h)$ однозначно свидетельствует об отсутствии пор в Si под пленкой SiC в окрестности точки НИ. Рассчитанная зависимость, также позволяет оценить и толщину слоя SiC. Расчеты показывают, что в месте НИ толщина слоя приблизительно соответствует 60 нм. Данные, полученные при помощи спектральной эллипсометрии, с учетом шероховатости слоя, приводят к аналогичным результатам. Зависимость $H_{ист}(h)$ сравнивается с моделью (2.1) при следующих значениях параметров: $H_{пл}=40.4 \text{ ГПа}$, $H_{подл}=7.7 \text{ ГПа}$, $\alpha=2.8$, $n=1.5$ и толщине пленки равной 60 нм. Если же экспериментальная зависимость $H_{ист}(h)$ описать моделью (1.23), с учетом оценок, выполненных по методу наименьших квадратов, то для выше приведенных параметров, получим следующие значения: $H_{пл}=41.4 \text{ ГПа}$, $H_{подл}=6.3 \text{ ГПа}$, $t=60 \text{ нм}$ и $k=10 \text{ нм}$.

2.4 Наноиндентирование гибридных структур SiC на Si с ориентацией (011)

Поскольку в основном методом согласованного замещения атомов синтезировались наномасштабные пленки SiC на подложках Si с ориентацией (001) и (111), то гибридные структуры нано-SiC/Si(011) исследовались методом НИ достаточно редко. В основном синтез гибридных подложек SiC/Si(011) осуществлялся с целью дальнейшего дорастивания на их поверхности пленок широкозонных полупроводников соединений A^3B^5 . Данные НИ гибридных подложек SiC/Si(011) представлены в этом параграфе. Для исследования использовалась структура SiC/Si(011), синтезированная на подложке марки КДБ при температуре 1290°C с давлением газовой смеси CO и SiH₄ внутри реактора 0.6 торр в течении 10 минут. Анализ зависимостей мнимой и вещественной диэлектрической проницаемости от энергии фотонов падающего излучения для гибридной подложки SiC/Si(011) показывает, что общая толщина слоя SiC равна 65 нм. По данным, полученным с помощью АСМ (рисунок 2.7 (а)) шероховатость поверхности слоя SiC на Si(011) равна 17 нм

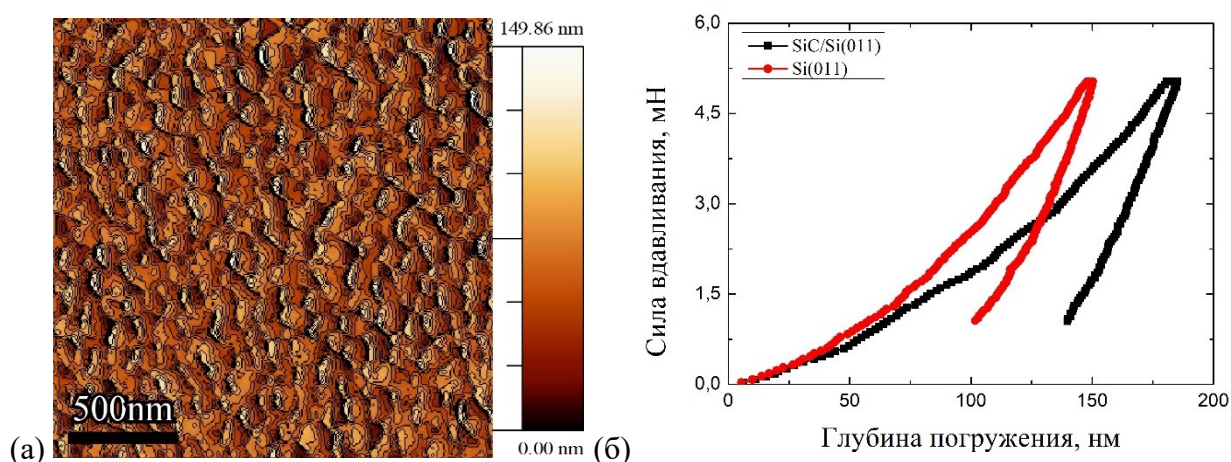


Рисунок 2.7 - (а) АСМ изображение поверхности пленки нано-SiC, синтезированной методом замещения атомов на Si(011), (б) зависимости силы вдавливания от глубины погружения для гибридной подложки SiC/Si(011) (черные точки) и исходной пластины Si(011) (красные точки)

Эксперимент по вдавливанию гибридной подложки SiC/Si(011) проводили с максимальной силой вдавливания 5 мН, при этом полученные данные сравнивали с соответствующими экспериментальными зависимостями исходной пластины Si(011) рисунок 2.7 (а). По анализу полученных зависимостей можно сделать вывод, что деформационные характеристики

гибридной подложки SiC/Si(011) на начальном этапе вдавливания практически совпадают с исходным кристаллом Si(011).

Сопоставление по методу наименьших квадратов начального сегмента НИ с соотношением Герца (1.7) показывает, что наилучшее совпадение экспериментальных данных с теоретической зависимостью в случае гибридной структуры нано-SiC/Si(011) происходит при модуле упругости равном 160 ± 10 ГПа. Это значение примерно на 15% меньше, чем у исходной подложки Si(011). Среднее контактное давление у гибридной структуры SiC/Si(011) также меньше, чем у исходной подложки Si с ориентацией (011) на 15%. Сопоставление зависимости $p_m(h_c)$ моделью (1.23) в случае НИ гибридной структуры SiC/Si(011) происходит при модуле упругости равном 160 ± 10 ГПа. По данным анализа начального сегмента НИ можно сделать вывод, что в результате синтеза по методу согласованного замещения атомов на поверхности подложки Si(011) формируется слой более упругий и менее твердый, чем приповерхностная область монокристаллической пластины кристалла Si с ориентацией (011). Следует отметить, что на начальном этапе нагружения визуально практически не заметна разница между наклонами кривых НИ гибридной подложки SiC/Si(011) и монокристаллической пластины Si с ориентацией (011). Небольшое смещение в сторону увеличения глубины проникновения происходит при нагрузке в 0.4 мН, при этом наклон кривых нагружения приблизительно равный. Существенное расхождение между экспериментальными зависимостями НИ образцов SiC/Si(011) и Si(011) регистрируется при смещении индентора относительно исходной поверхности примерно на 70 нм, что практически соответствует толщине слоя SiC, определенного с помощью спектральной эллипсометрии. Для эффективного сравнения деформационных характеристик исходной пластины Si(011) и гибридной подложки SiC/Si(011) следует представить соответствующие кривые нагрузки, как зависимости микротвердости от смещения индентора относительно недеформированной поверхности. Полученные зависимости изображены на рисунке 2.8 (б), на котором отчетливо видно, что микротвердость гибридной структуры SiC/Si(011) меньше, чем у исходной пластины Si(011).

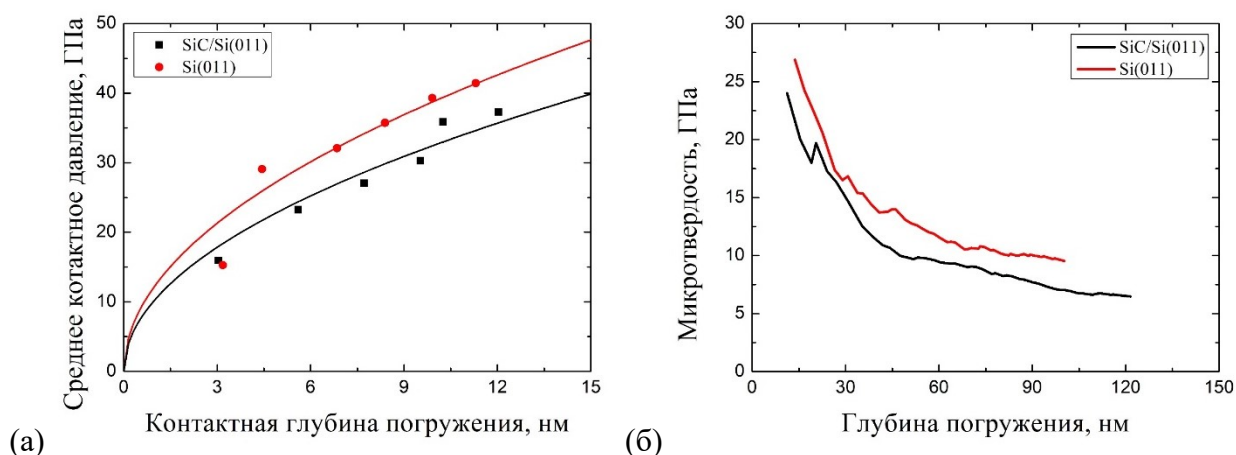


Рисунок 2.8 - (а) зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения для гибридной подложке SiC/Si(011) (черные точки) и исходной пластины Si(011) (красные точки), линиями изображены зависимости (1.23) с модулем упругости 160 ГПа (черная линия) и 180 ГПа (красная линия) (б) зависимости микротвердости от глубины погружения для гибридной подложке SiC/Si(011) (черная линия) и исходной пластины Si(011) (красная линия)

Анализ зависимостей микротвердости от глубины погружения для нано-SiC/Si(011) и исходного Si(011) показал, что на глубине погружения от 10 до 70 нм микротвердость нано-SiC/Si(011) на 20% меньше чем у исходной пластины Si(011). Таким образом, полученные данные НИ показывают, что механические и деформационные характеристики гибридной подложки SiC/Si(011) меньше, чем у исходной монокристаллической пластины Si с ориентацией (011).

2.5 Наноиндентирование гибридных структур SiC на Si с ориентацией (111)

Гибридные структуры SiC/Si(111), синтезированные методом согласованного замещения атомов, являются наиболее технологически изученными подложками. Кремний с ориентацией (111) в связи со своим кристаллографическим направлением наилучшим образом подходит для синтеза высококачественных слоев SiC. По этой причине исследования механических характеристик такого типа гибридных структур являются наиболее важными для развития метода согласованного замещения атомов. Гибридные подложки SiC на Si с кристаллографической ориентацией (111) являются наиболее сложными системами исследования для метода НИ, поскольку твердая и жесткая пленка находится на мягкой и эластичной подложке. Так как при наложении слоев складываются обратные значения модулей упругости, то извлечь информацию о деформационных характеристиках жесткой пленки на эластичной подложке максимально сложно. Малая толщина пленок лишь усугубляет ситуацию, поскольку для изучения деформационных свойств таких наносистем необходимо использовать нестандартные методы. Но основной сложностью является то, что при синтезе SiC по методу согласованного замещения атомов на подложках Si с кристаллографической ориентацией (111) под пленкой образуется сплошной слой пористого твердого раствора Si и SiC. Например, при росте пленки SiC на Si толщиной всего 100 нм методом замещения атомов модифицируется слой кремния толщиной ~ 2 мкм, эта модификация заключается в появлении пустот различной формы и размеров, покрытые слоем SiC. Эти полости образуются из-за того, что, во-первых, часть кремния улетает во время химической реакции монооксида углерода с кремнием, а, во-вторых, объем одной ячейки SiC (кубического политипа) в два раза меньше объема одной ячейки Si, т.е. атомы упаковываются в два раза плотнее. Как правило, при синтезе более 10 минут слой Si содержит развитую систему связанных между собой микромасштабных пор и пустот, поэтому его механические свойства должны существенно отличаться от свойств идеального кристалла Si. Толщина пленки, как правило, неизвестна. Поэтому перед методом наноиндентирования наномасштабных пленок SiC на Si(111) ставятся следующие задачи: во-первых, определить толщину пленки SiC и, во-вторых, измерить механические и деформационные характеристики пленки и подложки.

2.5.1 Структурные свойства исследуемых структур SiC/Si(111) и условия синтеза

Методом НИ были исследованы наномасштабные пленки SiC, синтезированные методом согласованного замещения атомов, на монокристаллических подложках Si марки КДБ-10 с

кристаллографическим направлением (111). Для исследований использовались две гибридные подложки SiC/Si(111) . Образец 1 был выращен при давлении CO в реакторе 2 торр и температуре синтеза 1270°C в течении 10 минут. Образец 2 синтезировали при давлении CO 0.6 торр и температуре 1250°C , время синтеза 20 минут.

Морфология поверхности пленок SiC была изучена с помощью метода АСМ. На рисунках 2.9 (а) и 2.9 (б) представлены АСМ-изображения поверхности пленок SiC исследуемых образцов. По данным АСМ морфология поверхности пленок SiC в обоих случаях имеет мозаичную структуру с ярко выраженными границами и общей шероховатостью поверхности 20 и 23 нм для образца 1 и 2 соответственно. Отметим, что в обоих случаях структура поверхности пленок SiC однородна по всей площади пластины. С помощью СЭМ была исследована внутренняя структура гибридных подложек SiC/Si(111) , приведенная на рисунках 2.9 (в) и 2.9 (г). Это позволило оценить толщину слоя SiC и визуализировать структуру модифицированного слоя Si , находящегося под пленкой. На рисунках 2.9 (в) и 2.9 (г) показаны торцевые изображения гибридных подложек SiC/Si(111) , 1 и 2 соответственно. По данным СЭМ толщина слоев SiC образцов 1 и 2 равна 120-140 и 180-200 нм соответственно. По СЭМ-изображениям (см. рис. 2.9 (в) и 2.9 (г)) отчетливо видно, что слой Si под пленкой SiC существенно насыщен порами.

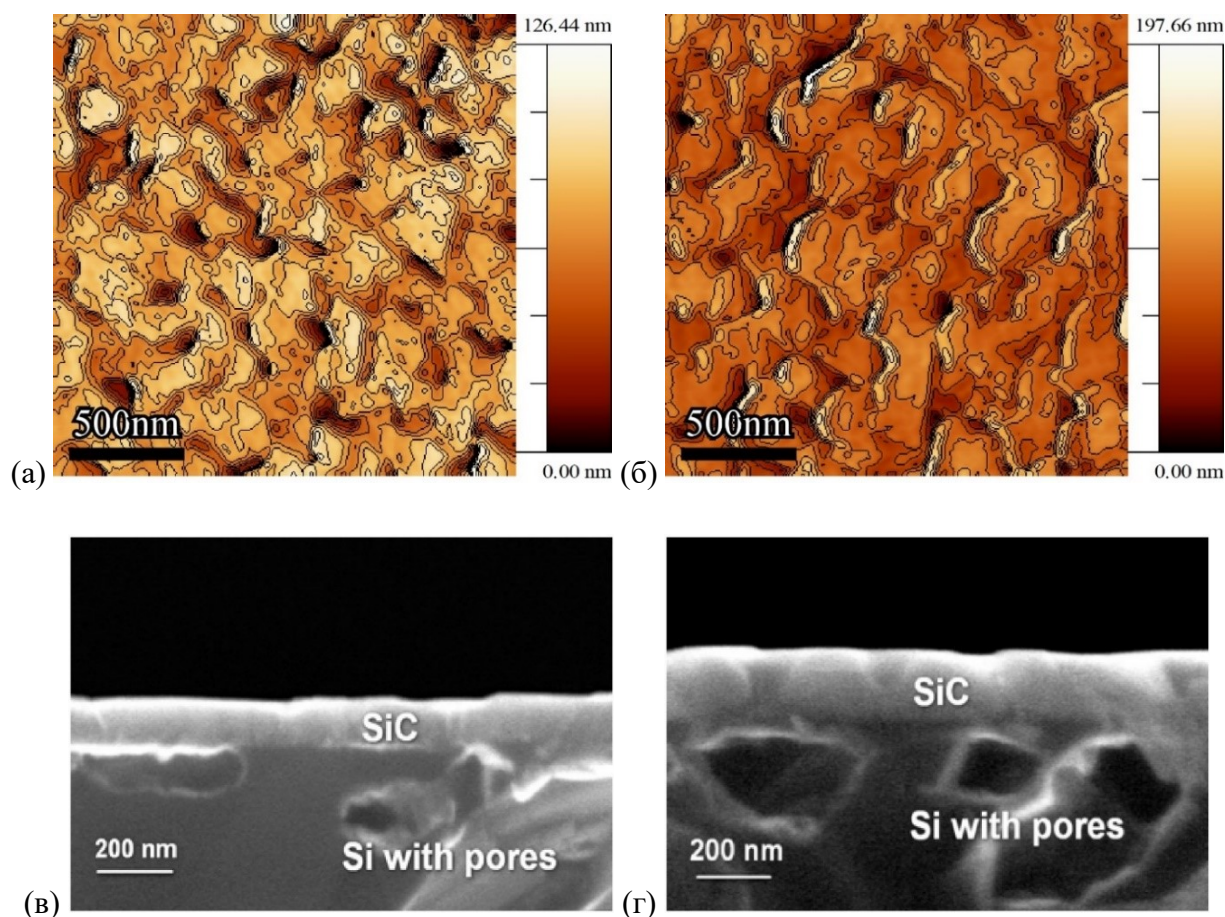


Рисунок 2.9 - АСМ изображения поверхности пленки нано-SiC на Si(111) (а) образец 1 и (б) образец 2; СЭМ изображения, сделанные с торца гибридных подложек SiC/Si(111) (в) образец 1 и (г) образец 2

Дополнительно анализ толщины и состава пленок SiC был выполнен с помощью спектральной эллипсометрии [61]. На рисунках 2.10 (а) и 2.10 (б) приведены зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии фотонов. Сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирная линия — теоретическая кривая, полученная в рамках двухслойной эллипсометрической модели. Отметим, что однослойная эллипсометрическая модель не позволяет добиться совпадения теоретической и экспериментальной кривой. Анализ эллипсометрических спектров гибридных подложек SiC/Si(111) показывает, что пленка SiC в обоих случаях состоит из двух слоев [54]. Верхний слой толщиной 80 и 135 нм для образцов 1 и 2 соответственно состоит из кубического политипа SiC, который дополнительно содержит менее 5% лишнего углерода в виде дилатационных диполей (система из двух центров дилатации атома углерода и кремниевой вакансии). Нижний слой представляет собой смесь 6H политипа SiC и Si,

который в первом случае равен 40 нм, а во втором 45 нм. Таким образом, по данным спектральной эллипсометрии общая толщина пленок равна 120 и 180 нм для образцов 1 и 2 соответственно.

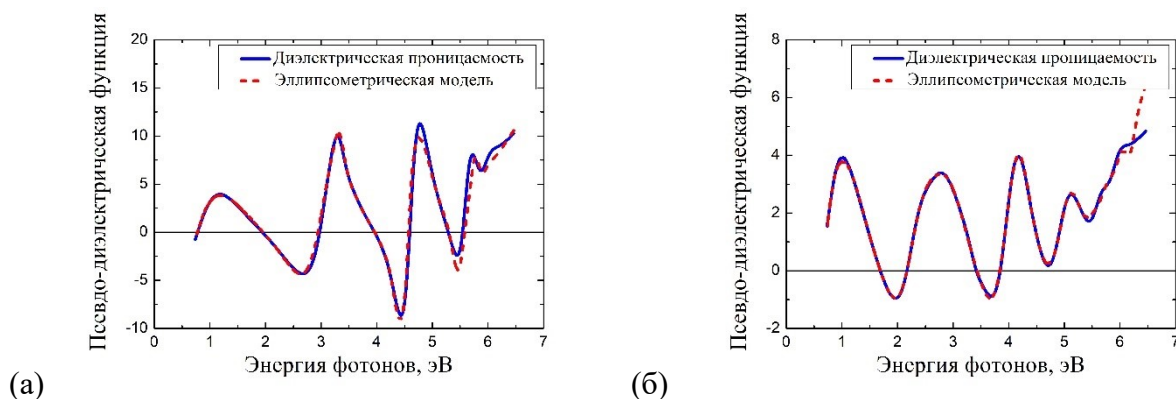


Рисунок 2.10 - Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии фотонов для гибридных подложек SiC/Si(111) (а) образец 1 и (б) образец 2. Сплошная линия — эксперимент, пунктирная — двухслойная эллипсометрическая модель

2.5.2 Исследование деформационных свойств гибридных подложек SiC/Si(111)

Деформационные свойства гибридных подложек SiC/Si целесообразнее всего исследовать с помощью анализа данных НИ, которые регистрируются в результате нагружения индентора. Нагрузочная часть является наиболее чувствительным элементом кривой НИ, поскольку именно в результате нагрузки происходит регистрация деформационных особенностей, таких как упругопластический переход, образование трещин, регистрация границы разделов и другие процессы, сопровождающиеся скачками деформации и изменениями наклона экспериментальной зависимости $F(h)$. Для анализа деформационных свойств гибридных подложек SiC/Si(111) использовались зависимости нагрузки от глубины погружения индентора, снятые в режиме нагрузка-разгрузка при постоянной скорости нагрузки и разгрузки, равной 0.5 мН/сек. Деформационные характеристики определяли с помощью анализа кривых нагрузки, полученных методом НИ на приборе NanoTest 600 фирмы Micromatics. Измерения проводились при использовании индентора Берковича с закруглением в вершине радиусом 100 нм. Максимальная глубина погружения выбиралась больше, чем общая толщина SiC, при этом избегалось попадания индентора в область пленки SiC, под которой находилась поря.

Для анализа деформационных характеристик наиболее целесообразно представить нагрузочную кривую $F(h)$ в виде зависимости эффективной микротвердости $H_{\text{м(эфф)}}$ от глубины

индентирования (см. рисунок 2.11). Для обоих образцов микротвердость ведет себя, по сути, одинаково, при глубине погружения менее 20 нм значение микротвердости практически постоянно. Это значение микротвердости больше, чем твердость объемного карбида кремния, которая, как известно [86], равна $H_{SiC} \approx 33$ ГПа. В тоже время, она меньше соответствующего значения микротвердости монокристаллической пластины 4H-SiC со стороны C-полярной грани. Затем, с ростом глубины погружения, твердость резко падает примерно до значения $H_{M(эфф)} \approx 10$ ГПа и, только затем, эффективная микротвердость плавно уменьшается до величины существенно меньшей, чем эффективная микротвердость чистого кремния $H_{Si} \approx 9$ ГПа [86]. Сравнивая измеренные зависимости $H_{M(эфф)}$ с предложенной аппроксимационной зависимостью (2.1), можно определить $H_{пл}$, $H_{подл}$ и t . Для этого вначале измерялось отношение модулей упругости пленки и подложки. Значения $E_{пл}$ и $E_{подл}$ определяли по данным НИ с максимальным смещением индентора относительно исходной поверхности образца 20 и 250 нм соответственно. Измерения для первого образца дают $\sqrt{E_{пл}/E_{подл}} \approx \sqrt{400 \text{ ГПа}/110 \text{ ГПа}} \approx 1.9$, а для второго образца $\sqrt{E_{пл}/E_{подл}} \approx 1.7$, что довольно близко к табличному значению $\sqrt{E_{пл}/E_{подл}} \approx 1.65$ [86]. Отношение $Y_{пл}/Y_{подл} \approx 2.5$ определялось из справочных данных [86], что дает $\alpha = 4.7-4.2$. Константы $H_{пл}$, $H_{подл}$, t и k , входящие в модель (2.1), определялись путем сопоставления модели (2.1) с экспериментальной зависимостью $H_{M(эфф)}(h)$, которые представлены на рисунке 2.11. Аппроксимация методом наименьших квадратов в случае образца 1 дает: $H_{пл} = 42 \pm 2$ ГПа, $H_{подл} = 3.0 \pm 0.3$ ГПа, $t = 100 \pm 20$ нм, $k = 2.1 \pm 0.1$, а в случае образца 2: $H_{пл} = 43 \pm 3$ ГПа, $H_{подл} = 4.7 \pm 0.3$ ГПа, $t = 145 \pm 25$ нм, $k = 1.7 \pm 0.1$. Теоретические кривые (2.1) при этих значениях констант приведены на рисунке 2.11 в виде пунктирной кривой. Следует подчеркнуть, что использование степени k , как параметра минимизации, привело к резкому уменьшению среднеквадратичное отклонение теоретической зависимости от экспериментальной. Этот результат однозначно свидетельствует о необходимости варьирования толщины переходного слоя между $H_{пл}$ и $H_{подл}$, поскольку заранее эта величина точно не известна. Кроме модели, описываемой формулой (2.1), для определения величин $H_{пл}$, $H_{подл}$ и t использовались и другие модели, предложенные в работах [45,87-89]. Однако, эти модели не подошли для описания эффективной микротвердости наномасштабных твердых и жестких пленок, поскольку определенное в рамках этих подходов среднеквадратичное отклонение было слишком большим. Толщину пленки, измеренную методом НИ, мы сравнивали с толщиной, измеренной при помощи метода эллипсометрии, наблюдается корреляция между результатами. Из рисунка 2.11 видно, что основное различие между теоретической функцией (2.1) и экспериментальными зависимостями состоит в том, что в области погружения индентора 50-80 нм экспериментальная зависимость более плавная. Именно

поэтому экспериментальные значения микротвердости имеют большую величину, чем, если бы они были вычислены по теоретической зависимости (2.1). Это различие может быть объяснено тем, что на самом деле пленки SiC двухслойные, а модель (2.1) описывает только однослойные пленки.

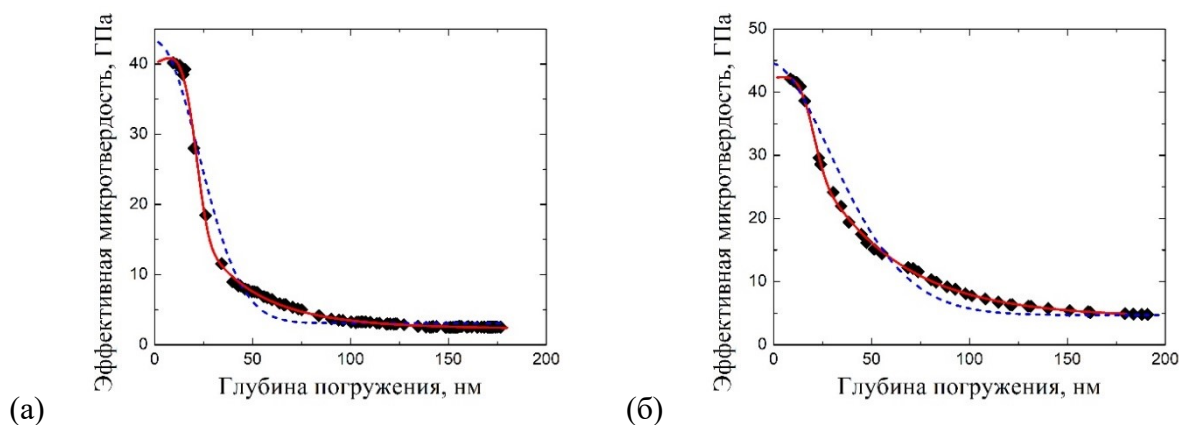


Рисунок 2.11 - Зависимость микротвердости по Виккерсу от глубины погружения индентора для гибридных подложек SiC/Si(111) (а) образец 1 и (б) образец 2. Сплошная кривая — двухслойная модель (2.6), пунктирная линия — однослойная модель (1), точки — экспериментальные данные

Выше было показано, что даже в случае однослойной однородной пленки толщиной порядка 100 нм возникают большие сложности в определении деформационных свойств материала пленки, вызванные именно наномасштабностью структуры. Однако, в реальной ситуации однородных пленок толщиной порядка 100 нм и менее практически не существует, так как на границе раздела пленка-подложка образуются различные буферные или переходные слои, толщина которых, как правило, составляет десятки нанометров [61]. Такие слои существенно понижают энергию границы раздела пленка-подложка, которая может иметь как химическую, так и механическую природу. Поскольку толщина переходных слоев становится сопоставимой с толщиной пленки, наномасштабные пленки уже нельзя считать однородными по толщине. В такой ситуации приходится считать пленку, состоящей из нескольких однородных слоев. Подобный подход используется, например, в оптических исследованиях [61], очень чувствительных к однородности слоев. Однако, при исследовании деформационных характеристик наноструктур многослойные подходы практически не применяются, что вызвано отсутствием эффективных моделей описания упругих свойств многослойных наноструктур.

Рассмотрим методику, позволяющую распространить модель описания микротвердости системы пленка-подложка для однослойного случая на многослойную систему, в частности на случай двухслойной наномасштабной пленки на подложке. Выше в случае однослойной пленки была использована модель эффективной микротвердости типа:

$$H_{\text{м(эфф)}}(h) = H_{\text{подл}} + (H_{\text{пл}} - H_{\text{подл}}) \exp \left[- \left(\frac{\mu h}{t} \right)^k \right], \quad (2.3)$$

где μ — геометрический фактор,

k — безразмерная константа.

Предлагается модифицировать модель (2.3) для случая многослойной структуры. В частности, для двухслойной структуры, лежащей на подложке, для этого предлагается рассматривать нижний слой вместе с подложкой, как подложку для верхнего слоя, т.е. промежуточную или буферную подложку. Иными словами, предполагается, что слои являются независимыми друг от друга и имеют различные параметры H , t , μ и k . В рамках этого допущения для двухслойной модели получим:

$$H_{\text{м(эфф)}}(h) = H_b + (H_1 - H_b) \exp \left[- \left(\frac{\mu_1 h}{t_1} \right)^{k_1} \right], \quad (2.4)$$

$$H_b = H_s + (H_2 - H_s) \exp \left[- \left(\frac{\mu_2 h}{t_2} \right)^{k_2} \right], \quad (2.5)$$

где H_b — микротвердость промежуточной буферной подложки,

H_1 — микротвердость верхнего слоя толщиной t_1 ,

H_2 — микротвердость нижнего слоя толщиной t_2 .

Подстановка (2.4) в (2.5) дает:

$$H_{\text{м(эфф)}}(h) = H_s + (H_1 - H_s) \exp \left[- \left(\frac{\mu_1 h}{t_1} \right)^{k_1} \right] + (H_2 - H_s) \exp \left[- \left(\frac{\mu_2 h}{t_2} \right)^{k_2} \right] \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_1 h}{t_1} \right)^{k_1} \right] \right) \quad (2.6)$$

Из выражения (2.6) следует, что вклады слоев в эффективную микротвердость суммируются подобно выражению (2.3), но с разными весовыми коэффициентами. Верхний слой суммируется с весом 1, так же, как и в (2.3), а нижний слой суммируется с весом $1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_1 h}{t_1} \right)^{k_1} \right]$, зависящим от толщины верхнего слоя t_1 . Как и следовало ожидать, при $t_1 \rightarrow \infty$ этот весовой множитель стремится к 0. Аналогично можно построить модель микротвердости и для n -слойной системы. Для этого, начиная с самого нижнего слоя, необходимо трактовать нижний слой с подложкой, как промежуточную подложку для следующего слоя.

Зависимость микротвердости от глубины погружения индентора рассчитывалась, как и в случае однослойной модели из данных кривой нагрузки по формуле для микротвердости. Результаты измерений для обоих гибридных подложек SiC/Si(111), приведены на рисунке 2.11.

В рамках двухслойной модели (2.6) (сплошная линия) среднее квадратичное отклонение эксперимента от теории уменьшается в несколько раз, и в этом случае характерный перегиб экспериментальной зависимости идеально описывается. Сопоставление кривой (2.6) с экспериментальной зависимостью при геометрическом факторе $\mu = 3$ дает для образца 1: $H_1 = 40$ ГПа, $H_2 = 44$ ГПа, $H_{\text{подл}} = 2.5$ ГПа, $t_1 = 78$ нм, $k_1 = 1.0$, $t_2 = 57$ нм, $k_2 = 4.6$, для образца 2: $H_1 = 42$ ГПа, $H_2 = 48$ ГПа, $H_{\text{подл}} = 4.4$ ГПа, $t_1 = 138$ нм, $k_1 = 1.0$, $t_2 = 57$ нм, $k_2 = 3.4$.

Сравнивая полученные результаты с эллипсометрическими данными, можно сделать следующие выводы. Двухслойная модель (2.6) очень хорошо описывает поведение микротвердости многослойных наноструктур и даже позволяет приблизительно определить толщины слоев. Разумеется, было бы лучше использовать разные геометрические факторы для каждого слоя, так как их упругие характеристики различны. В частности, фактор $\mu = 3$ очень точно определяет толщину первого слоя, но для второго слоя фактор $\mu = 2$ был бы заметно точнее. Однако, определение фактора μ отдельно для каждого слоя выходит за рамки предлагаемой модели и может быть осуществлено, например, численным моделированием или сопоставлением с эллипсометрическими данными. В любом случае, для данной системы погрешность в определении суммарной толщины была меньше 10%. Микротвердость второго слоя в образцах SiC/Si, т.е. твердого раствора SiC и Si оказалась несколько выше микротвердости первого слоя, т.е. SiC с дилатационными диполями, и объемного SiC (~46 ГПа, ~41 ГПа, ~33 ГПа соответственно). Микротвердость кремния, который приобрел поры и пустоты в результате химической реакции газа CO с кристаллом Si, стала существенно меньше микротвердости объемного Si (~3.5 ГПа и ~9 ГПа соответственно). Первый и второй слой в обоих образцах SiC/Si являются когерентно сопряженными, на границе между ними нет дефектов, в результате константа k_1 равна 1.0-1.5 для обоих образцов. Между вторым слоем и подложкой имеется очень большое количество дефектов, как следствие, величина k_2 возрастает до значений порядка 3.5-4.

Таким образом, предложенная модель для описания деформационных свойств твердой двухслойной наномасштабной пленки на мягкой подложке (2.6), которая позволяет адекватно интерпретировать экспериментальные результаты по микротвердости двухслойных наноструктур и может быть распространена на случай многослойных наноструктур.

2.5.3 *Исследование механических характеристик гибридных подложек SiC/Si(111)*

Исследования механических характеристик гибридных подложек SiC/Si(111) будем осуществлять по экспериментальной методике описанной выше в части, посвященной НИ гибридной структуры SiC/Si(001). Для этого по данным НИ строятся зависимости средних

значений $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ от контактной глубины погружения и сопоставляются с помощью метода наименьших квадратов с аппроксимационными моделями (1.23), (1.26), (2.1) и (2.2).

Средние значения $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ рассчитываются по методике Оливера и Фарра из данным НИ, в которых есть пластическая составляющая, то есть наклоны кривой нагрузки и разгрузки отличаются. Отметим, что для анализа использовались данные НИ, в которых не было зарегистрировано крупных скачков деформации.

В настоящей части описан анализ экспериментальных данных НИ, полученных при деформации гибридной подложки SiC/Si(111), ранее именуемой, как образец 1. Этот образец является наиболее сложной структурой SiC/Si(111) для метода НИ, поскольку слой SiC имеет минимальную толщину около 100 нм, а под пленкой хаотично по всей площади интерфейса на глубину порядка микрометра распределены микромасштабные и наномасштабные поры, покрытые нанометровым слоем SiC. На рисунках 2.12 (а) и 2.12 (б) соответственно изображены зависимости усредненных значений $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ от контактной глубины погружения, полученные в результате НИ образца 1 и теоретические функции, параметры которых представлены в таблице (2.6). По представленным в таблице (2.6) данным параметры пленки SiC на 5-10% меньше, чем у слоя SiC, синтезированного на подложке Si с кристаллографическим направлением (001), измерения которого представлены в параграфе (2.3.2), что по концепции НИ является несущественным различием. Механические характеристики модифицированного слоя Si в случае гибридной подложки SiC/Si(111) на 25-50% меньше, чем у структуры SiC/Si(001), хотя отличия H и E исходных кристаллов Si отличаются менее чем на 10%. Это однозначно свидетельствует о том, что в гибридной подложке SiC/SiC(111), существенно более развита пористая структура в слое Si под слоем пленки SiC.

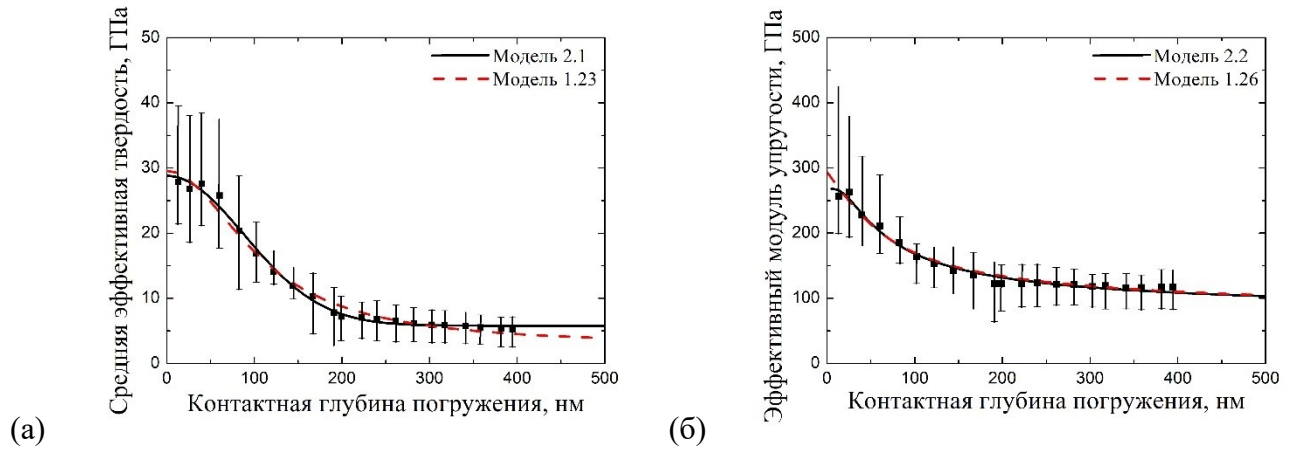


Рисунок 2.12 - Зависимости средних значений (а) эффективной твердости и эффективного приведенного модуля упругости от глубины погружения с аппроксимационными моделями для гибридной подложки SiC/Si(111)

Таблица 2.6 - Результат аппроксимации данными НИ гибридной подложки SiC/Si(111)

Модель	$H_{пл}$ или $E_{пл}$, ГПа	$H_{подл}$ или $E_{подл}$, ГПа	Дополнительный параметр
2.1 ($n=1.5$)	30	5	$\alpha_{1.5}=5.6$
2.1 ($n=2$)	29	6	$\alpha_2=4.8$
1.23	30	3	$k=100$ нм
1.25	330	96	$\gamma=1.0$
2.2	340	73	$\gamma_m=1.3$
1.26	295	72	$\varepsilon=1.4$

2.6 Исследования упругих свойств гибридных структур SiC/Si(001) и SiC/Si(111)

В результате анализа данных НИ гибридных подложек нано-SiC на Si с ориентацией (001) и (111) были обнаружены экспериментальные зависимости $F(h)$, у которых кривые нагрузки и разгрузки совпадают. В литературе [5,6] такие данные называют упругим НИ, поскольку поверхность после вдавливания возвращается в исходное положение. Строго говоря для кристаллов, деформация, происходящая в результате такого эксперимента, не является упругой, так как во время вдавливания зарождаются дислокации. Дислокации двигаются и сливаются в трещины, которые деформируют структуру. Однако, наиболее целесообразно анализировать данные «упругого» НИ именно соотношениями для упругого контакта [33-35].

В случае гибридных подложек нано-SiC на Si с ориентацией (001) и (111) упругое вдавливание регистрировали при НИ со смещением индентора относительно исходной поверхности менее 15 нм, что соответствует контактной глубине погружения менее 7 нм. В этом случае контактная глубина погружения индентора в исследуемый материал настолько мала, что НИ осуществляется фактически сферической частью наконечника радиус, которой значительно больше радиуса контактной области. Поэтому для анализа данных НИ такого рода можно воспользоваться соотношением Герца для взаимодействия жесткой сферы с упругим полупространством (1.20). В случае НИ индентором Берковича предлагается модифицировать соотношение Герца следующим образом:

$$F = \frac{4}{3} \omega h^{3/2} \sqrt{R} \left[\frac{1-\nu_{\text{инд}}^2}{E_{\text{инд}}} + \frac{1-\nu_{\text{обп}}^2}{E_{\text{обп}}} \right]^{-1}. \quad (2.7)$$

Модификация заключается в добавлении безразмерного коэффициента ω , который предназначен для компенсации геометрических искажений формы индентора от идеальной сферы. Из анализа экспериментальных данных упругого НИ калибровочного образца из плавленого кварца было определено, что для используемого в данных измерениях индентора Берковича $\omega = 1.09$. Типичные кривые упругого НИ для гибридных подложек SiC/Si(001) и SiC/Si(111) представлены на рисунках 2.13 (а) и 2.13 (б) соответственно. Сплошными линиями на этих рисунках изображены функции (2.7), полученные аппроксимацией по методу наименьших квадратов. Сопоставление экспериментальных данных с функцией (2.7) в случае представленных на рисунках 2.13 (а) и 2.13 (б) данных НИ гибридных подложек SiC/Si(001) и SiC/Si(111) проводилось при значениях E равных 402 и 356 ГПа. Среднее значение E , рассчитанное по всем точкам, в которых НИ имело чисто упругий характер было равно 400 ± 40 для гибридных подложек SiC/Si(001) и 350 ± 30 ГПа для гибридных подложек SiC/Si(111).

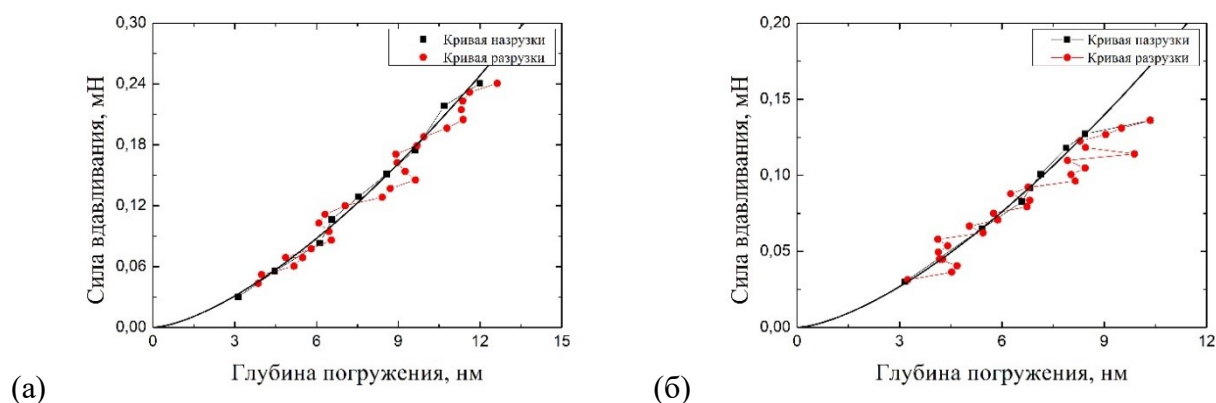


Рисунок 2.13 - Кривые НИ для образцов (а) SiC/Si(001) и (б) SiC/Si(111) соответственно

По данным упругого НИ можно рассчитать зависимость среднего контактного давления от контактной глубины погружения, что позволяет оценить модуль упругости пленки в близи поверхности. Значение p_m в случае сферического наконечника рассчитывается по формуле (1.10). Модуль упругости исследуемого материала определяется в результате аппроксимации зависимости $p_m(h_c)$ с помощью следующего соотношения:

$$p_m = \frac{4\sqrt{2h_c}}{3\pi\sqrt{R}} \xi \left[\frac{1-\nu_{\text{инд}}^2}{E_{\text{инд}}} + \frac{1-\nu_{\text{обп}}^2}{E_{\text{обп}}} \right]^{-1}, \quad (2.8)$$

где ξ – безразмерный подгоночный параметр, который определяется из анализа зависимости $p_m(h_c)$, полученной в результате преобразования экспериментальной зависимости $F(h)$ калибровочного образца из плавленого кварца.

Для используемого в данных измерениях индентора Берковича $\xi = 1.14$.

На рисунках 2.14 (а) и 2.14 (б) изображены зависимости $p_m(h_c)$ для образцов SiC/Si(001) и SiC/Si(111) соответственно. Эти зависимости были получены путем преобразования экспериментальных данных нагрузочной ветки НИ с помощью формулы (1.22) в зависимость $p_m(h_c)$. Сплошными линиями на рисунках 2.14 (а) и 2.14 (б) обозначены функции (2.8), которые были сопоставлены с точками, рассчитанными по методу наименьших квадратов. Сопоставление экспериментальных данных с функцией (2.8) в случае представленных на рисунках 2.14 (а) и 2.14 (б) зависимостей $p_m(h_c)$ для гибридных подложек SiC/Si(001) и SiC/Si(111) происходит при E равном 402 и 348 ГПа соответственно. В результате анализа зависимостей $p_m(h_c)$ для всех данных упругого НИ оказалось, что модуль упругости наномасштабных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов на подложках Si принимает следующие значения: для плоскости (100) он равен 400 ± 30 , а для плоскости (111) модуль 350 ± 40 .

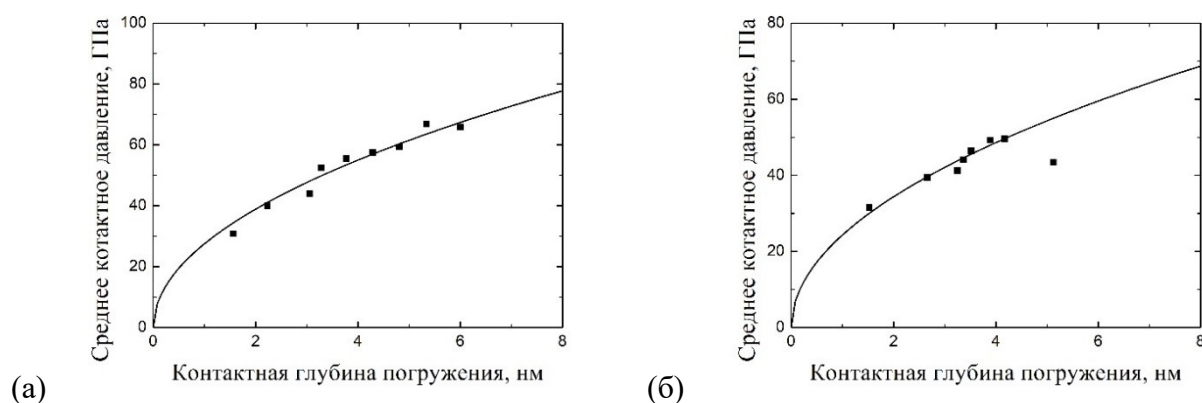


Рисунок 2.14 - Зависимости среднего контактного давления от контактной глубины для структур (а) SiC/Si(001) и (б) SiC/Si(111)

Выводы по главе 2

В главе были обобщены результаты экспериментальных исследований деформационных и механических характеристик кристаллов SiC, Si и кристаллических подложек нано-SiC/Si. Представлены исследования механических свойств монокристаллической подложки 4H-SiC в зависимости от полярности грани, в которую осуществляется НИ. Измерены значения твердости и приведенного модуля упругости пластин Si с ориентацией (001), (011) и (111). Представлены уникальные исследования гибридных подложек SiC/Si методом НИ. Измерены механические и деформационные характеристики гибридных подложек SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111), синтезированных методом замещения атомов. Апробировано несколько моделей описания экспериментальных зависимостей эффективной твердости и модуля упругости для случая наномасштабного слоя. С помощью этих моделей рассчитаны значения твердости и модуля упругости пленки нано-SiC и модифицированного слоя Si. Предложена аппроксимационная модель, с помощью которой можно описать экспериментальную зависимость эффективной микротвердости жесткой наномасштабной пленки на мягкой подложке в зависимости от глубины погружения индентора в исследуемый образец. Показано, что с помощью этой модели можно определить значения микротвердости материалов пленки и подложки, а также оценить толщину пленки. В главе представлена и новая модель, позволяющая описывать микротвердость двухслойной пленки. Показано хорошее совпадение, расчетов, выполненных на основании этой теоретической модели с экспериментальными данными. Рассмотрена и описана упругая деформация, протекающая в поверхностных слоях гибридных подложках SiC/Si(001) и SiC/Si(111) при НИ, и определен модуль упругости слоев нано-SiC вблизи поверхности.

3 Наноиндентирование пленок AlN и GaN, сформированных на гибридных подложках SiC/Si, синтезированных методом атомного замещения

Во введении мы отмечали, что в последнее время в сфере производства микро- и оптоэлектронных приборов произошла революция. Был открыт класс новых материалов, называемых широкозонными полупроводниками. Такими материалами, в частности, являются: карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), оксид галлия (Ga_2O_3) и сульфид цинка (ZnS). Электрическими свойствами этих материалов значительно превосходят свойства классического кремния. Большинство из этих материалов обладает прямой запрещенной зоной (кроме SiC). Это позволяет производить на их основе различные оптоэлектронные приборы и, в частности, производить синие светодиоды (в светодиодах белый свет излучается в результате облучения синим светом, исходной нитрид-галлиевой гетероструктуры люминофора, покрывающего колпак светодиода), голубых лазеров и т.п. приборов. Кремний не прямозонный полупроводник. На его основе практически невозможно сделать, даже красный светодиод (очень низкое значение КПД). Казалось бы, необходимо, просто, организовать производство этих полупроводников. Однако есть одно «но». Вырастить монокристаллы этих полупроводников – сложная проблема. Эти материалы тугоплавки, поэтому требуется большие затраты электроэнергии для их производства, а многие из этих полупроводников, например GaN, растут только при очень высоких давлениях в специальных автоклавах. Перечисленные выше широкозонные материалы проще вырастить в виде тонких пленок на различных подложках, например с использованием специальных химических реакций. В этом случае не требуется использования очень высоких температур и давлений. Однако и в этом случае, возникает проблема. Для роста широкозонных полупроводников высокого кристаллического совершенства, а только такие пленки и нужны промышленности, необходимо иметь подложки, на поверхности которых бы, эти материалы можно было бы вырастить. Именно такой подложкой и является гибридная подложка SiC на Si, выращенная методом согласованного атомного замещения. Преимущества таких подложек заключается в том, что, во-первых, обработка кремния хорошо изучена, а слой нано-SiC методом согласованного замещения атомов можно нанести на кремниевую заготовку любого размера и формы, во-вторых, материал SiC близок по структурным и термическим свойствам к основным полупроводниковым материалам, таким как AlN, GaN и другим. Таким образом, гибридные подложки SiC/Si хорошо подходят для выращивания на их основе эпитаксиальных слоев AlN, GaN и других широкозонных полупроводников.

Исследование кристаллической структуры на наличие дефектов является важной задачей для производителей полупроводниковых устройств. Толщина отдельных слоев в современных приборах может составлять десятки и сотни нанометров, поэтому для их диагностики применяют различные высокоточные техники. Механические характеристики тонкопленочных кристаллических структур можно исследовать с помощью метода НИ. Однако, исследование образцов со слоем тонкой пленки, а иногда и несколькими слоями тонких пленок методом наноиндентирования представляет является нетривиальной задачей. Сложность данной задачи связана с тем, что ввиду малой толщины исследуемых пленок из общей реакции структуры на вдавливание трудно выделить полезный сигнал непосредственно от пленки, поскольку существенный вклад в сигнал дает подложка. В последние года были развиты новые теоретические и экспериментальные подходы и методы, позволяющие обойти эту проблему и вычислять модуль упругости, твердость и другие параметры пленки из экспериментальных данных НИ. В настоящей главе приводятся исследования механических характеристик полупроводниковых гетероструктур AlN/SiC/Si, GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si методом НИ.

3.1 *НИ пленки AlN, выращенной методом ХГЭ на гибридных подложках SiC/Si*

Измерения механических характеристик эпитаксиальной пленки AlN проводили методом НИ на слое AlN, который был сформирован на гибридной подложке SiC/Si. Слой AlN формировался на гибридной подложке SiC/Si методом ХГЭ с помощью технологии, описанной в работах [90,91]. В качестве подложки для роста пленки AlN использовалась пластина SiC/Si, синтезированная методом согласованного замещения атомов на монокристаллической подложке Si марки КДБ-10 с кристаллографическим направлением (111). Синтез слоя SiC проводился при температуре 1250°C с давлением внутри ростовой камеры равной 2.5 торра в течении 20 минут. Морфология поверхности гибридной подложки SiC/Si и пленки AlN была измерена методом АСМ, толщина и качество слоев SiC и AlN были исследованы с помощью спектральной эллипсометрии. Для измерения механических свойств пленок AlN было проведено 3 экспериментальные серии по 6 локаций для вдавливания. Эксперимент по НИ осуществлялся в циклическом режиме с 4 циклами нагрузки-разгрузки с равномерным распределением максимальных сил вдавливания внутри трех интервалов: 5 – 20, 25 – 100 и 5 – 200 мН. При этом минимальное расстояние между ближайшими экспериментальными локациями в рамках каждой экспериментальной серии было одинаковым и составляло 15, 30 и 50 мкм соответственно. Зависимость силы вдавливания от времени при нагрузке и разгрузки индентора была линейной и соответствовала 1 мН/сек. Анализ данных НИ проводили по методу Оливера и Фарра [10], полученные зависимости $H_{эфф}(h_c)$ и $E_{эфф}(h_c)$ описывали с помощью аппроксимационных моделей (2.1), (1.23) и (2.2), (1.26) соответственно.

3.1.1 *Исследование структурных свойств пленки AlN и гибридной подложке SiC/Si*

Исследование морфологии поверхности гибридной подложки SiC/Si, на которой методом ХГЭ наносился слой AlN, показало, что слой SiC однородный и имеет мозаичную структуру с общей шероховатостью поверхности 7 нм. Изображение морфологии поверхности пленки SiC, полученное с помощью методом АСМ, приведено на рисунке 3.1 (а). Анализ вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости гибридной подложки SiC/Si, зарегистрированной с помощью оптической эллипсометрии, показал, что пленка SiC имеет в своем составе избыточную концентрацию углеродно-вакансионных структур равную 8%, пористость Si под пленкой 40% и общую толщину слоя SiC 140 нм. Данные сканирования поверхности слоя AlN с помощью метода АСМ свидетельствуют о том, что поверхность пленки AlN и имеет мозаичную структуру, состоящую из кристаллических кластеров в форме шестиугольников произвольных

размеров. Анализ данных АСМ (см. рисунок 3.1 (б)) показывает, что шероховатость поверхности кластеров не превышает 4 нм, а общая шероховатость пленки на площади 40 мкм² равна 11 нм. По данным спектральной эллипсометрии в слое AlN избыточная концентрация атомов Al равна 1.1%, ее структура не имеет пор и пустот, а средняя толщина пленки AlN равна 1000 нм.

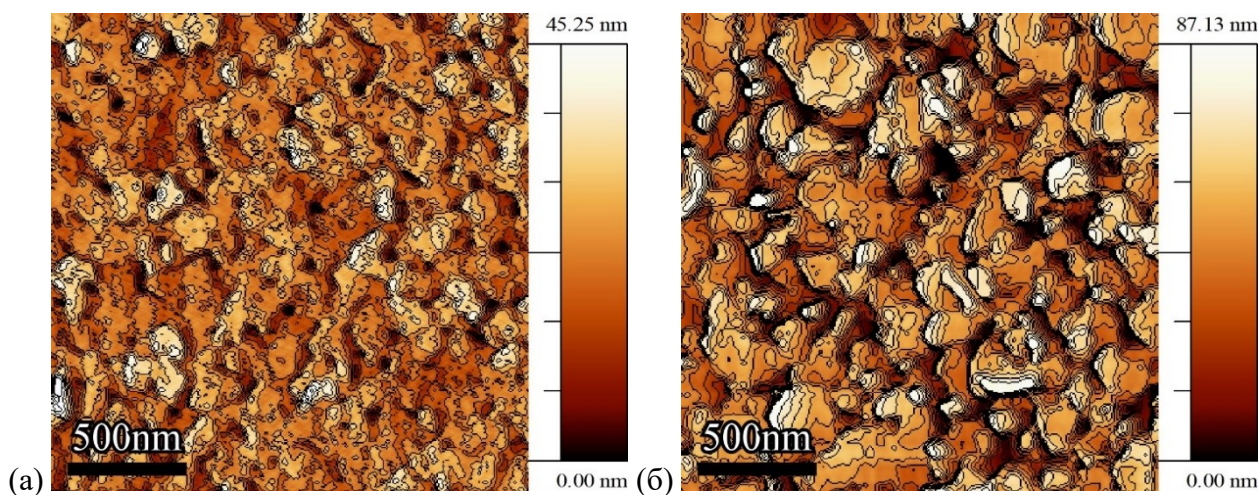


Рисунок 3.1 - АСМ-изображение поверхности (а) гибридной подложки SiC/Si и (б) пленки AlN

3.1.2 Анализ данных НИ гетероструктуры AlN/SiC/Si

Анализ данных НИ показал, что механические свойства пленки AlN, сформированной методом ХГЭ на гибридной подложке SiC/Si, однородные, поскольку нагрузочные зависимости $F(h)$ ложатся друг на друга практически идеально. Погрешность расчетов $H_{эфф}$ и $E_{эфф}$ не превышает 20%, что с учетом неидеальной поверхности однозначно свидетельствует о высоком качестве материала. Усредненные значения $H_{эфф}$ и $E_{эфф}$, рассчитанные по методу Оливера и Фарра, для всех экспериментальных точек и циклов нагрузки-разгрузки представлены на рисунке 3.2. По представленным на рисунке 3.2 данным хорошо видно, что точки ложатся в типичную для тонких пленок зависимость, которая при $h_c=0$ показывает характеристики материала пленки, а при $h_c=\infty$ соответствует свойствам материала подложки. Отметим, что данные НИ гетероструктуры AlN/SiC/Si с наименьшим значением максимальной силы вдавливания в 5 мН соответствуют контактной глубине погружения 100 нм или 10% от толщины пленки, и, следовательно, может быть рассмотрена в качестве вдавливания, в котором вклад подложки не существен. Анализ данных НИ с $F_{max}=5$ мН по методу Оливера и Фарра показывает, что твердость пленки AlN равна 20 ± 3 ГПа, а ее модуль упругости при использовании коэффициента Пуассона 0.22 равен 335 ± 30 ГПа соответственно.

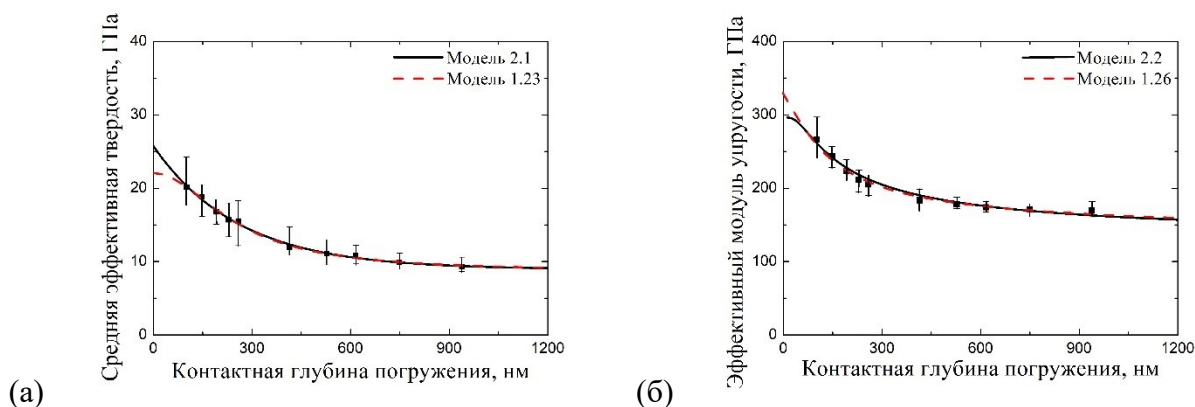


Рисунок 3.2 - Зависимости усредненных значений (а) эффективной твердости и (б) эффективного приведенного модуля упругости от контактной глубины погружения

Зависимость $H_{эфф}(h_c)$ аппроксимировали моделями (2.1) и (1.23) с использованием метода наименьших квадратов. В случае модели (2.1) использовали степенной параметр $n=1$, $n=1.5$ и $n=2$. При $n=1$ метод наименьших квадратов дает следующий результат: $H_{пл}=26$ ГПа, $H_{подл}=9$ ГПа, $t=1000$ нм и $\alpha=0.74$. В случае $n=1.5$ сопоставление происходит при $H_{пл}=22$ ГПа, $H_{подл}=10$ ГПа, $t=1000$ нм и $\alpha=0.68$. При использовании степенного параметра $n=2$ функция (2.1) максимально совмещается с экспериментальными точками при следующих параметрах: $H_{пл}=21$ ГПа, $H_{подл}=10$ ГПа, $t=1000$ нм и $\alpha=0.63$. Наименьшее рассогласование модели и экспериментальных данных наблюдается при $n=1$, и именно эта функция изображена на рисунке 3.2 (а) черной сплошной кривой. Следует отметить, что параметр α равный $(Y_{пл}/Y_{подл})\sqrt{E_{пл}/E_{подл}}$ значительно меньше, чем следовало ожидать, применяя в качестве параметров подложки характеристики Si , а с другой стороны, совершенно очевидно, что слой SiC толщиной 140 нм существенно упрочняет механические свойства подложки особенно область интерфейса с пленкой AlN . Таким образом, вероятно, что в ситуации НИ твердой пленки, которая нанесена на мягкую подложку с более жестким буферным слоем, для расчета параметра α в качестве параметров подложки нужно использовать характеристики буферного слоя или что-то среднее. В случае сопоставления экспериментальной зависимости $H_{эфф}(h_c)$ моделью (1.23) максимальное совмещение происходит при $H_{пл}=22$ ГПа, $H_{подл}=9$ ГПа, $t=1000$ нм и $k=63$ нм. Функция (1.23) с этими параметрами представлена на рисунке 3.2 (а) красной пунктирной кривой.

Экспериментальную зависимость $E_{эфф}(h_c)$ сопоставляли с аппроксимационными моделями (2.2) и (1.26). Эти модели представлены на рисунке 3.2 (б) черной сплошной и красной пунктирной кривой соответственно. При использовании модели (2.2) экспериментальная зависимость описывается при следующих параметрах модели: $E_{пл}=380$ ГПа, $E_{подл}=130$ ГПа,

$t=1000$ нм и $\gamma_m=0.5$. В случае модели (1.26) сопоставление происходит при $E_{пл}=330$ ГПа, $E_{подл}=130$ ГПа, $t=1000$ нм и $\varepsilon=5.5$. Отметим, что при сопоставлении теоретических моделей (2.2) и (1.26) с полной экспериментальной зависимостью $E_{эфф}(h_c)$ метод наименьших квадратов определяет параметр $E_{пл}$ не корректно. Для решения этой проблемы значение $E_{пл}$ находилось из сопоставления моделей (2.2) и (1.26) только с экспериментальными точками, полученными в рамках четырехкратного циклического НИ с максимальными нагрузками 5-20 мН, после чего найденное значение $E_{пл}$ использовалось, как постоянный параметр для описания всей зависимости $E_{эфф}(h_c)$.

Упругие характеристики пленки вблизи поверхности определяли с помощью анализа начального сегмента НИ и соотношения Герца (2.7) для взаимодействия жесткой сферы с упругим полупространством. Модуль упругости пленки AlN вблизи поверхности находили из соотношения для среднего контактного давления (2.8). Затем с его помощью аппроксимировали экспериментальную зависимость $p_m(h_c)$. На рисунке 3.3 (а) точками изображена типичная зависимость $F(h)$, регистрируемая на начальном этапе НИ пленки AlN, сформированной на гибридной подложке SiC/Si. Сплошная кривая – функция Герца, максимально приближенная к экспериментальным данным. Подобный анализ был выполнен для всех кривых НИ. При построении этих кривых коэффициент Пуассона принимался равным 0.22, а модуль упругости пленки AlN – 290 ± 20 ГПа. На рисунке 3.3 (б) представлена зависимость среднего контактного давления от контактной глубины погружения. Эта зависимость описывается выражением (2.8), которое дает наилучшее совпадение с экспериментальной зависимостью при приведенном модуле упругости равном 290 ± 20 ГПа.

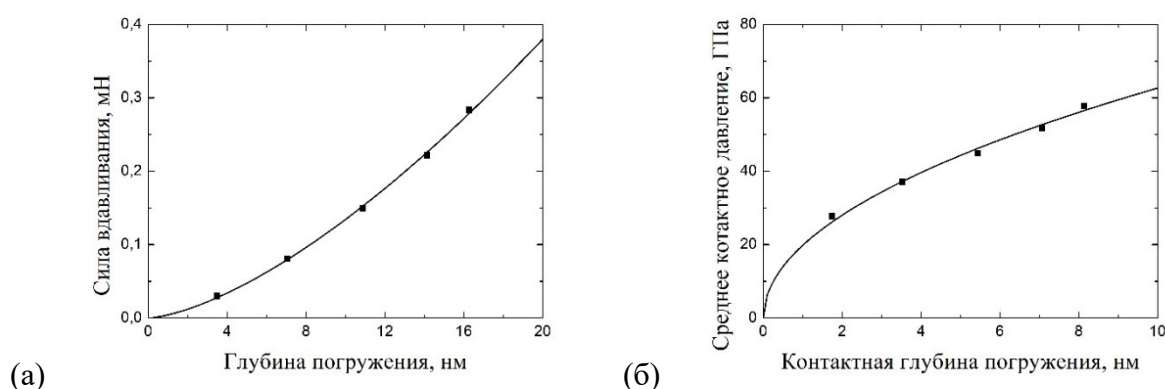


Рисунок 3.3 - (а) начальный сегмент кривой нагрузки, (б) зависимость среднего контактного давления от глубины контакта

Таким образом, в настоящем параграфе были впервые измерены механические характеристики пленки AlN, сформированной на кремниевой подложке с буферной структурой нано-SiC на пористом растворе Si и SiC, которую синтезировали методом согласованного замещения атомов. Измерения метолом НИ показали, что значения твердости и модуля упругости пленки AlN на SiC/Si лежат в диапазоне 18 – 26 и 290 – 380 ГПа соответственно. По твердости и величине модуля упругости пленка AlN, сформированная способом HVPE на гибридной подложке SiC/Si, соответствует объемному монокристаллу AlN [92,93], так же пленке AlN, выращенной методом MOCVD на подложке GaN, легированной Si [40]. Совпадают эти значения и со значениями этих модулей у пленок AlN, выращенных другими методами [94]. Это говорит о том, что пленки AlN, выращенные методом ХГЭ на гибридной подложке нано-SiC/Si, могут быть использованы в микроэлектронной промышленности.

3.2 *НИ пленки GaN, выращенной методом ХГЭ на гибридных подложках SiC/Si*

Эксперименты по НИ гетероструктуры GaN/SiC/Si проводили индентором Берковича в четырехкратном циклическом режиме. Для этого были сделаны 2 экспериментальные серии по 6 точек вдавливания, максимальная нагрузка равномерно увеличивалась в интервалах 5-20 мН и 25-100 мН. Экспериментальные зависимости $F(h)$ анализировались методом Оливера и Фарра [10], после чего рассчитанные значения $H_{\text{эфф}}$ и $E_{\text{эфф}}$ усреднялись и строились зависимости $H_{\text{эфф}}(h_c)$ и $E_{\text{эфф}}(h_c)$. Полученные усредненные зависимости $H_{\text{эфф}}(h_c)$ и $E_{\text{эфф}}(h_c)$ аппроксимировали теоретическими моделями (2.1), (1.23) и (2.2), (1.26). По параметрам моделей (2.1), (1.23) определяли значения твердости и модуля упругости пленки GaN. Начальный сегмент кривых НИ описывали соотношением Герца, по параметрам которого определяли модуль упругости пленки GaN вблизи поверхности. Зависимость $F(h)$ на начальном этапе НИ преобразовывали в зависимость среднего контактного давления от контактной глубины погружения, по которой рассчитывали модуль упругости пленки GaN вблизи поверхности. В расчетах модуля упругости коэффициент Пуассона GaN принимался равным 0.22.

3.2.1 *Структурные исследования пленки GaN на гибридной подложке SiC/Si*

Морфология поверхности гибридной подложки SiC/Si, на которой с помощью метода ХГЭ доращивали слой GaN, предварительно была исследована методом АСМ. Полученное АСМ-изображение поверхности нано-SiC представлено на рисунке 3.4 (а). Анализ данных АСМ показал, что морфология гибридной подложки SiC/Si однородна по всей площади пластины и имеет общую шероховатость поверхности 23 нм.

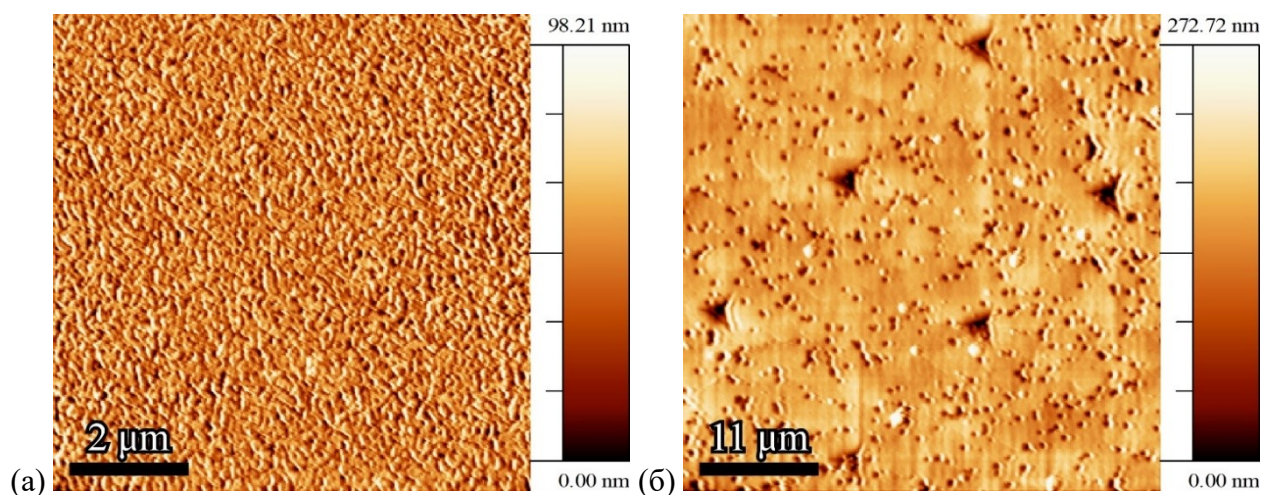


Рисунок 3.4 - (а) АСМ изображение поверхности гибридной подложки SiC/Si, на которой выращивался слой GaN, (б) АСМ изображение поверхности пленки GaN в месте, где осуществлялось НИ

Толщину и качество гибридной структуры SiC/Si определяли с помощью анализа данных спектральной эллипсометрии. По данным спектральной эллипсометрии на поверхности гибридной подложки SiC/Si, используемой для роста GaN, лежит наномасштабный слой SiC политипа 3С толщиной 90 нм, в составе которого излишняя концентрация углеродно-вакансионных структур равная 0.5%. Под слоем SiC находится слой модифицированного Si с концентрацией пор равной 30%.

Исследование поверхности пленки GaN однозначно показывает, что слой GaN по всей поверхности покрыт ростовыми ямками. Это, так называемые, “питы (pit)” – ростовые дефекты, образования которых связаны с особенностями роста пленок GaN на дефектных и не совершенных по кристаллическому качеству, местах подложек. Теория образования “питов” на поверхности слоев GaN, выращенных на гибридных подложках SiC/Si методом ХГЭ, подробно изложена в работе [58]. Питы имеют шестиугольную огранку, определяемую гексагональной симметрией GaN, а их глубина по данным АСМ не превышает 700 нм. Шероховатость поверхности GaN в областях, где нет питов равна 9 нм. Изображение поверхности пленки GaN, выращенной методом ХГЭ на кремниевой подложке с буферной структурой нано-SiC на пористом растворе Si и SiC, представлено на рисунке 3.4 (б). Анализ эллипсометрического спектра гетероструктуры GaN/SiC/Si показал, что пленка GaN однослойная, ее толщина равна 2100 нм. По данным спектральной эллипсометрии пленка GaN имеет 5% пустот в виде “питов”, но при этом концентрация избыточного Ga равна нулю.

3.2.2 Анализ данных НИ пленки GaN, выращенной на гибридной подложке SiC/Si

Для измерения механических и деформационных характеристик гетероструктуры GaN/SiC/Si использовали три способа. При измерении первым способом строили усредненные зависимости $H_{эфф}(h_c)$ и $E_{эфф}(h_c)$ и обрабатывали их аппроксимационными моделями. Усредненная зависимость $H_{эфф}(h_c)$, полученная в результате анализа данных НИ гетероструктуры GaN/SiC/Si по методу Оливера и Фарра, представлена на рисунке 3.5 (а). Эту зависимость сопоставляли с моделями (2.1) и (1.23) с использованием метода наименьших квадратов. Результаты измерения показали, что наиболее лучшее совпадение между экспериментальными данными и моделью наблюдается при использовании модели (2.1) с параметрами: $H_{пл}=19$ ГПа, $H_{подл}=7$ ГПа, $t=2100$ нм, $\alpha=0.68$ и $n=1.7$. При $n=1.5$ метод наименьших квадратов дает следующий результат: $H_{пл}=20$ ГПа, $H_{подл}=5$ ГПа, $t=2100$ нм и $\alpha=1.1$. При сопоставлении зависимости $H_{эфф}(h_c)$ энергетической моделью (1.23) метод наименьших квадратов приводит к следующему результату: $H_{пл}=19$ ГПа, $H_{подл}=4$ ГПа, $t=2100$ нм и $k=123$ нм. Модели (2.1) и (1.23) с указанными параметрами изображены на рисунке 3.5 (а) черной сплошной и красной пунктирной кривой соответственно. Зависимость $E_{эфф}(h_c)$, изображенную на рисунке 3.5 (б), описывали методом наименьших квадратов с помощью аппроксимационных моделей (2.2) и (1.26). Совмещение модели (2.2) происходит при $E_{пл}=320$ ГПа, $E_{подл}=50$ ГПа, $t=2100$ нм и $\gamma_m=0.57$. А в случае модели (1.26) метод наименьших квадратов приводит к следующему результату: $E_{пл}=310$ ГПа, $E_{подл}=32$ ГПа, $t=2100$ нм и $\varepsilon=6.2$. Модели (2.2) и (1.26) с указанными параметрами изображены на рисунке 3.5 (б) черной сплошной и красной пунктирной кривой соответственно.

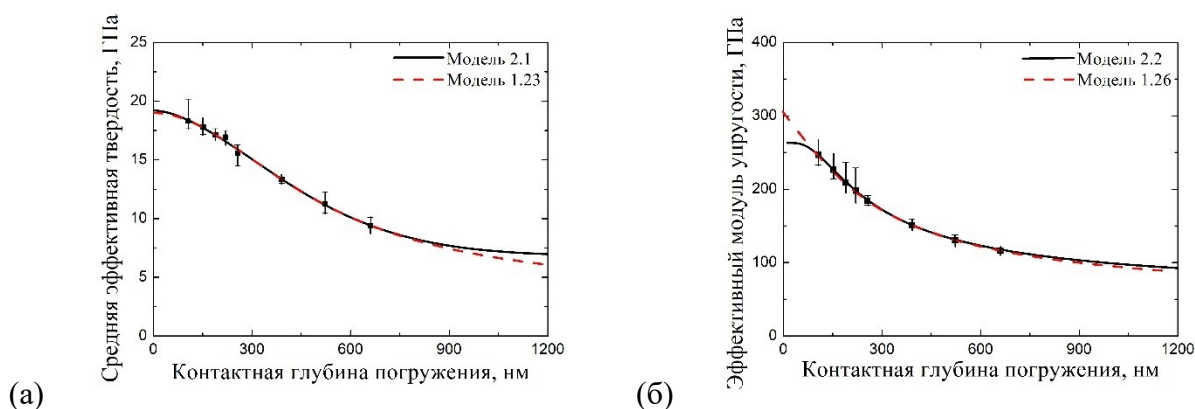


Рисунок 3.5 - (а) зависимость усредненных значений эффективной твердости от контактной глубины погружения, (б) зависимость усредненных значений эффективного модуля упругости от контактной глубины погружения

Второй способ расчета механических характеристик пленки GaN заключается в определении значений H и E по анализу кривых НИ при максимальной глубине погружения, составляющей менее 10% от толщины пленки. Значения H и E , при этом способе, рассчитываются из наклона начального сегмента кривой разгрузки по методу Оливера и Фарра. Поскольку толщина слоя GaN по данным спектральной эллипсометрии равна 2100 нм, то для расчетов будем использовать данные НИ, у которых максимальная контактная глубина меньше или равна 210 нм. В случае пленки GaN на SiC/Si НИ осуществлялось три раза. Индентор погружался на глубину, не превышающую 210 нм. Максимальные силы вдавливания составляли 5, 10 и 15 мН. Анализ данных НИ показал, что значения твердости и приведенного модуля упругости в этих точках находятся в диапазоне 16.7 – 20.1 ГПа и 196 – 268 ГПа. В результате пересчета по формуле (1.21) с учетом коэффициента Пуассона 0.22 модуль упругости пленки GaN оказался равным 227 - 334 ГПа.

Третий способ извлечения механических характеристик из данных НИ, заключался в анализе начального этапа нагрузочной зависимости $F(h)$ при помощи метода Герца. Анализ начального этапа нагрузки показывает, что наименьшее отклонение экспериментальных данных и теоретического соотношения Герца (2.7) при НИ гетероструктуры GaN/SiC/Si наблюдается при модуле упругости порядка 215 ± 30 ГПа. Отметим, что этот модуль измеряется вблизи поверхности. Типичные экспериментальные данные начального сегмента НИ гетероструктуры GaN/SiC/Si и модель Герца (сплошная кривая) при $E=215$ ГПа приведены на рисунке 3.6 (а). Экспериментальные данные начального этапа НИ можно представить в виде зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения, которая описывается соотношением (2.8). В случае НИ гетероструктуры GaN/SiC/Si зависимость $p_m(h_c)$ аппроксимируется выражением (2.8), в котором используется модуль упругости равный 215 ± 30 ГПа. Эти измерения также проводятся вблизи поверхности. На рисунке 3.6 (б) представлена зависимость среднего контактного давления от контактной глубины погружения для гетероструктуры GaN/SiC/Si и соотношение (2.8) при $E=215$ ГПа.

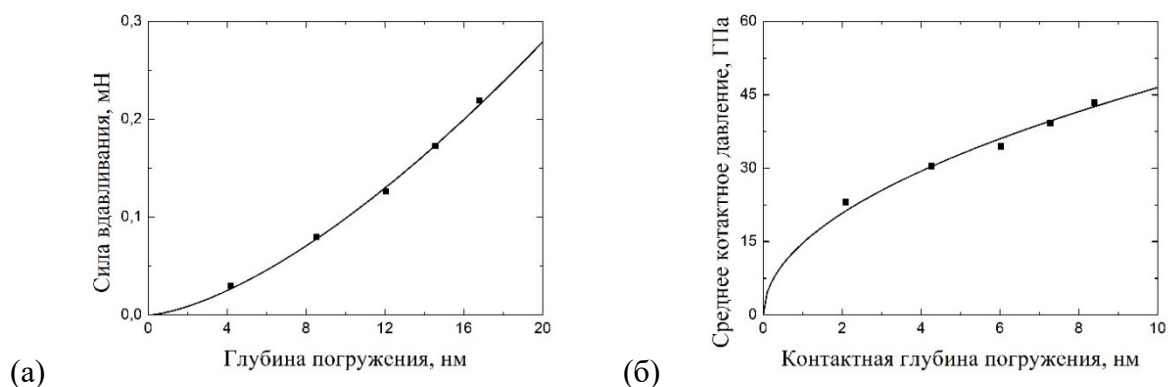


Рисунок 3.6 - (а) начальный сегмент кривой нагрузки, (б) зависимость среднего контактного давления от глубины контакта

Таким образом, в данном параграфе впервые проведено комплексное исследование прочностных свойств пленки GaN, выращенной методом ХГЭ на сформированной на кремниевой подложке с буферной структурой нано-SiC на пористом растворе Si и SiC, которую синтезировали методом согласованного замещения атомов. Было определено, что поверхность слоя GaN покрыта структурными дефектами в виде ростовых ям. Впервые методом НИ определены значения твердости 18 ± 2 ГПа и модуля упругости 230-320 ГПа пленки GaN, выращенной методом ХГЭ на гибридной подложке нано-SiC/Si. Из полученных данных НИ можно сделать вывод о том, что слой GaN, выращенный методом ХГЭ на гибридной подложке SiC, по своим механическим характеристикам соответствует высококачественным слоям GaN [95-98], выращенным другими методами и на других подложках.

3.3 *НИ гетероструктуры GaN/AlN, выращенной на гибридной подложке SiC/Si*

Из исследований поверхности пленки GaN, представленных в предыдущем параграфе, видно, что слой GaN, выращенный непосредственно на гибридной подложке SiC/Si имеет значительное количество структурных дефектов в виде ямок. Это связано с плохой смачиваемостью GaN на SiC. В работе [99] было показано, что для улучшения качества слоя нужно предварительно на поверхность SiC нанести тонкий слой AlN. В настоящем параграфе представлено комплексное исследование структурных и механических характеристик слоя GaN, выращенного методом ХГЭ на гибридной подложке SiC/Si с буферным слоем AlN. В качестве подложки для роста пленки GaN использовался кремний р-типа, на котором с помощью метода замещения атомов был выращен слой карбида кремния, общая толщина которого по данным спектральной эллипсометрии составляла 110 нм. Рост пленки GaN на структуру SiC/Si осуществлялся в два этапа. На первом этапе методом ХГЭ наносилась тонкая, порядка 10 нанометров, пленка AlN, после чего, не вынимая подложку из реактора, происходил основной рост слоев GaN [100,101]. Общая толщина выращенной пленки GaN по данным спектральной эллипсометрии равна 1000 нм. С помощью атомно-силового микроскопа была исследована структура поверхности полученной пленки GaN. Анализ АСМ-изображений поверхности выращенного слоя GaN показал, что поверхность пленки гладкая и не имеет существенных дефектов, а ее общая шероховатость равна 10.4 нм. Отметим, что результаты АСМ исследования и измерения методом спектральной эллипсометрии однозначно указывают на высокое качество пленки GaN.

Для определения деформационных и механических характеристик гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si была выполнена серия экспериментов по НИ данного образца на приборе NanoTest 600, который оснащен индентором Берковича. В экспериментах варьировалась максимальная сила вдавливания в пределах 50-500 мН и глубина проникновения индентора в образец. Во всех экспериментах по НИ гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si скорость нагрузки индентора составляла 1 мН/сек. Для реализации каждого нового эксперимента выбиралась новая точка на образце, отстоящая от предыдущего укола на 100 микрон. Детальное описание каждого процесса нагрузка-разгрузка представлены в таблице 3.1. В общем, для определения механических характеристик пленки GaN было сделано по 8 экспериментов НИ с максимальной глубиной проникновения индентора в образец на 100, 150 и 300 нм и по 4 с максимальными силами 50, 100, 150, 200, 300, 400 и 500 мН. Данные, полученные при НИ гетероструктуры

GaN/AlN/SiC/Si, обрабатывали с помощью метода Оливера и Фарра [10]. Отметим, что в расчетах модуля упругости коэффициент Пуассона GaN считаем равным 0.22.

Таблица 3.1 - Описание эксперимента по НИ структуры GaN/SiC/Si

№	Максимальная сила, мН	Максимальное смещение индентора, нм	Остаточная глубина следа по данным НИ, нм	Остаточная глубина следа по данным АСМ, нм
1	50	470	285	275
2	100	720	455	400
3	150	890	570	480
4	200	1050	670	610
5	300	1325	890	815
6	400	1560	1010	930
7	500	1760	1120	1080

3.3.1 Анализ данных НИ гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si

На рисунке 3.7 (а) представлены кривые разгрузки-нагрузки, соответствующие средним значениям по твердости и модулю упругости для НИ с максимальными нагрузками 50 – 500 мН. Видно, что пленка GaN однородна, и кривые, полученные различной максимальной силой, практически совпадают на общих участках. Начальный сегмент кривых нагрузки описывали с помощью соотношения Герца для взаимодействия жесткой сферы с упругим полупространством (2.7) и соотношения (2.8) для описания зависимости $p_m(h_c)$.

Для визуализации деформационных свойств гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si зависимость $F(h)$ преобразовывали в $H_{ист}(h)$ и $H_{ун}(h)$. Зависимости истинной и универсальной твердости гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si от смещения индентора после соприкосновения с поверхностью пленки GaN изображены на рисунке 3.7 (б). Видно, что зависимости $H_{ист}(h)$ и $H_{ун}(h)$ имеют типичный вид, а по своим значениям полученные зависимости соответствуют твердому материалу, прочностные характеристики которого незначительно уступают свойствам объемного кристалла SiC. При погружении индентора в образец на глубину 20 – 40 нм $H_{ун}$ равна 28 ± 2 ГПа, что сравнимо с объемным SiC, у которого $H_{ун}$ на этой глубине проникновения равен 34 ± 3 ГПа. Значение $H_{ист}$ гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si на глубине погружения 20 – 80 нм меньше, чем $H_{ист}$ объемного SiC на 20 – 40 %, отметим, что табличные значения твердости

объемных кристаллов GaN и SiC отличаются примерно на 35%. Как видно из рисунка 3.7 (б), зависимости $H_{\text{ист}}(h)$ и $H_{\text{ун}}(h)$ начинаются с глубины погружения 20 нм. Это связано с тем, что при смещении индентора меньше чем на 20 нм, деформация в этой области имеет преимущественно упругий характер. Поэтому ее целесообразнее описывать с помощью соотношения Герца. Исключительно упругий характер деформации подтверждается с помощью регистрации такого явления, как «зуб текучести», которое по сути является упругопластическим переходом.

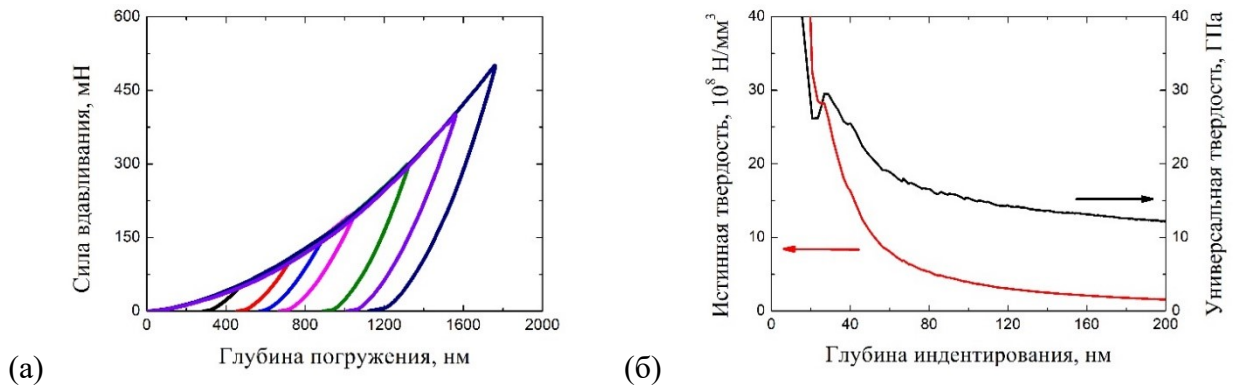


Рисунок 3.7 - (а) кривые разгрузки-нагрузки для экспериментов по индентированию GaN/SiC/Si, (б) зависимости истинной и универсальной твердости от смещения индентора

В случае НИ гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si начальный сегмент деформации сопоставляется с соотношением Герца при $E=200\pm 20$ ГПа. При этом зависимость $p_m(h_c)$ имеет наименьшее отклонение от соотношения если $E=200\pm 20$ ГПа. Соответствующие экспериментальные данные и аппроксимационные функции приведены на рисунке 3.8.

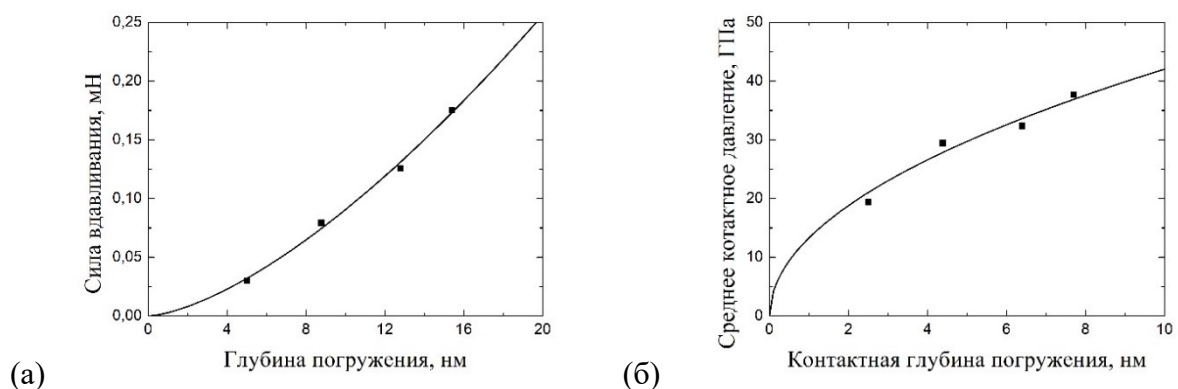


Рисунок 3.8 - (а) начальный сегмент кривой нагрузки гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si, (б) зависимость среднего контактного давления от глубины контакта в приповерхностном слое GaN

Измерение значений H и E исключительно методом Оливера и Фарра, то есть анализ данных НИ, максимальная глубина погружения которых не превышает 10% от толщины пленки, показало, что твердость и модуль упругости слоя GaN равен 19 ± 2 ГПа и 320 ± 20 ГПа соответственно. Сопоставление усредненной зависимости $H_{\text{эфф}}(h_c)$ с функцией (2.1) происходит с наименьшим отклонением при степени $n=1$ и следующими параметрами модели: $H_{\text{пл}}=21$ ГПа, $H_{\text{подл}}=9$ ГПа, $t=1000$ нм и $\alpha=1.3$. В случае аппроксимации зависимости $H_{\text{эфф}}(h_c)$ моделью (1.23) метод наименьших квадратов дает следующий результат: $H_{\text{пл}}=20$ ГПа, $H_{\text{подл}}=9$ ГПа, $t=1000$ нм и $k=190$ нм. Модели (2.1) и (1.23) с указанными параметрами изображены на рисунке 3.9 (а) черной сплошной и красной пунктирной кривой соответственно.

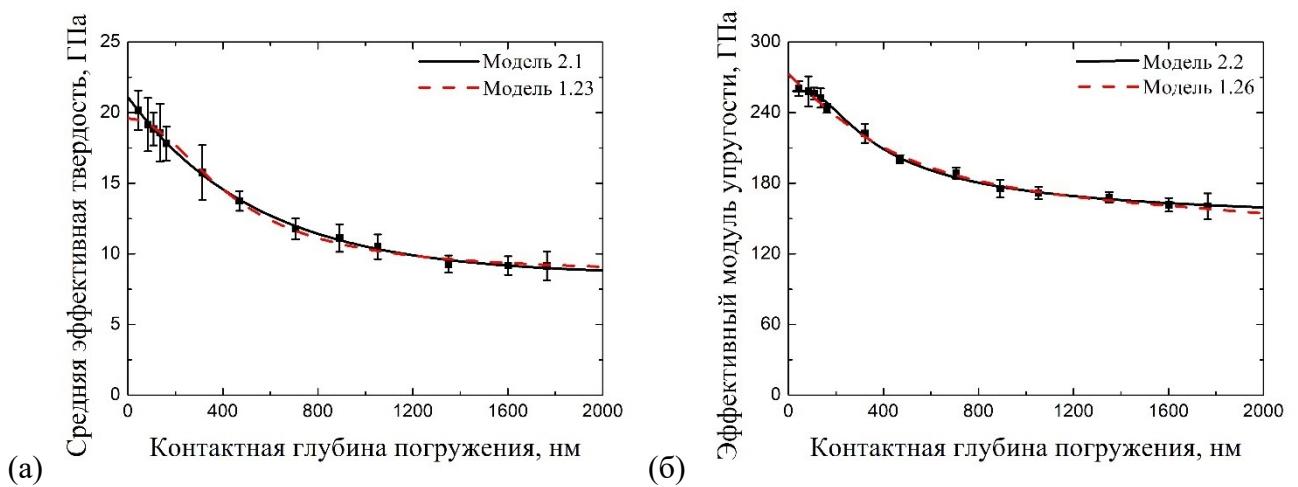


Рисунок 3.9 - Зависимости (а) эффективной твердости и (б) эффективного модуля упругости от контактной глубины погружения, рассчитанные по методике Оливера и Фарра отмечены точками; сплошными линиями изображены теоретические функции (2.1) и (2.2); и пунктирными линиями изображены теоретические функции (1.23) и (1.26)

Экспериментальную зависимость $E_{\text{эфф}}(h_c)$ сопоставляли с моделями (2.2) и (1.26), эти модели представлены на рисунке 3.9 (б) черной сплошной и красной пунктирной кривой соответственно. При использовании модели (2.2) экспериментальная зависимость хорошо описывается при следующих параметрах модели: $E_{\text{пл}}=320$ ГПа, $E_{\text{подл}}=130$ ГПа, $t=1000$ нм и $\gamma_m=0.8$. В случае модели (1.26) сопоставление происходит при $E_{\text{пл}}=270$ ГПа, $E_{\text{подл}}=130$ ГПа, $t=1000$ нм и $\varepsilon=1.8$. Используя параметры моделей (2.2) и (1.26) и значение α , полученное аппроксимацией зависимости $H_{\text{эфф}}(h_c)$ функцией (2.1), получаем, что отношение $Y_{\text{пл}}/Y_{\text{подл}}$ равно 0.83. Это свидетельствует о том, что для расчетов параметра α теоретической модели (2.1) нужно использовать характеристики материала, на котором лежит исследуемая пленка, то есть имеет

общий интерфейс. В случае тонких буферных слоев нужно учитывать, как характеристики буферного слоя, так и материала, на котором он сформирован. Подчеркнем, что это предположение является гипотезой, основанной на анализе экспериментальных данных. Для прояснения этого вопроса необходимо провести дополнительные исследования.

Следует отметить, что в данном случае использовалась однослойная модель для определения твердости и модуля упругости пленки GaN, так как толщина GaN значительно больше, чем толщина слоев SiC и AlN.

3.3.2 Анализ остаточной деформации в гетероструктуре GaN/AlN/SiC/Si после НИ

Далее остаточные отпечатки от НИ были изучены с помощью метода АСМ. С помощью атомно-силового микроскопа была исследована форма поверхности вокруг и внутри отпечатка от НИ. На рисунках 3.10 показаны АСМ-изображения следов от НИ, соответствующие разным силам. На рисунке 3.10 (г) представлены извлеченные из АСМ-изображений зависимости профилей возвышенности вещества возле границы следа от максимальной силы индентирования. Врезка на рисунке показывает геометрию, по которой были сняты профили.

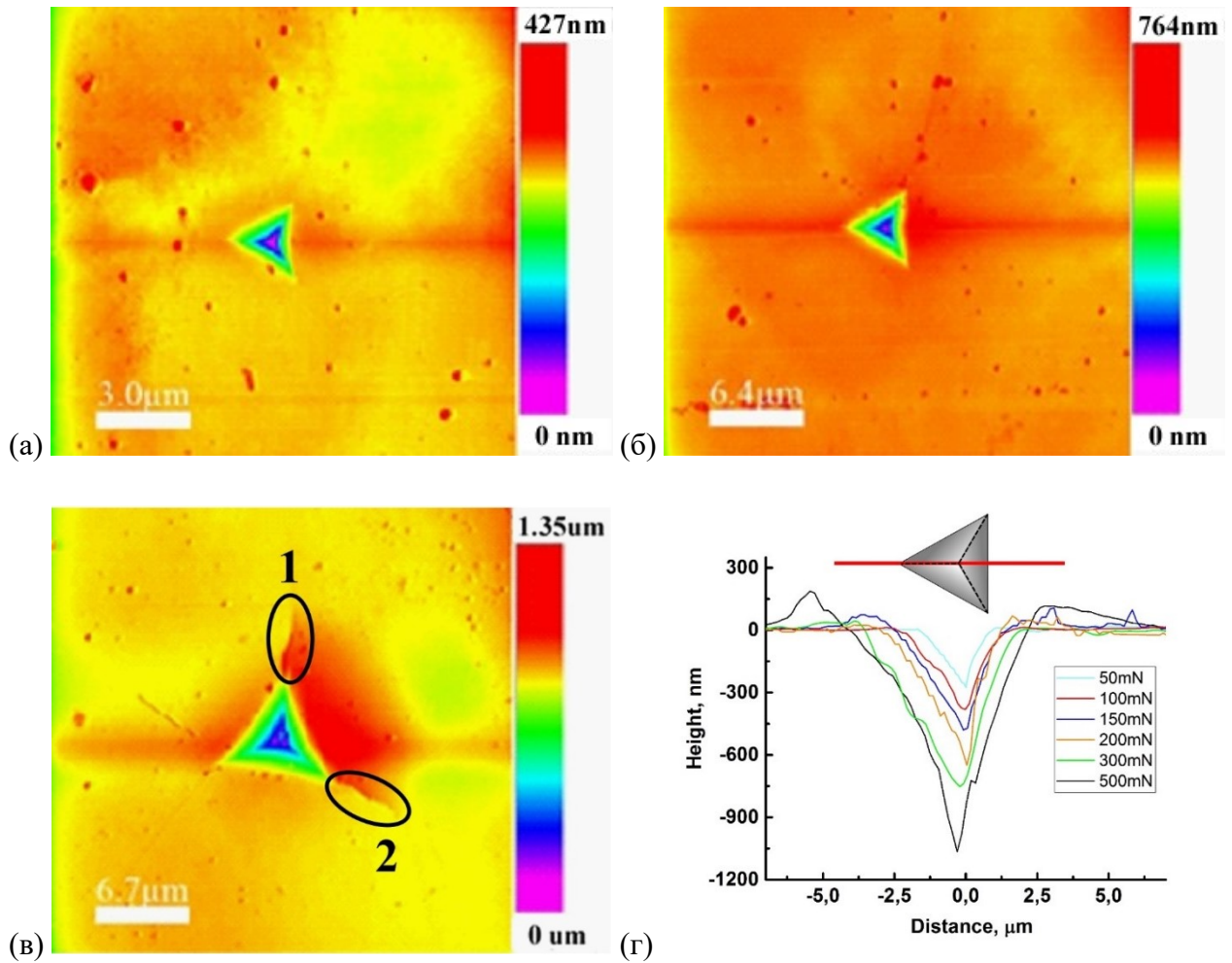


Рисунок 3.10 - АСМ-изображения следов индентора на поверхности GaN/SiC/Si при силе давления (а) 50 мН, (б) 200 мН, (в) 500 мН и (г) АСМ профили поверхности для уколов с разной максимальной силой вдоль одной из высот треугольника, составляющего след индентора. Врезка демонстрирует геометрию, по которой снят профиль

Рассмотрим отдельно отпечаток НИ, сделанный при $F_{\max}$ 500 мН. На АСМ-изображении отчетливо наблюдаются трещины в пленке GaN (см. рис 3.10 (в)), появившиеся в результате вдавливания. Измерив длину трещины и зная прочностные и упругие свойства исследуемого материала, можно рассчитать трещиностойкость кристалла [102]. Вязкость разрушения материала в случае НИ алмазным наконечником Берковича рассчитывается следующим образом:

$$K_c = 0.016 \left(\frac{a}{l} \right)^{1/2} \left(\frac{E}{H} \right)^{2/3} \frac{F_{\max}}{c^{3/2}}, \quad (3.1)$$

где a – длина от центра отпечатка до его края,

l – длина трещины от угла отпечатка до конца трещины и c – длина от центра отпечатка до конца трещины.

Значения величин H и E пленки GaN получали из анализа данных, полученных из кривых НИ при максимальной глубине погружения, не превышающей 10% от толщины слоя GaN. Анализ опирался на метод Оливера и Фарра. Длину от центра отпечатка до его края и длину трещины измеряли с помощью анализа, полученного АСМ-изображения. По данным АСМ длина от центра отпечатка до его края равна 5430 нм, длина трещины 1 и 2 равна 6700 и 5060 нм соответственно. Таким образом, по расчетам получается, что трещиностойкость исследуемой пленки GaN в направлении вдоль трещины 1 равна $1.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а вдоль трещины 2 равна $1.5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

С помощью микро-рамановской техники были сняты карты спектров вокруг следов от НИ. Рамановский спектр вдали от зоны, в которой проходило НИ, и в центре отпечатка, который остался после вдавливания с максимальной силой 500 мН, показаны на рисунке 3.11 (а). С помощью анализа спектров была получена информация о распределении вещества, механических напряжениях и кристаллическом совершенстве как пленки GaN, так и подложки кремния. На рисунке 3.11 (б) представлено оптическое изображение следов индентора, полученных при разной силе укола. Линии нитрида галлия (567 см^{-1}) и кремния (520 см^{-1}) [103] были аппроксимированы функцией гаусса, и рамановские карты, построенные по интенсивности этих линии для разных уколов, по их ширине на полувысоте (FWHM), а также их абсолютному положению на спектре, представлены на рисунке 3.11 (б). Интенсивность линии позволяет оценить количество рассеивающих центров, её положение коррелирует с локальными механическими напряжениями [103], а полуширина свидетельствует о высоком или низком кристаллическом качестве. Также для наиболее полного понимания процесса, для одного из уколов была снята серия конфокальных рамановских карт вглубь образца, и по ним построена карта распределения напряжений. Результаты представлены на рисунке 3.11 (в).

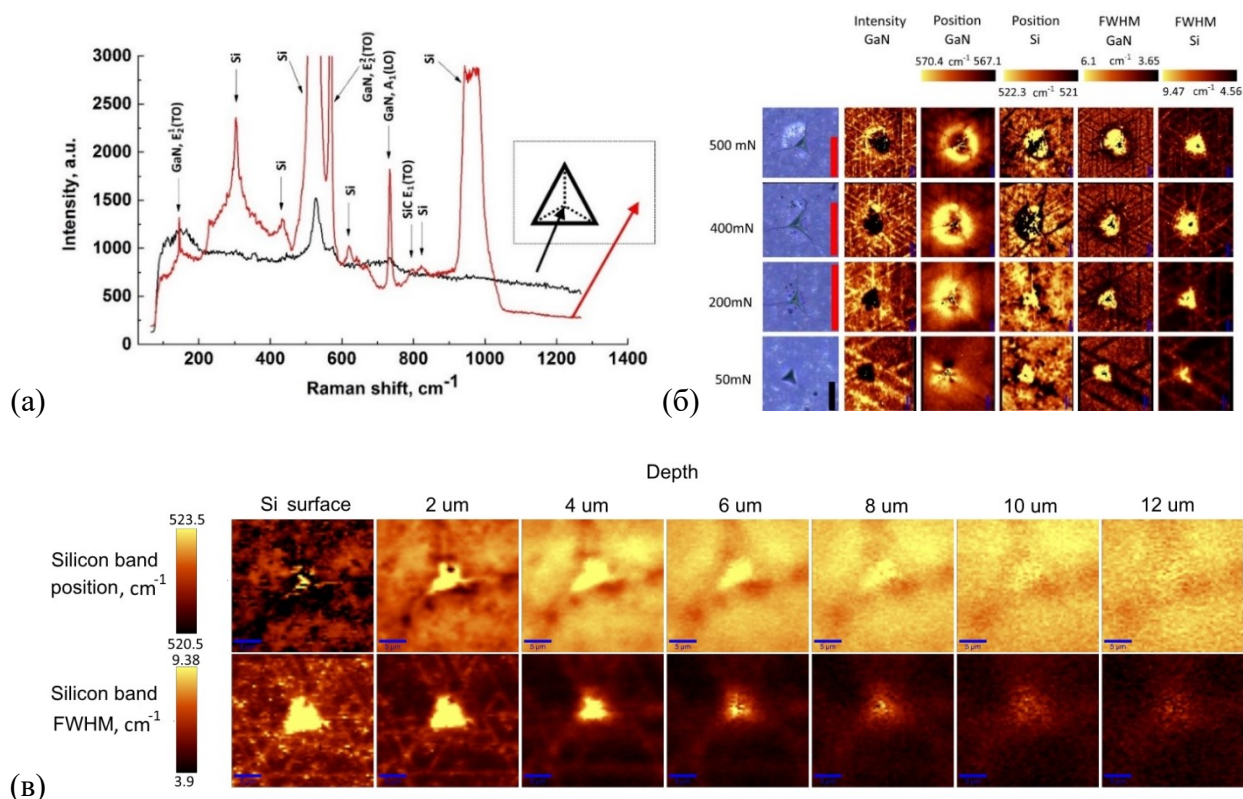


Рисунок 3.11 - (а) Рамановские спектры вдали от места индентирования (красная линия) и непосредственно в центре следа от индентора (черная линия), (б) оптическое изображение и рамановские карты (80 на 80 точек) для уколов с разной силой по интенсивности, положению и FWHM линий кремния (520 cm^{-1}), и нитрида галлия (567 cm^{-1}). Красная масштабная линейка соответствует 10 мкм, черная – 5 мкм, (в) зависимость положения пика кремния (521 cm^{-1}) и его полуширины (FWHM) от глубины для укола, сделанного с максимальной силой 200 мН

3.3.3 Моделирование процесса НИ тонкой пленки

Для качественного понимания процессов, происходящих при индентировании таких пленок, было проведено моделирование методом молекулярной динамики, который, как показано в [104], может быть с успехом применен при моделировании наноиндентирования. Моделирование проводилось в пакете программ LAMMPS [105], а визуализация результатов в программе OVITO [106]. Система представляла собой двухслойную пленку на подложке, зафиксированной на неподвижном основании, и состояла из 721680 атомов. Её геометрия представлена на рисунках 3.12 (а) и 3.12 (б). Взаимодействие атомов в пленках описывалось с помощью потенциала Леннарда-Джонса. Энергия связи атомов в пленках была больше, чем у атомов подложки, это было сделано для имитации системы жесткая пленка на мягкой подложке.

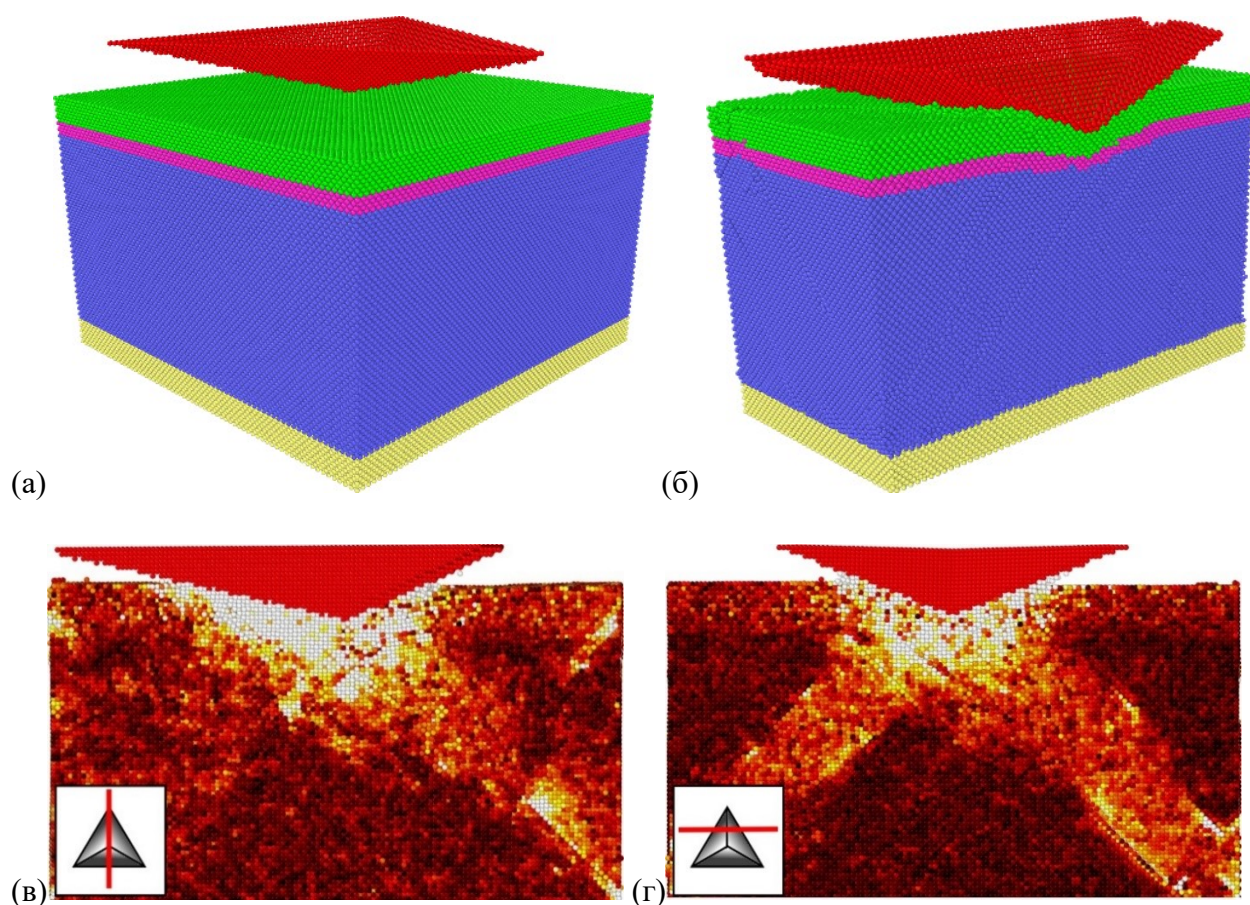


Рисунок 3.12 - Геометрия моделируемой системы до индентирования (а), и срез вдоль одной из сторон индентора в момент индентирования (б); в и г - распределение механических напряжений в системе во время индентирования. На врезке показана геометрия, по которой был сделан срез. Светлые области соответствуют большим механическим напряжениям

Следует отметить, что молекулярная динамика позволяет учесть анизотропию, атомистические эффекты и влияние интерфейсов пленки-подложки в отличие от метода конечных элементов, поэтому численные результаты существенно зависят от выбранных толщин пленок. Однако нам были интересны качественные явления, в частности, распространение механических напряжений в пленке и подложке. Они представлены на рисунке 3.12. Как видно из рисунка 3.12, механические напряжения в кремнии образуют фигуру, имеющую форму трилистника, и результаты расчета имеют хорошее совпадение с экспериментальными данными (см. рис 3.11 (в)).

3.4 Послойная склерометрия гибридной структуры AlN/SiC/Si

Еще одним приложением механической установки Nano Test 600 является метод склерометрии или наносклерометрии [107-109]. Суть метода склерометрии заключается в царапании изучаемой структуры с планомерным увеличением силы надавливания и дальнейшим изучением характеристик царапины. Измеренные характеристики сравнивают с параметрами царапины, полученной при воздействии на эталонный материал. Эталонным материалом может быть любое тело, твердость которого известна. Для этой экспериментальной методики принято использовать сферический индентор. В этом параграфе описывается эксперимент по царапанию монокристаллической пластины Si марки КДБ с кристаллографическим направлением (111) без отклонения от базовой плоскости, гибридной структурой SiC/Si(111), синтезированной методом согласованного замещения атомов и тонкой пленки AlN, выращенной на гибридной структуре SiC/Si(111) методом ХГЭ.

Синтез гибридной структуры SiC/Si(111) проводили 20 минут при давлении СО 0.6 Торр и температуре 1250 °С. После чего полученную подложку разрезали на две части. Одну часть оставили в исходном состоянии, а на второй части подложки, методом ХГЭ по системе, описанной выше, вырастили пленку AlN. Морфология поверхности пленок SiC и AlN была исследована методом АСМ. По данным АСМ структура поверхности у обеих пленок однородная (см рисунок 3.13). Анализ площадок размером 10 мкм² показал, что шероховатость пленок SiC и AlN равна 22 и 25 нм соответственно. Анализ толщины и состава пленок SiC и AlN был выполнен с помощью спектральной эллипсометрии на эллипсометре М-2000D фирмы Woollam. Спектр пленки SiC на Si хорошо описывается двухслойной теоретической моделью в то время, как однослойная эллипсометрическая модель не позволяет добиться совпадения теоретической и экспериментальной кривой. В данной случае слой чистого SiC толщиной 135 нм был отделен от слоя Si, содержащего пустоты, слоем, состоящим из смеси SiC с Si. Толщина слоя смеси SiC с Si составляла 45 нм. AlN Анализ данных по эллипсометрии пленки AlN показал, что толщина пленки AlN равна 610 нм и пленка AlN состоит только из одного слоя и содержит 1.5% избыточного алюминия.

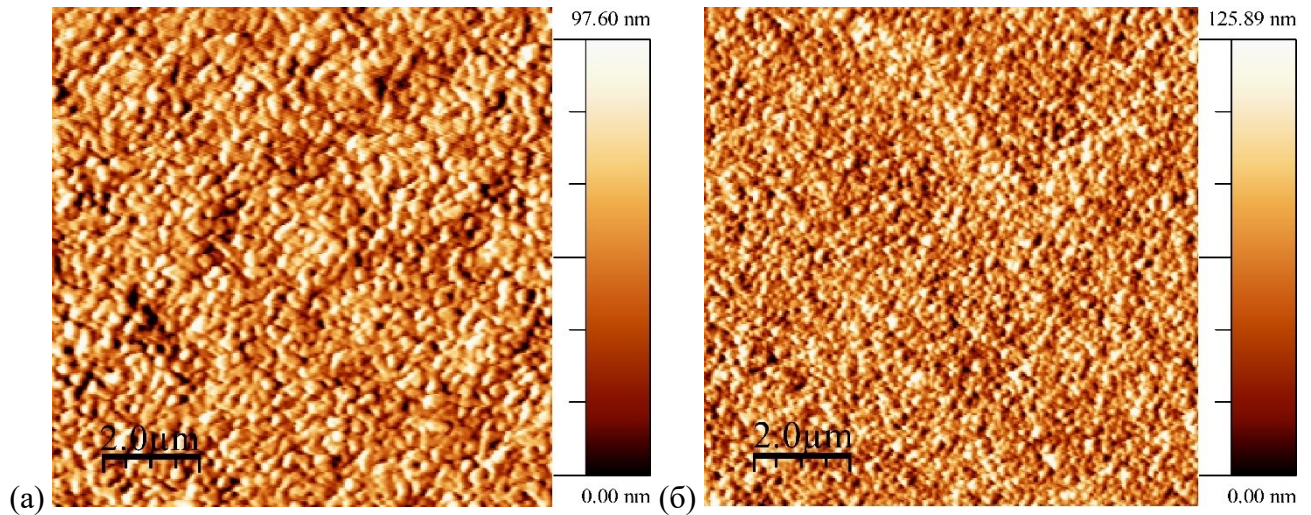


Рисунок 3.13 - АСМ изображения поверхности пленок (а) нано-SiC на Si и (б) AlN на гибридной подложке SiC/Si

Наносклерометрию осуществляли в режиме тройного сканирования коническим индентером с радиусом закругления 25 мкм на установке NanoTest 600 фирмы MicroMaterials. В этом режиме эксперимент проходит в три этапа. На первом этапе сканируется поверхность на месте будущей царапины. Это делается для исключения влияния на расчеты естественного наклона поверхности исследуемого образца. Далее происходит само царапание, а на третьем этапе сканируется остаточная деформация. Сканирование топографии поверхности и наклона исследуемого образца до и после царапания осуществлялось при силе 0.1 мН. В результате анализа данных наносклерометрии измеряли относительную твердость, которая определяется следующим образом:

$$H_s = H_{ref} \frac{F_s}{F_{ref}} \left(\frac{W_{ref}}{W_s} \right)^2, \quad (3.2)$$

где s и ref – индексы относящиеся к исследуемому и эталонному материалам соответственно,

H, F и W это твердость, прикладываемая сила и ширина царапины соответственно.

Метод наносклерометрии позволяет оценивать прочностные свойства хрупких материалов, что весьма актуально в случае микропористого основания. Полученные данные в виде зависимости приложенной нормальной нагрузки от глубины погружения представлены на рисунке 3.14. Кривые 1, 2, 3 соответствуют подложке Si, гибридной подложке SiC/Si и пленке AlN. Зависимости $F(h)$ пленок SiC, AlN и пластины Si(111), которая в настоящем эксперименте являлась эталонным материалом, преобразовывались в зависимости относительной твердости от глубины погружения для гибридной подложки SiC/Si и пленки AlN (см. рисунок 3.14). Твердость гибридной подложки SiC/Si и пленки AlN рассчитывали по формуле (3.2) относительно

твердости подложки Si, которая по данным наноиндентирования, представленным в главе 1 равна 11.2 ГПа. В случае пленки SiC, выращенной на Si методом атомного замещения видно, что при глубине погружения менее 130 нм твердость практически постоянная и равна 30.8 ± 2.3 ГПа, что всего на 7% ниже твердости объемного карбида кремния 33 ГПа [86]. Затем твердость плавно уменьшается до величины 8,7 ГПа, что на 22% меньше чем твердость калибровочной кремниевой подложки 11.2 ГПа. В случае пленки AlN, выращенной на гибридной подложке SiC/Si твердость во всем диапазоне глубин равна 20.5 ± 3.5 ГПа. Отметим, что в отличие от наноиндентирования метод наносклерометрии позволяет исследовать твердость пленки, сформированной на пористом основании, практически по всей толщине.

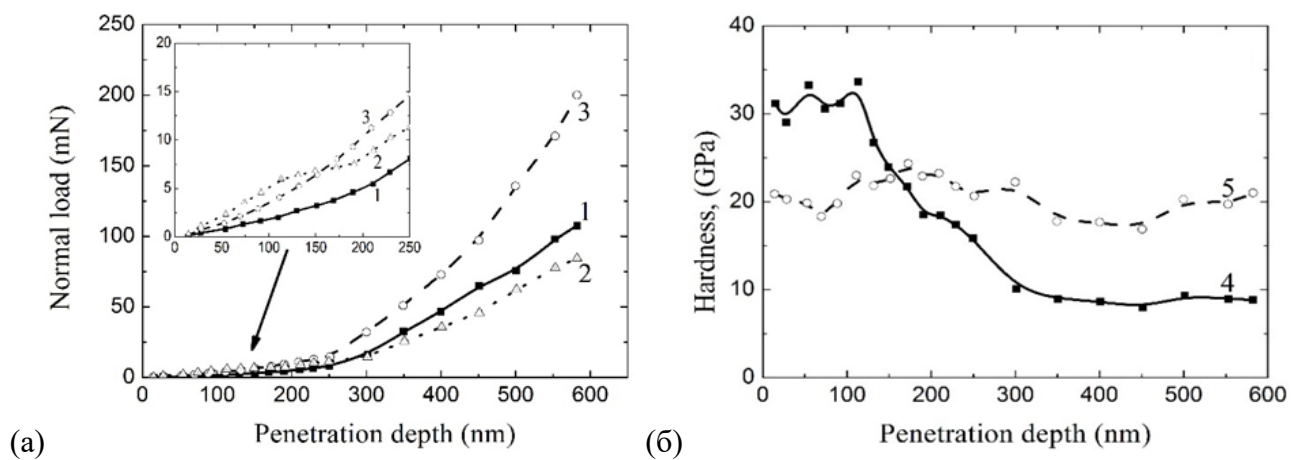


Рисунок 3.14 - (а) Зависимость приложенной нормальной нагрузки от глубины погружения при царапании, кривые 1, 2, 3 соответствуют подложке Si, подложке SiC/Si и пленке AlN; (б) зависимости относительной твердости от глубины погружения, кривые 4, 5 соответствуют подложке SiC/Si и пленке AlN

Исследованы структурные характеристики пленки AlN, выращенной методом ХГЭ на гибридной подложке SiC/Si, которая была синтезировано методом атомного замещения. Данные атомно-силовой микроскопии показывают, что структура поверхности пленки AlN и буферного слоя SiC однородная, а шероховатость поверхности равна 22 и 25 нм соответственно. Методом эллипсометрии определено, что толщина пленки AlN равна 610 нм, она однослойная и содержит 1.5% лишнего алюминия. Проведены измерения относительной твердости пленки AlN, показано, что ее величина постоянная по всей глубине и равна 20.5 ± 3.5 ГПа. Таким образом, можно сделать вывод, что пленка AlN, выращенная на гибридной подложке SiC/Si, однородна по своим

структурным и прочностным свойствам, а ее стехиометрия химического состава близка к идеальной.

Выводы по главе 3

В настоящей главе описана методика комплексного анализа данных НИ тонких кристаллических пленок и гетероструктур. Впервые проведено исследование структурных, механических и деформационных свойств пленок AlN и GaN, выращенных методом ХГЭ на гибридной структуре SiC/Si, которая была синтезирована методом согласованного замещения атомов. Была изучена морфология и определена шероховатость поверхности, как сформированных пленок AlN и GaN, так и гибридных подложек SiC/Si, на которых были выращены слои AlN и GaN. Рассчитаны значения твердости и приведенного модуля упругости гетероструктур AlN/SiC/Si и GaN/SiC/Si в зависимости от контактной глубины погружения. С помощью метода Оливера и Фарра и нескольких аппроксимационных моделей были найдены твердость и модуль упругости пленок AlN и GaN, которые лежали на гибридных подложках SiC/Si. Рассчитаны значения твердости и модуля упругости исследуемой пленки AlN, которые по данным НИ равны 22 ± 4 и 350 ± 30 ГПа соответственно. Показано, высокое качество, как поверхности, так и внутренней структуры слоя AlN, сформированного методом ХГЭ на пластинах Si с буферной структурой нано-SiC. Кроме того, были определены значения твердости и модуля упругости исследуемой пленки GaN, выращенной на нано-SiC, которые равны 18 ± 2 и 270 ± 50 ГПа соответственно. Показано, что поверхность слоя GaN, выращенный методом ХГЭ на гибридной подложке SiC/Si, покрыта ростовыми ямками, но сам материал пленки является стехиометрическим соединением GaN.

В данной главе представлено первое измерение механических и деформационных характеристик гетероструктур GaN/AlN/SiC/Si, сформированных на базе гибридной структуры нано-SiC на пористом растворе Si и SiC на монокристаллическом Si. С помощью нескольких методик анализа данных НИ измерено значение твердости и модуля упругости пленки GaN, выращенной на буферном слое AlN, который был сформирован методом ХГЭ на гибридной подложке SiC/Si. Показано, что твердость системы GaN/AlN/SiC/Si при $h \rightarrow 0$ равна 20 ГПа и соответствует твердости объемного GaN [110]. При $h \rightarrow \infty$ твердость становится близкой к твердости объемного кремния 9 ГПа [111]. Модуль упругости системы GaN/AlN/SiC/Si при $h \rightarrow 0$ равен 320 ГПа и соответствует модулю упругости монокристалла и высококачественного эпитаксиального слоя GaN [98], при $h \rightarrow \infty$ становится близкой к модулю упругости объемного кремния (111) 130 ГПа [111]. Таким образом, показано, что подложки SiC на Si, выращенные

методом замещения атомов, позволяют выращивать пленки GaN достаточно высокого качества, годные для дальнейшего использования. Это подтверждается и тем, что сдвиги частоты ниже, чем в образцах GaN, выращенных на сапфире [112].

Данные атомно-силовой микроскопии, частично представленные на рисунке 3.10, свидетельствуют о том, что в области вокруг места укола индентора наблюдается характерный подъем вещества над окружающей поверхностью. Если сила превышает 200 мН, то около следов уколов начинают образовываться трещины. По краям их размеры начинают возрастать с увеличением силы вдавливания. Из анализа данных, полученных из АСМ исследований, была определена трещиноустойчивость пленки GaN, сформированной на гибридной подложке SiC/Si с наномасштабным буферным слоем AlN.

Рамановские спектры вещества при индентировании также претерпевают значительные изменения. Так вдали от зоны индентирования на спектре видны все основные линии кремния, GaN и SiC, тогда как при приближении к центру следа от индентора, интенсивность линий существенно уменьшается, некоторые из них исчезают совсем, а у оставшихся существенно уменьшается интенсивность. При этом увеличивается полуширина (FWHM), при этом появляется сдвиг относительно невозмущенного положения. Все эти данные свидетельствует о существенном возрастании количества дефектов в кристалле и возможной аморфизации материала. На Рамановских картах, построенных по интенсивности линии GaN, видно, что непосредственно на следе от индентора сигнал весьма незначительный. Это может означать, что в пленке GaN либо содержится много дефектов, либо материал частично ушел в области по краям зоны индентирования. Об этом свидетельствуют более интенсивные, чем в незатронутой НИ области, линии GaN. Карта сдвига линии GaN свидетельствует о том, что при малых (до 500 нм) глубинах проникновения индентора распространение упругих напряжений имеет существенную анизотропию. Она, анизотропия, является следствием анизотропии как самого кристалла и зависит от его кристаллографических направлений, так с ориентацией сторон индентора относительно них. При увеличении силы индентирования до 200 нм и более, область, в которой распространены упругие напряжения в пленке GaN, приобретает радиальную симметрию. Основная доля упругой деформации содержится, в основном, в круге, описывающем след индентора. При уколе 500 мН на этой карте существенно выделяется область, в которой произошло отслоение вещества. В этой области сдвиг линии, и, соответственно, механические напряжения существенно меньше, чем у двух других сторон. Сдвиг линии кремния обусловлен не только напряжениями, возникшими при индентировании, но и релаксацией этих напряжений в области расположения нанопор. Как было описано выше, поры в большом количестве содержатся в приповерхностном слое под слоем карбида кремния, поэтому интерпретация этих

карт не тривиальна. На карте, полученной при уколе в 200 мН различима структура укола, имеющая форму трилистника, лепестки которого распространяются перпендикулярно сторонам индентора. Длина лепестков трилистника порядка 1.5-2 размеров следа от индентора. На картах зависимости полуширины кривой на полувывоте линий (FWHM) кремния и FWHM нитрида галлия видно, что форма области, в которой FWHM отличается от невозмущенных значений соответствует форме индентора. Для GaN можно отметить область вокруг границ следа, в которой карта имеет более темные оттенки, то есть полуширина линии FWHM меньше, чем в невозмущенной области. Необходимо отметить, что на всех картах присутствует сетка из тонких линий. Эти линии есть ничто иное как трещины в подложке и в пленках. Линии, образующиеся при вдавливании или при росте не видны в оптический микроскоп. Однако, рамановская техника позволяет их эффективно детектировать. При этом, сетки линий кремния и сетки линий GaN, выявленные при картировании и приведенные комплементарны друг другу.

Глубина распространения механических напряжений в подложке кремния может быть определена исходя из данных, приведенных на рисунке 3.11 (в). На нам приведены зависимости положения линии кремния и её полуширины на разных глубинах НИ. Например, на глубине 10-12 мкм значения сдвига и практически равны их невозмущенным значениям. Величина полуширины соответствует и латеральным размерам расходящихся от индентора «лепестков» механических напряжений.

В данном параграфе рассмотрен процесс НИ пленок GaN/SiC на подложках кремния индентором Берковича; приводятся и экспериментальные данные, характеризующие процесс НИ при различных соотношениях между глубиной индентирования и толщиной пленки. В частности, приведены кривые нагрузки-разгрузки, профили поверхности, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Приводятся и рамановские карты, показывающие различное состояние вещества вокруг следа от индентора, его кристаллическое совершенство и механические деформации, возникающие в нем. Показано, что распределение механических напряжений в пленке GaN на малых глубинах проникновения индентора анизотропно, тогда как на больших глубинах НИ, распределение механических напряжений принимает форму круга, описывающего след от индентора. Изучена зависимость распределения механических напряжений по глубине для одного из уколов, и показано, что в подложке кремния образующиеся напряжения сосредоточены в области, имеющей форму трилистника, уходящего в глубь. Характерные размеры трилистника в 1.5-2 раза больше латерального размера следа от индентора. Появление такой области подтвердилось и с помощью численного моделирования процесса НИ методом молекулярной динамики.

4 Наноиндентирование пленок β -Ga₂O₃, сформированных на гибридных подложках SiC/Si

Оксид галлия β -Ga₂O₃, т.е. оксид галлия в моноклинной модификации C2/m представляет собой полупроводник с широкой запрещенной зоной 4.80 эВ при 300 К [113]. Он считается очень перспективным материалом для применения в высокотемпературных газовых датчиках [114], глубоко ультрафиолетовых фотодетекторах [9], а также в качестве прозрачной диэлектрической подложки. Высокая подвижность электронов и широкая запрещенная зона обеспечивают большое напряжение пробоя, что делает β -Ga₂O₃ привлекательным материалом в электронике большой мощности [115]. Популярность данного материала подтверждается растущим числом публикаций на тему роста пленок β -Ga₂O₃ методами молекулярно-пучковой эпитаксии [116], эпитаксии из металлоорганических соединений [117], хлоридной эпитаксии [118,119] и другими. Одним из весьма эффективных способов роста эпитаксиальных слоев β -Ga₂O₃ является метод HVPE, так как этот метод позволяет выращивать высококачественные пленки с высокой скоростью роста.

Основной подложкой для роста эпитаксиальных слоев β -Ga₂O₃ являются сапфировые пластины в связи со схожей структурой и доступностью их на рынке. Но сапфир Al₂O₃ является диэлектриком, что весьма снижает потенциал электрических приборов, сделанных на основе структур β -Ga₂O₃/Al₂O₃. Наиболее эффективным для производства электрических приборов является сопряжение эпитаксиальных слоев β -Ga₂O₃ с кремнием Si, поскольку кремний был и остается на данный момент основным материалом электроники. Такая интеграция невозможна с помощью традиционных методов роста пленок β -Ga₂O₃, так как кремниевые подложки неустойчивы в условиях, при которых формируются слои β -Ga₂O₃ эпитаксиального качества. Это связано как с высокой температурой роста (больше 1000 °C), так и с наличием кислорода, который провоцирует окисление приповерхностного слоя кремниевой подложки, на котором эпитаксиальные слои β -Ga₂O₃ не растут. Условия роста и методы получения слоев β -Ga₂O₃ подробно описаны в работе [119]. В этой части диссертации для исследования механических характеристик β -Ga₂O₃ предлагается выращивать пленки β -Ga₂O₃ методом ХГЭ на кремниевых подложках с предварительно синтезированным на них буферным слоем SiC. Слой SiC формировали методом согласованного замещения атомов на монокристаллических подложках Si.

4.1 *НИ пленок β -Ga₂O₃, сформированных методом ХГЭ на подложках Al₂O₃*

Как подчеркивалось выше основной подложкой для роста пленок β -Ga₂O₃ по объективным причинам является сапфир Al₂O₃. На данный момент технологии роста эпитаксиальных пленок Ga₂O₃ различных фаз и модификаций на поверхности кристалла Al₂O₃ бурно развиваются. Наиболее быстрым способом формирования эпитаксиальных пленок Ga₂O₃ является метод ХГЭ. Исследование механических характеристик эпитаксиальных пленок Ga₂O₃ с помощью метода НИ интересно, как само по себе, так и в контексте исследования прочностных и упругих свойств пленок Ga₂O₃ сформированных на гибридных подложках SiC/Si. Исследование прочностных и упругих характеристик пленок Ga₂O₃ осуществляли с помощью метода НИ. Измерения проводились у поверхностей (-201) и (-311) эпитаксиальных слоев β -Ga₂O₃, выращенных на подложках с- и m-Al₂O₃ методом ХГЭ и плоскости (001) монокристалла β -Ga₂O₃, полученного методом свободной кристаллизации.

Монокристаллы β -Ga₂O₃ были сформированы методом кристаллизации на установке «Гранат-2М». Объемный кристалл β -Ga₂O₃ выкалывался таким образом, чтобы плоскость поверхности была (100) [120]. Слои β -Ga₂O₃, выращивали методом ХГЭ на сапфировых подложках двух кристаллографических ориентаций, с- и m-Al₂O₃ [119], в качестве источника кислорода использовался очищенный воздух. Для эпитаксии использовался реактор, разработанный ООО «Совершенные кристаллы», температура в зоне осаждения составляла 1050 °С. Скорость осаждения варьировалась от 70 до 250 мкм/ч. 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 слоев β -Ga₂O₃ составляла порядка 1-2 мкм. Оптические изображения поверхности исследуемых слоев β -Ga₂O₃, выращенных на подложках с- и m-Al₂O₃, представлены на рисунках 4.1 (а) и 4.1 (б) соответственно. По оптическим изображениям пленок β -Ga₂O₃ заметно, что кристаллическая структура поверхности пленки, выращенной на с-Al₂O₃, кардинально отличается от морфологии, сформированной на подложке m-Al₂O₃. В случае пленки β -Ga₂O₃ на с-Al₂O₃ поверхность однородная и состоит из плотно запакованных отдельных кристаллических включений (длинной до 10 мкм), которые имеют хребтообразную форму. Хребтообразная морфология имеет два выделенным вдоль хребтов направления, угол между этими направлениями равен 100-110 градусов. Поверхность пленки β -Ga₂O₃, сформированной на подложке m-Al₂O₃, напротив имеет гладкую морфологию, а сама пленка состоит из крупных областей, четко разделяющихся границами из дислокационных кластеров. Анализ Рамановских

спектров двух соседних областей поверхности образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{m-Al}_2\text{O}_3$, обозначенных на оптическом изображении крестами, показал, что кардинальных отличий в оптических свойствах материалов этих двух областей нету. Однако при доскональном рассмотрении в одной области появляются два небольших дополнительных сигнала в области частот 232 и 310 см^{-1} . Отметим, что с точки зрения определения механических характеристик пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{m-Al}_2\text{O}_3$ методом НИ появление слабых сигналов на частотах 232 и 310 см^{-1} не влияет на измерения. В случае спектра, полученного при сканировании поверхности пленки Ga_2O_3 на $\text{s-Al}_2\text{O}_3$, можно отметить то, что в отличие от структуры $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{m-Al}_2\text{O}_3$ на спектре отсутствует сигнал от подложки. Это свидетельствует о том, что в случае роста на подложке $\text{s-Al}_2\text{O}_3$ пленка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ имеет разориентированную структуру, а Рамановский сигнал от подложки просто рассеивается внутри пленки.

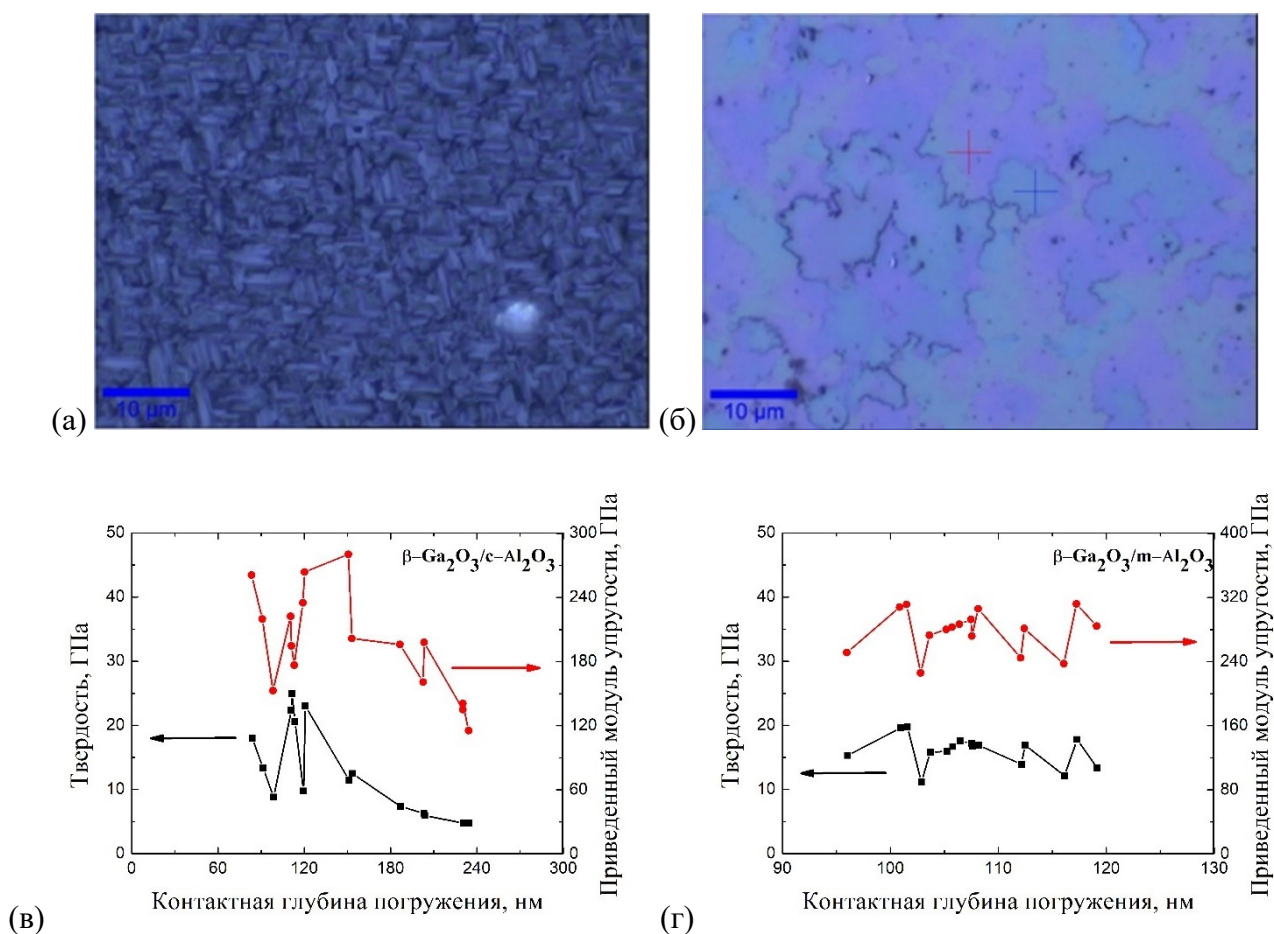


Рисунок 4.1 - Оптическое изображение поверхности пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на подложках (а) $\text{s-Al}_2\text{O}_3$ и (б) $\text{m-Al}_2\text{O}_3$ соответственно, зависимости твердости (черные точки) и приведенного модуля упругости (красные точки), полученные при НИ пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, на подложках (в) $\text{s-Al}_2\text{O}_3$ и (г) $\text{m-Al}_2\text{O}_3$

Процесс НИ пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на подложках Al_2O_3 осуществляли индентером Берковича со скоростью нагрузки и разгрузки 1 мН/с. При НИ структур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ использовался стандартный режим с фиксацией нагрузки при максимальном значении, значение критической нагрузки составляло 3-5 мН. При этом в случае НИ структуры $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ нагрузка заканчивалась при глубине проникновения равной 100-250 нм. В случае $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{m-Al}_2\text{O}_3$ глубина проникновения лежала в диапазоне 90-120 нм. Такие значения глубины вдавливания соответствуют 10-15% от толщины исследуемых пленок.

Сопоставление начального сегмента НИ пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ соотношению Герца (2.7) показало, что в среднем значение приведенного модуля упругости для обоих структур равно 200 ГПа. В случае образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ значения приведенного модуля упругости имеют погрешность 40%, что свидетельствует о том, что поверхность $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ имеет существенную шероховатость. Исследования начального сегмента НИ пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенной на подложке $\text{m-Al}_2\text{O}_3$, напротив показали, что поверхность слоя однородна по своим механическим характеристикам, а погрешность не превышает 10%. Анализ начального этапа НИ с помощью соотношения Герца показал, что приведенные модули упругости слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{m-Al}_2\text{O}_3$ равны 200 ± 80 и 200 ± 20 ГПа соответственно. Метод Оливера и Фарра показывает, что механические характеристики пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, сформированной на подложке $\text{c-Al}_2\text{O}_3$, являются не однородными, а значения H и E' лежат в диапазонах 5-23 ГПа и 110-280 ГПа. На кривых НИ эта неоднородность проявляется в виде резкого изменения наклона кривой нагружения. Так же уменьшению значений H и E' способствуют скачки деформации разного размера, которые были зарегистрированы при НИ образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{c-Al}_2\text{O}_3$. Скачки деформации на экспериментальных кривых увеличивают пластическую работу НИ и глубину погружения, тем самым уменьшают значения H и E' . Таким образом, если не брать в расчет данные со скачками деформации и резкими изменениями наклона кривой нагружения, то значения H и E' пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ равны 15 ± 3 ГПа и 260 ± 20 ГПа. Если учитывать в вычислениях все данные, кроме данных, в которых присутствуют скачки, то средние значения H и E' примут следующие значения 12.5 ГПа и 200 ГПа соответственно. Пленка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на подложке $\text{m-Al}_2\text{O}_3$ напротив имеет достаточно однородные упругие и пластические свойства, а значения твердости и приведенного модуля упругости, рассчитанные по всем данным НИ, равны 16 ± 4 ГПа и 280 ± 40 ГПа. На рисунке 4.1 (г) хорошо видно, что зависимости $H(h_c)$ и $E'(h_c)$ подобны друг другу. Это говорит о том, что отношение упругой и пластической работы наконечника при НИ пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, сформированных на $\text{m-Al}_2\text{O}_3$, практически постоянно. Измерения поверхности (001) монокристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с помощью НИ и дальнейший анализ полученных данных методом Оливера и Фарра показали, что H и E этого материала равны 9 и 230 ГПа.

4.2 *Исследования структурных характеристик гетероструктур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{Si}$*

Структурные свойства слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных на гибридных подложках $\text{SiC}/\text{Si}(001)$, $\text{SiC}/\text{Si}(011)$ и $\text{SiC}/\text{Si}(111)$, исследовали с помощью методов АСМ и СЭМ. Использование этих методов в совокупности позволяет с одной стороны качественно визуализировать особенности поверхности пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а с другой стороны исследовать их внутреннюю структуру. Химический анализ, состав и строение вещества пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ исследовали с помощью рамановской микроскопии. Кристаллическое качество слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ исследовали с помощью анализа рамановских спектров, в частности по наличию и интенсивности специфических для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ центральных акустических и оптических мод, описанных в работе [121]. На рисунке 4.2 представлены торцевые СЭМ – изображения гетероструктур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{Si}$. По данным СЭМ толщина слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ примерно равна 5, 2.5 и 1.4 мкм для структур $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, выращенных на подложках Si с ориентациями поверхностей (001), (011) и (111) соответственно. Из данных СЭМ хорошо видно, что морфология поверхности слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для каждого случая уникальна. Из микрофотографий срезов видно, что пленка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(001)$, несмотря на шероховатость поверхности, однородна, в отличие от слоя $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(011)$, который имеет трещины и ямы. Слой $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(001)$ отличается и от слоя $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(111)$, который имеет высокую концентрацию больших кристаллических отростков, что приводит к высокой шероховатости слоя $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(111)$.

Шероховатость поверхности пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ дополнительно исследовали с помощью метода АСМ. Анализ полученных данных АСМ однозначно указывает на высокую шероховатость поверхности исследуемых образцов. В отношении поверхности пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенной на $\text{SiC}/\text{Si}(001)$, анализ АСМ изображений показывает, что пленка имеет крупнозернистую структуру. В этой структуре площадь зерен лежит в интервале от 17 до 25 мкм², а шероховатость равна 0.6 мкм. Пленка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенная на $\text{Si}(011)/\text{SiC}$, имеет более мелкую структуру, площадь зерен редко превышает 10 мкм², наслаиваются друг на друга они в виде чешуек (см. рис. 4.2 (б)). Шероховатость поверхности пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(011)$ составила 0.3 мкм. Структура поверхности пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на $\text{SiC}/\text{Si}(111)$ имеет крупные кристаллические наросты (см. рис. 4.2 (д) и 4.2 (е)). Площадь наростов в среднем равна 150 мкм², а высота достигает 6 мкм и более. Шероховатость поверхности данной структуры равна 1.8 мкм, шероховатость поверхности площадок без наростов равна примерно 0.7 мкм.

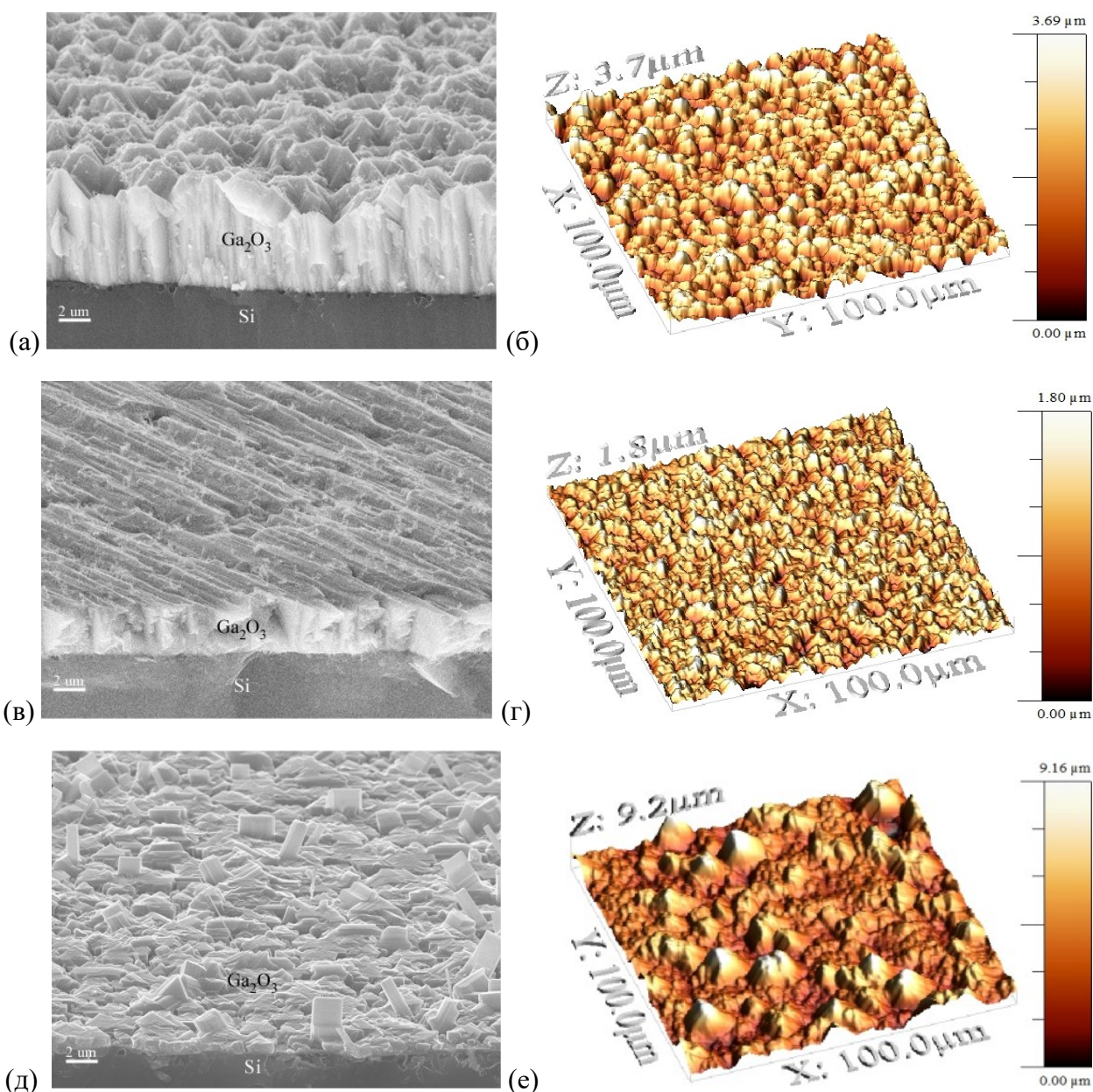


Рисунок 4.2 - (а) СЭМ и (б) АСМ изображения гетероструктур β -Ga₂O₃/SiC/Si(001), (в) СЭМ и (г) АСМ изображения гетероструктур β -Ga₂O₃/SiC/Si (011), (д) СЭМ и (е) АСМ изображения гетероструктур β -Ga₂O₃/SiC/Si (111)

Таким образом, АСМ и СЭМ исследования показали, что кристаллическая структура пленки β -Ga₂O₃, выращенной на буферном слое SiC, который синтезировали по методу атомного замещения на кремниевой подложке с кристаллографическим направлением (001), является наиболее качественной в структурном смысле.

На рисунке 4.3 приведены рамановские спектры образцов β -Ga₂O₃/SiC/Si и обозначены пики, отвечающие за каждый материал исследуемых гетероструктур. Согласно [122], пики, относящиеся к β -Ga₂O₃ можно классифицировать следующим образом: пики ниже 200 см⁻¹

связаны с колебаниями и смещениями тетраэдрических ”цепей“, состоящих из атомов галлия и кислорода в атомной структуре β -Ga₂O₃; пики, лежащие в области 480–310 см⁻¹, можно связать со средними деформационными колебаниями октаэдрического кластера Ga₂O₆ в структуре ячейки β -Ga₂O₃; колебания в области частот 770–500 см⁻¹ описывают растягивающие и изгибные колебания кластера GaO₄ в структуре ячейки β -Ga₂O₃. Но в целом полученные спектры пленок β -Ga₂O₃ практически полностью совпадают со спектром объемного кристалла β -Ga₂O₃. А небольшой сдвиг фоновых линий в синюю область на 1–4 см⁻¹ относительно их положения в объемных кристаллах β -Ga₂O₃ свидетельствует о наличии в пленках β -Ga₂O₃, выращенных на SiC/Si, сжимающих напряжений.

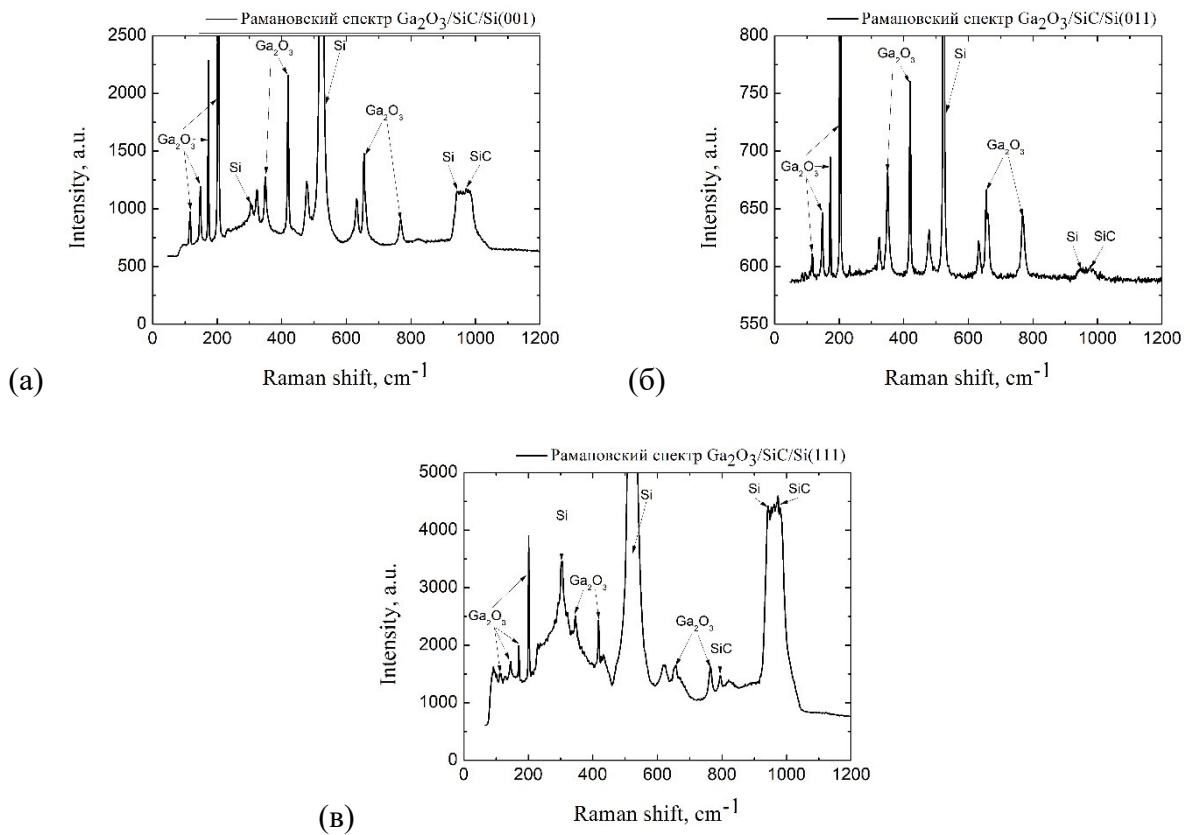


Рисунок 4.3 - Рамановские спектры гетероструктур (а) β -Ga₂O₃/SiC/Si(001), (б) β -Ga₂O₃/SiC/Si(011) и (в) β -Ga₂O₃/SiC/Si(111)

4.3 Наноиндентирование пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных на гибридных подложках SiC/Si

Эксперименты по НИ пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, сформированных методом HVPE на гибридных подложках SiC/Si, проводили алмазным индентором Берковича при температуре 22°C. Исследования начальной части кривых НИ, представленных на рисунке 4.4, показали, что наклон соответствует функции Герца (2.7) с параметром E' равным 200, 120 и 170 ГПа для пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных на гибридных подложках SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111) соответственно. Небольшое значение E' пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на подложке SiC/Si(011) скорее всего связано с поверхностной энергией лицевой плоскости пленки, как это показано в исследованиях упругих свойств SiC с C и Si полярными гранями. Так можно считать, поскольку при дальнейшем НИ кривая разгрузки резко меняет свой угол, что свидетельствует о увеличении E' исследуемой структуры.

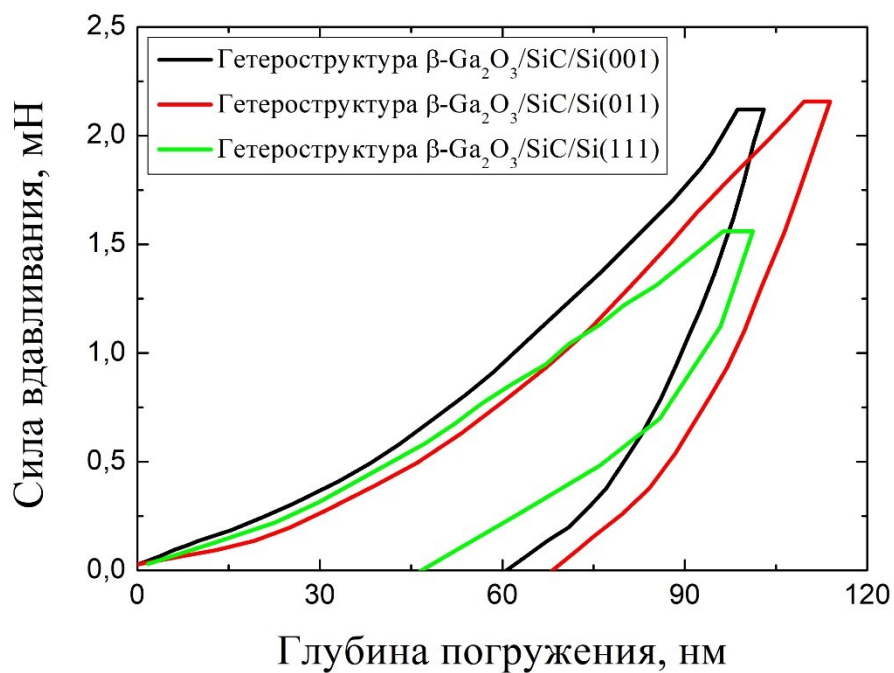


Рисунок 4.4 - Кривые упругопластической деформации и упругого восстановления, полученные при наноиндентировании пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных на буферном слое SiC на подложках Si с кристаллографическими направлениями (001) (черная линия), (011) (красная линия) и (111) (зеленная линия)

Кривые НИ, представляющие упругое восстановление, анализировали с помощью метода Оливера и Фарра. В этом методе особое внимание уделяется наклону начального этапа разгрузки. На рисунке 4.4 хорошо видно, что угол наклона начального этапа разгрузки для пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на SiC на Si(001) больше остальных, это свидетельствует о том, что данная пленка более жесткая. В среднем величина упругой жесткости в контакте составила 0.1 мН/нм для пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенной на Si(001)/SiC, 0.086 мН/нм для пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенной на Si(011)/SiC и 0.058 мН/нм для пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенной на Si(111)/SiC. Помимо жесткости в контакте величиной, характеризующей упругие свойства материала при индентировании, является так называемый параметр упругого восстановления (elastic recovery parameter ERP), который вычисляется по формуле $\text{ERP} = (h_{\text{max}} - h_f)/h_{\text{max}}$, где h_f – глубина остаточного отпечатка или глубина, на которую смещен индентор относительно недеформированной плоскости при полной разгрузке. В нашем случае ERP в среднем равен 0.18, 0.22 и 0.25 для пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных на структурах Si(001)/SiC, Si(011)/SiC и Si(111)/SiC соответственно. Этот результат подтверждает тот факт, что пленка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на Si(001)/SiC менее упруга, чем пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенные на структурах Si(011)/SiC и Si(111)/SiC. Анализ кривых наноиндентирования по методу Оливера и Фарра в случае пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на Si(001)/SiC дает $H=11\pm1$ ГПа, $E=215\pm15$ ГПа, в случае пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на Si(011)/SiC дает $H=10\pm2$ ГПа, $E=185\pm25$ ГПа и в случае пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на Si(111)/SiC дает $H=9\pm2$ ГПа, $E=120\pm15$ ГПа. Следует отметить, что для расчета модуля упругости исследуемых образцов был взят усредненный по методу Хилла [123] коэффициент Пуассона для поликристаллического $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, значение которого составило 0.31. Использование усредненного коэффициент Пуассона обусловлено анизотропией кристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Увеличение значения E пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на Si(011)/SiC подтверждает гипотезу о том, что при измерении пленки соотношением Герца на измерение E влияют полярность лицевой поверхности и ее поверхностная энергия.

4.4 Квантово-химическое моделирование упругопластических свойств β -Ga₂O₃

Для сопоставления полученных экспериментальных данных с теоретическими в данном параграфе упругие свойства кристалла β -Ga₂O₃ были промоделированы методами квантовой химии [124]. Прежде всего, необходимо отметить, что β -Ga₂O₃ обладает моноклинной C2/m симметрией, что означает, что упругие свойства по осям x , y , z будут различными. Вид кристаллической структуры β -Ga₂O₃ в стандартной ориентации [125] вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ изображены. В общем случае моноклинной симметрии тензор упругости c_{ij} кристалла со стандартной ориентацией будет иметь вид [125]:

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Из 36 элементов тензора имеются лишь 13 различных ненулевых элементов. Вычисление тензора упругости проводилось методом функционала плотности в базисе плоских волн с использованием приближения псевдопотенциалов. Для этого использовался код Quantum Espresso [126]. Обменно-корреляционные эффекты вычислялись в рамках градиентного функционала PBESOL [125]. Для расчетов использовались наиболее точные нормосохраняющие псевдопотенциалы, приводящие к погрешности порядка 0.3 meV/atom. Энергия обрезания плоских волн составляла 75 Ha. В обратном пространстве использовалась сетка по схеме Монхорста-Пака из $7 \times 7 \times 4$ точек, отвечающая расстоянию между точками 0.05 1/Å. Результаты расчетов таковы:

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} 208 & 118 & 146 & 0 & 0 & 0 \\ 118 & 335 & 83 & 0 & 0 & 0 \\ 146 & 83 & 318 & 0 & 19 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 50 & 0 & 9 \\ 0 & 0 & 19 & 0 & 77 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9 & 0 & 96 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

где все компоненты выражены в ГПа, причем c_{15} , c_{25} случайно оказались равными 0.

Компоненты данного тензора не сильно отличаются от результатов расчета в рамках приближения локальной плотности с использованием присоединенных плоских волн [127]. Вычисление матрицы, обратной к (2), дает коэффициенты тензора податливости, выраженные в ГПа⁻¹:

$$s_{ij} = \begin{pmatrix} 0.0084 & -0.0021 & -0.0033 & 0 & 0.0011 & 0 \\ -0.0021 & 0.0037 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0033 & 0 & 0.0047 & 0 & -0.0013 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0204 & 0 & -0.0019 \\ 0.0011 & 0 & -0.0013 & 0 & 0.0133 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.0019 & 0 & 0.0106 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Отсюда могут быть вычислены зависимости от направления модуля Юнга, коэффициента Пуассона, модуля сдвига и других упругих характеристик $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. В частности, модули Юнга по направлениям (100), (010), (001), изображенные на рисунке 4.5, равны соответственно $E_{Y(x)} = 120$ ГПа, $E_{Y(y)} = 268$ ГПа, $E_{Y(z)} = 211$ ГПа, а коэффициенты Пуассона равны $\nu_{xy} = 0.25$, $\nu_{xz} = 0.40$, $\nu_{yx} = 0.57$, $\nu_{yz} = 0$, $\nu_{zx} = 0.70$, $\nu_{zy} = 0$. С помощью онлайн-приложения. С помощью ELATE [128] (<http://progs.coudert.name/elate>) были рассчитаны основные упругопластические характеристики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а именно, модуль Юнга (рисунок 4.5 (а)), коэффициент линейной сжимаемости (рисунок 4.5 (б)), коэффициент Пуассона (рисунок 4.5 (в)), модуль сдвига (рисунок 4.5 (г)).

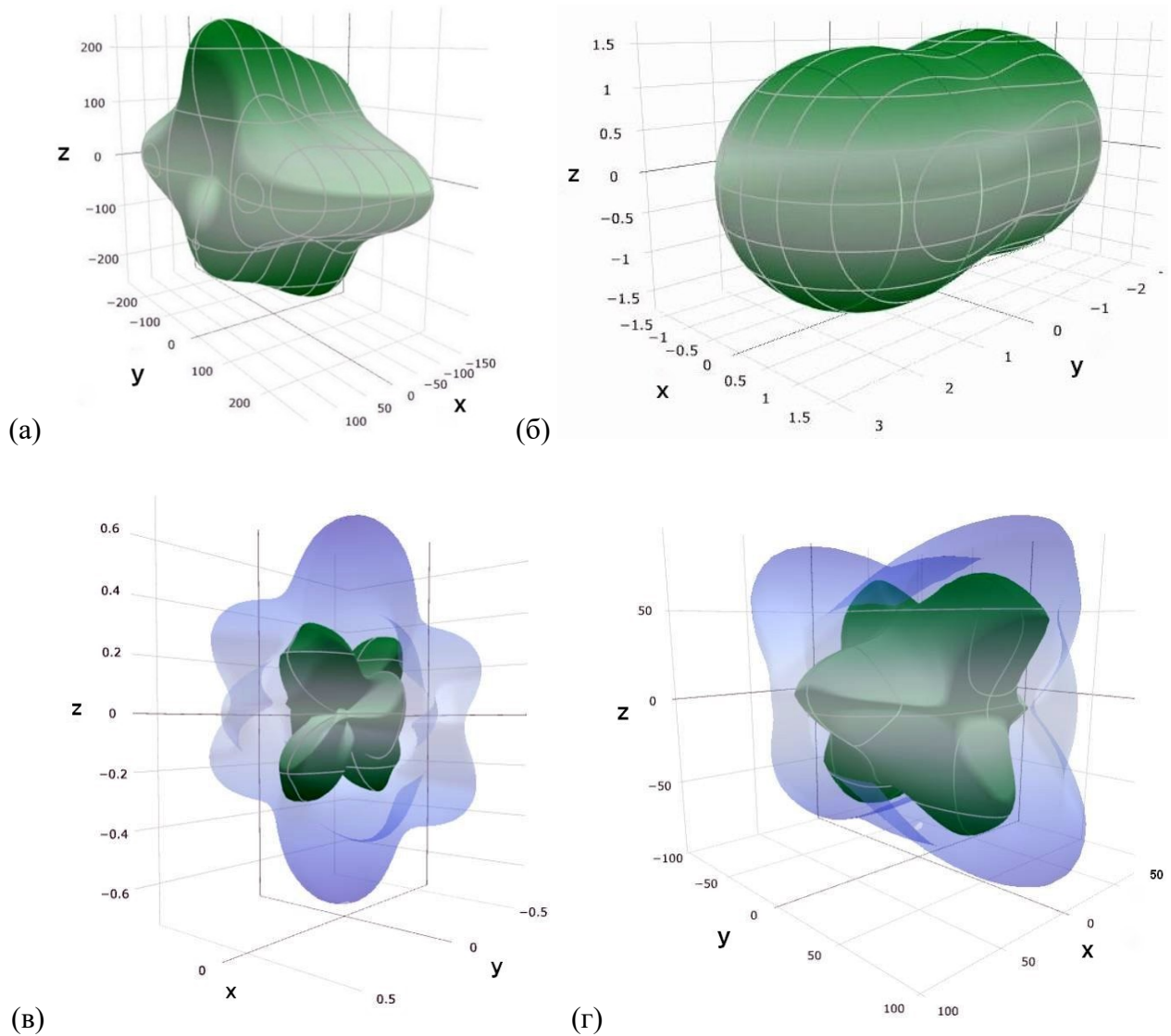


Рисунок 4.5 - Характеристики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, рассчитанные по тензору упругости (4.2); (а) поверхность модуля Юнга, (б) поверхность линейной сжимаемости, (в) поверхности наибольшего возможного и наименьшего возможного значений коэффициента Пуассона, (г) поверхности наибольшего возможного и наименьшего возможного значений модуля сдвига

Усреднение по методу Хилла [123] дает следующие результаты для поликристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: объемный модуль $B=171$ ГПа, модуль сдвига $G=73$ ГПа, модуль Юнга $E_Y=192$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0.31$. Именно это значение коэффициента Пуассона использовалось при обработке данных наноиндентирования.

Твердость напрямую методами квантовой химии не моделируется. Однако, ее можно определить косвенно, зная предел прочности σ , а предел прочности можно оценить, рассчитав методами квантовой химии зависимость напряжение-деформация. Моноклинная симметрия означает очень сложную зависимость как предела прочности, так и твердости от направления.

Поэтому в настоящей работе моделировалась деформация лишь в направлении $\langle 100 \rangle$, так как именно в этом направлении модуль Юнга наименьший по сравнению с $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. По заданной деформации методом функционала плотности вычислялся модуль напряжения в кристалле. Использовались те же самые приближения, что и при расчете тензора упругости, т.е. функционал PBESOL [125], энергия обрезания плоских волн 60 Ha, сетка по схеме Монхорста-Пака из $7 \times 7 \times 4$ точек. Полученная зависимость напряжение-деформация в направлении $\langle 100 \rangle$ изображена на рисунке 4.6.

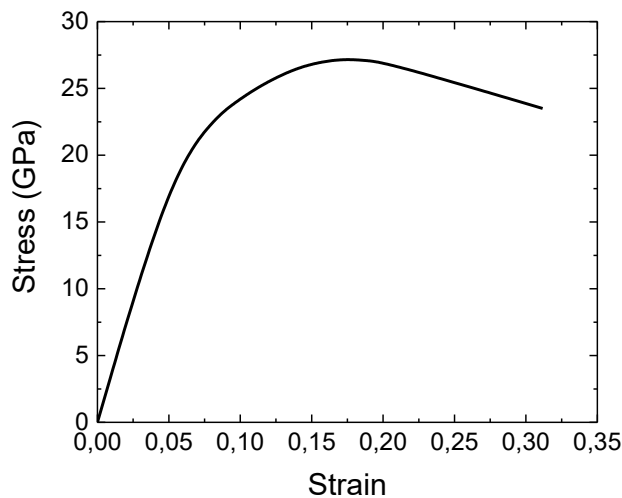


Рисунок 4.6 - Зависимость напряжения – деформация для кристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в направлении (100), вычисленная методами квантовой химии. Точка максимума $\sigma = 27$ ГПа соответствует пределу прочности в данном направлении

Предел прочности $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в направлении $\langle 100 \rangle$ σ_x оценивается как точка максимума этой кривой, т.е. $\sigma_x = 27$ ГПа. Тогда по классической изотропной модели расширяющейся полости, предложенной Джонсоном [129], можно оценить твердость кристалла H :

$$H = \frac{2}{3} \sigma \left[1 + \ln \left(\frac{E_Y \cos \theta}{3\sigma} \right) \right], \quad (4.4)$$

где E_Y — модуль Юнга,

θ — половина угла индентора (в нашем случае $\theta = 65.03^\circ$).

Учитывая, что в направлении $\langle 100 \rangle$ $E_x = 138$ ГПа, из формулы (4) получим $H \approx 10.7$ ГПа. Оценить твердость в других направлениях по изотропной формуле (4) невозможно, так как маленький модуль Юнга $E_{Y(x)}$ будет искажать деформацию в направлениях, где модуль Юнга больше.

Заключение

В данной главе методом НИ были исследованы упругопластические свойства пленок β -Ga₂O₃ выращенных методом ХГЭ на гибридных подложках SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111). Показано, что пленка β -Ga₂O₃, сформированная на гибридной структуре SiC /Si(001) является наиболее жесткой и твердой, а слой β -Ga₂O₃ на подложке SiC/Si(111) напротив является наиболее эластичным и мягким. Моделирование упругих свойств β -Ga₂O₃ методами квантовой химии показало, что они являются сильно анизотропными. В частности, модуль Юнга в направлении $\langle 100 \rangle$ равен 120 ГПа и близок к минимальному модулю Юнга 119 ГПа (который соответствует направлению $\langle -1, 0, -0.07 \rangle$ в стандартной ориентации). Данное значение модуля Юнга прекрасно соответствует модулю упругости β -Ga₂O₃ $E=120$ ГПа, выращенному на SiC/Si(111). Кроме того, прямоугольная огранка кристаллов β -Ga₂O₃ в этом случае как раз соответствует направлению $\langle 100 \rangle$ в стандартной ориентации. Поэтому, можно сделать вывод о том, что на подложке SiC/Si(111) оксид галлия преимущественно растет в направлении $\langle 100 \rangle$. Измеренный коэффициент твердости β -Ga₂O₃ в этом случае $H=9$ ГПа также в пределах погрешности совпадает с коэффициентом твердости в направлении $\langle 100 \rangle$ $H=10.7$ ГПа, который оценивался методами квантовой химии с помощью предела прочности в этом направлении. На подложках SiC/Si(011) и SiC/Si(001) оксид галлия растет более жесткий, особенно в последнем случае, что говорит об изменении ориентации оксида галлия. Возможно, что в случае SiC/Si(001) ориентация оксида галлия близка к направлению (010) с теоретическим модулем Юнга $E_Y=268$ ГПа. Различие между этим значением и экспериментально измеренным $E=215$ ГПа может объясняться не только отличием ориентации оксида галлия от направления $\langle 010 \rangle$, но и несовершенством методики Оливера-Фарра, которая, строго говоря, позволяет определить модуль упругости, а для анализа используется усредненный коэффициент Пуассона. Как показало моделирование методами квантовой химии коэффициент Пуассона оксида галлия очень сильно зависит от направления. Интересно отметить, что ν_{yz} и ν_{zy} принимают нулевые значения.

В целом, данные моделирования методами квантовой химии неплохо совпадают с экспериментальными данными, полученными наноиндентированием, что свидетельствует о том, что упругопластические свойства пленок β -Ga₂O₃, выращенных на подложках Si с буферным слоем SiC, примерно соответствуют свойствам объемных кристаллов.

Список сокращений и условных обозначений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

НИ – наноиндентирование

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ХГЭ – хлорид-гидридная эпитаксия

МОСVD (от англ. Metal-organic chemical vapor deposition) – метод химического осаждения из газовой фазы путем термического разложения металлоорганических соединений для получения материалов (металлов и полупроводников), в том числе путем эпитаксиального выращивания.

HVPE (от англ. Hydride vapor phase epitaxy) – хлоридно-гидридная газофазная эпитаксия

МВЕ (от англ. Molecular beam epitaxy) – молекулярно-лучевая эпитаксия

A_c – проекция площади контакта индентора с образцом

C – контактная податливость

E – модуль упругости

E_{инд} – модуль упругости материала индентора

E_{обр} – модуль упругости исследуемого образца

E_{пл} – модуль упругости пленки

E_{подл} – модуль упругости подложки

E_{эфф} – эффективный модуль упругости системы пленка-подложка

E_Y – модуль Юнга

E' – приведенный модуль упругости

F – сила вдавливания

F_{мин} – минимальная сила вдавливания

H – твердость

$H_{и}$ – истинная твердость

$H_{м}$ – микротвердость

$H_{м(эфф)}$ – эффективная микротвердость

$H_{пл}$ – твердость пленки

$H_{подл}$ – твердость подложки

H_y – универсальная твердость

$H_{эфф}$ – эффективная твердость системы пленка-подложка

H_b – микротвердость буферной подложки

h – смещение индентора от поверхности образца (глубина индентирования)

h_0 – начальное смещение индентора

h_c – глубина контакта индентора с образцом

h_{max} – максимальное смещение индентора

$K_{пл}$ – вязкость разрушения пленки

p_m – среднее контактное давление

R – радиус индентора

S – жесткость в контакте

t – толщина пленки

t_{dwell} – время выдержки

t_{load} – время нагрузки

$Y_{пл}$ – предел текучести пленки

$Y_{подл}$ – предел текучести подложки

$\nu_{инд}$ – коэффициент Пуассона материала индентора

$\nu_{обр}$ – коэффициент Пуассона исследуемого образца

атом C – атом углерода

Al₂O₃ – сапфир

AlN – нитрид алюминия

CO – монооксид углерода

GaN – нитрид галлия

Ga₂O₃ – оксида галлия

Si – кремний

SiC – карбид кремния

SiH₄ – тетрагидрид кремния

α-Ga₂O₃ – оксида галлия α-фазы

β-Ga₂O₃ – оксид галлия β-фазы

Список литературы

1. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 7. – С. 1188-1195.
2. Овидько И. А., Семенов Б. Н., Шейнерман А. Г. Механика деформируемых наноматериалов. – 2013.
3. Бочкарев А. О., Греков М. А. Влияние поверхностных напряжений на жесткостные свойства и устойчивость нанопластины в задаче Кирша //Физическая мезомеханика. – 2017. – Т. 20. – №. 6. – С. 62-76.
4. Zhang T. Y., Xu W. H. Surface effects on nanoindentation //Journal of Materials research. – 2002. – Т. 17. – №. 7. – С. 1715-1720.
5. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 12. – С. 2113-2142.
6. Fischer-Cripps A. C. //Nanoindentation. – Springer, New York, NY, 2011.
7. Higashiwaki M. et al. Gallium oxide (Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β -Ga₂O₃ (010) substrates //Applied Physics Letters. – 2012. – Т. 100. – №. 1. – С. 013504.
8. Sasaki K. et al. Ga₂O₃ Schottky Barrier Diodes Fabricated by Using Single-Crystal β -Ga₂O₃ (010) Substrates // IEEE Electron Device Letters 34(4) (2013) 493.
9. Xu J., Zheng W., Huang F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Т. 7. – №. 29. – С. 8753-8770.
10. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments //Journal of materials research. – 1992. – Т. 7. – №. 6. – С. 1564-1583.
11. Bhattacharya A. K., Nix W. D. Finite element simulation of indentation experiments //International Journal of Solids and Structures. – 1988. – Т. 24. – №. 9. – С. 881-891.
12. Korsunsky A. M. et al. On the hardness of coated systems //Surface and Coatings Technology. – 1998. – Т. 99. – №. 1-2. – С. 171-183.
13. Doerner M. F., Nix W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments //Journal of Materials research. – 1986. – Т. 1. – №. 4. – С. 601-609.

14. Huajian G., Cheng-Hsin C., Jin L. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials //International journal of Solids and Structures. – 1992. – Т. 29. – №. 20. – С. 2471-2492.
15. Поваренных А. С. Вычисление твердости минералов по Моосу на основании кристаллохимических данных, Минерал. сб //Львовск. геол. общ. – 1959. – №. 13. – С. 84-106.
16. Hardness A. B. Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials1. – 2015.
17. Hill R., Storåkers B., Zdunek A. B. A theoretical study of the Brinell hardness test //Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1989. – Т. 423. – №. 1865. – С. 301-330.
18. Knoop F., Peters C. G., Emerson W. B. A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements //Journal of Research of the National Bureau of standards. – 1939. – Т. 23. – №. 1. – С. 39.
19. Rockwell H. M., Rockwell S. P. Hardness tester //US Patent. – 1914. – С. 1294171.1919-02.
20. Low III S. R. et al. NIST Recommended practice guide: Rockwell hardness measurement of metallic materials. – 2001.
21. ISO E. N. 6507-1: 2005 //Metallic materials—Vickers hardness test—Part. – Т. 1.
22. Kato H., Takahashi M., Ikeuchi K. Nanoindentation hardness test for estimation of Vickers hardness //Transactions of JWRI. – 2006. – Т. 35. – №. 1. – С. 57-61.
23. Терновский А. П. и др. Некоторые возможности применения метода испытания на микротвердость по глубине отпечатка на приборе УПМ-1. – 1974.
24. Bulychev S. I. et al. Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram //Ind. Lab. – 1975. – Т. 41. – №. 9. – С. 1409-1412.
25. Fischer-Cripps A. C. Elastic-plastic behaviour in materials loaded with a spherical indenter //Journal of materials science. – 1997. – Т. 32. – №. 3. – С. 727-736.
26. Feng G., Ngan A. H. W. Effects of creep and thermal drift on modulus measurement using depth-sensing indentation //Journal of materials research. – 2002. – Т. 17. – №. 3. – С. 660-668.
27. Herrmann K. et al. Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation //Thin solid films. – 2000. – Т. 377. – С. 394-400.
28. Enders S., Grau P., Hawthorne H. M. Determination of the real indenter shape for nanoindentation/nanotribology tests by surface metrological and analytical investigations //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2000. – Т. 649.
29. Greenwood J. A., Williamson J. B. P. Contact of nominally flat surfaces //Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and physical sciences. – 1966. – Т. 295. – №. 1442. – С. 300-319.

30. Greenwood J. A., Tripp J. H. The contact of two nominally flat rough surfaces //Proceedings of the institution of mechanical engineers. – 1970. – Т. 185. – №. 1. – С. 625-633.
31. Johnson K. L., Johnson K. L. Contact mechanics. – Cambridge university press, 1987.
32. Joslin D. L., Oliver W. C. A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests //Journal of Materials Research. – 1990. – Т. 5. – №. 1. – С. 123-126.
33. Hertz H. On the contact of elastic solids //Z. Reine Angew. Mathematik. – 1881. – Т. 92. – С. 156-171. Translated and reprinted in English in Hertz's Miscellaneous Papers, Macmillan & Co., London, 1896, Ch. 5.
34. Hertz H. On hardness //Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses. – 1882. – Т. 61. – С. 410. Translated and reprinted in English in Hertz's Miscellaneous Papers, Macmillan & Co, London, 1896, Ch. 6.
35. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. – Наука, 1965. – С. 204.
36. Chen X. et al. Mechanical resonance of quartz microfibers and boundary condition effects //Journal of applied physics. – 2004. – Т. 95. – №. 9. – С. 4823-4828.
37. Hong S. H. et al. Characterization of elastic moduli of Cu thin films using nanoindentation technique //Composites science and technology. – 2005. – Т. 65. – №. 9. – С. 1401-1408.
38. Шугуров А. Р., Панин А. В., Оскомов К. В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 6. – С. 1007-1012.
39. Laksana C. P. et al. Deep-UV sensors based on SAW oscillators using low-temperature-grown AlN films on sapphires //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2011. – Т. 58. – №. 8. – С. 1688-1693.
40. Jian S. R., Chen G. J., Lin T. C. Berkovich nanoindentation on AlN thin films //Nanoscale research letters. – 2010. – Т. 5. – №. 6. – С. 935-940.
41. Мощенок В. И. Наноиндентирование и нанотвердость материалов //Автомобильный транспорт. – 2008. – №. 22.
42. Пятак А. И. и др. Новые принципы оценки твердости массового контроля качества деталей машин //Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. – 2008. – №. 43.
43. Weihs T. P. et al. Mechanical deflection of cantilever microbeams: A new technique for testing the mechanical properties of thin films //Journal of Materials Research. – 1988. – Т. 3. – №. 5. – С. 931-942.
44. Böklen R. The Science of Hardness Testing and Its Applications //Ed.:] H. Westbrook, H. Conrad, ASM, Metals Park, OH. – 1973. – С. 453–491.

45. Jönsson B., Hogmark S. Hardness measurements of thin films //Thin solid films. – 1984. – Т. 114. – №. 3. – С. 257-269.
46. Puchi-Cabrera E. S., Berrios J. A., Teer D. G. On the computation of the absolute hardness of thin solid films //Surface and Coatings Technology. – 2002. – Т. 157. – №. 2-3. – С. 185-196.
47. Amano H. et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer //Applied Physics Letters. – 1986. – Т. 48. – №. 5. – С. 353-355.
48. Nakamura S., Harada Y., Seno M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth //Applied physics letters. – 1991. – Т. 58. – №. 18. – С. 2021-2023.
49. Nikishin S. A. et al. High quality GaN grown on Si (111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia //Applied physics letters. – 1999. – Т. 75. – №. 14. – С. 2073-2075.
50. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Гетероэпитаксия тонких пленок за счет формирования ансамбля дилатационных диполей //Доклады Академии наук. – Общество с ограниченной ответственностью Интеграция: Образование и Наука, 2012. – Т. 444. – №. 3. – С. 266-266.
51. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Т. 47. – №. 31. – С. 313001.
52. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния //Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 8. – С. 1457-1485.
53. Kukushkin S. A., Osipov A. V. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles //Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 113. – №. 2. – С. 024909.
54. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Анизотропия твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии //Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – №. 12. – С. 1575-1579.
55. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый механизм релаксации упругой энергии при гетероэпитаксии монокристаллических пленок: взаимодействие точечных дефектов и дилатационные диполи //Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2013. – №. 2. – С. 122-136.
56. Кукушкин С. А. и др. Метод неравновесной гетероэпитаксии карбида кремния на кремнии //Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – №. 20. – С. 6.
57. Bessolov V. N. et al. Pendeco-epitaxy of stress-free AlN layer on a profiled SiC/Si substrate //Thin Solid Films. – 2016. – Т. 606. – С. 74-79.

58. Kukushkin S. A. et al. The mechanism of growth of GaN films by the HVPE method on SiC synthesized by the substitution of atoms on porous Si substrates //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2018. – Т. 7. – №. 9. – С. P480.
59. Лихачев А. И., Нащекин А. В., Сошников И. П. Эволюция ансамбля микропор в структуре SiC/Si в процессе роста методом замещения атомов //Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 3.
60. Rzhanov A. V. (ed.). Основы эллипсометрии. – Наука, Сибирское отделение, 1979.
61. Losurdo M., Hingerl K. (ed.). Ellipsometry at the Nanoscale. – Berlin : Springer, 2013. – С. 730.
62. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Определение политипного состава пленок карбида кремния методом ультрафиолетовой эллипсометрии //Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – №. 4.
63. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Оптические свойства, зонная структура и проводимость межфазной границы раздела гетероструктуры 3C-SiC (111)/Si (111), выращенной методом замещения атомов //Energy. – 2020. – Т. 20. – №. 10. – С. e1.
64. Навицкий А. Н. Применение электронографии для исследования структуры и фазового состава тонких пленок. – 2017.
65. Ищенко А. А., Гиричев Г. В., Тарасов Ю. И. Дифракция электронов. – 2013.
66. Bockowski M. et al. Challenges and future perspectives in HVPE-GaN growth on ammonothermal GaN seeds //Semiconductor Science and Technology. – 2016. – Т. 31. – №. 9. – С. 093002.
67. Jeon H. et al. Thick AlN epilayer grown by using the HVPE method //Journal of the Korean Physical Society. – 2015. – Т. 67. – №. 4. – С. 643-647.
68. Nikolaev V. I. et al. HVPE growth and characterization of ϵ -Ga₂O₃ films on various substrates //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2020. – Т. 9. – №. 4. – С. 045014.
69. Bhushan B. (ed.). Nanotribology and Nanomechanics I: Measurement Techniques and Nanomechanics. – Springer Science & Business Media, 2011. – Т. 1.
70. Hay J. L., O'Hern M. E., Oliver W. C. Tie Importance of Contact Radius for Substrate-Independent Property Measurement of Thin Films //MRS Online Proceedings Library. – 1998. – Т. 522. – №. 1. – С. 27-32.
71. Авров Д. Д., Лебедев А. О., Таиров Ю. М. Политипные включения и политипная стабильность кристаллов карбида кремния //Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – №. 4. – С. 501-508.
72. Ning X. J., Huvey N., Pirouz P. Dislocation Cores and Hardness Polarity of 4H-SiC //Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Т. 80. – №. 7. – С. 1645-1652.

73. Filimonov S. N. Ab initio calculations of absolute surface energies of clean and hydrogen covered 3C-SiC (001),(110) and (111) surfaces //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 821. – С. 363-366.
74. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения //Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108. – №. 9. – С. 3-42.
75. Osipov A. V. A continuum model for thin-film condensation //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1995. – Т. 28. – №. 8. – С. 1670.
76. Kaneko T. et al. First-principles study on reconstruction of 4H-SiC (0001) and (0001 $\bar{1}$) //Surface Science. – 2016. – Т. 647. – С. 45-50.
77. Czochralski J. A new method for the measurement of the crystallization rate of metals //Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1918. – Т. 92. – С. 219-221.
78. Huang H., Yan J. Possibility for rapid generation of high-pressure phases in single-crystal silicon by fast nanoindentation //Semiconductor Science and Technology. – 2015. – Т. 30. – №. 11. – С. 115001.
79. Wang S. et al. Investigations of phase transformation in monocrystalline silicon at low temperatures via nanoindentation //Scientific Reports. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-7.
80. Bellitto V. (ed.). Atomic force microscopy: imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale. – BoD–Books on Demand, 2012.
81. Zhou W., Wang Z. L. (ed.). Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. – Springer science & business media, 2007.
82. Kiely J. D., Hwang R. Q., Houston J. E. Effect of surface steps on the plastic threshold in nanoindentation //Physical Review Letters. – 1998. – Т. 81. – №. 20. – С. 4424.
83. Shaohua C., Lei L., Tzuchiang W. Nanoindentation of thin-film-substrate system: Determination of film hardness and Young's modulus //Acta Mechanica Sinica. – 2004. – Т. 20. – №. 4. – С. 383-392.
84. Voyiadjis G. Z., Peters R. Size effects in nanoindentation: an experimental and analytical study //Acta mechanica. – 2010. – Т. 211. – №. 1. – С. 131-153.
85. Петухов Б. В. Теория зуба текучести в малодислокационных кристаллах //Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – №. 11. – С. 42-47.
86. Quay R. Gallium nitride electronics. – Springer Science & Business Media, 2008. – Т. 96.
87. Iost A. et al. A comparison of models for predicting the true hardness of thin films //Thin Solid Films. – 2012. – Т. 524. – С. 229-237.
88. Westbrook J. H. The science of hardness testing and its research applications. – 1973.

89. Chicot D., Lesage J. Absolute hardness of films and coatings //Thin solid films. – 1995. – Т. 254. – №. 1-2. – С. 123-130.
90. Бессолов В. Н. и др. Хлоридная газофазная эпитаксия GaN слоев, выращенных на подложке Si (111) с AlN буферным подслоем //Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – №. 21.
91. Бессолов В. Н. и др. Нитрид алюминия на кремнии: роль промежуточного SiC слоя и технологии хлоридной газофазной эпитаксии //Письма в Журнал технической физики. – 2010. – Т. 36. – №. 11. – С. 17-23.
92. Yonenaga I. Hardness of bulk single-crystal GaN and AlN //MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. – 2002. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-4.
93. Yonenaga I., Shima T., Sluiter M. H. F. Nano-indentation hardness and elastic moduli of bulk single-crystal AlN //Japanese journal of applied physics. – 2002. – Т. 41. – №. 7R. – С. 4620.
94. Jian S. R., Juang J. Y. Indentation-induced mechanical deformation behaviors of AlN thin films deposited on c-plane sapphire //Journal of Nanomaterials. – 2012. – Т. 2012.
95. Nowak R. et al. Elastic and plastic properties of GaN determined by nano-indentation of bulk crystal //Applied physics letters. – 1999. – Т. 75. – №. 14. – С. 2070-2072.
96. Hernández S. A. G. et al. Elastic modulus and hardness of cubic GaN grown by molecular beam epitaxy obtained by nanoindentation //Thin Solid Films. – 2020. – Т. 699. – С. 137915.
97. Jian S. R., Fang T. H., Chuu D. S. Analysis of physical properties of III-nitride thin films by nanoindentation //Journal of electronic materials. – 2003. – Т. 32. – №. 6. – С. 496-500.
98. Nikolaev V. I., Shpeizman V. V., Smirnov B. I. Determination of elastic moduli of GaN epitaxial layers by microindentation technique //Physics of the Solid State. – 2000. – Т. 42. – №. 3. – С. 437-440.
99. Chen P. et al. Growth of high quality GaN layers with AlN buffer on Si (111) substrates //Journal of crystal growth. – 2001. – Т. 225. – №. 2-4. – С. 150-154.
100. Сорокин Л. М. и др. Структурная характеристика эпитаксиальных слоев GaN на кремнии: влияние буферных слоев //Письма в Журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – №. 7. – С. 72-79.
101. Sharofidinov S. S. et al. GaN growth via HVPE on SiC/Si substrates: growth mechanisms //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Т. 917. – №. 3. – С. 032028.
102. Pharr G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation //Materials Science and Engineering: A. – 1998. – Т. 253. – №. 1-2. – С. 151-159.
103. Tripathy S. et al. Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures grown on Si (111) //Journal of Applied Physics. – 2002. – Т. 92. – №. 7. – С. 3503-3510.

104. Redkov A. V., Osipov A. V., Kukushkin S. A. Molecular dynamics simulation of the indentation of nanoscale films on a substrate //Technical Physics Letters. – 2016. – T. 42. – №. 6. – C. 639-643.
105. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics //Journal of computational physics. – 1995. – T. 117. – №. 1. – C. 1-19.
106. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool //Modelling and simulation in materials science and engineering. – 2009. – T. 18. – №. 1. – C. 015012.
107. Beegan D., Chowdhury S., Laugier M. T. Comparison between nanoindentation and scratch test hardness (scratch hardness) values of copper thin films on oxidised silicon substrates //Surface and Coatings Technology. – 2007. – T. 201. – №. 12. – C. 5804-5808.
108. Ahn J., Mittal K. L., MacQueen R. H. Hardness and adhesion of filmed structures as determined by the scratch technique //Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings. – ASTM International, 1978.
109. Beake B. D., Vishnyakov V. M., Harris A. J. Nano-scratch testing of (Ti, Fe) Nx thin films on silicon //Surface and Coatings Technology. – 2017. – T. 309. – C. 671-679.
110. Tapily K. et al. Thermal behavior of the mechanical properties of GaN throughout hydrogen-induced thin layer transfer //ECS Transactions. – 2010. – T. 33. – №. 4. – C. 241.
111. Bhushan B., Li X. Micromechanical and tribological characterization of doped single-crystal silicon and polysilicon films for microelectromechanical systems devices //Journal of Materials Research. – 1997. – T. 12. – №. 1. – C. 54-63.
112. Puech P. et al. GaN nanoindentation: A micro-Raman spectroscopy study of local strain fields //Journal of applied physics. – 2004. – T. 96. – №. 5. – C. 2853-2856.
113. Lorenz M. R., Woods J. F., Gambino R. J. Some electrical properties of the semiconductor β -Ga₂O₃ //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1967. – T. 28. – №. 3. – C. 403-404.
114. Ogita M. et al. Ga₂O₃ thin films for high-temperature gas sensors //Applied surface science. – 1999. – T. 142. – №. 1-4. – C. 188-191.
115. Higashiwaki M. et al. Depletion-mode Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β -Ga₂O₃ (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 12. – C. 123511.
116. Sasaki K. et al. MBE grown Ga₂O₃ and its power device applications //Journal of Crystal Growth. – 2013. – T. 378. – C. 591-595.

117. Baldini M. et al. Effect of indium as a surfactant in (Ga_{1-x}In_x)₂O₃ epitaxial growth on β -Ga₂O₃ by metal organic vapour phase epitaxy //Semiconductor Science and Technology. – 2015. – Т. 30. – №. 2. – С. 024013.
118. Oshima Y. et al. Epitaxial growth of phase-pure ϵ -Ga₂O₃ by halide vapor phase epitaxy //Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 118. – №. 8. – С. 085301.
119. Nikolaev V. I. et al. Epitaxial growth of (2 0 1) β -Ga₂O₃ on (0001) sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – Т. 47. – С. 16-19.
120. Maslov V. N. et al. β -Ga₂O₃ crystal growing from its own melt //Technical Physics Letters. – 2014. – Т. 40. – №. 4. – С. 303-305.
121. Кукушкин С. А. и др. Эпитаксиальный оксид галлия на подложках SiC/Si //Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 9. – С. 1812.
122. Rao R. et al. Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires //Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 98. – №. 9. – С. 094312.
123. Nye J. F. et al. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. – Oxford university press, 1985.
124. Lee J. G. Computational materials science: an introduction. – CRC press, 2016.
125. Perdew J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces //Physical review letters. – 2008. – Т. 100. – №. 13. – С. 136406.
126. Espresso Q. a modular and open-source software project for quantum simulations of materials/P. Giannozzi [et al.] //J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Т. 21. – №. 39. – С. 395502.
127. Oshima Y. et al. Composition determination of β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ layers coherently grown on (010) β -Ga₂O₃ substrates by high-resolution X-ray diffraction //Applied Physics Express. – 2016. – Т. 9. – №. 6. – С. 061102.
128. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F. X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – Т. 28. – №. 27. – С. 275201.
129. Galanov B. A., Domnich V., Gogotsi Y. Elastic-plastic contact mechanics of indentations accounting for phase transformations //Experimental mechanics. – 2003. – Т. 43. – №. 3. – С. 303-308.