

05

Наноиндентирование и деформационные свойства наномасштабных пленок карбида кремния на кремнии

© А.С. Гращенко¹, С.А. Кукушкин^{1,2}, А.В. Осипов¹

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 июня 2014 г.

Предложена модель, описывающая микротвердость системы наномасштабная пленка–подложка в зависимости от глубины погружения индентора. С ее помощью исследованы деформационные характеристики нанометровой пленки карбида кремния, выращенной на кремнии методом замещения атомов. Определены микротвердость карбида кремния и слоя модифицированного кремния. Методом наноиндентирования измерена толщина пленки карбида кремния. Показано хорошее соответствие между данными наноиндентирования и эллипсометрии.

Наноиндентирование — один из самых эффективных методов исследования различных физико-механических и деформационных свойств как объемных материалов, так и тонких пленок [1–3]. В отношении тонких пленок принято считать, что глубина погружения индентора не должна превышать 10% от толщины пленки [1]. Поскольку обычно глубина погружения индентора в образец составляет 100 nm и более, то методом индентирования, как правило, исследуются пленки толщиной 1–10 μm или даже толще. Однако непрерывное уменьшение характерных размеров электронных компонентов и других продуктов нанотехнологий приводит к необходимости изучать деформационные и прочностные свойства наномасштабных пленок толщиной 50–500 nm и менее. Увеличение чувствительности и разрешающей способности современных нанотестеров привело к тому, что использование глубины погружения 5–20 nm с погрешностью 10% и менее стало реальным, что создает предпосылки для изучения наноиндентирования пленок толщиной от 50 nm.

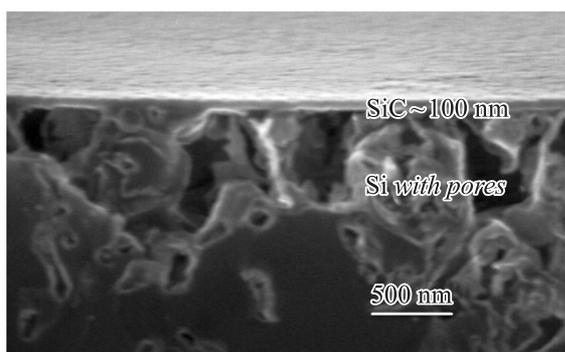


Рис. 1. Электронная микрофотография среза образца SiC/Si, который исследовался наноиндентированием. Хорошо видно, что кремний под пленкой карбида кремния модифицировался в результате химической реакции и содержит большое количество пор и пустот.

В данной работе изучены деформационные характеристики тонкой 100 nm пленки карбида кремния SiC, осажденной на подложке кремния Si методом замещения атомов [4–6]. Это наиболее сложная система для наноиндентирования, поскольку твердая и жесткая пленка находится на мягкой и эластичной подложке. Так как при наложении слоев складываются обратные значения модулей Юнга, то извлечь информацию о деформационных характеристиках жесткой пленки на эластичной подложке максимально сложно. Малая толщина пленки лишь усугубляет ситуацию, поскольку для изучения деформационных свойств таких наносистем необходимо использовать нестандартные методы. Следует подчеркнуть, что при осаждении нанопленок часто изменяются механические характеристики как пленки, так и подложки. У пленки это происходит, как правило, за счет размерных эффектов и изменения состава пленки, а у подложки — за счет образования промежуточных слоев либо из-за диффузии, либо за счет химической реакции при осаждении пленки. Например, при росте пленки SiC на Si толщиной всего 100 nm методом замещения атомов [4–6] модифицируется слой кремния толщиной $\sim 2 \mu\text{m}$ (рис. 1). Этот слой содержит поры и пустоты, поэтому его механические свойства должны отличаться от свойств идеального кристалла Si. Толщина слоя тоже,

как правило, неизвестна. Поэтому перед методом наноиндентирования наномасштабных пленок стоит задача определения толщины пленки и деформационных характеристик пленки и подложки.

Целесообразнее всего это сделать путем измерения эффективной микротвердости H по Виккерсу системы при различных глубинах h погружения индентора в образец, т.е. полученной при использовании зависимости нагрузки от глубины нагрузки. В работе [7] данная система была смоделирована методом конечных элементов и предложена аппроксимационная модель расчета эффективной микротвердости H по известным коэффициентам твердости подложки H_s и пленки H_f , а также толщине пленки t . Эта модель была апробирована на модельных системах с микронной толщиной пленок. Для нанометрового масштаба данную модель предлагается модифицировать следующим образом:

$$H(h) = H_s + (H_f - H_s) \exp \left[- \left(\frac{H_f}{H_s} \frac{h}{at} \right)^k \right], \quad (1)$$

где k и $\alpha = (Y_f/Y_s) \sqrt{E_f/E_s}$ — безразмерные константы, Y_f и Y_s — пределы текучести материала пленки и подложки, E_f и E_s — модули Юнга пленки и подложки соответственно, t — толщина пленки. Модификация по сравнению с [7] заключается в том, что член в круглых скобках содержит подгоночный параметр k , учитывающий жесткость подложки. Тогда как в [7] для мягкой подложки эксперименту удовлетворяла модель с $k = 1$. Зависимость микротвердости H по Виккерсу от глубины погружения индентора связана с тем, что при погружении индентора сначала деформируется пленка и только затем подложка [2].

В данной работе методом наноиндентирования изучалась система, состоящая из пленки SiC, выращенной на подложке Si методом замещения атомов [4–6]. Требовалось определить микротвердость SiC по Виккерсу H_f , микротвердость модифицированного Si H_s , а также толщину пленки t . Для этой цели строились зависимости нагрузки от деформации в режимах нагрузки-разгрузки при глубине погружения индентора h от 10 до 250 nm с помощью нанотестера NanoTest 600 фирмы MicroMaterials. Использовался алмазный индентор Берковича с радиусом закругления 150 nm. Скорость нагрузки и разгрузки индентора была постоянной и равна 0.5 mN/s. Время между двумя измерениями составляет ~ 0.05 s. На рис. 2 представлена типичная зависимость силы, приложенной к индентору, от глубины его проникновения в образец h .

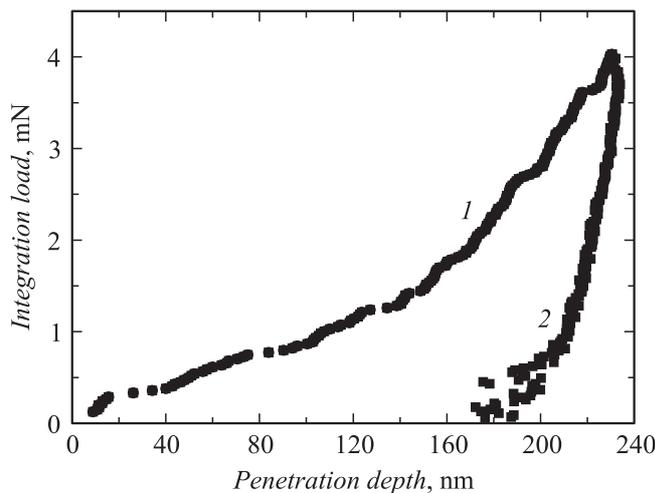


Рис. 2. Зависимости нагрузки от глубины для образца SiC/Si, полученного методом замещения атомов. Наклон кривой при уменьшении нагрузки при $h = 230$ nm соответствует модулю Юнга 110 GPa.

Кривая 1 соответствует нагрузке, из нее вычисляется зависимость эффективной микротвердости образца H от глубины погружения индентора. Кривая 2 соответствует разгрузке, из ее наклона вычисляется модуль Юнга на данной глубине [1]. На рис. 3 приведена зависимость эффективной микротвердости образца SiC/Si от h , которая определяется из кривой нагрузки. При глубине погружения менее 17 nm микротвердость примерно постоянна и на 25% выше микротвердости объемного карбида кремния, равной $H_{\text{SiC}} \approx 33$ GPa [8]. Затем на глубине 20–40 nm твердость резко уменьшается до значения, равного микротвердости чистого кремния $H_{\text{SiC}} \approx 9$ GPa [8]. Далее микротвердость плавно уменьшается до величины, существенно меньшей 9 GPa. Сравнивая измеренную зависимость $H(h)$ и предложенную аппроксимационную зависимость (1), можно определить H_f , H_s и t . Для этого вначале измерялось отношение модулей Юнга E_f/E_s по наклону зависимостей нагрузки от глубины на глубинах индентирования $h = 20$ nm и $h = 230$ nm. Измерения дают $\sqrt{E_f/E_s} \approx \sqrt{400 \text{ GPa}/110 \text{ GPa}} \approx 1.9$, что близко к табличному

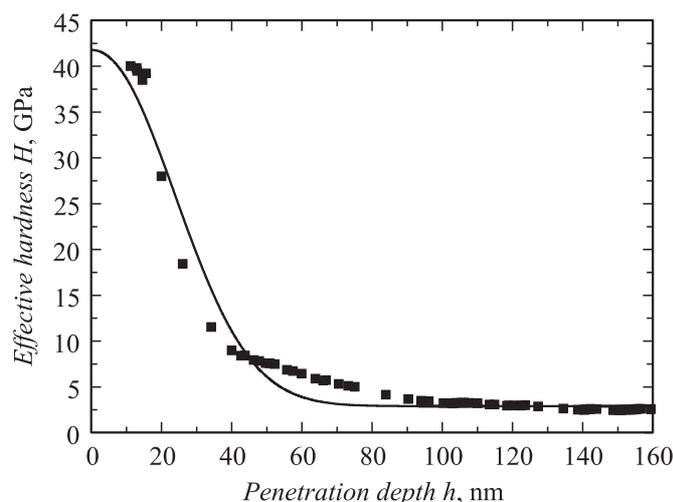


Рис. 3. Зависимость эффективной микротвердости по Виккерсу образца SiC/Si, полученного методом замещения атомов, от глубины погружения индентора. Сплошная линия — теоретическая кривая.

значению $\sqrt{E_f/E_s} \approx 1.65$ [8]. Отношение $Y_f/Y_s \approx 2.5$ определялось из справочных данных [8], что дает $\alpha = 4.7$. Константы H_f , H_s , t и k , входящие в (1), определялись путем сопоставления зависимости (1) с экспериментальной зависимостью $H(h)$ (рис. 3). Метод наименьших квадратов в этом случае дает $H_f = 42 \pm 1$ GPa, $H_s = 3.0 \pm 0.3$ GPa, $t = 100 \pm 20$ nm, $k = 2.1 \pm 0.1$. Теоретическая кривая (1) при этих значениях констант также приведена на рис. 3. Следует подчеркнуть, что использование степени k как параметра минимизации резко уменьшило среднеквадратичное отклонение теоретической зависимости от экспериментальной. По нашему мнению, этот результат однозначно свидетельствует о необходимости варьирования толщины переходного слоя между H_f и H_s , поскольку заранее эта величина точно неизвестна. Кроме модели, описываемой формулой (1), мы использовали для определения величин H_f , H_s и t и другие модели, предложенные в работах [1,2,9]. Однако эти модели не подошли для наномасштабных твердых и жестких пленок, поскольку определенное в рамках этих

подходов среднее квадратичное отклонение экспериментальных кривых от расчетных было слишком большим. Толщину пленки, измеренную методом наноиндентирования мы сравнивали с толщиной, измеренной при помощи метода эллипсометрии. Исследования эллипсометрических спектров данного образца, т.е. зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов привели к следующему выводу. Пленка SiC в данном образце состоит из двух слоев [10]. Верхний слой толщиной 80 нм состоит из кубического полита SiC, который дополнительно содержит 5% кристаллического углерода. Нижний слой толщиной 33 нм представляет собой смесь 6H полита SiC и Si. Таким образом, общая толщина пленки составляет 113 нм, что очень близко к значению 100 нм, полученному наноиндентированием.

Из рис. 3 видно, что основное различие между теоретической зависимостью (1) и экспериментальной состоит в том, что в области погружения индентора 50–80 нм экспериментальная зависимость более плавная. Именно поэтому экспериментальные значения микротвердости имеют большую величину, чем вычисленные по теоретической зависимости (1). Это различие может быть объяснено тем, что на самом деле пленка SiC двухслойная, а модель (1) описывает только однослойные пленки.

Таким образом, метод наноиндентирования может быть использован для анализа деформационных характеристик не только микронных пленок и слоев, но и нанометровых. Предложенная аппроксимационная модель (1) адекватно описывает деформационные свойства наномасштабных пленок, включая жесткие пленки на мягких подложках, и позволяет определить не только микротвердость пленки и подложки, но и толщину пленки. Показано, что микротвердость SiC, выращенного на Si методом замещения атомов, равна 42 GPa, что примерно на 25% выше, чем у объемного SiC. Это может быть связано как с размерными эффектами, так и с наличием дополнительного кристаллического углерода. Микротвердость слоя кремния, модифицированного в процессе роста SiC, равна 3 GPa, что в 3 раза меньше, чем у бездефектного Si. Это связано с большим количеством пор и пустот в этом слое. Толщина пленки SiC, определенная наноиндентированием, 100 нм, что лишь на 12% меньше значения, полученного эллипсометрией. Основное различие вызвано как двухслойностью пленки, так и погрешностью в определении отношения предела текучести пленки и подложки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01102).

Список литературы

- [1] *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation. Heidelberg: Springer, 2011. 277 p.
- [2] *Mann A.B.* // *Nanotribology and Nanomechanics* (B. Bhushan, ed.). Berlin: Springer-Verlag, 2011. P. 391–437.
- [3] *Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В.* // *ФТТ*. 2008. Т. 50. В. 6. С. 1007–1012.
- [4] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V.113. P. 0249091–7.
- [5] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // *ФТТ*. 2014. Т. 56. В. 4. С. 761–768.
- [6] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // *ФТТ*. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1457–1485.
- [7] *Bhattacharya A.K., Nix W.D.* // *Int. J. Solids Struct.* 1988. V. 24. N 12. P 1287–1298.
- [8] *Quay R.* Gallium Nitride Electronics. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 592 p.
- [9] *Iost A., Guillemot G., Rudermann Y., Biggerelle M.* // *Thin Solid Films*. 2012. V. 524. P. 229–237.
- [10] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // *ФТП*. 2013. Т. 47. В. 12. С. 1575–1579.