

05.1;06.5

Исследование методом наноиндентирования твердости и модуля Юнга в тонких приповерхностных слоях карбида кремния со стороны Si- и C-граней

© А.В. Осипов¹, А.С. Гращенко¹, А.Н. Горляк², А.О. Лебедев^{2,3}, В.В. Лучинин², А.В. Марков², М.Ф. Панов², С.А. Кукушкин⁴

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2020 г.

Принято к публикации 29 апреля 2020 г.

Представлены результаты исследования методом наноиндентирования твердости и модуля Юнга приповерхностных слоев гексагонального карбида кремния 4H-SiC, полученного модифицированным методом Лели, со стороны C-грани (000 $\bar{1}$) и Si-грани (0001) при малых глубинах погружения индентора. Показано, что различия в упругих свойствах и твердости SiC распространяются от поверхности в глубь кристалла примерно на глубину 60 nm. Значение модуля Юнга у C-грани практически совпадает с модулем Юнга объемного образца 4H-SiC (~ 400 GPa), что примерно в 2,3 раза выше, чем значение модуля Юнга у Si-грани на глубине от 0 до 35 nm (~ 170 GPa). Значение коэффициента твердости SiC в среднем примерно в 1,5 раза выше у поверхности C-грани (000 $\bar{1}$), чем у Si-грани (0001), на глубине от 0 до 60 nm. Поскольку при деформации или разрушении кристалла (формировании трещин) образуется новая поверхность, на основании полученных данных сделан вывод, что энергия поверхности C-грани также примерно в 1,5 раза выше, чем энергия поверхности Si-грани.

Ключевые слова: наноиндентирование, карбид кремния, твердость, межфазная энергия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.15.49747.18346

Карбид кремния (SiC) — широкозонный полупроводник, обладающий рядом уникальных физико-механических свойств, таких как высокая термическая, радиационная и химическая стойкость, высокая твердость и др. Эти свойства делают SiC перспективным материалом для создания сильноточных и высокочастотных электронных приборов [1]. Кроме того, SiC вызывает в настоящее время значительный интерес в связи с использованием его в качестве подложек для роста других широкозонных полупроводников, а также в связи с получением эпитаксиального графена посредством высокотемпературной сублимации кремния с поверхности SiC [2]. Ряд свойств SiC зависит от того, какая грань используется: Si-грань (0001) или C-грань (000 $\bar{1}$) (рис. 1). Например, в работе [3] показано, что с повышением температуры возникает различие в твердости кристаллов SiC в зависимости от того, какая грань (C- или Si-грань) используется. Если при комнатной температуре для микрометровых глубин погружения индентора различия практически нет, то при повышении температуры (до 1200°C) C-грань становится тверже примерно на 15%, чем Si-грань. В работе [3] это объясняется различием в природе ядер дислокаций, которые образуются при высоких температурах в процессе индентирования Si- и C-граней в микрометровом масштабе. Однако помимо указанных различий при микрометровом масштабе ин-

дентирования должны наблюдаться различия и в нанометровом масштабе индентирования, потому что энергия C-грани (000 $\bar{1}$) SiC существенно выше, чем энергия Si-грани (0001) [4]. Хорошо известно, что многие механические свойства, например твердость кристалла, различные упругие характеристики, тесно связаны с энергией его поверхности, так как в процессах деформации и разрушения образуется новая поверхность [5]. Поэтому очевидно, что в некоторой приповерхностной области механические свойства кристалла SiC будут зависеть от типа поверхности [5]. Однако до сих пор зависимость механических свойств SiC от типа грани практически не исследовалась, что было вызвано нанометровым масштабом этой зависимости. С развитием наноинденторов и компьютерной техники изучение таких зависимостей становится возможным. Настоящая работа посвящена изучению методом наноиндентирования упругих свойств и твердости SiC вблизи C- и Si-граней 4H-SiC, выращенного модифицированным методом Лели.

Модифицированным методом Лели на затравках-пластинах с C-гранью (000 $\bar{1}$) (рис. 1) были выращены слитки 4H-политипа с экспериментально подобранными температурными и скоростными режимами, обеспечивавшими практически одновременный рост и стабилизацию в базисной плоскости 4H-политипа [6]. Температурные градиенты в процессе роста составляли 10–20 K/cm; под-

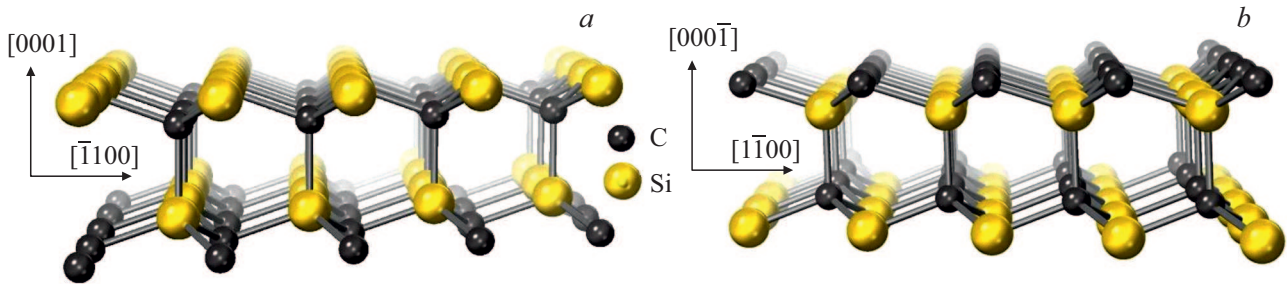


Рис. 1. Si-грань (0001) (a) и C-грань (0001̄) (b) гексагонального карбида кремния без учета реальной реконструкции поверхности.

держивался уровень легирования азотом $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. На этапе получения монокристаллических пластин SiC после обдирки выращенного слитка с целью обозначения кристаллографического направления $[11\bar{2}0]$, а также исключения неоднозначности распознавания Si- и C-граней на скругленный слиток посредством шлифовки наносились большой и малый базовые срезы. Точные положения срезов определялись рентгеновским методом. Последующие стадии получения и обработки пластин из слитка реализовались уже с детерминированием по кристаллографическим направлениям. Дополнительное определение типа грани обработанных пластин SiC возможно различными методами, в частности методом химического травления, например, в расплаве KOH. На этапе производства в целях контрольной проверки достаточно подвергнуть указанной процедуре любую полированную пластину, вырезанную из размеченного слитка. На Si-грани декорируются структурные дефекты, наблюдается селективное травление, в то время как на противоположной грани (C-грани) наблюдается изотропное травление [6]. Различие в рельефе травленной пластины можно легко наблюдать невооруженным глазом или в оптический микроскоп. Окончательная подготовка экспериментальных образцов включала двухстадийную четырехчасовую механическую полировку каждой поверхности двумя различными алмазными пастами с размером зерна ≤ 3 и $\leq 1 \mu\text{m}$ с применением тканевого притира из искусственного волокна. Измерение суммарной толщины слоя шероховатости и слоя естественного оксида на эллипсометре M-2000D J.A. Woollam с вращающимся компенсатором в диапазоне энергий 0.7–6.5 eV дает следующие значения: общая эффективная шероховатость (вместе с оксидным слоем) C-грани (0001̄) пластины SiC равна $l_C = 8 \text{ nm}$, шероховатость Si-грани (0001) пластины SiC равна $l_{Si} = 5 \text{ nm}$.

Полированные пластины 4H-SiC подвергались нагрузке на наноинденторе Nanotest 600 фирмы Micromaterials как C-гранью (0001̄), так и Si-гранью (0001) (рис. 1). При этом использовался алмазный индентор Берковича [7] с радиусом закругления 100 nm. Скорость нагрузки была постоянной и равной 0.5 mN/s, а максимальная сила нагрузки на индентор не превышала 1.5 mN. Среднее время между измерениями примерно равно 0.05 s. Для того чтобы учесть различие в шероховатостях у C-грани и Si-грани, в качестве начала отчета глубины погружения

индентора выбиралась усредненная точка пересечения кривой нагрузки и оси абсцисс, т.е. начало слоя SiC. Прежде всего необходимо отметить, что кривая разгрузки практически полностью совпадала с кривой нагрузки, т.е. при глубинах погружения наноиндентора $\sim 60 \text{ nm}$ и менее кристалл карбида кремния является упругим материалом. Разница между процессами нагружения C-грани и Si-грани представлена на рис. 2. При одинаковой нагрузке в интервале 0.3–1.3 mN индентор глубже погружается в Si-грань примерно на 8–10 nm. При глубине погружения менее $h < 35 \text{ nm}$ зависимости нагрузки F от глубины погружения можно аппроксимировать степенной функцией $F \sim h^{3/2}$. Очевидно, это связано с тем, что при таких малых глубинах погружения индентор Берковича идентичен сферическому индентору, для которого в случае упругого взаимодействия с образцом справедливо соотношение Герца [7]:

$$F = \frac{4}{3} \left[\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} h^{3/2} \sqrt{R}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, индексы s и i относятся к образцу и индентору соответственно, R — радиус наконечника сферического индентора. Сопоставляя экспериментальные данные при $h < 35 \text{ nm}$ (рис. 2) с соотношением (1), можно найти модуль Юнга для C- и Si-граней: $E_C = 400 \text{ GPa}$, $E_{Si} = 170 \text{ GPa}$. Проведение аналогичных измерений для тестового образца кварца позволяет оценить погрешность данных измерений модуля Юнга как 5%. Следует отметить, что модуль Юнга для C-грани практически совпадает с модулем Юнга объемного образца 4H-SiC $E = 400 \text{ GPa}$, который измеряется в пластической области при глубинах погружения $\sim 1000 \text{ nm}$. Иными словами, при малых глубинах погружения Si-грань в 2.3 раза менее упругая, чем C-грань или объемный кристалл.

Расчет твердости кристалла SiC при различных глубинах погружения индентора, выполненный на основе реальной геометрии индентора, показан для обеих граней на рис. 3. Твердость H однородного кристалла всегда нарастает при увеличении глубины погружения индентора, но в случае 4H-SiC она нарастает по-разному для C- и Si-граней. Твердость у C-грани нарастает до твердости объемного кристалла $H_{SiC} \approx 35 \text{ GPa}$ значительно быстрее, чем у Si-грани. В среднем при глубинах

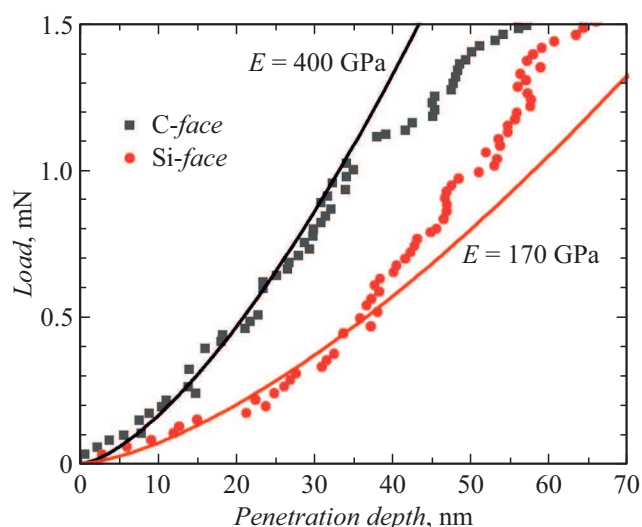


Рис. 2. Диаграмма нагрузка F –глубина погружения h для С-грани (000 $\bar{1}$) и Si-грани (0001) 4H-SiC в упругой области погружения < 60 nm при использовании индентора Берковича с радиусом закругления 100 nm. Сплошными линиями показаны теоретические зависимости (1), полученные для значений модуля Юнга образца 400 и 170 GPa.

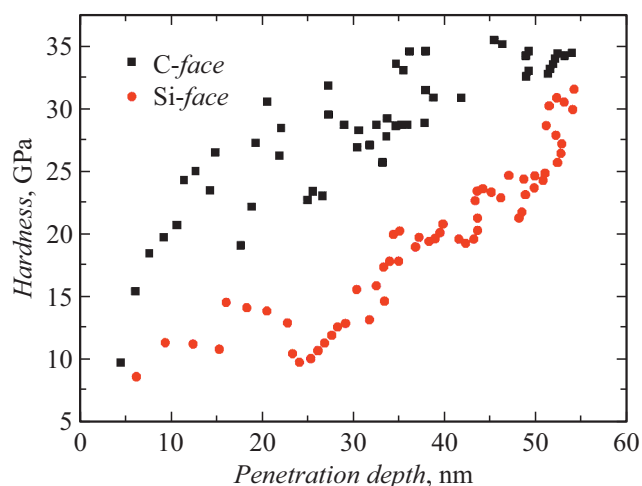


Рис. 3. Зависимость твердости кристалла 4H-SiC для С-грани (000 $\bar{1}$) и Si-грани (0001) в зависимости от глубины погружения индентора.

погружения от 10 до 50 nm твердость С-грани примерно в 1.5 раза выше, чем у Si-грани. Данный результат напрямую связан с тем, что энергия поверхности С-грани выше, чем энергия поверхности Si-грани, поэтому процесс образования новой поверхности у С-грани протекает тяжелее.

Таким образом, в работе напрямую показано различие упругих свойств и твердости 4H-SiC в приповерхностных слоях С- и Si-граней. Данное различие особенно заметно при глубинах погружения индентора менее 60 nm. При одинаковых нагрузках, меньших 1.2 mN, глубина погружения индентора в С-грань на 8–10 nm

меньше, чем в Si-грань (рис. 2). Модуль Юнга вблизи С-грани практически совпадает с модулем Юнга объемного кристалла $E = 400$ GPa в направлении (0001), тогда как модуль Юнга вблизи Si-грани на глубине до 35 nm в 2.3 раза меньше (170 GPa). Твердость кристалла 4H-SiC нарастает с глубиной погружения быстрее у С-грани, при глубинах погружения от 10 до 50 nm твердость SiC у С-грани в среднем примерно в 1.5 раза выше, чем у Si-грани (рис. 3). Поскольку твердость кристалла напрямую связана с энергией его поверхности [4], на основании полученных данных можно сделать вывод, что энергия поверхности С-грани кристалла SiC примерно в 1.5 раза выше энергии поверхности Si-грани, что согласуется с данными моделирования методом функционала плотности [5,8,9]. Влияние этой разницы распространяется в глубь кристалла примерно на 60 nm.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

Финансирование работы

А.В. Осипов и А.С. Гращенко выполняли свою часть работы в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № АААА-А18-118012790011-3. С.А. Кукушкин осуществлял свою часть работы в рамках проекта Российского научного фонда № 19-72-30004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Fan J., Chu P.K. Silicon carbide nanostructures. Fabrication, structure, and properties. Cham: Springer, 2014. 330 p.
- [2] Лебедев А.А., Котоусова И.С., Лаврентьев А.А., Лебедев С.П., Макаренко И.В., Петров В.Н., Тутков А.Н. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 4. С. 783–786.
- [3] Ning X.-J., Huvey N., Pirouz P. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1645–1652. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03033.x
- [4] Filimonov S.N. // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 821-823. P. 363–366. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.363
- [5] Ребиндер П.А., Шукин Е.Д. // УФН. 1972. Т. 108. № 1. С. 3–42.
- [6] Авров Д.Д., Лебедев А.О., Тауров Ю.М. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 4. С. 501–508.
- [7] Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. Heidelberg: Springer, 2011. 277 p.
- [8] Osipov A.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 1670–1679. DOI: 10.1088/0022-3727/28/8/016
- [9] Kaneko T., Yamasaki T., Tajima N., Ohno T. // Surf. Sci. 2016. V. 647. P. 45–50. DOI: 10.1016/j.susc.2015.11.019