

УДК 531

**НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ  
НАНО-SiC/Si И ТОНКИХ ПЛЕНОК ALN, ALGaN, GaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
НА НАНО-SiC/Si**

© 2024 г. А. С. Гращенко<sup>а,\*</sup>, С. А. Кукушкин<sup>а,\*\*</sup>, А. В. Осипов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>*Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>\*</sup>*e-mail: asgrashchenko@bk.ru,*

<sup>\*\*</sup>*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В обзоре приводится систематизация и анализ экспериментальных данных по наноиндентированию (НИ) целого класса новых материалов – широкозонных гетероструктур AlN, GaN, AlGaN и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированных на гибридной подложке нового типа SiC/Si, которые синтезированы методом согласованного замещения атомов. Подробно описаны деформационные и механические свойства исследованных материалов. Описывается методика проведения НИ, анализируются и достоинства, и недостатки метода НИ. Приводится описание аппаратуры, с помощью которой были выполнены эксперименты по НИ. Излагаются основные положения новой модели описания деформационных свойств наномасштабной жесткой двухслойной структуры на пористом упругом основании. Приведено описание оригинального метода визуализации остаточной (после механического взаимодействия) деформации в прозрачных и полупрозрачных материалах. Приведены экспериментально определенные значения модулей упругости и твердости наномасштабных слоев SiC на Si, сформированных методом согласованного замещения на трех основных кристаллических плоскостях Si, а именно (100), (110) и (111), и упругих модулей и характеристик (модуль упругости, твердость, прочность) поверхностных слоев полупроводниковых гетероструктур AlN/SiC/Si, AlGaN/SiC/Si, AlGaN/AlN/SiC/Si, GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si, выращенных на гибридных подложках SiC/Si. Приводится описание уникальных механических свойств нового материала  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированного на слоях SiC, выращенных на поверхностях Si ориентаций (100), (110) и (111).

*Ключевые слова:* наноиндентирование, тонкие пленки, гетероструктуры, широкозонные полупроводники, карбид кремния, SiC/Si, AlN, GaN, AlGaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердость, модуль упругости

DOI: 10.31857/S1026351924020023, EDN: uwrcwy

**Введение.** Современные электронные приборы, компьютеры, средства связи, датчики, передающие и воспроизводящие аппаратуры имеют в своей основе микросхемы, созданные на основе полупроводниковых материалов. Кремний (Si) является одним из основных полупроводниковых материалов. На основе Si изготавливаются различные устройства, такие как солнечные батареи, мобильные телефоны, спутниковое ТВ, радары, видеоаппаратура и различная бытовая техника. Важным преимуществом использования кремния в электронике по сравнению с другими материалами является простота его обработки. Пластины Si из-за простоты изготовления, полировки, очистки и резки находят широкое применение в промышленности. Производство пластин из кремния для чипов и микросхем хорошо освоены во всем мире, поэтому приборы, изготовленные на основе пластин кремния недорогие и надежные. Однако кремний обладает и рядом недостатков. Например, полупроводниковые приборы на основе кремния стабильно работают только в узком диапазоне температур. Кроме того, кремний неустойчив к радиоактивным излучениям.

Поэтому в настоящее время активно идут поиски других материалов, способных хотя бы частично заменить кремний. На сегодняшний день востребованы материалы, устойчивые к радиоактивным излучениям, выдерживающие высокую механическую и ударную нагрузку и при этом сохраняющие свои электрические и оптические свойства. В связи с этим в последнее время особый интерес вызывают такие полупроводниковые материалы, как карбид кремния (SiC), нитрид алюминия (AlN), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия-галлия (AlGaN), 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 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, AlGaN и  $Ga_2O_3$ , обладают широкой запрещенной энергетической зоной. Ширина зоны этих материалов изменяется от 2.4 до 6.1 эВ для SiC кубического политипа и AlN соответственно. Поэтому эти материалы называются широкозонными полупроводниками.

Такие материалы, как SiC, AlN, GaN, широко используются в микроэлектронике и промышленности. У каждого из этих полупроводников есть свои преимущества. Кристаллы SiC являются очень прочным материалом с модулем упругости до 420 ГПа и обладают высокой термической стабильностью, что позволяет использовать их в высокотемпературной электронике. Также SiC используется в производстве силовых транзисторов и диодов. Нитрид алюминия имеет высокую теплопроводность до  $285 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  для монокристаллов, что делает его перспективным для создания электронных приборов, работающих на высоких частотах, светодиодах, лазерах и транзисторах. Нитрид галлия обладает высокой электронной подвижностью, что позволяет его использовать в светодиодах, лазерах и транзисторах. Он также используется в производстве силовых транзисторов. Дальнейшие исследования материалов SiC, AlN и GaN и интеграция их с другими полупроводниками могут привести к созданию новых электронных приборов с уникальными характеристиками и более высокой

эффективностью. Это может способствовать увеличению производительности и экономической эффективности в различных отраслях промышленности, таких как энергетика, автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность и др. Однако необходимо отметить, что производство этих материалов является сложным и дорогостоящим процессом.

В настоящее время особый интерес у исследователей вызывают пленки твердых растворов AlGaN. Пленки AlGaN являются твердыми растворами соединений AlN и GaN, которые смешиваются между собой при температуре выше 105°C в произвольных пропорциях. Как правило, пленки AlGaN, имеющие переменный состав, обозначаются химической формулой вида  $Al_xGa_{1-x}N$ , где  $x$  – атомная доля Al в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}N$ . Ширина запрещенной зоны  $Al_xGa_{1-x}N$ , в зависимости от содержания Al, может изменяться от 3.4 эВ при  $x = 0$  до 6.2 эВ при  $x = 1$ , что позволяет создавать материалы с различными оптическими свойствами. Кроме того, изменение содержания Al может приводить к изменению электронной подвижности и теплопроводности пленок AlGaN. Пленки AlGaN используют в качестве основного материала для создания ультрафиолетовых детекторов. Детекторы на основе AlGaN могут использоваться для анализа состава газов и жидкостей, а также для мониторинга качества воздуха и воды. Кроме того, пленки AlGaN могут быть использованы в качестве материала для создания сенсоров, которые способны обнаруживать различные химические и биологические вещества, такие как бактерии, вирусы и токсичные вещества. Использование пленок AlGaN в качестве материала для создания ультрафиолетовых детекторов и сенсоров является перспективным направлением в области мониторинга и контроля качества окружающей среды. Исследования свойств пленок AlGaN позволяют расширять возможности их применения и создавать материалы с оптимальными характеристиками для конкретных задач.

В последнее время большой всплеск интереса возник к такому широкозонному полупроводнику, как  $Ga_2O_3$ . Оксид галлия обладает шириной запрещенной зоны ~4.9 эВ и сохраняет прозрачность в ультрафиолетовой области спектра до 260 нм. Кристаллы  $Ga_2O_3$  обладают высоким напряжением электрического пробоя ~8 В·см<sup>-1</sup> и легко легируются, что делает их очень перспективными для приложений микро- и оптоэлектроники [1, 2]. Важной особенностью  $Ga_2O_3$  является то, что он может находиться в нескольких кристаллических модификациях. Обзоры [3, 4] указывают пять фаз в качестве основных, а именно: стабильную  $\beta$ -фазу с моноклинной структурой  $C2/m$  и метастабильные  $\mu$ -фазу с орторомбической структурой  $Pna2_1$ ,  $\pm$ -фазу с ромбоэдрической структурой  $R\bar{3}c$  (структура корунда),  $\delta$ -фазу с объемно-центрированной кубической структурой  $la\bar{3}$  и  $\gamma$ -фазу с кубической структурой  $Fd\bar{3}m$ . Несмотря на достаточное большое количество метастабильных фаз, получить их крайне сложно, так как растет в основном лишь стабильная  $\beta$ -фаза.

На сегодняшний день уже созданы энергоэффективные светодиоды, полевые транзисторы, диоды Шоттки, УФ-фотодетекторы, газовые датчики и высоковольтные транзисторы на основе эпитаксиальных слоев. Пленки  $\beta$ - $Ga_2O_3$  выращивают методами молекулярно-пучковой эпитаксии, эпитаксией из металлоорганических соединений, методом хлорид-гидридной эпитаксии и

рядом других методов. Одним из наиболее эффективных способов роста эпитаксиальных слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  является метод хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ), который позволяет выращивать высококачественные пленки с высокой скоростью роста. Основной подложкой для роста эпитаксиальных слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  являются сапфировые пластины, но сапфир является диэлектриком и снижает потенциал электрических приборов, сделанных на основе слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее эффективным для производства электрических приборов является сопряжение эпитаксиальных слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с кремнием Si, который является основным материалом электроники. Однако традиционные методы роста пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  не позволяют интегрировать их с кремниевыми подложками из-за неустойчивости последних в условиях, при которых формируются слои  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  эпитаксиального качества. В работе [5] был предложен метод роста пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на кремниевых подложках с предварительно синтезированным на них буферным слоем карбида кремния SiC, который формировали методом химического замещения атомов на поверхности кремния. Такой подход позволяет интегрировать эпитаксиальные слои  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с кремниевыми подложками для производства электрических приборов.

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. был открыт принципиально новый метод роста наномасштабных эпитаксиальных слоев SiC на кристаллах кремния [6–8]. Метод основан на согласованном замещении части атомов в кремнии на атомы углерода без разрушения кремниевой основы. По сути дела, впервые в мировой практике была реализована последовательная согласованная замена атомов одного сорта другими атомами внутри приповерхностного слоя исходного кристалла без разрушения его кристаллической структуры. Открытие данного метода позволяет выращивать такие широкозонные полупроводники, как AlN, GaN, AlGaIn и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , и ряд твердых растворов этих соединений на кремниевой подложке, покрытой буферным слоем SiC. Это открывает беспрецедентные возможности для создания нового типа приборов (рис. 1).

В процессе синтеза как самого буферного слоя SiC, так и последующих слоев AlN, GaN, AlGaIn и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  образуются различного рода дефекты, а именно: микро- и нанотрещины, дефекты упаковки кристаллических решеток и т.п. Наличие подобного рода дефектов не допустимо при производстве полупроводниковых и оптоэлектронных приборов. При выращивании слоев SiC, AlN, GaN, AlGaIn и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на кремнии используются химические реакции. Поэтому важным является определение условий, при которых рост пленки будет устойчивым. Основной сложностью при изготовлении наноматериалов являются

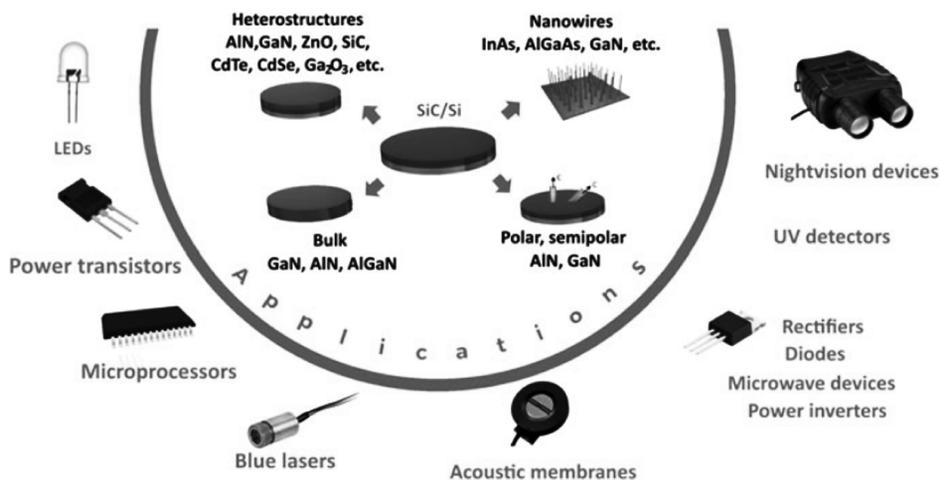


Рис. 1. Возможные области применения гибридных подложек SiC/Si, а также III-нитридных полупроводниковых гетероструктур, выращенных на их основе.

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, AlGaN и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 их свойств от свойств этих же материалов, но находящихся в объемной фазе. Так, в работах [9, 10] подробно описаны особенности релаксации напряжений, пластической деформации, зарождения и роста трещин, протекающих в наноматериалах под нагрузкой. В работе [11] авторы вывели обобщенную систему уравнений фон Кармана, описывающую изгиб нанопластины с учетом возникающих на ее лицевых поверхностях упругих напряжений. Авторы [11] 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 [11], 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 [12, 13], 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, AlGaN и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 [12, 13]. Наноиндентирование положительно себя зарекомендовало 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 [14, 15]. Это может привести к неточностям в измерениях механических модулей. Поэтому необходимо иметь в виду, что для точного нахождения механических свойств наноматериалов важно использовать иные методики анализа. В частности, в работе В.И. Веттегрена и др. [16] показано,

что 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.

**1. Методика эксперимента.** Наноиндентирование (НИ) – эксперимент по вдавливанию геометрически аттестованного наконечника в исследуемый материал с непрерывной и одновременной регистрацией силы вдавливания и смещения индентора относительно исходной поверхности образца в процессе нагрузки и разгрузки [12, 13]. Метод НИ позволяет осуществлять вдавливание индентора в исследуемый материал на несколько нанометров. При НИ используется метод косвенного измерения проекции площади контакта индентора с образцом ( $A_c$ ), что является существенным преимуществом. 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. Эксперимент по НИ используется для измерения твердости ( $H$ ), модуля упругости ( $E$ ), показателя деформационного упрочнения, вязкости при разрушении (для хрупких материалов) и различных вязкоупругих свойств материалов. 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. Кривая НИ состоит из нагрузочной и разгрузочной веток, которые могут совпадать в случае обратимого вдавливания с преимущественно упругой деформацией и различаться при развитии упругопластической деформации. Обычно нагрузочную ветку можно разделить на две части: преимущественно упругая часть – начальная часть, где упругая составляющая деформации существенно преобладает, и упругопластическая часть – участок кривой нагрузки, где деформация имеет сопоставимую упругую и пластическую составляющую. 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. Важнейшим параметром в расчетах твердости и модуля упругости по методу НИ является проекция площади контакта индентора с исследуемым материалом  $A_c$ . Обычно она вычисляется из геометрии индентора по значениям контактной глубины погружения ( $h_c$ ), 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. Таким образом, измерение фактической геометрии индентора очень важно для точных измерений 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 [17, 18]. Однако обычно используется косвенный метод для определения геометрии индентора. Геометрию наконечника представляют как функцию проекции площади контакта индентора с образцом от контактной глубины погружения. Эта зависимость рассчитывается из данных НИ калибровочного образца с известными параметрами твердости и модуля упругости.

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 [19–21], а данные упругопластического НИ – методом Оливера–Фарра [22]. Производители приборов, реализующих концепцию НИ, рекомендуют для анализа данных НИ использовать именно эти две методики.

*Анализ начального сегмента НИ.* Начальный этап НИ, когда происходит деформация преимущественно упругого характера, можно представить как взаимодействие двух упругих объектов. Изучением упругой деформации, происходящей в результате вдавливания, занимался Герц в 80-х гг. XIX в. Результатом

решения задачи Герца о взаимодействии жесткой сферы радиусом  $R$  с упругим полупространством является соотношение, связывающее силу вдавливания  $F$ , смещение индентора и приведенный модуль упругости вблизи поверхности ( $E'_{\text{sur}}$ ) материала, в который вдавливают сферу:

$$F = \frac{4}{3} E'_{\text{sur}} h^{3/2} \sqrt{R}. \quad (1.1)$$

При этом  $E'_{\text{sur}}$  определяется из выражения:

$$\frac{1}{E'_{\text{sur}}} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s}, \quad (1.2)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $E_i$  и  $\nu_i$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала индентора, а  $E_s$  и  $\nu_s$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала образца. Еще одной характеристикой упруго-напряженного состояния в начальный момент вдавливания является среднее контактное давление  $p_m$ . 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:

$$p_m(h_c) = \frac{F}{\pi h_c (2R - h_c^2)}. \quad (1.3)$$

Между собой  $p_m$  и  $E'_{\text{sur}}$  можно связать следующим соотношением:

$$p_m(h_c) = \frac{4\sqrt{2Rh_c - h_c^2}}{3\pi R} E'_{\text{sur}}. \quad (1.4)$$

Таким образом, метод Герца позволяет эффективно измерять модуль упругости и среднее контактное давление. Метод Герца является эффективным инструментом для измерения  $p_m$  и  $E'_{\text{sur}}$  как объемных тел, так и тонких пленок. Этими выражениями можно описать начальный этап НИ, на котором пластическая деформация стремится к нулю. Однако анализ данных начального этапа НИ калибровочного образца из плавленого кварца, модуль упругости  $E$  которого равен 72 ГПа [12, 23] показал, что при использовании соотношений (1.1) и (1.4) рассчитанный параметр модуля упругости  $E$  не совпадает с его аттестованным значением. Поэтому при анализе данных НИ, представленных в настоящем обзоре, использовались модифицированные соотношения для силы вдавливания и среднего контактного давления. Эти соотношения имеют вид:

$$F(h) = \frac{4}{3} \omega h^{3/2} \sqrt{R} \left[ \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right]^{-1}, \quad (1.5)$$

$$p_m(h_c) = \frac{4\sqrt{2h_c}}{3\pi\sqrt{R}} \xi \left[ \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right]^{-1}. \quad (1.6)$$

Изменения формул (1.1) и (1.4) обусловлены добавлением безразмерных коэффициентов  $\omega$  и  $\xi$ , которые предназначены 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 индентора Берковича коэффициенты  $\omega = 1.09$  и  $\xi = 1.14$ .

*Упругопластический контакт.* Обычно в исследованиях механических характеристик твердых тел и пленочных покрытий измерения  $H$  и  $E$  осуществляются 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 [22]. В 1992 г. в работе У. Оливера и Дж. Фарра был представлен новый метод определения твердости и модуля упругости по зависимости приложенной к индентору силы от глубины его проникновения в исследуемый материал. Анализ данных НИ и расчет  $H$  и  $E$  осуществляется следующей последовательностью. Во-первых, измеряется угол наклона начального этапа кривой разгрузки  $F(h)$ . Оливер и Фарр в своей работе при расчетах использовали такой параметр, как жесткость контакта ( $S$ ). В настоящее время в современных программах анализа данных НИ вместо параметра  $S$  используется такой параметр, как контактная податливость ( $C$ ), который является обратной величиной от  $S$ . Параметры жесткости контакта и контактной податливости определяются по наклону начального этапа разгрузки индентора следующим образом:

$$S = \frac{1}{C} = \operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_{h=h_{\max}}, \quad (1.7)$$

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

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

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot C \cdot F_{\max}, \quad (1.8)$$

где  $\mu$  – безразмерная эмпирическая константа, которая в случае индентора Берковича равна 0.75. По полученному значению  $h_c$  вычисляется  $A_c$ . Для индентора Берковича  $A_c$  рассчитывается следующими образом:

$$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 \operatorname{tg}^2 65.27^\circ \approx 24.5h_c^2. \quad (1.9)$$

Твердость в этом случае определяется по формуле:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \approx \frac{F_{\max}}{24.5h_c^2}. \quad (1.10)$$

Модуль упругости исследуемого материала образца ( $E_s$ ) вычисляется из соотношения:

$$E_s = \frac{(1 - \nu_s^2)}{2\sqrt{A_c} / C\sqrt{\pi} - (1 - \nu_i^2) / E_i}. \quad (1.11)$$

Метод Оливера и Фарра позволяет быстро и точно определить основные механические характеристики твердого тела. Этот метод достаточно универсален и успешно используется для измерения  $H$  и  $E$  как объемных тел, так и тонких пленок толщиной несколько микрометров. Однако эксперименты по НИ тонких пленок и их моделирование показывают, что метод Оливера и Фарра позволяет эффективно определять параметры  $H$  и  $E$  исследуемого слоя только на глубине до 10% от общей толщины покрытия.

*Измерение эффективной микротвердости.* Метод Оливера и Фарра позволяет определять  $H$  и  $E$  материала только на максимальной глубине погружения индентора в образец. При этом динамика деформации, которая происходит в процессе нагружения не учитывается. Обычно кривую нагрузки анализируют отдельно. Это делается для выявления резких скачков деформации, которые связаны с упругопластическим переходом, образованием трещин в материале, прохождением индентора через границу разделов пленка–подложка и другими причинами. В работах [24, 25] был предложен и экспериментально применен метод измерения универсальной твердости ( $H_u$ ) и истинной твердости ( $H_{tr}$ ) по данным кривой нагрузки. Для этого вводится понятие микротвердости ( $H_m$ ), которая измеряется в каждой точке экспериментальной зависимости  $F(h)$  по формуле:

$$H_m = \frac{F}{A} = \frac{F}{24.5h^2}, \quad (1.12)$$

где  $A$  – площадь проекции невосстановленного отпечатка.

При измерении  $H_u$  в [24, 25] предлагается вместо площади проекции невосстановленного отпечатка использовать площадь боковой поверхности внедренной части пирамиды Берковича ( $S_{lat}$ ):

$$H_u = \frac{F}{S_{lat}} = \frac{F}{26.434h^2}. \quad (1.13)$$

В работах [24, 25] предложена такая характеристика материала, как истинная твердость, которая измеряется из отношения силы вдавливания при нагружении к объему внедренной части индентора в образец:

$$H_{tr} = \frac{F}{V} = \frac{F}{10.3107h^3}. \quad (1.14)$$

Таким образом, с помощью этих методов можно быстро преобразовывать экспериментальную кривую  $F(h)$ , полученную при нагружении индентора, и представить ее в виде зависимостей  $H_m(h)$ ,  $H_u(h)$  или  $H_{tr}(h)$ .

*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 определены без

удаления пленки с подложки, как это делается в других типах испытаний. Метод НИ позволяет исследовать пространственное распределение свойств пленок как вдоль их поверхности, так и по глубине слоя. 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 [26]. 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 глубину погружения до значения меньше 10% от толщины пленки. В случае пленок толщиной 100 нм и меньше этот способ исключения влияния подложки становится неэффективным, поскольку влияние материала подложки на измерения твердости пленки ( $H_f$ ) и модуля упругости пленки ( $E_f$ ) неизбежно. Несмотря на это, существуют методики, позволяющие определить  $H_f$  и  $E_f$  из зависимостей эффективной твердости ( $H_{\text{eff}}$ ) и эффективного приведенного модуля упругости ( $E_{\text{eff}}$ ) от глубины погружения индентора в поверхность исследуемого образца  $h$ . Обычно величины  $H_{\text{eff}}$  и  $E_{\text{eff}}$  определяются по методу Оливера и Фарра, затем полученные зависимости описываются с помощью математических моделей.

В работе [27] Бюкле предположил, что  $H_{\text{eff}}$  тонкопленочной системы может быть выражена как:

$$H_{\text{eff}}(h) = H_{\text{sub}} + a(H_f - H_{\text{sub}}), \quad (1.15)$$

где  $H_{\text{sub}}$  – твердость материала подложки,  $a$  – эмпирический параметр.

Позже в работе [28] предлагалось описывать экспериментальную зависимость  $H_{\text{eff}}(h)$  с помощью закона смешивания площадей:

$$H_{\text{eff}}(h) = H_f \frac{A_f}{A} + H_{\text{sub}} \frac{A_{\text{sub}}}{A}, \quad (1.16)$$

где  $A_f$  и  $A_{\text{sub}}$  – площадь контакта индентора с пленкой и подложкой соответственно,  $A$  – общая площадь контакта.

В работе [29] было проведено компьютерное моделирование процесса НИ тонких пленок с помощью метода конечных элементов. Это исследование показало, что экспериментальная зависимость  $H_{\text{eff}}(h_c)$ , полученная при НИ системы мягкой пленки на твердой подложке, определяется моделью:

$$H_{\text{eff}}(h_c) = H_{\text{sub}} + (H_f - H_{\text{sub}}) \exp\left(-\frac{Y_f}{Y_{\text{sub}}} \frac{E_{\text{sub}}}{E_f} \left(\frac{h_c}{t}\right)^2\right), \quad (1.17)$$

где  $Y$  и  $E$  – пределы текучести и модуль упругости материала, индексы sub и f относятся к материалам пленки и подложки,  $t$  – толщина пленки.

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

$$H_{\text{eff}}(h_c) = H_{\text{sub}} + (H_f - H_{\text{sub}}) \exp\left(-\frac{H_f}{H_{\text{sub}}} \frac{Y_{\text{sub}}}{Y_f} \frac{h_c}{t} \sqrt{\frac{E_{\text{sub}}}{E_f}}\right). \quad (1.18)$$

Эта модель использовалась для расчетов  $H_f$ , представленных в настоящем обзоре. В работе [30] была предложена энергетическая модель, описывающая зависимость  $H_{\text{eff}}(h_c)$  в виде:

$$H_{\text{eff}}(h_c) = H_{\text{sub}} + \frac{(H_f - H_{\text{sub}})}{1 + \frac{t}{k} \left( \frac{h_c}{t} \right)^2}, \quad (1.19)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от механических характеристик материалов пленки и подложки. В работе [30] 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  $K_f$  к твердости подложки  $H_{\text{sub}}$ . В случае пластической деформации коэффициент  $k$  зависит от отношения твердости пленки  $H_f$  к твердости подложки  $H_{\text{sub}}$  и толщины пленки  $t$ .

В работе [31] была проведена модификация вышеупомянутых моделей с учетом размерных эффектов, происходящих при вдавливании. В результате [31] было предложено использовать для описания зависимости  $H_{\text{eff}}(h)$  следующую модель:

$$H_{\text{eff}}(h_c) = H_{\text{sub}} + (H_f - H_{\text{sub}}) \exp \left( -l \left( \frac{h_c}{t} \right)^m \right) \quad (1.20)$$

В этой модели предполагается, что вклад подложки в  $H_{\text{eff}}$  следует учитывать, как только индентор пересекает условную границу, определяемую некоторой долей толщины пленки. В общем случае условная граница не совпадает с фактической границей раздела между пленкой и подложкой. Параметры  $l$  и  $m$  являются безразмерными константами, которые описывают скорость изменения твердости, когда пластическая зона пересекает условную границу. Значения этих параметров определяются эмпирически, в случае пленок толщиной 1 мкм и более параметры  $m$  и  $l$  находятся в диапазоне значений 0.4–0.9 и 1.9–4.9 соответственно. Следует отметить, что вышеупомянутая условная граница зависит от механических характеристик материалов пленки и подложки.

Для нахождения  $E_f$  обычно экспериментальные зависимости  $E_{\text{eff}}(h_c)$  описывают двумя моделями, которые были разработаны с помощью эмпирического и теоретического подходов. Влияние механических свойств материала подложки на измерения модуля упругости тонкой пленки методом НИ экспериментально исследовали Doerner и Nix [32]. В этом исследовании авторы предложили эмпирическую модель, описываемую выражением (1.21), с помощью которой достаточно точно можно промоделировать зависимость  $E_{\text{eff}}(h_c)$  структуры пленка–подложка, полученную при НИ:

$$E_{\text{eff}}(h_c) = \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_f} \left( 1 - e^{-\gamma \frac{t}{h_c}} \right) + \frac{(1 - \nu_{\text{sub}}^2)}{E_{\text{sub}}} \left( e^{-\gamma \frac{t}{h_c}} \right) + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (1.21)$$

где  $\nu_f$  и  $\nu_{sub}$  – коэффициент Пуассона материала пленки и подложки соответственно,  $\gamma$  – эмпирическая константа.

Эта модель успешно применяется при НИ индентором Берковича и может быть использована для анализа зависимости  $E_{eff}(h_c)$ , полученной пирамидальными инденторами других типов. Gao, Chiu и Lee в своей работе [33] использовали метод модуляционных возмущений, в котором решение в замкнутой форме приводит к выражению для объединенного модуля упругости  $E_{eff}$  комбинации пленка–подложка:

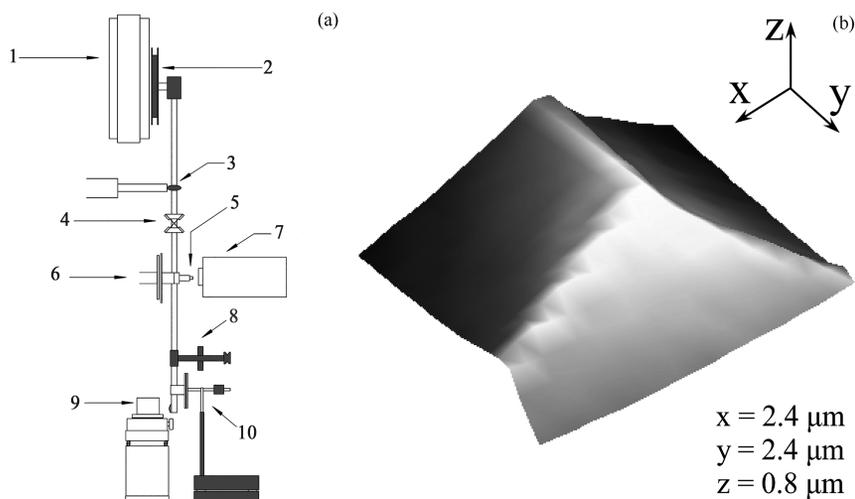
$$E_{eff}(h_c) = E_{sub} + (E_f - E_{sub}) \cdot I_0\left(\frac{t}{h_c}\right) \quad (1.22)$$

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

$$\nu(x) = 1 - \frac{(1-\nu_{sub}) \cdot (1-\nu_f)}{1 - (1-I_1(x)) \cdot \nu_f - I_1(x) \cdot \nu_{sub}}$$

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

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 в образце 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. Следует отметить, что все вышеперечисленные модели были так или иначе испытаны исключительно на однослойных пленках толщиной больше микрометра, которые лежат на однородной подложке.



**Рис. 2.** Схема устройства маятника для наноиндентирования (а) и АСМ-изображение используемого наконечника Берковича (b). 1 – магнит, 2 – катушка, 3 – ограничитель движения, 4 – мягкие пружины, 5 – индентор, 6 – пластины конденсатора, 7 – держатель образца, 8 – балансирующий груз, 9 – импульсный механизм, 10 – демпфирующая пластина.

Экспериментальные исследования по НИ, представленные в настоящем обзоре, проводились на многофункциональном твердомере Nanotest 600 фирмы Micro Materials с помощью алмазного индентора Берковича. Схема устройства маятника, которым осуществлялись эксперименты по НИ, представлена на рис. 2, а. Используемый в исследованиях наконечник Берковича – это трехгранная равносторонняя пирамида с закруглением вершины радиусом 100 нм. Механические характеристики индентора следующие: модуль упругости 1140 ГПа, коэффициент Пуассона 0.07. Реальное изображение наконечника используемого индентора, полученное с помощью АСМ, представлено на рис. 2, b. Все эксперименты по вдавливанию осуществляли при температуре 22°C.

Структуру поверхности исследуемых пленок и гибридных подложек исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии на приборе Easy scan фирмы Nanosurf. Толщину слоев определяли из анализа данных оптической спектральной эллипсометрии на приборе VASE J.A. Woollam.

**2. Наноиндентирование кристаллов Si и SiC.** *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 различаются, то значительно ли это отличие? Ответ на эти вопросы весьма важен не только с фундаментальной точки зрения, он важен и для исследования гибридных пленок SiC/Si. Связано это с тем, что обычно полярность граней определяют методом химического травления. Этот метод сложно применять к

очень тонким пленкам SiC. Химические реагенты могут проникнуть под слой SiC и начать вытравливать внутренности пор и т.п. Для решения этой проблемы в работе [34] были проведены экспериментальные исследования деформаций, происходящих при НИ кристалла 4H-SiC со стороны C- и Si-полярных граней.

Исследование механических характеристик объемного SiC осуществляли при помощи НИ монокристаллической пластины 4H-политипа SiC. Пластина была вырезана из монокристалла 4H-SiC, выращенного модифицированным методом Лели. Рост монокристалла осуществлялся на затравках SiC, ориентированных по направлению к оси роста C-гранью. Условия роста подбирались таким образом, чтобы формирование кристалла осуществлялось одновременно в базисной плоскости 4H-политипа [35]. 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 определяли с помощью химического травления. В результате травления на Si-границы декорируются структурные дефекты и осуществляется селективное травление, а на C-границы происходит изотропное травление [35]. Рельеф травления наблюдался с помощью оптического микроскопа. Далее обе поверхности подвергались двухстадийной четырехчасовой механической полировке. Полировали тканевым притиром из искусственного волокна двумя 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.

В работе [36] авторы исследовали изменения твердости кристаллов SiC на C- и Si-полярных гранях при различных температурах. Однако авторы этой работы исследовали механические свойства SiC методом индентирования, а не методом НИ. Индентор они погружали на глубину порядка нескольких микронов. Авторам [36] не удалось обнаружить существенных различий в механических свойствах C- и Si-полярных граней. И это понятно, поскольку только метод НИ способен выявить различие в свойствах очень тонких приповерхностных областей граней. Только при температуре 1200°C авторам [36] 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 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 [37]. Как известно [38], в процессе деформации формируется новая поверхность [38]. 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.

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 [22]. Данные НИ со стороны Si- и С-полярных граней монокристаллической подложки SiC оказались идентичными. Погрешность в определении экспериментальных данных была менее 5%. Анализ полученных кривых НИ показывает, что твердость и модуль упругости исследуемого SiC на глубине индентирования 750 нм равны  $26 \pm 1$  ГПа и  $320 \pm 12$  ГПа соответственно. Влияние поверхностной энергии на механические свойства кристалла исследовали при помощи анализа начального этапа НИ, то есть в области, в которой происходит преимущественно упругая деформация. Индентирование проводили при максимальной нагрузке в 1.5 мН. Типичный вид кривых нагружения представлен на рис. 3, а в виде зависимости приложенной силы  $F$  в мН от глубины индентирования  $h$  в нм. На рис. 3, а отчетливо проявляется различие между данными НИ кристалла SiC со стороны Si-границ (черные квадратные точки) и С-границ (белые круглые точки). Наибольшее различие в характере НИ наблюдалось 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 модуль упругости Si-границ в 2.3 раза меньше, чем у С-границ. Различие в упругих свойствах граней Si- и С-полярности с гранями пластины 4H-SiC вблизи их поверхности отчетливо проявляется в зависимости среднего контактного давления  $p_m$  в ГПа от контактной глубины погружения  $h_c$  в нм (рис. 3, б). При измерении  $p_m$  граней Si и С пластины SiC учитывалась реальная геометрия индентора, а измерения были осуществлены на глубинах погружения до 30 нм. Из экспериментальной зависимости видно, как со стороны Si-границ (черные квадратные точки) и С-границ (белые круглые точки) с увеличением глубины погружения индентора в кристалл его  $p_m$  растет. Причем для Si-границ увеличение  $p_m$  происходит значительно медленнее, чем увеличение  $p_m$  С-границ. На глубине индентирования до 30 нм в среднем твердость Si-границ в 2 раза меньше, чем у С-границ. Анализ зависимостей  $p_m(h_c)$  и сопоставление

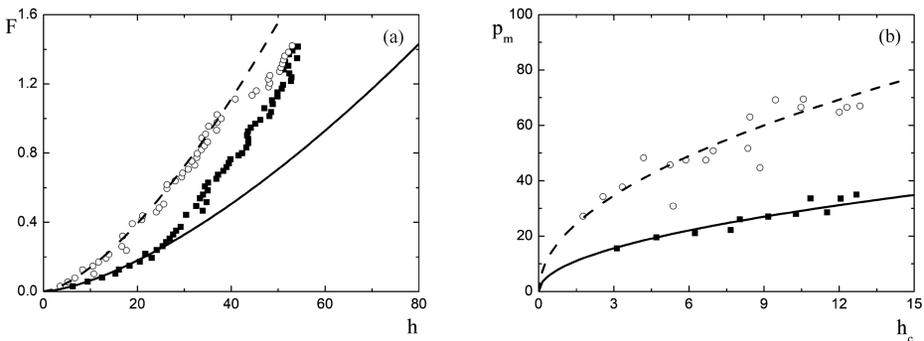


Рис. 3. Зависимости силы вдавливания от глубины погружения (а) и зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения (б) кристалла SiC 4H-SiC со стороны Si- и С-полярных граней.

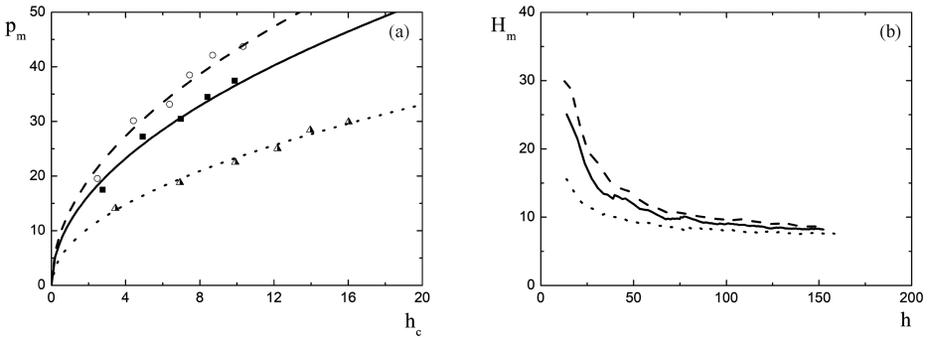
их с функцией (1.6) с использованием метода наименьших квадратов показывает, что наилучшее сопоставление экспериментальных данных наблюдается при  $E'_{\text{sur}}$  170 ГПа (сплошная линия) и 400 ГПа (пунктирная линия) для Si- и C-граней соответственно.

Измерения микротвердости при НИ Si- и C-полярных граней кристалла SiC приводят к аналогичным результатам. Зависимости  $H_m(h)$  для граней Si и C подобны, а именно: они, зависимости, убывают с ростом глубины погружения индентора. Однако значения  $H_m$  у Si-границы значительно меньше, чем у C-границы. При глубине погружения до 20 нм  $H_m$  C-границы в 2 раза больше, чем у Si-границы. Подобное поведение механических и деформационных характеристик кристалла SiC связано с тем фактом, что энергия поверхности Si-границы ниже, чем у C-границы, поэтому процесс образования новой поверхности у Si-границы 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. Показано, что энергия поверхности Si-границы кристалла SiC примерно в 1.5 раза меньше, чем у C-границы, что согласуется с данными моделирования методом функционала плотности [39, 40].

*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 синтезировали слой SiC. Для измерений использовались пластины Si, легированного фосфором (n-тип Si) марки КЭФ, и пластины Si, легированного бором (p-тип Si) марки КДБ, выращенные методом Чохральского [41]. 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 в стандартном и циклическом режимах 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. Скорость нагрузки и разгрузки была 1 мН/сек. Анализ данных НИ осуществляли с помощью метода Оливера и Фарра [22].

Из анализа данных НИ можно сделать вывод, что в случае вдавливания с максимальной силой 5 мН подложка Si с ориентацией (111) является самой мягкой ( $11.8 \pm 0.6$  ГПа) и упругой ( $164 \pm 5$  ГПа), а кристалл Si с ориентацией (011) наиболее твердый ( $13.7 \pm 0.6$  ГПа) и жестким ( $185 \pm 4$  ГПа). В случае пластины Si с ориентацией (001) твердость и модуль упругости равны  $13.1 \pm 0.8$  ГПа и  $175 \pm 7$  ГПа соответственно. Данные НИ в циклическом режиме показали, что распределение пластин Si по твердости и модулю упругости сохраняются при



**Рис. 4.** Зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения (а) и зависимости микротвердости от глубины погружения (б) кристаллов Si с ориентациями (001) – сплошная линия и черные квадратные точки, (011) – пунктирная линия и белые круглые точки, (111) – прерывистая линия и черно-белые треугольные точки.

увеличении максимально силы вдавливания до 20 мН, однако в этом случае значения твердости и модуля упругости образцов отличаются несущественно. Средние значения твердости и модуля упругости кристаллов Si по данным циклического НИ лежат в диапазонах 11.2–12 ГПа и 153–161 ГПа соответственно.

Анализ начального этапа НИ пластин Si показал, что экспериментальная зависимость  $F(h)$  можно описать модернизированным соотношением Герца для сферического наконечника при значениях  $E'_{sur}$ , равных  $170 \pm 10$ ,  $180 \pm 10$  и  $110 \pm 10$  ГПа для подложек Si с ориентацией (001), (011) и (111) соответственно. Описание экспериментальных зависимостей  $p_m$  в ГПа от  $h_c$  в нм, полученных при НИ пластин Si и представленных на рис. 4, а. Сопоставление происходит при тех же параметрах модулях упругости, что и при анализе зависимости  $F(h)$ .

Измерения  $H_m$  в ГПа кристаллов Si на глубинах погружения до 160 нм (рис. 4, б) 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.

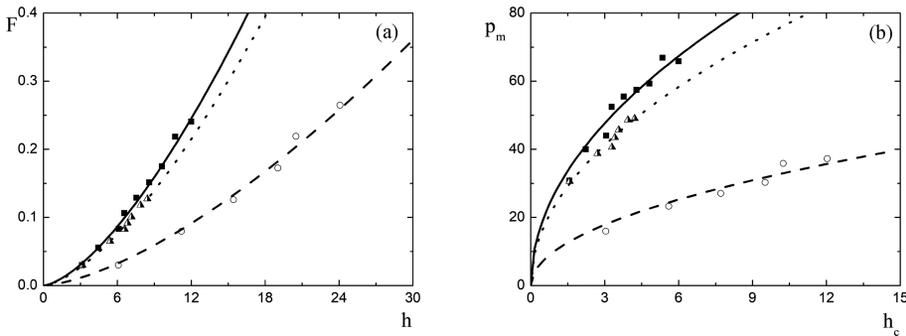
Следует отметить, что при НИ в циклическом режиме для всех образцов при разгрузке индентора были зафиксированы скачки деформации, связанные с фазовыми превращениями в напряженной области Si под индентором [42, 43].

**3. Наноиндентирование пленок nano-SiC на Si.** 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 такого рода 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 [13, 44, 45]. В отношении тонких пленок принято считать, что

глубина погружения индентора не должна превышать 10% от толщины пленки [13, 46]. 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. Современные нанотестеры обладают высокой чувствительностью и разрешающей способностью, что позволяет измерять деформацию и механические свойства на глубине погружения 10–30 нм с погрешностью 10% и менее. Это открывает новые возможности для качественного анализа данных НИ в нанометровом масштабе и измерения физико-механических свойств пленок толщиной от 50 нм. Однако экспериментальных исследований, посвященных НИ пленок толщиной 50–100 нм, практически нет. Например, ранее не проводились измерения механических характеристик методом НИ систем, таких как наномасштабная алмазоподобная пленка на кристаллическом основании с порами. Это приводит к отсутствию методик анализа данных НИ таких систем. Гибридные кристаллические структуры нано-SiC/Si, синтезированные методом замещения атомов, могут быть использованы в качестве материала для разработки методики НИ твердой наномасштабной пленки на мягкой подложке.

На данный момент были проведены эксперименты по НИ гибридных подложек SiC/Si, синтезированных методом замещения атомов на кристаллах Si трех основных ориентаций (001), (011) и (111). Синтез этих образцов осуществляли в атмосфере газовой смеси CO и SiH<sub>4</sub> в течении 10–20 мин при температуре 1250–1300°C. Шероховатость поверхности исследуемых образцов по данным АСМ составляла 11, 17 и 20 нм для слоев нано-SiC на Si с ориентацией (001), (011) и (111) соответственно. Данные АСМ показывают, что морфология поверхности нано-SiC мозаичная. Шероховатость поверхности элементов структуры нано-SiC для всех образцов равна  $3 \pm 1$  нм. По данным оптической спектральной эллипсометрии пленки нано-SiC являются двухслойными, а общая толщина слоя SiC равна 80, 70 и 120 нм в случае образцов на Si с ориентацией (001), (011) и (111) соответственно. Однако по данным НИ видно, что деформационные и механические свойства гибридной подложки SiC/Si(011) существенно отличаются от остальных. Анализ начального этапа вдавливания показал, что экспериментальные зависимости НИ описываются модифицированными соотношениями Герца (1.5) и (1.6) с параметрами модуля упругости вблизи поверхности, равными  $400 \pm 40$ ,  $160 \pm 10$  и  $350 \pm 30$  ГПа для структур нано-SiC на Si с ориентацией (001), (011) и (111) соответственно. Экспериментальные зависимости силы вдавливания  $F$  в мН от смещения индентора относительно исходной поверхности образца  $h$  в нм на начальном этапе вдавливания в виде точек и соответствующие этим данным соотношения (1.5) в виде линий представлены на рис. 5, а. Зависимости среднего контактного давления в ГПа от контактной глубины погружения в нм, полученные для структур SiC/Si, представлены на рис. 5, б.

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что структуры нано-SiC на Si с ориентацией (001) и (111) вблизи поверхности существенно



**Рис. 5.** Зависимости силы вдавливания от глубины погружения (а) и зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения (б) nano-SiC на Si с ориентациями (001) – сплошная линия и черные квадратные точки, (011) – пунктирная линия и белые круглые точки, (111) – прерывистая линия и черно-белые треугольные точки.

жестче, чем образец SiC/Si(011). Поэтому эксперименты по НИ структуры SiC/Si(011) будут проанализированы и рассмотрены отдельно.

*Наноиндентирование nano-SiC на Si с ориентацией (001) и (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 характеристик наиболее удобно представить нагрузочную кривую  $F(h)$  в виде зависимости  $H_m(h)$ . Для анализа зависимости  $H_m(h)$  наномасштабных пленок SiC на Si в работе [47] была использована модернизированная модель (1.18):

$$H_m(h) = H_{\text{sub}} + (H_f - H_{\text{sub}}) \exp \left[ - \left( \frac{H_f}{H_{\text{sub}}} \frac{h}{\alpha t} \right)^n \right], \quad (3.1)$$

где  $n$  и  $\alpha = (Y_f / Y_{\text{sub}}) \sqrt{E_f / E_{\text{sub}}}$  – безразмерные константы,  $Y_f$  и  $Y_{\text{sub}}$  – пределы текучести материала пленки и подложки,  $E_f$  и  $E_{\text{sub}}$  – модули упругости пленки и подложки соответственно,  $t$  – толщина пленки. Модификация по сравнению с [29] заключается в том, что член в круглых скобках содержит подгоночный параметр  $n$ , учитывающий жесткость подложки. Тогда как в [29] для мягкой подложки эксперименту удовлетворяла модель при  $n = 1$ . Это связано с тем, что при погружении индентора зона пластичного деформирования вначале вовлекает всю толщину пленки и только затем воздействует на подложку. Кроме модели (3.1) для определения величин  $H_f$ ,  $H_{\text{sub}}$  и  $t$  использовались и другие функции, предложенные в работах [28, 48–51]. Однако эти модели не подошли для описания  $H_m(h)$  наномасштабных твердых и жестких пленок,

поскольку определенное в рамках этих подходов среднеквадратичное отклонение было слишком большим. Сравнивая измеренные зависимости  $H_m$  с предложенной аппроксимационной зависимостью (3.1), можно определить  $H_f$ ,  $H_{sub}$  и  $t$ . Для этого вначале измерялось отношение модулей упругости пленки и подложки. Значения  $E_f$  и  $E_{sub}$  определяли по данным НИ с максимальным смещением индентора относительно исходной поверхности образца 20 и 250 нм соответственно. Измерения для образца SiC/Si(001) дают  $\sqrt{E_f / E_{sub}} \approx 1.4$ , а для образца SiC/Si(111)  $\sqrt{E_f / E_{sub}} \approx 1.5$ , что довольно близко к табличному значению  $\sqrt{E_f / E_{sub}} \approx 1.65$  [48]. Отношение  $Y_f / Y_{sub} \approx 2.5$  определялось из справочных данных [48], что дает  $\alpha = 3.5 - 4.1$ . Константы  $H_f$ ,  $H_{sub}$ ,  $t$  и  $n$ , входящие в модель (3.1), определялись путем сопоставления модели (3.1) с экспериментальной зависимостью микротвердости  $H_m$  в ГПа от смещения индентора относительно исходной поверхности образца  $h$  в нм, которые представлены на рис. 6. Аппроксимацию осуществляли с помощью метода наименьших квадратов. Максимальное совмещение экспериментальных зависимостей с моделью (3.1) с параметром  $n = 2$  происходит в случае структуры SiC/Si(001) при  $\alpha = 3.5$  дает:  $H_f = 40 \pm 5$  ГПа,  $H_{sub} = 8 \pm 1$  ГПа,  $t = 75 \pm 10$  нм, а в случае SiC/Si(111) при  $\alpha = 3.8$  дает:  $H_f = 42 \pm 2$  ГПа,  $H_{sub} = 42 \pm 2$  ГПа,  $t = 75 \pm 10$  нм. Теоретические кривые модели (3.1) при этих значениях констант приведены на рис. 6 в виде сплошных линий. Следует подчеркнуть, что использование степени как параметра минимизации привело к резкому уменьшению среднеквадратичного отклонения теоретической зависимости от экспериментальной. Аппроксимация методом наименьших квадратов экспериментальных зависимостей моделью (1.19) в случае гибридной структуры SiC/Si(001) при  $t = 80$  нм дает:  $H_f = 42 \pm 3$  ГПа,  $H_{sub} = 7 \pm 1$  ГПа,  $k = 9 \pm 1$  нм, а в случае системы SiC на Si(111) при  $t = 100$  нм дает:  $H_f = 45 \pm 4$  ГПа,  $H_{sub} = 1.5 \pm 0.5$  ГПа,  $k = 5 \pm 1$  нм. Эти результаты однозначно свидетельствуют о необходимости варьирования толщины переходного слоя между  $H_f$  и  $H_{sub}$ , поскольку заранее эта величина точно не известна. Толщину пленки, измеренную методом НИ, мы сравнивали с толщиной, измеренной при помощи метода эллисометрии, наблюдается корреляция между результатами. Из рис. 6, б видно, что основное различие между теоретической функцией (3.1) 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 (3.1). Это различие может быть объяснено тем, что на самом деле пленки SiC двухслойные, а модель (3.1) описывает только однослойные пленки. Таким образом, 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 неоднородных 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 [52]. Такие слои существенно понижают энергию границы раздела пленка–подложка, которая может иметь как химическую, так и механическую природу. Поскольку в случае наномасштабных покрытий 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 [52], 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.

В работе [53] была представлена методика, позволяющая распространить модель описания  $H_m(h)$  системы пленка–подложка для однослойного случая на многослойную систему, в частности на случай двухслойной наномасштабной пленки на подложке. Предлагается модифицировать модель (3.1) 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  $H$ ,  $t$ ,  $\alpha$  и  $n$ . В рамках этого допущения для двухслойной модели получим:

$$H_m(h) = H_b + (H_1 - H_b) \exp \left[ - \left( \frac{H_1}{H_2} \frac{h}{\alpha_1 t_1} \right)^{n_1} \right], \quad (3.2)$$

$$H_b = H_{\text{sub}} + (H_2 - H_{\text{sub}}) \exp \left[ - \left( \frac{H_2}{H_s} \frac{h}{\alpha_2 t_2} \right)^{n_2} \right], \quad (3.3)$$

где  $H_b$  – микротвердость промежуточной буферной подложки,  $H_1$  – микротвердость верхнего слоя толщиной  $t_1$ ,  $H_2$  – микротвердость нижнего слоя толщиной  $t_2$ . Подстановка (3.2) в (3.3) дает:

$$H_m(h) = H_{\text{sub}} + (H_1 - H_{\text{sub}}) \exp \left[ - \left( \frac{H_1}{H_2} \frac{h}{\alpha_1 t_1} \right)^{n_1} \right] + (H_2 - H_{\text{sub}}) \exp \left[ - \left( \frac{H_2}{H_{\text{sub}}} \frac{h}{\alpha_2 t_2} \right)^{n_2} \right] \left( 1 - \exp \left[ - \left( \frac{H_1}{H_2} \frac{h}{\alpha_1 t_1} \right)^{n_1} \right] \right). \quad (3.4)$$

Из выражения (3.4) следует, что вклады слоев в эффективную микротвердость суммируются подобно выражению (3.1), но с разными весовыми коэффициентами. Верхний слой суммируется с весом 1, так же как и в (3.1), а нижний слой суммируется с весом  $1 - \exp[-(H_1 h / H_2 \alpha_1 t_1)^{n_1}]$ , 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 многослойной системы. Для этого, начиная с самого нижнего слоя, необходимо трактовать

нижний слой с подложкой как промежуточную подложку для следующего слоя. Результаты сопоставлений для обоих гибридных подложек SiC/Si приведены на рис. 6. В рамках двухслойной модели (3.4), которая изображена на рис. 6 пунктирными линиями, среднеквадратичное отклонение модели от экспериментальных данных уменьшается в несколько раз, и в этом случае характерный перегиб экспериментальной зависимости идеально описывается. Параметры  $n_1$  и  $n_2$  были определены из анализа экспериментальных данных НИ, которые однозначно показали, что эти параметры примерно равны 1 и 4 соответственно. Для расчетов значения параметры и были округлены. Сопоставление кривой (3.4) с экспериментальной зависимостью для образца SiC/Si(001) при  $n_1 = 1.0$  и  $n_2 = 4$  дает:  $H_1 = 42$  ГПа,  $H_2 = 36$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 8$  ГПа,  $t_1 = 30$  нм,  $t_2 = 60$  нм,  $\alpha_1 = 1.1$ ,  $\alpha_2 = 1.6$ , для гибридной структуры SiC/Si(111):  $H_1 = 40$  ГПа,  $H_2 = 45$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 2.6$  ГПа,  $t_1 = 25$  нм,  $t_2 = 95$  нм,  $\alpha_1 = 0.9$ ,  $\alpha_2 = 4$ . Сравнивая полученные результаты с данными оптической спектральной эллипсометрии, можно сделать следующие выводы. Двухслойная модель (3.4) очень хорошо описывает поведение микротвердости многослойных наноструктур и даже позволяет приблизительно определить толщины слоев в совокупности с параметрами, которые зависят от механических свойств слоев исследуемых наномасштабных гетероструктур. Однако определение фактора 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 слоев SiC в образцах SiC/Si, т.е. твердого раствора SiC и Si, оказалась несколько выше микротвердости объемного SiC (~33 ГПа). В случае гибридной структуры SiC/Si(001) микротвердость верхнего слоя SiC больше, чем у нижнего и у объемного SiC (~42 ГПа, ~36 ГПа, ~33 ГПа соответственно). Микротвердость кремниевого основания с порами, находящимися на существенном расстоянии друг от друга, близка к микротвердости объемного Si (~8 ГПа и ~9 ГПа соответственно). В случае образца SiC/Si(111) микротвердость второго слоя SiC больше, чем микротвердость первого слоя SiC, т.е. SiC с дилатационными диполями, и объемного SiC (~45 ГПа, ~40 ГПа, ~33 ГПа соответственно). Микротвердость модифицированного Si с пустотами стала существенно меньше микротвердости объемного Si (~2.6 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 равна 1 для обоих образцов. Между вторым слоем и подложкой имеется очень большое количество дефектов, как следствие, величина возрастает до значений порядка 4.

Таким образом, предложенная модель для описания деформационных свойств твердой двухслойной наномасштабной пленки на мягкой подложке (3.4) позволяет адекватно интерпретировать экспериментальные результаты по микротвердости двухслойных наноструктур и может быть распространена на случай многослойных наноструктур.

Исследования параметров твердости и модуля упругости нано-SiC на Si с ориентациями (001) и (111) проводили путем измерения экспериментальных зависимостей  $H_{\text{eff}}(h_c)$  и  $E_{\text{eff}}(h_c)$ . Для этого были проведены эксперименты по

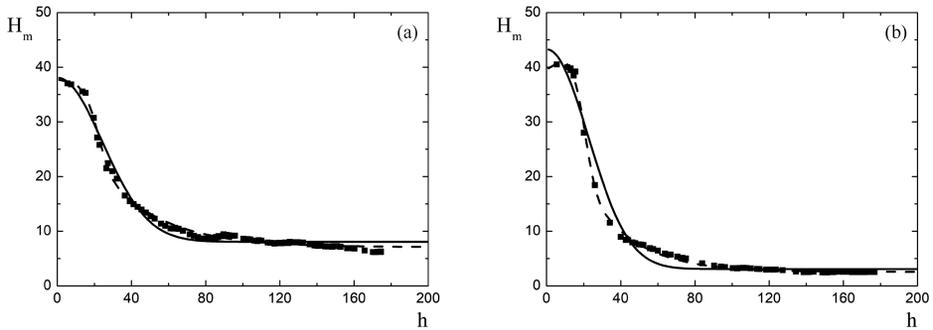


Рис. 6. Зависимости микротвердости от глубины погружения для гибридных структур SiC/Si(001) – а и SiC/Si(111) – б.

НИ в стандартном и циклическом режимах на глубины погружения от 10 до 400 нм и максимальными силами вдавливания от 0.25 до 25 мН. Данные НИ анализировали с помощью метода Оливера–Фарра. Для каждой контактной глубины погружения  $h_c$  в нм рассчитывались средние значения параметров  $H_{\text{eff}}$  и  $E_{\text{eff}}$ , измеряемые в ГПа. Полученные зависимости  $H_{\text{eff}}(h_c)$  описывали моделями (3.1) и (1.19), а  $E_{\text{eff}}(h_c)$  – моделями (1.21) и (1.22). Зависимости  $H_{\text{eff}}(h_c)$  для гибридных подложек нано-SiC на Si с ориентациями (001) и (111), изображенные точками, модель (3.1) – сплошная линия и модель (1.19) – пунктирная линия представлены на рис. 7, а и рис. 7, б соответственно. Аппроксимация методом наименьших квадратов экспериментальных зависимостей моделью (3.1) с параметром  $n = 2$  в случае структуры SiC на Si(001) при  $\alpha = 3.5$  дает:  $H_f = 30$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 9$  ГПа,  $t = 120$  нм, а в случае системы SiC на Si(111) при  $\alpha = 3.8$  дает:  $H_f = 29$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 6$  ГПа,  $t = 160$  нм. Модель (1.19) для SiC/Si(001) при толщине слоя SiC, равной 80 нм:  $H_f = 31$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 6$  ГПа,  $k = 160$  нм. Для структуры SiC/Si(111) при толщине слоя SiC, равной 120 нм:  $H_f = 30$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 3$  ГПа,  $k = 100$  нм. Как хорошо видно из рис. 7, погрешность такого рода измерения параметра твердости SiC/Si составляет 30–40% при НИ на глубине погружения до 100 нм. Однако зависимости средних значений эффективной

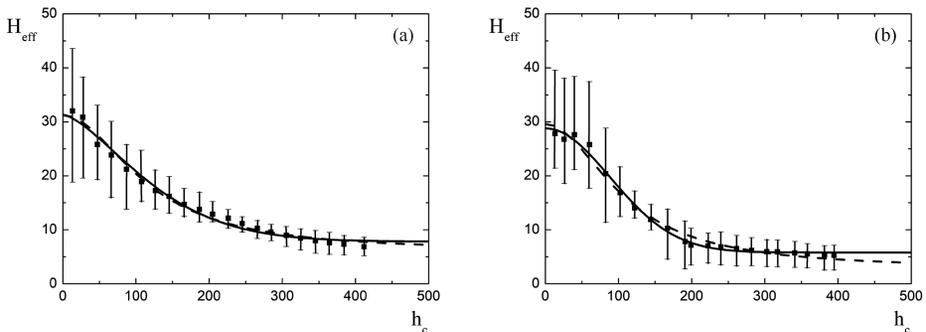


Рис. 7. Зависимости эффективной твердости от контактной глубины погружения для SiC/Si(001) – а и SiC/Si(111) – б.

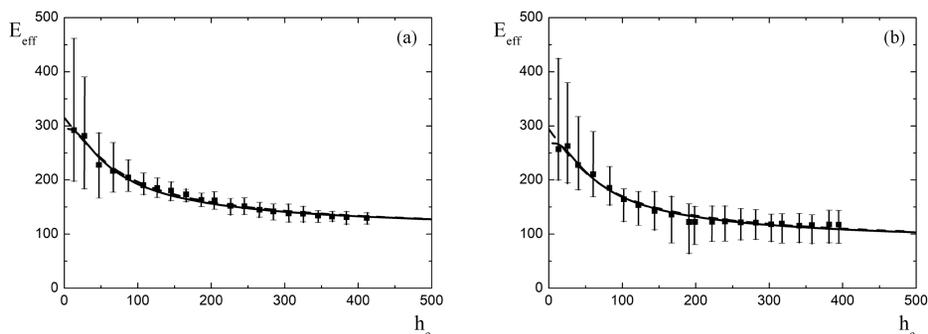


Рис. 8. Зависимости эффективного модуля упругости от контактной глубины погружения для SiC/Si(001) – а и SiC/Si(111) – б.

твердости от глубины контакта достаточно хорошо описываются с помощью моделей (3.1) и (1.19), предназначенных для однослойного случая. Следует отметить, что в случае гибридной структуры SiC/Si(001) аппроксимационные функции (3.1) и (1.19) практически идентичны.

Зависимости  $E_{\text{eff}}(h_c)$  для гибридных подложек nano-SiC на Si с ориентациями (001) и (111), изображенные точками (модель (1.21) – сплошная линия, модель (1.22) – пунктирная линия), представлены на рис. 8, а и рис. 8, б соответственно. Аппроксимация методом наименьших квадратов экспериментальных зависимостей моделью (1.21) в случае структуры SiC на Si(001) при  $\gamma = 1.3$  дает:  $E_f = 371$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 123$  ГПа,  $t = 80$  нм, а в случае системы SiC на Si(111) при  $\gamma = 1.0$  дает:  $E_f = 330$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 96$  ГПа,  $t = 120$  нм. Модель (1.22) для SiC/Si(001) при толщине слоя SiC, равной 80 нм:  $E_f = 315$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 93$  ГПа,  $\varepsilon = 0.9$ . Для структуры SiC/Si(111) при толщине слоя SiC, равной 120 нм:  $E_f = 295$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 72$  ГПа,  $\varepsilon = 1.4$ .

Таким образом, измерения нанопленок SiC/Si ориентаций (001) и (111) показали, что значения их эффективных модулей  $E_{\text{eff}}(h_c)$  на малых толщинах (вблизи поверхности) практически совпадают с эффективными модулям объемного монокристалла 4H-SiC. Этот факт однозначно говорит о высоком уровне качества и монокристалличности слоев SiC, выращиваемых на Si методом согласованного замещения атомов [54].

*Наноиндентирование nano-SiC на Si с ориентацией (011).* 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 исходного кристалла Si с ориентацией (011). Экспериментальные зависимости среднего контактного давления  $p_m$  в ГПа от контактной глубины погружения  $h_c$  в нм для SiC/Si(011) – черные квадратные точки и Si(011) – белые круглые точки изображены на рис. 9, а. Аппроксимация функцией (1.6) в случае SiC/Si(011) происходит с параметром приведенного модуля упругости вблизи поверхности  $160 \pm 20$  ГПа. Существенное расхождение между экспериментальными зависимостями НИ образцов SiC/Si(011) и Si(011) регистрируется при смещении индентора относительно исходной поверхности примерно на 70 нм,

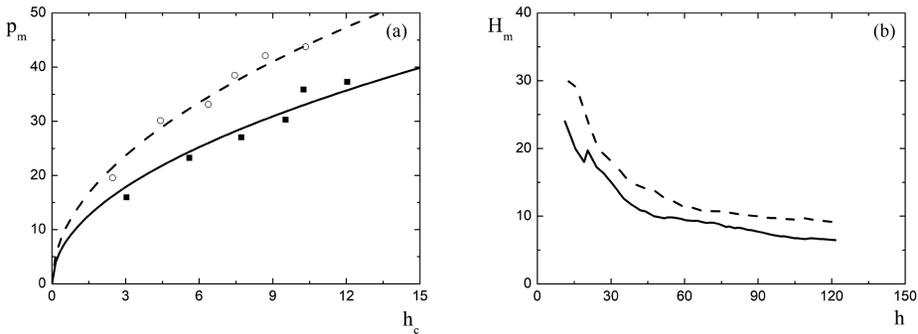


Рис. 9. Зависимости среднего контактного давления от контактной глубины погружения (а) и зависимости микротвердости от глубины погружения (б).

что практически соответствует толщине слоя SiC, определенного с помощью оптической спектральной эллипсометрии. Для эффективного сравнения деформационных характеристик гибридной подложки SiC/Si(011) и исходной пластины Si(011) представим соответствующие данные НИ в виде зависимостей микротвердости  $H_m$  в ГПа от глубины погружения  $h$  в нм. Зависимости  $H_m(h)$  для SiC/Si(011) и Si(011) изображены на рис. 9, б сплошной и пунктирной линиями соответственно. Отчетливо видно, что микротвердость гибридной структуры SiC/Si(011) меньше, чем у исходной пластины Si(011).

Анализ зависимостей микротвердости от глубины погружения для SiC/Si(011) и исходного Si(011) показал, что на глубине погружения от 10 до 70 нм микротвердость SiC/Si(011) на 20% меньше, чем у исходного кристалла 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).

**4. Наноиндентирование пленок AlN, GaN, AlGaN и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на SiC/Si.** В последнее время в сфере производства микро- и оптоэлектронных приборов произошла революция. Был открыт класс новых материалов, называемых широкозонными полупроводниками. Такими материалам, в частности, являются: нитрид алюминия, нитрид галлия, нитрид алюминия-галлия и оксид галлия. Электрические свойства этих материалов значительно превосходят свойства Si. Эти материалы обладают прямой запрещенной зоной. Это позволяет производить на их основе различные оптоэлектронные приборы, и в частности голубые лазеры, синие светодиоды и другие оптоэлектронные компоненты. Однако вырастить монокристаллы этих полупроводников – сложная проблема. Эти материалы тугоплавки, поэтому требуются 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 реакции. В этом случае не требуется использования очень высоких температур и давлений. Однако в этом случае возникает другая проблема. Для роста широкозонных полупроводников высокого кристаллического совершенства, а

только такие пленки и нужны промышленности, необходимо иметь подложки, на поверхности которых эти материалы можно было бы вырастить. Именно такой подложкой и является гибридная структура нано-SiC/Si, выращенная методом согласованного атомного замещения. Преимущества таких подложек заключаются в том, что, во-первых, рост, травление, резка пластин и подготовка поверхности Si хорошо отработаны, а метод согласованного замещения атомов позволяет наносить слой нано-SiC на пластины Si любого диаметра и ориентации. Во-вторых, материал SiC близок по структурным и термическим свойствам к основным широкозонным полупроводниковым материалам. Таким образом, гибридные подложки нано-SiC/Si хорошо подходят для выращивания на их основе эпитаксиальных слоев AlN, GaN, AlGaIn,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 методом НИ 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 годы 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.

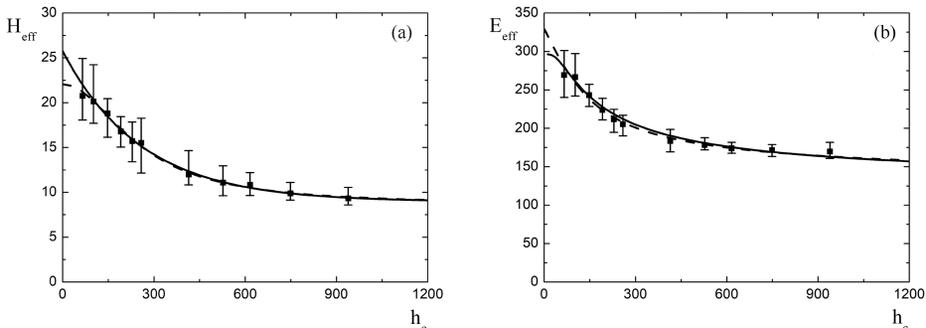
*Наноиндентирование тонкой пленки AlN на SiC/Si.* Измерения механических характеристик эпитаксиальной пленки AlN проводили методом НИ на слое AlN, который был сформирован методом ХГЭ [55, 56] на гибридной подложке SiC/Si. В качестве подложки для роста пленки AlN использовалась пластина SiC/Si, синтезированная методом согласованного замещения атомов на кристалле Si с ориентацией (111). Толщина слоя SiC используемой подложки SiC/Si составляла 140 нм, а шероховатость поверхности – 7 нм. Исследуемая пленка AlN имеет следующие структурные характеристики: толщина 1 мкм, шероховатость поверхности 11 нм. Эксперимент по НИ гетероструктуры AlN/SiC/Si осуществляли при максимальных силах вдавливания от 2 до 200 мН. Анализ начального этапа НИ показал, что экспериментальные зависимости описываются модернизированными соотношениями Герца (1.5) и (1.6) с параметром модуля упругости равным  $290 \pm 20$  ГПа. Метод Оливера–Фарра использовался для анализа начального этапа разгрузки данных НИ и определения параметров  $H_{\text{eff}}$  и  $E_{\text{eff}}$  в зависимости от  $h_c$ . Полученные зависимости  $H_{\text{eff}}(h_c)$  и  $E_{\text{eff}}(h_c)$  описывали с помощью аппроксимационных моделей (1.19), (3.1) для зависимости  $H_{\text{eff}}(h_c)$  и (1.21), (1.22) – для  $E_{\text{eff}}(h_c)$ .

Усредненные значения параметров эффективной твердости  $H_{\text{eff}}$  в ГПа и эффективного модуля упругости  $E_{\text{eff}}$  в ГПа, рассчитанные по методу Оливера и Фарра в зависимости от контактной глубины погружения  $h_c$  в нм, представлены

на рис. 10. Зависимость  $H_{\text{eff}}(h_c)$  аппроксимировали моделями (1.19) и (3.1) с использованием метода наименьших квадратов при условии, что параметр  $t = 1$  мкм. Для аппроксимации данных НИ использовали модель (3.1) со степенным параметром  $n = 1$ . Метод наименьших квадратов в этом случае дает следующий результат:  $H_f = 24$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 9$  ГПа и  $\alpha = 0.85$ . Отметим, что  $\alpha = (Y_f / Y_{\text{sub}}) \sqrt{E_f / E_{\text{sub}}}$  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  $\pm$  в качестве параметров подложки нужно использовать характеристики буферного слоя или что-то среднее. Модель (1.19) максимально совпадает с экспериментальными данными при следующих параметрах:  $H_f = 22$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 9$  ГПа и  $k = 68$  нм. Модели (3.1) и (1.19) с соответствующими параметрами представлены на рис. 10, а сплошной и пунктирной линиями соответственно. Экспериментальную зависимость  $E_{\text{eff}}(h_c)$  сопоставляли с аппроксимационными моделями (1.21) и (1.22). Эти модели представлены на рис. 10, б сплошной и пунктирной линиями соответственно. При использовании модели (1.21) экспериментальная зависимость описывается при следующих параметрах:  $E_f = 340$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 120$  ГПа и  $\gamma = 0.5$ . В случае модели (1.22) сопоставление происходит при  $E_f = 315$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 130$  ГПа и  $\mu = 4.8$ . Сопоставления осуществляли с учетом того, что толщина слоя AlN равна 1 мкм.

Таким образом, были впервые измерены механические характеристики пленки AlN, сформированной на гибридной структуре SiC/Si, синтезированной методом согласованного замещения атомов. Данные НИ показывают, что значения твердости и модуля упругости пленки AlN на SiC/Si лежат в диапазонах 22–24 и 290–340 ГПа соответственно.

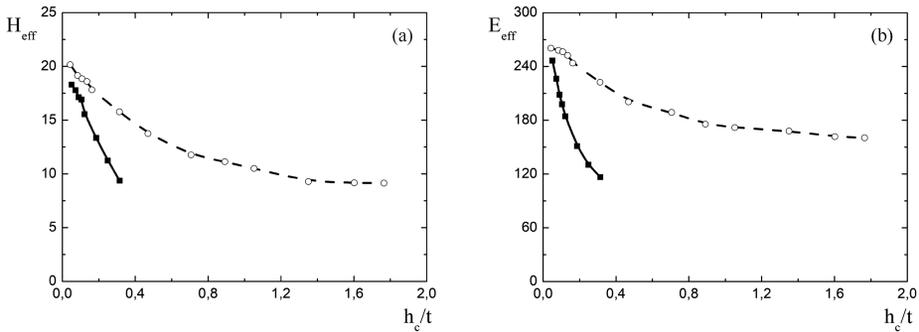
*Наноиндентирование тонких пленок GaN на SiC/Si.* В [14, 57] были проведены эксперименты исследования, направленные на изучение механических и деформационных характеристик тонких пленок GaN, выращенных на гибридных подложках SiC/Si. Измерения слоев GaN на SiC/Si осуществляли методом



**Рис. 10.** Зависимости эффективных параметров твердости (а) и модуля упругости (б) от глубины погружения для тонкой пленки AlN на SiC/Si.

НИ на двух кристаллических гетероструктурах: пленка GaN непосредственно на гибридной структуре SiC/Si и пленка GaN на SiC/Si с буферным слоем AlN толщиной 10 нм. Пленки GaN и буферный слой AlN формировали методом ХГЭ. В случае гетероструктуры GaN/SiC/Si слой GaN имеет толщину 2.1 мкм и покрыт ростовыми ямками. Так называемые питы (pit) – ростовые дефекты, образования которых связаны с особенностями роста пленок GaN на дефектных и несовершенных 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 с учетом питов равна 23 нм, а в областях пленки без питов равна 9 нм. Толщина слоя GaN, выращенного на AlN/SiC/Si, соответствует 1 мкм, а шероховатость поверхности равна 10 нм.

Экспериментальные зависимости  $F(h)$  на начальном этапе вдавливания описываются модернизированными соотношениями Герца (1.5) и (1.6) при параметрах приведенного модуля упругости вблизи поверхности  $215 \pm 30$  и  $200 \pm 20$  ГПа для слоев GaN на SiC/Si и AlN/SiC/Si соответственно. Для обоих образцов с помощью метода Оливера–Фарра были построены зависимости средних значений эффективных параметров твердости и модуля упругости от контактной глубины погружения. Полученные зависимости были описаны аппроксимационными моделями (1.18), (1.19), (1.21) и (1.22), при расчетах толщины слоев GaN на SiC/Si и AlN/SiC/Si считали равными 2.1 и 1 мкм соответственно. Экспериментальные зависимости  $H_{\text{eff}}(h_c)$ , полученные при НИ гетероструктур GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si, сопоставляли методом наименьших квадратов с моделями (1.18) и (1.19). Аппроксимация данных НИ моделью (1.18) в случае гетероструктуры GaN/SiC/Si дает  $H_f = 22$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 5$  ГПа и  $\alpha = 1.1$ , в случае пленки GaN на SiC/Si с буферным слоем AlN дает  $H_f = 21$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 9$  ГПа и  $\alpha = 1.4$ . Наилучшее сопоставление модели (1.19) с экспериментальными данными НИ в случае системы GaN/SiC/Si происходит при следующих параметрах модели:  $H_f = 19$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 4$  ГПа и  $k = 120$  нм. В случае гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si наилучшая аппроксимация данных НИ моделью (1.19) происходит при  $H_f = 20$  ГПа,  $H_{\text{sub}} = 9$  ГПа и  $k = 190$  нм. Данные НИ гетероструктур GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si, преобразованные в зависимости  $E_{\text{eff}}(h_c)$ , аппроксимировали моделями (1.21) и (1.22). Аппроксимация экспериментальной моделью (1.21) данных НИ гетероструктуры GaN/SiC/Si показывает, что сопоставление происходит при следующих параметрах модели:  $E_f = 320$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 50$  ГПа и  $\gamma = 0.57$ . В случае экспериментальных данных НИ системы GaN/AlN/SiC/Si наилучшая аппроксимация происходит при  $E_f = 330$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 130$  ГПа и  $\gamma = 0.84$ . Сопоставление экспериментальной зависимости  $E_{\text{eff}}(h_c)$  гетероструктуры GaN/SiC/Si моделью (1.22) происходит при  $E_f = 310$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 32$  ГПа и  $\mu = 6.2$ . В случае гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si наилучшая аппроксимация экспериментальной зависимости  $E_{\text{eff}}(h_c)$  происходит при следующих параметрах модели (1.22):  $E_f = 270$  ГПа,  $E_{\text{sub}} = 130$  ГПа и  $\mu = 1.8$ . Используемые модели позволяют достаточно точно определить средние значения параметров твердости и модуля упругости слоев GaN, однако параметры  $\alpha$ ,  $k$ ,  $\gamma$  и в случае



**Рис. 11.** Зависимости средних значений эффективных параметров твердости (а) и модуля упругости (б) от отношения контактной глубины погружения  $h_c$  к толщине  $t$  слоя GaN для тонких пленок GaN на гибридной подложке SiC/Si с буферным слоем AlN и без него.

пленок GaN на SiC/Si с буферным слоем AlN и без него существенно отличаются. Отличие этих параметров на экспериментальных зависимостях проявляется как более быстрое уменьшение эффективных параметров твердости и модуля упругости с увеличением глубины погружения в случае гетероструктуры GaN/SiC/Si. На рис. 11 изображены экспериментальные зависимости средних значений эффективных параметров твердости  $H_{\text{eff}}$  и модуля упругости  $E_{\text{eff}}$ , измеряемых в ГПа от отношения контактной глубины погружения  $h_c$  к толщине  $t$  слоя GaN. Экспериментальные данные НИ пленки GaN на SiC/Si на рис. 11 изображены черными квадратными точками, а гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si — белыми круглыми точками.

Такое отличие эффективных параметров твердости и модуля упругости несвойственно для тонких пленок одного вещества с разной толщиной [59, 60]. Существенное различие между экспериментальными зависимостями связано в основном с наличием питов в одной из пленок GaN, что является причиной увеличения скорости деформации при погружении индентора в материал. В работах [61, 62] было проведено многомасштабное моделирование с использованием метода квазиконтинуума процесса НИ объекта с дефектом в виде поверхностной ямки и показано, что наличие такого рода дефекта влияет на предел текучести и эффект задержки зарождения дислокаций. В исследовании, представленном в настоящем обзоре, экспериментально показано, что ямы в пленке существенно влияют на деформацию системы. С одной стороны, на начальном этапе вдавливания ямы ограничивают движение дислокаций, останавливая их на границе материала с дефектом, что проявляется в увеличении параметра модуля упругости вблизи поверхности. С другой стороны, после разрушения границы материала с дефектом ямы являются дополнительными источниками пластической деформации. Это приводит к увеличению контактной площади при НИ и уменьшению параметров твердости и модуля упругости. Отметим, что частичное отличие эффективных параметров твердости и модуля упругости гетероструктур GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si может быть связано с механическими характеристиками пористой структуры под слоем SiC.

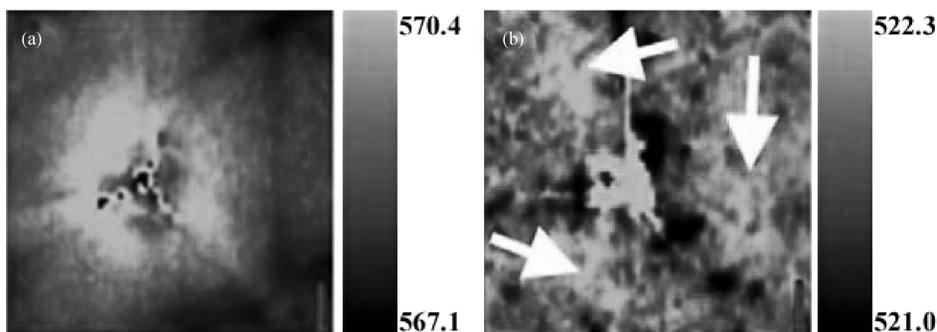


Рис. 12. Рамановские карты области НИ по положению линий нитрида галлия ( $567\text{ см}^{-1}$ ) – а и кремния ( $520\text{ см}^{-1}$ ) – б.

Области гетероструктуры GaN/AlN/SiC/Si, в которых осуществлялось НИ, были исследованы методом рамановской спектроскопии. 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 помощью анализа спектров была получена информация о распределении остаточной после НИ деформации как пленки GaN, так и подложки Si. Линии GaN ( $567\text{ см}^{-1}$ ) и Si ( $520\text{ см}^{-1}$ ) [63] были аппроксимированы функцией Гаусса, и рамановские карты построены по их абсолютному положению на спектре (рис. 12). Интенсивность линии позволяет оценить количество рассеивающих центров, ее положение коррелирует с локальными механическими напряжениями [63].

Таким образом, был предложен экспериментальный метод визуализации остаточной деформации после НИ или других механических воздействий.

*Наноиндентирование тонких пленок AlGaN на nano-SiC/Si.* В работе [64] были проведены экспериментальные исследования механических и структурных характеристик тонких пленок соединения AlGaN, сформированных на гибридных подложках SiC/Si. В качестве подложек для роста слоев AlGaN использовали пластины Si с ориентациями (001), (011) и (111), на которых были синтезированы методом согласованного замещения атомов слои SiC толщиной 3 нм. В случае подложки Si с ориентацией (001) кристалл был отклонен от базового направления на  $4^\circ$  к направлению (111). Шероховатость поверхности подложек SiC/Si была исследована методом оптической профилометрии. По экспериментальным данным среднеквадратичная шероховатость поверхности слоев nano-SiC на площади  $140\text{ мкм}^2$  составила  $0.4 \pm 0.1$  нм. Рост пленок AlGaN осуществляли на двух типах подложки: непосредственно на nano-SiC на Si и на буферном слое AlN, предварительно выращенном на гибридной структуре SiC/Si. Пленки AlGaN и буферные слои AlN выращивали методом ХГЭ. В случае пленок AlGaN, выращенных непосредственно на гибридных подложках SiC/Si, толщина слоя AlGaN равна 6–9 мкм. Толщина пленок AlGaN на AlN/SiC/Si и буферных слоях AlN составляла 3–5 мкм и 2–3 мкм соответственно.

Морфология поверхности исследуемых пленок AlGaN по данным ACM существенно различается в зависимости от ориентации кристаллов Si. В случае пленок AlGaN, выращенных на подложках Si с ориентацией (001), поверхность

имеет пилообразный профиль и состоит из кластеров в виде хребтов. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок AlGaN на подложке SiC/Si(001) и на гетероструктуре AlN/SiC/Si(001) равна 810 и 680 нм соответственно. Боковые плоскости гребнеподобных структурных элементов в случае гетероструктуры AlGaN/SiC/Si(001) наклонены на  $45 \pm 5^\circ$  и  $20 \pm 3^\circ$  относительно общей плоскости поверхности образца, тогда как для слоя AlGaN на AlN/SiC/Si(001) они наклонены на  $40 \pm 5^\circ$  и  $25 \pm 2^\circ$ . Высота гребнеподобных кластеров AlGaN на SiC/Si(001) и AlN/SiC/Si(001) составляет 2–4 мкм и 1–3 мкм соответственно. Таким образом, в случае роста пленок AlGaN на SiC/Si(001) использование буферного слоя AlN приводит к изменению характерных размеров и ориентации кристаллических структурных элементов поверхности.

Поверхность пленок AlGaN, выращенных на подложках Si с ориентацией (011), имеет мозаичную структуру с выраженными ступенями. По данным АСМ, структура поверхности пленок AlGaN, сформированных на гибридной подложке SiC/Si(011), представляет собой гладкие террасы площадью до  $20 \text{ мкм}^2$  с резкими наклонами по краям. Террасы занимают 70 и 55% от общей площади АСМ изображения пленок AlGaN на SiC/Si(011) и на AlN/SiC/Si(011) соответственно. Наклон террас и откосов относительно общей плоскости поверхности образца в случае слоя AlGaN на SiC/Si(011) составляет  $5 \pm 1^\circ$  и  $25 \pm 5^\circ$  соответственно. Высота склонов структуры поверхности AlGaN/SiC/Si(011) составляет  $2.0 \pm 0.3 \text{ мкм}$ . Наклон террас и откосов относительно общей плоскости поверхности образца в случае AlGaN/AlN/SiC/Si(011) составляет  $5.3 \pm 0.2^\circ$  и  $28 \pm 5^\circ$  соответственно. Высота ступеней, то есть расстояние от нижней точки склона до плоскости террасы, у гетероструктур AlGaN/SiC/Si(011) и AlGaN/AlN/SiC/Si(011) отличается и составляет 1–2 и 2–5 мкм. Среднеквадратичная шероховатость пленок AlGaN, сформированных на подложках SiC/Si(011) и AlN/SiC/Si(011), составляет 480 и 700 нм соответственно, то есть, в отличие от подложек SiC/Si(001) и AlN/SiC/Si(001), предварительно выращенный слой AlN привел к увеличению шероховатости.

Анализ АСМ-изображений слоев AlGaN, выращенных на структурах SiC/Si(111) и AlN/SiC/Si(111), показал, что поверхность в процесс роста сформировалась в виде холмов. Согласно данным АСМ, холмики имеют округлую форму. Поверхность пленки AlGaN на нано-SiC/Si покрыта холмообразными кластерами с диаметром основания 10–30 мкм и высотой 200–400 нм. В случае гетероструктуры AlGaN/AlN/SiC/Si холмообразная структура имеет диаметр основания 20–50 мкм и высоту 300–500 нм. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок AlGaN в обоих случаях составляет 60 нм. Наклон боковых склонов поверхности слоя AlGaN на нано-SiC/Si относительно общей плоскости образца составляет  $1.5 \pm 0.5^\circ$ . Наклон боковых склонов холмистой структуры слоев AlGaN на AlN/SiC/Si относительно общей плоскости образца составляет от  $2.0 \pm 0.5^\circ$ . В пленках AlGaN на нано-SiC/Si(111) обнаружены дефекты роста в виде ростовых ям (питов), образование которых связано с особенностями роста пленок AlGaN на дефектных и неидеальных по кристаллическому качеству местах гибридных подложек SiC/Si.

Эксперимент по НИ проводили при максимальных силах вдавливания 5, 10, 15 и 20 мН. В случае пленок AlGaN, сформированных на гибридной подложке

SiC/Si(001) и на гетероструктуре AlN/SiC/Si(001), данные НИ можно по наклону кривых нагрузки и разгрузки разделить на два типа. Анализ начального этапа вдавливания соотношением (1.5) показал, что параметр  $E'_{\text{sur}}$  равен  $150 \pm 50$  и  $195 \pm 60$  ГПа для слоев AlGaN на SiC/Si(001) и на AlN/SiC/Si(001) соответственно. В случае НИ образца AlGaN/SiC/Si(001) метод Оливера–Фарра показывает, что условный 1 тип данных можно охарактеризовать параметрами твердости и приведенного модуля упругости  $12.0 \pm 1.0$  и  $260 \pm 50$  ГПа соответственно. Для 2 типа данных НИ гетероструктуры AlGaN/SiC/Si(001) параметры твердости и приведенного модуля упругости соответствуют значениям  $15.7 \pm 2.9$  и  $340 \pm 40$  ГПа соответственно. В случае анализа методом Оливера–Фарра кривых НИ AlGaN/AlN/SiC/Si(001) 1 тип данных соответствует твердости  $12.5 \pm 2.6$  ГПа и приведенному модулю упругости  $240 \pm 45$  ГПа, а 2 тип данных характеризуется твердостью  $19 \pm 4.6$  ГПа и приведенным модулем упругости  $330 \pm 70$  ГПа. Анализ данных НИ образца AlGaN/SiC/Si(011) показал, что экспериментальные зависимости на начальном этапе вдавливания можно охарактеризовать приведенным модулем упругости вблизи поверхности, равным  $190 \pm 50$  ГПа. При этом параметры твердости и приведенного модуля упругости, рассчитанные методом Оливера–Фарра на контактных глубинах погружения от 130 до 270 нм, равны  $12.2 \pm 1.2$  ГПа и  $300 \pm 40$  ГПа соответственно. В случае гетероструктуры AlGaN/AlN/SiC/Si(011)  $E'_{\text{sur}}$  равен  $100 \pm 10$  ГПа, а значения твердости и приведенного модуля упругости на контактной глубине погружения индентора от 140 до 260 нм равны  $11.8 \pm 1.3$  ГПа и  $260 \pm 40$  ГПа соответственно. В случае измерения пленок AlGaN, сформированных на гибридной подложке SiC/Si(111) и гетероструктуре AlN/SiC/Si(111), экспериментальные кривые на начальном этапе нагружения соответствуют параметру  $E'_{\text{sur}}$   $310 \pm 40$  и  $160 \pm 15$  ГПа соответственно. Анализ данных НИ с контактной глубиной погружения 100–230 нм методом Оливера–Фарра показал, что у пленки AlGaN на гибридной подложке SiC/Si(111) твердость равна  $18.0 \pm 3.6$  ГПа, а приведенный модуль упругости  $300 \pm 40$  ГПа. В случае гетероструктуры AlGaN/AlN/SiC/Si(111) параметры твердости и приведенного модуля упругости в интервале контактных глубин погружения от 120 до 240 нм равны  $14.1 \pm 1.3$  и  $290 \pm 30$  ГПа соответственно.

В работе [65] было обнаружено явление самоорганизации при росте пленок AlGaN на гибридных подложках nano-SiC/Si. Результаты исследования показали, что процесс роста слоя AlGaN из паровой фазы, содержащей 50% молярный состав по Ga и Al, на подложке SiC/Si(111) происходит в несколько этапов, причем рост слоев AlGaN непосредственно на гибридной структуре SiC/Si и на буферном слое AlN, предварительно сформированном на SiC/Si, различается. В случае AlGaN/SiC/Si первые несколько нанометров пленки содержат AlN, затем начинается формирование слоев AlGaN с низким содержанием Al (около 20%). По достижении толщины порядка 1.7 мкм начинает расти прослойка AlGaN толщиной порядка 90–100 нм, имеющая состав, близкий к стехиометрическому. Далее растет только GaN с содержанием Ga, близким к 85–95% в атомных процентах. На поверхности вновь происходит уменьшение содержания Ga в слое и повышение содержания Al. Распределение концентрации Al и Ga по толщине слоя образца AlGaN/AlN/SiC/Si(111) несколько иное. Начинается рост слоя практически с роста чистого GaN, а AlGaN не осаждается. Затем, по

достижению, толщины порядка 2.6 мкм, начинается рост прослойки AlGaIn, в которой примерно 25–30% Al, толщиной порядка 90–100 нм. После этого растет слой только GaN с содержанием Ga, близким к стехиометрическому. Образование прослойки с повышенным содержанием Al на поверхности данного образца обнаружено не было. По данным наноиндентирования [66, 67] AlN и GaN, приведенный модуль упругости этих материалов оказался равным 320 и 295 ГПа соответственно. Используя закон Вегарда и значения модулей упругости AlN и GaN из [66, 67], можно оценить концентрации Al и Ga в верхней части слоя пленок AlGaIn, сформированных на гибридных подложках nano-SiC/Si с буферным слоем AlN и без него. В случае пленок AlGaIn на nano-SiC/Si приведенный модуль упругости в среднем равен 300 ГПа для всех структур, что по закону Вегарда соответствует приведенному модулю упругости твердого раствора  $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ . Средние значения приведенного модуля упругости пленок AlGaIn на AlN/SiC на Si с ориентацией (001), (011) и (111) равны 295, 260 и 290 ГПа соответственно, что практически совпадает с параметром приведенного модуля упругости GaN. Таким образом, результаты наноиндентирования согласуются с данными работы [65].

*Наноиндентирование тонких пленок  $Ga_2O_3$  на SiC/Si.* В случае  $\beta$ - $Ga_2O_3$  механические свойства исследовались в основном у тонких пленок, сформированных на основе кристаллов сапфира, и у объемных кристаллов этого широкозонного соединения [68, 69]. Экспериментальные исследования механических характеристик тонких пленок  $\beta$ - $Ga_2O_3$ , сформированных на гибридных подложках SiC/Si, были впервые проведены в работах [70, 71]. В этих исследованиях НИ осуществляли в пленки  $\beta$ - $Ga_2O_3$  толщиной 5, 2.5 и 1.5 мкм, выращенных методом ХГЭ на nano-SiC, синтезированном на Si с ориентациями (001), (011) и (111) соответственно. Морфология поверхности слоев  $\beta$ - $Ga_2O_3$  в этих трех образцах различается. Шероховатость поверхности исследуемых образцов равна 0.6, 0.3 и 0.7 мкм для структур  $\beta$ - $Ga_2O_3$ /SiC на Si с ориентациями поверхностей (001), (011) и (111) соответственно. Анализ начальной части кривых НИ показал, что наклон соответствует соотношениям Герца с параметром приведенного модуля упругости вблизи поверхности равным  $200 \pm 20$ ,  $120 \pm 20$  и  $170 \pm 20$  ГПа для пленок  $\beta$ - $Ga_2O_3$ , выращенных на гибридных подложках SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111) соответственно. Небольшое значение приведенного модуля упругости вблизи поверхности пленки  $\beta$ - $Ga_2O_3$  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 модуля упругости исследуемой структуры. Анализ наклона начального этапа разгрузки методом Оливера–Фарра в случае слоя  $\beta$ - $Ga_2O_3$  на гибридной структуре SiC/Si(001) дает  $H = 11 \pm 1$  ГПа,  $E = 215 \pm 15$  ГПа в случае пленки  $\beta$ - $Ga_2O_3$  на SiC/Si(011) расчеты показывают, что  $H = 10 \pm 2$  ГПа,  $E = 185 \pm 25$  ГПа, а для пленки  $\beta$ - $Ga_2O_3$  на Si(111)/SiC данные НИ соответствуют следующим параметрам:  $H = 9 \pm 2$  ГПа,  $E = 120 \pm 15$  ГПа. Следует отметить, что для расчета модуля упругости исследуемых образцов был взят усредненный по методу Хилла [72] коэффициент Пуассона для поликристаллического  $\beta$ - $Ga_2O_3$ , значение которого

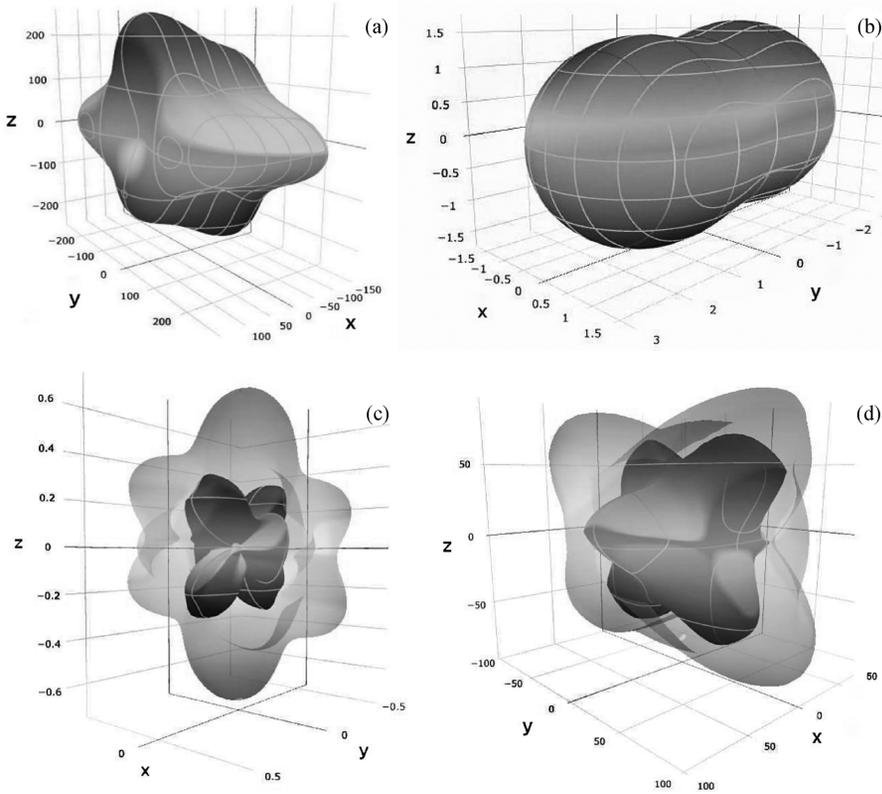
составило 0.31. Использование усредненного коэффициент Пуассона обусловлено анизотропией кристалла  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Для сопоставления полученных экспериментальных данных с теоретическими упругие свойства кристалла  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  были промоделированы методами квантовой химии [73]. Прежде всего, необходимо отметить, что  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  обладает моноклинной  $C2/m$ -симметрией, что означает, что упругие свойства по осям  $x, y, z$  будут различными. В случае моноклинной симметрии из 36 элементов тензора имеются лишь 13 различных ненулевых элементов. Вычисление тензора упругости проводилось методом функционала плотности в базе плоских волн с использованием приближения псевдопотенциалов. Для этого использовался код Quantum Espresso [74]. Обменно-корреляционные эффекты вычислялись в рамках градиентного функционала PBEsol [75]. Для расчетов использовались наиболее точные нормосохраняющие псевдопотенциалы, приводящие к погрешности порядка 0.3 мэВ/атом. Энергия обрезания плоских волн составляла 75 хартри. В обратном пространстве использовалась сетка по схеме Монхорста–Пака из  $7 \times 7 \times 4$  точек, отвечающая расстоянию между точками  $0.051 / \text{Å}$ . Результаты расчетов таковы:

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} 227 & 128 & 135 & 0 & -4 & 0 \\ 128 & 335 & 83 & 0 & 0 & 0 \\ 135 & 73 & 313 & 0 & 19 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 45 & 0 & 6 \\ -4 & 0 & 18 & 0 & 83 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 99 \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

где все компоненты выражены в ГПа, причем  $c_{15}, c_{25}$  оказались равными 0. Компоненты данного тензора не сильно отличаются от результатов расчета в рамках приближения локальной плотности с использованием присоединенных плоских волн [76]. Отсюда могут быть вычислены зависимости от направления модуля Юнга ( $E_Y$ ), коэффициента Пуассона, модуля сдвига ( $G$ ) и других упругих характеристик  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В частности, модули Юнга по направлениям (100), (010), (001) равны соответственно  $E_{Y(x)} = 138$  ГПа,  $E_{Y(y)} = 263$  ГПа,  $E_{Y(z)} = 228$  ГПа, а коэффициенты Пуассона равны  $\nu_{xy} = 0.30, \nu_{xz} = 0.37, \nu_{yx} = 0.57, \nu_{yz} = -0.02, \nu_{zx} = 0.61, \nu_{zy} = -0.01$ . С помощью инструмента для анализа тензоров упругой жесткости второго порядка реализованным и представленным в работе [77] были рассчитаны основные упругопластические характеристики  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Автономным онлайн-приложением ELATE были визуализированы анизотропные механические свойства  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , а именно, модуль Юнга (рис. 13, а), коэффициент линейной сжимаемости (рис. 13, б), коэффициент Пуассона (рис. 13, с), модуль сдвига (рис. 13, д).

Усреднение по методу Хилла [72] 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 НИ. Твердость можно определить косвенно, зная предел прочности  $A$ , а предел прочности можно оценить, рассчитав



**Рис. 13.** Характеристики  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , рассчитанные по тензору упругости (4.1): 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.

методами квантовой химии зависимость напряжение–деформация. Моноклиная 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 RBESOL [75], энергия обрезания плоских волн 60  $\text{\AA}$  сетка по схеме Монхорста–Пака из  $7 \times 7 \times 4$  точек. Предел прочности  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в направлении  $\langle 100 \rangle$   $\sigma_x$  оценивается как точка максимума этой кривой, т.е.  $\sigma_x = 27$  ГПа. Тогда по классической изотропной модели расширяющейся полости, предложенной Джонсоном [78], можно оценить твердость кристалла  $H$  :

$$H = \frac{2}{3} \sigma \left[ 1 + \ln \left( \frac{E_Y \cos \theta}{3\sigma} \right) \right], \quad (4.2)$$

где  $E_Y$  – модуль Юнга,  $\theta$  – половина угла индентора. Учитывая, что в направлении  $\langle 100 \rangle$   $E_x = 138$  ГПа, из формулы (4.2) получим  $H \approx 10.7$  ГПа. Оценить твердость в других направлениях по изотропной формуле (4.2) невозможно, так как маленький модуль Юнга  $E_{Y(x)}$  будет искажать деформацию в направлениях, где модуль Юнга больше.

Таким образом, в этом исследовании был впервые проведен анализ упруго-пластических свойств пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , выращенных на различных гибридных подложках SiC/Si(001), SiC/Si(011) и SiC/Si(111) с использованием метода НИ. Было обнаружено, что пленка  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на подложке Si(001)/SiC обладает наибольшей жесткостью, в то время как на гибридной подложке Si(111)/SiC – наименьшей жесткостью. Моделирование упругих свойств  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с применением методов квантовой химии показало их сильную анизотропию. Кроме того, коэффициент Пуассона оксида галлия оказался сильно зависимым от направления, а в некоторых случаях он принимает нулевые или даже небольшие отрицательные значения, что указывает на то, что данный материал является близким к ауксетикам. Эти результаты подтверждают перспективность данного материала и свидетельствуют о том, что упругопластические свойства пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , выращенных на подложках Si с буферным слоем SiC, примерно соответствуют свойствам объемных кристаллов.

**Заключение.** В обзоре впервые проведен систематический анализ результатов экспериментальных исследований деформационных и механических характеристик кристаллов SiC, Si, кристаллических гибридных структур SiC/Si, синтезированных методом согласованного замещения атомов и пленок AlN, GaN, AlGaIn и  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , сформированных на гибридных подложках SiC/Si методом ХГЭ. Основные механические характеристики исследуемых кристаллов и тонких пленок, определенные из анализа данных НИ, представлены в таблице.

Приводится анализ уникальных экспериментальных данных по деформационным и механическим свойствам поверхностных слоев граней C и Si толщиной несколько десятков нанометров гексагональных кристаллов SiC. Приведено подробное описание новой аппроксимационной модели, позволяющей адекватно описывать деформационные свойства наномасштабных двухслойных пленок, включая жесткие пленки на мягких подложках, и с определенной степенью точности по экспериментальным данным определять не только микротвердость пленки и подложки, но и толщину пленки. Впервые на примере пленок SiC на Si продемонстрировано, что метод НИ может быть использован для анализа деформационных характеристик не только пленок микронной толщины, но и пленок толщиной в несколько десятков нанометров. Приведены экспериментальные 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). Приведены экспериментальные значения упругих модулей и характеристик (модуля упругости, твердости, прочности) поверхностных слоев

**Таблица.** Механические и деформационные параметры исследуемых кристаллов и тонких пленок на гибридных подложках SiC/Si, определенные методом наноиндентирования

Образцы	$H, ГПа$	$E, ГПа$	$E'_{sur}, ГПа(1.5)$
4H-SiC C-грань	$26 \pm 1$ (1.10)	$320 \pm 10$ (1.11)	$400 \pm 20$
4H-SiC Si-грань	$26 \pm 1$ (1.10)	$320 \pm 10$ (1.11)	$170 \pm 10$
Si(001)	$13.1 \pm 0.8$ (1.10)	$175 \pm 7$ (1.11)	$170 \pm 10$
Si(011)	$13.7 \pm 0.6$ (1.10)	$185 \pm 4$ (1.11)	$180 \pm 10$
Si(111)	$11.8 \pm 0.6$ (1.10)	$164 \pm 5$ (1.11)	$110 \pm 10$
SiC/Si(001)	$30 \pm 12$ (1.10) $39 \pm 3$ (1.12)	$370$ (1.21) $315$ (1.22)	$400 \pm 40$
SiC/Si(011)	–	–	$160 \pm 10$
SiC/Si(111)	$30 \pm 9$ (1.10) $42 \pm 5$ (1.12)	$330$ (1.21) $295$ (1.22)	$350 \pm 30$
AlN/SiC/Si(111)	$24$ (1.18) $22$ (1.19)	$340$ (1.21) $315$ (1.22)	$290 \pm 20$
AlGaN/SiC/Si(001)	$15 \pm 4$ (1.10)	$300 \pm 100$ (1.11)	$150 \pm 50$
AlGaN/SiC/Si(011)	$12 \pm 1$ (1.10)	$300 \pm 40$ (1.11)	$190 \pm 50$
AlGaN/SiC/Si(111)	$18 \pm 4$ (1.10)	$300 \pm 40$ (1.11)	$310 \pm 40$
AlGaN/AlN/SiC/Si(001)	$17 \pm 7$ (1.10)	$295 \pm 85$ (1.11)	$195 \pm 60$
AlGaN/AlN/SiC/Si(011)	$12 \pm 1$ (1.10)	$260 \pm 40$ (1.11)	$100 \pm 10$
AlGaN/AlN/SiC/Si(111)	$14 \pm 1$ (1.10)	$290 \pm 30$ (1.11)	$160 \pm 15$
GaN/SiC/Si(111)	$22$ (1.18) $19$ (1.19)	$320$ (1.21) $310$ (1.22)	$215 \pm 30$
GaN/AlN/SiC/Si(111)	$21$ (1.18) $20$ (1.19)	$330$ (1.21) $270$ (1.22)	$200 \pm 20$
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC/Si(001)	$11 \pm 1$ (1.10)	$215 \pm 15$ (1.11)	$200 \pm 20$
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC/Si(011)	$10 \pm 2$ (1.10)	$185 \pm 25$ (1.11)	$120 \pm 20$
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC/Si(111)	$9 \pm 2$ (1.10)	$120 \pm 15$ (1.11)	$170 \pm 20$

полупроводниковых гетероструктур AlN/SiC/Si, AlGaN/SiC/Si, AlGaN/AlN/SiC/Si, GaN/SiC/Si и GaN/AlN/SiC/Si, выращенных на гибридных подложках SiC/Si. Подробно описана новая методика, позволяющая визуализировать остаточные

механические напряжения в прозрачном и полупрозрачном кристалле вокруг отпечатка, сформированного в процессе НИ. Приводится описание экспериментальных данных о структуре и упругопластических свойствах слоев нового материала  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированных на слоях SiC, выращенных на поверхностях Si ориентаций (100), (110) и (111). Обнаружено, что кристалл  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является ауксетиком, поскольку при некоторых направлениях растяжения его коэффициент Пуассона принимает отрицательные значения.

**Финансирование работы.** Работа выполнена в рамках госзадания ФГУП ИП-Маш РАН № FFNF-2021-0001 Министерства науки и высшего образования РФ.

**Благодарности.** Исследования проводились с использованием оборудования УНУ “Физика, химия и механика кристаллов тонких пленок” ИПМаш РАН, Санкт-Петербург.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Osipov A.V., Sharofidinov S.S., Osipova E.V., Kandakov A.V., Ivanov A.Y., Kukushkin S.A.* Growth and optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers of different crystalline modifications // *Coatings*. 2022. V. 12. № 12. P. 1802.  
<https://doi.org/10.3390/coatings12121802>
2. *Tsymbal E. Y., Žutić I.* Spintronics handbook: spin transport and magnetism: volume one: metallic spintronics. CRC press. 2019. P. 600.  
<https://doi.org/10.1201/9780429441189>
3. *Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J., Hollenberg L.C.* The nitrogen-vacancy colour centre in diamond // *Phys. Rep.* 2013. V. 528. № 1. P. 1–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001>
4. *Von Bardeleben H.J., Zargaleh S.A., Cantin J.L., Gao W.B., Biktagirov T., Gerstmann U.* Transition metal qubits in 4 H-silicon carbide: A correlated EPR and DFT study of the spin S = 1 vanadium V<sup>3+</sup> center // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. № 12. P. 124605.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.124605>
5. *Kukushkin S.A., Nikolaev V.I., Osipov A.V., Osipova E.V., Pechnikov A.I., Feoktistov N.A.* Epitaxial gallium oxide on a SiC/Si substrate // *Phys. Solid State*. 2016. V. 58. P. 1876–1881.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783416090201>
6. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* New method for growing silicon carbide on silicon by solid-phase epitaxy: Model and experiment // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. P. 1238–245.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408070081>
7. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. № 31. P. 313001.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
8. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A.* Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: A review // *Phys. Solid State*. 2014. V. 56. P. 1507–1535.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783414080137>
9. *Goldstein R.V., Morozov N.F.* Mechanics of deformation and fracture of nanomaterials and nanotechnology // *Phys. Mesomech.* 2007. V. 10. № 5–6. P. 235–246.  
<https://doi.org/10.1016/j.physme.2007.11.002>
10. *Овидько И.А., Семенов Б.Н., Шейнерман А.Г.* Механика деформируемых наноматериалов. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2012. 156 с.

11. *Бочкарев А.О., Греков М.А.* Влияние поверхностных напряжений на жесткостные свойства и устойчивость нанопластины в задаче Кирша // *Физ. мезомех.* 2017. Т. 20. № 6. С. 62–76.  
<https://doi.org/10.24411/1683-805X-2017-00068>
12. *Golovin Y.I.* Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. P. 2205–2236.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408120019>
13. *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation test standards. Springer New York, 2011.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9_10)
14. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V.* Nanoindentation of GaN/SiC thin films on silicon substrate // *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 102. P. 151–156.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.004>
15. *Guzilova L.I., Grashchenko A.S., Butenko P.N., Chikiryaka A.V., Pechnikov A.I., Nikolaev V.I.* Mechanical properties of epilayers of metastable  $\alpha$ - and  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases studied by nanoindentation // *Tech. Phys. Lett.* 2021. V. 47. № 10. P. 709–713.  
<https://doi.org/10.1134/S106378502107021X>
16. *Vettegren V.I., Bashkarev A.Y., Mamalimov R.I., Shcherbakov I.P.* Fractoluminescence of crystalline quartz upon an impact // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. P. 28–31.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408010071>
17. *Herrmann K., Jennett N.M., Wegener W., Meneve J., Hasche K., Seemann R.* Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation // *Thin Solid Films.* 2000. V. 377. P. 394–400.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01367-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01367-5)
18. *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 Proc. Libr.* 2000. V. 649. P. 36.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-649-Q3.6>
19. *Hertz H.* On the contact of elastic solids // *J. Reine Angew. Math.* 1881. V. 92. P. 146–162.
20. *Hertz H.* On hardness // *Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses.* 1882. V. 61. P. 410.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
22. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
23. *Chen X., Zhang S., Wagner G.J., Ding W., Ruoff R.S.* Mechanical resonance of quartz microfibers and boundary condition effects // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 9. P. 4823–4828.  
<https://doi.org/10.1063/1.1697635>
24. *Мощенко В.И.* Наноиндентирование и нанотвердость материалов // *Автомобильный транспорт.* 2008. № 22.
25. *Пятак А.И., Мощенко, В.И., Дощечкина И.В., Кухарева И.Е.* Новые принципы оценки твердости массового контроля качества деталей машин // *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.* 2008. № 43.
26. *Weihs T.P., Hong S., Bravman J.C., Nix W.D.* Mechanical deflection of cantilever microbeams: A new technique for testing the mechanical properties of thin films // *J. Mater. Res.* 1988. V. 3. № 5. P. 931–942.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1988.0931>
27. *Böklén R.* The Science of Hardness Testing and Its Applications // H. Westbrook, H. Conrad, ASM, Metals Park, OH. 1973. 109 p.
28. *Jönsson B., Hogmark S.* Hardness measurements of thin films // *Thin Solid Films.* 1984. V. 114. № 3. P. 257–269.

- [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90123-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90123-8)
29. *Bhattacharya A.K., Nix W.D.* Finite element simulation of indentation experiments // *Int. J. Solids Struct.* 1988. V. 24. № 9. P. 881–891.  
[https://doi.org/10.1016/0020-7683\(88\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0020-7683(88)90039-X)
  30. *Korsunsky A.M., McGurk M.R., Bull S.J., Page T.F.* On the hardness of coated systems // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V. 99. № 1–2. P. 171–183.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00522-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00522-7)
  31. *Puchi-Cabrera E.S., Berríos J.A., Teer D.G.* On the computation of the absolute hardness of thin solid films // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 157. № 2–3. P. 185–196.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00153-6)
  32. *Doerner M.F., Nix W.D.* A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments // *J. Mater. Res.* 1986. V. 1. № 4. P. 601–609.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0601>
  33. *Huajian G., Cheng-Hsin C., Jin L.* Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials // *Int. J. Solids Struct.* 1992. V. 29. № 20. P. 2471–2492.  
[https://doi.org/10.1016/0020-7683\(92\)90004-D](https://doi.org/10.1016/0020-7683(92)90004-D)
  34. *Osipov A.V., Grashchenko A.S., Gorlyak A.N., Lebedev A.O., Luchinin V.V., Markov A.V., Panov M.F., Kukushkin S.A.* Investigation of the hardness and young's modulus in thin near-surface layers of silicon carbide from the Si- and C-faces by nanoindentation // *Tech. Phys. Lett.* 2020. V. 46. № 8. P. 763–766.  
<https://doi.org/10.1134/S106378502008012X>
  35. *Arov D.D., Lebedev A.O., Tairov Y.M.* Polytipe inclusions and polytype stability in silicon-carbide crystals // *Semiconductors.* 2016. V. 50. P. 494–501.  
<https://doi.org/10.1134/S1063782616040059>
  36. *Ning X.J., Huvey N., Pirouz P.* Dislocation Cores and hardness polarity of 4H-SiC // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 7. P. 1645–1652.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03033.x>
  37. *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. V. 821. P. 363–366.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.363>
  38. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Sov. Phys. Usp.* 1973. V. 15. № 5. P. 533–554.  
<https://doi.org/10.1070/PU1973v015n05ABEH005002>
  39. *Osipov A.V.* A continuum model for thin-film condensation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1995. V. 28. № 8. P. 1670.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/8/016>
  40. *Kaneko T., Yamasaki T., Tajima N., Ohno T.* First-principles study on reconstruction of 4H-SiC (0001) and (000  $\bar{1}$ ) // *Surf. Sci.* 2016. V. 647. P. 45–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.11.019>
  41. *Czochralski J.* A new method for the measurement of the crystallization rate of metals // *Zeitschrift für physikalische Chemie.* 1918. V. 92. P. 219–221.
  42. *Huang H., Yan J.* Possibility for rapid generation of high-pressure phases in single-crystal silicon by fast nanoindentation // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. V. 30. № 11. P. 115001.  
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/11/115001>
  43. *Wang S., Liu H., Xu L., Du X., Zhao D., Zhu B., Zhu B., Yu M., Zhao H.* Investigations of phase transformation in monocrystalline silicon at low temperatures via nanoindentation // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 8682.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09411-x>

44. *Shugurov A.R., Panin A.V., Oskomov K.V.* Specific features of the determination of the mechanical characteristics of thin films by the nanoindentation technique // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. P. 1050–1055.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408060097>
45. *Bhushan B.* Nanotribology and Nanomechanics. V. 1. Measurement techniques and nanomechanics. 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-15283-2>
46. *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 Proc. Libr.* 1998. V. 522. № 1. P. 27–32.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-522-27>
47. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Nanoindentation and deformation properties of nanoscale silicon carbide films on silicon substrate // *Tech. Phys. Lett.* 2014. V. 40. P. 1114–1116.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785014120268>
48. *Quay R.* Gallium nitride electronics. Springer Science and Business Media, 2008. V. 96.
49. *Iost A., Guillemot G., Rudermann Y., Biggerelle M.* A comparison of models for predicting the true hardness of thin films // *Thin Solid Films*. 2012. V. 524. P. 229–237.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.017>
50. *Westbrook J.H., Peyer H.C.* The science of hardness testing and its research applications // (No Title). 1973. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:60081093>
51. *Chicot D., Lesage J.* Absolute hardness of films and coatings // *Thin Solid Films*. 1995. V. 254. № 1–2. P. 123–130. h  
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06239-H](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06239-H)
52. *Losurdo M., Hingerl K.* Ellipsometry at the Nanoscale. Berlin: Springer, 2013. P. 730.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-33956-1>
53. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Microhardness study of two-layer nanostructures by a nanoindentation method // *Mater. Phys. Mech.* 2015. V. 24. № 1. P. 35–40.  
[https://mpm.spbstu.ru/userfiles/files/MPM124\\_05\\_grashchenko.pdf](https://mpm.spbstu.ru/userfiles/files/MPM124_05_grashchenko.pdf)
54. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Epitaxial silicon carbide on silicon. method of coordinated substitution of atoms (a review) // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. № 4. P. 584–610.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363222040028>
55. *Бессолов В.Н., Давыдов В.Ю., Жилев Ю.В., Коненкова Е.В., Мосина Г.Н., Раевский С.Д., Родин С.Н.* Хлоридная газофазная эпитаксия GaN слоев, выращенных на подложке Si (111) с AlN буферным подслоем // *Письма в ЖТФ*. 2005. V. 31. № 21. С. 30–36.  
URL: <http://j.ioffe.ru/articles/viewPDF/13374>
56. *Bessolov V.N., Zhilyaev Y.V., Konenkova E.V., Sorokin L.M., Feoktistov N.A., Sharofidinov S.S., Shcheglov M.P., Kukushkin S.A., Mets L.I., Osipov A.V.* Aluminum nitride on silicon: Role of silicon carbide interlayer and chloride vapor-phase epitaxy technology // *Tech. Phys. Lett.* 2010. V. 36. P. 496–499.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785010060039>
57. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Elastic properties of GaN and AlN films formed on SiC/Si hybrid substrate, a porous basis // *Mech. Solids*. 2020. V. 55. P. 157–161.  
<https://doi.org/10.3103/S0025654420020107>
58. *Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh., Osipov A.V., Redkov A.V., Kidalov V.V., Grashchenko A.S., Soshnikov I.P., Dydenchuk A.F.* The mechanism of growth of GaN films by the HVPE method on SiC synthesized by the substitution of atoms on porous Si substrates // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. V. 7. № 9. P. 480.  
<https://doi.org/10.1149/2.0191809jss>

59. Zhang W., Li J., Xing Y., Nie X., Lang F., Yang S., Hou X., Zhao C. Experimental study on the thickness-dependent hardness of SiO<sub>2</sub> thin films using nanoindentation // *Coatings*. 2020. V. 11. № 1. P. 23.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11010023>
60. Shaohua C., Lei L., Tzuchiang W. Nanoindentation of thin-film-substrate system: determination of film hardness and Young's modulus // *Acta Mech. Sin.* 2004. V. 20. № 4. P. 383–392.  
<https://doi.org/10.1007/BF02489376>
61. Zhang Z., Ni Y., Zhang J., Wang C., Ren X. Multiscale analysis of size effect of surface pit defect in nanoindentation // *Micromachines*. 2018. V. 9. № 6. P. 298.  
<https://doi.org/10.3390/mi9060298>
62. Zhang Z., Ni Y. Multiscale analysis of delay effect of dislocation nucleation with surface pit defect in nanoindentation // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 62. P. 203–209.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.05.047>
63. Tripathy S., Chua S.J., Chen P., Miao Z.L. Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN heterostructures grown on Si (111) // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. № 7. P. 3503–3510.  
<https://doi.org/10.1063/1.1502921>
64. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Sharofidinov S.S. Nanoindentation of AlGaIn films formed on SiC/Si substrates grown by the method of coordinated substitution of atoms // *Mech. Solids*. 2023. V. 58. № 4. P. 1089–1097. <https://doi.org/10.3103/S0025654423700164>
65. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Sharofidinov S.S. Self-organization of the composition of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films grown on hybrid SiC/Si substrates // *Phys. Solid State*. 2021. V. 63. P. 442–448.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783421030100>
66. Rawdanowicz T.A., Sankar J., Narayan J., Godbole V. Hardness and elastic modulus measurements of AlN and TiN sub-micron thin films using the continuous stiffness measurement technique with fem analysis // *MRS Online Proc. Libr.* 1999. V. 594.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-594-507>
67. Nowak R., Pessa M., Saganuma M., Leszczynski M., Grzegory I., Porowski S., Yoshida F. Elastic and plastic properties of GaN determined by nano-indentation of bulk crystal // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. № 14. P. 2070–2072.  
<https://doi.org/10.1063/1.124919>
68. Wu Y.Q., Gao S., Huang H. The deformation pattern of single crystal β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under nanoindentation // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2017. V. 71. P. 321–325.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.019>
69. Гузилова Л.И., Гращенко А.С., Печников А.И., Маслов В.Н., Завьялов Д.В., Абдрахманов В.Л., Романов А.Е., Николаев В.И. Исследование эпитаксиальных слоев и монокристаллов β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом наноиндентирования // *Mater. Phys. Mech.* 2016. V. 29. № 2. P. 166. URL: [https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no\\_22916/MPM229\\_09\\_guzilova.pdf](https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_22916/MPM229_09_guzilova.pdf)
70. Osipov A.V., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Nikolaev V.I., Osipova E.V., Pechnikov A.I., Soshnikov I.P. Structural and elastoplastic properties of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on hybrid SiC/Si substrates // *Continuum Mech. Thermodyn.* 2018. V. 30. P. 1059–1068.  
<https://doi.org/10.1007/s00161-018-0662-6>
71. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V. Study of elastic properties of SiC films synthesized on Si substrates by the method of atomic substitution // *Phys. Solid State*. 2019. V. 61. P. 2310–2312.  
<https://doi.org/10.1134/S106378341912014X>
72. Nye J.F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford university press, 1985.

- <https://doi.org/10.1088/0031-9112/36/12/027>
73. Lee J.G. Computational materials science: an introduction. CRC press, 2016.  
<https://doi.org/10.1201/9781315368429>
74. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. Quantum espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 39. P. 395502.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
75. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 13. P. 136406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
76. Oshima Y., Ahmadi E., Badescu S.C., Wu F., Speck, J.S. Composition determination of  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers coherently grown on (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by high-resolution X-ray diffraction // Appl. Phys. Express. 2016. V. 9. № 6. P. 061102.  
<https://doi.org/10.7567/apex.9.061102>
77. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.X. Elate: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. № 27. P. 275201.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>
78. Galanov B.A., Domnich V., Gogotsi Y. Elastic-plastic contact mechanics of indentations accounting for phase transformations // Exp. Mech. 2003. V. 43. P. 303–308.  
<https://doi.org/10.1007/BF02410528>

## NANOINDENTATION OF NANO-SiC/Si HYBRID CRYSTALS AND ALN, ALGAN, GAN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> THIN FILMS ON NANO-SiC/Si

A. S. Grashchenko<sup>a,\*</sup>, S.A. Kukushkin<sup>a,\*\*</sup>, A.V. Osipov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: asgrashchenko@bk.ru;*

<sup>\*\*</sup>*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com*

**Abstract** – The review presents systematization and analysis of experimental data on nanoindentation (NI) of a whole class of new materials – wide-gap AlN, GaN, AlGaN and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures formed on a hybrid substrate of a new SiC/Si type, which were synthesized by the method of coordinated atom substitution. The deformational and mechanical properties of the investigated materials are described in detail. The methodology of the NI is described, and both advantages and disadvantages of the NI method were analyzed. The description of the apparatus to conduct the experiments on NI was given. The basic provisions of a new model for describing the deformation properties of a nanoscale rigid two-layer structure on a porous elastic base were proposed. The original method of visualization of residual (after mechanical interaction) deformation in transparent and translucent materials was described. Experimentally determined values of elastic moduli and hardness of SiC nanoscale layers on Si formed by the method of coordinated substitution on three main crystal planes of Si, namely (100), (110) and (111), and elastic moduli and characteristics (elastic modulus, hardness, strength) of surface layers of semiconductor heterostructures AlN/SiC/Si, AlGaN/SiC/Si, AlGaN/AlN/SiC/Si,

GaN/SiC/Si and GaN/AlN/SiC/Si grown on SiC/Si hybrid substrates. The unique mechanical properties of a new material  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on SiC layers grown on Si surfaces of orientations (100), (110) and (111) were described.

*Keywords:* nanoindentation, thin films, heterostructures, wide-gap semiconductors, silicon carbide, SiC/Si, AlN, GaN, AlGaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hardness, modulus of elasticity

## REFERENCES

1. *Osipov A.V., Sharofidinov S.S., Osipova E.V. et al.* Growth and Optical Properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers of Different Crystalline Modifications // *Coatings*. 2022. V. 12. № 12. P. 1802; <https://doi.org/10.3390/coatings12121802>
2. *Tsymbal E.Y., Žutić I.* Spintronics Handbook: Spin Transport and Magnetism: Volume One: Metallic Spintronics. CRC press. 2019. P. 600; <https://doi.org/10.1201/9780429441189>
3. *Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P. et al.* The nitrogen-vacancy colour centre in diamond // *Phys. Rep.* 2013. V. 528. № 1. P. 1–45; <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001>
4. *Von Bardeleben H.J., Zargaleh S.A., Cantin J.L. et al.* Transition metal qubits in 4 H-silicon carbide: A correlated EPR and DFT study of the spin S = 1 vanadium V<sup>3+</sup> center // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. № 12. P. 124605; <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.124605>
5. *Kukushkin S.A., Nikolaev V.I., Osipov A.V. et al.* Epitaxial gallium oxide on a SiC/Si substrate // *Phys. Solid State*. 2016. V. 58. P. 1876–1881; <https://doi.org/10.1134/S1063783416090201>
6. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* New method for growing silicon carbide on silicon by solid-phase epitaxy: Model and experiment // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. P. 1238–1245; <https://doi.org/10.1134/S1063783408070081>
7. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. № 31. P. 313001; <http://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
8. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A.* Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: A review // *Phys. Solid State*. 2014. V. 56. P. 1507–1535; <https://doi.org/10.1134/S1063783414080137>
9. *Goldstein R.V., Morozov N.F.* Mechanics of deformation and fracture of nanomaterials and nanotechnology // *Phys. Mesomech.* 2007. V. 10. № 5–6. P. 235–246; <https://doi.org/10.1016/j.physme.2007.11.002>
10. *Ovidko I.A., Semyonov B.N., Sheinerman A.G.* Mechanics of deformable nanomaterials. St. Petersburg: St. Petersburg State University Publishing House., 2012. P. 156.
11. *Bochkarev A.O., Grekov M.A.* Influence of surface stresses on the nanoplate stiffness and stability in the Kirsch problem // *Phys. Mesomech.* 2019. V. 22. P. 209–223; <https://doi.org/10.1134/S1029959919030068>
12. *Golovin Y.I.* Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. P. 2205–2236; <https://doi.org/10.1134/S1063783408120019>
13. *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation test standards. Springer New York, 2011;

- [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9_10)
14. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V.* Nanoindentation of GaN/SiC thin films on silicon substrate // *J. Phys. Chem. Solids*. 2017. V. 102. P. 151–156;  
<http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.004>
  15. *Guzilova L.I., Grashchenko A.S., Butenko P.N. et al.* Mechanical Properties of Epilayers of Metastable  $\alpha$ - and  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phases Studied by Nanoindentation // *Tech. Phys. Lett.* 2021. P. 1–5;  
<https://doi.org/10.1134/S106378502107021X>
  16. *Vettegren V.I., Bashkarev A.Y., Mamalimov R.I., Shcherbakov I.P.* Fractoluminescence of crystalline quartz upon an impact // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. P. 28–31;  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408010071>
  17. *Herrmann K., Jennett N.M., Wegener W. et al.* Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation // *Thin solid films*. 2000. V. 377. P. 394–400;  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01367-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01367-5)
  18. *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 Proc. Libr.* 2000. V. 649. P. Q3. 6;  
<https://doi.org/10.1557/PROC-649-Q3.6>
  19. *Hertz H.* On the contact of elastic solids // *J. Reine Angew. Math.* 1881. V. 92. P. 146–162.
  20. *Hertz H.* On hardness // *Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses*. 1882. V. 61. P. 410.
  21. *Landau L.D., Lifshits E.M.* Theory of Elasticity. M.: Nauka, 1965. P. 204.
  22. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583;  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
  23. *Chen X., Zhang S., Wagner G.J. et al.* Mechanical resonance of quartz microfibers and boundary condition effects // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 9. P. 4823–4828;  
<https://doi.org/10.1063/1.1697635>
  24. *Moschenok V.I.* Nanoindentation and nanohardness of materials // *Automobile transport*. 2008. № 22.
  25. *Pyatak A.I., Moshenok V.I., Doschechkina I.V., Kukhareva I.E.* New principles of hardness evaluation of mass quality control of machine parts // *Bulletin of Kharkiv National Automobile and Highway University*. 2008. № 43.
  26. *Weihs T.P., Hong S., Bravman J.C., Nix W.D.* Mechanical deflection of cantilever microbeams: A new technique for testing the mechanical properties of thin films // *J. Mater. Res.* 1988. V. 3. № 5. P. 931–942;  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1988.0931>
  27. *Böcklen R.* The Science of Hardness Testing and Its Applications // H. Westbrook, H. Conrad, ASM, Metals Park, OH. 1973. 109 p.
  28. *Jönsson B., Hogmark S.* Hardness measurements of thin films // *Thin solid films*. 1984. V. 114. № 3. P. 257–269;  
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90123-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90123-8)
  29. *Bhattacharya A.K., Nix W.D.* Finite element simulation of indentation experiments // *Int. J. Solids Struct.* 1988. V. 24. № 9. P. 881–891;  
[https://doi.org/10.1016/0020-7683\(88\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0020-7683(88)90039-X)
  30. *Korsunsky A.M., McGurk M.R., Bull S.J., Page T.F.* On the hardness of coated systems // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V. 99. № 1–2. P. 171–183;  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00522-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00522-7)
  31. *Puchi-Cabrera E.S., Berríos J.A., Teer D.G.* On the computation of the absolute hardness of thin solid films // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 157. № 2–3. P. 185–196;  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00153-6)

32. *Doerner M.F., Nix W.D.* A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments // *J. Mater. Res.* 1986. V. 1. № 4. P. 601–609;  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0601>
33. *Huajian G., Cheng-Hsin C., Jin L.* Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials // *Int. J. Solids Struct.* 1992. V. 29. № 20. P. 2471–2492;  
[https://doi.org/10.1016/0020-7683\(92\)90004-D](https://doi.org/10.1016/0020-7683(92)90004-D)
34. *Osipov A.V., Grashchenko A.S., Gorlyak A.N. et al.* Investigation of the hardness and young's modulus in thin near-surface layers of silicon carbide from the Si-and C-faces by nanoindentation // *Tech. Phys. Lett.* 2020. V. 46. № 8. P. 763–766;  
<https://doi.org/10.1134/S106378502008012X>
35. *Avrov D.D., Lebedev A.O., Tairov Y.M.* Polytype inclusions and polytype stability in silicon-carbide crystals // *Semiconductors.* 2016. V. 50. P. 494–501;  
<https://doi.org/10.1134/S1063782616040059>
36. *Ning X.J., Huvey N., Pirouz P.* Dislocation Cores and Hardness Polarity of 4H-SiC // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 7. P. 1645–1652;  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03033.x>
37. *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. V. 821. P. 363–366;  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.363>
38. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Sov. Phys. Usp.* 1973. V. 15. № 5. P. 533–554;  
<https://doi.org/10.1070/PU1973v015n05ABEH005002>
39. *Osipov A.V.* A continuum model for thin-film condensation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1995. V. 28. № 8. P. 1670;  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/8/016>
40. *Kaneko T., Yamasaki T., Tajima N., Ohno T.* First-principles study on reconstruction of 4H-SiC (0001) and (0001 $\bar{1}$ ) // *Surf. Sci.* 2016. V. 647. P. 45–50;  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.11.019>
41. *Czochralski J.* A new method for the measurement of the crystallization rate of metals // *Zeitschrift für physikalische Chemie.* 1918. V. 92. P. 219–221.
42. *Huang H., Yan J.* Possibility for rapid generation of high-pressure phases in single-crystal silicon by fast nanoindentation // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. V. 30. № 11. P. 115001;  
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/11/115001>
43. *Wang S., Liu H., Xu L. et al.* Investigations of phase transformation in monocrystalline silicon at low temperatures via nanoindentation // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 8682;  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09411-x>
44. *Shugurov A.R., Panin A.V., Oskomov K.V.* Specific features of the determination of the mechanical characteristics of thin films by the nanoindentation technique // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. P. 1050–1055;  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408060097>
45. *Bhushan B.* Nanotribology and Nanomechanics. Vol. 1. Measurement techniques and nanomechanics. 2011;  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-15283-2>
46. *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 Proc. Libr.* 1998. V. 522. № 1. P. 27–32;  
<https://doi.org/10.1557/PROC-522-27>
47. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Nanoindentation and deformation properties of nanoscale silicon carbide films on silicon substrate // *Tech. Phys. Lett.* 2014. V. 40. P. 1114–1116;  
<https://doi.org/10.1134/S1063785014120268>

48. *Quay R.* Gallium nitride electronics. Springer Science and Business Media, 2008. V. 96.
49. *Iost A., Guillemot G., Rudermann Y., Bigerelle M.* A comparison of models for predicting the true hardness of thin films // *Thin Solid Films*. 2012. V. 524. P. 229–237;  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.017>
50. *Westbrook J.H., Peyer H.C.* The science of hardness testing and its research applications // (No Title). 1973;  
URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:60081093>
51. *Chicot D., Lesage J.* Absolute hardness of films and coatings // *Thin solid films*. 1995. V. 254. № 1–2. P. 123–130;  
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06239-H](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06239-H)
52. Losurdo M., Hingerl K. *Ellipsometry at the Nanoscale*. Berlin: Springer. 2013. P. 730;  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-33956-1>
53. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Microhardness study of two-layer nanostructures by a nanoindentation method // *Mater. Phys. Mech*. 2015. V. 24. № 1. P. 35–40;  
URL: [https://mpm.spbstu.ru/userfiles/files/MPM124\\_05\\_grashchenko.pdf](https://mpm.spbstu.ru/userfiles/files/MPM124_05_grashchenko.pdf)
54. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Epitaxial silicon carbide on silicon. method of coordinated substitution of atoms (a review) // *Russ. J. Gen. Chem*. 2022. V. 92. № 4. P. 584–610;  
<https://doi.org/10.1134/S1070363222040028>
55. *Bessolov V.N., Davydov V.Y., Zhilyaev Y.V. et al.* Chloride gas-phase epitaxy of GaN layers grown on Si (111) substrate with AlN buffer sublayer // *Tech. Phys. Lett*. 2005. V. 31. № 21. P. 30–36;  
URL: <http://j.ioffe.ru/articles/viewPDF/13374>
56. *Bessolov V.N., Zhilyaev Y.V., Konenkova E.V. et al.* Aluminum nitride on silicon: Role of silicon carbide interlayer and chloride vapor-phase epitaxy technology // *Tech. Phys. Lett*. 2010. V. 36. P. 496–499;  
<https://doi.org/10.1134/S1063785010060039>
57. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Elastic properties of GaN and AlN films formed on SiC/Si hybrid substrate, a porous basis // *Mech. Solids*. 2020. V. 55. P. 157–161;  
<https://doi.org/10.3103/S0025654420020107>
58. *Kukushkin S.A., Sharofidinov Sh.Sh., Osipov A.V. 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 J. Solid State Sci. Technol*. 2018. V. 7. № 9. P. 480;  
<https://doi.org/10.1149/2.0191809jss>
59. *Zhang W., Li J., Xing Y. et al.* Experimental study on the thickness-dependent hardness of SiO<sub>2</sub> thin films using nanoindentation // *Coatings*. 2020. V. 11. № 1. P. 23;  
<https://doi.org/10.3390/coatings11010023>
60. *Shaohua C., Lei L., Tzuchiang W.* Nanoindentation of thin-film-substrate system: determination of film hardness and Young's modulus // *Acta Mech. Sin*. 2004. V. 20. № 4. P. 383–392;  
<https://doi.org/10.1007/BF02489376>
61. *Zhang Z., Ni Y., Zhang J. et al.* Multiscale analysis of size effect of surface pit defect in nanoindentation // *Micromachines*. 2018. V. 9. № 6. P. 298;  
<https://doi.org/10.3390/mi9060298>
62. *Zhang Z., Ni Y.* Multiscale analysis of delay effect of dislocation nucleation with surface pit defect in nanoindentation // *Comput. Mater. Sci*. 2012. V. 62. P. 203–209;  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.05.047>
63. *Tripathy S., Chua S.J., Chen P., Miao Z.L.* Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN heterostructures grown on Si (111) // *J. Appl. Phys*. 2002. V. 92. № 7. P. 3503–3510;  
<https://doi.org/10.1063/1.1502921>

64. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Sharofidinov S.S.* Nanoindentation of AlGa<sub>N</sub> Films Formed on SiC/Si Substrates Grown by the Method of Coordinated Substitution of Atoms // *Mech. Solids*. 2023. V. 58. № 4. P. 1089–1097; <https://doi.org/10.3103/S0025654423700164>
65. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Sharofidinov S.S.* Self-Organization of the Composition of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Films Grown on Hybrid SiC/Si Substrates // *Phys. Solid State*. 2021. V. 63. P. 442–448; <https://doi.org/10.1134/S1063783421030100>
66. *Rawdanowicz T.A., Sankar J., Narayan J., Godbole V.* Hardness and Elastic Modulus Measurements of AlN and TiN Sub-Micron Thin Films Using the Continuous Stiffness Measurement Technique with Fem Analysis // *MRS Online Proc. Libr.* 1999. V. 594; <https://doi.org/10.1557/PROC-594-507>
67. *Nowak R., Pessa M., Saganuma M. et al.* Elastic and plastic properties of GaN determined by nano-indentation of bulk crystal // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. № 14. P. 2070–2072; <https://doi.org/10.1063/1.124919>
68. *Wu Y.Q., Gao S., Huang H.* The deformation pattern of single crystal β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under nanoindentation // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2017. V. 71. P. 321–325; <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.019>
69. *Guzilova L.I., Grashchenko A.S., Pechnikov A.I. et al.* Investigation of epitaxial layers and single crystals of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by nanoindentation method // *Mater. Phys. Mech.* 2016. V. 29. № 2. P. 166; URL: [https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no\\_22916/MPM229\\_09\\_guzilova.pdf](https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_22916/MPM229_09_guzilova.pdf)
70. *Osipov A.V., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A. et al.* Structural and elastoplastic properties of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on hybrid SiC/Si substrates // *Continuum Mech. Thermodyn.* 2018. V. 30. P. 1059–1068; <https://doi.org/10.1007/s00161-018-0662-6>
71. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Study of elastic properties of SiC films synthesized on Si substrates by the method of atomic substitution // *Phys. Solid State*. 2019. V. 61. P. 2310–2312; <https://doi.org/10.1134/S106378341912014X>
72. *Nye J.F.* Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford university press, 1985; <https://doi.org/10.1088/0031-9112/36/12/027>
73. *Lee J.G.* Computational materials science: an introduction. CRC press, 2016; <https://doi.org/10.1201/9781315368429>
74. *Espresso Q.* a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. № 39. P. 395502; <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
75. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 13. P. 136406; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
76. *Oshima Y., Ahmadi E., Badescu S.C. et al.* Composition determination of β-(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers coherently grown on (010) β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by high-resolution X-ray diffraction // *Appl. Phys. Express*. 2016. V. 9. № 6. P. 061102; <https://doi.org/10.7567/apex.9.061102>
77. *Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.X.* ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2016. V. 28. № 27. P. 275201; <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>
78. *Galanov B.A., Dornich V., Gogotsi Y.* Elastic-plastic contact mechanics of indentations accounting for phase transformations // *Exp. Mech.* 2003. V. 43. P. 303–308; <https://doi.org/10.1007/BF02410528>