НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

КОЗАК АНДРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 544.022.6:621.315.592

СТРУКТУРА, ОПТОЕЛЕКТРОННІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ Si–C–N ПЛІВОК

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 2016

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
ІВАЩЕНКО ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, завідувач відділу.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
ТАТАРЕНКО ВАЛЕНТИН АНДРІЙОВИЧ,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, заступник директора з наукової роботи, завідувач відділу;

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
ВАСІН АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, старший науковий співробітник

Захист відбудеться « 30 » березня 2016 р. о 14^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано « 27 » лютого 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01
кандидат технічних наук
старший науковий співробітник **Н.П. Коржова**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки унікальному поєднанню оптоелектронних і фізико-механічних властивостей тонкі плівки та об'ємні матеріали на основі потрійних структур кремнію, вуглецю та азоту (Si–C–N) постійно знаходяться в полі зору дослідників. В останні роки разом з розвитком технологій і синтезом нових матеріалів, які можуть бути використані для отримання тонких Si–C–N плівок, відбувається зростання зацікавленості до даних структур. Це пояснюється тим, що кремнієві наноструктури є найбільш вживаними при виготовлені матеріалів з видимою фотоемісією. Поєднання напівпровідникових властивостей таких широкозонних матеріалів, як карбід кремнію та нітрид кремнію дає змогу отримувати тонкі плівки Si–C–N з варійованою в широкому діапазоні енергетичною щілиною. Попри це, плівки Si–C–N широко відомі в основному за рахунок особливих фізичних та механічних властивостей, таких як висока твердість (до 40 ГПа), висока термічна і хімічна стійкість, хороша зносостійкість та стійкість до окислення і висока прозорість (до 90 %) у видимій та інфрачервоній області спектра. Таким чином Si–C–N плівки можуть бути використані як в мікроелектронних, фотоелектронних і напівпровідникових технологіях, так і в технологіях нанесення захисних та зміцнювальних покриттів для роботи в високотемпературних та агресивних середовищах.

Оскільки в Si–C–N системі термодинамічно стабільні лише бінарні структури карбіду кремнію та нітриду кремнію, їх отримують в основному в аморфному вигляді або як нано- і мікрокристалічні включення карбіду і нітриду кремнію в аморфну Si–C–N матрицю. Утворення хімічного зв'язку між всіма трьома компонентами дає змогу отримувати нано- і мікрокристалічні плівки з відмінними електронними та механічними властивостями, які залежать від розміру та форми кристалітів і суттєво відрізняються від властивостей тонких плівок Si_3N_4 та SiC. Певними перевагами також користуються гідрогенізовані плівки, де водень пасивує обірвані зв'язки, цим самим зменшуючи концентрацію дефектних станів в енергетичній щілині.

Si–C–N плівки можна отримувати як за допомогою хімічних (осадження із газової фази), так і фізичних методів, більшість з яких використовує високі температури, що може призвести до негативного впливу на матеріал підкладки. Тому певними перевагами користуються методи плазмохімічного осадження та магнетронного розпилення, які дозволяють отримувати плівки при досить низьких температурах процесу (<300 °C), даючи можливість осаджувати плівки на раніше створені функціональні структури без істотної зміни їх властивостей. Суттєвою перевагою плазмохімічного осадження є можливість отримувати однорідні плівки з хорошою адгезією до матеріалів зі складною формою поверхні з використанням рідких або газоподібних прекурсорів. Для отримання Si–C–N плівок хімічними методами осадження часто використовують складні вибухо- та пожежонебезпечні газові суміші на основі моносилану або метану. Певною альтернативою є застосування більш безпечних кремнієвмісних органічних прекурсорів, таких як гексаметилдісілазан ($(((CH_3)_3Si)_2NH$) або тетраметилдісілазан ($(((CH_3)_2HSi)_2NH$). В молекулах яких, окрім всіх необхідних

компонентів для утворення Si–C–N плівок, також міститься велика кількість водню. Структура прекурсору впливає на фазовий склад і структурні властивості плівок рівноцінно як і метод отримання. В свою чергу, методи отримання Si–C–N плівок із органічних кремнієвмісних прекурсорів постійно удосконалюють.

Незважаючи на велику кількість робіт по дослідженню технології отримання та вивчення властивостей Si–C–N плівок, **актуальною проблемою** залишається виготовлення Si–C–N плівок з прогнозованими складом, структурою та властивостями з використанням нових прекурсорів. Також досі достеменно не визначено вплив структури та характеру міжатомної взаємодії на оптичні, фотоелектричні та механічні властивості Si–C–N плівок. Важливим завданням є розробка експериментальних і теоретичних моделей, які дали б змогу пояснити властивості плівок. Частковому вирішенню цих проблем присвячена дана робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі №7 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Основні результати були отримані у ході виконання держбюджетних науково-дослідницьких робіт: "Дослідити механізми формування наноструктури та її впливу на властивості надтвердих магнетронних покриттів і напівпровідникових плазмохімічних плівок", № ДР 0112U002094 (2012-2014 рр.); "Особливості наноструктури, властивості плівок і об'ємних композитів на основі тугоплавких сполук Ti, (V, Nb), Al, Ba, La, Sn з неметалами", № ДР 0112U002088 (2012-2014 рр.); "Стабілізація метастабільних фаз у наношарових композитних плівках і покриттях на основі тугоплавких сполук та оксидів рідкоземельних елементів", № ДР 0110U005581 (2010-2015 рр.).

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи: встановлення основних механізмів формування структурних, оптоелектронних та механічних властивостей Si–C–N плівок в залежності від параметрів осадження і методу отримання та вияснення впливу особливостей міжатомної взаємодії на ці властивості.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі *задачі*:

1) отримання Si–C–N плівок з використанням методів плазмохімічного осадження та магнетронного розпилення при різних режимах осадження: потоку азоту, температури підкладки, напруги зміщення на підкладці та потужності розряду;

2) вивчення структури, топології поверхні, характеру хімічного міжатомного зв'язку, енергетичної щілини, фотолюмінісценції, нанотвердості та пружного модулю отриманих Si–C–N плівок;

3) з'ясування впливу гетеромежі на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів на основі Si–C–N;

4) залучення результатів теоретичних розрахунків по Si–C–N системі для інтерпретації властивостей осаджених плівок;

5) встановлення зв'язку між структурою та міжатомною взаємодією з властивостями осаджених Si–C–N плівок.

Об'єктом дослідження є особливості формування структури, міжатомної взаємодії, оптичних, електронних та механічних властивостей потрійних структур

кремнію, вуглецю та азоту, взаємозв'язок хімічного складу і структури з фізико механічними та оптоелектронними властивостями.

Предметом дослідження є тонкі напівпровідникові плівки на основі Si–C–N, їх структурні, фізико-механічні та оптоелектронні властивості і процеси їх отримання плазмохімічним осадженням та магнетронним розпиленням.

Методи дослідження. Тонкі плівки Si–C–N отримані плазмохімічним осадженням (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition) та магнетронним розпиленням (MS, magnetron sputtering). Експериментальні дослідження отриманих плівок проведені за допомогою наступних методик: рентгенівська дифрактометрія – для дослідження структури плівок; інфрачервона спектрометрія та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія – для дослідження характеру міжатомної взаємодії та оцінки складу плівок; наноіндентування – для визначення нантвердості та модуля пружності; атомно-силова мікроскопія – для дослідження морфології поверхні. Також проведено вимірювання спектрального розподілу фотолюмінесценції, оптичного пропускання та фоточутливості і аналіз вольт-амперних характеристик отриманих структур. Аналіз термічної стійкості плівок проведено після високотемпературного відпалу при температурах до 1200 °C.

Наукова новизна отриманих результатів. На основі всебічного вивчення плазмохімічних та магнетронних Si–C–N плівок у дисертаційній роботі отримано наступні нові наукові результати:

1) Запропоновано механізм фотолюмінесценції плазмохімічних рентгеноаморфних плівок на основі Si–C–N. Виявлено дві фотолюмінісцентні смуги: в короткохвильовій області спектра (428-490 нм), обумовлену аморфною Si–C–N матрицею та в довгохвильовій області спектра (583-594 нм), обумовлену аморфною Si–C матрицею. Фотолюмінесценція відбувається за рахунок оптичних переходів між хвостами валентної зони і зони провідності в енергетичній щілині. Додавання азоту сприяє посиленню фотолюмінесценції в короткохвильовій області спектра.

2) Визначено, що збільшення кількості азоту в PECVD плівках приводить до зростання нанотвердості та модуля пружності плівок завдяки ефузії водню, збільшенню концентрації Si–N і C–N зв'язків і зменшенню концентрації sp^2 C–C зв'язків. В магнетронних плівках зі збільшенням вмісту азоту відбувається зменшення концентрації Si–C зв'язків, що сприяє зменшенню нанотвердості та пружного модулю.

3) Побудовано детальний механізм еволюції оптоелектронних і механічних властивостей PECVD плівок в залежності від параметрів осадження, зміни характеру хімічного зв'язку, структури і аморфної матриці. Підвищення температури осадження та напруги зміщення приводить до зменшення вмісту кисню та збільшення концентрації Si–C зв'язків, що сприяє зростанню нанотвердості та модуля пружності плівок. Натомість підвищений вміст кисню зі збільшенням потужності розряду призводить до зменшення нанотвердості та пружного модуля. При температурі осадження 700 °C, коли водень відсутній у плівках, нанотвердість та модуль пружності досягає найвищих значень 34 ГПа та 220 ГПа, відповідно. Величина оптичної енергетичної щілини знаходиться в межах 1,05-2,25 еВ. Зменшення величини енергетичної щілини при зміні

параметрів осадження пов’язано з ефузією водню, який пасивує обірвані зв’язки, а також збільшенням графітоподібних C–C зв’язків.

4) Встановлено, що шари аморфних PECVD плівок на основі Si–C–N є високоомними (при $T = 296$ К $\sigma = 6{,}7 \times 10^{-9}$ Ом$^{-1} \times$ см$^{-1}$) і мають *n*-тип провідності.

5) Плазмохімічним осадженням з гексаметилдісілазану при 350 °C отримано термічно стійкі плівки до температур понад 1000 °C. Відпал плівок приводить до поступової ефузії водню, при цьому механічні характеристики отриманих плівок залишаються стабільними.

Практичне значення отриманих результатів. Реалізовано комплексний підхід у вивчені взаємозв’язку між структурними, оптоелектронними та фізико-механічними властивостями тонких Si–C–N плівок та методами і параметрами їх отримання, що дозволило розробити технологію, яка є ефективною для осадження тонких плівок з хорошими оптичними і механічними властивостям.

Отримано термічно стійкі тонкі Si–C–N плівки, які проявляють високу твердість до 34 ГПа, та, одночасно, високу оптичну прозорість в більшій частині видимого діапазону, що робить їх перспективними матеріалами для застосування в якості захисних просвітлюючих покриттів, наприклад, у оптиці або сонячній енергетиці. Крім цього, виготовлені плівки демонструють низьку шорсткість поверхні і в сукупності з високими значеннями твердості і модуля пружності можуть бути використані для захисту від інтенсивного механічного зносу деталей в мікроелектронних механічних системах. Виявлена фотолюмінесценція аморфних Si–C–N плівок стимулює подальші дослідження для виготовлення на їх основі світлодіодів.

Особистий внесок здобувача. Автор провів самостійний пошук, аналіз та узагальнення літератури за темою дисертаційної роботи, безпосередньо приймав участь у: виготовлені плівок Si–C–N плазмохімічним осадженням та магнетронним розпиленням, обробці, інтерпретації та узагальненні результатів дослідження, написанні публікацій і підготовці доповідей на конференціях. Автором проведено обробку результатів досліджень інфрачервоних і рентгенівських фотоелектронних спектрів; отримано та проаналізовано спектральні залежності спектрів оптичного пропускання та фотолюмінесценції. При підготовці публікацій автор разом із співавторами приймав активну участь в обговоренні результатів, формуванні висновків, проведенні експериментів. Постановка завдань, обґрунтування теми роботи, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків проводились спільно з науковим керівником д. ф.-м. н. Іващенком В.І.

Отримання тонких плівок плазмохімічним осадженням проведено спільно з к.т.н. Порадою О.К. Результати дослідження методом інфрачервоної спектрометрії проаналізовано спільно з к.ф.-м.н. Томилою Т.В. Дослідження механічних властивостей плівок було проведено разом з д.т.н. Дубом С.М. Дослідження електрофізичних властивостей проведено спільно з д.ф.-м.н. Тетьоркіним В.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: II

Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (м. Кременчук, 2013 р.); Міжнародна конференція “Nanomaterials: Aplications and Properties 2013” (м. Алушта, 2013 р.); Українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН–6”. (м. Чернівці, 2013 р.); Міжнародна конференція “Nanomaterials: Aplications and Properties 2014” (м. Львів, 2014 р.); 4th International Samsonov memorial conference “Materials science of refractory compounds” (Kyiv, 2014 р.), Міжнародна конференція “Nanomaterials: Aplications and Properties 2015” (м. Львів, 2015 р.); 5th International conference «HighMatTech» (Kyiv, 2015 р.).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 16 роботах, серед яких 7 статей (з них 5 у фахових наукових журналах), 5 статей у матеріалах конференцій та 4 тези доповідей.

Структура і обсяг дисертації. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 127 найменувань, розміщених на 15 сторінках. Загальний обсяг дисертації складає 145 сторінок; вона містить 59 рисунків і 11 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У ***вступі*** обґрунтовано актуальність теми дисертації, викладено її мету, наведено основні наукові результати, що зумовлюють новизну і практичну цінність роботи, а також дані, які стосуються її апробації і опублікованих матеріалів.

У ***першому розділі*** проведено аналіз літературних даних по темі дисертаційної роботи. Описано технологічні методи отримання тонких Si–C–N плівок та приведено методики, які найчастіше використовуються для їх дослідження. Узагальнено та систематизовано результати публікацій останніх років, присвячених дослідженню структурних, фізико-хімічних і оптоелектронних властивостей Si–C–N плівок. Визначено, що: структурою плівок можна керувати від мікрокристалічної до аморфної, основний вплив при цьому відіграє температура осадження; хімічний міжатомний зв’язок у плівках здійснюється в основному завдяки Si–N, Si–C, C–C, C–N взаємодії, а також потрійних зв’язків всіх трьох компонент; величина енергетичної щілини (E_g) складає 1,37-5,2 еВ; виражена фотолюмінесценція для нанокристалічних плівок спостерігається майже у всій області видимого випромінювання; значення нанотвердості в залежності від методу отримання змінюється в діапазоні від 6 до 40 ГПа. Основний вплив на властивості Si–C–N плівок відіграють як методи отримання, так і вихідні матеріали.

В літературі рідко зустрічаються роботи по дослідженню оптоелектронних властивостей аморфних Si–C–N плівок тоді, як їх механічні властивості досліджені більш детально. Також є незначна кількість робіт, де плівки отримують плазмохімічним осадженням із гексаметилдісілазану. Дослідження впливу основних параметрів плазмохімічного осадження, таких як температура підкладки, швидкість потоку реагентів, потужність високочастотного розряду та зміщення на підкладці дозволить встановити вплив стрктуроутворення та

характеру міжатомної взаємодії на властивості Si–C–N плівок. Особливо важливим є проведення одночасного аналізу механічних та оптоелектронних властивостей плівок, що майже не описано в літературі.

У ***другому розділі*** висвітлено методики, які використовували для отримання та дослідження тонких Si–C–N плівок. Подано детальний опис взаємодії між основними елементами установок плазмохімічного осадження та магнетронного розпилення, які застосовували для отримання плівок та характеристика вихідних компонентів. Представлено методи та обладнання для дослідження властивостей отриманих тонких плівок.

Установка плазмохімічного осадження реалізована методом безпосереднього запалення плазми над поверхнею росту плівки з подачею напруги зміщення на підкладкотримач. Процес отримання плівок плазмохімічним осадженням включає в себе складну динаміку газового потоку, оскільки одночасно відбувається напуск робочих газів у камеру реактора, проведення хімічної реакції і виведення побічних продуктів реакції з реактора. В якості основного реагенту, для отримання плівок плазмохімічним осадженням, використано гексаметилдісілазан ($(CH_3)_6Si_2NH$)), пари якого із нагрітого термостатованого барботеру транспортували в камеру реактора воднем.

Магнетронним розпиленням плівки отримано із застосуванням установки з незбалансованим магнітним полем магнетронного розпилення на постійному струмі. В якості джерела кремнію та вуглецю використано кремній-вуглецеву мішень діаметром 72 мм, одержану шляхом гарячого пресування. Розпилення мішені проведено в аргоно-азотній атмосфері, що забезпечило присутність азоту в отриманих плівках.

Рентгенівська дифрактометрія була проведена із застосуванням установки ДРОН-УМ1 в монохроматичному Cu-K_α випромінюванні (λ = 0,15406 нм). Морфологію та шорсткість поверхні плівок проаналізовано за допомогою атомно-силового мікроскопу “NanoScope IIIa Dimension 3000TM”. Інфрачервона спектрометрія пропускання зі застосуванням інфрачервоного Фурье-спектрометра ФСМ 1202 здійснювалась в діапазоні хвильових чисел 400-4000 $см^{-1}$, що дає можливість отримати інформацію про основні типи хімічних міжатомних зв’язків. Дослідження складу плівок і варіації основних хімічних зв’язків проведено за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на приладі UHV-Analysis system SPECS, оснащеного напівсферичним аналізатором PHOIBOS-150. Спектри фотолюмінесценції отримані за допомогою експериментальної установки для фотоелектричної реєстрації спектрів, основним спектральним приладом якої є монохроматор SPM-2, а джерелом ультрафіолетового випромінювання – ртутна лампа ДРШ-250 (λ = 365 нм) з набором фільтрів для вибору необхідного діапазону довжин хвиль. Отримання оптичних спектрів пропускання проведено із застосуванням двохпроменевого спектрометра SPECORD-M40. Наноіндентування проведено з використанням наноіндентора G200, оснащеного індентором Берковича з пірамідальним наконечником при навантаженні 9-13 мН. Нанотвердість (H) та модуль пружності (E) за результатами наноіндентування розраховані за методикою Олівера та Фарра.

У ***третьому розділі*** приведено результати аналізу та порівняння

властивостей Si–C–N плівок, отриманих з різною кількістю додатково введеного азоту, одержаних плазмохімічним осадженням та магнетронним розпиленням. Контроль кількості азоту в плівках під час осадження обома методами здійснювали, змінюючи швидкість потоку газоподібного азоту, додатково введеного в камеру реактора. Для дослідження властивостей плівок застосовано ряд експериментальних методик, які дали можливість визначити структуру, основні типи хімічних зв'язків, фотолюмінесценцію та механічні властивості. Для пояснення властивостей плівок проведено першопринципне моделювання методом молекулярної динаміки аморфних a-SiC, a-SiCN, a-SiN і a-Si_3N_4 (аморфного карбіду, карбонітриду і нітриду кремнію), а також кристалічних фаз β-SiC і β-Si_3N_4 структур.

Для обох методів отримання плівок характерні рівні швидкості росту плівок, які знаходяться в межах 1,1-1,9 Å/с для плазмохімічних плівок та 1,4-2,1 Å/с для магнетронних плівок. В даних випадках зі збільшенням кількості додатково введеного азоту відбувається збільшення швидкості осадження.

Застосовуючи рентгеноструктурний аналіз визначено, що всі плівки є ренгеноаморфними незалежно від методу одержання та кількості в них азоту. Результати атомно-силової мікроскопії показали, що плівки, отримані обома методами, є досить гладкими і не містять особливих рельєфних включень. Це підтверджує результати рентгеноструктурного аналізу відносно відсутності кристалічних включень. Величини шорсткості плівок, визначені як середньоквадратичне відхилення рельєфу поверхні плівки на ділянці площею 5 × 5 мкм та 1 × 1 мкм (RMS), відображено в таблиці 1. Як видно, шорсткість поверхні плівок, отриманих різними методами, порівнювані між собою, а додавання азоту до газової суміші в обох випадках приводить до отримання плівок із більш гладкою поверхнею. Для порівняння шорсткість чистої кремнієвої підкладки, оцінена із ділянки розміром 5 × 5 мкм, складає 0,8 нм. Введення азоту в реакційну суміш сприяє додатковому очищенню нестабільних комплексів на поверхні плівки, утворенню стабільних азотних зв'язків, що, в свою чергу, приводить до зниження шорсткості як PECVD, так і MS плівок.

Таблиця 1

Шорсткість плівок, отриманих за допомогою MS та PECVD

F_{N2}, $см^3$/хв	RMS, нм	
	5 × 5 мкм	1 × 1 мкм
MS		
0	0,28	0,174
20	0,23	0,143
PECVD		
0	0,7	0,27
4	0,23	0,2

На основі результатів інфрачервоної спектроскопії пропускання (FTIR) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) показано, що хімічний міжатомний зв'язок в плівках, отриманих двома різними технологіями, здійснюється в основному за рахунок Si–C, Si–N і C–N зв'язків. Додавання азоту сприяє збільшенню концентрації Si–N і C–N зв'язків. При цьому для магнетронних плівок характерне суттєве зменшення кількості Si–C зв'язків тоді, як для плазмохімічних плівок додавання азоту сприяє зменшенню кількості C–H, Si–H зв'язків.

На FTIR спектрах плівок обох серій (рис. 1) спостерігається переважаюча широка смуга поглинання в діапазоні хвильових чисел 600-1200 $см^{-1}$, яку можна відобразити у вигляді декількох компонентів розкладом із застосуванням функції Гауса. У випадку PECVD плівок дана область для всіх зразків представлена трьома компонентами із положенням максимумів – 802 $см^{-1}$, 976 $см^{-1}$ і 1022 $см^{-1}$, які віднесені до коливальних мод Si–C, Si–N та Si–O зв'язків. На FTIR спектрах MS плівок, отриманих без додавання азоту, основна смуга поглинання представлена двома гаусіанами з максимумами при 775 $см^{-1}$ та 1000 $см^{-1}$, відповідаючих Si–C та Si–O зв'язкам, відповідно, а додавання азоту в камеру реактора сприяє появі третього Si–N компонента. Інтенсивне зростання кількості Si–N зв'язків у випадку MS плівок відбувається лише при незначних потоках азоту (1-10 $см^3$/хв), тоді як для плазмохімічних плівок із досягненням максимальних потоків азоту помітна тенденція до подальшого зростання їх кількості. Вклад в широку смугу Si–O зв'язків в обох випадках значно менший,

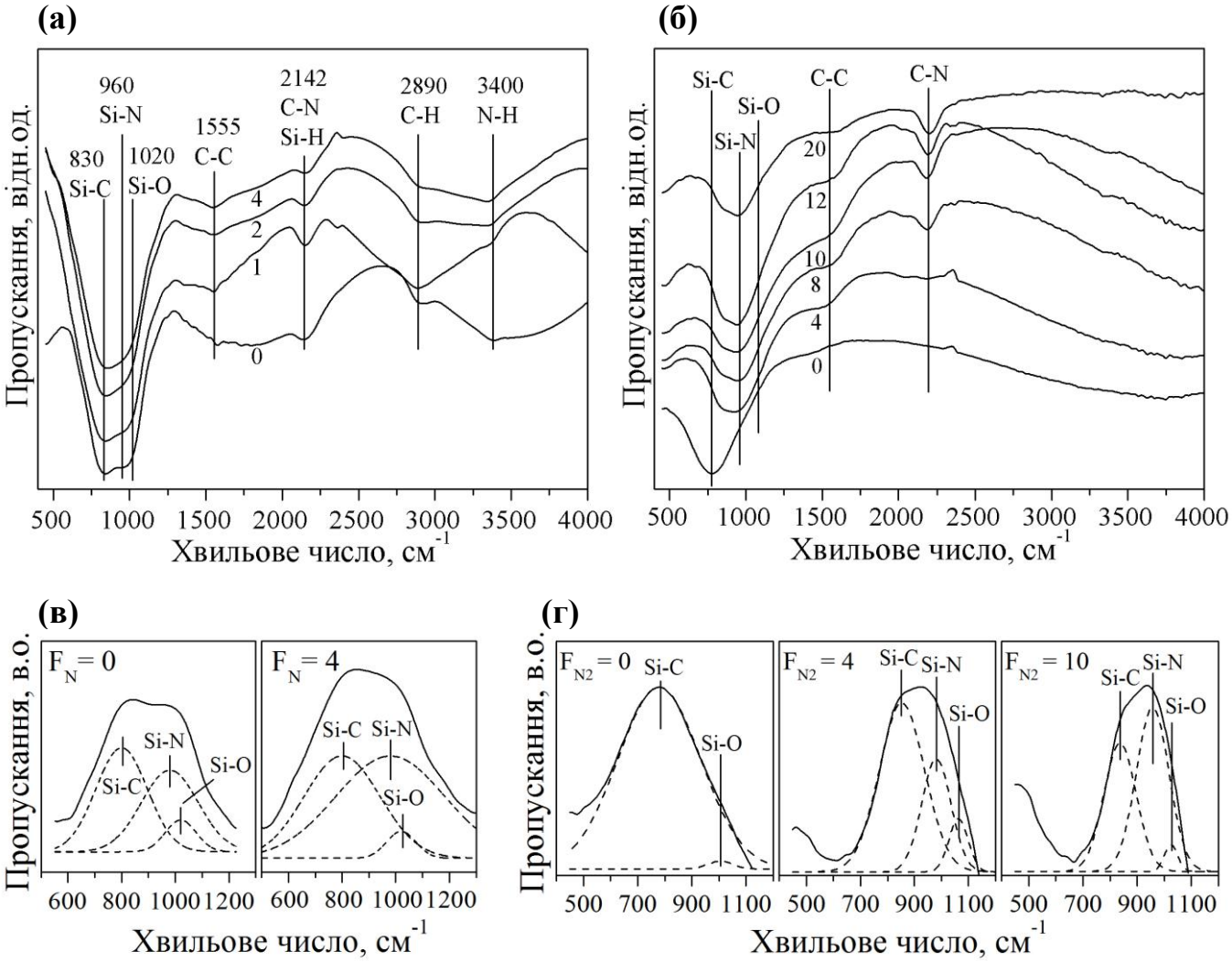

Рис. 1. FTIR спектри PECVD (а) та MS (б) плівок, отриманих при різних потоках азоту. Цифрами 0-20 позначено потік азоту в $см^3$/хв. Представлення основної смуги поглинання FTIR спектрів (600-1200 $см^{-1}$) у вигляді гаусіан PECVD (в) та MS (г) плівок (пунктирні лінії), для зручності спектри дзеркально відображені відносно осі хвильових чисел

ніж Si–C та Si–N зв’язків.

На всіх FTIR спектрах в інтервалі хвильових чисел 1300-2500 $см^{-1}$ проявляються смуги, які вказують на присутність коливань C–C зв’язків при 1555 $см^{-1}$ і C≡N зв’язків при 2142 $см^{-1}$, (2175 $см^{-1}$). Присутність водню в газовій суміші при PECVD осадженні сприяє появі смуг поглинань віднесених до коливань водневих зв’язків Si–H при 2142 $см^{-1}$, C–H і N–H при 2890 $см^{-1}$ і 3400$см^{-1}$, відповідно. Суттєві зміни характеру FTIR спектрів помітні лише для плівок отриманих при невеликих кількостях введеного азоту. У випадку PECVD плівок введення азоту приводить до зменшення кількості Si–O зв’язків. Додавання азоту при MS приводить до зсуву максимуму широкої смуги поглинання до ~ 960 $см^{-1}$ (при $F_{N2}\leq 8$ $см^3$/хв) з 775 $см^{-1}$ (при $F_{N2}= 0$ $см^3$/хв) та появі додаткових смуг з максимумом в діапазоні 1450-1560 $см^{-1}$ при потоках азоту більше 4 $см^3$/хв, а при потоках азоту вище 8 $см^3$/хв – смуги з максимумом при 2175 $см^{-1}$.

Аналіз міжатомної взаємодії Si–C–N плівок, проведений за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії внутрішніх рівнів Si 2p(рис. 2), C 1s, N 1s і O 1s, в обох випадках підтверджує результати FTIR спектроскопії. Максимуми XPS піків PECVD плівок, отриманих при різних потоках азоту, знаходяться в межах 100,9-101,8 еВ 284,0-284,6 еВ, 397,7-398,2 еВ та 531,9-532,6 еВ, що відповідає Si(2p)–C - Si(2p)–N, C(1s)–C, N(1s)–Si - N(1s)–C та O(1s)–

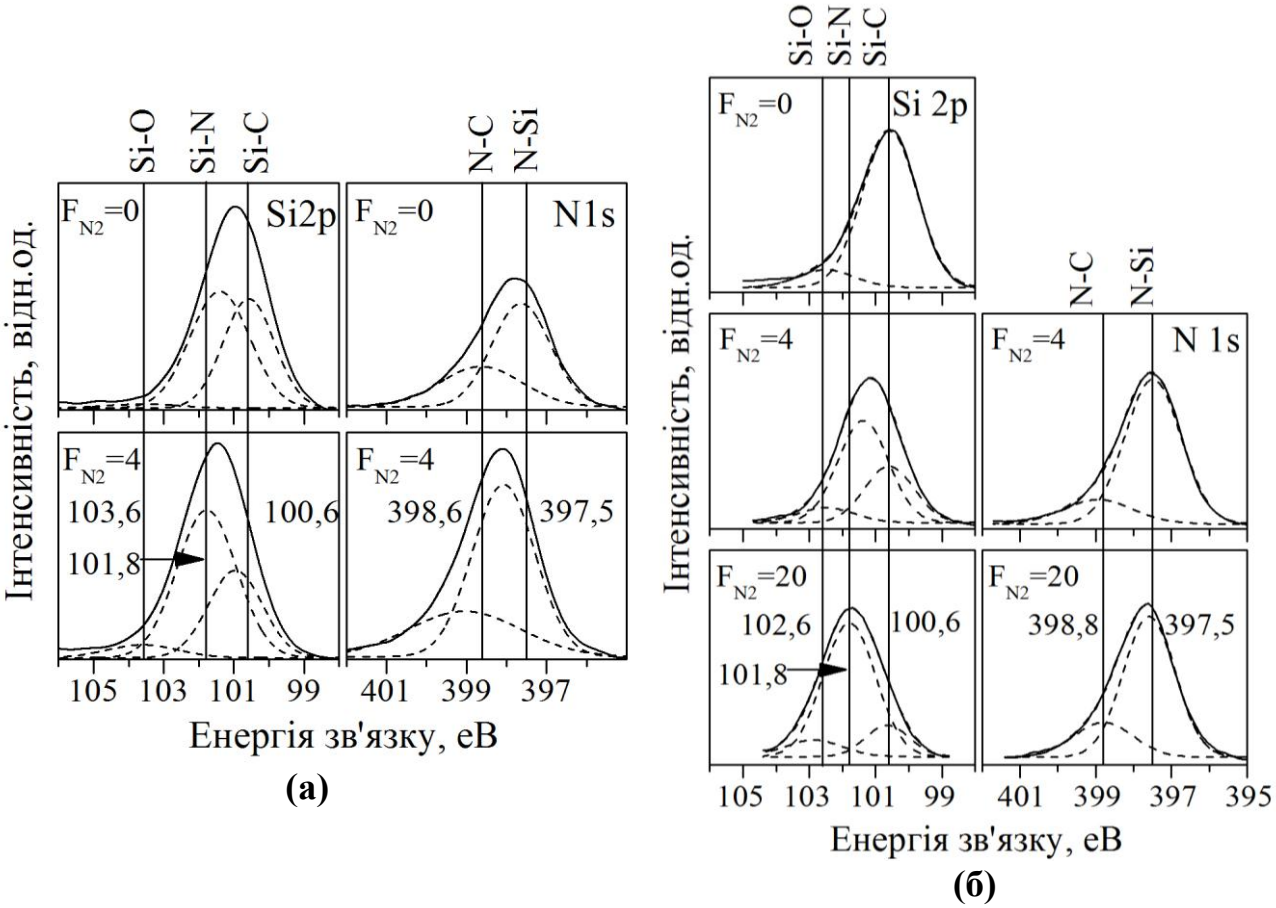

Рис. 2. Переставлення у вигляді гаусіан (пунктирні лінії) XPS Si2p і N1s спектрів (суцільні лінії) PECVD плівок, осаджених при F_{N2} = 0 та 4 $см^3$/хв (а) і MS плівок, отриманих при потоці азоту 0, 4 та 20$см^3$/хв (б)

Si зв’язкам, відповідно. Для MS плівок максимуми XPS піків знаходяться в межах 100,5-101,8 еВ, 283,8 еВ, 397,6 еВ, 531,9 еВ з відповідними зв’язками Si(2p)–C - Si(2p)–N, C(1s)–Si,N(1s)–Si та O(1s)–Si. Додавання азоту під час осадження PECVD плівок приводить до зміщення всіх фотоелектронних піків в бік більших енергій зв’язку. Разом з тим, відбувається зменшення інтенсивності C1s піку та збільшення N1s і O1s піків. Для MS плівок при збільшенні потоку азоту положення максимумів цих трьох фотоелектронних піків та їх інтенсивність зазнають аналогічних змін. Інтенсивність та положення максимуму фотоелектронного піку Si(2p) із додаванням азоту для PECVD плівок зазнає незначних варіацій (рис. 2), а для MS плівок він зменшується і зміщується в більш високоенергетичну область (характерну для Si–N зв’язків в Si_3N_4).

Вміст кожного з компонентів плівок, оцінений з використанням XPS спектрів, представлено у таблиці 2. Дані результати демонструють добре узгодження швидкості потоку додатково введеного азоту та його концентрації в плівках. Як видно, додавання азоту під час отримання плівок плазмохімічним осадженням сприяє поступовій заміні атомів вуглецю атомами азоту. В той час, як у випадку отримання плівок магнетронним розпиленням, незначна кількість азоту в газовій суміші різко збільшує вміст азоту в плівках до 20,6 %, а при подальшому збільшені вмісту азоту в газовій суміші його концентрація в плівках змінюється не суттєво.

Таблиця 2

Елементний склад плазмохімічних і магнетронних плівок оцінений з XPS

Метод отримання	Потік азоту, $см^3/хв$	Концентрація компонентів, ат.%			
		Si	C	N	O
PECVD	0	31,9	50,9	10,7	6,5
	1	29,6	47,1	14,8	8,5
	4	32,6	43,3	16,7	7,4
MS	0	36,0	57,5	0	6,5
	4	34,4	38,3	20,6	6,7
	20	31,9	32,3	21,6	14,2

Для отриманих плівок встановлено протилежну залежність механічних властивостей зі збільшенням кількості в них азоту. Для MS плівок H та E при збільшенні потоку азоту спадають з 22,5 до 16,5 ГПа та з 206 до 165 ГПа. Натомість, для PECVD плівок, осаджених з додаванням азоту, нанотвердість H = 19-21 ГПа і модуль пружності E = 130-150 ГПа вищі в порівнянні зі значеннями H = 16 ГПа і E = 100 ГПа для плівок, осаджених використовуючи газову суміш, що не містить азоту. Залежності еволюції нанотвердості та модуля пружності як функції від кількості введеного азоту представлено на рис. 3.

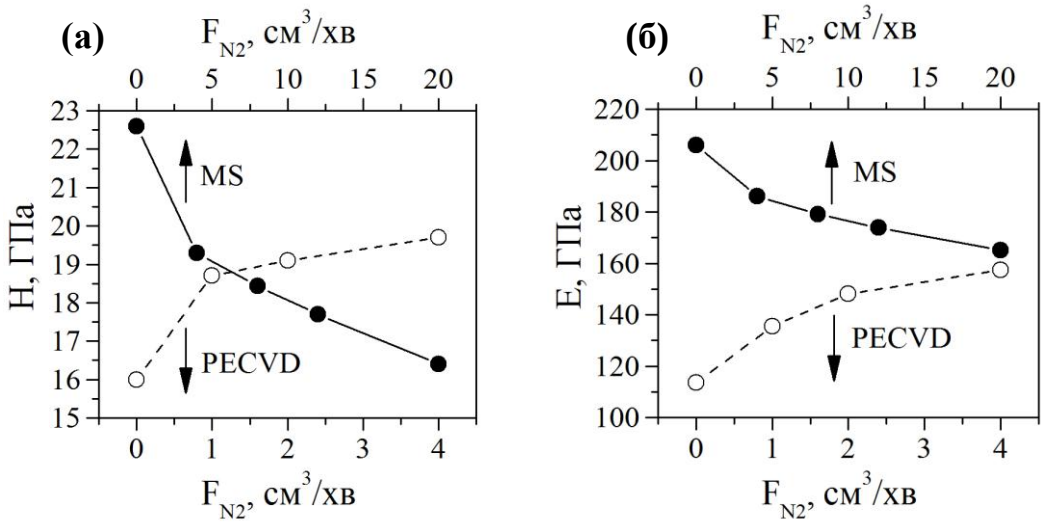

Рис. 3. Залежність нанотвердості (а) та модуля пружності (б) від кількості доданого азоту, магнетронних (MS, суцільні лінії) та плазмохімічних плівок (PECVD, пунктирні лінії)

Підвищення нанотвердості та модуля пружності при збільшенні кількості азоту, у випадку плазмохімічних плівок, пов'язано зі зменшенням кількості водню, який пасивує обірвані зв'язки і, таким чином, перешкоджає утворенню стабільних Si–C, Si–N, або C–N зв'язків. Для магнетронних плівок зменшення нанотвердості та модуля пружності викликано зменшенням кількості Si–C зв'язків, а також збільшенням кількості кисню і Si–N і C–N зв'язків. Характерними для аморфних сполук SiN_x та CN_x, H і E яких становлять ~ 18 ГПа та ~13-20 ГПа, відповідно. А механічні властивості карбідів кремнію з нанотвердістю ~ 25 ГПа визначаються в основному міцними Si–C зв'язками.

Плівки, отримані плазмохімічним осадженням, при опромінені ртутною лампою з довжиною хвилі 365 нм проявляють фотолюмінісцентні (ФЛ) смуги у видимій області спектра (рис. 4), які можна представити у вигляді двох гаусіан при 438-490 нм (~2,5-2,8 еВ) і 583-594 нм (~2,1еВ). Збільшення потоку азоту сприяє зміщенню фотолюмінісцентних смуг в короткохвильову більш

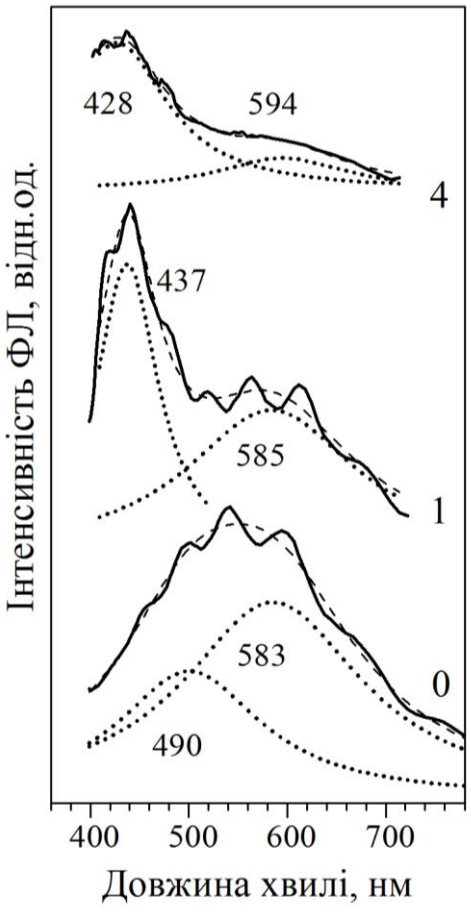

Рис. 4. Спектри ФЛ плівок, осаджених при різних швидкостях потоку азоту F_{N2} = 0, 1, 4 см^3/хв (суцільні лінії), і гаусіани розібраних експериментальних спектрів, загальні (пунктирні лінії) і часткові (точкові лінії)

високоенергетичну область спектра.

Наявність додаткових ФЛ смуг обумовлена оптичним спотворенням через інтерференцію, що характерно для тонких плівок. Для інтерпретації ФЛ спектрів проведено першопринципне моделювання методом молекулярної динаміки аморфних a-SiC, a-SiCN, a-SiN і a-Si_3N_4, а також кристалічних β-SiC і β-Si_3N_4 структур.

Теоретичні розрахунки густини електронних станів для кристалічних та аморфних структур Si–C–N системи відображено на рис. 5. Дані розрахунки недооцінюють ширину енергетичної щілини в напівпровідниках. В дійсності, обраховані значення E_g в β-SiC і β-Si_3N_4 дорівнюють 1,6 еВ і 4,3 еВ, відповідно, і є меншими ніж у експериментальних літературних зразках ~ 2,4 еВ і 5,0 еВ, відповідно. Тому порівняльним методом проаналізовано електронну структуру теоретичних зразків. З чого видно, що ширина енергетичної щілини кристалічних матеріалів і щілина рухливості в аморфних зростає в послідовності β-SiC – a-SiC – a-SiCN – a-SiN – a-Si_3N_4 – β-Si_3N_4.

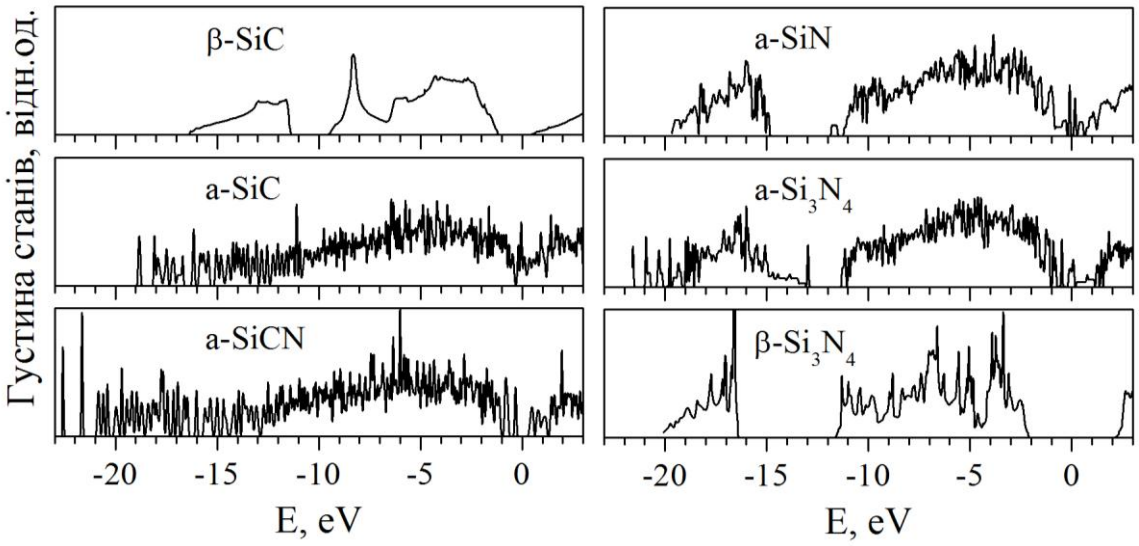

Рис. 5. Густина електронних станів кристалічних і аморфних структур Si–C–N системи

Незначна кількість водню, який здатний пасивувати обірвані зв’язки, приводить до збільшення величини оптичної енергетичної щілини. Таким чином очікується, що в гідрогенізованих плівках, отриманих плазмохімічним осадженням, енергетична щілина буде більш виражена в порівнянні з показаною на рис. 5. Плівки, отримані магнетронним розпиленням, характеризуються більшою концентрацією дефектних станів в енергетичній щілині, оскільки в магнетронних плівках відсутній водень. Враховуючи теоретичні результати та експериментальні дані з XRD, FTIR і XPS, припущено, що фотоемісія PECVD плівок відбувається завдяки рекомбінації з зони провідності у валентну зону (точніше, завдяки переходів між хвостами енергетичних зон) в аморфних a-SiC_x і a-SiC_xN_y матрицях, яким на фотолюмінісцентних спектрах відповідають гаусіани з максимумами при 583-594 нм(~ 2,1 еВ) і 428-490 нм (~ 2,5-2,8 еВ) (рис. 4),

відповідно. Для плівок, осаджених при $F_{N2} = 0$ см^3/хв, a-SiC_x, матриця робить основний внесок у фотоемісію. Зсув гаусіана в короткохвильовій області спектра в бік менших довжин хвиль і зростання його інтенсивності по відношенню до гаусіана з положенням максимуму при 583-594 нм при додаванні азоту в газову суміш викликано збільшенням вмісту азоту в a-SiC_xN_y матриці.

На основі теоретичних і експериментальних досліджень можна зробити висновок, що за допомогою зміни кількості азоту в плівках, отриманих обома методами, можна суттєво керувати їхніми властивостями. Основні характеристики як плазмохімічних, так і магнетронних плівок (хімічний склад, конфігурація міжатомних зв'язків, шорсткість) змінюються однотипно в залежності від кількості доданого азоту, хоча їх механічні властивості мають різну залежність від концентрації азоту в плівках. Введення азоту, у випадку плазмохімічних плівок, сприяє зменшенню кількості C–H, Si–H та sp^2 C–C зв'язків. Звільнені із водневих зв'язків вуглець та кремній утворюють нові Si–N та в меншій кількості C–N зв'язки. Саме ці зміни приводять до підвищення нанотвердості і модуля пружності в отриманих тонких плівках. Разом з цим, додавання азоту до газової суміші приводить до посилення голубої емісії завдяки зростання кількості Si–N і C–N зв'язків у a-SiC_xN_y матриці. Збільшення F_{N2} у випадку магнетронних плівок призводить до появи та збільшення кількості Si–N та C–N зв'язків і зменшення кількості Si–C зв'язків, що сприяє погіршенню механічних властивостей.

У ***четвертому розділі*** досліджено взаємозв'язок між характером міжатомної взаємодії, механічними властивостями та оптоелектронними властивостями Si–C–N плівок, отриманих при різних параметрах плазмохімічного осадження та їх високотемпературному відпалі. Проаналізовано вплив гетероструктури на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів (ГП) на основі Si–C–N та оцінено їх електрофізичні параметри.

Під час плазмохімічного осадження одночасно відбуваються два паралельні процеси: осадження плівки за рахунок хімічних реакції в газовій суміші та її розпилення. Процес розпилення відбувається за рахунок руйнування слабких зв'язків осадженого матеріалу, що сприяє отриманню більш щільної структури плівок. На розпилення впливають такі основні параметри, як температура підкладки (T_S), напруга зміщення (U_d) та потужність ВЧ розряду (P_W). В даному розділі для аналізу впливу цих параметрів на властивості плівок проведено декілька серій осаджень (основні параметри для кожної серії і товщини плівок (d) відображені в табл. 3).

Таблиця 3

Параметри осадження

Серія	U_d, В	P_W, Вт	Ts, °C	F_{N2}, см^3/хв	d, мкм
Т1	–200	20	40 - 400	0	0,5 - 1,65
Т2	–250	20	300 - 700	1	0,54 - 0,63
З1	–5 - –250	20	450	0,5	0,23 - 0,61
П1	–200	5 - 60	350	0	0,56 - 1,31

Дослідження структури плівок показало, що всі плівки є рентгеноаморфними, а зміна напруги зміщення і потужності ВЧ розряду та значне підняття температури до 700 °С під час осадження не сприяє утворенню нових кристалічних включень. При цьому шорсткість поверхні плівок зі збільшенням температури осадження та збільшенням напруги зміщення зменшується, а при збільшенні потужності розряду збільшується. Поверхні плівок, отриманих при високих потужностях розряду, характеризуються наявністю нанорозмірних острівців, які, відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, не можуть бути віднесені до кристалічних включень.

Дослідження хімічних міжатомних взаємодій проведено за допомогою інфрачервоної спектрометрії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Результати FTIR спектрометрії вказують, що у плівках основними є міжатомні взаємодії Si–C, Si–N і C=N, а також присутня незначна кількість водневих C–H, Si–H і N–H і кисневих Si–O зв'язків. Характерним для плівок, отриманих в серіях при різних температурах (T1, T2), є зменшення кількості хімічно зв'язаного водю зі збільшенням температури. Причому інтенсивне зменшення Si–H та N–H зв'язків відбувається одразу зі збільшенням температури вище 40 °С, тоді як інтенсивне зменшення C–H зв'язків відбувається лише при підвищенні температури вище 400 °С (рис.6).

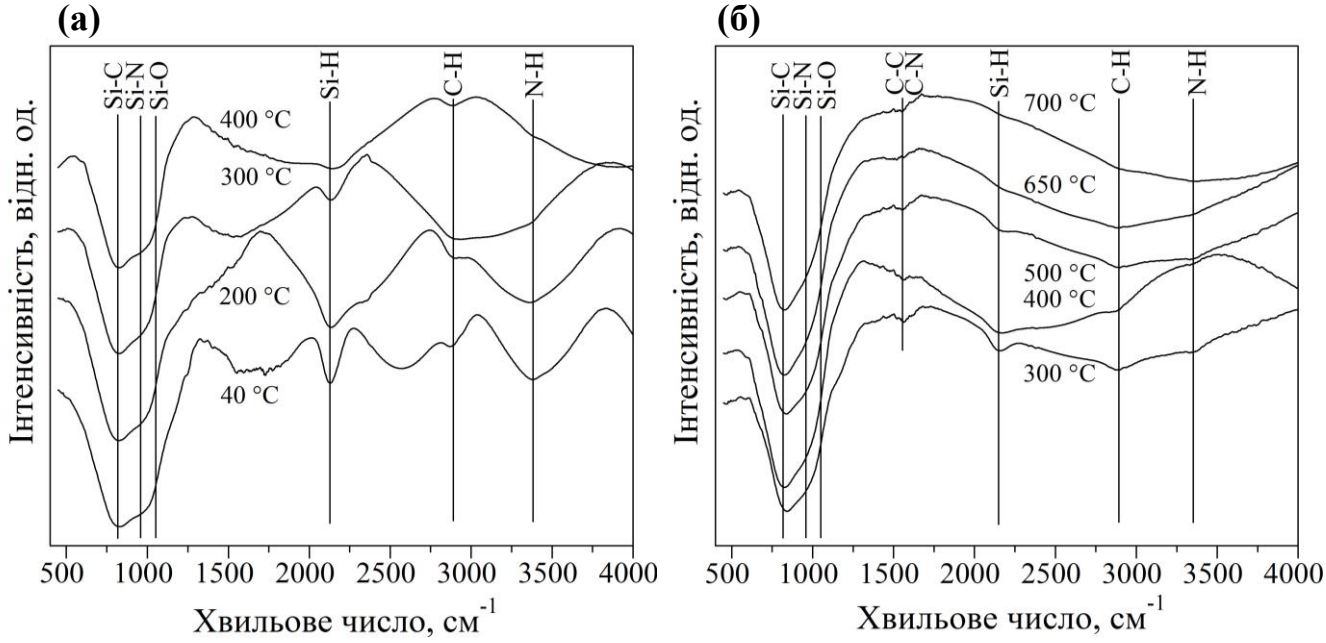

Рис. 6. FTIR спектри Si–C–N плівок: (а) серія T1, (б) серія T2

Подальші дослідження хімічних міжатомних зв'язків плівок, отриманих при різних температурах, за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії демонструють значну кореляцію результатів з результатами інфрачервоної спектроскопії відносно розподілу основних хімічних зв'язків. Оцінка елементарного складу плівок, проведена за допомогою XPS, показує, що збільшення температури з 40 до 400 °С сприяє незначному збільшенню кількості вуглецю в плівках з 47 ат.% до 53 ат.% та зменшенню кількості кисню з 11 ат.%

до 6 ат.%.

Аналіз міжатомної взаємодії плівок, отриманих при потужностях розряду в діапазоні 5-60 Вт (серія П1) та напругах зміщення в діапазоні –5 - –250 В (серія З1), проведено за допомогою FTIR спектрометрії. Збільшення потужності розряду з 5 до 30 Вт сприяє збільшенню інтенсивності смуг віднесених до коливань Si–C зв'язків і, в меншій мірі, Si–N і C–N зв'язків, а також приводить до зменшення інтенсивності поглинання смуг віднесених до коливань Si–O і C–H зв'язків, а подальше збільшення потужності розряду призводить до зменшення кількості Si–C зв'язків в плівках. Підвищення потужності розряду сприяє також збільшенню кількості водневих N–H зв'язків. Підвищення напруги зміщення з –5 В до – 250 В приводить до зменшення кількості кремнієвих зв'язків з киснем та збільшенню кремній-вуглецевих зв'язків.

Еволюція величини енергетичної щілини та механічних властивостей добре узгоджується з дослідженнями характеру міжатомної взаємодії та складом плівок. Для оцінки енергетичної щілини було побудовано оптичні спектри поглинання та функцію Тауца $\alpha h\nu^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ (рис. 7).

Значення E_g (рис. 7, вставка) оцінено екстраполяцією лінійної ділянки залежності $\alpha h\nu^{1/2}$ до 0. Як видно з рис. 7 зростання температури в діапазоні 200-500 °C призводить до поступового зменшення E_g, а при подальшому її збільшенні відбувається різке зменшення E_g. Така зміна величини енергетичної щілини пов'язана з тим, що зі збільшенням температури підкладки відбувається зменшення кількості водню в плівках. При цьому також відбувається збільшення кількості Si–C зв'язків, характерних для матеріалів з меншою енергетичною

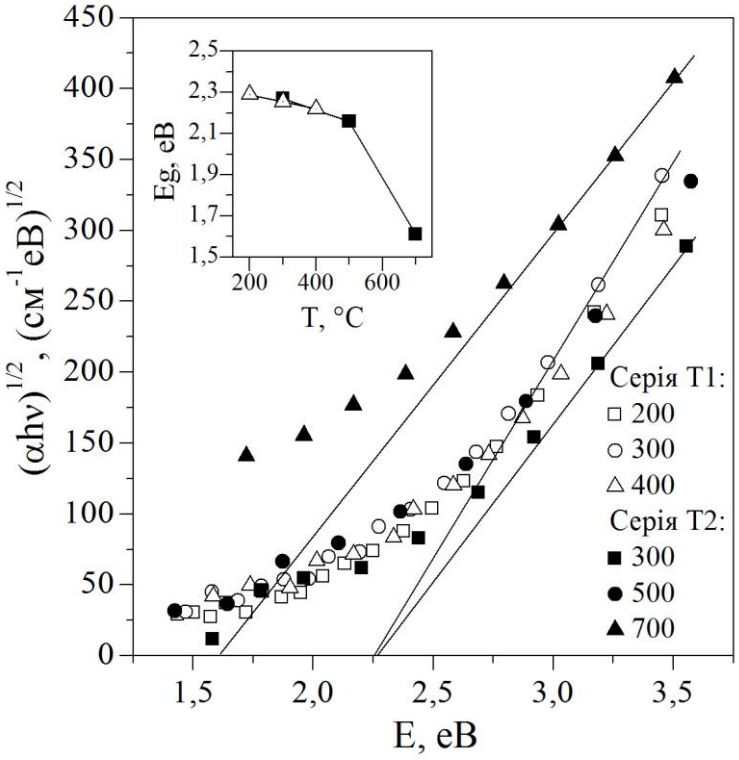

Рис. 7. Функція Тауца $(\alpha h\nu)^{1/2}$ плівок, отриманих при різних температурах. На вставці показано залежність величини енергетичної щілини від температури осадження. Світлі символи - серія Т1, темні - серія Т2

щілиною. Збільшення напруги зміщення на підкладці в межах від –50 до –200 В призводить до зменшення величини енергетичної щілини з 2,4 до 2,25 еВ. Збільшення потужності розряду під час осадження плівок з 5 до 60 Вт приводить до збільшення енергетичної щілини з 1,05 до 1,23 еВ. Суттєве зменшення величини енергетичної щілини даних плівок викликано великою кількістю графітоподібних С–С зв'язків.

Наноіндентування плазмохімічних плівок, отриманих в різних серіях осадження, показало, що їх механічні властивості визначаються в основному концентрацією основних Si–C, Si–N і C–N зв'язків, а також концентрацією водню та кисню в плівках. Підняття температури осадження з 40 до 700 °С приводить до зростання нанотвердсті і пружного модуля плівок (рис.8). Це викликано в основному завдяки ефузії водню з плівок під час їх осадження, що в свою чергу, сприяє ущільненню структури плівки і приводить до зменшення шорсткості поверхні. Відсутність водню і збільшення кількості Si–C зв'язків в плівках, отриманих при 700 °С, забезпечують найвищі значення нанотвердості та пружного модулю (34 ГПа та 220 ГПа, відповідно).

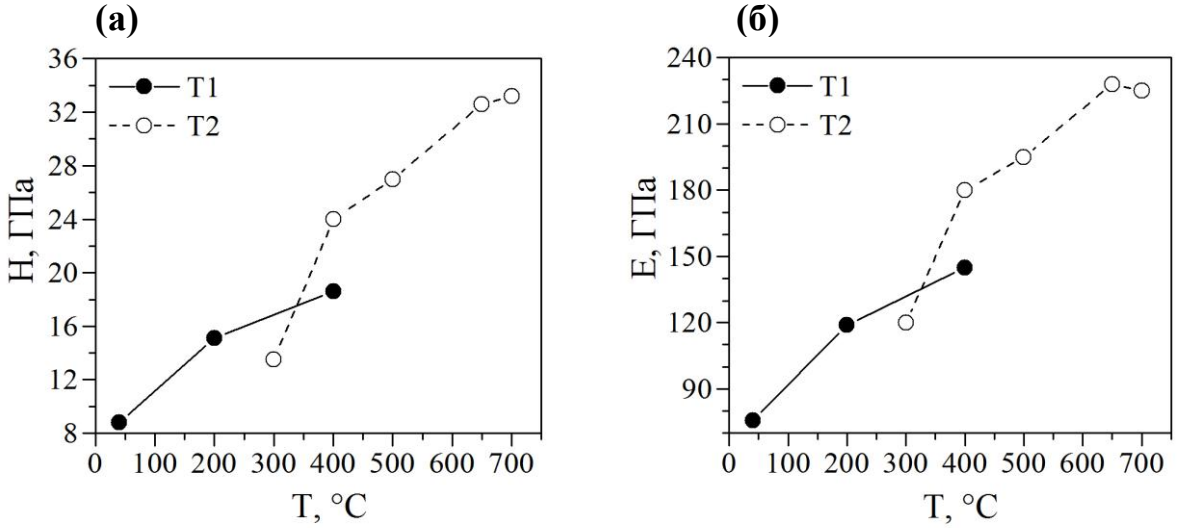

Рис. 8. Залежність нанотвердості (а) та модуля пружності (б) від температури нагріву підкладки серії Т1 і Т2

Зменшення кількості кисню та збільшення кількості Si–C зв'язків зі збільшенням напруги зміщення також приводять до покращення механічних властивостей. У даному випадку нанотвердість та модуль пружності збільшуються з 15 ГПа та 165 ГПа, відповідно, для плівок, отриманих при мінімальному зміщенні –5 В до 25 ГПа і 195 ГПа, відповідно, для плівок, отриманих при напрузі зміщення –250 В. При високих потужностях розряду, 60 Вт, утворюються гідрогенізовані тонкі плівки, які характеризуються нижчими значеннями Н і Е (17 ГПа та 135 ГПа, відповідно) в порівнянні з плівками, осадженими при нижчих потужностях розряду, в діапазоні 15-20 Вт (Н = 21-22 ГПа, Е = 160-170 ГПа).

Для дослідження термічної стійкості плівок, отриманих при 350 °С, проведено високотемпературний відпал до температур понад 1000 °С. Відпал при

температурах вищих ніж 600 °С призводить до незначного окиснення плівок та зменшення кількості водневих Si–H та N–H зв’язків. Механічні характеристики плівок при відпалі до 1000 °С зменшуються лише на 5-7% при цьому аморфна структура плівок зберігається, що свідчить про їх хорошу термічну стійкість.

Встановлено домінуючі механізми переносу заряду в ГП a-SiCN/c-Si в широкому інтервалі температур. Показано вплив гетеромежі на електричні та фотоелектричні властивості ГП та оцінено електрофізичні параметри цих шарів. Шари a-SiCN є високоомними $\sigma = 6{,}7 \times 10^{-9}$ Ом$^{-1}$ ×см$^{-1}$ при T = 296 К і мають *n*-тип провідності. Гетеропереходи a-SiCN/c-Si фоточутливі в спектральному діапазоні 0,4-1,2 мкм з максимумом λ_{max} = 0,7-0,74 мкм.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі проведено комплексні дослідження впливу характеру міжатомної взаємодії в аморфних плівках Si–C–N, отриманих при різних параметрах осадження, на їх оптоелектронні та механічні властивості. Зокрема, встановлено:

1. Si–C–N плівки, отримані з використанням плазмохімічного методу та магнетронного розпилення при різних параметрах осадження, мають аморфну структуру. Аморфна структура зберігається при осадженні та відпалу при високих температурах (понад 1000 °С) завдяки присутності в плівках Si–C та Si–N взаємодій, які є стабільними в різних конфігураціях: SiC та Si_3N_4.

2. Хімічний міжатомний зв’язок у плівках здійснюється в основному за рахунок Si–C, Si–N і C–N зв’язків. Додавання азоту під час осадження сприяє зменшенню концентрації Si–O та Si–H зв’язків та збільшенню концентрації Si–N і C–N зв’язків. Збільшення температури підкладки приводить до зменшення концентрації Si–H, C–H і N–H та Si–O зв'язків. Підвищення потужності розряду сприяє збільшенню концентрації Si–C зв’язків і, в меншій мірі, Si–N і C–N зв’язків.

3. Показано, що фотолюмінісцентні спектри плазмохімічних плівок складаються з двох компонентів із максимумами інтенсивності при 583-594 нм та 428-490 нм, які відповідають аморфним SiC_x і SiC_xN_y матрицям, відповідно. Інтенсивність і колір фотоемісії залежить від величини потоку азоту під час осадження: з ростом швидкості потоку азоту має місце збільшення інтенсивності фотоемісії і зсув її в голубу область спектра.

4. Величина оптичної енергетичної щілини залежить від основних параметрів плазмохімічного осадження і знаходиться в діапазоні: 1,05-1,23 еВ для плівок, отриманих при зміні потужності розряду в межах 5-60 Вт; 1,6-2,4 еВ для плівок, отриманих при зміні температури підкладки в межах 40-700 °С; та 2,25-2,4 еВ для плівок, отриманих при зміні напруги зміщення в межах від -50 до -200 В. При цьому зменшення величини оптичної енергетичної щілини при зміні параметрів осадження пов’язано з ефузією водню та зменшенням кількості кисню в плівках, а також збільшенням графітоподібних C–C зв’язків.

5. Встановлено, що шари a-SiCN є високоомними (при T = 296 К $\sigma = 6{,}7 \times 10^{-9}$ Ом$^{-1}$ × см$^{-1}$) і мають *n*-тип провідності. З’ясовано, що

гетероперехід a-SiCN/c-Si є фоточутливим в спектральному діапазоні 0,4-1,2 мкм з максимумом фоточутливості при λ_{max} = 0,7-0,74 мкм.

6. Отримані плазмохімічні плівки демонструють високу чутливість механічних властивостей до параметрів осадження. Зокрема, твердість і модуль пружності змінюється в межах 8-34 ГПа та 110-220 ГПа, відповідно. Ріст цих характеристик відбувається за рахунок зменшення концентрації водневих і кисневих зв'язків, а також завдяки збільшення концентрації Si–C зв'язків.

7. Для магнетронних плівок при збільшенні потоку азоту відбувається зменшення концентрації Si–C зв'язків і збільшення концентрації Si–N і C–N зв'язків. Зменшення кількості Si–C зв'язків сприяє зменшенню нанотвердості і пружного модуля плівок з 23 до 17 ГПа та з 230 до 165 ГПа, відповідно. У випадку плазмохімічних плівок додавання азоту при осадженні сприяє зменшенню кількості водневих та кисневих зв'язків, що в свою чергу приводить до підвищення твердості та пружного модуля з 16 до 21 ГПа та з 110 до 160 ГПа.

8. Плазмохімічні та магнетронні плівки демонструють низьку шорсткість (0,3-0,7 нм), яка зменшується з ростом потоку азоту. Введення азоту в реакційну суміш сприяє додатковому очищенню нестабільних комплексів на поверхні плівки та утворенню стабільних азотних зв'язків, що, в свою чергу, приводить до зниження шорсткості як плазмохімічних, так і магнетронних плівок.

9. Si–C–N плівки, отримані плазмохімічним осадженням і магнетронним розпиленням, мають низьку шорсткість і високу твердість, тому можуть бути використані в мікроелектронних механічних системах (МЕМС). Окрім цього, плазмохімічні плівки, отримані з використанням нового прекурсору - гексаметилдісілазан, демонструють добрі напівпровідникові властивості, отже можуть бути перспективними як ефективні шари в напівпровідникових приладах (сонячних елементах, захисних покриттях, світлодіодах).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Іващенко Л.А. Характеристика плазмохімічних покриттів, осаджених із використанням гексаметилдисилазану / Л.А. Іващенко, О.К. Порада, В.І. Іващенко, О.О. Бутенко, С.Н. Дуб, П.М. Литвин, В.О. Морженко, **А.О. Козак** // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – №4. – С.42 – 48.

2. Сукач А.В. Електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів *α*-SiCN/*c*-Si / А.В. Сукач, В.В. Тетьоркін, В.І. Іващенко, О.К. Порада, **А.О.Козак**, А.І. Ткачук, А.Т. Ворощенко // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2013. – Вып.48. – С. 115 – 123.

3. Ivashchenko V.I. Characterization of SiCN thin films: Experimental and theoretical investigations / V.I. Ivashchenko, **A.O. Kozak**, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, O.K. Sinelnichenko, O.S. Lytvyn, T.V. Tomila, V.J. Malakhov // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 569. – P. 57 – 63.

4. Ivashchenko V.I. Comparative Investigation of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and Theory / V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskyy, O.S. Lytvyn, O.O. Butenko, O.K. Sinelnichenko, L. Gorb, F. Hill, J. Leszczynski, **A.O.Kozak** // Superhard Materials. – 2014. – №6. – P. 381-392.

5. **Козак А.О.** Структурні, механічні і оптичні властивості плазмохімічних Si–C–N плівок / **А.О. Козак**, В.І. Іващенко, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, Т.В. Томіла // Журнал нано- та електронної фізики. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 04047(5cc).

6. **Kozak A.O.** Effect of the nitrogen flow on the properties of Si–C–N amorphous thin films produced by magnetron sputtering / **A.O. Kozak**, V.I. Ivashchenko, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, O.K. Sinelnichenko, S.N. Dub, O.S. Lytvyn, I.I. Tymofeeva, G.N. Tolmacheva // Superhard Materials. –2015 . – Vol. 37, Is. 5. – P. 300 – 309.

7. **Козак А.О.** Оптичні властивості плазмохімічних гідрогенізованих Si-C-N плівок / **А.О. Козак**, В.І. Іващенко, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, В.Я. Малахов, Т.В. Томіла // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 03040 (6cc).

8. Porada O.K. Effect of Added Nitrogen on Properties of SiCN Films Prepared by PECVD Using Hexamethyldisilazane / O.K. Porada, **A.O. Kozak**, L.A. Ivashchenko, V.I. Ivashchenko, T.V. Tomila // Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Aplications and Properties '2013' (NAP 2013)", 16-21 September 2013, Alushta. – Vol. 2, № 2. – P. 02FNC11 (4pp).

9. Porada O.K. Effect of Substrate Temperature on the Properties of PECVD SiCN Films / O.K. Porada, **A.O. Kozak**, V.I. Ivashchenko, L.A. Ivashchenko, T.V. Tomila // Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Aplications and Properties '2013' (NAP 2014)", 21-27 September 2014, Lviv. – Vol. 1, № 1. – P. 01NTF12(4pp).

10. Ivashchenko V.I. Structural and Mechanical Properties of Nanocomposite Nb-Al-N Films / V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskyy, **A.O. Kozak**, A.D. Pogrebnjak, I.I. Timofeyeva, S.N. Dub // Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Aplications and Properties '2014 (NAP 2014)", 21-27 September 2014, Lviv. – Vol. 3, № 1. – P. 01NTF17 (3pp).

11. Porada O.K. Hard Si-C-N chemical vapor deposited films / O.K. Porada, **A.O. Kozak**, V.I. Ivashchenko, S.M. Dub, A.D. Pogrebnjak // Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Aplications and Properties '2015 (NAP 2014)", 16-23 September 2015, Lviv. – Vol.4, №1. – P. 01NTF09 (3pp).

12. **Козак А. О.** Оптоелектронні властивості плазмохімічних SiCN плівок / **А.О. Козак**, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, В.І. Іващенко, Т.В. Томіла. В.Я. Малахов // II Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»: Тези доповідей. − Кременчук: 2013, С. 108.

13. Тетьоркін В.В. Механізми переносу заряду та фотоелектричні явища в гетеропереходах *a*-SiCN/*c*-Si / В.В. Тетьоркін, А.В. Сукач, В.І. Іващенко, О.К. Порада, **А.О. Козак**, А.І. Ткачук // Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції, Чернівці: Рута, 2013. – С. 426.

14. **Козак А.О.** Структурні і оптоелектронні властивості плазмохімічних SiCN плівок / **А.О. Козак**, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, В.І. Іващенко, Т.В. Томіла, В.Я. Малахов // Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції, Чернівці: Рута, 2013. – С.189.

15. **Козак А.А.** Влияние температуры подложки на свойства плазмохимических Si-C-N пленок / **А.А. Козак**, А.К. Порада, Л.А. Иващенко, В.И. Иващенко, О.А. Бутенко, Т.В Томила // IV-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений”. Труды конференции, 21-23 мая 2014, Киев. – С.96.

16. **Козак А.А.** Характеристика плазмохимических a-SiCN:H пленок: влияние температуры подложки / **А.А. Козак**, А.К. Порада, В.И. Иващенко, Л.А. Иващенко, В.Я. Малахов, Т.В. Томила // 5-я Международная конференция "HighMatTech-2015". Материалы конференции, 5-8 октября 2015, Киев. – С. 220.

АНОТАЦІЯ

Козак А.О. Структура та оптоелектронні і механічні властивості тонких Si–C–N плівок. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

У дисертаційній роботі проведено комплексні дослідження оптоелектронних та фізико-механічних властивостей тонких плівок Si–C–N, отриманих плазмохімічним осадженням (PECVD) з використанням нового прекурсору – гексаметилдісілазан, і магнетронним розпиленням кремній-вуглецевої мішені в атмосфері азоту і аргону. Проведено порівняння властивостей плівок, отриманих двома технологіями, досліджено взаємозв’язок між характером міжатомної взаємодії та механічними і оптоелектронними властивостями. Проаналізовано електричні та фотоелектричні властивості a-SiCN/c-Si гетеропереходів.

Встановлено, що плівки, осаджені з використанням двох методів, є рентгеноаморфними. Хімічний міжатомний зв’язок в плівках здійснюється в основному за рахунок Si–C, Si–N і C–N взаємодій. Плазмохімічні плівки демонструють фотолюмінесценцію з основною смугою випромінювання в голубій області спектра, інтенсивність якої посилюється зі збільшенням кількості азоту. Величина оптичної енергетичної щілини PECVD плівок знаходиться в межах 1,05-2,25 еВ і є чутливою до параметрів осадження. Отримано протилежну залежність механічних характеристик (нанотвердості H і пружного модуля E) в плазмохімічних і магнетронних плівках в залежності від потоку азоту. Величини H і E змінюються залежно від параметрів осадження (потоку азоту, температури підкладки, потужності розряду) в межах 8-34 та 110-220 ГПа, відповідно. Дослідження структури та механічних властивостей відпалених плівок вказують на те, що плівки залишаються термічно стійкими до температур понад 1000 °C.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Si–C–N плівки, плазмохімічне осадження, магнетронне розпилення, гексаметилдісілазан, фотолюмінесценція, енергетична щілина, хімічний міжатомний зв’язок, нанотвердість.

АННОТАЦИЯ

Козак А.А. Структура, оптоэлектронные и механические свойства тонких Si–C–N пленок. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев 2016.

Работа посвящена изготовлению и исследованию оптоэлектронных и физико-механических свойств тонких пленок Si–C–N. Для получения пленок Si–C–N было использовано плазмохимическое осаждения (PECVD) из жидкого прекурсора гексаметилдисилазана и магнетронного распыления кремний-углеродной мишени в атмосфере азота. Проведено сравнение свойств пленок полученных двумя технологиями. Исследовано взаимосвязь между характером межатомного взаимодействия, механическими свойствами и оптоэлектронными свойствами Si–C–N пленок, полученных при различных параметрах PECVD осаждения.

Используя обе технологии нанесения, получено рентгеноаморфные Si-C-N пленки. Исследования с помощью инфракрасной спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что химическое взаимодействие в пленках осуществляется в основном за счет Si–C, Si–N и C–N связей. Плазмохимическим осаждением получено гидрогенизированые тонкие пленки, которые содержат значительное количество Si–H, C–H и N–H связей.

Увеличение количества азота в пленках приводит к повышению нанотвердости (H) и модуля упругости (E) благодаря эффузии водорода и уменьшению концентрации кислорода, а также укреплению Si–N и C–N связей. Пленки, получены магнетронным распылением, в свою очередь, демонстрируют ослабление Si–C взаимодействий при увеличении содержания азота, что способствует к уменьшению H и E. Тонкие пленки, полученные плазмохимическим осаждением, демонстрируют фотолюминесценцию с полосой в видимой области спектра. С увеличением количества азота в пленках интенсивность фотолюминесценции усиливается и смещается в коротковолновую область спектра. Для объяснения появления фотолюминесцентных пиков в пленках проведено первопринципное моделирование методом молекулярной динамики аморфных a-SiC, a-SiCN, a-SiN, a-Si_3N_4 и кристаллических β-SiC и β-Si_3N_4 структур. На основе полученных экспериментальных и теоретических результатов установлено, что фотолюминесцентные пики при 428-490 нм и при 583-594 нм возникают вследствие переходов между энергетическими уровнями расположенными на хвостах энергетической щели аморфных a-SiCN, a-SiC, соответственно. Увеличение количества азота в пленках, полученных разными технологиями, способствует значительному уменьшению шероховатости поверхности пленки.

Для исследования влияния температуры подложки, мощности разряда и напряжения смещения на подложке на свойства PECVD пленок было проведено четыре серии осаждения. В каждой серии проводили несколько осаждений при контролированной смене одного из параметров осаждения и низменных

значениях всех остальных параметров. Осаждения проводили на кремниевые, стеклянные и кварцевые положки. Установлено, что повышение температуры осаждения и напряжения смещения на подложке приводит к эффузии водовода и уменьшению концентрации кислорода в пленках, а также к увеличению количества Si–C связей, и, соответственно, улучшению механических свойств пленок. Пленки, полученные при температуре осаждения 700 °C, проявляют достаточно высокие значения H и E ~ 34 ГПа и ~ 220 ГПа, соответственно. Пленки, полученные при различных мощностях разряда, демонстрируют ухудшение механических свойств с увеличением мощности.

Величина оптической энергетической щели PECVD пленок, полученных при различных параметрах осаждения, находится в пределах 1,05-2,25 эВ. Сужение энергетической щели при изменении параметров осаждения связано с эффузией водорода, который пассивирует оборванные связи, а также увеличением графитоподобных C–C связей. Увеличение количества Si-N связей, в свою очередь, приводит к увеличению величины энергетической щели.

Проанализировано влияние гетероструктуры на электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов (ГП) на основе Si–C–N и оценены их электрофизические параметры. Установлено доминирующие механизмы переноса заряда в ГП a-SiCN/c-Si. Показано, что прямые ветки вольтамперных характеристик объясняются в рамках теории монополярной инжекции с равномерным распределением ловушек по энергиям. Обратные ветки вольт-амперных характеристик обусловлены совместным вкладом туннельно-рекомбинационной и генерационно-рекомбинационной компонент. Установлено, что слои аморфных PECVD пленок на основе Si–C–N являются высокоомными и имеют n-тип проводимости. ГП a-SiCN/c-Si фоточувствительные в спектральном диапазоне 0,4-1,2 мкм с максимумом λ_{max} = 0,7-0,74 мкм.

Исследование структуры и механических свойств пленок, после вакуумного отжига, указывает на то, что пленки остаются термически устойчивыми к температурам выше 1000 °C. При отжиге происходи эффузия водорода и незначительное окисления пленок, нанотвердость и модуль упругости при этом снижается не более чем на 11 % и 5 %, соответственно.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Si–C–N пленки, плазмохимическое осаждение, магнетронное распыление, гексаметилдисилазан, фотолюминесценция, энергетическая щель, химическая межатомная связь, нанотвердость.

ANNOTATION

Kozak A.O. The structure, optoelectronic and mechanical properties of thin Si–C–N films. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physics and mathematics sciences in specialty 01.04.07 – solid state physics. I. M. Frantsevitch Institute for Problems of Material Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2016.

In the thesis, the investigations of the optoelectronic, physical and mechanical properties of thin Si–C–N films were carried out. The films were produced by: i) plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), using liquid precursor

hexamethyldisilazane and ii) magnetron sputtering a silicon-carbon target in a nitrogen atmosphere. A comprehensive comparison of the properties of the films deposited by using both the methods was done. An effect of the peculiarities of inter-atomic interactions on mechanical and optoelectronic properties was studied. The electrical and photovoltaic properties of a-SiCN/c-Si heterojunctions were analyzed.

It was established that all the deposited films were X-ray amorphous. The main chemical bonds in the films are Si–C, Si–N and C–N ones. PECVD thin films exhibit bright photoemission with the main peak in blue region of the spectrum. The intensity of this peak increases with increasing nitrogen. The value of optical energy gap of PECVD films is in the range of 1,05-2,25 eV and is sensitive to the deposition parameters. PECVD and magnetron sputtered films exhibit different dependences of nanohardness, H, and elastic modulus, E, on nitrogen flow rate. The values of H and E varied in the range of 8-34 GPa and 110-220, respectively, depending on the deposition parameters (flow of nitrogen, substrate temperature, discharge power). The analysis of the structure and mechanical properties of the annealed films indicates that the films are thermally stable up to temperatures above 1000 °C.

KEY WORDS: Si–C–N films, plasma enhanced chemical vapor deposition, magnetron sputtering, hexamethyldisilazane, photoluminescence, energy gap, chemical bonding, nanohardness.