

ВІДЗИВ

офіційного опонента про дисертацію КОЗАКА Андрія Олександровича «Структура, оптоелектронні та механічні властивості тонких Si–C–N плівок», яку подано на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальности 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дана дисертаційна робота стосується дослідження важливих для сучасної мікро- й оптоелектронної техніки структурних, електронних і механічних властивостей тонких аморфних плівок на основі трикомпонентних сполук Силіцію, Карбону та Нітрогену. Ці плівки є також перспективними для застосування в напівпровідниковій техніці в якості зміцнювальних і захисних матеріалів завдяки унікальному поєднанню їхніх оптоелектронних властивостей із фізико-механічними. Суть метод створення таких плівкових матеріалів, застосованих у даній дисертаційній роботі, полягає у низькотемпературному газофазному осадженні, активованому високочастотною плазмою з кремнійорганічного прекурсору, та магнетронному розпорощенні кремній–вуглецевої мішені. Утворені таким чином тонкі плівки навіть без застосування подальшого оброблення уможливають створення нового класу матеріалів зі стабільними робочими характеристиками, наприклад, які мали б високу термічну стабільність, твердість і прозорість. Змінюючи температуру підложжя, напругу зміщення, потужність розряду та швидкість потоку реагентів, можна регулювати хемічний склад у плівкових матеріалах і, таким чином, розв'язувати складні фізико-технічні та технологічні проблеми, що постають.

Розроблення функціональних матеріалів для електронної техніки із поліпшеними робочими характеристиками і відтворюваними параметрами та вивчення фізичних процесів у них є предметом дослідження для плівкового матеріалознавства. Обсяги робіт із пошуку відповідних технологій є великими; і тому важливою є й прогноза властивостей речовини тих нових матеріалів у конденсованому стані. А комплексний підхід із розробленням та апробацією відповідних експериментальних і теоретичних моделей уможливорює розв'язати низку поставлених проблем, зокрема врахувати вплив структурних особливостей та характеру міжатомової взаємодії на механічні властивості плівок.

Тому дослідження властивостей тонкоплівкових матеріалів на основі трикомпонентних сполук Si–C–N та фізичних процесів у них, здійснені у дисертаційній роботі пана А. О. Козака, складено з *актуальних задач* фізики твердого тіла, поставлених у плівковому матеріалознавстві.

Мета наукової роботи, що розглядається, й ідеї для її досягнення є сучасними та відповідають концептуальним напрямкам, орієнтованим на практичне використання результатів фундаментальних досліджень наноматеріалів. Цю дисертаційну роботу виконано в рамках планів держбюджетних науково-дослідних робіт (2011–2015 рр.) відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, в яких автор дисертації брав участь як виконавець.

Дисертаційна робота пана А. О. Козака має прийнятний ступінь опрацьованості своїх структурних елементів, повноти, поглибленості та конкретності, а його дисертація містить елементи *новизни*, що відбивається в наявності серед одержаних даних нової наукової інформації щодо вивчення механізмів структуроутворення, оптоелектронних і механічних властивостей тонких плівок Si–C–N та впливу на них механізмів одержання. Розв'язання задач, поставлених у даній дисертаційній роботі, в тому числі з використанням методичних удосконалень, уможливило одержати наступні *нові* (й цікаві з моєї точки зору) результати з елементами фундаментальності.

1) Запропоновано (на с. 72) механізм фотолюмінесценції плазмохемічних рентгеноаморфних плівок на основі системи Si–C–N, який полягає у переходах електронів між хвостами валентної зони та зони провідності в енергетичній щільності. При цьому виявлено дві фотолюмінесцентні смуги: в короткохвильовій області спектра (428–490 нм), зумовлену аморфною Si–C–N-матрицею, та

в довгохвильовій області спектра (583–594 нм), зумовлену аморфною Si–C-матрицею, а 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 питомої кількості Si–N- і C–N-зв'язків і зменшенню питомої кількості sp^2 -зв'язків C–C. В магнетронних плівках зі збільшенням вмісту азоту відбувається зменшення питомої кількості Si–C-зв'язків, що призводить до зменшення нанотвердості та пружного модуля.
- 3) З'ясовано деталі механізму змін оптоелектронних і механічних властивостей PECVD-плівок залежно від параметрів осадження, зміни типу хемічного зв'язку в плівковому матеріалі та устрою його аморфної матриці. Так, підвищення температури осадження та напруги зміщення приводить до зменшення вмісту кисню та збільшення питомої кількості 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. За температури осадження у 700°C, коли водень відсутній у плівках, нанотвердість та модуль пружності сягають найвищих значень у 34 ГПа та 220 ГПа відповідно. Величина оптичної енергетичної щільності знаходиться в межах 1,05–2,25 еВ; зменшення величини енергетичної щільності при зміні параметрів осадження пов'язане з ефузією водню, який пасивує обірвані зв'язки, а також зі збільшенням графітоподібних C–C-зв'язків.
- 4) За теорією струмів монополярної інжекції із даних вольт-амперних характеристик гетеропереходів встановлено, що шари гетерогенних аморфних PECVD-плівок на основі системи Si–C–N є високоомними напівпровідниками *n*-типу (наприклад $\sigma = 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 296 К).
- 5) Плазмохімічним осадженням з гексаметилдісілазану при 350°C одержано плівки, що є термічно стійкими до температур понад 1000°C; відпал плівок приводить до поступової ефузії водню, але при цьому механічні характеристики плівок залишаються стабільними.

Структура дисертації та логіка подання матеріалу відображають послідовність розв'язання завдань дослідження. Дисертація складається із Вступу, чотирьох розділів, Висновків і Списку використаних джерел.

У Вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв'язок роботи з науковими темами, визначено об'єкт, мету, завдання та методи дослідження, наведено основні наукові результати, що зумовлюють новизну і практичну цінність роботи, показано особистий внесок автора в працях (опублікованих із співавторами), а також зазначено відомості, які стосуються апробації результатів.

У оглядовому першому розділі на підґрунті використаної літератури систематизовано та проаналізовано дані публікацій останніх років, присвячених дослідженню структурних, фізико-механічних і оптоелектронних властивостей плівок на основі системи Si–C–N. Крім того, тут наведено технологічні методи та методики, які найчастіше застосовуються для одержання плівкових матеріалів та їх дослідження.

Стосовно першого розділу принципів зауважень немає. Втім, зауважу деякі недогляди здебільш науково-редагувального характеру: в деяких місцях цього розділу (та й Вступу і наступних розділів) застосовано не найкращу (за контекстом) українськомовну фізичну термінологію та жаргонові словосполучення, наприклад, «шорсткість поверхні» (а не «шереткість поверхні»), «магнетронне розпилення» (замість «магнетронне розпорощення»), «підкладка» (а не «підложжя» або «підкладинка»), «впровадження індентора» (замість «втілення індентора»). (Ще зауважу, що ліпше застосовувати українськомовні словосполучення «кристалічна ґратниця», але не «кристалічна решітка» чи «кристалічна ґратка», та «жеврійний розряд», а не «гліючий розряд», відповідно до фізичного

лексикону, що дотримується цитованого українського назовництва і так званого «харківського», практично останнього правдивого, українського правопису.)

В *другому розділі* проаналізовано експериментальні методи і методики одержання плівкових матеріалів, дослідження їхньої структури, механічних та електрофізичних властивостей, а також характеристик хемічних міжатомових зв'язків (за даними інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС)). У цьому ж розділі для ілюстрації можливостей метод подано принципові схеми і блок-схеми установок для одержання плівкових матеріалів.

Щодо другого розділу принципів зауважень також немає.

Третій розділ стосується дослідження та порівняння властивостей Si-C-N-плівок з різною кількістю введеного азоту, одержаних плазмохемічним осадженням і/або магнетронним розпорошенням. Це уможливило автору з'ясувати істотні відмінності між гідрогенізованими Si-C-N-плівками, одержаними плазмохемічним осадженням, і негідрогенізованими плівками, одержаними магнетронним розпорошенням, а також визначити вплив складу плівкових зразків на їхні фізико-механічні й оптоелектронні властивості.

Стосовно третього розділу є три зауваження. 1) В пп. 3.1.1 і 3.3.1 детально описано технологічні параметри одержання тонких Si-C-N-плівок різними технологіями. Та на мій погляд, ці частини було б доцільно перенести до розділу 2, присвяченому як раз методам одержання. 2) Автор не надав у дисертації ряд важливих характеристик досліджених плівкових матеріалів, зокрема результати досліджень фазового складу та розподілу елементів за глибиною (у пп. 3.1.3 та 3.3.3 зазначено лише хемічний склад плівок у деякому приповерхневому шарі, оцінений за допомогою даних РФЕС); хоча відомо, що впродовж осадження, навіть при збереженні стехіометрії в процесі осадження, можливе формування композицій, різних за фазовим складом та структурою, перемішування інтерфейсу між різними структурними елементами, забруднення технологічними домішками навіть у випадку високої чистоти експерименту. Зазначу також, що в даному розділі для характеристизації зразків скрізь вказано суто технологічний параметр, а саме, швидкість потоку азоту (тобто об'ємну кількість азоту, введено у одиницю часу), а не відсотковий вміст азоту в досліджуваних плівкових матеріалах, від якого фактично й залежать фізико-механічні характеристики. 3) На жаль, у цьому розділі не наведено енергетичні (та й силові) параметри безпосередньо міжатомової (атом-атомної) взаємодії компонентів у плівках, хоча про таку взаємодію саме атомів начебто анонсується у назвах пунктів 3.1.3 та 3.3.3 і підпункту підрозділу 3.4.

У четвертому розділі представлено результати досліджень зв'язку між сорптіністю атомів-учасників міжатомових взаємодій і механічними й оптоелектронними властивостями Si-C-N-плівок, одержаних власне плазмохемічним осадженням (за різними режимами), та після їх високотемпературного відпалу. Тут проаналізовано й вплив гетероструктурного устрою плівок на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів на основі системи Si-C-N; оцінено їхні електрофізичні параметри. Фактично, у цьому та й третьому розділах дисертант підбив підсумки вивчення оптоелектронних і механічних властивостей плівкових матеріалів, що розглядалися.

Щодо четвертого розділу принципів зауважень немає. Зазначу лише, що при описі АСМ-зображень плівок, одержаних за різних потужностей розряду, відзначається, що такі плівки є рентгеноаморфними, але власне рентгенограм для них в дисертації не наведено. Крім того, для пояснення змін величин механічних характеристик плівок дисертант часто використовує твердження про зміну пористості плівок, надаючи цьому ефекту в більшості випадків переважальне значення; проте результатів мірвання пористості в дисертації не представлено. На жаль, у цьому розділі також автор обмежився оцінюванням (за даними ІЧС і РФЕС) питомих кількостей різного типу міжатомових зв'язків у зразках, але не навів енергетичні (та й силові) параметри безпосередньо міжатомової (атом-атомної) взаємодії компонентів у плівках, хоча саме про таку начебто

Йдеться у назвах пунктів 4.2.2 і 4.3.2.

Але зазначу, що всі зауваження, яких наведено вище, мають, певніше, характер побажань стосовно оформлення вмісту дисертації та щодо врахування їх при майбутньому розвиванні обраного наукового напрямку і не можуть знизити загальної позитивної оцінки даної дисертаційної роботи.

Її автор одержав *оригінальні і трудомісткі* наукові результати. Оцінки із перших принципів для Si-C-N-системи, яких було застосовано в дисертаційній роботі пана А. О. Козака, здаються мені достатньо фізичним і додають обґрунтованості сформульованим науковим висновкам.

Вірогідність одержаних наукових результатів забезпечується: аналізом експериментальних даних для різного типу плівкових матеріалів; застосуванням сучасних метод формування і оброблення тонких плівок, експериментальних метод дослідження механічних і оптоелектронних властивостей; кореляцією експериментальних даних і розрахункових оцінок.

Результати дисертаційної роботи можна використати для завбачення електрофізичних властивостей плівкових матеріалів, адекватного трактування вже наявних експериментальних даних щодо них у таких закладах МОН України, як НТУ «ХПІ», НТУ України «КПІ», СумДУ, а в НАН України — ІНП ім. В. Є. Лашкарьова, ІФ, ІНМ ім. В. М. Бакуля, ННЦ «ХФТІ».

Практична цінність одержаних результатів також полягає у з'ясуванні фізичних процесів у реальних плівкових матеріалах в умовах осадження різними методами, впливу складу вихідних матеріалів і основних параметрів газозафазового осадження, активованого високочастотною плазмою, на їхні функціональні властивості.

Дисертацію побудовано логічно, в основному написано науковою українською мовою і структуровано відповідно до вимог ДАК МОН України щодо оформлення дисертацій.

Результати роботи оприлюднено в 7 статтях у наукових фахових періодичних виданнях, 5 статтях у матеріалах конференцій та 4 тезах доповідей на всеукраїнських і міжнародних конференціях.

Вміст і основні положення дисертації цілком і вірно відображено в авторефераті дисертації.

ВИСНОВОК

Отже, дисертаційна робота пана А. О. Козака є, певна річ, корисним кроком у з'ясуванні впливу механізмів структуроутворення на оптоелектронні та механічні властивості плівок на основі системи Si-C-N, являє собою самостійне, завершене в цілому (у межах поставлених задач) дослідження.

За актуальністю обраної теми, новизною та значущістю одержаних результатів, ступенем обґрунтованості й вірогідністю сформульованих висновків і рекомендацій, повнотою їх викладення в опублікованих працях дисертація «Структура, оптоелектронні та механічні властивості тонких Si-C-N плівок» задовольняє встановленим критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 із змінами (окрім п. 3), що внесені до постанов Кабміну України, затвердженими постановою Кабміну України від 12.09.2011 р. № 955. Тому я вважаю, що автор дисертації, — пан Андрій Олександрович Козак, — заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу теорії твердого тіла,
заступник директора з наукової роботи
Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України,
д-р фіз.-мат. н., проф.



В. А. Татаренко

