

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Козака Андрія Олександровича

«Структура, оптоелектронні та механічні властивості тонких Si–C–N плівок»,

що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність роботи.

Тонкі плівки Si–C–N є досить відомий матеріал, який інтенсивно досліджується на протязі останніх років завдяки високій твердості, термічній та хімічній стійкості, оптичній прозорості у видимому та інфрачервоному спектральному діапазоні. Властивості матеріалів, в яких відбувається хімічний зв'язок між всіма трьома компонентами, суттєво відрізняються від властивостей механічної суміші фаз Si₃N₄-SiC. Механічні та електронні властивості таких плівок можуть варіюватися в широкому діапазоні варіюванням хімічного та фазового складу. Si–C–N плівки можуть бути використані як захисні та зміцнювальні покриття для роботи в агресивних середовищах або в напівпровідникових технологіях.

На сьогодні запропоновано багато технологій осадження тонких плівок Si–C–N. певними перевагами користуються методи плазмохімічного осадження та магнетронного розпилення, які дозволяють отримувати тонкі шари при температурах підкладинок порядку 200 °C, що дозволяє запобігти небажаний термічний вплив на поверхню осадження.

В роботі вивчаються плівки Si–C–N, осаджені плазмо-хімічним методом з використанням альтернативних газових прекурсорів (гексаметилдісілазан або тетраметилдісілазан) які є безпечнішими за звичайні газові прекурсоры (сілан, метан, аміак). Крім того в цих прекурсорах вже існують необхідні міжатомні зв'язки Si–C що Si–N що полегшує формування структурованої аморфної сітки Si–C–N.

У дисертаційній роботі проведено комплексне дослідження хімічного складу, структурних, механічних та люмінесцентних властивостей аморфних плівок Si–C–N, які отримані методом плазмо-хімічного осадження та магнетронного розпилення, виявлені закономірності і кореляції між фізико-технологічними умовами синтезу, хімічним складом, структурою, механічними властивостями та фотолюмінесценцією. Проведені експерименти по вивченню механізмів транспорту зарядку в гетеро структурах a-SiCN:H/Si та фоточутливості цих структур.

Для досліджень були використані сучасні методи атомно-силової мікроскопії, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, оптична спектроскопія в видимій та ІЧ

області спектру, наноіндентування та ін. Використання сучасних аналітичних методик забезпечує високий рівень достовірності експериментальних даних.

Наукова новизна та практична значимість роботи.

При виконанні дисертаційних досліджень проведений комплекс робіт по відпрацюванню методів осадження тонких плівок α -SiCN(:H), тобто зразків для досліджень, та експериментів по аналізу властивостей цих зразків. Серед найбільш вагомих нових наукових та практично значимих результатів можна відмітити наступні.

- Відпрацьовані методи осадження гідрогенізованих та негідрогенізованих тонких плівок α -SiCN(:H) двома методами: плазмо-хімічне осадження з використанням відносно недорогого та безпечного газового прекурсора (гексаметилдісілазану), та іонне розпилення з використанням двох магнетронів для роздільного розпилення графіту та кремнію. Проведені детальні дослідження кореляцій фізико-технологічних умов осадження (склад робочих газових сумішей, температура підкладки, потужність розрядку).

- Встановлено, що спектр фотолюмінесценції гідрогенізованих плівок α -SiCN:H складається з двох компонент: високоенергетичної смуги з максимумом інтенсивності в області 428-490 нм, та більш широкої низькоенергетичної смуги з максимумом в області 583-594 нм. На основі аналізу кореляцій фотолюмінісцентних властивостей та параметрів осадження та хімічного складу смуги випромінювання ідентифіковані як випромінювальні переходи в хвостах зон структурних компонент α -SiCN (блакитна смуга) та α -SiCN (жовто-помаранчева) відповідно. Можна додати, що в разі реалізації електролюмінесценції на такому матеріалі, комбінована природа видимої фотолюмінесценції робить можливим керування кольором випромінювання за рахунок керування відносним вкладом структурних компонент.

- Визначено, що додавання азоту в газову суміш при плазмо-хімічному процесі з використанням гексаметилдісілазану сприяє зростанню твердості та модуля пружності плівок за рахунок дегідрогенізації структури. З використанням гексаметилдісілазану отримані тонкі плівки SiCN з твердістю до 34 ГПа, що є дуже високим показником для аморфних матеріалів. Прозорість в видимому діапазоні, хімічна інертність та дуже низька шорсткість поверхні робить цей матеріал привабливим для використання в якості захисних покриттів, наприклад, у оптиці або сонячній енергетиці, або функціональних шарів в мікроелектромеханічних системах.

Наукові висновки зроблені автором на основі експериментальних результатів із використанням теоретичних розрахунків і спираючись на актуальні та достовірні

літературні джерела. Результати роботи були представлені та обговорені на декількох міжнародних та вітчизняних конференціях.

Зміст автореферату відповідає структурі та змісту дисертаційної роботи. Результати роботи повністю наведені в 16 друкованих працях, з них 7 статей у провідних фахових наукових журналах, 9 публікацій у матеріалах і тезах наукових вітчизняних та міжнародних конференцій, що свідчить про достатнє відображення матеріалів дисертації в опублікованих працях.

За матеріалами роботи слід зробити ряд **зауважень**:

1. Не дуже ясно описана система магнетронного розпилення. З тексту дисертації і відповідного рисунку 2.5 можна зрозуміти, що використовувалися два магнетронних вузла з «кремній-вуглецевою» мішенню. Але не зрозуміло, на одному вузлі мішень кремнію, а на іншому – графіт, чи на обох магнетронах – однакові комбіновані Si-C мішені. Так як підкладка в процесі осадження нерухома, то в першому випадку має бути суттєва неоднорідність хімічного складу плівки, що треба оговорювати.
2. В новизні (стор. 10, пункт 4) вказано, що плівки мають n-тип провідності. Не дуже зрозуміло, що мається на увазі. Зазвичай механізм транспорту заряду в таких аморфних матеріалах відповідає стрибковому руху електронів по локалізованим станам в області рівня Фермі. Що має на увазі автор під n-типом провідності? Такий стрибковий рух, чи вільний рух електронів в зоні провідності? Останнє малоімовірно, тому що рівень Фермі в подібних аморфних матеріалах з високою концентрацією дефектних станів зафіксований посередині щілини рухливості і ефективно легування такого матеріалу є дуже проблематичним.
3. На рисунку 3.5 (стор. 62) наведені результати комп'ютерного розкладання основної смуги ІЧ-поглинання в області $500-1300 \text{ см}^{-1}$ на три характеристичні смуги зв'язків Si-C, Si-N та Si-O. Результатом розкладання спектру одного із зразків є смуга Si-N компоненти ширина якої складає більше 500 см^{-1} . Така велика ширина вряд чи має фізичний сенс. Складається враження що комп'ютерна підгонка проведена не дуже коректно. До коректності проведення комп'ютерного аналізу спектрів виникає питання і на рисунку 3.18 (стор. 78). Схоже, що перед процедурою підгонки не було віднято фон, який спотворює форму спектру.
4. На рисунку 4.7 (стор. 117) 101 наведені результати комп'ютерного розкладання спектрів фотоелектронної спектроскопії на характерні складові. Спектр лінії вуглецю (C1s) розкладено на три характерні компоненти, які відповідають зв'язкам C-N, C-Si та C-C. Спектр атомів кисню (O1s) на тому же рисунку розкладається на компоненти O-Si та O-C. Тоді незрозуміло, чому наявність вуглець-кисневих зв'язків не врахована при розкладанні лінії C1s.

5. При аналізі механічних властивостей плівок автор оперує тільки поняттями концентрації тих чи інших міжатомних зв'язків. В роботі взагалі не обговорюється вплив густини матеріалу, тобто морфологічного фактору, хоча аморфних плівок це суттєвий фактор. Наприклад в плівках a-SiC(:H), в залежності від методу і умов осадження густина плівок, може змінюватися на 50-100%, що дуже впливає на механічні властивості.
6. Загальне зауваження до мови та стилю викладання ідей та аргументації: на мій погляд, автор зловживає словами «більше»/«менше». При аналізі наукових результатів слід користуватися більш конкретними формулюваннями та характеристиками. Також є деякі мовні помилки. Наприклад, декілька разів зустрічається вираз «глибина впровадження індентора», замість «глибина занурення індентора».

Вказані недоліки не впливають на зміст висновків, наукове і практичне значення проведених досліджень та отриманих результатів.

Вважаю, що дисертаційна робота **Козака Андрія Олександровича** «Структура, оптоелектронні та механічні властивості тонких Si-C-N плівок», є закінченою науковою працею з встановлення структурних і оптичних властивостей тонких плівок a-SiCN(:H), що отриманні методами плазмо-хімічного осадження та магнетронного розпилення. За актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, змістом і оформленням робота відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій, а її автор **Козак Андрій Олександрович** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

Старший науковий співробітник
відділу фізико-технічних проблем іонно-
легованих напівпровідників і багатошарових
структур на їх основі

Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
канд. фіз.-мат. наук

А.В. Васін

Підпис А.В. Васіна засвідчую:
вчений секретар ІФН ім. В.Є.Лашкарьова
НАН України,
докт. хім. наук



В.М. Томашек