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

РЕФЕРАТ
наукової роботи на здобуття щорічної
премії Президента України для молодих вчених

РОЗРОБКА ТВЕРДИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ Si-C-N ПЛІВОК ТА Al-Mg-B-C ПОКРИТТІВ

1. **КОЗАК Андрій Олександрович** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Київ - 2019

Наукова робота присвячений комплексному експериментальному дослідженню закономірностей росту, структурних, механічних та оптоелектронних властивостей тонких плазмохімічних та магнетронних Si–C–N плівок, як перспективних матеріалів для оптоелектроніки та магнетронних покриттів Al–Mg–B–C системи, як зносостійких та захисних покриттів для ріжучих інструментів, мікроприладів і мікроелектромеханічних систем.

Актуальність теми. Ковалентні сполуки, що містять легкі елементи, володіють багатьма відмінними властивостями, такими як широка заборонена зона, хороша хімічна і механічна стійкість, завдяки малому атомному радіусу та сильному міжатомному зв'язку. Серед них карбіди, нітриди і бориди кремнію та алюмінію привертають значний інтерес міждисциплінарних дослідників і знаходять широке застосування в різних галузях промисловості, крім мікроелектроніки та оптоелектроніки. Останніми роками помітно поступовий, але неухильний зсув уваги дослідників від бінарних до багатокомпонентних матеріалів, оскільки останні проявляють набагато більше можливостей керування характеристиками. Як правило, структурні, електронні та механічні властивості багатокомпонентних систем можуть бути легко змінені за рахунок зміни складу.

Зокрема завдяки унікальному поєднанню напівпровідникових властивостей таких широкозонних матеріалів, як карбід кремнію та нітрид кремнію тонкі плівки Si–C–N можна отримувати 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 у високотемпературних та агресивних середовищах.

Бориди на основі $AlMgB_{14}$ (ВАМ), в свою чергу, є перспективними матеріалами, які інтенсивно досліджуються в останні роки через їх надзвичайну твердість, низький коефіцієнт тертя, низьку щільність, високу термічну стабільність і хімічну інертність. Твердість ВАМ матеріалів ($AlMgB_{14}$ з добавками AlN, TiB_2 і TiC) досягає 46 ГПа, що можна порівняти з твердістю кубічного нітриду бору та BN (45-50 ГПа), який є другим матеріалом по величині твердості після алмазу. Питомий електричний опір $AlMgB_{14}$ (1.2-7.2 10^{-4} × Ωсм) набагато нижчий, ніж у більшості традиційних надтвердих матеріалів. З іншого боку, ці матеріали дуже дешеві в порівнянні з кубічним BN та алмазом. Всі ці властивості дозволяють припустити, що ВАМ матеріали є перспективними кандидатами для застосування в якості зносостійких, захисних та самозмащувальних покриттів для ріжучих інструментів, мікроприладів і мікроелектромеханічних систем (МЕМС).

Актуальною проблемою як Si–C–N плівок, так і ВАМ покриттів є виготовлення їх з прогнозованим складом, структурою та властивостями. Також достеменно не визначено вплив параметрів осадження на характер міжатомної взаємодії, структурні, оптичні, фотоелектричні та механічні властивості як Si–C–N плівок так і ВАМ покриттів.

В роботі застосовано комплексні підходи для встановлення взаємозв’язку між структурними властивостями та характером міжатомної взаємодії з механічним властивостями отриманих плівок та покриттів, які раніше не проводилися. Для того, щоб інтерпретувати властивості плівок, були використані дослідження з перших принципів сполук ВАМ та SiCN.

Метою даної наукової роботи було**:** отримання та встановлення основних механізмів формування структурних, оптоелектронних та механічних властивостей тонких плівок Si–C–N та покриттів системи Al-Mg-B-C в залежності від параметрів осадження і методу отримання та з’ясування впливу особливостей міжатомної взаємодії на ці властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **наукові завдання**:

1) отримати 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) отримати Al–Mg–B та Al–Mg–B–C покриття магнетронним осадженням при різних режимах осадження: температура підкладки, потужність розряду на $AlMgB_{14}$ та B_4C мішенях.

3) вивчити структуру, топологію поверхні, характер хімічного міжатомного зв'язку, нанотвердість та пружній модуль отриманих зразків;

4) дослідити енергетичну щілину та фотолюмінесценцію Si–C–N плівок;

5) дослідити адгезію та коефіцієнт тертя покриттів Al–Mg–B–C системи;

6) з'ясувати вплив гетеромежі на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів на основі Si–C–N;

7) залучити результати теоретичних розрахунків по Si–C–N та Al–Mg–B–C системах для інтерпретації властивостей осаджених плівок та покриттів;

8) встановити зв'язок між структурою та міжатомною взаємодією з властивостями осаджених Si–C–N плівок та Al–Mg–B і Al–Mg–B–C покриттями.

Основні науково–технічні результати.

На основі всебічного вивчення плазмохімічних (PECVD) та магнетронних (MS) Si–C–N плівок та магнетронних покриттів системи Al-Mg-B-C у роботі отримано низку нових фундаментальних наукових результатів, які сприяють глибокому розумінню впливу процесів росту на властивості плівок і покриттів. Їх можна розділити на дві основні групи:

1. Розробка багатофункціональних плівок на основі Si–C–N

Вперше детально досліджено і пояснено еволюцію оптоелектронних і механічних властивостей PECVD Si–C–N плівок в залежності від параметрів осадження, зміни характеру хімічного зв'язку, структури і типу аморфної матриці, що значно розширює уявлення про даний матеріал, і створює підґрунтя для подальшого його практичного застосування.

Показано, що хімічний міжатомний зв'язок у Si–C–N плівках, отриманих плазмохімічним осадженням та магнетронним розпиленням, здійснюється в основному за рахунок Si–C, Si–N і C–N зв'язків. В обох випадках додавання азоту в газову суміш під час отримання плівок сприяє збільшенню концентрації Si–N і C–N та зменшенню концентрації Si–O зв'язків. Проте, для MS плівок зі збільшенням кількості азоту в зразках спостерігається суттєве зменшення концентрації Si–C зв'язків тоді, як для PECVD плівок помітне зменшення кількості лише C–H, Si–H та sp^2 C–C зв'язків.

Si–C–N плівки, отримані обома технологіями при різних параметрах осадження, мають аморфну структуру. Аморфна структура зберігається при відпалі при високих температурах (понад 1000 °C) завдяки присутності в плівках Si–C та Si–N взаємодій, які є стабільними в різних конфігураціях: SiC та Si_3N_4.

У плазмохімічних Si–C–N плівках 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), поява якої пояснена наявністю аморфної Si–C матриці. Як показують експеримент та теоретичні розрахунки фотолюмінесценція відбувається за рахунок оптичних переходів між хвостами валентної зони і зони провідності в енергетичній щілині. Інтенсивністю і кольором фотолюмінесценції можна керувати в широкому діапазоні змінюючи параметри осадження, які впливають на концентрацію основних зв'язків. Зокрема, додавання азоту до газової суміші приводить до посилення голубої емісії завдяки зростанню кількості Si–N і C–N зв'язків у a-SiC_xN_y матриці.

Вперше отримано та обґрунтовано протилежну залежність нанотвердості та пружного модуля для Si-C-N плівок, отриманих різними методиками, від кількості азоту в них. Збільшення концентрації азоту в PECVD плівках приводить до зростання нанотвердості та модуля пружності плівок завдяки ефузії водню, зменшенню концентрації sp^2 C-C зв'язків і збільшенню концентрації Si-N і sp^3 C-N зв'язків, а також зі зміцненням аморфних SiC_x і

SiC_xN_y матриць. Проте в магнетронних плівках зі збільшенням вмісту азоту відбувається зменшення концентрації Si–C зв'язків, що сприяє зменшенню нанотвердості та модуля пружності з 22,5 до 16,5 ГПа та з 206 до 165 ГПа, відповідно.

Встановлено, що введення азоту в реакційну суміш при отриманні PECVD та MS Si-C-N зразків сприяє додатковому очищенню нестабільних комплексів на поверхні плівки, утворенню стабільних азотних зв'язків, що, в свою чергу, приводить до зниження шорсткості як плазмохімічних, так і магнетронних плівок з 0,7 нм до 0,23 нм.

На основі теоретичних розрахунків густини електронних станів для кристалічних та аморфних структур Si–C–N системи і експериментальних досліджень зроблено висновок, що за допомогою зміни кількості азоту в плівках, отриманих обома методами, можна суттєво керувати їхніми властивостями. Основні характеристики як PECVD, так і MS 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.

Показано, що механічні властивості гідрогенізованих PECVD Si-C-N плівок визначаються кількістю водню в плівках, а також концентрацією Si–C, Si–N і C–N зв'язків і демонструють високу чутливість до параметрів осадження. Твердість і модуль пружності змінюється в межах 8-34 ГПа та 110-220 ГПа, відповідно.

Підвищення температури осадження, напруги зміщення та незначне збільшення потужності розряду приводить до зменшення концентрації водневих і кисневих зв'язків та збільшення концентрації Si–C зв'язків, що сприяє зростанню нанотвердості та модуля пружності плівок. Зокрема, при температурі осадження 700 °C, коли водень відсутній у плівках, нанотвердість та модуль пружності досягає найвищих значень 34 ГПа та 220 ГПа, відповідно, а утворення гідрогенізованої структури при високих потужностях розряду призводить до погіршення механічних властивостей плівок. Відпал плівок

приводить до поступової ефузії водню, але механічні характеристики залишаються стабільними, що свідчить про хорошу їх термічну стійкість.

Величина оптичної енергетичної щілини знаходиться в межах 1,05-2,4 еВ, а оптична прозорість досягає 95% і залежать від основних параметрів плазмохімічного осадження. При цьому зменшення величини оптичної енергетичної щілини і прозорості при зміні параметрів осадження пов'язано з ефузією водню та зменшенням кількості кисню в плівках, а також збільшенням графітоподібних С–С зв'язків.

В роботі проведено дослідження механізмів переносу заряду в гетеропереходах (ГП) a-SiCN/c-Si в широкому інтервалі температур, виготовлених плазмохімічним осадженням, яке показує, що перенесення заряду при прямому зміщенні ГП пояснюється в рамках теорії струмів монополярної інжекції з рівномірним розподілом пасток за енергією. На основі аналізу вольт-амперних характеристик у рамках теорії монополярної інжекції встановлено, що шари a-SiCN є високоомними (при T = 296 K $\sigma = 6{,}7 \times 10^{-9}$ Ом$^{-1} \times$ см$^{-1}$) і мають *n*-тип провідності. З'ясовано, що ГП 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.

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

2. Розробка антифрикційних покриттів на онові Al-Mg-B

На основі теоретичних та експериментальних досліджень отримано нові знання про залежність між структурою, умовами отримання та властивостями покриттів системи Al-Mg-B, отриманих при різних технологічних параметрах з додаванням вуглецю в широкому діапазоні їх процентного співвідношення і

дані пояснення унікальних властивостей композитів на основі Al-Mg-B-C.

Магнетронним розпиленням $AlMgB_{14}$ мішені на постійному струмі отримано аморфні Al-Mg-B покриття, твердість яких 6-14 ГПа і відносно низький коефіцієнт тертя в діапазоні 0.08-0.12. Збільшення температури підкладки призводить до зниження шорсткості поверхні (з 1,6 нм до 1,0 нм) і коефіцієнта тертя покриття, а також до збільшення твердості, модуля пружності і адгезії.

На основі експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків з перших принципів показано, що для отриманих покриттів спостерігається низька міцність, у зв'язку з їхньою аморфною структурою, в яких ікосаедри неповністю сформовані, B-B зв'язки слабкі, а B-O зв’язки домінують.

Виявлено, що при високотемпературному відпалі (1000°C) в Al-Mg-B покриттях відбувається формування кристалітів бору, що спричинено зниженням концентрації B-O зв’язків. Таким чином, збільшення температури підкладки і відпал сприяють поліпшенню механічних властивостей плівок.

Вперше отримано Al-Mg-B-C покриття за допомогою магнетронного розпиленням $AlMgB_{14}$ та B_4C мішеней при різних потужностях розряду на мішенях P_{BAM} і P_{B4C}, відповідно. Введення вуглецю супроводжується утворенням сильних $C\text{-}B_4$ одиниць, які зміцнюють Al-Mg-B-C покриття.

Al-Mg-B-C покриття, отримані при малопотужних режимах, проявляють низьку твердість у зв'язку з переважанням слабких B-O зв’язків. При цьому експериментальні та теоретичні дослідження вказують на те, що збільшення потужності розряду на мішенях супроводжується поліпшенням B-B мережі, ущільненням покриттів і утворенням субнанометрових ікосаедричних формувань, вбудованих в невпорядковану B-B матрицю, що сприяє росту H і E до 30,2 ГПа і 304 ГПа, відповідно, а також до росту шорсткості покриття до (6,5 нм) і зменшення коефіцієнту тертя з 0,170 до 0,130.

Отримані Al-Mg-B та Al-Mg-B-C покриття проявляють значно краще поєднання зносостійких та механічних властивостей в порівнянні з

найпоширенішим на сьогодні захисними алмазоподібними DLC покриттями коефіцієнт тертя яких складає 0,3-0,35 при твердості 16 ГПа.

Завдяки своїй високій твердості та низькому коефіцієнту тертя ВАМ матеріали можуть розглядатися як надтверда альтернатива тефлону, який має низький коефіцієнт тертя, але дуже низьку твердість. Таким чином, вдасться зменшити витрати енергії та матеріалів, сприяти економії ресурсів, збереженню навколишнього середовища, боротьбі з глобальним потепленням.

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.

Магнетронним розпиленням отримано тверді Al-Mg-B та Al-Mg-B-C покриття, які одночасно проявляють високу твердість, хорошу адгезію та відносно низький коефіцієнт тертя, що робить їх перспективними матеріалами для використання в якості, захисних та зміцнювальних покриттів в широкому спектрі застосувань, включаючи ріжучі інструменти, вимірювальні прилади та оптичні пристрої і екрани.

Публікації. Кількість публікацій за результатами досліджень, що входить до наукової роботи «Розробка твердих напівпровідникових Si-C-N плівок та Al-

Mg-B-C покриттів» складає 11 статей, зокрема 6 у міжнародних журналах з ненульовим імпакт-фактором, та 14 тез доповідей на конференціях. 10 робіт опубліковано в виданнях, що входять в базу даних «Scopus». Загальна кількість посилань на роботи автора, що входять до роботи складає 33 та 49, h-індекс – 3 та 4 згідно баз даних SCOPUS та Google Scholar, відповідно.

Автор
к.ф.-м.н., старший науковий співробітник
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України А.О. Козак