Інститут проблем матеріалознавства
НАН України ім. І.М. Францевича

Козак Андрій Олександрович

# Розробка твердих напівпровідникових Si-C-N плівок та Al-Mg-B-C покриттів

наукова робота на здобуття щорічної
премії Президента України для молодих вчених

***Властивості Si–C–N плівок:***

- твердість CVD (до 27-38 ГПа) і PVD (25-40 ГПа);
- термічна та хімічна стійкість;
- ширина енергетичної щілини 1,3-5,1еВ (RF-MS 1,3-2,9 еВ, PECVD 5,1еВ);
- структура від аморфної до мікрокристалічної;
- фотолюмінісцентні піки в синьо-фіолетовій області спектру для ***нанокристалічних*** Si–C–N плівок.

***Властивості покриттів на основі Al-Mg-B:***

- Твердість об'ємного $AlMgB_{14}$ досягає 46 ГПа (другий матеріал по величині твердості після алмазу);
- термічна та хімічна стійкість;
- низька щільність;
- низький коефіцієнт тертя;
- питомий електричний опір набагато нижчий, ніж у більшості традиційних надтвердих матеріалів (1.2-7.2 $10^{-4} \times \Omega$см)

Достовірно не визначено вплив механізмів структуроутворення та характеру міжатомної взаємодії на властивості плівок та покриттів.

# НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ



В роботі проведено комплексні дослідження впливу характеру міжатомної взаємодії в аморфних плівках Si–C–N та покриттів Al-Mg-B-C системи:

1. У плазмохімічних рентгеноаморфних плівках 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), поява якої пояснена наявністю аморфної Si–C матриці. 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 концентрації 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 модуля пружності.

3. Детально досліджено еволюцію оптоелектронних і механічних властивостей PECVD плівок в залежності від параметрів осадження, зміни характеру хімічного зв’язку, структури і типу 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 1,05-2,4 еВ. Зменшення величини енергетичної щілини при зміні параметрів осадження пов’язано з ефузією водню, який пасивує обірвані зв’язки, а також збільшенням кількості C–C зв’язків.

4. На основі аналізу вольт-амперних характеристик у рамках теорії монополярної інжекції встановлено, що шари аморфних PECVD плівок на основі Si–C–N є високоомними напівпровідниками ($\sigma = 6{,}7 \times 10^{-9}$ Ом$^{-1} \times$ см$^{-1}$ при T = 296 K) і допускається, що вони мають *n*-тип провідності.

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

6. 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.

7. За рахунок введення вуглецю, який сприяє формуванню сильних C-$B_4$ одиниць покращено механічну міцність Al-Mg-B покриттів, при збереженні низької шорсткості і високих трибологічних характеристик покриттів.

8. На основі теоретичних та експериментальних досліджень дані пояснення унікальних властивостей композитів на основі Al-Mg-B-C.

# 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.

***Отримання та дослідження структурних, оптоелектронних, механічних та трибологічних властивостей плівок та покриттів.***

***Отримання плівок та покриттів:***

- Si-C-N плівки плазмохімічним методом, з використанням гексаметилдісілазану ($(CH_3)_6Si_2NH$) в якості основного прекурсору,
- Si-C-N плівки магнетронним методом, розпилюючи SiC мішень в атмосфері азоту та аргону.
- Al-Mg-B і Al-Mg-B-C покриття магнетронним методом, розпилюючи $AlMgB_{14}$ та $B_4C$ мішені в атмосфері азоту.

***Дослідження зразків:***

- Спектри оптичного пропускання,
- Фотолюмінесценція
- Інфрачервона спектроскопія,
- XPS
- Атомно-силова мікроскопія,
- Рентгенівська дифракція,
- Просвітлюча електронна мікроскопія,
- Тестування твкрдості по Кнупу,
- Наноіндентування,
- Скратч тестування,
- “pin-on-disk”

# Вплив кількості азоту на властивості тонких плазмохімічних та магнетронних Si–C–N плівок

**Параметри осадження PECVD плівок**

| | |
|---|---|
| ***$F_{N2}$*** | ***0 ÷ 4 см³/хв*** |
| $P_C$ | 0,2 Торр |
| $T_S$ | 450˚C |
| $U_d$ | -200 В |
| $P_W$ | 0,2 Вт/см³ |
| $F_{H+HMDS}$ | 12 см³/хв |

**Параметри осадження MS плівок**

| | |
|---|---|
| ***$F_{N2}$*** | ***0 ÷ 20 см³/хв*** |
| $P_C$ | $1,2 \times 10^{-3}$ Торр |
| $T_S$ | 350˚C |
| $U_{SiC}$ | 400 В |
| $I_{SiC}$ | 150 мА |
| $F_{Ar}$ | 40-48 см³/хв |

**Швидкість осадження плівок**

| | $F_{N2}$, см³/хв | V, Å/с |
|---|---|---|
| **PE-CVD** | 0 | 1,1 |
| | 4 | 1,9 |
| **MS** | 0 | 1,4 |
| | 20 | 2,1 |

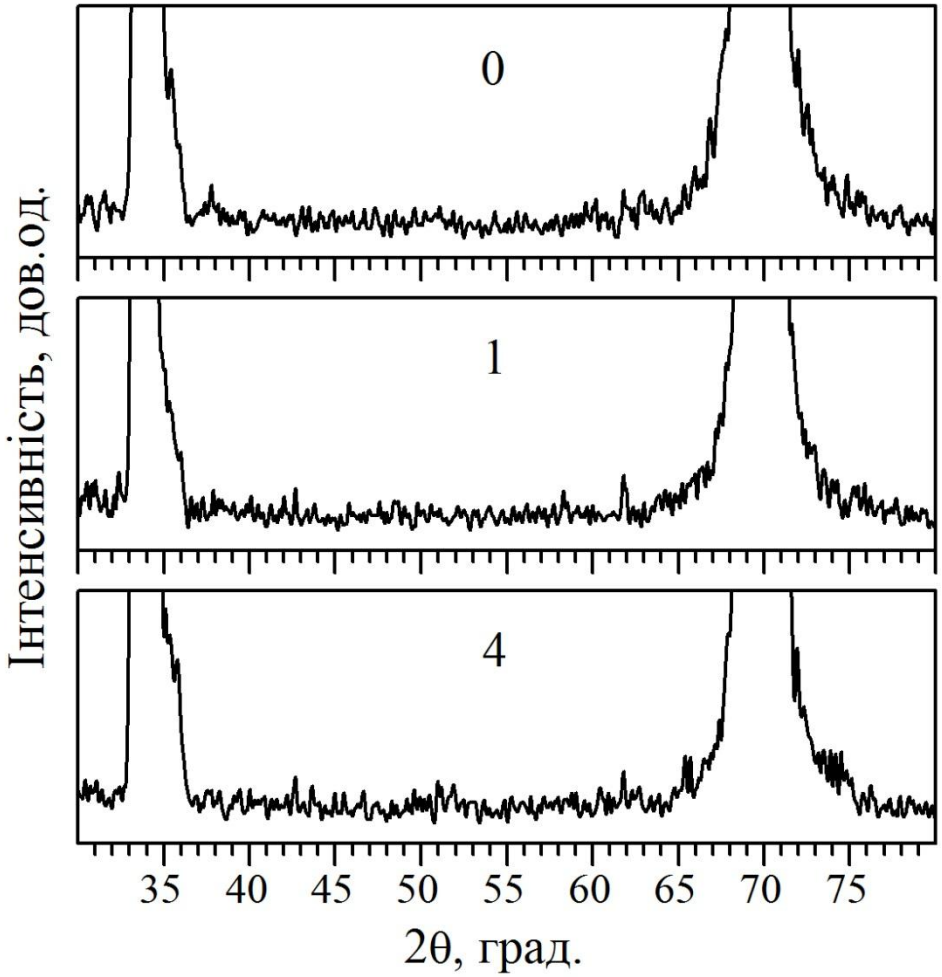



**Рис. 1.** Рентгенограми плівок, отриманих при різних витратах азоту. Цифрами 0-4 позначено потік азоту в см $^3$/хв

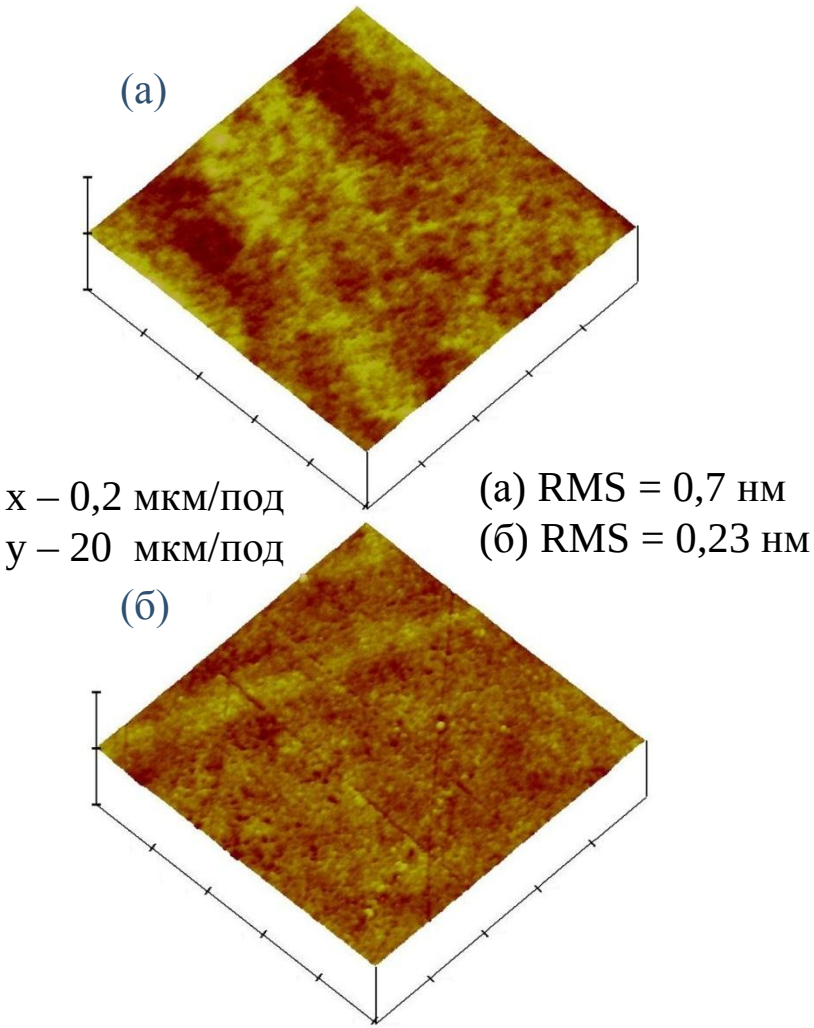



**Рис. 2.** АСМ зображення поверхні a-SiCN плівок, осаджених при $F_{N2}$ = 0 (а) і $F_{N2}$ = 4 см$^3$/хв (б)

# СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ PECVD ПЛІВОК

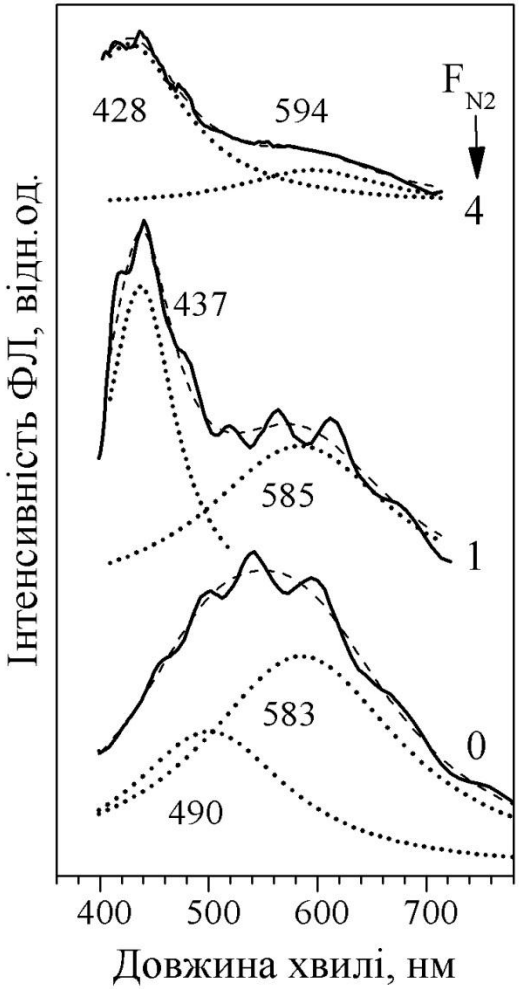



**Рис. 3.** Залежності інтенсивності спектру фотолюмінесценції від азоту, введеного в камеру реактора (цифрами 0-4 позначено потік азоту в см$^3$/хв)

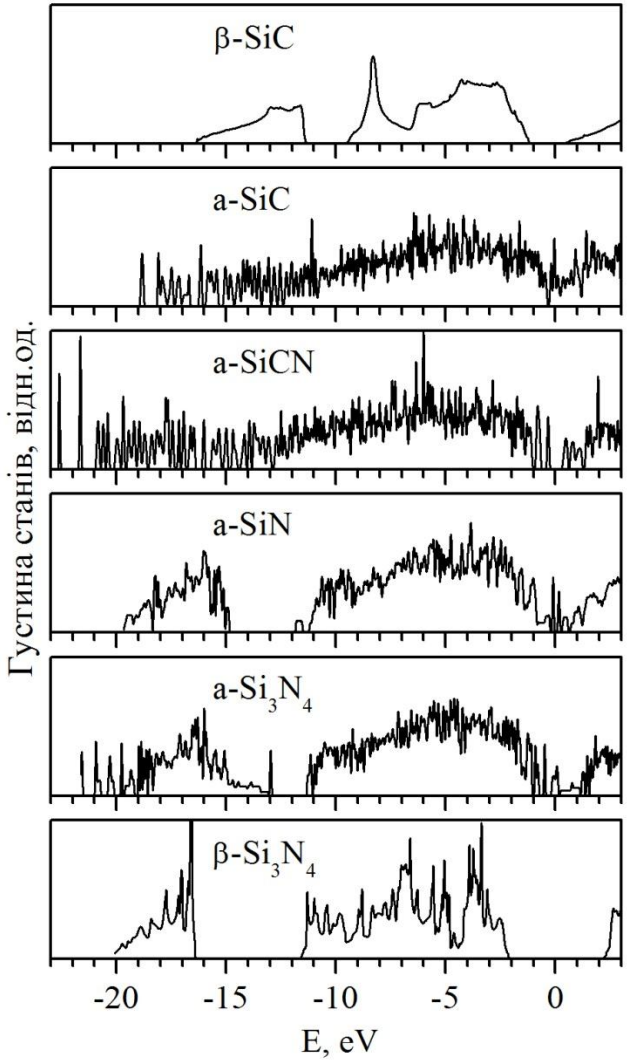



**Рис. 4.** Густина станів кристалічних і аморфних структур на основі Si–C–N системи

438-490 нм (~2,5-2,8 еВ) a-$SiC_xN_y$

583-594 нм (~2,1еВ) a-$SiC_x$

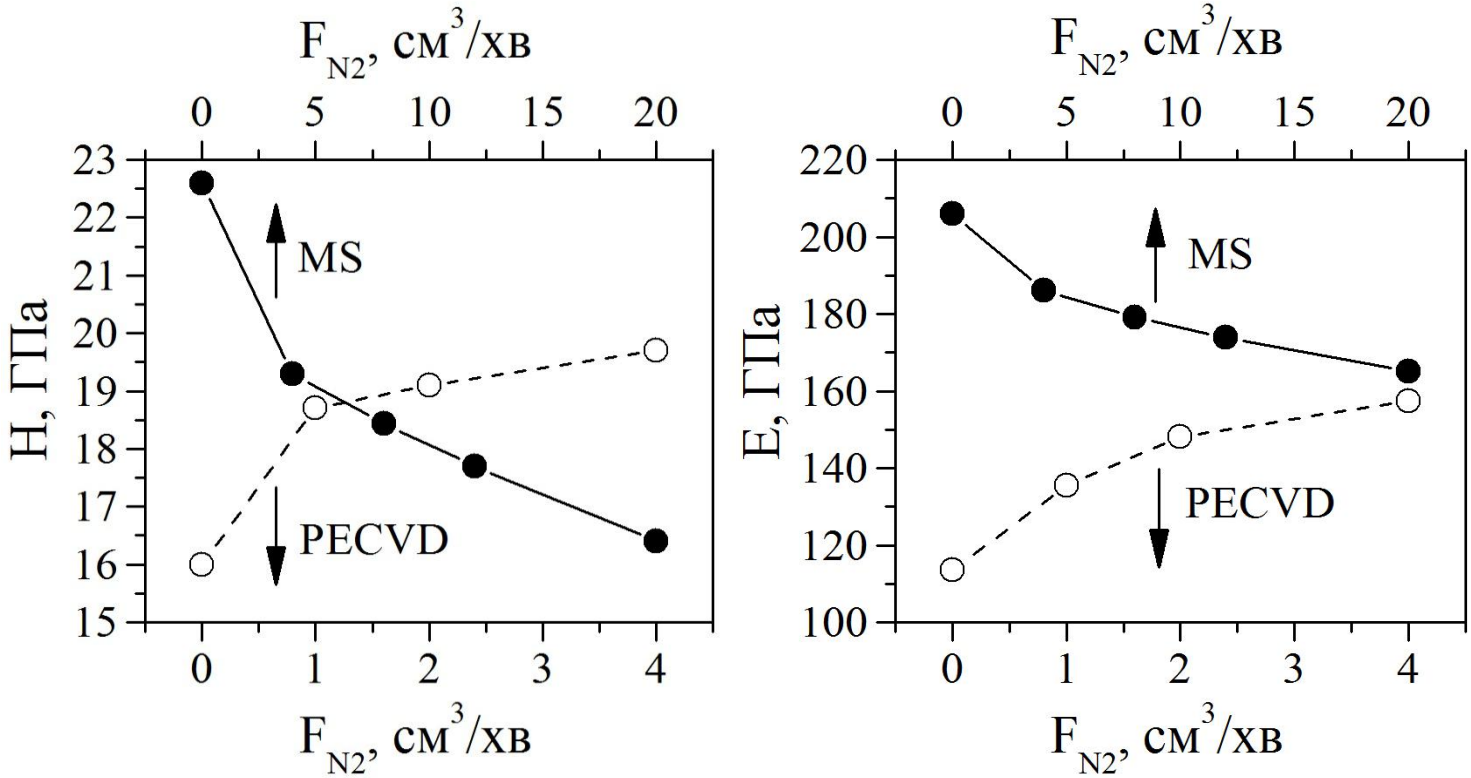



**Рис. 5.** Залежність нанотвердості та модуля Юнга від кількості доданого азоту плівок, отриманих магнетронним розпиленням (MS, суцільні лінії) та плазмохімічним осадженням (PECVD, пунктирні лінії).

# Вплив температури підкладки, потужності розряду та зміщення на підкладці на властивості PECVD плівок

Si–C–N плівки осаджено плазмохімічним методом.

Плівки охарактеризовано за допомогою XRD, FTIR, XPS, NI, AFM, вимірів оптичних спектрів поглинання та дослідженням ВАХ ГП.

| $P_W$, Вт | Ts, °C | $-U_d$, В | $F_{N2}$, см$^3$/хв |
|---|---|---|---|
| 20 | **40-400** | 200 | 0 |
| 20 | **300-700** | 250 | 1 |
| 20 | 450 | **5-250** | 0,5 |
| **5 - 60** | 350 | 200 | 0 |

# СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ

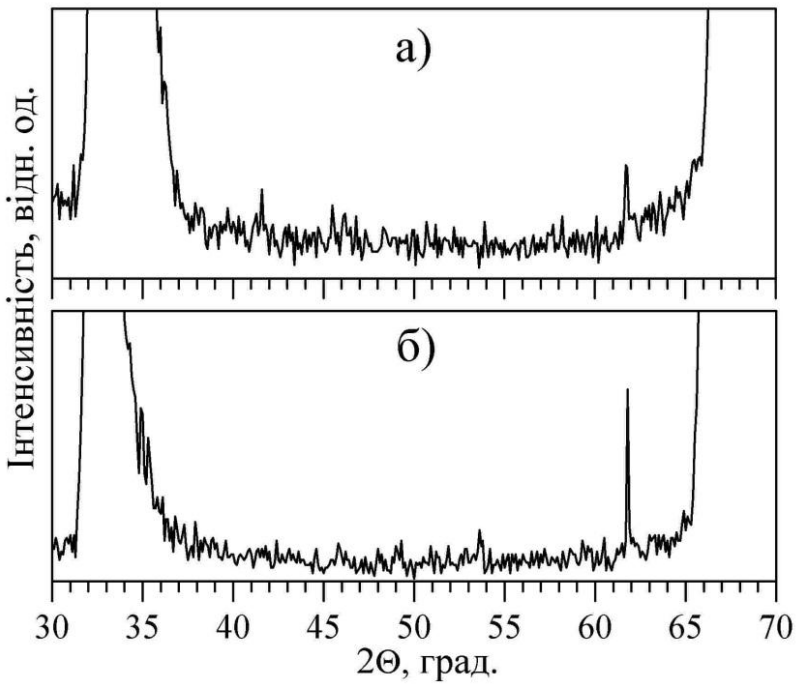



**Рис. 6.** Дифрактограми Si-C-N плівок, отриманих при температурі підкладкотримача (а) $T_S$ = 300 °C та (б) $T_S$ = 700 °C

Рефлекси при 33°, 62° та 69° пов'язані з кремнієвою підкладкою

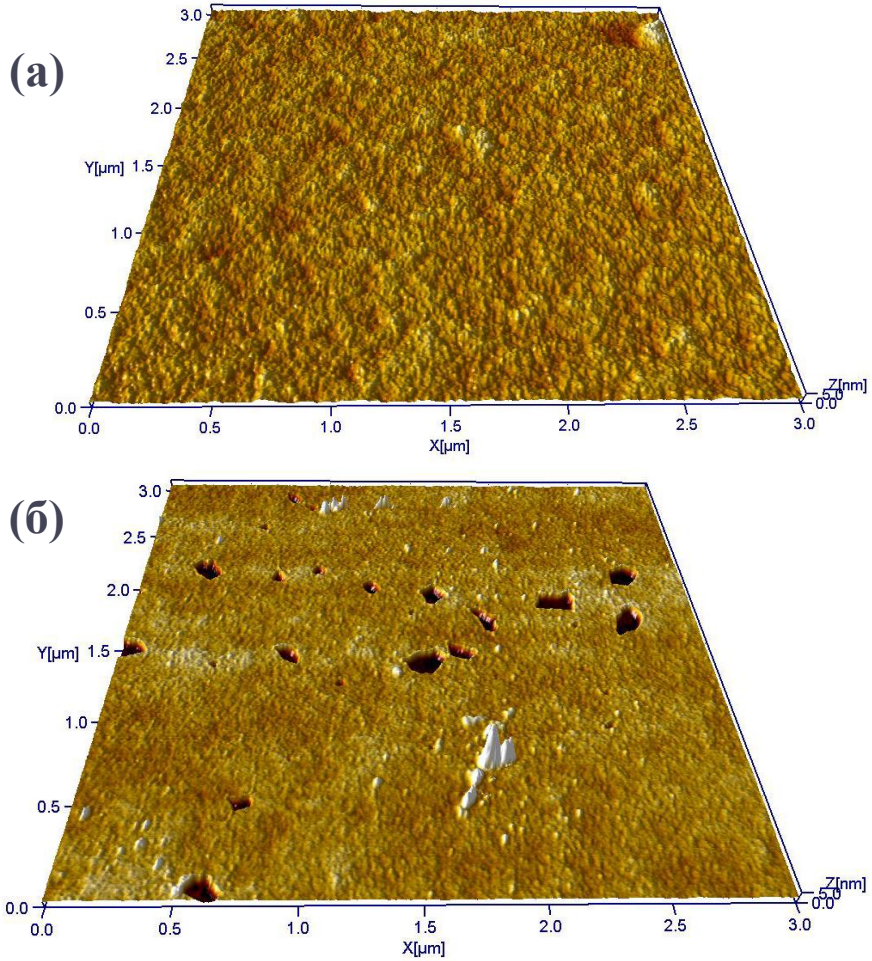



**Рис. 7.** АСМ – зображення поверхні плівок, осаджених при $T_S$= 40°C(а) і $T_S$= 400°C (б)

(а) RMS = 0,5 нм (б) RMS = 0,2 нм

# ПОРІВНЯННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛАЗМОХІМІЧНИХ І МАГНЕТРОННИХ Si–C–N ПЛІВОК

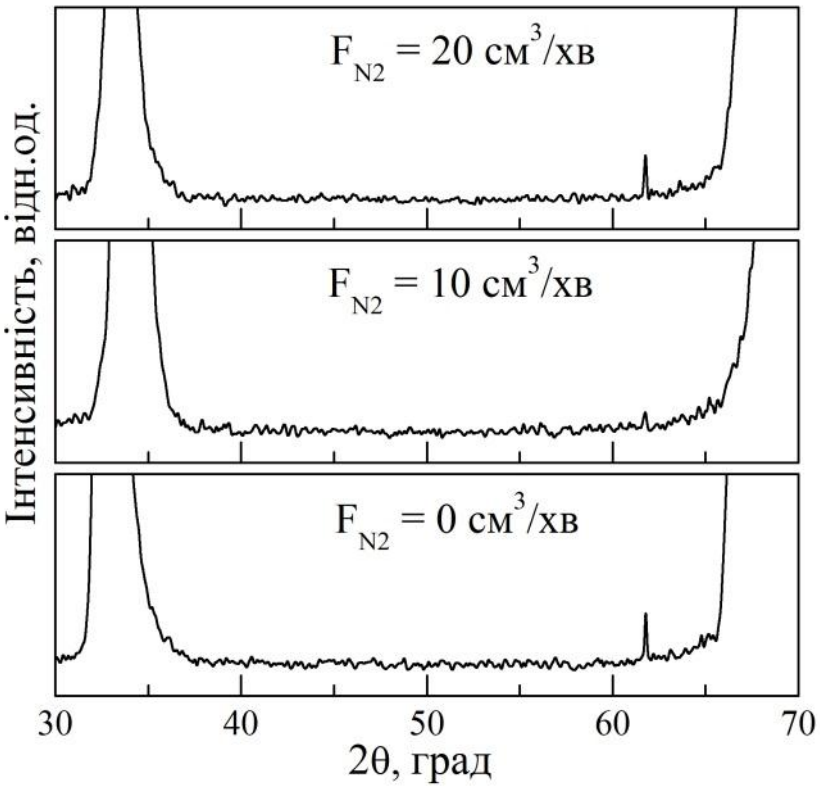



**Рис. 8.** Рентгенограма Si–C–N плівок, отриманих MS при різних швидкостях потоку азоту

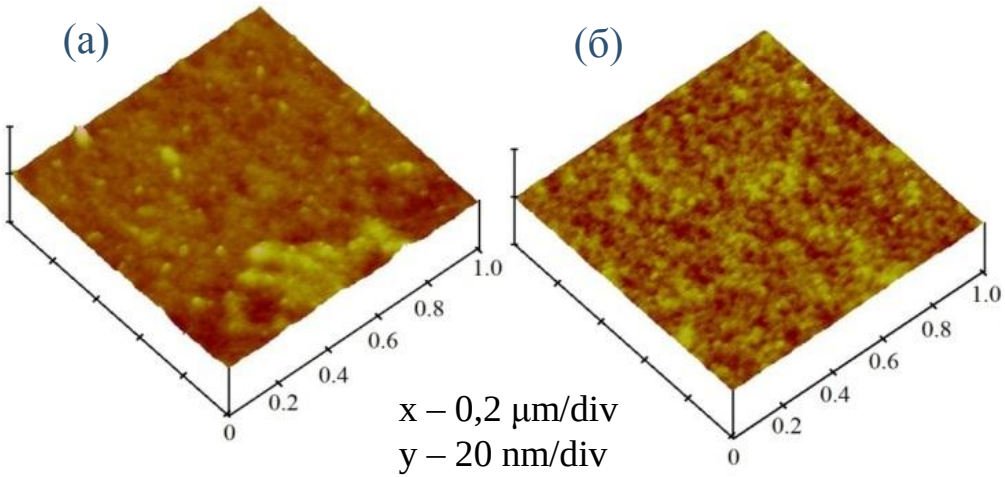



**Рис. 9.** АСМ – зображення поверхні MS плівок, осаджених при $F_{(N)}$ = 0 см$^3$/хв (а) і $F_{(N)}$ = 20 см$^3$/хв (б)

| $F_{N2}$, 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 |

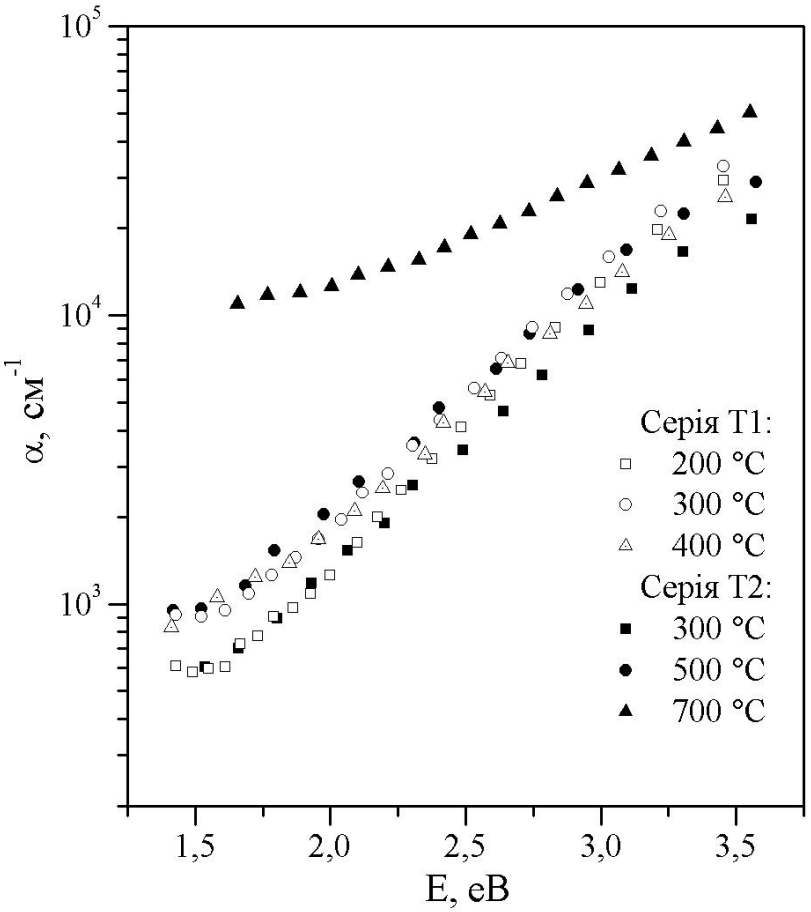



**Рис. 9.** Залежність коефіцієнту поглинання плівок від енергії

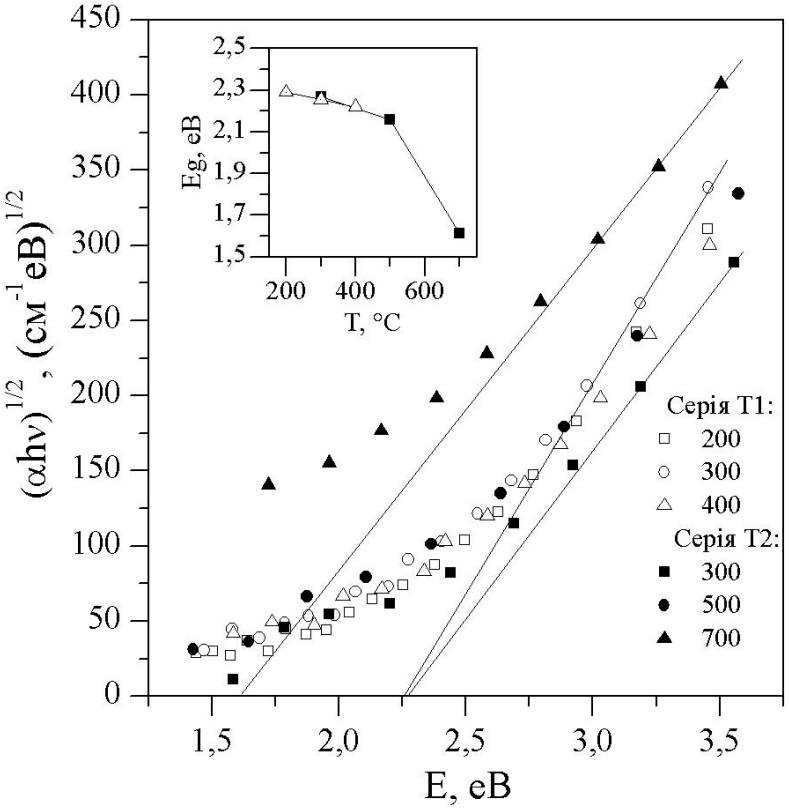



**Рис. 10.** Функція Тауца $(\alpha h\nu)^{1/2}$ плівок, отриманих при різних температурах

$$\alpha h\nu^{1/2} = A(h\nu - E_g)$$

$\alpha$ – коефіцієнт пропускання, $h\nu$ – енергія фотона,
$A$ – коефіцієнт пропорційності,
$Eg$ – оптична енергетична щілина

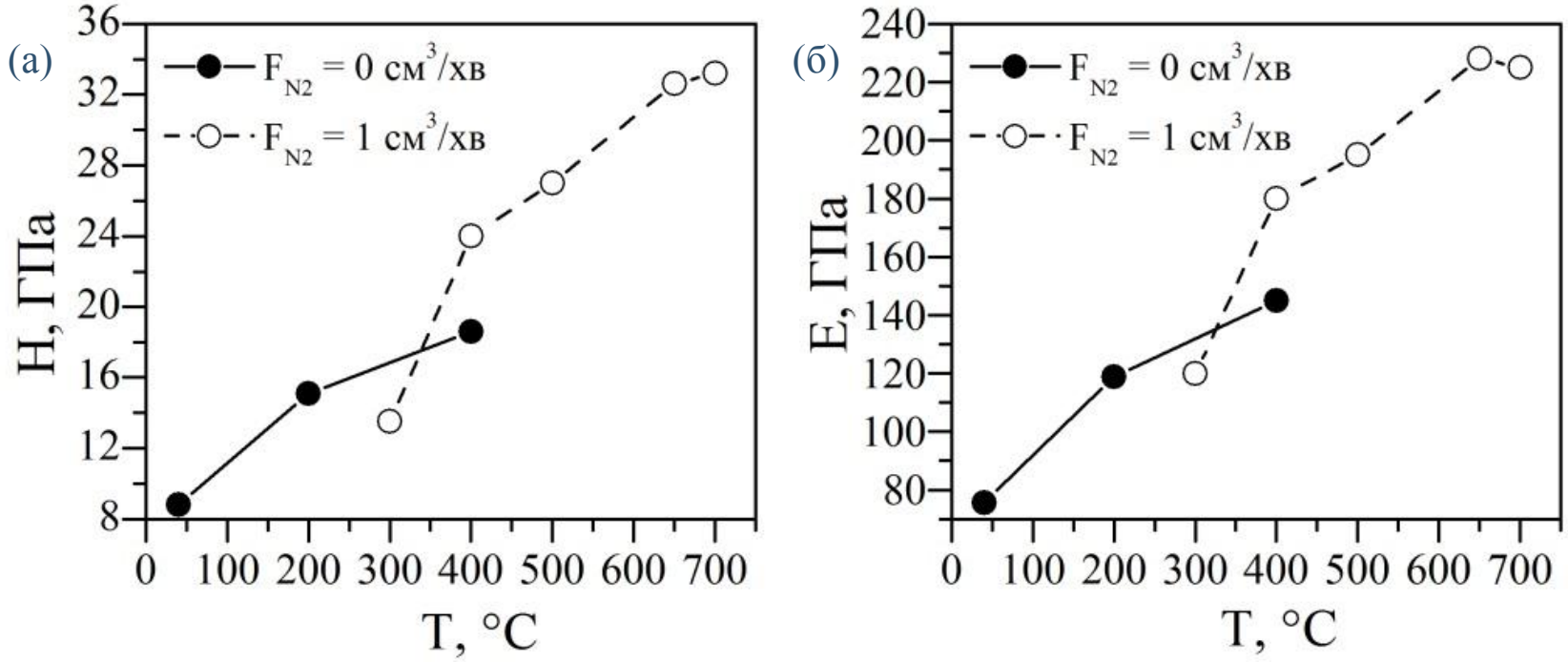



**Рис. 11.** Розподіл нанотвердості і модуля пружності плівок, отриманих при різних температурах підкладкотримача (а,б)

# ТЕРМІЧНА СТІЙКСТЬ ОТРИМАНИХ ПЛІВОК

| № осадження | $P_W$, Вт | $F_N$, $см^3$/хв. | $T_a$, °C |
|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 0,5 | 1200 |
| 2 | 30 | 0 | 600-1000 |

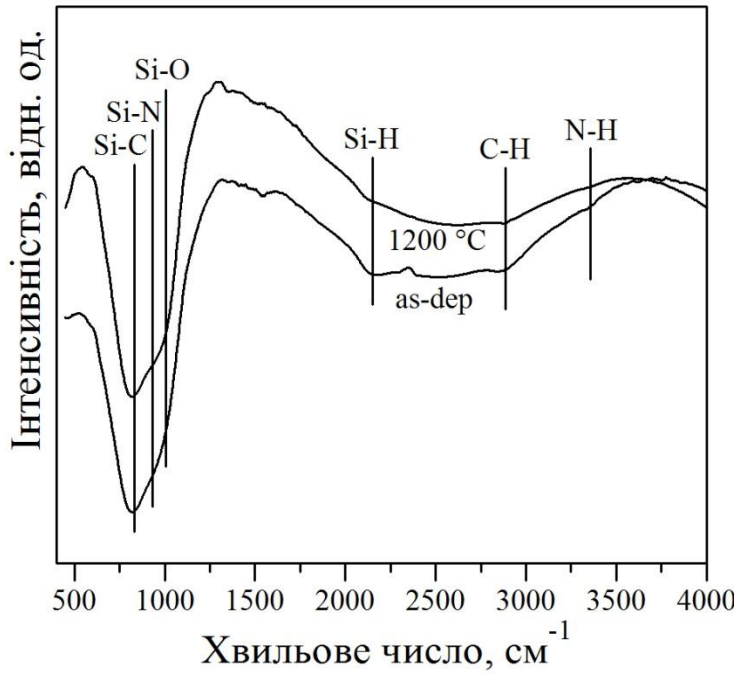



**Рис. 12.** FTIR спектри плівок, відпалених при 1200°C в атмосфері аргону

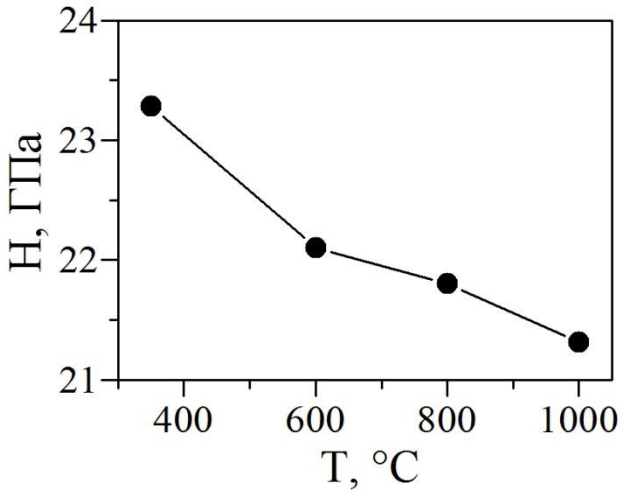



**Рис. 13.** Залежність нанотвердості від температури вакуумного відпалу

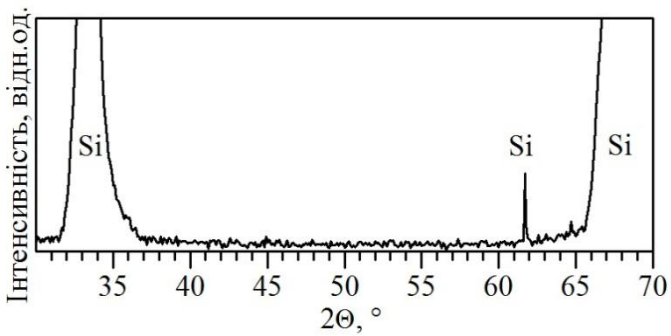



**Рис. 14.** Рентгенограма плівки, відпаленої при 1200°C

# Вплив умов отримання на властивості Al-Mg-B та Al-Mg-B-C покриттів

***Отримання Al-Mg-B покриттів:*** постійна потужність розряду на $AlMgB_{14}$ мішені $P_{BAM}$ =1,2 Вт/см$^2$, різні температури на підкладці 100, 200, 350, 450 та 500°C (товщини 0,7 - 0,8 μm)

**Параметри осадження Al-Mg-B-C покриттів, коефіцієнт тертя (μ), товщини покриттів (d)**

| A ($P_{B4C}$=0 Вт/см$^2$) | | | B ($P_{B4C}$=1.0 Вт/см$^2$) | | | C ($P_{BAM}$=3.8-4.1 Вт/см$^2$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_{BAM}$ Вт/см$^2$ | d μm | μ | $P_{BAM}$ Вт/см$^2$ | d μm | μ | $P_{B4C}$ Вт/см$^2$ | d μm | μ |
| 1.2 | 0.7 | 0.085 | 1.1 | 0.7 | 0.170 | 0 | 1.6 | 0.147 |
| 1.7 | 0.7 | 0.130 | 2.5 | 0.7 | 0.160 | 1.0 | 1.8 | 0.134 |
| 2.3 | 0.7 | 0.131 | 3.3 | 0.8 | 0.108 | 2.2 | 1.9 | 0.120 |
| 3.1 | 1.3 | 0.134 | 4.1 | 1.8 | 0.134 | 3.4 | 1.2 | 0.130 |
| 3.8 | 1.6 | 0.147 | | | | | | |
| 4.6 | 1.2 | 0.150 | | | | | | |

# СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ПОКРИТТІВ

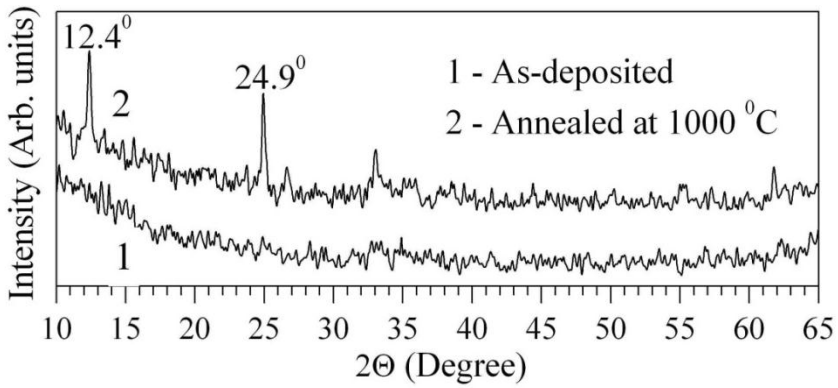



**Рис. 15.** Рентгенограми щойно-осаджених та відпалених при 1000 °C покриттів

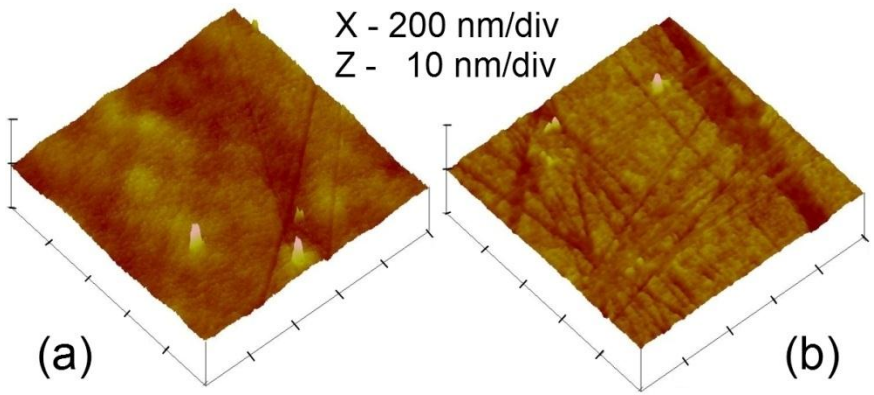



**Рис. 16.** AFM зображення покриттів (a) - осаджених при 100 $^0$C ; (b) - 500 $^0$C

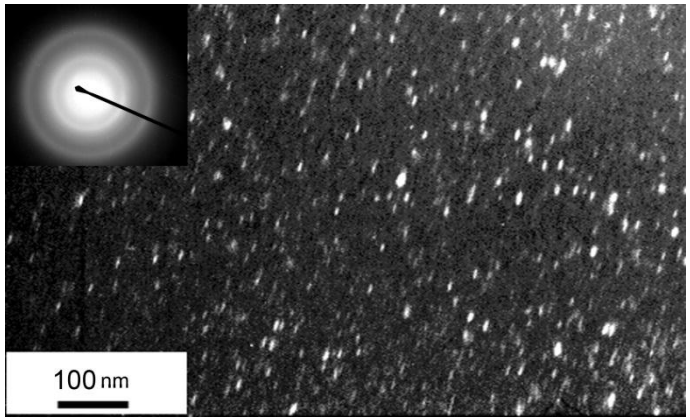
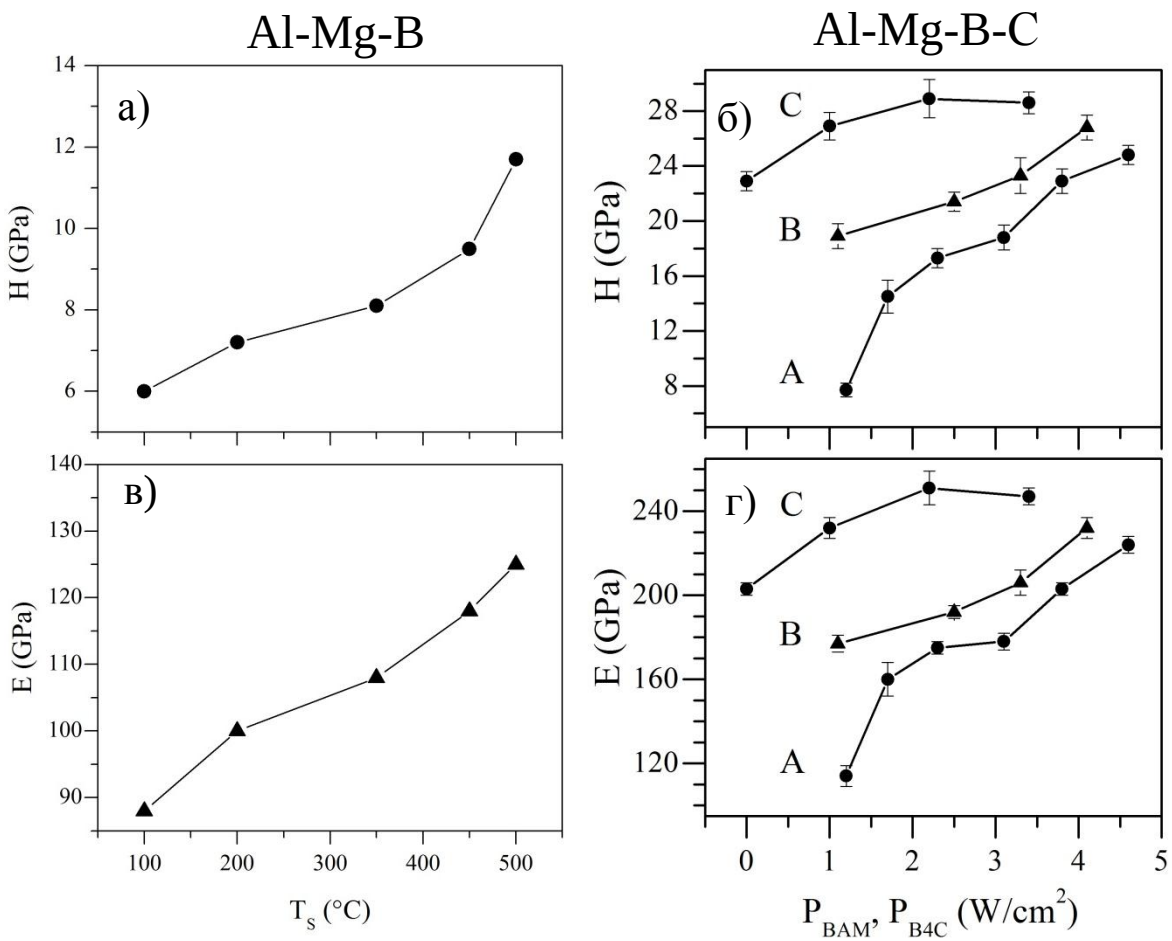



**Рис. 17.** TEM зображення покриття А-4.6 ($P_{BAM}$ = 4,6 Вт/см2, $P_{B4C}$ = 0).




| A | B | C |
|---|---|---|
| $P_{B4C}$=0 W/cm$^2$ | $P_{B4C}$=1.0 W/cm$^2$ | $P_{BAM}$=3.8 W/cm$^2$ |
| $P_{BAM}$ (W/cm$^2$) | | $P_{B4C}$ (W/cm$^2$) |
| 1.2 | 1.1 | 0.0 |
| 1.7 | 2.5 | 1.0 |
| 2.3 | 3.3 | 2.2 |
| 3.1 | 4.1 | 3.4 |
| 3.8 | | |
| 4.6 | | |

**Рис. 18.** Залежність нанотвердості та модуля пружності від температури підкладки для Al-Mg-B покриттів (а) від потужності на $AlMgB_{14}$ та $B_4C$ мішені для Al-Mg-B-C покриттів отриманих при 500°C (в,г).

**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.**

***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 (“Надтверді матеріали”, “Журнал нано- та електронної фізики”, “Thin Solid Films”, “Surface & Coatings Technology”, “Applied Surface Science”)

та 14 тез доповідей на конференціях(“Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)”, IX International Conference on Topical Problems of Semiconductor Physics, “Iinternational conference HighMatTech Proceedings of the conference”)

10 робіт опубліковано у 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.

**Дякую за увагу!**