

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Плеханова Александра Георгиевича «Плазмохимический синтез пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из кремнийорганических соединений в смесях с азотом и кислородом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.04. – физическая химия

Развивающаяся быстрыми темпами современная твердотельная микро-, нано- и оптоэлектроника наряду с традиционными хорошо изученными и применяемыми материалами требует проведения фундаментальных исследований процессов получения новых материалов, которые необходимы как для улучшения имеющихся, так и для реализации новых функциональных характеристик современных и будущих приборов.

Одним из направлений в реализации комплекса физических свойств материала, который может быть использован для различных практических применений, является развитие исследований и реализация технологий нанокompозитных гидрогенизированных многокомпонентных материалов.

Одним из таких материалов, который в последнее время привлекает внимание, является гидрогенизированный оксикарбонитрид кремния, который продолжает расширять область кремнийсодержащих материалов, обеспечивших практически современную электронику.

Пока имеются немногочисленные работы, в которых сообщается о получении пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, исследования некоторых физических свойств, которые позволяют рассматривать его применение, как в электронике, так и для решения повышения твердости в механической обработке.

Для получения материалов в различных состояниях, разработаны методы, которые могут обеспечить получение необходимого качества. Несомненно, одним из наиболее разработанных, применяемых и не потерявших свою актуальность, в особенности для получения многокомпонентных материалов, является метод осаждения из газовой фазы, который разработан при использовании различных исходных материалов и с применением различных физических воздействий.

ИНХ СО РАН
ВХ.М. 15325-1536
03.11.17

Широкое применение в качестве исходных компонентов нашли органические соединения.

В представленной работе для получения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния был сделан правильный выбор в направлении осаждения из газовой фазы с использованием различных кремнийорганических соединений и плазмы для стимулирования разложения.

Использование различных исходных кремнийорганических соединений позволило получить пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния в широком диапазоне условий и получить корреляции большого количества данных в ряду «состав – структура – свойства» по оптическим, механическим и электрическим свойствам.

Для получения такого широкого спектра физических свойств полученных пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния автор использовал многочисленные физико-химические методы, такие как РФЭС, ЭДС и ИК-спектроскопии, структура, фазовый состав и морфология поверхности исследовались с помощью КРС, РЭМ и РФА-СИ.

Получены значения таких параметров как показатель преломления, коэффициент прозрачности, оптическая ширина запрещенной зоны, микротвердость, модуль Юнга, диэлектрическая постоянная.

Достоверность полученных результатов обусловлена высоким и тщательным уровнем проведения работы. Все эксперименты проводились Плехановым А.Г. при одних и тех же значениях общего и остаточного давлений и мощности ВЧ-генератора. Условия каждого опыта подбирались таким образом, чтобы для любого образца всегда можно было подобрать как минимум два других образца, отличающихся только по одному параметру синтеза. Для большей достоверности результатов треть всех опытов повторялись дважды.

Поэтому значимость целей и задач, поставленных в данной работе и решенных Плехановым А.Г. в результате фундаментальных исследований физико-химических процессов и физических свойств гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, для современного материаловедения являются **актуальными.**

Диссертационная работа представлена на 126 страницах машинописного текста, где имеются 54 рисунка, 7 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (139 наименований).

Во введении соискателем была определена направленность работы, сформулированы ее цели, определены задачи, практическая значимость и научная новизна, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и соответствие специальности.

В литературном обзоре проведено рассмотрение литературных данных по получению различных параметров аморфных пленок на основе кремния, таких как, карбид и карбонитрид кремния, их физических параметров, а также влияние на эти параметры различных примесных включений. Для синтеза гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния в литературе приведено немногочисленное количество работ, приведенных автором, в которых рассматриваются отдельные методы получения, в том числе и с использованием плазмы, как и отдельные результаты исследований параметров пленок. Проведено рассмотрение различных способов воздействия плазмы и ее состава. Приведенные данные по термодинамическому анализу в системе Si-C-N-O-H при использовании исходного вещества ГМДС+N₂(1); ГМДС+O₂+xN₂ (2) были использованы Плехановым А.Г. для выбора проведения экспериментов.

На основе проведенного обзора литературы автор сформулировал цель проведения фундаментальных исследований при плазмохимическом синтезе пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния с контролируемым составом и изучением физико-химических свойств.

Вторая глава посвящена описанию методики синтеза пленок в системе Si-C-N-O-H различного состава с новыми исходными компонентами: газовые смеси кремнийорганических веществ ГМДС [химическая формулу (CH₃)₃Si]₂NH, ТМДС [HSi(CH₃)₂]₂NH и (МТДЭАС) (CH₃)Si(N(C₂H₅)₂)₃ с кислородом и азотом, в разных соотношениях. Приведено детальное описание установки, выбраны подложки и их подготовка для проведения процессов. Рассмотрена методика изучения химического состава газовой фазы из подаваемых компонентов смеси в условиях газового разряда с помощью эмиссионной оптической спектроскопии.

Приведенные методы исследования осажденных пленок оксикарбонитрида кремния составляют широкий набор современных средств, таких как: спектрофотометрия и эллипсометрии для определения толщины и показателя преломления; ИК- и КРС спектрометрия для установления типов химических связей, растровую микроскопию и рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения; спектры пропускания; наноиндентирование для определения механических свойств; измерение вольт-фарадных характеристик МДП-структур и спектров фотолюминесценции.

Применение такого количества методов дает возможность получить обширную информацию о физико-химических свойствах полученных пленок оксикарбонитрида кремния различного состава и установить закономерности изменения этих свойств от условий проведения процессов осаждения

Третья глава, состоящая из шести разделов, посвящена рассмотрению экспериментальных результатов и их обсуждению.

В раздел 3.1 приведено изучение параметров пленок оксикарбонитрида кремния, осажденных из смесей различного состава ГМДС+O₂+xN₂ (где x =1, 3 и 4) в интервале температур 373 – 973 К. Измерения ИК спектров выявили изменения химических связей при изменении температуры. При низких температурах выявлена широкая полоса, включающая связи Si-C, Si-N, Si-O и Si-O-C (1140 см⁻¹), узкого пика скелетных валентных колебаний связей C-C, а также многочисленных пиков связей, содержащих водород. Связь Si-C-N (830 см⁻¹), присутствовавшая в пленках карбонитрида кремния SiC_xN_y, выращенных из того же ГМДС при тех же температурах в пленках оксикарбонитрида кремния, не выявлена. Эта связь появляется при высоких температурах. Интересным оказался факт резкого уменьшения содержания углерода и кислорода с ростом температуры. Поверхность пленок оксикарбонитрида кремния имеет зернистую структуру. Фазовый состав выявил присутствие фазы нанокристаллов в объеме аморфной фазы оксикарбонитрида кремния.

В разделе 3.2 приведено изучение параметров пленок оксикарбонитрида кремния, осажденных из смесей различного состава ТМДС+O₂+xN₂ (где x =1, 3 и 4) в интервале температур 373 – 973 К. Также были установлены типы химических связей и их изменения от температуры и состава исходной смеси компонентов.

Вариации состава и условий осаждения выявили изменения, что уменьшение кислорода и увеличение углерода наблюдается при уменьшении азота в исходной смеси. При высоких температурах пленки, выращенные из газовой смеси $\text{TMDC} + \text{O}_2 + \text{N}_2$, содержат значительно меньше кислорода и больше углерода по сравнению с пленками, синтезированными из газовых смесей с большим содержанием азота. Использование газовых смесей $\text{TMDC} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ и $\text{TMDC} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ приводит к образованию пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с повышенным содержанием азота и кремния и малым содержанием углерода. При этом в области высоких температур синтеза реализуется химический состав пленок, близкий к оксинитриду кремния. Также была выявлена зернистая структура пленок, и присутствие нанокристаллов в объеме аморфной фазы.

Данные в разделе 3.3 позволили определить состав газовой фазы и его зависимость от состава, входящей в реактор смеси. Несмотря на отсутствие спектральных линий для важных соединений с кремнием, присутствие спектральных линий для азота и атомарного водорода и их зависимость от состава входной смеси позволили составить возможные химические реакции в объеме плазмы и установить причину уменьшения содержания углерода в пленках оксинитрида кремния – образование летучих соединений, в том числе летучего дициана.

Раздел 3.4 посвящен изучению физико-химических характеристик пленок оксикарбонитрида кремния. Спектры пропускания показали, что наблюдается изменение края поглощения с изменением состава входной смеси. В оптической области и в области ИК-спектра практически не наблюдается поглощения до 99 %. Была определена ширина запрещенной зоны, которая изменяется от 1,3 до 5,6 эВ и зависит от состава газовой среды и температуры осаждения. Механические свойства показали высокую твердость. Таким образом, пленки оксикарбонитрида кремния могут быть применены для покрытий приборов ИК-техники и для увеличения твердости инструментов для механической обработки. Следует отметить, что в литературе приводятся сведения о применении оксикарбонитрида кремния для создания покрытий, увеличивающих долговечность обрабатываемых инструментов. Измерения вольт-фарадных характеристик показали, что пленки

оксикарбонитрида кремния имеют низкие значения диэлектрической проницаемости.

В разделе 3.5 приведены данные по использованию МТДЭАС в смесях с азотом или гелием и со смесью кислорода и азота для осаждения оксикарбонитрида кремния. Физико-химические свойства также зависят от условий синтеза и состава слоев, но имеют свои специфические особенности – большое содержание углерода, что связано с его содержанием в исходной молекуле. Спектры пропускания не имеют резкого края поглощения. Диэлектрическая проницаемость имеет большую величину и достигает значения до 4,5.

В разделе 3.6 рассматриваются перспективы применения пленок оксикарбонитрида кремния.

К наиболее значимым новым результатам, полученным Плехановым А.Г., относятся следующие:

- разработана методика получения пленок оксикарбонитрида кремния плазмохимическим методом из газовой фазы;

- установлено образование различных нанокристаллических фаз в объеме аморфных пленок оксикарбонитрида кремния;

- обнаружено резкое уменьшение содержания углерода в пленках оксикарбонитрида кремния, что обеспечивает резкий спад края поглощения для пленок с шириной запрещенной зоны от 2,5 до 5,6 эВ и имеют практически 100 % пропускание в оптической и ближней ИК-области спектра.

При ознакомлении с материалом диссертационной работы имеются замечания:

1. Выводы 1 и 2 в диссертационной работе и автореферате практически одинаковы.

2. В работе приводится утверждение о нестехиометричном составе пленок оксикарбонитрида кремния (стр. 25). Неясно, по какому элементу наблюдалась стехиометрия, в каком процентном избытке или недостатке она присутствует в твердой фазе и на какие физические параметры может оказать влияние. Приводятся только данные по наличию возможных центров фотолуминесценции в пленках SiO_xN_y , которые связывают с нестехиометричным кислородом (стр. 84).

3. При рассмотрении физических свойств пленок оксикарбонитрида кремния на основе исходного компонента МТДЭАС для синтеза были использованы подложки из арсенида галлия (стр. 89), хотя, как было указано в главе 2, работа проводилась на подложках из кремния, германия и плавленого кварца (стр. 35). Не совсем понятны причины использования таких подложек ?

4. Автор не указал толщину пленок, которые были выбраны для исследований. Пленки были выращены разной толщины, которая должна учитываться при получении физико-химических характеристик (например, стр. 44). Или термин «толстые» пленки должен сопровождаться численными значениями (стр. 89).

5. Термин вещества-предшественники кажется неудачным. В зарубежной литературе вещества на основе органики (например, металлоорганика), которые используются для осаждения из газовой фазы, имеют термин «precursor». Следовательно, лучше использовать такие вещества в терминологии как «исходные компоненты» или просто «прекурсоры».

6. Исследования морфологии пленок оксикарбонитрида кремния показали, что в случае всех кремнийорганических соединений как исходных компонентов наблюдается зернистая структура поверхности. Автор утверждает, что для ГМДС и ТМДС зерна осажденного вещества имеют одинаковые размеры и зависят от температуры. Причем больший размер зерна наблюдается при низких температурах. При использовании МТДЭАС результаты имеют противоположный характер. Неясны причины такого различия в полученных зависимостях. На приведенных фотографиях (например, стр. 50) ясно видно, что зерна имеют разный размер, что и должно быть именно так.

7. Довольно часто используется температурный интервал 373-973К, повторяющийся как клише, порой, не имеющее отношение к конкретному исследованию (например, стр. 46). Автор использует различные термины для характеристики морфологии поверхности: нанозернистый (стр. 49) однородный, слегка зернистый (стр. 67) и нанозерна с размером около ~15 нм (стр. 89).

Автореферат изложен на 24 страницах, включает 4 рисунка, две таблицы и полностью отражает содержание диссертации.

Результаты работы достоверны, а выводы – в большинстве обоснованы. Работа апробирована (6 статей в журналах рекомендованных ВАК, доклады на 11 конференциях, включая с международным участием, российских и молодежных).

Несмотря на приведенные замечания, считаю, что представленная работа А.Г. Плеханова по объему проведенных фундаментальных исследований и научной новизне соответствует требованиям ВАК и п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

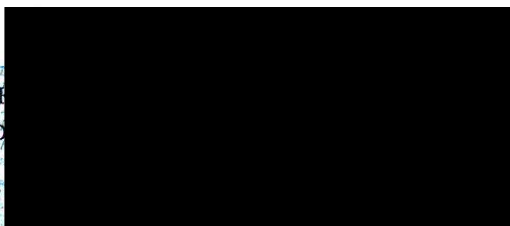
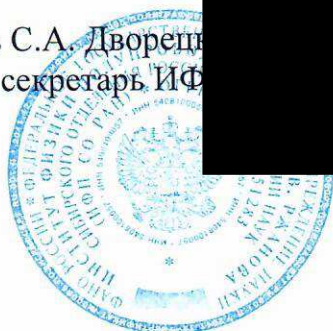
Автор представленной диссертационной работы, Плеханов Александр Георгиевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник,
и.о. заведующего отделом № 006
инфракрасных оптоэлектронных
устройств на основе КРТ
ФГБУН Институт физики
полупроводников им. А.В. Ржанова СО
РАН (ИФП СО РАН)
к.ф.м.н.

С.А. Дворецкий

ФГБУН Институт физики
полупроводников им. А.В. Ржанова СО
РАН (ИФП СО РАН)
проспект академика Лавреньева, 13
Новосибирск, 630090,
Тел.:3-(383)-330-49-67
E-mail: dvor@isp.nsc.ru

Подпись С.А. Дворецкий
Ученый секретарь ИФП



С.А. Аржанникова