

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТМ СО РАН

Академик РАН



Н.З. Ляхов

2017 г.

### Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

**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

Диссертационная работа Плеханова А.Г. посвящена актуальному направлению современной физической химии: синтезу, идентификации, физико-химическому исследованию тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, являющихся перспективными базовыми элементами современной микроэлектроники, оптоэлектроники и фотоники. Отличительной чертой этих научно-технических направлений является разнообразие уже используемых материалов, и тенденция расширения их набора, что делает актуальным развитие технологии создания новых типов материалов и структур на их основе. Аморфные гидрогенизированные материалы вызывают повышенный интерес, так как обладают большим диапазоном оптических, механических, диэлектрических и т.п. свойств, что позволяет применять эти материалы для решения широкого круга **практически значимых** задач микро- и оптоэлектроники.

Тонкие пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния мало изучены по сравнению с пленками нитрида кремния, карбида кремния или карбонитрида кремния. Для полного раскрытия потенциала пленок оксикарбонитрида кремния и расширения сфер их практического приложения необходим строгий научный подход к изучению их свойств в тонкопленочном состоянии. Необходимо решить несколько

фундаментальных задач, прежде чем такие пленки займут свое место в современном материаловедении. Эти **фундаментальные задачи** включают разработку новых методов синтеза тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смесей различных кремнийорганических предшественников с кислородом и азотом; проведение комплекса физико-химических исследований по изучению зависимости изменения химического и фазового составов, структуры и морфологии пленок от условий синтеза с использованием целого ряда современных методов исследования; определение зависимости изменения функциональных характеристик пленок от изменения химического состава и условий синтеза пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ .

Поставленные в работе цель и задачи находятся в русле проблем современного материаловедения и затрагивают различные аспекты физической химии. Значимость поставленных задач в данной работе для решения фундаментальных проблем физической химии и практических проблем современного материаловедения очевидна, поэтому **актуальность** диссертационной работы Плеханова Александра Георгиевича **не вызывает сомнения**.

#### **Оценка научной повизны**

В качестве новых научных результатов, достигнутых диссертантом, можно выделить следующее:

- Впервые методом плазмостимулированного осаждения из газовой фазы с использованием кремнийорганических веществ-предшественников на основе дисилазана и диэтиламино-силана в смесях с кислородом и азотом синтезированы и охарактеризованы пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Определено влияние каждого из параметров процесса (тип исходного кремнийорганического соединения, температура подложки при осаждении, состав и соотношения компонентов исходной газовой смеси) на свойства пленок.

- Показано, что увеличение содержания азота в смесях при получении пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния приводит к значительному уменьшению содержания углерода, увеличению содержания кислорода и азота, а также к исчезновению включений кластеров углерода в высокотемпературных пленках. Уменьшение содержания углерода и отсутствие кластеров углерода в пленках позволило получить образцы с высоким оптическим пропусканием в температурном интервале 373-973К.

- Методами РФА-СИ и спектроскопии комбинационного рассеяния впервые установлено, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния состоят из

фундаментальных задач, прежде чем такие пленки займут свое место в современном материаловедении. Эти **фундаментальные задачи** включают разработку новых методов синтеза тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смесей различных кремнийорганических предшественников с кислородом и азотом; проведение комплекса физико-химических исследований по изучению зависимости изменения химического и фазового составов, структуры и морфологии пленок от условий синтеза с использованием целого ряда современных методов исследования; определение зависимости изменения функциональных характеристик пленок от изменения химического состава и условий синтеза пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ .

Поставленные в работе цель и задачи находятся в русле проблем современного материаловедения и затрагивают различные аспекты физической химии. Значимость поставленных задач в данной работе для решения фундаментальных проблем физической химии и практических проблем современного материаловедения очевидна, поэтому **актуальность** диссертационной работы Плеханова Александра Георгиевича **не вызывает сомнения**.

#### **Оценка научной повизны**

В качестве новых научных результатов, достигнутых диссертантом, можно выделить следующее:

- Впервые методом плазмостимулированного осаждения из газовой фазы с использованием кремнийорганических веществ-предшественников на основе дисилазана и диэтиламино-силана в смесях с кислородом и азотом синтезированы и охарактеризованы пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Определено влияние каждого из параметров процесса (тип исходного кремнийорганического соединения, температура подложки при осаждении, состав и соотношения компонентов исходной газовой смеси) на свойства пленок.

- Показано, что увеличение содержания азота в смесях при получении пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния приводит к значительному уменьшению содержания углерода, увеличению содержания кислорода и азота, а также к исчезновению включений кластеров углерода в высокотемпературных пленках. Уменьшение содержания углерода и отсутствие кластеров углерода в пленках позволило получить образцы с высоким оптическим пропусканием в температурном интервале 373-973К.

- Методами РФА-СИ и спектроскопии комбинационного рассеяния впервые установлено, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния состоят из

аморфной и нанокристаллической части, причем последняя состоит из  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , графита и фаз  $\alpha$ - $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ , где  $x=0, 1, 2, 3$ .

Определены параметры PECVD синтеза, позволяющие получить пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  с функциональными свойствами, меняющимися в следующих пределах:

- показатель преломления от 1,49 до 2,21; оптическая ширина запрещенной зоны от 2,5 до 5,6 эВ;
- коэффициент пропускания ( $T = 92 - 99\%$ ) в УФ, видимой и ИК-спектральных областях;
- твердость от 2.5 до 20.4 ГПа; модуль Юнга от 9.0 до 201.5 ГПа;
- диэлектрическая проницаемость от 2,7 до 6,0.

- На основе теоретических представлений о процессах, протекающих в плазме, экспериментальных данных, определенных *in situ* оптической эмиссионной спектроскопией и изученных зависимостей химического состава пленок от условий синтеза, предположена совокупность химических реакций в плазме ВЧ-разряда, влияющих на состав пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ , выращенных из кремнийорганических веществ-предшественников.

### **Практическая значимость работы**

Разработанные методики синтеза позволяют получать пленки, сочетающие высокую прозрачность со значениями твердости до 20,4 ГПа и модуля Юнга до 201,5 ГПа, что делает пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  перспективными для применения в качестве защитных покрытий, например, в солнечной энергетике.

Показана возможность получения пленок с показателем преломления в диапазоне 1,49-2,21 и высокой прозрачностью в широкой спектральной области от УФ, видимой и до ближней ИК, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для применения в фотонике и оптическом приборостроении.

Обнаружено, что пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  обладают светоизлучающими свойствами с максимумом полосы свечения в спектрах фотолюминесценции на одной и той же длине волны 430 нм, что обуславливает перспективность их применения в оптоэлектронике.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена не только использованием комплекса современных высокочувствительных независимых методов, но и внутренней согласованностью, повторяемостью результатов проведенных экспериментов, что позволило соискателю получить объективную информацию о химическом и фазовом

составах, структуре и их связи с полученными физико-химическими и функциональными свойствами.

Результаты работы прошли хорошую апробацию и были представлены на российских и международных конференциях различных уровней. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, включенных в базу данных WoS.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Плеханова Александра Георгиевича хорошо структурирована и состоит из введения, трех глав, причем в конце третьей главы автор излагает свое видение перспектив использования пленок оксикарбонитрида кремния. Заканчивается диссертационная работа перечнем основных результатов и выводов, а также списком цитируемой литературы (139 наименований). Диссертация изложена на 126 страницах, содержит 54 рисунка, 7 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность проведенного исследования, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена литературному обзору, в котором представлен анализ существующих работ, посвященных исследованию как пленок карбонитрида кремния, оксинитрида кремния и оксикарбонитрида кремния. Подчеркивается малочисленность работ и ограниченность сведений о синтезе и свойствах последних. Обсуждаются различные методы синтеза пленок карбонитрида кремния и оксинитрида кремния, включая физическое и химическое осаждение из газовой фазы. Приведены представления о химических процессах, протекающих в плазме. Рассмотрены основные методы характеристики физико-химических свойств и функциональных характеристик пленок. Обсуждаются ограничения физико-химических методов применительно к исследованию тонких пленок, состоящих из легких элементов. Сформулированы цель и основные задачи работы.

Во **Второй главе** описаны схема установки и методики синтеза пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}$  плазмохимическим методом из различных газовых смесей кремнийорганических веществ-предшественников: 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ , 1,1,3,3-тетраметилдисилазана (ТМДС)  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$  и нового соединения - метилтрис(диэтиламино)силана (МТДЭАС)  $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$  с кислородом и азотом. Приведены характеристики приборов и условия изучения морфологии поверхности, строения, структуры и состава пленок с помощью комплекса

современных методов исследования, а именно, ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС, ЭДС, РЭМ, РФА-СИ, эллипсометрии, а также функциональных характеристик пленок методами спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, наноиндентирования и электрофизических измерений структур «металл-диэлектрик-полупроводник».

**Третья глава**, в которой приводятся основные результаты диссертационной работы, подразделяется на шесть разделов. В каждом из разделов формулируется своя актуальная проблема. Так, **раздел 3.1** посвящен изучению химического состава, типов связей и структуры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ , полученных методом PECVD из исходных газообразных смесей общего состава  $\text{ГМДС} + \text{O}_2 + x\text{N}_2$  в интервале температур 373-973 К. В этом же разделе приводятся полная характеристика пленок с точки зрения их состава, структуры, морфологии, рельефа совокупностью современных аналитических методов.

**Раздел 3.2** посвящен изучению пленок, выращенных из другого кремнийорганического предшественника ТМДС в смеси с кислородом и азотом. Фазовый состав нанокompозитных пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$  был определен методами РФА-СИ и КР спектроскопии.

**Раздел 3.3** представляет результаты изучения *"in situ"* химического состава газовой фазы в зоне роста пленок во время горения ВЧ-плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии. Эти исследования были предприняты для выяснения причин резкого уменьшения содержания углерода в пленках гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния в области высоких температур при использовании газовых смесей, состоящих из кислорода и азота. Эмиссионные спектры этих смесей содержат интенсивные пики CN, которые свидетельствуют об образовании в плазме летучего дициана  $(\text{CN})_2$ , что наряду с образованием других летучих продуктов, таких как метан и монооксид углерода, вероятно, и приводит к уменьшению содержания углерода в пленках.

**Раздел 3.4** посвящен изучению физико-химических и функциональных характеристик пленок оксикарбонитрида кремния, таких как, оптические (показатель преломления, коэффициент пропускания, оптическая ширина запрещенной зоны), механические (твердость, модуль Юнга, коэффициент восстановления), диэлектрические (коэффициент диэлектрической проницаемости), а также фотолюминесцентные. При этом наиболее подробно рассмотрены оптические свойства.

**Раздел 3.5** посвящен разработке синтеза пленок карбонитрида  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  и оксикарбонитрида кремния с использованием химического осаждения из газовой фазы с плазменной активацией нового вещества-предшественника МТДЭАС в смесях с азотом или гелием и со смесью кислорода и азота, соответственно. В этом разделе приводятся

результаты изучения состава, структуры, функциональных свойств в зависимости от условий синтеза.

Представленный автором материал диссертационного исследования достаточен по объему, ясно и четко изложен, хорошо и полно проиллюстрирован. К наиболее значимым новым результатам, полученным Плехановым А.Г., относятся следующие:

– использование исходной газовой смеси кремнийорганических предшественников с  $N_2$  и  $O_2$  и изменение температуры синтеза позволили варьировать содержание углерода в пленках в широких пределах (от максимума до 0 %), что ранее не наблюдалось в сходных процессах. На основании этих исследований предложен способ регулирования содержания углерода в получаемых пленках оксикарбонитрида кремния.

– впервые установлено, что в пленках оксикарбонитрида кремния присутствуют включения нанокристаллов фаз, отнесенных к системе  $Si - C - N - O$ .

– впервые определено, что пленки  $SiC_xN_yO_z:H$ , как низкотемпературные, так и высокотемпературные, имеют высокую прозрачность (до 99 %) в широкой спектральной области от 180 до 3500 нм.

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, относящимся к таким областям физической химии, как п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» и п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

#### **Рекомендации по использованию результатов работы.**

Представленные результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в отраслевых, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на предприятиях, деятельность которых связана с вопросами получения тонких пленок, в том числе для микроэлектроники, оптоэлектроники и фотоники: Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт химии СО РАН (г. Иркутск), Институт физики микроструктур РАН (г. Нижний Новгород), Нижегородский Государственный Университет (г. Нижний Новгород), Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (г. Москва), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт проблем управления

сложными системами РАН (г. Самара), Самарский государственный университет (г. Самара), Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого (г. Санкт-Петербург), Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск) и других научно-исследовательских учреждениях.

В процессе ознакомления с диссертационной работой возникли **следующие замечания:**

1. Одно из веществ-предшественников – метилтрис(диэтиламино)силан – практически не охарактеризовано. Не приведены данные о химическом составе, данные ЯМР спектроскопии. Так, в диссертации приводится только его теоретический состав и структурная формула. Между тем, как следует из представленных экспериментальных данных (ИК спектры, ЭДС и др. данные), в пленках, полученных из этого вещества, даже при проведении процесса в инертной атмосфере, присутствует довольно значительное количество кислорода. Его происхождение в пленках, как можно было бы предположить, связано с наличием кислорода в исходном веществе-предшественнике.
2. На с. 50 отмечено, что при повышении температуры синтеза пленки от 373 до 973 К возрастает размер зерен. К сожалению, никакого объяснения в диссертации этот неординарный результат не получил.
3. Автор использует термин «нанокompозитные пленки», описывая пленки, в которых наряду с аморфной фазой присутствуют кристаллические фазы (с.53). Сам факт присутствия кристаллических фаз в пленке не может служить основанием для определения ее как композитной. В чем проявляется «композитный» характер таких пленок?
4. Хотя в диссертации рассматриваются возможные химические реакции в неравновесной низкотемпературной плазме, однако не делается никаких предположений, (пусть в виде каких-либо схем), о том, что же происходит в самой пленке, что представляет она из себя при низких температурах осаждения и как перестраивается при более высоких температурах. Автор также не приводит никаких кинетических зависимостей роста пленок.
5. Рис. 40 не вполне удачная иллюстрация рассуждений автора об увеличении размеров зерен пленки, полученных при разных температурах. Приведенные снимки, скорее, говорят об обратном.
6. Вывод 2 и в тексте диссертации, и в тексте автореферата практически полностью повторяет вывод 1, возможно, из-за какой-то технической ошибки.



7. В тексте диссертации имеются неточности и неудачные выражения. Так, например, на с. 59 со ссылкой на рис. 17 отмечено, что «связи Si-C и Si-O исчезают...», тогда как на указанном рисунке присутствуют ИК полосы, принадлежащие этим связям. На с. 9 – «предложенное объяснение механизмов..., объясняющее полученный состав...».

Указанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы Плеханова А.Г. и не снижают общего положительного впечатления от знакомства с материалом диссертации.

В заключение можно отметить, что диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на достаточно высоком уровне. Полученные результаты достоверны, выводы и заключение обоснованы. Работа базируется на достаточном числе экспериментальных данных, систематизирована и хорошо оформлена. Автореферат и публикации правильно и полностью отражают основное содержание диссертации. Результаты работы апробированы на трех с международным участием и девяти российских и молодежных конференциях. Результаты работы опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, количество публикаций соответствует требованиям, установленным ВАК.

Рецензируемая диссертация Плеханова А.Г. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», пункте 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» и пункте 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертация Плеханова А.Г. по объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости является законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям 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»).

Отзыв рассмотрен и одобрен на семинаре Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, состоявшемся 05.10.2017 г. (протокол № 17-05 от 05.10.2017 г.).

Заведующая лабораторией  
Химического материаловедения ИХТТМ СО РАН

Доктор химических наук



Н.И. Бакланова

630128 г. Новосибирск

Ул. Кутателадзе, 18 ИХТТМ СО РАН

Т. +7 (383) 2332410\*1132; Факс+7 (383) 332 28 47

e-mail: baklanova@solid.nsc.ru

Подпись Н.И. Баклановой заверяю

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Д.Х.П.



Т.П. Шахтшнейдер