

**А. О. Козак, В. І. Іващенко\*, О. К. Порада, Л. А. Іващенко,  
О. К. Синельниченко, С. М. Дуб\*\*, О. С. Литвин,  
І. І. Тимофєєва** (м. Київ)  
**Г. М. Толмачева** (м. Харків)  
\*ivash@ipms.kiev.ua  
\*\*sergey-dub@bigmir.net

### **Вплив потоку азоту на властивості тонких аморфних Si–C–N-плівок, отриманих магнетронним розпиленням**

*Тонкі плівки Si–C–N осаджено на кремнієві підкладки реактивним магнетронним розпиленням кремній-вуглецевої мішені на постійному струмі та при різних співвідношеннях потоків азоту  $F_{N_2}$  і аргону  $F_{Ar}$ . Для дослідження структури, хімічних зв'язків, морфології поверхні та механічних властивостей отриманих Si–C–N-плівок використано рентгенівську дифракцію, інфрачервону спектроскопію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, атомно-силоу мікроскопію та наноіндентування. Встановлено, що всі отримані тонкі плівки Si–C–N є рентгеноаморфними. Шорсткість поверхні плівок слабо залежить від  $F_{N_2}$  і складає 0,23–0,28 нм. Збільшення  $F_{N_2}$  призводить до появи і посилення Si–N і C–N-зв'язків та послаблення Si–C-зв'язків. Тонкі плівки містять невелику кількість кисню, який утворює зв'язки Si–O і C–O, причому останні послаблюються з ростом  $F_{N_2}$ . Нанотвердість аморфних тонких плівок SiC дорівнює 23 ГПа, пружний модуль – 207 ГПа. Нанотвердість та модуль пружності тонких плівок Si–C–N зменшуються зі збільшенням потоку азоту, що пов'язано з ослабленням Si–C-зв'язків.*

**Ключові слова:** тонкі Si–C–N-плівки, магнетронне розпилення, наноіндентування, хімічні зв'язки, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

#### **ВСТУП**

Тонкі Si–C–N-плівки завдяки поєднанню властивостей карбіду кремнію та нітриду кремнію демонструють оптимальні фізичні та механічні властивості. Висока (30 ГПа) твердість, висока (до температур понад 1300 °C) термічна та хімічна стійкість, низький ( $2,15 \cdot 10^{-6}/K$ ) коефіцієнт термічного розширення дають змогу використовувати їх в якості зносостійких і захисних матеріалів в агресивних середовищах [1–3].

Отримують Si–C–N тонкі плівки за допомогою хімічних та фізичних методів: CVD (chemical vapor deposition) [4], PECVD (plasma enhanced – CVD) [5, 6], паро-транспортний CVD [7], магнетронне розпилення [8, 9], іонне або плазмове напилення [10], іонна імплантатія [11, 12] та інші. Проте, зважаючи на технологічні умови отримання плівок, більшість з них використовує високі температури (~ 1200 °C) [7], що може призвести до негативного впливу на матеріал підкладки. Тому певні переваги мають методи плазмохімічного осадження та магнетронного розпилення, які дозволяють отримувати якісні тонкі плівки при досить низьких температурах (~ 300 °C), цим самим розширю-

ючи набір можливих підкладок. Магнетронне розпилення – один із найбільш універсальних методів для осадження високоякісних плівок при низьких температурах і який може бути використаний для промислового осадження плівок на різні підкладки. Отримання тонких Si–C–N-плівок за допомогою реакційного магнетронного розпилення (розпилення в аргоно-азотній атмосфері) проводили як з використанням SiC-мішеней [3, 13], так і з використанням Si-мішеней з додаванням в камеру вуглецевомістких реакційних газів CH<sub>4</sub> та C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [3, 8]. Для розпилення діелектричних кремнієвих або кремнієво-вуглицевих мішеней зазвичай використовують високочастотні магнетронні розпилюючі системи [3, 13, 14]. Для осадження Si–C–N-плівок також використовували магнетронне розпилення на постійному струмі при кімнатній температурі [3, 15]. Відомо, що підвищення температури осадження сприяє формуванню більш щільних тонких плівок та покращенню їх механічних властивостей [13, 16]. В даній роботі за допомогою магнетронного розпилення на постійному струмі SiC-мішені в середовищі азоту та аргону було отримано тонкі плівки Si–C–N при температурі підкладки 350 °С та досліджено хімічні зв'язки, структуру, морфологію поверхні та механічні властивості тонких Si–C–N-плівок в залежності від потоку азоту.

### ЕКСПЕРИМЕНТ

Тонкі плівки осаджено за допомогою магнетронної системи розпилення на постійному струмі. Спільним джерелом Si та C була мішень з карбиду кремнію діаметром 72 мм, отримана гарячим пресуванням. Відстань між мішенню та підкладкою склала 8 см. Осадження плівок проводили на кремнієві поліровані пластини (кремній марки КДБ-10, орієнтація (100)) товщиною 320 мкм. Перед осадженням підкладки травили в 10 %-ом розчині плавикової кислоти. Залишковий вакуум в камері перед осадженням становив 10<sup>-6</sup> Торр.

Розпилення проводили в аргоно-азотній атмосфері. Основні параметри, що залишалися незмінними під час осадження – температура підкладкотримача  $T = 350$  °С, напруга зміщення на підкладці  $U_b = -50$  В, тиск в камері  $p = 1,2 \cdot 10^{-3}$  Торр, струм, прикладений до мішені  $I_{SiC} = 150$  мА, напруга на мішені  $U_{SiC} = 400$  В, час осадження – 90 хв. Параметри, що змінювали в кожній серії осадження – швидкості потоку азоту  $F_{N_2}$  та потоку аргону  $F_{Ar}$ , при чому швидкість потоку аргону залишалась в межах, необхідних для підтримання горіння газового розряду. Швидкості потоків азоту і аргону в різних серіях та їх відношення приведено в табл. 1.

**Таблиця 1. Залежність твердості  $H$  та модуля пружності  $E$  тонких аморфних Si–C–N-плівок від швидкості потоків азоту  $F_{N_2}$ , аргону  $F_{Ar}$  та відношення  $F_N/F_{Ar}$**

Зразок	$F_{Ar}$ , см <sup>3</sup> /хв	$F_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /хв	$F_N/F_{Ar}$	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	48	0	0	206	22,6
2	46	4	0,09	186	19,3
3	45	8	0,18	179	18,4
4	40	10	0,25	–	–
5	42	12	0,29	174	17,7
6	38	20	0,53	165	16,4

Рентгеноструктурний (XRD, X-ray diffraction) аналіз плівок проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Поверхню плівок досліджували на атомно-силовому мікроскопі (AFM, atomic force microscope) NanoScope IIIa Dimension 3000 TM (“Digital Instruments”, США). Дослідження картини хімічних зв’язків проводили методами інфрачервоної спектроскопії (Фур’є-перетворення інфрачервоних спектрів поглинання, FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy) на спектрометрі ФСМ 1202 ТОВ “Інфраспек” та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) на обладнанні UHV-Analysis-System, “SPECS” (Германія) у  $\text{MgK}\alpha$ -випромінюванні ( $E = 1253,6$  eV). FTIR-спектри поглинання було отримано в інтервалі хвильових чисел 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  з роздільною здатністю 4  $\text{cm}^{-1}$  після 60 сканів.

Механічні випробування тонких Si–C–N-плівок проводили на приладі Nano Indenter G200, “Agilent Technologies”. Застосовували індентор Берковица з радіусом затуплення у вершині біля 340 нм (данні атомно-силової мікроскопії). Наноіндентування проводили у режимі неперервного контролю жорсткості контакту [17, 18]. При таких випробуваннях напруга, що подається на пристрій навантаження, модулюється низькоамплітудним (2 нм) та низькочастотним (45 Гц) сигналом. Цей режим дозволяє отримувати залежність середнього контактного тиску (СКТ) та модуля пружності  $E$  від переміщення вершини індентора на ділянці зростання навантаження. Випробування проводили при постійній швидкості деформації у контакті ( $\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ , де  $h$  – переміщення вершини індентора,  $t$  – час), яка дорівнювала 0,05  $\text{s}^{-1}$ . Навантаження на індентор збільшували до тих пір, поки переміщення не зросло до 200 нм. На кожному зразку наносилось по 10 відбитків. Товщина плівок, оцінена інтерференційним профілометром Мікрон-альфа (Україна), була в межах 0,6–0,9 мкм. Зі збільшенням потоку азоту товщина пропорційно зростала.

## РЕЗУЛЬТАТИ

XRD-рентгенограми (рис. 1) свідчать про відсутність будь-яких кристалічних фаз. Це вказує на те, що отримані тонкі Si–C–N-плівки є рентгеноаморфними. Піки, які спостерігали при  $\sim 33^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $69^\circ$ , відповідають матеріалу кремнієвої підкладки.

Дослідження картини хімічних зв’язків проведено за результатами інфрачервоної спектроскопії (рис. 2). Результати розкладу отриманих FTIR-спектрів на складові компоненти представлено на рис. 3. FTIR-спектри отриманих тонких Si–C–N-плівок охарактеризовано на основі літературних даних [4, 19–23]. Для всіх плівок на спектрах спостерігається переважаюча область поглинання в інтервалі хвильових чисел 600–1200  $\text{cm}^{-1}$ , котра для плівок, напилених в присутності азоту, може бути виражена комбінацією декількох характерних коливальних мод: Si–C, Si–O і Si–N [6]. На FTIR-спектрі SiC-плівки, отриманої без додавання азоту, основна смуга поглинання представлена двома гаусіанами з максимумом при 775  $\text{cm}^{-1}$ , котрий відповідає асиметричним коливальним Si–C-зв’язкам [19], і при 1000  $\text{cm}^{-1}$ , який віднесено до Si–O-зв’язків [20]. Видно, що вклад Si–O-зв’язків значно менший, ніж Si–C-зв’язків. Додавання азоту в інтервалі швидкості потоку 4–8  $\text{cm}^3/\text{хв}$  приводить до суттєвих змін в спектрах. Для плівок, отриманих з мінімальною (4  $\text{cm}^3/\text{хв}$ ) швидкістю потоку азоту, присутні дві коливальні моди – 930 і 1450–1560  $\text{cm}^{-1}$ . При цьому положення переважаючої смуги пропускання зміщується в область хвильових чисел  $\sim 930$   $\text{cm}^{-1}$ , що може відповідати асиметричним коли-

ванням Si–N–Si-зв’язків, які проявляються в інтервалі 900–940  $\text{см}^{-1}$  для аморфних Si–C–N-плівок [5]. Пік біля 1550  $\text{см}^{-1}$  може відповідати як C–C-зв’язкам при 1550  $\text{см}^{-1}$ , так і C=O-зв’язкам [21] при 1559  $\text{см}^{-1}$ . При досягненні потоку азоту  $F_{\text{N}_2} = 8 \text{ см}^3/\text{хв}$  основний максимум зміщується до положення  $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням Si–N-зв’язків, та з’являється пік при 2175  $\text{см}^{-1}$ , що відповідає *sp* C $\equiv$ N-коливанням [19].

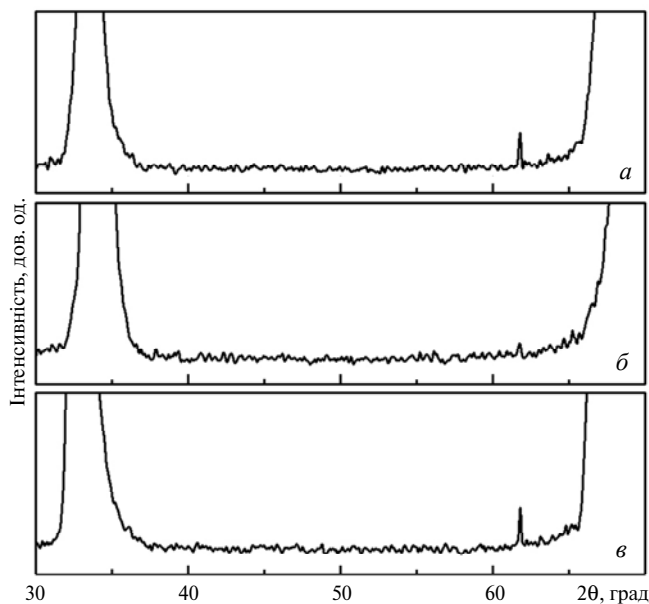


Рис. 1. Рентгенограма тонких Si–C–N-плівок, отриманих магнетронним розпиленням при швидкості потоку азоту  $F_{\text{N}_2} = 20$  (а), 10 (б), 0 (в)  $\text{см}^3/\text{хв}$ .

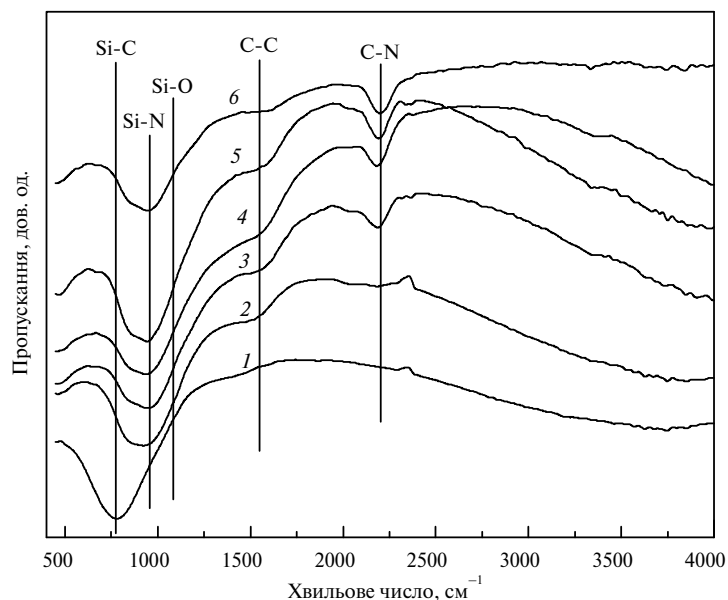


Рис. 2. FTIR-спектри тонких Si–C–N-плівок, осаджених при швидкостях потоку азоту  $F_{\text{N}_2} = 0$  (1), 4 (2), 8 (3), 10 (4), 12 (5), 20 (6)  $\text{см}^3/\text{хв}$ .

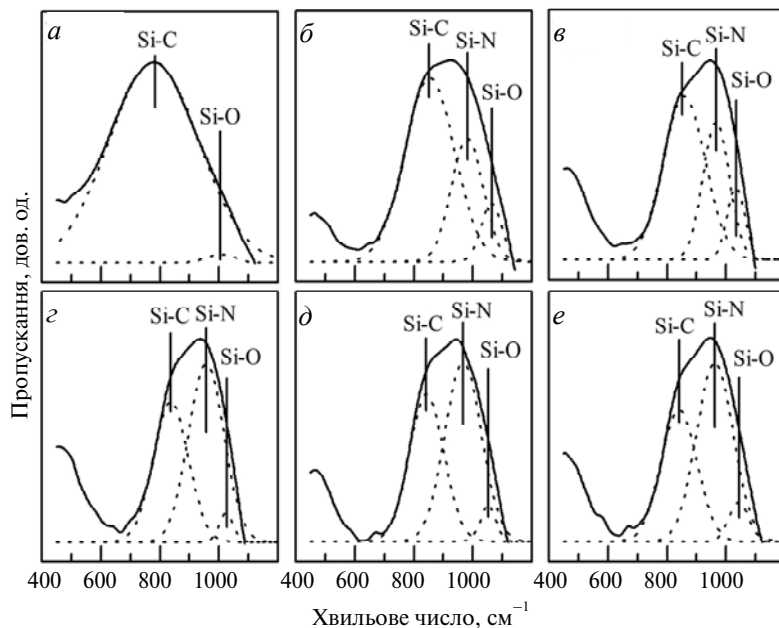


Рис. 3. Розклад на гаусіани основної смуги поглинання FTIR-спектрів Si-C-N-плівки, осаджених при  $F_{N_2} = 0$  (а), 4 (б), 8 (в), 10 (г), 12 (д), 20 (е)  $\text{см}^3/\text{хв}$ ; смуги інвертовані для кращого сприйняття.

Зважаючи на те, що домінуюча широка смуга поглинання може бути інтерпретована як сукупність коливань Si-C- ( $650\text{--}850\text{ см}^{-1}$ ) [22, 23], Si-N- ( $950\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ) [20] і Si-O- ( $1000\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ ,  $1080\text{ см}^{-1}$ ) [20] зв'язків, які переважають в даній області, було проведено розкладання її на гаусіани (див. рис. 3). Даний розклад показує, що зі збільшенням швидкості потоку азоту до  $10\text{ см}^3/\text{хв}$  відбувається збільшення кількості як Si-N-зв'язків, котрі формують максимуми в інтервалі  $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$ , так і кількості Si-O- і C-N-зв'язків, що обумовлюють максимуми біля  $1040\text{ см}^{-1}$  [5]. В свою чергу, відбувається зменшення площі Si-C-компоненти. Тут варто зазначити, що як загальні спектри, так і їх гаусіанові компоненти змінюються слабо із зміною швидкості потоку азоту в інтервалі  $F_{N_2} = 10\text{--}20\text{ см}^3/\text{хв}$  (див. рис. 3). Причому основна площа припадає на Si-N-зв'язки.

Було проведено аналіз картини хімічних зв'язків отриманих плівок за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії внутрішніх рівнів. Було отримано XPS Si2p, C1s, N1s і O1s спектри. XPS-спектри плівок, осаджених при швидкостях потоку азоту 0, 4 та  $20\text{ см}^3/\text{хв}$  наведено на рис. 4. При збільшенні швидкості потоку азоту положення фотоелектронних піків N1s і O1s та їх інтенсивність майже не змінюються, зате відбувається зменшення інтенсивності Si2p фотоелектронного піку і зміщення його в бік більших енергій зв'язків (характерних для зв'язків атомів кремнію з атомами азоту). Із графіків, що наведено на рис. 4, також спостерігається збільшення інтенсивності спектру C1s на ділянці спектру з великими енергіями зв'язків з ростом  $F_{N_2}$ , що пов'язано з утворенням N-C-зв'язків з енергіями в діапазоні  $284,8\text{--}286,2\text{ еВ}$  [3, 19]. Рентгенівські фотоелектронні піки плівок, отриманих при  $F_{N_2} = 4$  і  $20\text{ см}^3/\text{хв}$ , обумовлено Si-N- (біля  $101,2\text{--}101,8\text{ еВ}$ ) [22], C-C- ( $2840\text{ еВ}$  та  $397,5\text{--}397,6\text{ еВ}$ ) [24] та O-C- ( $531,9\text{ еВ}$ ) [25] зв'язками.

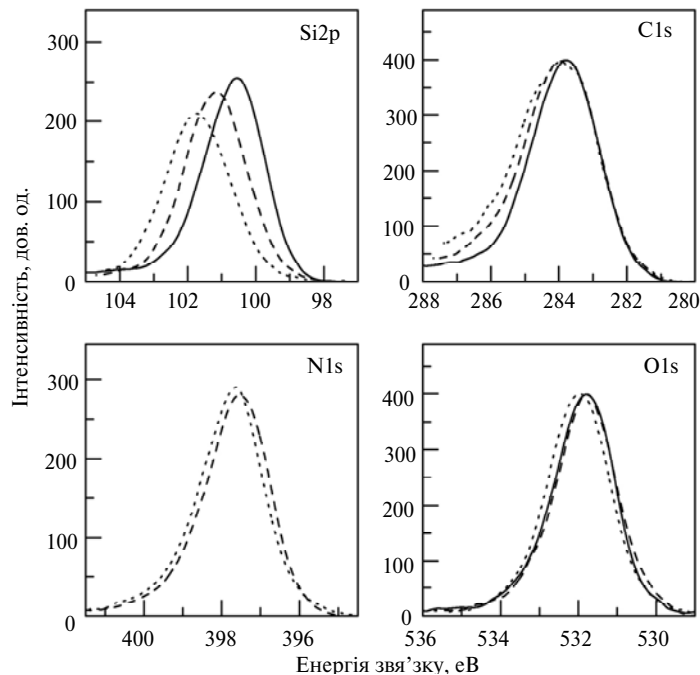


Рис. 4. XPS-спектри тонких плівок, осаджених при  $F_{N_2} = 0$  (—), 4 (---), 20 (····)  $\text{см}^3/\text{хв}$ .

Склад плівок, оцінений з використанням оглядових РФЕС-спектрів [26], вказує, що при введенні азоту в реакційну камеру концентрація азоту в тонких плівках досягає  $\sim 20\text{--}24\%$  (ат.). Після подальшого збільшення швидкості потоку азоту вміст його в плівках змінюється не істотно. Більш детально зміну характеру розподілу компонентів представлено в табл. 2.

**Таблиця 2. Розподіл компонентів в тонких плівках Si–C–N при різних потоках азоту**

Потік азоту $F$ , $\text{см}^3/\text{хв}$	Концентрація компонентів, % (ат.)			
	Si	C	N	O
0	40,8	53,3	0	6,0
4	43,9	28,7	20,3	7,1
20	36,5	20,3	24,4	18,8

Розкладання XPS-спектрів на гаусіани представлено на рис. 5. Це дало можливість більш детально визначити характер розподілу хімічних зв'язків в осаджених плівках. Пік Si2p-плівок, отриманих без додавання азоту, представлено у вигляді двох гаусіанів з максимумами при 100,5 та 102,5 eV, котрі можна приписати Si–C-зв'язкам в SiC [27, 28] і Si–O-зв'язкам [29] відповідно. XPS Si2p спектр плівок, отриманих в присутності азоту, представлено у вигляді трьох гаусіан з вершинами при 100,6, 101,5 і 102,5 eV, котрі обумовлено Si–C-, Si–N- і Si–O-зв'язками відповідно [27–30]. При збільшенні швидкості потоку азоту до  $20 \text{ см}^3/\text{хв}$  положення максимуму, пов'язаного з Si–N-зв'язками, зміщується в область високих енергій зв'язку, до 101,7 eV, яка відповідає Si–N-зв'язкам в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [22].

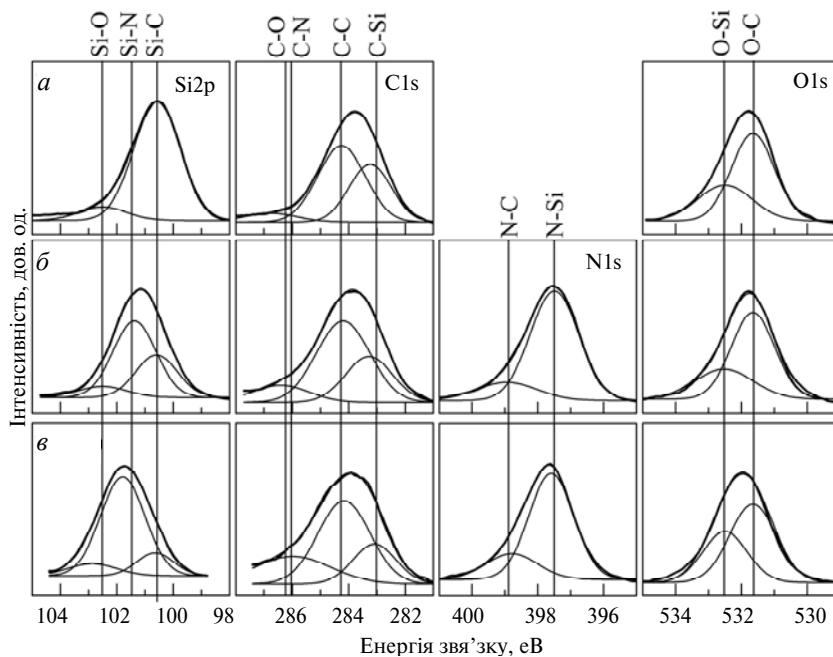


Рис. 5. Розклад на гаусіани XPS-спектрів плівок, осаджених при  $F_{N_2} = 0$  (а), 4 (б), 20 (в)  $\text{см}^3/\text{хв}$ .

XPS C1s-спектри представлено також трьома компонентами з центрами при 283,2, 284,2 і 286,0 eV, які відповідають C–Si- [27] і C–C- [29] зв'язкам в SiC і C–N-зв'язкам [31] відповідно. Необхідно зазначити, що в гаусіан, центрований при 286,0 eV, можуть робити вклад також C–O-зв'язки [31]. На рис. 5 видно, що інтенсивність максимуму обумовленого C–N-зв'язками збільшується, а інтенсивність максимуму, обумовленого Si–C-зв'язками, зменшується (як і в Si2p-спектрах). При цьому інтенсивність піку, пов'язаного з C–C-зв'язками практично не змінюється.

Спектри N1s для плівок, отриманих при  $F_{N_2} = 4$  та  $20 \text{ см}^3/\text{хв}$ , представлено двома складовими піками, які центровані біля 397,5 eV і 398,8 eV, котрі обумовлено зв'язками N–Si (397,1–397,8 eV) [30] і N–C (398,3–400,3 eV) [19, 31]. У цих діапазонах знаходяться енергії зв'язків, що належать N–Si-зв'язкам у  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при 397,4 eV [32],  $sp^3$  C–N-зв'язкам в  $\text{C}_3\text{N}_4$  при 398,6 eV [19, 25, 31]. Збільшення  $F_{N_2}$  призводить до збільшення N–C-компоненти.

Насамкінець, XPS O1s спектри були розділені на два гаусіани, центровані біля 531,6 і 532,7 eV. Ці компоненти можна приписати O–C- і O–Si-зв'язкам відповідно [25]. Наявність цих піків може бути пов'язана як з окисленням плівок під час зберігання так і з присутністю кисню у вихідних компонентах плівок. Із рис. 5 видно, що число зв'язків C–O зменшується по відношенню до числа зв'язків Si–O при збільшенні  $F_{N_2}$ . Дані, що отримано за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, підтверджують результати вимірів інфрачервоних спектрів Si–C–N-плівок.

Морфологію поверхні отриманих Si–C–N-плівок досліджено за допомогою атомно-силової мікроскопії. AFM-зображення поверхні плівок з різним збільшенням показано на рис. 6. Поверхня плівок, що отримано без додавання азоту та при максимальному його введенні в реакційну камеру, є досить однорідною і не має особливих рельєфних відмінностей. Величина шорсткості, визначена як середньоквадратичне відхилення рельєфу поверхні (RMS),

root mean square) на ділянці площею  $5 \times 5$  мкм, для плівок, отриманих без додавання азоту, складає 0,28 нм, а для плівок, осаджених при  $F_{N_2} = 20$  см<sup>3</sup>/хв, – 0,23 нм. Для порівняння, шорсткість кремнієвої підкладки була 0,8 нм. Характерною особливістю двох АСМ-зображень є те, що поверхня плівок є однорідною і дрібнозернистою, що підтверджує результати XRD-аналізу про відсутність кристалічних включень в осаджених тонких плівках. Незначне зменшення шорсткості із збільшенням потоку азоту може бути викликано більш інтенсивним процесом реактивного розпилення атомів Si і С під час процесу осадження.

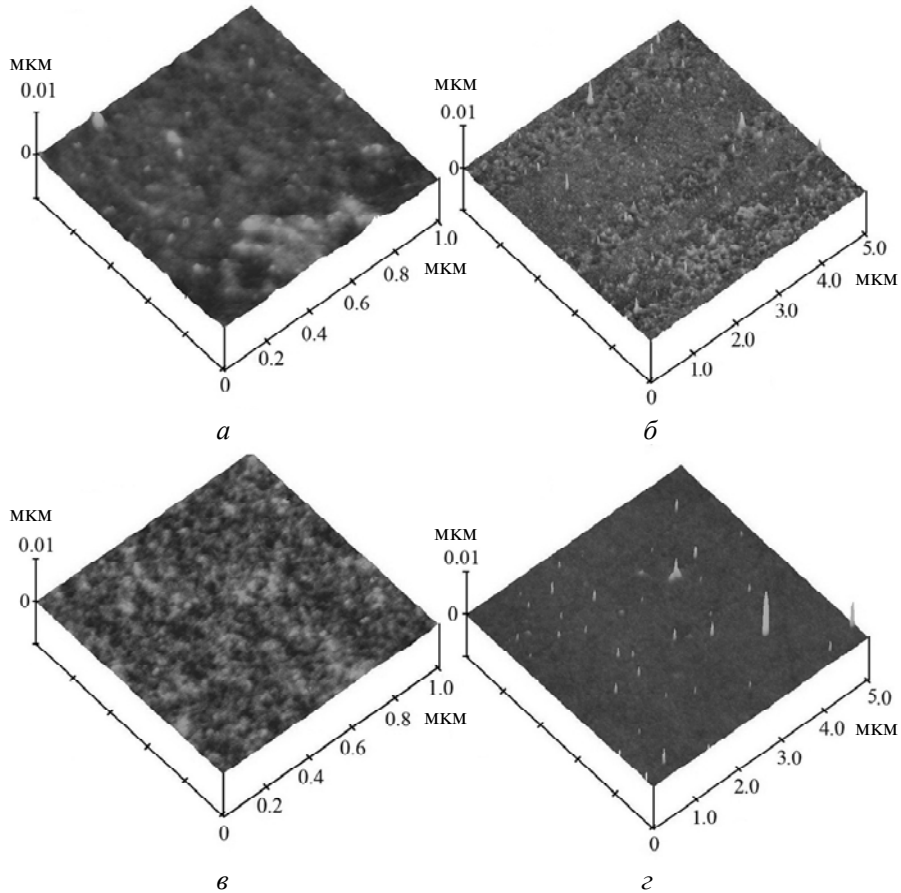


Рис. 6. АСМ-зображення поверхні тонких плівок, осаджених при  $F_{N_2} = 0$  (а, б), 20 (в, г) см<sup>3</sup>/хв.

Типову криву залежності переміщення  $h$  вершини індентора від навантаження  $P$ , що отримано для тонкої плівки аморфного Si–C–N, приведено на рис. 7. Переміщення вершини індентора монотонно зростає з навантаженням на індентор, скачки деформації на кривій занурення індентора відсутні. Також слід відмітити дуже високе (біля 75 %) відновлення глибини відбитка при розвантаженні індентора внаслідок релаксації пружної деформації у контакті. Це набагато більше, ніж при наноіндентуванні металів (5–30 %) та керамік (30–50 %).

На рис. 7 також приведено залежність СКТ від переміщення індентора. На початковій ділянці у діапазоні переміщень від 0 до 7 нм спостерігається змінання шорсткості поверхні зразка. При переміщенні індентора більш ніж



7 нм починається занурення індентора у тонку плівку Si–C–N. До точки *A* ( $h = 29$  нм,  $P = 0,4$  мН, СКТ = 11,5 ГПа) СКТ зростає прямо пропорційно переміщенню (ділянка *I*), Потім СКТ продовжує зростати з збільшенням глибини відбитка, але вже не так швидко, як спочатку (ділянка *II*). Після точки *B* ( $h = 102$  нм,  $P = 3,6$  мН, СКТ = 19 ГПа) СКТ вже не змінюється з глибиною відбитка (ділянка *III*). При аналізі залежності СКТ від переміщення потрібно пам'ятати, що випробування проводили пірамідальним індентором Берковича, у вершині якого було затуплення у формі сфери з радіусом біля 340 нм. Тому у діапазоні переміщень від 0 до 70 нм деформування поверхні зразка виконується сферичним затупленням у вершині індентора. При переміщеннях більше 70 нм починається перехід к пірамідальному індентору, але у діапазоні переміщень від 0 до 100 нм, що цікавило авторів, у контакті переважає сферичне затуплення. Залежність СКТ від переміщення, подібну до приведеної на рис. 7, раніше спостерігав Д. Тейбор при зануренні сферичного індентора у зміцнений матеріал (попередньо пластично деформований сталевий зразок) [33], який пояснив такий хід залежності СКТ від переміщення  $h$  зміною режимів деформації у контакті при зануренні індентора. Згідно Д. Тейбору, на ділянці *I* має місце тільки пружна деформація у контакті (див. рис. 7, крива 2). У точці *A* (29 нм, 0,4 мН, СКТ = 11,5 ГПа) зсувні напруги під відбитком досягають критичного значення, при якому виникає зона стисненої пластичної деформації під відбитком, яка з усіх сторін оточена пружно деформованим матеріалом (див. рис. 7, крива 2, ділянка *II*). При подальшому зростанні навантаження розмір зони стисненої пластичної деформації зростає і у точці *B* вона виходить на поверхню зразка. В цей момент починається розвинута пластична течія у контакті (див. рис. 7, крива 2, ділянка *III*). Таким чином, ділянка *AB* на рис. 7 – це пружно-пластичний перехід у контакті при зануренні індентора Берковича у аморфний Si–C–N. Вимірювання твердості стає можливим тільки після початку стадії розвинутої пластичної течії у контакті. Наскільки авторам відомо, це перше спостереження зародження пластичності при зануренні пірамідального індентора для аморфних матеріалів. Для монокристалів з низькою щільністю структурних дефектів (наприклад, електролітичне травлення поверхні зразка після механічної поліровки) є типовим різкий пружно-пластичний перехід, пов'язаний з зародженням дислокацій у попередньо вільній від дислокацій області під відбитком [34]. Плавний пружно-пластичний перехід спостерігався авторами раніше для кристалічних зразків з високою щільністю дислокацій (наприклад, монокристали сапфіру з поверхнею, підготовленою при механічній поліровці [34]). Але є і суттєві відмінності – пружно-пластичний перехід у аморфному Si–C–N починається при СКТ, який майже у два рази нижчий його твердості (11,5 ГПа,  $\sim 0,6 H$ ), тоді як у механічно полірованому сапфірі СКТ початку пружно-пластичного переходу набагато ближче до його твердості (25 ГПа,  $\sim 0,8 H$ ) [34]. Крім того, пружно-пластичний перехід у аморфному Si–C–N завершається при значно більшому переміщенні індентора, ніж у сапфірі – 100 і 75 нм відповідно. Ймовірно, що ці відмінності у механічній поведінці кристалічних та аморфних матеріалів викликано різними механізмами пластичної деформації в цих матеріалах. Для сапфіра носіями пластичної деформації є дислокації і механічні двійники, тоді як для аморфних матеріалів – полоси зсуву.

Результати визначення твердості та модуля пружності тонких аморфних Si–C–N-плівок, що осаджено при різних швидкостях потоку азоту, приведено в табл. 1. Видно, що  $H$  та  $E$  при збільшенні потоку азоту  $F_{N_2}$  спадають з 23 до 17 ГПа та з 230 до 165 ГПа відповідно. Відношення  $H/E$  при цьому залиша-

ється постійним та близьким до 0,1. Зменшення нанотвердості і пружного модуля з ростом  $F_{N_2}$  можна пояснити перерозподілом хімічних зв'язків. Як показали дані фотоелектронної спектроскопії (див. рис. 2–5), зі збільшенням швидкості потоку азоту відбувається ослаблення Si–C-зв'язків та посилення Si–N- і C–N-зв'язків. Останні зв'язки характерні для сполук  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, які мають твердість  $\sim 18$  ГПа і  $\sim 13$ – $20$  ГПа відповідно. Твердість кристалічного  $\alpha$ -SiC, що визначено методом наноіндентування, значно вища – біля 38 ГПа [35]. Тому зменшення кількості зв'язків Si–C у тонкій плівці призводить до зниження її твердості. Для порівняння зазначаємо, що величини  $H$  і  $E$  для тонких аморфних гідрогенізованих Si–C–N-плівок підвищуються з ростом  $F_{N_2}$  [6, 20]. В тонких аморфних плівках a-SiCN:H присутній водень, який, в основному, утворює слабкі зв'язки з кремнієм і вуглецем [36]. Вхідження азоту до складу тонких a-SiCN:H-плівок сприяє руйнуванню таких зв'язків, а звільнений кремній і вуглець утворюють нові міцні зв'язки Si–C.

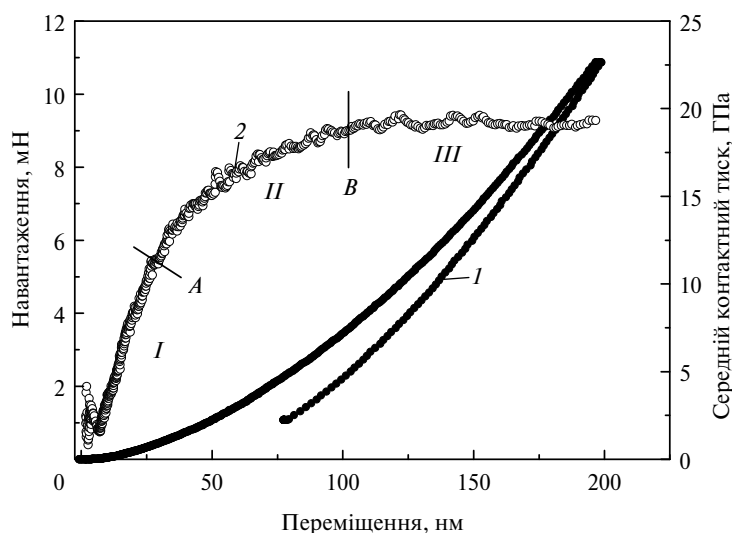


Рис. 7. Діаграма занурення індентора Берковича (1) та середній контактний тиск (2) як функція переміщення індентора для тонких аморфних Si–C–N-плівок, осаджених при  $F_{N_2} = 4 \text{ см}^3/\text{хв}$ .

Таким чином,  $H$  і  $E$  тонких аморфних Si–C–N-плівок знижуються з ростом потоку азоту у реакційній камері. Але відношення  $H/E$  залишається постійним та рівним 0,1. Відомо, що величина пружного відновлення глибини відбитка при розвантажуванні пірамідального індентора визначається відношенням  $H/E$ . Чим вище це відношення, тим вища величина пружного відновлення глибини відбитка [37]. Наприклад, для міді високої чистоти (один із найбільш пластичних металів) відношення  $H/E$  дорівнює 0,005. Таким чином, твердість міді, а відповідно, і границя плинності, набагато менші модуля пружності. У результаті, при зануренні індентора у мідь у контакті переважає пластична деформація, а доля пружної деформації не перевищує 3%. Для набагато менш пластичного сапфіру відношення  $H/E$  зростає до 0,075. При цьому величина пружного відновлення для сапфіру дорівнює вже 42%. Для алмазу відношення  $H/E$  близько до 0,1, а доля пружної деформації при зануренні індентора дорівнює 100%. Таким чином, за величинами відношення  $H/E$  (0,104) та пружного відновлення (75%) тонкі аморфні Si–C–N-плівки

набагато перевищують сапфір та наближуються до алмазу. У класичній теорії зносу матеріалів приймається, що зносостійкість прямо пропорційна твердості [38]. Це положення добре виконується для металів та їх сплавів. Однак для багатьох сучасних матеріалів їх зносостійкість пропорційна відношенню  $H/E$  [39, 40]. Таким чином, для підвищення зносостійкості не обов'язково створювати матеріали з дуже високою твердістю, важливо також знизити при цьому модуль пружності. Один із способів досягти такого результату – отримання нанокомпозитних матеріалів. Як правило, формування покриттів з нанокомпозитною структурою веде до підвищення твердості та зниження модуля пружності порівняно з нанокристалічною структурою [40]. Для тонких аморфних a-Si-C-N-плівки також притаманні високі значення відношення  $H/E$ , що вказує на їх перспективність в якості матеріалу для зносостійких покриттів.

## ВИСНОВКИ

Тонкі аморфні Si-C-N-плівки отримано реакційним магнетронним розпиленням SiC-мішені при різній швидкості потоку азоту. На основі XRD- і AFM-вимірів встановлено, що всі отримані тонкі плівки є рентгеноаморфними і демонструють низьку шорсткість поверхні, котра практично незалежна від потоку азоту. FTIR- і XPS-дослідження показали, що основний вклад в картину хімічних зв'язків вносять Si-C-, Si-N- і C-N-зв'язки, і при збільшенні швидкості потоку азоту Si-C-зв'язки послаблюються, а Si-N- і C-N-зв'язки посилюються. Такий перерозподіл зв'язків сприяє зменшенню нанотвердості і пружного модуля плівки (з 23 до 17 ГПа та з 230 до 165 ГПа відповідно). Результати, отримані в даній роботі, дозволяють рекомендувати тонкі Si-C-N-плівки для використання їх в мікроелектронних механічних системах та в якості зносостійких твердих покриттів.

*Тонкие пленки Si-C-N были осаждены на кремниевые подложки реактивным магнетронным распылением кремний-углеродной мишени при постоянном токе и при различных соотношениях потоков азота  $F_{N_2}$  и аргона  $F_{Ar}$ . Для исследования структуры, картины химических связей, морфологии поверхности и механических свойств полученных Si-C-N-пленок применяли рентгеновскую дифракцию, инфракрасную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, атомно-силовую микроскопию и наноинdentирование. Установлено, что все пленки являются рентгеноаморфными. Шероховатость пленок слабо зависит от  $F_{N_2}$  и составляет 0,23–0,28 нм. Увеличение  $F_{N_2}$  приводит к появлению и усилению Si-N- и C-N-связей и ослаблению Si-C-связей. Пленки содержат небольшое количество кислорода, который образует связи Si-O и C-O, причем последние ослабляются с ростом  $F_{N_2}$ . Нанотвердость тонких аморфных SiC-пленок равна 23 ГПа, упругий модуль – 207 ГПа. Нанотвердость и модуль упругости тонких аморфных Si-C-N-пленок уменьшаются с увеличением потока азота, что связано с ослаблением Si-C-связей.*

**Ключевые слова:** Si-C-N-пленки, магнетронное распыление, наноинdentирование, химические связи, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

*Si-C-N thin films were deposited on silicon substrate by reactive DC magnetron sputtering of silicon-carbon target at different ratios of nitrogen  $F_{N_2}$  and argon  $F_{Ar}$ . X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and nanoindentation were used to study the structure, chemical bonds picture, surface morphology and mechanical properties of obtained Si-C-N thin films. It was found that all films are X-ray-amorphous. The roughness of the films is 0,23–0,28 nm and depends weakly on the  $F_{N_2}$ . Increase  $F_{N_2}$  leads to formation and strengthening of Si-N and C-N bonds and to weakening Si-C bonds. Films containing a small amount of oxygen that forms Si-O and C-O bonds, moreover the last ones weakened with increasing  $F_{N_2}$ . Nanohardness of amorphous SiC thin films is 23 GPa, elastic*

modulus – 207 GPa. Nanohardness and elastic modulus of amorphous Si–C–N thin films decreases with increasing nitrogen flow, due to weakening of Si–C bonds.

**Keywords:** Si–C–N films, magnetron sputtering, nanoindentation, chemical bonds, XPS.

1. Sun Z. L., Zhou Y., Jia D. C. et al. Mechanical and thermal physical properties of amorphous SiCN(O) ceramic bulks prepared by hot-press sintering // *Mater. Lett.* – 2012. – **72**. – P. 57–59.
2. Swain B. P., Hwang N. M. Study of structural and electronic environments of hydrogenated amorphous silicon carbonitride (a-SiCN:H) films deposited by hot wire chemical vapor deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – **254**. – P. 5319–5322.
3. Pusch C., Hoche H., Berger C. et al. Influence of the PVD sputtering method on structural characteristics of SiCN-coatings – Comparison of RF, DC and HiPIMS sputtering and target configuration // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – **205**. – P. S119 – S123.
4. Bendeddouche A., Berjoan R., Bêche E., Hillel R. Hardness and stiffness of amorphous SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> chemical vapor deposited coatings // *Ibid.* – 1999. – **111**. – P. 184–190.
5. Smirnova T. P., Badalian A. M., Yakovkina L. V. et al. SiCN alloys obtained by remote plasma chemical vapour deposition from novel precursors // *Thin Solid Films.* – 2003. – **429**. – P. 144–151.
6. Ivashchenko V. I., Kozak A. O., Porada O. K. et al. Characterisation of SiCN thin films: Experimental and theoretical investigations // *Thin Solid Films.* – 2014. – **569**. – P. 57 – 63.
7. Awad Y., El Khakani M. A., Scarlete M. et al. Structural analysis of silicon carbon nitride films prepared by vapor transport-chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* – 2010. – **107**. – P. 033517.
8. Shi Z., Wang Y., Du C. et al. The structure, surface topography and mechanical properties of Si–C–N films fabricated by RF and DC magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **258**. – P. 1328–1336.
9. Ng V. M., Xu M., Huang S. Y. et al. Assembly and photoluminescence of SiCN nanoparticles // *Thin Solid Films.* – 2006. – **283**. – P. 506–507.
10. Novikov N. V., Voronkin M. A., Zaika N. I. Mechanical properties of thin ceramic coatings of the Si<sub>x</sub>C<sub>x-y</sub>N system deposited by reactive ion-plasma sputtering // *Diamond Relat. Mater.* – 1992. – **1**. – P. 580 – 583.
11. Uslu C., Park B., Poker D. B. Synthesis of metastable carbon–silicon–nitrogen compounds by ion implantation // *J. Electron. Mater.* – 1996. – **25**. – P. 23–26.
12. Liu Y., Zhang X., Chen C., Zhang G., Xu P., Chen D., Dong L. The photoluminescence of SiCN thin films prepared by C<sup>+</sup> implantation into α-SiN<sub>x</sub>:H // *Thin Solids Films.* – 2010. – **518**. – P. 4363–4366.
13. Peng Y. Y., Zhou J., Zhao B. et al. Effect of annealing temperature and composition on photoluminescence properties of magnetron sputtered SiCN films // *Ibid.* – 2011. – **519**. – P. 2083–2086.
14. Chen Z., Lin H., Zhou J. et al. IR studies of SiCN films deposited by RF sputtering method // *J. Alloys Comp.* – 2009. – **487**. – P. 531–536.
15. Kulikovskiy V., Ctvrtlik R., Vorliceck V. et al. Effect of air annealing on mechanical properties and structure of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> magnetron sputtered films // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – **240**. – P. 76–85.
16. Козак А. О., Іващенко В. І., Порада О. К. та ін. Структурні, механічні і оптичні властивості плазмохімічних Si–C–N плівок // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2014. – **6**, № 4, ст. 04047.
17. Lucas B. N., Oliver W. C., Swindeman J. E. The dynamics of frequency-specific, depth-sensing indentation testing // *MRS Symposium proceedings.* – Vol. 522: Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology / Ed. by N. R. Moody, MRS, Pittsburgh, 1998. – P. 3–14.
18. Hay J., Agee P., Herbert E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // *Exp. Tech.* – 2010. – N 3. – P. 86–94.
19. Xiao X., Li Y., Song L. et al. Structural analysis and microstructural observation of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films prepared by reactive sputtering of SiC in N<sub>2</sub> and Ar // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – **156**. – P. 155–160.
20. Xu M., Xu S., Huang S. Y. et al. Enhancement of photoluminescence in SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanoparticle films by addition of a Ni buffer layer // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – **352**. – P. 5463–5468.
21. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. – New York: John Wiley & Sons, 1997.

22. *Besling W. F. A., Goossens A. et al.* Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films // *J. Appl. Phys.* – 1998. – **83**. – P. 544–553.
23. *Файнер Н. И., Косинова М. Л., Румянцев Ю. М.* Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры // *Рос. хим. журн.* – 2001. – **45**, № 3. – С. 101–108.
24. *Ramsey M. E., Poindexter E, Pelt J. S. et al.* Hydrophobic  $CN_x$  thin film growth by inductively-coupled RF plasma enhanced pulsed laser deposition // *Thin Solid Films.* – 2000. – **360**. – P. 82–88.
25. *Majumdar A., Das, G. Patel. N. et al.* Microstructural and chemical evolution of  $-CH_3$ -incorporated (Low-k) SiCO(H) films prepared by dielectric barrier discharge plasma electrochemical deposition and etching // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – 155. – P. D22–D26.
26. *Wagner C. D., Riggs W. M., Dacis L. E., Moulder J. F.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. G. E. Milendberg (1st ed.) // Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
27. *Смирнова Т. П., Бадалян А. М., Борисов В. О. и др.* Плазмохимический газофазный процесс осаждения пленок карбонитрида кремния из летучих силильных производных несимметричного диметилгидразина // 3-й Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии “ИТАРС-2002”, г. Плёс, Россия, 16–21 сент. 2002 г.: Сб. материалов. – Иваново: Ивановский гос. хим.-техн. ун-т, 2002. – Т. 2. – С. 267–270.
28. *Peng X., Song L., Le J., Hu X.* Spectra characterization of silicon carbonitride thin films by reactive radio frequency sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2002. – **20**, N 5. – P. 159–163.
29. *Awad Y., El Khakani M. A., Aktik C. et al.* Structural and mechanical properties of amorphous silicon carbonitride films prepared by vapor-transport chemical vapor deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – **204**. – P. 539–545.
30. *Yan X. B., Tay B. K., Chen G., Yang S. R.* Synthesis of silicon carbide nitride nanocomposite films by a simple electrochemical method // *Electrochem. Commun.* – 2006. – **8**. – P. 737–740.
31. *Ma S., Xu B., Wu G. et al.* Microstructure and mechanical properties of SiCN hard films deposited by an arc enhanced magnetic sputtering hybrid system // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – **202**. – P. 5379–5382.
32. *Yamamoto K., Koga Y., Fujiwara, S.* XPS studies of amorphous SiCN thin films prepared by nitrogen ion-assisted pulsed-laser deposition of SiC target // *Diamond Relat. Mater.* – 2001. – **10**. – P. 1921–1926.
33. *Tabor D.* Hardness of metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 175 p.
34. *Дуб С. Н., Бражкин В. В., Белоус В. А. и др.* Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов // *Сверхтв. материалы.* – 2014. – № 4. – С. 3–21.
35. *Zhao X. F., Langford R. M., Shapiro I. P., Xiao P.* Onset plastic deformation and cracking behavior of silicon carbide under contact load at room temperature // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – **94**. – P. 3509–3514.
36. *Ivashchenko V. I., Turchi P. E. A., Shevchenko V. I. et al.* Atomic and electronic structure of a-SiC:H from tight-binding molecular dynamics // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – **15**. – P. 4119–4126.
37. *Lee E. H., Lee Y., Oliver W. S., Mansur L. K.* Hardness measurements of  $Ar^+$ -beam treated polyimide by depth-sensing ultralow load indentation // *J. Mater. Res.* – 1993. – **8**. – P. 377–387.
38. *Rabinowicz E.* Friction and Wear of Materials. – New York: Wiley, 1995. – 523 p.
39. *Novikov N. V., Voronkin M. A., Dub S. N. et al.* Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties // *Diamond Relat. Mater.* – 1997. – **6**, N 5–7. – P. 574–578.
40. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the  $H/E$  ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // *Wear.* – 2000. – **246**. – P. 1–11.

Ін-т проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України

Надійшла 10.02.15

Ін-т надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України

Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова  
НАН України

ННЦ Харківський фізико-технічний ін-т