

УДК 547.245:541.64

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПРОЗРАЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ**

**А.Г. Плеханов, Н.И. Файнер, Ю.М. Румянцев, И.В. Юшина, М.И. Рахманова**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: plehanov@niic.nsc.ru*

*Статья поступила 29 февраля 2016 г.*

Полученные плазмохимическим осаждением из газовой смеси 1,1,3,3-тетраметилдисилазана с кислородом и азотом ( $\text{TMDC}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ ) в температурном интервале 373–973 К пленки гидрогенизированного  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  являются нанокомпозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, принадлежащие фазам системы Si—C—N:  $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$  и графита. Изменение химического состава газовых смесей приводит к получению пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  с большим интервалом изменения функциональных свойств, таких как: вариация показателя преломления 1,45–2,15; регулируемая прозрачность ( $T \sim 92$ –99,7 %) в УФ, видимой и ИК областях спектра; "перестройка" характеристик ширины запрещенной зоны (3,5–5,4 эВ) и значения диэлектрической постоянной 5,2–5,8.

DOI: 10.15372/JSC20160622

**Ключевые слова:** оксикарбонитрид кремния, нанокомпозитные пленки, 1,1,3,3-тетраметилдисилазан, рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения, оптические, электрофизические и люминесцентные свойства.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы тонкие пленки оксикарбонитрида кремния ( $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ) рассматриваются как перспективный материал для возможного применения их в нескольких технологических областях, таких как микроэлектроника, оптоэлектроника, квантовая электроника и солнечная энергетика. В самом деле, эти материалы прозрачны в УФ и видимой области спектра, и их показатели преломления могут варьироваться от значения, соответствующего оксиду кремния (1,46), до состава, близкого к нитриду кремния (2,20), за счет изменения концентрации углерода, кислорода и азота [1]. Оптическая ширина запрещенной зоны также может быть увеличена за счет увеличения количества кислорода [2].

Широкое разнообразие методов осаждения и химических исходных веществ используется с целью получения оксикарбонитрида кремния, оксинитрида кремния и оксикарбида кремния [3, 4], а именно: реактивное ионное распыление, химическое осаждение из газовой фазы с плазменной активацией [5, 6]. Недавно были выявлены замечательные нелинейные оптические свойства тонкопленочного гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния ( $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z:\text{H}$ ), такие как фотоиндуцированная генерация второй гармоники, которые стимулировали интерес к физическим свойствам этого материала с точки зрения фундаментальной физики [7, 8].

В работах [9–12] приводится информация о получении пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  несколькими исследовательскими группами, которые применяют методы химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении с термической или плазменной активацией таких исходных

газовых смесей, как гексаметилдисилоксан и аммиак, силан и  $N_2O$ , силан, пропан и закись азота или аммиак, или поли(уреа)метилвинилсилазан с ацетонитрилом.

Нами для получения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния использовалось химическое осаждение из газовой фазы с ВЧ плазменной и термической активацией 1,1,3,3-тетраметилдисилазана ( $HSi(CH_3)_2)_2NH$  (ТМДС) в смеси с кислородом и азотом. Для получения пленок разного состава широко варьировались соотношения между ТМДС и кислородом, а также азотом и кислородом.

В работе [ 13 ] проведено термодинамическое моделирование многокомпонентной системы  $Si—C—N—O—H$  в температурной области 300—1300 К, разработан синтез и получены нанокомпозитные пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния плазмохимическим разложением ТМДС с варьируемой смесью кислорода и азота ( $O_2+xN_2$ ) в температурном интервале 373—973 К, изучены типы их химических связей с помощью ИК спектроскопии и элементный состав с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, а также исследован состав газовой фазы *in situ* во время горения ВЧ плазмы методом эмиссионной спектроскопии.

Настоящая работа посвящена изучению фазового состава, оптических, электрофизических и фотолюминесцентных свойств нанокомпозитных пленок  $SiC_xN_yO_z:H$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки  $SiC_xN_yO_z:H$  синтезировали на нагретых подложках в температурном интервале 373—973 К в кварцевом реакторе туннельного типа с использованием индуктивного способа возбуждения плазмы с помощью ВЧ генератора "Экран-2" (частота 40,68 МГц), при постоянной мощности ВЧ плазмы, равной 50 Вт. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического Si ориентации (100) и полированные пластины плавленого кварца, которые подвергались предварительной стандартной химической обработке [ 14 ]. Поскольку плазмохимический процесс осуществляется при пониженном давлении, откачуку системы производили форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ, оборудованным ловушкой с жидким азотом. Перед экспериментом реактор откачивали до остаточного давления  $5\times10^{-3}$  Торр.

Исходное кремнийорганическое соединение ТМДС, изготовленное фирмой "Sigma-Aldrich" с чистотой 97 %, представляет собой бесцветную, прозрачную и летучую жидкость с температурой кипения 108,6 °С и упругостью пара 25,8 мм рт. ст. при комнатной температуре, что достаточно для проведения плазмохимического процесса.

Пары исходного ТМДС и дополнительные газы ( $N_2$  и  $O_2$ ) подавались в реактор раздельно через систему регулирующих и запорных вентилей. Давление газа в реакторе измеряли с помощью вакуумметра Мерадат ВИТ 12Т2. Потоки газообразного ТМДС (0÷4 см<sup>3</sup>/мин), азота (0÷1 см<sup>3</sup>/мин) и кислорода (0÷1 см<sup>3</sup>/мин) подавались в реактор, обеспечивая постоянное рабочее давление в реакторе  $6\times10^{-2}$  Торр. Время процесса осаждения фиксировали в момент включения и выключения ВЧ плазмы и меняли в зависимости от требуемой толщины образца (200—1000 нм) от 20 до 120 мин.

В работе использовались несколько исходных газовых смесей  $N_2$  и  $O_2$  с ТМДС. Первая смесь имела химический состав ТМДС+ $O_2+N_2$  и следующие соотношения между реагентами:  $P_{O_2}/P_{TMDC} = 0,28$ ,  $P_{N_2}/P_{O_2} = 1,2$  и  $P_{N_2}/P_{TMDC} = 0,35$ . Вторая смесь имела состав ТМДС+ $O_2+3N_2$  и соотношения между реагентами:  $P_{O_2}/P_{TMDC} = 0,25$ ,  $P_{N_2}/P_{O_2} = 3,0$  и  $P_{N_2}/P_{TMDC} = 0,75$ . Третья смесь имела состав ТМДС+ $O_2+4N_2$  и соотношения между реагентами:  $P_{O_2}/P_{TMDC} = 0,21$ ,  $P_{N_2}/P_{O_2} = 4,08$  и  $P_{N_2}/P_{TMDC} = 0,82$ .

Поскольку химический состав пленок  $SiC_xN_yO_z:H$  и газовых смесей во время горения ВЧ плазмы изучались в предыдущей статье [ 13 ], основное внимание в этой работе уделено исследованию фазового состава пленок, их оптических свойств: показателя преломления, оптического пропускания в УФ, видимой и ИК областях спектра, фотолюминесценции, а также проведению вольт-фарадных измерений.

**Методы характеристизации.** Структура и фазовый состав пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  изучены методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА—СИ) на станции "Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние", находящейся на Втором канале ускорителя на встречных электрон-позитронных пучках ВЭПП-3М Международного Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). При измерениях использовали геометрическую схему Брегга—Брентано [ 15 ].

Микроструктуру поверхности исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6700F с разрешением 0,18 нм.

Оптические свойства пленок изучали с помощью эллипсометра ЛЭФ-3 и спектрофотометра СФ-18 ( $\lambda = 400$ —750 нм). Для определения оптического пропускания и значений оптической ширины запрещенной зоны пленок, осажденных на прозрачных подложках, использовался спектрофотометр UV-3101PC (Shimatzu) с интервалом изменения длин волн 190—3200 нм и разрешением 5 нм.

Для изучения электрофизических характеристик изготавливались МДП структуры  $\text{Al}/\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}/\text{Si}(100)$ , в которых в качестве подзатворного диэлектрика использовались пленки оксикарбонитрида кремния. Алюминиевые электроды имели типичную площадь  $4,9 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ . Один контакт находился прямо на электроде затвора, а другой — на обратной стороне кремниевой подложки [ 16, 17 ].

Спектры фотолюминесценции пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  были записаны с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Для возбуждения спектров фотолюминесценции использовали свет с длиной волны, равной 366 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Изучение структуры и фазового состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ .** Структуру поверхности пленок изучали с помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Поверхность пленок имела однородный, слегка зернистый характер независимо от условий их получения. Наблюдалось изменение размеров зерен с температурой синтеза: от 50 нм при 373 К до 30 нм при 973 К.

Изучение фазового состава пленок с помощью рентгеновского дифрактометра типа Дрон-3 показало, что они являются рентгеноаморфными. Однако с помощью РФА-СИ были получены дифрактограммы, свидетельствующие о наличии в пленках нанокристаллов. На рис. 1 представлены дифракционные картины от пленок, выращенных из газовых смесей ТМДС+Не (ранее изученных в работе [ 18 ]), рис. 1, *a*, *b* и ТМДС+ $\text{O}_2$ +4 $\text{N}_2$  (см. рис. 1, *в*, *г*). Часть дифракционных линий относится к кристаллической фазе  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [ 19 ], а другая относится к расчетным дифракционным линиям, полученным для фаз семейства  $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ , где  $x = 0, 1, 2, 3$ , в статье [ 20 ]. Качественный состав фаз изученных двух пленок близок, но имеются различия в размерах кристаллов. Первая пленка содержит нанокристаллы размером 70—100 нм, а вторая — 30—90 нм. Эти размеры определены по уширению дифракционных линий, согласно формуле Селякова—Шеррера [ 17 ].

Наличие нанокристаллов в рассматриваемых пленках сходно с полученными нами ранее результатами по синтезу и исследованию пленок из 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана [ 17, 21 ] в аналогичной экспериментальной установке. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии эти пленки были охарактеризованы как нанокомпозитные, в аморфной части которых распределены нанокристаллы указанных выше фаз.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) света была использована с целью обнаружения примеси свободного графита в пленках оксикарбонитрида кремния. Ранее нами было определено, что сам карбонитрид кремния не имеет пиков в спектре КР, а нанокристаллический графит характеризуется двумя пиками при  $1360 \text{ см}^{-1}$  (*D* мода) и  $1540 \text{ см}^{-1}$  (*G* мода) [ 14 ]. Размеры нанокристаллов графита были оценены по эмпирическому соотношению Ф. Тuinстра (F. Tuinstra) и Дж. Л. Коенига (J.L. Koenig) из соотношения интегральных площадей этих мод

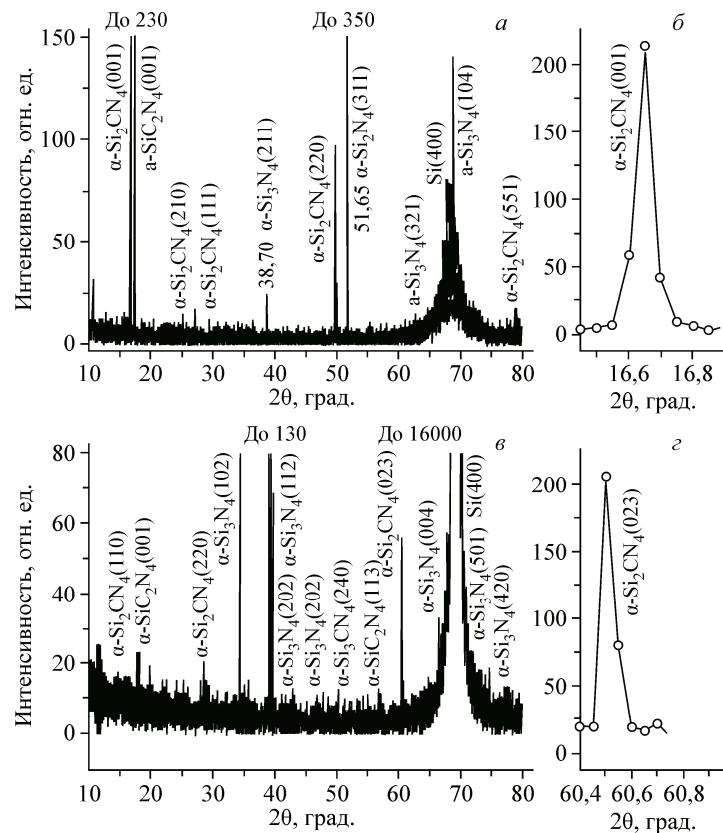


Рис. 1. Дифракционные картины пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  (а, б) и  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$  (в, г), выращенных при температуре 973 К из газовых смесей ТМДС+He и ТМДС+ $\text{O}_2+4\text{N}_2$  соответственно; увеличенные дифракционные линии (б) и (г)

[22]. Пленки, полученные из смеси ТМДС+ $\text{O}_2+\text{N}_2$  в области температур 573—973 К, содержат включения нанокристаллического графита, что соответствует достаточно высокому элементному содержанию углерода в них по данным ЭДС [13] в этом температурном интервале (рис. 2, а). Размер нанокристаллов графита с увеличением температуры синтеза уменьшается от 3,6 до ~1,5 нм в указанном интервале. При использовании газовых смесей с большим содержанием азота (ТМДС+ $\text{O}_2+3\text{N}_2$ ) и (ТМДС+ $\text{O}_2+4\text{N}_2$ ) пленки обладают по данным энергодисперсионной спектроскопии [13] низким содержанием углерода, что приводит к исчезновению  $D$  и  $G$  мод в спектрах КР и проявлению в них сильной фотолюминесценции (см. рис. 2, б, в). Обнаружено (см. рис. 2), что во время облучения светом лазера с длиной волны 488 нм пленки сильно

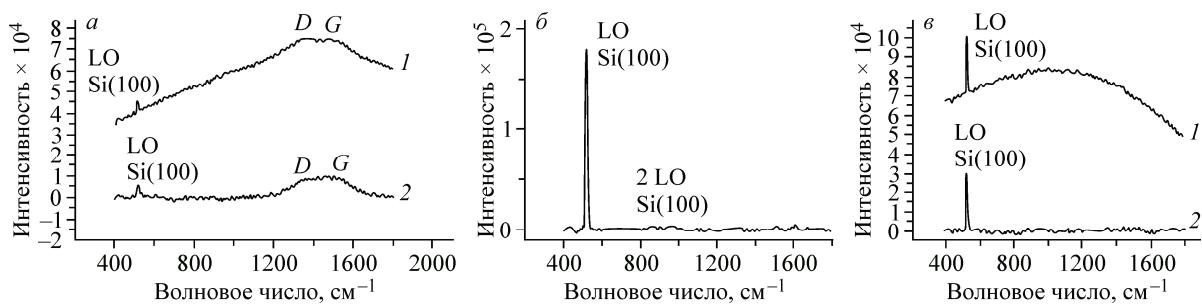


Рис. 2. Спектры КР пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ , полученных из газовой смеси ТМДС+ $\text{O}_2+\text{N}_2$  при температуре 773 К (а); из смеси ТМДС+ $\text{O}_2+3\text{N}_2$  при 773 К (б) и из смеси ТМДС+ $\text{O}_2+4\text{N}_2$  при 973 К (в); наблюдаемый КРС-спектр (1), спектр КРС без фотолюминесцентного фона (2)

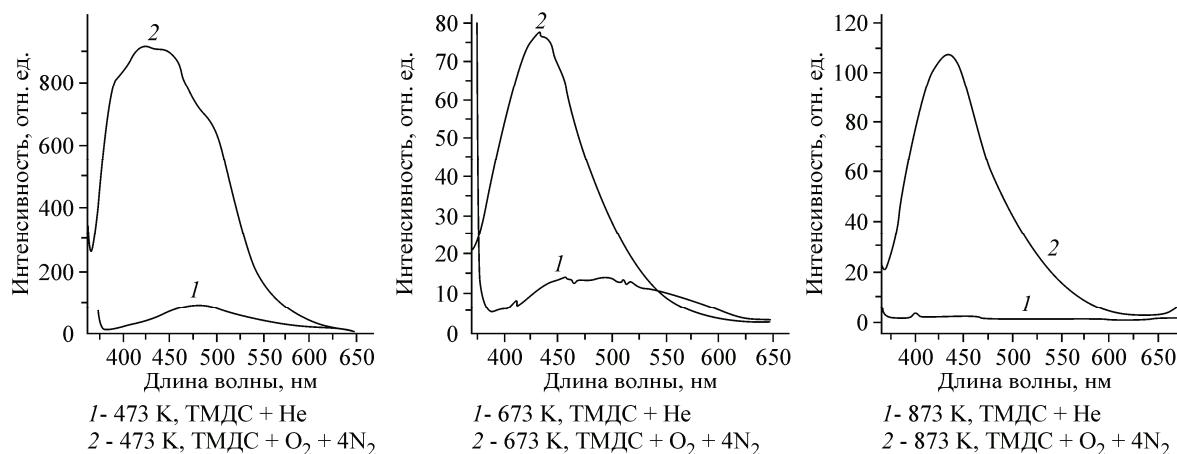


Рис. 3. Зависимость спектров фотолюминесценции пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , выращенных из газовой смеси (ТМДС+Не), и пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ , осажденных из смеси ТМДС+О<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub>, от температуры синтеза

фотолюминесцируют, и полученные спектры КР приходится дополнительно обрабатывать математически.

С помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при  $\lambda_{\text{возб}} = 366$  нм были записаны спектры фотолюминесценции пленок, полученных из газовых смесей ТМДС+Не [18] и ТМДС+О<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub> в температурной области 373—973 К (рис. 3). Как видно из рисунка, пленки оксикарбонитрида кремния, выращенные из газовой смеси ТМДС+О<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub>, имеют спектры фотолюминесценции с интенсивностью, многократно превышающей интенсивность спектров фотолюминесценции пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси ТМДС и гелия. Максимум полосы свечения в этих спектрах соответствует одной и той же длине волны 430 нм. Поскольку пленки в обоих случаях являются нанокомпозитными, предполагается, что разница в интенсивности фотолюминесценции возникла из-за разницы количества и размеров нанокристаллов, являющихся центрами эмиссии света. Также не исключается, что наличие большой концентрации водородсодержащих связей в пленках гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, выращенных из смеси ТМДС+О<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub>, способствует усилиению фотолюминесценции. Указанные пленки могут использоваться в качестве материала светоизлучающих устройств с длиной волны, равной 430 нм.

**Изучение физико-химических и функциональных свойств пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ .** Для изучения оптических характеристик осаждение пленок проводилось на прозрачных подложках из плавленого кварца и кремния Si(100). На рис. 4, а приведены интервалы изменения показа-

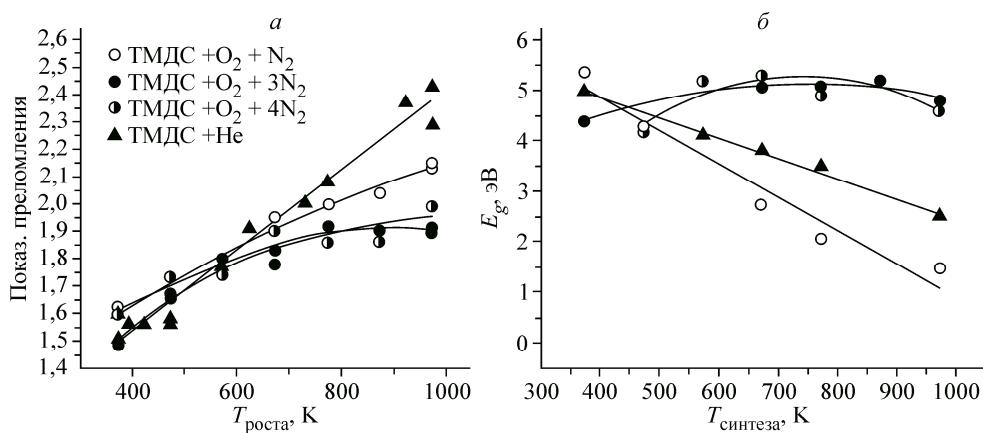


Рис. 4. Зависимость показателя преломления (*а*) и оптической ширины запрещенной зоны (*б*) пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси

теля преломления пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ , выращенных из исходных газовых смесей ТМДС+ $\text{O}_2+x\text{N}_2$  в температурной области 373—973 К и значений  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{TMDC}}$ , равных 0,28, 0,25 и 0,21, а именно: 1,62—2,15, 1,49—1,98 и 1,60—1,99 соответственно. Для сравнения при этих же условиях синтеза указан интервал изменения показателя преломления пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , полученных из смеси ТМДС+Не [18], как 1,5—2,43. Отмечается общий для всех пленок рост показателя преломления с ростом температуры вследствие уменьшения содержания в них водорода. Увеличение содержания азота в смесях ТМДС+ $\text{O}_2+x\text{N}_2$  способствует уменьшению величины показателя преломления пленок, по-видимому, из-за увеличения в них содержания водородсодержащих связей и уменьшения концентрации углерода [13]. Данный факт подтверждается высокими величинами показателя преломления пленок, выращенных из смеси ТМДС+Не [18], которые демонстрируют наименьшее содержание водородсодержащих связей и высокое содержание углерода в пленках.

Измерения оптических характеристик пленок оксикарбонитрида кремния толщиной 300—400 нм проводились с использованием прозрачных подложек из плавленого кварца с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии. Пленки, синтезированные из смеси ТМДС с азотом и кислородом, являются высокопрозрачными в УФ, видимой и ИК областях спектра. На рис. 5 приведены спектры пропускания пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ , выращенных из трех указанных газовых смесей, в температурном интервале 373—973 К. Коэффициенты пропускания этих пленок в УФ и видимой областях спектра имеют значения 91—99, 94—99 и 92—99 % для газовых смесей ТМДС+ $\text{O}_2+\text{N}_2$ , ТМДС+ $\text{O}_2+3\text{N}_2$  и ТМДС+ $\text{O}_2+4\text{N}_2$  соответственно. Наблюдается высокое пропускание в широкой ИК области спектра. Надо отметить, что прозрачность указанных выше пленок оксикарбонитрида кремния превышает оптическое пропускание известного оптического материала — плавленого кварца.

Также наблюдается "красный сдвиг" края полосы фундаментального поглощения оптических спектров пленок, выращенных из смеси ТМДС+ $\text{O}_2+\text{N}_2$ , с ростом температуры синтеза (см. рис. 5, а). Как уже отмечалось в наших предыдущих работах [23, 24], это явление связано с увеличением содержания примесного графита в пленках. Действительно, как показано в [13], в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ , полученных из этой газовой смеси, отмечается снижение атомного содержания углерода с ростом температуры синтеза, а образование в пленках примесного  $sp^2$ -углерода подтверждено исследованиями пленок с помощью метода КРС.

В пленках, выращенных из газовых смесей с повышенным содержанием азота, наблюдается "синий сдвиг" края полосы фундаментального поглощения (см. рис. 5, б, в) вплоть до величины 188 нм. Как отмечалось в работе [13], в этих системах с ростом температуры происходит резкое уменьшение атомного содержания углерода в пленках (до нескольких процентов), и их КРС-спектры не имеют пиков примесного углерода. Как указывается в литературных источниках [25], на появление "синего сдвига" края полосы поглощения может оказаться и присутствие нанокристаллов в аморфной матрице, которое наблюдается и в наших пленках.

По краю полосы фундаментального поглощения из спектров пропускания  $T(\lambda)$  была оценена оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  для всех исследованных пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$  по

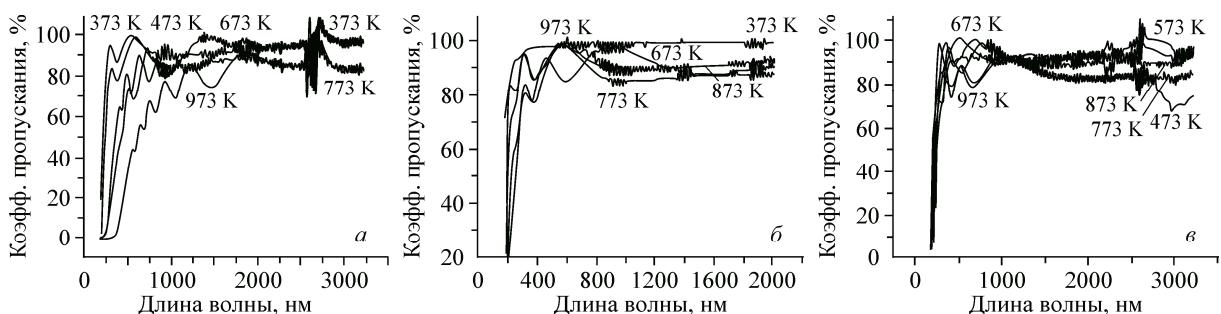


Рис. 5. Зависимость коэффициента оптического пропускания пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ , выращенных из газовых смесей ТМДС+ $\text{O}_2+\text{N}_2$  (а), ТМДС+ $\text{O}_2+3\text{N}_2$  (б) и ТМДС+ $\text{O}_2+4\text{N}_2$  (в), от температуры синтеза

методу Тауца [ 26 ]. На рис. 4, б представлена зависимость  $E_g$  от температуры синтеза для пленок, полученных из смесей ТМДС с кислородом и азотом в различных соотношениях и из смеси ТМДС+Не [ 18 ]. Пленки, синтезированные из смесей ТМДС+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, ТМДС+O<sub>2</sub>+3N<sub>2</sub>, ТМДС+O<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub> и ТМДС+Не, в температурной области 373—973 К имеют следующие интервалы значений  $E_g$ : 5,4—1,5, 4,2—5,2, 4,4—5,4, 5,0—2,5—2,0 эВ соответственно. Значения  $E_g$  резко уменьшаются с ростом температуры синтеза в случае пленок, выращенных из смесей ТМДС с гелием и ТМДС+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, из-за содержания в них примеси свободного графита. В случае пленок, выращенных из газовых смесей ТМДС с повышенным содержанием азота, величина оптической ширины запрещенной зоны растет с повышением температуры синтеза. Это явление, по-видимому, связано как с изменением химического состава пленок при этих условиях, так и с увеличением количества нанокристаллов в пленках с ростом температуры синтеза [ 25 ].

Проведена характеристизация электрофизических свойств диэлектрических пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>:Н, выращенных из газовых смесей ТМДС+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, ТМДС+O<sub>2</sub>+3N<sub>2</sub> и ТМДС+O<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub> в температурном интервале 373—773 К. Методика измерения диэлектрической постоянной слоев оксикарбонитрида кремния основана на изучении вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП), в которых металлические электроды изготовлены из алюминия, диэлектриком служат исследуемые слои оксикарбонитрида кремния, а полупроводником — кремниевая подложка, на которую они осаждались. В качестве подложки используется кремний *n*-типа проводимости КЭФ-7,5. МДП структуры Al/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>:Н/Si(100) изготавливались с помощью физического осаждения из газовой фазы (PVD) слоя алюминия через маску с площадью отдельного элемента в  $S = 0,49 \text{ mm}^2$  поверх диэлектрического слоя оксикарбонитрида кремния, выращенного на подложке кремния. Для определения диэлектрической постоянной пленок оксикарбонитрида кремния измеряются высокочастотные ВФХ МДП структур. Емкость  $C_d$  МДП структуры в режиме обогащения (положительный потенциал на металлическом электроде) определяется емкостью диэлектрика и вычисляется по формуле  $C_d = \varepsilon \varepsilon_0 S/d$ , где  $d$  — толщина диэлектрика, измеренная независимым методом эллипсометрии;  $S$  — площадь МДП структуры;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума. Из полученных ВФХ следует, что значения диэлектрической проницаемости слоев варьировались от 5,2 до 5,8 в диапазоне температур роста от 373—873 К и 5,2—5,5 в условиях, приемлемых для межсоединительной технологии (623—723 К). Следует отметить, что эти значения диэлектрической постоянной характерны для слоев с низкой пористостью [ 27 ], которые могут быть использованы в качестве барьерных слоев против диффузии меди. Таким образом, можно предположить, что слои, изготовленные из газовых смесей ТМДС+O<sub>2</sub>+xN<sub>2</sub>, перспективны для использования в качестве барьерных слоев против диффузии меди.

## ВЫВОДЫ

Разработан метод получения высокопрозрачных в УФ, видимой и ИК областях спектра нанокомпозитных пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>:Н с помощью плазмохимического разложения 1,1,3,3-тетраметилдисилазана в газовых смесях с азотом и кислородом в температурном интервале 373—973 К. Изменение химического состава газовой фазы позволяет получать пленки с большим диапазоном физико-химических и функциональных свойств, таких как: вариация показателя преломления от 1,45 до 2,15, регулируемая прозрачность ( $T \sim 91\text{--}99\%$ ) в УФ, видимой и ИК областях спектра, "перестраиваемые" характеристики ширины запрещенной зоны (1,5—5,4 эВ). Обнаружено, что пленки оксикарбонитрида кремния являются нанокомпозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, принадлежащие фазам системы Si—C—N:  $\alpha$ -Si<sub>3-x</sub>C<sub>x</sub>N<sub>4</sub> и графита, а также обладают фотолюминесцентными свойствами. Эти пленки могут рассматриваться как перспективные прозрачные, антиотражательные покрытия, в качестве светоизлучающего материала в оптоэлектронике и солнечной энергетике или в качестве барьерных материалов против диффузии меди в микро- и наноэлектронике.

Работа частично поддержана проектом II.2П/V.45-1 "Материалы для кремниевых приборов высокого уровня интеграции" программы Президиума РАН 11.2 "Интеграция и развитие".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green M.L., Gusev E.P., Degraeve R., Garfunkel E.L. // J. Appl. Phys. – 2001. – **90**. – P. 2057 – 2121.
2. Pandey R.K., Patil L.S., Bange J.P. et al. // Opt. Mat. – 2004. – **25**. – P. 1 – 7.
3. Mohite K.C., Khollam Y.B., Mandale A.B. et al. // Mat. Lett. – 2003. – **57**. – P. 4170 – 4275.
4. Rebib F., Tomasella E., Dubois M. et al. // Thin Solid Films. – 2007. – **515**. – P. 3480 – 3487.
5. Zambov L.M., Ivanov B., Popov C. et al. // J. Phys. IV. – 2001. – **11**. – P. Pr3 1005 – 1012.
6. Safi I. // Surf. Coat. Technol. – 2000. – **127**. – P. 203 – 218.
7. Rodriguez A. // Opt. Mater. – 2002. – **19**. – P. 269 – 274.
8. Kityk I., Mandracchi P. // Phys. Lett. A. – 2005. – **340**. – P. 466 – 473.
9. Rebib F., Tomasella E., Bêche E. et al. // J. Physics: Conference Series. – 2008. – **100**. – P. 082034 – 082038.
10. Davazoglou D. // Thin Solid Films. – 2003. – **437**. – P. 266 – 271.
11. Pandey R.K., Patil L.S., Bange J.P. et al. // Optical Materials. – 2004. – **25**. – P. 1 – 7.
12. Bae Y.W., Gallois B., Wilkens B.J., Olsen J.E. // J. Electrochem. Soc. – 1998. – **145**. – P. 1902 – 1906.
13. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н. et al. // Журн. структур. химии. – 2016. (в печати).
14. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. // Физ. и хим. стекла. – 2009. – **35**. – С. 351 – 364.
15. Fainer N.I., Maximovskii E.A., Rumyantsev Yu.M. et al. // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2001. – **470**. – P. 193 – 197.
16. Fainer N., Rumyantsev Yu., Kosinova M. et al. // Surface and Coatings Technology. – 2007. – **201**. – P. 9269 – 9274.
17. Fainer N.I., Plekhanov A.G., Golubenko A.N. et al. // ECS J. Solid State Science and Technology. – 2015. – **4**. – P. N3153. – N3163.
18. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М. и др. // Физ. и хим. стекла. – 2013. – **39**. – С. 112 – 127.
19. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 41-0360.
20. Файнер Н.И., Косяков В.И. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**. – С. 165 – 176.
21. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – **69**. – P. 661 – 668.
22. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. – 1970. – **53**. – P. 1126 – 1130.
23. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М. и др. // Физ. и хим. стекла. – 2012. – **38**. – С. 22 – 38.
24. Файнер Н.И., Неткова А.А. // Химия высоких энергий. – 2015. – **49**. – С. 308 – 317.
25. Овчинников С.Г., Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П. и др. // Физика твердого тела. – 2007. – **49**. – С. 1061 – 1065.
26. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. // Phys. Status Solidi. – 1966. – **15**. – P. 627 – 637.
27. Shimizu H., Nagano S., Uedono A. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2013. – **14**. – P. 055005 – 055014.