

УДК 535.34:621.315:599.216

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И НАНОКОМПЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Al–Si–N, ОСАЖДЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2021 г. Ф. В. Конусов<sup>а, \*</sup>, С. К. Павлов<sup>а, \*\*</sup>, А. Л. Лаук<sup>а</sup>, А. В. Кабышев<sup>а</sup>, Р. М. Гадиров<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup>Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,  
Томск, 634050 Россия

\*e-mail: konusov@tpu.ru

\*\*e-mail: lab.sergey@gmail.com

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 17.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследованы оптические свойства пленок нитридов алюминия и кремния и покрытий Al–Si–N с переменным атомным составом, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложки из стекла, кремния и стали. Характеристики поглощения и люминесценции определяются композиционным составом покрытий, микроструктурой и зависят от физических свойств подложки. Центры поглощения и люминесценции ассоциированы с собственными дефектами в нитридах и их простейших комплексах. Установлены взаимосвязи между накоплением ростовых дефектов, их взаимодействием, видом распределения локализованных состояний, шириной запрещенной зоны и стабильностью оптических свойств. С увеличением содержания кремния в покрытиях возрастает степень статического наведенного беспорядка, повышается вклад непрерывного распределения уровней дефектов и межзонного поглощения. Кремнийсодержащие дефекты стабилизируют оптические свойства покрытий.

**Ключевые слова:** нитриды, пленки, покрытия, запрещенная зона, коэффициент поглощения, межзонное поглощение, локализованные состояния, ростовые дефекты.

DOI: 10.31857/S1028096021020096

### ВВЕДЕНИЕ

Нитриды алюминия и кремния благодаря широкой запрещенной зоне и стабильности свойств являются перспективными материалами для мощных оптоэлектронных приборов, работающих в условиях влияния радиации, электрического поля и градиентов температуры. Нитрид алюминия  $c\text{-AlN}$  применяют в приборах в качестве подложек и активных фотоэлектрических или эмиссионных слоев [1–6]. Аморфные пленки нитрида кремния  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  используют в солнечных элементах [7], в светоизлучающих устройствах [8] и в других приборах [9, 10]. Ростовые дефекты, неизбежно содержащиеся в материалах, снижают эксплуатационные характеристики приборов, что стимулирует изучение их природы, распределения и влияния на свойства. Локализованные состояния дефектов в запрещенной зоне нитридов с различной структурой и их природа изучены в большом объеме [2–6, 8–11]. Повышение стабильности свойств материалов наблюда-

ется при переходе от монокристаллов к поликристаллическим, высокодисперсным и нанокристаллическим материалам, в которых границы между структурными фрагментами обуславливают эффективный сток и аннигиляцию дефектов. Перспективными для приборов оптоэлектроники являются нанокompозитные покрытия из нитридов [12–15], которые исследуют относительно недавно. Они обладают уникальными свойствами, и для их нанесения отработаны методы магнетронного распыления [12–15]. Свойства нанокompозитных покрытий определяются условиями осаждения и зависят от их атомного состава.

Целью работы было изучение оптических свойств пленок  $c\text{-AlN}$ ,  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  и нанокompозитных покрытий Al–Si–N с переменным атомным составом, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на стекло, кремний и сталь, определение характеристик энергетических состояний ростовых дефектов, локализован-

ных в запрещенной зоне, установление природы дефектов и исследование их влияния на свойства.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пленки  $c$ -AlN,  $a$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и покрытия Al–Si–N осаждали на подложки из натрий-кальций-силикатного стекла, поликристаллического кремния и стали 12X18H10T методом реактивного магнетронного распыления. Концентрации алюминия  $N_{Al}$  и кремния  $N_{Si}$  в покрытиях по данным энергодисперсионного анализа составили:  $N_{Al} = 88–90$  и  $N_{Si} = 10–12$  мас. % в Al–Si–N90/10;  $N_{Al} = 70–73$  и  $N_{Si} = 27–30$  мас. % в Al–Si–N70/30;  $N_{Al} = 24–26$  и  $N_{Si} = 74–76$  мас. % в Al–Si–N 25/75;  $N_{Al} = 4–5$  и  $N_{Si} = 95–96$  мас. % в Al–Si–N4/96. Толщина пленок, рассчитанная по интерференционной картине,  $d = 0.5–15$  мкм. Спектры пропускания и отражения измеряли на спектрометрах Avaspec 2048 ( $h\nu = 1.3–3.6$  эВ) и Avaspec 3648 ( $h\nu = 1.1–6.2$  эВ). Спектральную зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий, осажденных на стекло, рассчитывали по спектральной зависимости оптической плотности  $D(h\nu)$ :

$$\alpha(h\nu) = D(h\nu)/d, \quad (1)$$

где  $d$  – толщина покрытия,  $D(h\nu)$  – разность между оптическими плотностями пленки на подложке и стеклянной подложки. Спектры  $\nu(h\nu)$  пленок на непрозрачных подложках были рассчитаны из спектров диффузного отражения  $R(h\nu)$  с учетом коэффициента отражения подложки:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu)(1 - R(h\nu))^2 / R(h\nu), \quad (2)$$

где спектральную зависимость коэффициента рассеяния  $A(h\nu)$  аппроксимировали выражением  $A(h\nu) = A_0 \exp(bh\nu)$  ( $A_0 = 10–300$  см<sup>-1</sup>,  $b = 0.8–1.9$ ), полученным путем согласования спектров отражения и пропускания однопленочных покрытий [15]. Спектры  $\alpha(h\nu)$  аппроксимировали по правилу Урбаха в интервалах значений энергии  $\Delta(h\nu)$ , в которых  $\ln \alpha \sim h\nu$  [15, 16]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U), \quad (3)$$

где  $E_U$  – энергия Урбаха,  $\alpha_0$  – предэкспоненциальный множитель. Параметры межзонного поглощения определяли в интервалах  $\Delta'(h\nu)$  при аппроксимации спектров  $\alpha(h\nu)$  степенной функцией:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g'(E_g''))^m, \quad (4)$$

где  $m = 1/2$  и  $2$  соответствуют прямым и непрямым межзонным разрешенным переходам через оптические щели  $E_g'$  и  $E_g''$  соответственно. Спектры анализировали и в рамках модели межзонного поглощения для аморфных материалов [15]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0'' \exp(-(h\nu - E_{g_0})^2 / 2\sigma^2), \quad (5)$$

где  $E_{g_0}$  – средняя ширина запрещенной зоны,  $E_g$  подчиняется гауссовому распределению относительно  $E_{g_0}$ ,  $\sigma^2$  – дисперсия  $E_g$ , обусловленная наведенными дефектами беспорядком. Концентрацию дефектов  $N$  рассчитывали из спектров поглощения по формуле:

$$N = 0.87 \times 10^{17} n / ((n + 2)^2 \gamma / f \alpha_0), \quad (6)$$

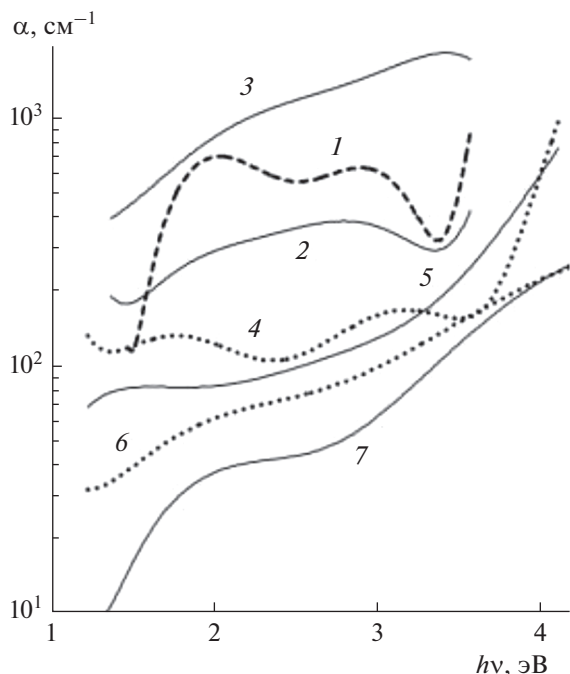
где  $n$  – показатель преломления,  $f$  – сила осциллятора перехода (полагали  $f = 1$ ),  $\alpha_0$  – коэффициент поглощения в максимуме локальной полосы с центром при  $h\nu_0$  и полушириной  $\gamma$ . Спектры флуориметрии  $I_{ФЛ}(h\nu)$  измеряли спектрофлуориметром Solar CM 2303 в интервале  $h\nu = 1.5–4.0$  эВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение концентрации  $N(h\nu)$  локализованных состояний дефектов в запрещенных зонах соединений, их заселенность электронами и степень перекрытия локализованных состояний за счет взаимодействия дефектов ( $\sim E_U$ ) определяются условиями осаждения (типом магнетрона, энергией ионов, мощностью разряда) и физическими свойствами подложки (электро- и теплопроводностью). Химическое взаимодействие атомов верхних слоев подложки с осаждаемыми ионами влияет на оптические свойства переходных слоев. Верхние слои стекла, обладающего низкой электро- и теплопроводностью, и нижние слои диэлектрических покрытий повреждаются низкоэнергетическими ионами плазмы в большей степени, чем при осаждении покрытий на кремний и сталь, радиационная стойкость, тепло- и электропроводность которых выше. Радиационные дефекты, наведенные в стекле и в переходном слое, нестабильны, и их локализованные состояния на уровне 1.5–3.3 эВ искажают спектры. Дефектообразование в кремнии и стали менее интенсивно, уровни дефектов не активны в интервале 1.5–3.3 эВ, который относится к их фундаментальному поглощению.

#### Пленки $c$ -AlN и $a$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

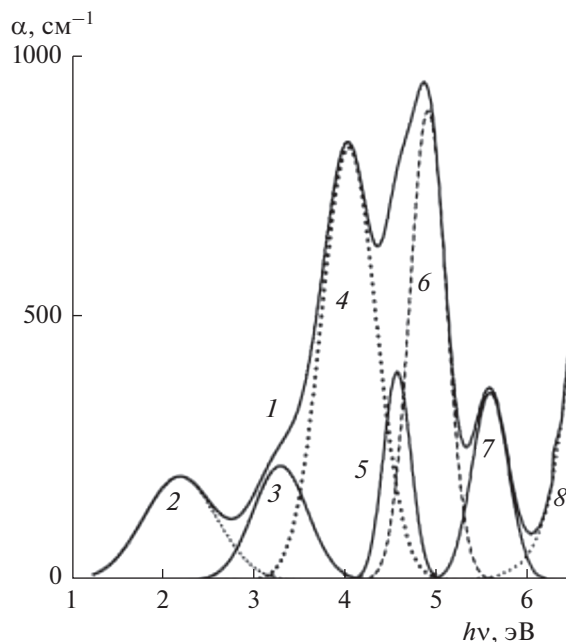
Поликристаллические пленки  $c$ -AlN имеют столбчатую структуру. Влияние подложки и толщины пленок на спектры  $\alpha(h\nu)$  и  $I_{ФЛ}(h\nu)$  хорошо проявляется в пленках  $c$ -AlN (рис. 1–3, табл. 1). Снижение коэффициента поглощения с ростом толщины  $d$  от 0.5 до 3–4 мкм для всех подложек указывает на улучшение микроструктуры пленок и их оптического качества (рис. 1). Край поглощения  $c$ -AlN на кремнии проявляется при характерных значениях  $E_g'' = 5.2–5.8$  эВ в случае не прямых и  $E_g' = 5.9–6.2$  эВ в случае прямых переходов аналогично [2, 5, 6]. Краевое поглощение значи-



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  пленок *c*-AlN, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из кремния (1–3), стекла (4, 5) и стали (6, 7). Толщина пленок  $d$ : 0.71 (1); 2.2 (2); 15.8 (3); 2.6 (4); 3.7(5); 1.55 (6); 3.2 мкм (7).

тельно слабее по сравнению с внутризонным поглощением, обусловленным локализованными состояниями дефектов (рис. 2). Уширение локальных полос на 0.1–0.3 эВ с толщиной пленок сопровождалось низкоэнергетическим сдвигом их центров на 0.05–0.1 эВ, увеличением  $E_U$  на 0.1–0.2 эВ и сужением запрещенной зоны на 0.3–0.6 эВ.

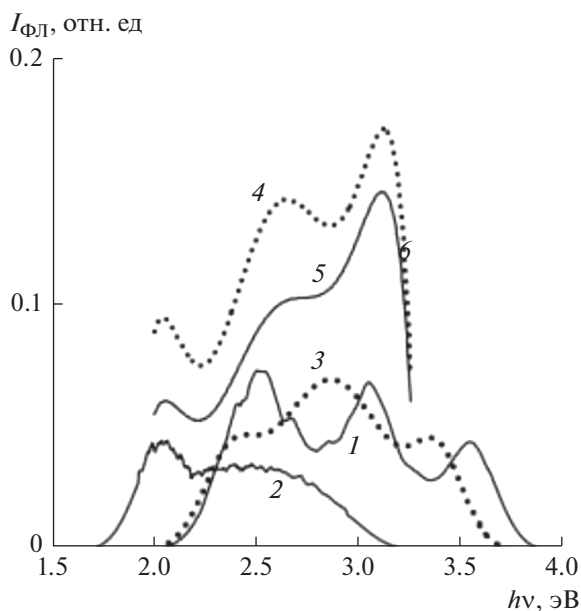
Локальный характер полос  $\alpha(h\nu)$  и  $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$  пленок *c*-AlN/Si при толщине  $d \leq 4$  мкм свидетельствует о слабом взаимодействии ростовых дефектов (рис. 1–3). С помощью разложения спектров поглощения выделены уровни с  $h\nu_0 = 2.2$  ( $\gamma = 0.4$ ), 3.3 (0.3), 4.05 (0.3), 4.6 (0.15), 4.9 (0.2), 5.6 эВ (0.2 эВ) (рис. 2, кривые 2–7). В спектрах фотолюминесценции зафиксированы центры с  $h\nu_0 = 2.5$  ( $\gamma = 0.17$ ), 3.05–3.1 (0.16) и 3.5–3.6 (0.13) эВ (рис. 3, кривая 1). Центры поглощения и люминесценции в *c*-AlN обычно ассоциируют с анионными  $V_N$  и катионными вакансиями  $V_{Al}$ , межузельными ионами  $Al_i$ , дефектами замещения  $O_N$ ,  $C_N$ ,  $Si_{Al}$  и простейшими комплексами дефектов  $Al_i \cdots Al_j$ ,  $Al_i \cdots O_N$ ,  $V_{Al} \cdots V_N$ ,  $V_{Al} \cdots O_N$ ,  $Si_{Al} \cdots O_N$  ( $C_N$ ),  $C_N - C_{Al} - c - C_N$  [1–6, 16–22]. Авторы связывают оптические центры с электронными переходами в локализованных состояниях подобных дефектов (табл. 1). Локальные полосы поглощения при 1.8–2.2 эВ возникают вследствие электронных переходов в



**Рис. 2.** Спектр поглощения  $\alpha(h\nu)$  пленки AlN, осажденной методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния (1), и его разложение на элементарные гауссианы. Толщина пленки 0.71 мкм. Параметры разложения:  $h\nu_0 = 2.2$  эВ,  $\gamma = 0.4$  эВ,  $\alpha_0 = 200$   $\text{cm}^{-1}$  (2); 3.3, 0.3 эВ, 220  $\text{cm}^{-1}$  (3); 4.05, 0.3 эВ, 830  $\text{cm}^{-1}$  (4); 4.6, 0.15 эВ, 400  $\text{cm}^{-1}$  (5); 4.92, 0.2 эВ, 900  $\text{cm}^{-1}$  (6); 5.6, 0.2 эВ, 360  $\text{cm}^{-1}$  (7). Край поглощения (8) рассчитан по формуле (3) при  $\alpha_{00} = 2 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^{-1}$  и  $E_U = 0.21$  эВ.

локализованных состояниях кластеров  $Al_i \cdots Al_j$  (рис. 1, кривые 1, 2, 4, 7; рис. 2, кривая 2) [16]. Пары  $V_{Al} - O_N$  образуют полосы поглощения в интервале 3.2–3.3 эВ (рис. 1, кривые 1, 4; рис. 2, кривая 3) и полосы фотолюминесценции при 2.5 и 3.05–3.1 эВ (рис. 3, кривая 1) [2, 6, 16]. Комплексы  $Al_i \cdots O_N$  и одиночные  $V_{Al}$  вносят вклады в интенсивную полосу поглощения 4.0–4.1 эВ (рис. 2, кривая 4) по аналогии с [2, 5, 16, 19, 20]. Полосы поглощения 4.6–4.7 эВ (рис. 2, кривая 5) и фотолюминесценции 3.5–3.6 эВ (рис. 3, кривая 1) наведены электронными переходами в локализованных состояниях дефектов  $V_{Al}$ ,  $O_N$ ,  $C_N$  [2, 5, 6, 16, 17, 22] или комплексов  $V_{Al} \cdots O_N$  (рис. 2, кривая 5) [6]. Полоса поглощения 4.9 эВ обусловлена точечными дефектами  $V_{Al}$  или  $O_N$  (рис. 2, кривая 6) [2, 4–6, 17–19]. Слабо выраженная полоса 5.7–5.8 эВ связана с комплексами  $Si_{Al} \cdots C_N$  [17].

Взаимодействие ростовых дефектов усиливается с толщиной пленок при  $d \geq 10$  мкм, о чем свидетельствуют спектры  $\alpha(h\nu)$ ,  $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$  и их энергетические параметры (рис. 1, кривая 3; рис. 3, кривая 2). Край поглощения в *c*-AlN на кремнии



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции  $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$  пленок  $c\text{-AlN}$  (1, 2),  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  (3), покрытий Al–Si–N90/10 (4) и Al–Si–N70/30 (5), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из кремния (1–3) и стали 5330 (4, 5). Толщина пленок  $d$ : 0.71 (1); 15.8 (2); 7.1 (3); 3.58 (4); 2.71 мкм (5). Энергия возбуждающего излучения 4.5 эВ.

расширяется от 5.5–6.2 до 5.0–6.3 эВ, а запрещенная зона сужается от 5.2–5.8 до 5.1 и от 6.2 до 6.03 эВ в случае непрямых ( $E_g''$ ) и прямых ( $E_g'$ ) переходов соответственно. Вследствие сильного перекрытия локализованных состояний 1.3–3.6 эВ ( $E_U = 1.3$  эВ) возникает дополнительное межзонное поглощение, реализуемое через оптические щели  $E_g'' = 0.55$  эВ в случае непрямых и  $E_g' = 2.54$  эВ в случае прямых переходов. Полоса межзонного поглощения гауссова типа характеризуется средней запрещенной зоной  $E_{g0} = 3.6$  эВ и дисперсией  $\sigma = 1.2$  эВ. С помощью разложения выделены широкие полосы поглощения с  $h\nu_0 = 1.4$  ( $\gamma = 0.35$ ), 2.3 (0.5) и 3.45 (0.5) эВ, обусловленные комплексами ростовых дефектов. Формирование комплексов дефектов подтверждает и низкоэнергетический сдвиг фотолюминесценции (рис. 3, кривая 2). Полосы фотолюминесценции при 2.05, 2.45 и 2.85 эВ ассоциируются с парами  $\text{Al}_i\text{--Al}_i$ ,  $\text{Al}_i\text{--}V_{\text{N}}$  и  $V_{\text{Al}}\text{--O}_{\text{N}}$  соответственно [6, 16, 17]. Спектры пленок на кремнии и на стали коррелируют с их толщиной (рис. 1, табл. 1). Пленки на стали характеризуются низким коэффициентом поглощения. Локализация полос возрастает с уменьшением коэффициента поглощения независимо от толщины пленок (рис. 1, кривые 6, 7). Усиление непрерывности распределения локализован-

ных состояний в них свидетельствует о преобладании комплексов ростовых дефектов.

Аморфные пленки  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на кремнии характеризуются экспоненциальным распределением локализованных состояний при 2.6–4.4 и 5.2–6.2 эВ. Межзонное поглощение реализуется через непрямую щель  $E_g'' = 2.3$  эВ, а полоса межзонного поглощения гауссова типа характеризуется параметрами  $E_{g0} = 4.5$ ,  $\sigma = 0.9$  эВ (табл. 1). Значения  $E_g''$  и  $E_{g0}$  характерны для  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  [9, 10, 23–27]. Влияние структурного беспорядка, наведенного ростовыми дефектами в  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ , сильнее, чем в  $c\text{-AlN}$ . Обнаружены локальные центры поглощения с  $h\nu_0 = 1.9$  ( $\gamma = 0.4$ ), 2.3 (1.4), 3.2 (0.45), 4.4 (0.45) эВ, обусловленные дефектами с концентрацией  $(1\text{--}5) \times 10^{18}$  см $^{-3}$ . По аналогии с [9, 10, 23–27] полоса 1.9 эВ отнесена к  $V_{\text{N}}$  или к недокоординированным атомам кремния III–Si. Полоса 2.3 эВ связана с оборванными связями кремния. Полоса 3.2 эВ отнесена к локализованным состояниям и оборванным связям азота и/или межузельным дефектам  $\text{Si}_i$ . Полоса 4.4 эВ не идентифицирована. Полоса фотолюминесценции с  $h\nu_0 = 2.37$  ( $\gamma = 0.13$ ) эВ отнесена к оборванным связям Si, а полосы 2.87 (0.28) и 3.4 (0.12) эВ к межузельным дефектам  $\text{Si}_i$  (рис. 3, кривая 3).

#### Покрyтия Al–Si–N

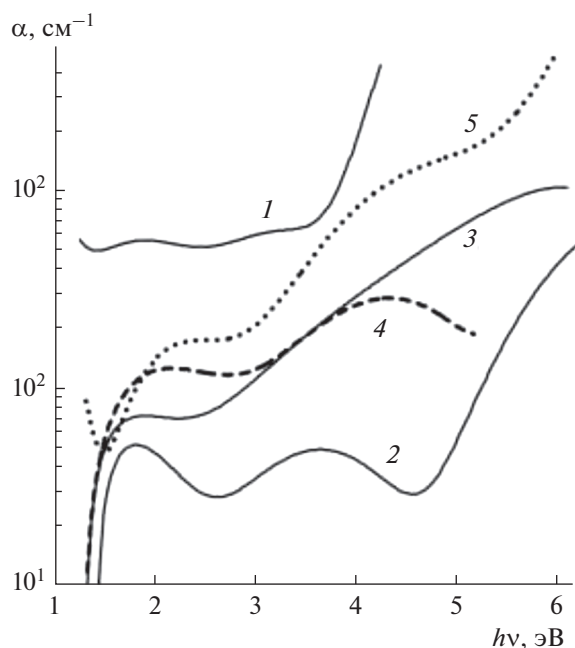
Оптические характеристики покрытий Al–Si–N определяются их композиционным составом, концентрацией ростовых дефектов различной природы, распределенных по структурным фрагментам и взаимодействием локализованных состояний этих дефектов, а также зависят от толщины покрытий и свойств подложки (рис. 4–7, табл. 1).

Структура поликристаллических покрытий Al–Si–N90/10 мало отличается от структуры пленок  $c\text{-AlN}$ , средний размер областей когерентного рассеяния составляет  $L_{\text{ОКР}} \sim 78$  нм. Разброс в характеристиках Al–Si–N90/10 для различных подложек значителен (рис. 4). Локальные полосы 1.9 и 3.0 эВ, свойственные ростовым дефектам  $c\text{-AlN}$ , лучше проявляются в Al–Si–N90/10 на стекле (рис. 1, кривая 4; рис. 4, кривая 1). Край поглощения Al–Si–N90/10 на стекле на 0.1–0.3 эВ шире, чем для  $c\text{-AlN}$  из-за взаимодействия ростовых дефектов. Наблюдается подобие в изменении спектров Al–Si–N90/10, осажденных на стали и на кремнии (рис. 4, кривые 2–5). Небольшое уширение края поглощения Al–Si–N90/10 на кремнии ( $E_U = 0.1$ ,  $E_g'' = 5.7$  и 6.0 эВ,  $E_g' = 5.8$  и 6.2 эВ) относительно  $c\text{-AlN}$  вызвано взаимодействием ростовых дефектов. Межзонное поглощение (полоса гауссова типа) покрытий Al–Si–N90/10 на кремнии реализуется при  $E_{g0} = 4.2\text{--}4.3$

**Таблица 1.** Оптические характеристики пленок нитридов алюминия, кремния и покрытий Al–Si–N, осажденных методом реактивного магнетронного распыления

Подложка	$\Delta(h\nu)$ , эВ	$E_U$ , эВ	$E''_g$ , эВ	$E'_g$ , эВ	$E_{g0}$ , эВ	$\sigma$ , эВ	$h\nu_0$ , эВ	$N$ , $\times 10^{17}$ см $^{-3}$	Дефект
<i>c</i> -AlN									
Стекло	3.7–4.3	0.31	3.9	–	–	–	3.20	9	$V_{Al}-O_N$
Кремний	5.5–6.2	0.21	5.8	6.2	–	–	2.20	6.4	$Al_i \cdots Al_i$
							3.30	5.3	$V_{Al}-O_N$
							4.05	20	$Al_i \cdots O_N$ , $V_{Al}$
							4.60	4.8	$C_N$
							4.90	15	$V_{Al}$ , $O_N$
5.80	5.8	$C_N-Si_{Al}$							
Сталь	1.3–6.2	1.06	2.14	4.4	5.0	1.0	2.20	2.4	$Al_i \cdots Al_i$
<i>a</i> -Si $_3$ N $_4$									
Кремний	2.6–4.4	0.63	2.3	–	4.5	0.9	1.90	11	$V_N$ , III–Si
	5.2–6.2	0.73					2.30	51	OC Si
							3.20	10	OC N, $Si_i$
Al–Si–N90/10									
Стекло	3.6–4.2	0.42	3.6	3.9	–	–	3.00	5.0	$V_{Al}-O_N$
Кремний	2.0–5.1 4.0–5.8 5.8–6.0	2.5 1.01 0.1	5.7	5.8	4.3	0.9	2.20	5.2	$Al_i \cdots Al_i$
							3.10	0.8	$V_{Al}-O_N$
							4.00	11	$Al_i \cdots O_N$
							4.85	3.5	$V_{Al}$ , $O_N$ , $C_N$
Сталь	1.3–6.2	1.0	3.3	5.4	5.8	1.4	2.00	50	–
							4.50	55	–
							5.00	25	$V_{Al}$ , $O_N$
Al–Si–N70/30									
Кремний	2.8–4.6	0.93	2.08	4.6	4.3	1.4	2.10	2.4	$Al_i \cdots Al_i$
Сталь	2.0–6.0	1.03	2.82	5.23	6.2	1.4	5.00	110	–
Al–Si–N4/96									
Стекло	1.6–4.0	0.66	2.26	3.4	–	–	1.55	2.0	III–Si
							2.05	4.2	$Al_i$
							2.50	6.7	OC Si
							3.30	21	$Si_i$
Кремний	2.7–4.2	0.74	2.19	–	–	–	2.20	2.2	$Al_i \cdots Al_i$
			5.35	5.45	–	–	4.10	6.5	$Al_i \cdots O_N$
Сталь	1.4–5.0	1.6	1.35	4.09	5.0	1.7	3.00	40	–
			5.00	40	–				

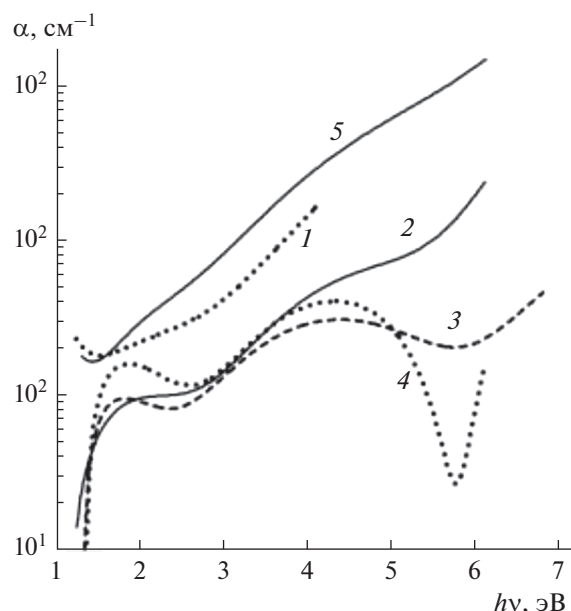
Примечание. OC – оборванные связи.



**Рис. 4.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий Al–Si–N90/10, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из стекла (1), кремния (2–4) и стали (5). Толщина пленок  $d$ : 1.7 (1); 1.65 (2); 1.88 (3); 2.75 (4); 1.33 мкм (5).

и  $\sigma = 0.9$ – $1.0$  эВ. Взаимодействие ростовых дефектов усиливается с толщиной покрытий. Об этом свидетельствует уширение локальных полос поглощения и повышение вклада локализованных состояний, экспоненциально распределенных при  $2.0$ – $5.1$  ( $E_U = 2.5$ ) и  $4.0$ – $5.8$  эВ ( $E_U = 1.01$  эВ) (рис. 4, кривые 2–4). Локальные уровни поглощения при  $2.1$ ,  $3.1$ ,  $4.0$  и  $4.85$  эВ отнесены к ростовым дефектам  $c$ -AlN. Полосы локализованных состояний, наведенные комплексами ростовых дефектов в Al–Si–N90/10 на стали, возникают вследствие экспоненциального распределения локализованных состояний (“экспоненциальное поглощение”) при  $1.3$ – $6.2$  эВ и  $E_U = 1.0$  эВ (рис. 4, кривая 5). Межзонное поглощение реализуется в результате не прямых и прямых переходов через оптические зазоры  $E_g'' = 3.3$  и  $E_g' = 5.4$  эВ, средняя ширина запрещенной зоны значительна:  $E_{g0} = 5.8$  эВ, а  $\sigma = 1.4$  эВ. Полосы фотолюминесценции Al–Si–N90/10 на стали при  $2.05$ ,  $2.65$  и  $3.12$  эВ отнесены к электронным переходам в локализованные состояния дефектов, принадлежащих  $c$ -AlN (рис. 3, кривая 4).

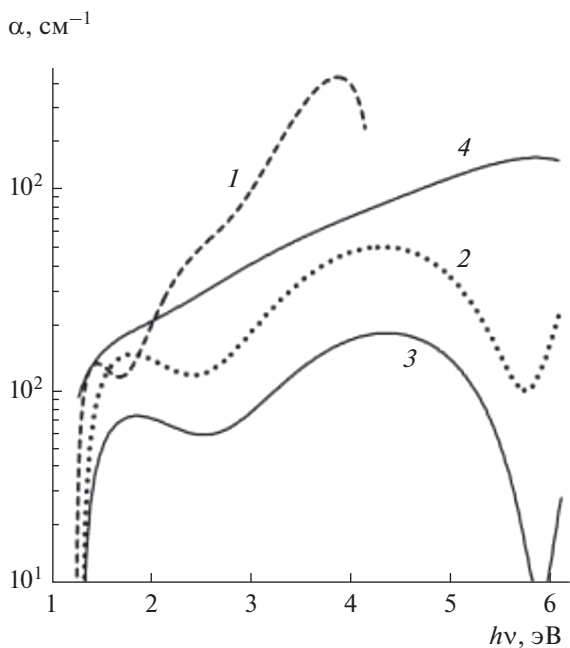
Поликристаллические покрытия Al–Si–N70/30 имеют близкую структуру, а  $L_{OKP} \sim 75$  нм. Разброс спектральных характеристик меньше, чем в Al–Si–N90/10, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии кремнийсодержащих дефектов на свойства. Спектры покрытий на стали и на стекле



**Рис. 5.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий Al–Si–N70/30, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из стекла (1), кремния (2–4) и стали (5). Толщина пленок  $d$ : 2.7 (1, 2); 6.15 (3); 7.94 (4); 2.0 мкм (5).

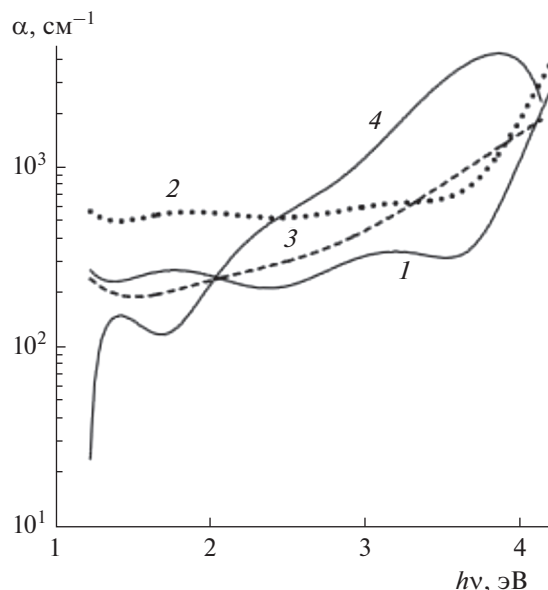
близки (рис. 5). Наибольшее различие характеристик покрытий на стали и на кремнии зафиксировано в интервале  $4.6$ – $6.2$  эВ. Разделение краевого и внутризонного поглощения на локализованные состояния, для которых преобладают широкие полосы комплексов ростовых дефектов, происходит при уменьшении коэффициента поглощения. Снижение коэффициента поглощения при  $5.0$ – $5.8$  эВ обусловлено взаимной компенсацией глубоких локализованных состояний точечных дефектов, свойственных  $c$ -AlN и  $a$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 5, кривые 2–4). Усиление непрерывности распределения локализованных состояний и сближение параметров экспоненциального и межзонного поглощения в Al–Si–N70/30 сопровождается увеличением дисперсии  $\sigma$  ширины запрещенной зоны. Степень статического беспорядка в Al–Si–N70/30 в целом заметно выше. Характеристики локальных полос фотолюминесценции ( $h\nu_0 = 2.05$  эВ,  $\gamma = 0.25, 2.65, 20.4, 3.12, 0.15$  эВ) пленок Al–Si–N70/30 близки к характеристикам Al–Si–N90/10, влияние кремнийсодержащих ростовых дефектов не обнаружено (рис. 3).

Покрытия Al–Si–N25/75 и Al–Si–N4/96 аморфные. Взаимодействие ростовых дефектов смешанной природы обуславливает преобладающее непрерывное распределение локализованных состояний (рис. 6, табл. 1). Экспоненциальное поглощение в Al–Si–N4/96 на стекле обусловлено локализованными состояниями  $1.6$ – $4.0$  эВ с силь-



**Рис. 6.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий Al-Si-N4/96 (1, 2, 4) и Al-Si-N25/75 (3), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из стекла (1), кремния (2, 3) и стали (4). Толщина пленок  $d$ : 3.1 (1); 2.8 (2, 4); 5.0 мкм (3).

ным перекрытием  $E_U = 0.66$  эВ (рис. 6, кривая 1). Межзонное поглощение реализуется в интервале  $\Delta'(h\nu) = 2.8-4.0$  эВ вследствие электронных переходов через оптические зазоры  $E_g'' = 2.2-2.3$  и  $E_g' = 3.4$  эВ. Путем разложения выделены локальные полосы:  $h\nu_0 = 1.55$  ( $\gamma = 0.25$ ), 2.05 (0.25), 2.5 (0.18), 3.3 (0.18), 2.9 (0.18), 3.3 (0.18), 3.85 (0.25) эВ. Согласно идентификации дефектов, в *c*-AlN [1, 4, 6, 16-22] и в *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [9, 10, 23-27] эти центры отнесены к дефектам III-Si (1.55 эВ), Al<sub>i</sub> (2.05 эВ), оборванным связям Si (2.5 эВ) и N (2.9 эВ), межзельным дефектам Si<sub>i</sub> (3.3 эВ). Спектры Al-Si-N4/96 и Al-Si-N25/75 близки по форме и энергетическим характеристикам, влияние толщины слабое (рис. 6). Резкое снижение коэффициента поглощения зафиксировано при  $h\nu = 5.6-5.8$  эВ (рис. 6, кривые 2, 3). Локальные полосы при 1.8 (2.2) и 4.0 (4.1) эВ в Al-Si-N4/96 на кремнии отнесены к комплексам Al<sub>i</sub>...Al<sub>i</sub> и Al<sub>i</sub>...O<sub>N</sub>. Непрерывный спектр локализованных состояний свойственен покрытиям на стали (рис. 6, кривая 4). Величины  $E_U = 1.6$  и  $\sigma = 1.7$  эВ свидетельствуют о наибольшей степени беспорядка, хотя значение  $E_{g0} = 5.0$  эВ хорошо соответствует запрещенной зоне *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [9, 10, 23-27]. Полосы 3.0 и 5.0 эВ наведены комплексами ростовых дефектов.

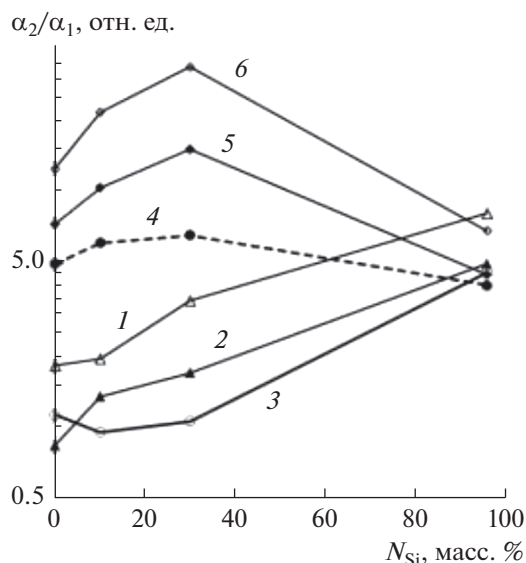


**Рис. 7.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  пленок *c*-AlN (1) и покрытий Al-Si-N90/10 (2), Al-Si-N70/30 (3) и Al-Si-N4/96 (4), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из стекла. Толщина пленок  $d$ : 2.59 (1); 1.7 (2); 2.7 (3); 3.06 мкм (4).

Спектры покрытий и их параметры  $h\nu_0$ ,  $\gamma$ ,  $E_U$ ,

$E_g'$ ,  $E_g''$ ,  $E_{g0}'$  изменяются с концентрацией  $N_{Si}$  аналогичным образом (рис. 1, 4-6, табл. 1). Локальные уровни, их расширение, исчезновение, преобразование в зону локализованных состояний более свойственны покрытиям на стекле (рис. 7). Однако схожее поведение кривых  $\alpha(h\nu, N_{Si})$  обнаружено и в случае покрытий на кремнии и стали (рис. 4-6). В целом степень статического беспорядка, наведенного ростовыми дефектами, возрастает с  $N_{Si}$ , о чем свидетельствуют зависимости  $E_U(N_{Si})$ ,  $E_g'(N_{Si})$ ,  $E_g''(N_{Si})$ . Экспоненциальное и межзонное поглощение меняется незначительно в интервале концентраций  $N_{Si} = 10-30$  мас. % (рис. 4, 5). Снижение коэффициента поглощения при  $h\nu \geq 3.0$  эВ для  $N_{Si} \geq 75$  мас. % обусловлено накоплением кремнийсодержащих ростовых дефектов с глубоко локализованными состояниями (рис. 6).

Различное влияние кремнийсодержащих ростовых дефектов на интенсивность электронных переходов в запрещенной зоне проявляется в изменении  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$ , где  $\alpha_1$  соответствует интервалу  $\Delta h\nu_1 = 1.5-2.5$  эВ, а  $\alpha_2$  - интервалам  $\Delta h\nu_2 = 3-4$ , 4-5 и 5-6 эВ (рис. 8). Увеличение  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$  при  $\Delta h\nu_2 = 3-4$  эВ независимо от материала подложки коррелирует с низкоэнергетическим сдвигом межзонного поглощения (рис. 1, кривые 4-7; рис. 8, кривые 1-3). Причиной может быть преобладающее накопление ростовых дефектов Si<sub>i</sub> по



**Рис. 8.** Зависимость отношения  $\alpha_2/\alpha_1$  от концентрации кремния  $N_{Si}$  в покрытиях, где  $\alpha_2$  — коэффициент поглощения в интервалах  $\Delta h\nu_2 = 3-4$  (1-3), 4-5 (4, 5), 5-6 эВ (6), а  $\alpha_1$  — коэффициент поглощения в интервале  $\Delta h\nu_1 = 1.5-2.5$  эВ. Покрытия осажены на подложки из стекла (1), кремния (2, 4) и стали (3, 5, 6).

сравнению с оборванными связями Si,  $V_N$  и III-Si (табл. 1). Определенное влияние на  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si}, \Delta h\nu_2 = 3-4$  эВ) в интервале концентраций  $N_{Si} = 0-30$  масс. % оказывает изменение заселенности локализованных состояний пар  $V_{Al}-O_N$ ,  $Al_i-O_N$  по сравнению с  $Al_i-Al_i$  при компенсации их кремнийсодержащими дефектами. В случае подложки из стали поведение  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$  при  $N_{Si} \leq 30$  масс. % обусловлено нестабильным изменением концентрации пар  $Al_i-Al_i$  и  $V_{Al}-O_N$  и  $Al_i-O_N$  (рис. 8, кривая 3). В целом влияние дефектов в переходном слое на  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$  уменьшается с электропроводностью подложки (рис. 8). Увеличение  $\alpha_2(\Delta h\nu_2 = 4-5, 5-6$  эВ)/ $\alpha_1(\Delta h\nu_1 = 1.5-2.5$  эВ) в покрытиях на стали и кремнии в интервале  $N_{Si} = 0-30$  масс. % вызвано преимущественным накоплением глубоких локализованных состояний  $V_{Al,N}$  (рис. 8, кривые 4-6). Нельзя исключить влияние кремнийсодержащих дефектов на заселенность локализованных состояний вакансий. Сильное снижение  $\alpha_2/\alpha_1$  при  $N_{Si} \geq 75$  масс. % обусловлено преобладающим накоплением дефектов оборванных связей Si и III-Si с локализованными состояниями 1.5-2.5 эВ (рис. 8, кривые 4-6). Концентрационные зависимости характеристик позволяют прогнозировать, что радиационная стойкость покрытий возрастет с увеличением содержания  $N_{Si}$ , как и в ряду покрытий, осажденных на стекло, кремний и сталь. Подобные результаты уже были получены при исследовании оптиче-

ских свойств покрытий Al-Si-N, подвергнутых влиянию мощного ионного облучения [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики межзонного, экспоненциального, внутризонного поглощения и люминесценции пленок *c*-AlN, *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и покрытий Al-Si-N, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложки из стекла, кремния и стали, определяются их составом, микроструктурой и свойствами подложки. Локальные оптические центры проявляются в *c*-AlN и в Al-Si-N при  $N_{Si} \leq 10$  масс. %. В пленках *c*-AlN и Al-Si-N90/10 на стали масс экспоненциальное распределение локализованных состояний и межзонное поглощение с непрямой при 2-3 эВ и прямой при 4-5 эВ запрещенной зоны и ее средней максимальной шириной 5.0-5.8 эВ. Ростовые дефекты типа  $Al_i$ ,  $V_{Al}$ ,  $O_N$  и их комплексы  $Al_i \cdots Al_i$ ,  $Al_i \cdots V_N$ ,  $V_{Al} \cdots O_N$  идентифицированы в *c*-AlN и в покрытиях с  $N_{Si} \leq 30$  масс. % на стекле и кремнии. Рост толщины покрытий вызывает сужение запрещенной зоны, сдвиг уровней точечных ростовых дефектов и формирование широких полос локализованных состояний комплексов. Взаимодействие ростовых дефектов вследствие перекрытия локализованных состояний обуславливает низкоэнергетический сдвиг экспоненциального и межзонного поглощения. Увеличение содержания кремния в покрытиях *c*-AlN и *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> за счет взаимодействия дефектов стимулирует уширение края поглощения, его постепенное исчезновение, размытие локальных уровней и усиление дополнительного межзонного поглощения. Кремнийсодержащие дефекты обуславливают увеличение степени статического беспорядка в материале покрытий и стабилизируют их оптические свойства.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в Томском политехническом университете в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета (грант № 144/2019) и Государственного задания в области научной деятельности (грант № FSWW-2020-0008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cho Y., Dierre B., Fukata N. et al. // Scripta Materialia. 2016. V. 110. P. 109. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.08.013>
2. Trinkler L., Berzina B. // Rad. Measur. 2014. V. 71. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.016>
3. Hevia D.F., Stampfl C., Vines F., Illas F. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 085202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085202>



4. Collazo R., Xie J., Gaddy B.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 191914.  
<https://doi.org/10.1063/1.4717623>
5. Alevli M., Ozgit C., Donmez I., Biyikli N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2012. V. 30. № 2. P. 021506.  
<https://doi.org/10.1116/1.3687937>
6. Bickermann M., Epelbaum B.M., Filip O. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2010. V. 7. № 7–8. P. 1743.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.200983422>
7. Bonilla R.S., Hoex B., Hamer Ph., Wilshaw P.R. // Phys. Stat. Sol. A. 2017. V. 214. № 7. P. 1700293.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>
8. Goncharova L.V., Nguyen P.H., Karner V.L. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 224302.  
<https://doi.org/10.1063/1.4936369>
9. Sonoda K., Tsukuda E., Tanizawa M., Yamaguchi Y. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 104501.  
<https://doi.org/10.1063/1.4914163>
10. Vedula R.P., Anderson N.L., Strachan A. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 205209.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205209>
11. Guo Q.X., Tanaka T., Nishio M., Ogawa H. // Vacuum. 2006. V. 80. P. 716.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.11.037>
12. Uglov V.V., Abadias G., Zlotski S.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 354. P. 264.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.043>
13. Gavrilo V.N., Kamenskikh A.S., Chukin A.V. // J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 671.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451017030272>
14. Musil J., Remnev G., Legostaev V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 1112.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.054>
15. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lauk A.L. et al. // Key Eng. Mater. Adv. Mater. Tech. Medical Purpose. 2016. V. 712. P. 3. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.712.3
16. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Физ. и хим. обраб. матер. 2004. № 1. С. 5.
17. Gaddy B.E., Bryan Z., Bryan I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 202106.  
<https://doi.org/10.1063/1.4878657>
18. Irmischer K., Hartmann C., Guguschev C. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 123505.  
<https://doi.org/10.1063/1.4821848>
19. Lu P., Collazo R., Dalmau R.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 131922.  
<https://doi.org/10.1063/1.2996413>
20. Mattila T., Nieminen R.M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 9571.
21. Slack G.A., Schowalter L.J., Morellic D., Freitas J.A. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 246. P. 287.
22. Hu Q., Tanaka S., Yoneoka T., Noda T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166. P. 70.
23. Ефремов М.Д., Володин В.А., Марин Д.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 2. С. 202.
24. Гриценко В.А. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 531.
25. Некрашевич С. С. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. Вып. 3. С. 220.
26. Deshpande S.V., Gulari E., Brown S.W., Rand S.C. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 12. P. 6534.  
<https://doi.org/10.1063/1.359062>
27. Grillo M.-E., Elliott S.D. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 085208.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.085208>
28. Remnev G., Tarbakov V., Pavlov S. et al. // Vacuum. 2018. V. 158. P. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.022>

## Optical Properties of Aluminum, Silicon Nitride Films and Al–Si–N Nanocomposite Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering

F. V. Konusov<sup>1,\*</sup>, S. K. Pavlov<sup>1,\*\*</sup>, A. L. Lauk<sup>1</sup>, A. V. Kabyshev<sup>1</sup>, R. M. Gadirov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

<sup>2</sup>Siberian Institute of Physics and Technology of Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: konusov@tpu.ru

\*\*e-mail: lab.sergey@gmail.com

The optical properties of films of aluminum and silicon nitrides and Al–Si–N coatings with a variable atomic composition deposited by reactive magnetron sputtering on substrates of glass, silicon, and steel are investigated. The absorption and luminescence characteristics are determined by the composition of the coatings and the microstructure and depend on the physical properties of the substrate. The absorption and luminescence centers are associated with intrinsic defects in nitrides and their simplest complexes. The relationships between the accumulation of growth defects, their interaction, the type of distribution of localized states, the band gap and the stability of optical properties are established. With an increase in the silicon content in the coatings, the degree of static induced disorder and the contribution of the continuous distribution of defect levels and interband absorption increase. Silicon-containing defects stabilize the optical properties of coatings.

**Keywords:** nitrides, films, coatings, band gap, absorption coefficient, interband absorption, localized states, growth defects.