

**О. К. Порада<sup>1</sup>, А. О. Козак<sup>1</sup>, В. І. Іващенко<sup>1,\*</sup>, С. М. Дуб<sup>2</sup>,  
Г. М. Толмачева<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
м. Київ, Україна

<sup>3</sup>ННЦ “Харківський фізико-технологічний інститут”,  
м. Харків, Україна

\*ivash@ipms.kiev.ua

### **Тверді плазмохімічні a-SiCN-покриття**

*Аморфні SiCN-покриття було осаждено на кремнієві підкладки методом плазмохімічного осадження (PECVD) з використанням гексаметилдісилазану в якості основного прекурсора. Досліджено вплив температури осадження на структуру, хімічний склад і механічні властивості покриттів. Встановлено, що при температурах до 400 °С мало місце осадження гідрогенізованих аморфних SiCN (a-SiCN:H)-покриттів, твердість яких не перевищує 23 ГПа. З подальшим підвищенням температури розподіл міцних зв'язків Si–C, Si–N і C–N в покриттях практично не змінюється, а кількість слабких водневих зв'язків C–H, Si–H і N–H зменшується. Як наслідок такого перерозподілу хімічних зв'язків при температурах 650–700 °С осаджуються a-SiCN-покриття з твердістю понад 32 ГПа. Відпал у вакуумі при 1200 °С не впливає помітно на структуру, твердість і модуль пружності a-SiCN-покриттів.*

**Ключові слова:** a-SiCN, тверді покриття, плазмохімічне осадження, PECVD, гексаметилдісилазан, наноінденування, твердість.

#### **ВСТУП**

Дані дослідження механічних властивостей Si–C–N-покриттів показують, що в залежності від методу отримання їхня твердість  $H$  може змінюватися в широких межах – від 6 до 40 ГПа [1–7]. Аморфні гідрогенізовані покриття a-SiCN:H, що осаджують, зазвичай, менш енергоємними методами, такими як плазмохімічне осадження (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition), фото-хімічне газофазне осадження (photo-CVD – photo-chemical vapor deposition), хімічне газофазне осадження з застосуванням електронного циклотронного резонансу (ECR-CVD – electron cyclotron resonance chemical vapor deposition) [1, 3], мають відносно низьку (6–25 ГПа) твердість [2, 4, 5]. Найвищу твердість отримують при осажденні покриття SiCN високотемпературними (більше 1000 °С) хімічним (CVD – chemical vapor deposition) (до 27–38 ГПа) [1, 3] і фізичним (PVD – physical vapour deposition) (25–40 ГПа) [8] газофазними осадженнями. Зазвичай такі плівки мають аморфну, рідше нанокристалічну або полікристалічну структуру.

Раніше автори вже досліджували вплив на твердість a-SiCN:H-покриття основних параметрів методу PECVD, а саме: потужності високочастотного газового розряду [9], кількості доданого до реактивної суміші азоту [10], на-

пруги зміщення [11], температури осадження  $T_0$  [12] та додаткового вакуумного відпалу. При цьому вивчали по чергові кожен параметр при зафіксованих інших. Таким чином було знайдено значення кожного з параметрів, що сприяють осадженню плівки з максимальною твердістю. Найбільше отримане значення твердості дорівнювало 25 ГПа. Тому природним є питання подальшого підвищення твердості  $\alpha$ -SiCN-покривів при збереженні їхньої аморфної структури. Останнє є дуже важливим, адже аморфні покриття є більш стійкими до окиснення, ніж нанокристалічні [13]. Результати [12] вказують, що температура осадження суттєво впливає на твердість покриттів. Отже, бажано було б підняти  $T_0$  вище 400 °С – максимальної температури в попередньому експерименті [12].

В даній роботі приведено аналіз структури, характерних хімічних зв'язків та механічних властивостей  $\alpha$ -SiCN-покривів, осаджених методом PECVD із гексаметилдісилазану (HMDSN) на кремнії при температурах до 700 °С.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

$\alpha$ -SiCN-покривтя одержували на лабораторній плазмохімічній установці (ПХУ), змонтованій на базі вакуумного універсального посту ВУП-5. У принцип роботи ПХУ закладено поєднання класичної конденсаторної схеми PECVD з радіочастотним розрядом між плоскими паралельними електродами та системи плазмохімічного травлення з подачею зміщення на електрод із підкладкою, яка підігривається. Така конфігурація розмежує процеси іонізації робочого газу в плазмі, збудженій високочастотним (ВЧ) генератором з частотою 40,68 МГц, і регулювання потоку іонів до підкладкотримача за рахунок утворення на ньому потенціалу негативного зміщення окремим ВЧ-генератором 5,27 МГц [9–12].

Властивості одержаних плівок визначаються кількома технологічними параметрами, межі регулювання яких обумовлено технологією та технічними можливостями обладнання. Основні з цих параметрів:  $T_0$  – температура осадження, яка змінюється в межах від 25 до 700 °С;  $P_{\text{п}}$  – питома потужність ВЧ-розряду, доцільні межі регулювання якої визначені в [9] від 0,1 до 0,2 Вт/см<sup>3</sup>;  $U_b$  – напруга негативного зміщення на підкладці з діапазоном регулювання від 0 до –300 В;  $F_{\text{N}_2}$  – потік азоту;  $F_{\text{H}+\text{HMDSN}}$  – потік транспортного водню з парою гексаметилдісилазану через барботер у межах 0–20 см<sup>3</sup>/хв;  $p$  – тиск робочого газу в реакторі, що забезпечує стабільність ВЧ-розряду для всіх можливих комбінацій інших параметрів осадження й може змінюватися в межах 0,1–0,5 Тор;  $t$  – час осадження, визначається тільки бажаною товщиною осаджуваної плівки. Рівень впливу наведених параметрів на характер осадження різний. Комбінуючи їх, можна отримувати плівки з різними властивостями. Завдяки додаванню азоту у газову суміш створювали умови для формування стехіометричного складу осаджених плівок [14]. Слід зауважити, що експериментально визначений оптимальний тиск газової суміші в реакторі становив ~ 0,2 Тор, а не 0,5–1,0 Тор, що характерно для ПХУ, яка збуджується радіочастотним генератором 13,56 МГц. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що ВЧ-генератор з частотою 40,67 МГц створює кращий іонізуючий ефект робочого газу [15], що дає змогу проводити осадження при більш низьких тисках газової суміші. Цьому сприяє також використання водню як основного плазмоутворюючого газу з низьким потенціалом іонізації.

Підкладками для отримання тестових зразків слугували стандартні пластини з монокристалічного кремнію, площа робочої поверхні яких дорівнює середньоквадратичної шорсткості ( $R_q \approx 0,4$  нм), обчисленої в полі 3×3 мкм.

Підкладки перед завантаженням у реактор піддавали механічному очищенню в ультразвуковому диспергаторі. Для хімічного травлення поверхневої окисної плівки підкладок використовували 10 %-ний розчин фтористоводневої кислоти. Промивали підкладки деіонізованою водою. Безпосередньо в реакторі перед початком осадження здійснювали доочищення підкладки у водневій плазмі протягом 1–2 хв. Щоб дослідити вплив підвищеної  $T_0$  на властивості плівок, усі інші параметри було зафіксовано:  $U_b = -250$  В,  $p = 0,2$  Тор,  $P_{II} = 0,2$  Вт/см<sup>3</sup>,  $F_{H+HMDSN} = 12$  см<sup>3</sup>/хв, потік доданого азоту  $F_{N_2} = 1,0$  см<sup>3</sup>/хв,  $t = 60$  хв. У такому режимі покриття було осаджено при температурах 300, 400, 500, 650 і 700 °С. Необхідно зауважити, що для нагріву підкладки до високої температури було вжито ряд технічних заходів по зменшенню витоку тепла нагрівача на місця зосередження гумових та фторопластових вакуумних ущільнювачів елементів в камері осадження. Також було змонтовано додаткове зовнішнє водяне та повітряне тепловідведення з ділянок розміщення ущільнювачів. Відпалювання осаджених покриттів проводили у вакуумі ( $10^{-5}$  Тор) при температурі 1200 °С протягом 1 год.

Товщину покриттів визначали на оптичному інтерференційному профілометрі Мікрон-альфа (Україна). Структурний аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М в  $CuK\alpha$ -випромінюванні. Наявність характерних хімічних зв'язків виявляли за допомогою інфрачервоних спектрів за кімнатної температури в межах хвильових чисел 400–4000 см<sup>-1</sup> на ІЧ-фур'є-спектрометрі ФСМ-1202 ("Инфраспек", Росія). Топологію поверхні плівок досліджували за допомогою атомного силового мікроскопу NanoScope IIIa Dimension 3000 ("Digital Instruments", USA). Механічні випробування тонких покриттів проводили на приладі Nano Indenter G200 ("Agilent Technologies", USA). Використовували індентор Берковича з радіусом затуплення  $\sim 340$  нм (дані атомно-силової мікроскопії). Наноіндентування проводили у режимі неперервного контролю жорсткості контакту (CSM) [16]. При таких випробуваннях напруга, яка подається на пристрій навантаження індентора, модулюється низько амплітудним (2 нм) та низько частотним (45 Гц) сигналом. Наноіндентування у режимі CSM дозволяє отримувати залежність середнього контактного тиску та модуля пружності  $E$  від переміщення індентора. Випробування проводили при постійній швидкості деформації ( $\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ ), де  $h$  – переміщення індентора;  $t$  – час), яка дорівнювала 0,05 с<sup>-1</sup>.

Навантаження на індентор збільшували до тих пір, доки переміщення не зросло до 200 нм. На кожному зразку наносили по 10 відбитків.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Товщина отриманих плівок SiCN була в межах 550–800 нм залежно від режиму осадження. На рис. 1 показано, як впливає температура осадження на швидкість осадження плівки. Видно, що при підвищенні  $T_0$  до 400 °С спостерігається помітне збільшення швидкості осадження, що можна пояснити додатковим термічним стимулюванням хімічної реакції на поверхні підкладки. Подальше зростання температури підкладкотримача зменшує швидкість осадження, що обумовлено переважанням процесу ущільнення плівки за рахунок ефузії водню з плівок та збільшенням кількості десорбованих високоенергетичних фрагментів при зростанні  $T_0$  [17].

На рис. 2. приведено дифрактограми покриттів, що отримано при різних температурах осадження та при відпалі при 1200 °С, з яких можна зробити висновок про те, що в усіх випадках структура SiCN-покриттів є аморфною.

Проведені дослідження поверхні плівок за допомогою атомного силового мікроскопу свідчать про те, що шорсткість плівок дуже низька завдяки аморфній структурі і дорівнює 0,5–1,0 нм.

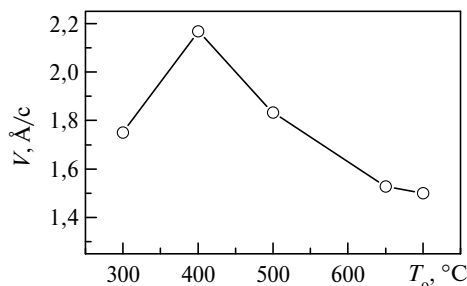


Рис. 1. Залежність швидкості осадження покриттів a-SiCN від температури осадження.

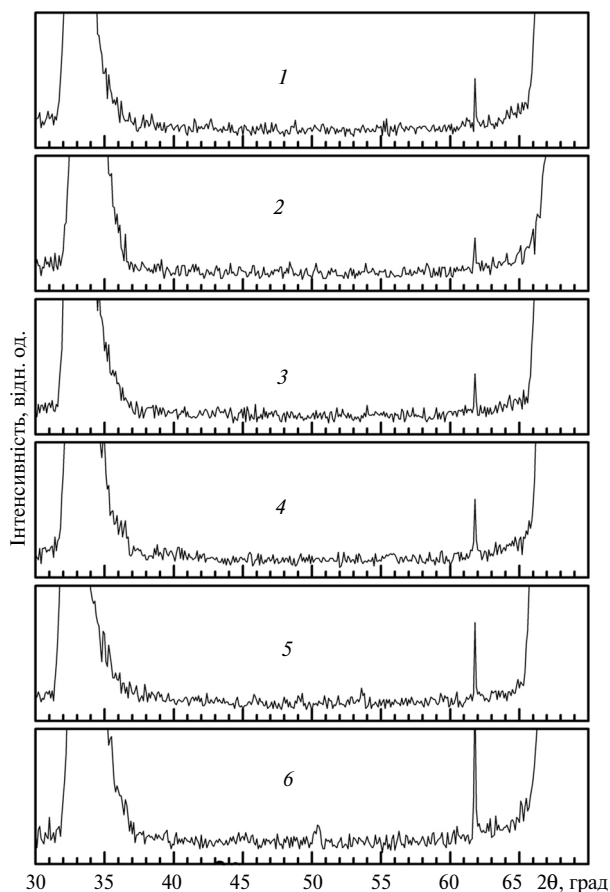


Рис. 2. Дифрактограми плівок SiCN, отриманих при температурах осадження 300 (1), 400 (2), 500 (3), 650 (4), 700 (5) °C і відпалених при 1200 °C (6).

На рис. 3 представлено залежності твердості і пружного модуля від глибини проникнення індентора Берковича для покриттів, осаджених за різних температур. Добре видно, що пружний модуль більш чутливий до впливу підкладки, ніж твердість – він досягає максимального значення при проник-

ненні індентора до 25 нм, після чого значення пружного модуля плавно спадає.

Більш різке спадання пружного модуля високотемпературних плівок, ніж низькотемпературних, пов'язано з їхньою малою товщиною (див. рис. 1). На рис. 4 показано залежність твердості та пружного модуля  $\alpha$ -SiCN-покриттів в залежності від температури осадження. З рис. 4 видно, що збільшення температури осадження сприяє зростанню твердості та модуля пружності  $\alpha$ -SiCN-покриттів. Якщо порівнювати вплив  $T_0$  з впливом інших параметрів на твердість та пружність [9–12], то можна зробити висновок, що  $T_0$  є одним із головних параметрів у формуванні  $\alpha$ -SiCN-покриттів з високою твердістю.

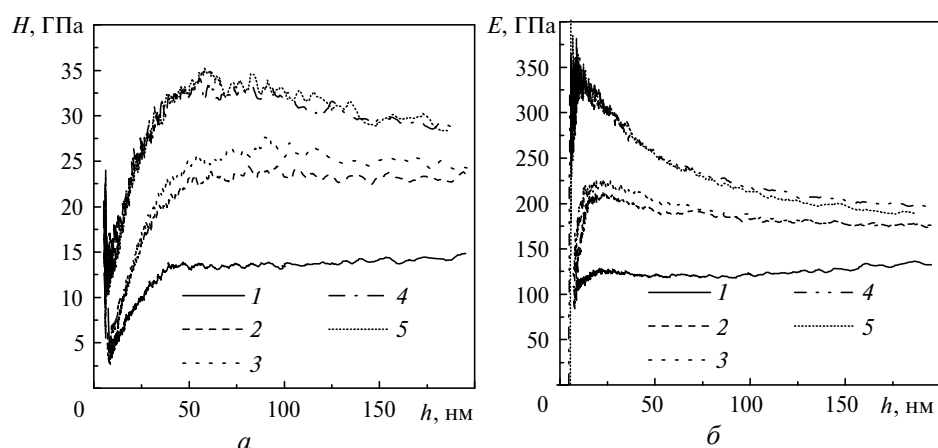


Рис. 3. Твердість (а) та модуль пружності (б)  $\alpha$ -SiCN-покриттів, отриманих при температурах осадження 300 (1), 400 (2), 500 (3), 650 (4), 700 (5) °С, як функція переміщення індентора Берковича.

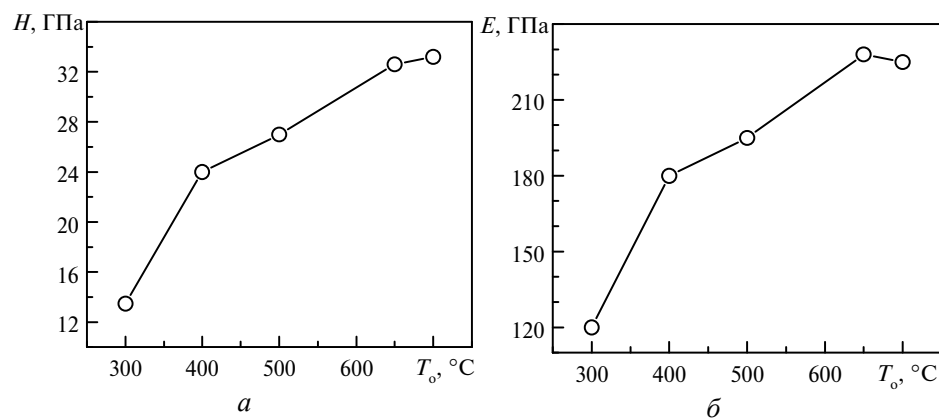


Рис. 4. Залежність твердості (а) та пружного модуля (б) від температури осадження.

Для того, щоб детальніше з'ясувати природу впливу умов осадження на механічні властивості, було досліджено хімічні зв'язки та структура плівок. Виявити наявність зв'язків, які визначають твердість  $\alpha$ -SiCN-покриттів, можна з ІЧ-спектрів поглинання, що представлені на рис. 5, а та в [3, 4, 18–24]. На всіх спектрах спостерігається домінуюча широка смуга поглинання в інтервалі 600–1300  $\text{cm}^{-1}$  і чотири смуги поглинання в інтервалі 1300–3500  $\text{cm}^{-1}$ . Широку смугу поглинання можна розглядати як сукупність коливань зв'язків

Si-C ( $610\text{--}877\text{ cm}^{-1}$ ) [24], Si-N ( $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ) [23] та Si-O ( $1000\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ ) [19]. Смуги поглинання в діапазоні  $1300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до коливань зв'язків C-C при  $1555\text{ cm}^{-1}$  і зв'язків C-N [19] та/або Si-H [4] при  $2130\text{ cm}^{-1}$ , а також коливань водневих зв'язків C-H [21] і N-H [4, 20] при  $2877$  і  $3375\text{ cm}^{-1}$  відповідно. Неважко помітити, що при збільшенні  $T_0$  зменшується інтенсивність поглинання в інтервалі  $1200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , тоді як зміна конфігурації піків коливань в межах основної смуги поглинання  $600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  зі зміною  $T_0$  малопомітна. Основна смуга поглинання була розкладена на гаусові компоненти, що дало змогу детальніше показати наявність основних характерних зв'язків і зміну їхньої кількості залежно від температури осадження. На рис. 5, б показано результати розкладу інфрачервоних спектрів поглинання на гаусові складові. Відокремлену ділянку, яку для зручності показано в дзеркальному відображенні щодо горизонтальної осі, представлено трьома

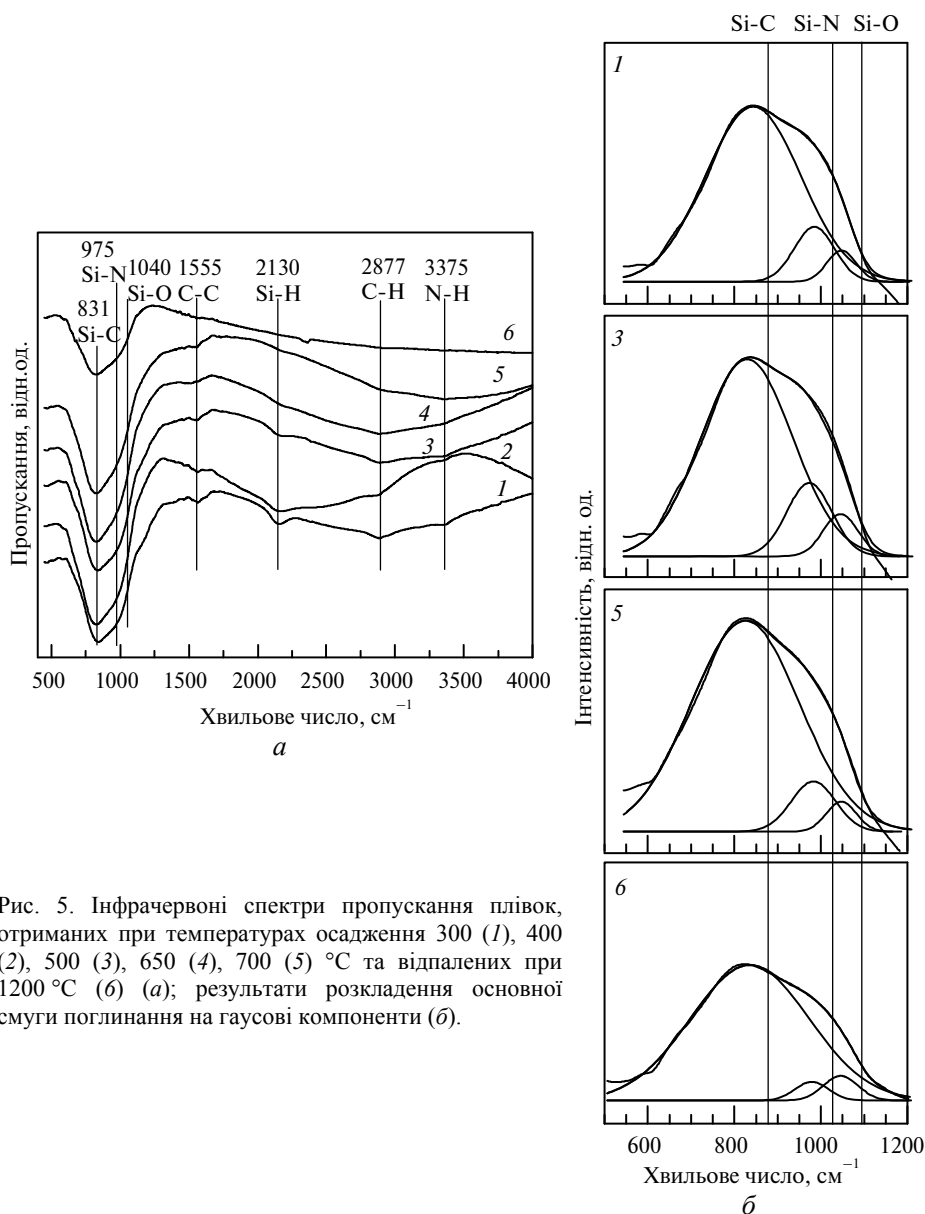


Рис. 5. Інфрачервоні спектри пропускання плівок, отриманих при температурах осадження  $300$  (1),  $400$  (2),  $500$  (3),  $650$  (4),  $700$  (5)  $^{\circ}\text{C}$  та відпалених при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (6) (а); результати розкладення основної смуги поглинання на гаусові компоненти (б).

компонентами. Для всіх плівок положення піків компонент розкладання характеризується хвильовими числами 830, 975 і 1044  $\text{cm}^{-1}$ , які можна, беручи до уваги [10], відповідно віднести до коливань розтягувальних мод зв'язків Si–C [24], Si–N у  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [18] і Si–O [25]. При цьому площі фігур розкладання можна вважати незмінними в межах похибки розкладання. Видно, що домінуючими в плівках є Si–C-зв'язки. Додамо, що, згідно [18], в представленій області також знаходяться коливання водневих зв'язків  $(\text{SiH}_2)_n$  із піком при 915  $\text{cm}^{-1}$ , Si–H при 978  $\text{cm}^{-1}$  та  $\alpha$ -SiC–H і C–H<sub>n</sub> з положенням піку при 990  $\text{cm}^{-1}$ . На жаль, аналіз водневих зв'язків в межах основної смуги поглинання практично неможливий завдяки інтенсивним коливанням зв'язків Si–C, Si–N, Si–O в цій ділянці поглинання і неупорядкованості Si–C- і Si–C–N-матриць [26]. Автори допускають, що зменшення гаусового піку при 975  $\text{cm}^{-1}$  з ростом  $T_0$ , а також при відпалі відбувається за рахунок ефузії водню. Також спостерігається тенденція до зменшення інтенсивності коливань водневих зв'язків при 2130, 2877 і 3375  $\text{cm}^{-1}$  зі збільшенням  $T_0$  і при відпалі зразків. Таким чином, ІК-спектри вказують на зменшення кількості водневих зв'язків з ростом  $T_0$  на фоні незмінної кількості основних зв'язків Si–C. Завдяки специфіці технології, густина водню у плазмі є особливо великою, що створює надмірну кількість іонів водню в зоні осадження. Це, при помірній (до 400 °C)  $T_0$ , призводить до утворення гідрогенізованих  $\alpha$ -SiCN:H-покриттів, що підтверджується наявністю Si–H-, C–H- та N–H-комплексів в спектрах ІК-поглинання. Гідрогенізована структура сприяє утворенню мікропорожнин, тобто призводить до зменшення щільності плівки і погіршення її механічних властивостей. Тож при низьких  $T_0$  утворюються пористі гідрогенізовані структури з низькою твердістю і великою кількістю слабких водневих зв'язків. При більш високих  $T_0$  інтенсивність утворення водневих зв'язків знижується, що сприяє ущільненню та зміцненню покриття і в результаті приводить до збільшення їхньої твердості та модуля пружності.

Отримані результати вказують на те, що зниження вмісту водню з ростом  $T_0$  від 300 до 700 °C суттєво вплинуло на структуру та механічні властивості  $\alpha$ -SiCN-покриттів. Структура аморфних SiCN покриттів змінилася з гідрогенізованої ( $\alpha$ -SiCN:H) на звичайну ( $\alpha$ -SiCN). При цьому твердість збільшилася майже в три рази (з 13 до 32 ГПа), а модуль пружності збільшився тільки вдвічі (з 116 до 219 ГПа). Тому для високотемпературних  $\alpha$ -SiCN-покриттів відношення  $H/E$  значно вище, ніж для  $\alpha$ -SiCN:H-покриттів – 0,142 і 0,106 відповідно. Відомо, що зносостійкість неметалічних матеріалів пропорційна відношенню  $H/E$ . Чим вище це відношення, тим вища зносостійкість [27, 28]. Таким чином, для підвищення зносостійкості захисних покриттів не обов'язково прагнути до дуже високої твердості. Дуже тверді матеріали, як правило, крихкі, що знижує їхню зносостійкість. Тому важливо знизити модуль пружності та одночасно підвищити твердість захисного покриття. Звичайно цю мету досягають формуванням нанокомпозитних покриттів, які складаються з твердих нанокристалітів у аморфній матриці (наприклад, nc-TiN/ $\alpha$ -SiN<sub>x</sub> [29]). Відомо, що при формуванні таких нанокомпозитних покриттів їхня твердість зростає, а модуль пружності знижується у порівнянні з нанокристалічними покриттями [27, 30–31]. Наприклад, для нанокомпозитних nc-(Ti,Zr)/ $\alpha$ -AlN (вміст алюмінію – 14 % (at.)) покриттів відношення  $H/E$  зростає до 0,106 у порівнянні з 0,072 для нанокристалічного твердого розчину (Ti,Zr,Al)N (вміст алюмінію – 7 % (at.)) [31]. Отримані результати вказують на те, що аморфні матеріали також можуть мати високе (0,142) відношення  $H/E$ , яке набагато вище, ніж для традиційних нанокомпозитних покриттів. Крім того, при висо-

ких температурах, які виникають при різанні, аморфні покриття є бар'єром для хімічної взаємодії ріжучого інструменту з поверхнею деталі. Ця обставина дозволяє додатково підвищити зносостійкість ріжучого інструменту.

Таким чином, завдяки високій твердості, високому відношенню  $H/E$ , низькій шорсткості і аморфній структурі плазмохімічний  $a\text{-SiCN}$ , отриманий за температур 650–700 °С, є перспективним матеріалом захисних та зносостійких покриттів для ріжучого інструменту.

## ВИСНОВКИ

При дослідженні структури, хімічного складу та механічних властивостей  $a\text{-SiCN}$ -покриттів, отриманих плазмохімічним методом з гексаметилдисилазану при температурах від 300 до 700 °С, встановлено, що всі отримані зразки є рентгеноаморфними. Суттєві відмінності структур кристалів  $\text{SiC}$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4$  перешкоджають їх утворенню і росту в  $a\text{-SiCN}$  плівках, тому вони залишаються аморфними навіть після вакуумного відпалу при 1200 °С.

Температура осадження суттєво впливає на хімічний склад покриттів. При  $T_0$  до 400 °С отримуються  $a\text{-SiCN}$ -покриття з високим вмістом водню ( $a\text{-SiCN:H}$ ). При подальшому підвищенні температури має місце осадження покриттів з низьким вмістом водню ( $a\text{-SiCN}$ ). Нанотвердість та модуль пружності аморфних плівок збільшуються відповідно від 13 до 32 ГПа і від 116 до 219 ГПа з ростом  $T_0$  з 300 до 700 °С.

Зростання твердості  $a\text{-SiCN}$ -покриттів при підвищенні температури осадження викликане зменшенням кількості слабких водневих зв'язків  $\text{Si-H}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{N-H}$  через ефузію водню на фоні малопомітної зміни кількості міцних зв'язків  $\text{Si-C}$  і  $\text{Si-N}$ .

Зважаючи на високі твердість і відношення  $H/E$  плазмохімічних  $a\text{-SiCN}$ -покриттів, їхню аморфну структуру та низьку шорсткість, вони можуть бути рекомендовані для використання в мікроелектромеханічних системах, а також як захисні та зносостійкі покриття для ріжучого інструменту.

Автори висловлюють подяку співробітникам Інституту проблем матеріалознавства НАН України І. І. Тимофєєвій за допомогу при дослідженні структури плівок методом рентгенівської дифрактометрії і Т. В. Томілі за допомогу при дослідженні хімічних зв'язків методом інфрачервоної спектроскопії.

*Аморфные SiCN-покрытия были осажжены на подложки из кремния методом плазмохимического осаждения (PECVD) с применением гексаметилдисилазана как основного прекурсора. Исследовано влияние температуры осаждения на структуру, химический состав и механические свойства покрытий. Установлено, что при температурах до 400 °С происходит осаждение гидрогенизированных аморфных SiCN (a-SiCN:H)-покрытий, твердость которых не превышает 23 ГПа. При дальнейшем повышении температуры распределение сильных связей Si-C, Si-N и C-N в покрытиях практически не изменяется, а количество слабых водородных связей C-H, Si-H и N-H существенно уменьшается. В результате такого перераспределения химических связей при температурах 650–700 °С осаждаются a-SiCN-покрытия с твердостью до 32 ГПа. Отжиг в вакууме при 1200 °С не оказывает заметного влияния на структуру, твердость и модуль упругости a-SiCN-покрытий.*

**Ключевые слова:**  $a\text{-SiCN}$ , твердые покрытия, плазмохимическое осаждение, PECVD, гексаметилдисилазан, наноинденитрование, твердость.

*Amorphous SiCN coatings have been deposited on silicon substrates by plasmachemical technique (PECVD) using hexamethyldisilazane as basic precursor. The effect of deposition temperature on structure, chemical composition and mechanical properties of*



coatings has been studied. It was found that deposition of hydrogenated amorphous SiCN (*a*-SiCN:H) coatings take place at temperatures lower 400 °C with hardness < 23 GPa. Distribution of strong Si–C, Si–N i C–N bonds in coatings at further increase of temperature is not changed practically and number of weak hydrogen bonds C–H, Si–H and N–H decreased considerably. The hardness of *a*-SiCN coatings increase up to 32 GPa at deposition temperatures from 650 to 700 °C in results of such rearrangement of chemical bonds. Annealing in vacuum at 1200 °C doesn't effect appreciably the structure, hardness and elastic modulus of *a*-SiCN coatings.

**Keywords:** *a*-SiCN, hard coatings, plasmochemical technique, PECVD, hexamethyldisilazane, nanoindentation, hardness.

1. Bendeddouche A., Berjoan R., Bêche E. et al. Structural characterization of amorphous SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> chemical vapor deposited coatings // J. Appl. Phys. – 1997. – **81**. – P. 6147–6154.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Shi Z., Wang Y., Huang N. et al. Microstructure, mechanical properties and wetting behavior of F: Si–C–N films as bio-mechanical coating grown by DC unbalanced magnetron sputtering // J. Alloys Compd. – 2013. – **552**. – P. 111–118.
6. Peter S., Günther M., Berg S. et al. Mid-frequency PECVD of *a*-SiCN:H films and their structural, mechanical and electrical properties // Vacuum. – 2013. – **90**. – P. 155–159.
7. Lo H. C., Wu J. J., Wen C. Y. et al. Bonding characterization and nano-indentation study of the amorphous SiC N films with and without hydrogen incorporation // Diamond Relat. Mater. – 2001. – **10**. – P. 1916–1920.
8. Vlček J., Kormunda M., Čížek J. et al. Influence of nitrogen–argon gas mixtures on reactive magnetron sputtering of hard Si–C–N films // Surf. Coat. Technol. – 2002. – **160**. – P. 74–81.
9. Иващенко Л. А., Иващенко В. І., Порада О. К. та ін. Характеристика плазмохімічних покриттів, осаджених із використанням гексаметилдисилазану // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 4. – С. 42–48.
10. Ivashchenko V. I., Kozak A. O., Ivashchenko L. A. et al. Characterization of SiCN thin films: experimental and theoretical investigations // Thin Solid Films. – 2014. – **569**. – P. 57–63.
11. Порада О. К. Вплив потенціалу зміщення на властивості плівок Si–C–N, отриманих на кремнії плазмохімічним методом із гексаметилдисилазану // Наноструктурное материаловедение. – 2014. – № 3–4. – С. 32–37.
12. Козак А. О., Иващенко В. І. Иващенко Л. А. та ін. Структурні, механічні і оптичні властивості плазмохімічних Si–C–N плівок // Журнал нано- та електронної фізики. – 2014. – **6**, № 4, art. 04047.
13. Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends // Plasma Surface Engineering Research and its Practical Applications / Ed. by R. Wei. – Kerala, India: Research Signpost Publisher, 2008. – P. 1–34.
14. Смирнова Т. П., Бадалян А. М., Яковкина Л. В. и др. Пленки карбонитрида кремния – перспективный функциональный материал, синтезированный из новых источников // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – **9**. – С. 857–864.
15. Левитский С. М. Потенциал пространства и распыления электродов в высокочастотном разряде // Журнал технической физики. – 1957. – **XXVII**, вып. 5. – С. 1001–1009.
16. Hay J., Agee P., Herbert E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // Exp. Tech. – 2010. – N 3. – P. 86–94.
17. Handbook of Thin Film Technology / Ed. by L. I. Maissel, R. Glang. – New York: McGraw Hill, 1970. – V. 2. – 765 p.
18. 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.
19. Huran J., Valovi A., Kučer M. et al. Hydrogenated silicon carbon nitride films prepared by PECVD technology: properties // J. Electric. Eng. – 2012. – **63**. – P. 333–335

20. Kuo D., Yang D. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon carbonitride using hexamethyldisilazane and nitrogen // *Thin Solid Films*. – 2000. – **374**. – P. 92–97.
21. 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.
22. Xiao X.-C., Li Ya-W., Song L.-X. 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 // *Ibid.* – 2000. – **156**. – P. 155–160.
23. Xu M., Xu S., Hung 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.
24. Yan X. B., Tay B. K., Chen G., Yang S. R. Synthesis of silicon carbide nitride nanocomposite films by simple electrochemical method // *Electrochem. Commun.* – 2006. – **8**. – P. 737–740.
25. Wu X. C., Cai R. Q., Yan P. X. et al. SiCN thin film prepared at room temperature by RF reactive sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – **185**. – P. 262–266.
26. Ivashchenko V. I., Shevchenko V. I. Effects of short-range disorder upon electronic properties of a-SiC alloys // *Ibid.* – 2001. – **184**. – P. 137–143.
27. 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.
28. 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.
29. Veprek S. Nanostructured superhard materials, in: *Handbook of Ceramic Hard Materials* / Ed. by R. Riedel. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – P. 104–139.
30. Abadias G., Koutsokeras L. E., Dub S. N. et al. Reactive magnetron co-sputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti–Zr–N and Ti–Ta–N // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2010. – **28**. – P. 541–551.
31. Saladukhin A., Abadias G., Michel A. et al. Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN coatings // *Thin Solid Films*. – 2013. – **538**. – P. 32–41.
32. Иващенко В. И., Дуб С. Н., Скрынский П. Л. и др. Nb–Al–N-тонкие пленки: структурный переход от нанокристаллического твердого раствора nc-(Nb,Al)N к нанокompозиту nc-(Nb,Al)N/a-AlN // *Сверхтв. материалы*. – 2016. – № 2. – С. 40–54.

Надійшла 13.07.15