

## **Разработка технологических основ формирования тонких пленок оксида цинка с заданными значениями диэлектрической проницаемости.**

*Н.И. Сушенцов, С.А Степанов, Д.Е. Шашин*  
*Поволжский государственный технологический университет, г.Йошкар-Ола,*  
*пл.Ленина, д. 3 e-mail: [dima\\_shashin@rambler.ru](mailto:dima_shashin@rambler.ru)*

*В данной статье разработана математическая модель, связывающая технологические параметры магнетронного распыления с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка. Показаны вычислительные процедуры, для расчета коэффициентов уравнения регрессии. Описано оборудование для получения тонких пленок оксида цинка, методом реактивного магнетронного распыления.*

*Development of technological bases for the formation of zinc oxide thin films with a given dielectric constant. N.I. Sushentsov, S.A. Stepanov, D.E. Shashin. The mathematical model connecting technological parameters of magnetron sputtering with complex permittivity of thin films of zinc oxide is developed. The computational procedures for calculating the coefficients of the regression equation are shown. The equipment for the production of thin films of zinc oxide by the method of reactive magnetron sputtering is described.*

### **Введение**

Оксиды металлов относятся к полупроводникам с широкой запрещенной зоной и находят широкое применение при изготовлении информационно–измерительных приборов, фотоэлектрических датчиков, приемников излучения [2,3]. Оксид цинка (ZnO) является наилучшей заменой дорогостоящим пленкам оксида индия – олова ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ). Экспериментальные работы многих отечественных и зарубежных научных коллективов [1-3] показали, что оксид цинка, обладает более высокими оптическими свойствами, по сравнению с оксидом индий–олова, и является перспективным оптическим тонкопленочным материалом. Целью работы является построение математической модели, связывающей технологические параметры изготовления с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка. Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Получить серию образцов тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления при различных условиях напыления.
2. Определить диэлектрическую проницаемость полученных пленок.
3. Составить математическое выражение, связывающее технологические параметры получения с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка.
4. Проверить полученное выражение на адекватность.

### **Технологическое оборудование и измерительная аппаратура**

Напыление серии образцов тонких пленок оксида цинка проводилось на установке вакуумного напыления УВН-71ПЗ, модернизированной под магнетронное распыление. До рабочего значения вакуума, установка откачивалась механическим (2НВР-5ДМ) и диффузионным паромасляным (Н-2Т) насосами. Газовая смесь ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) подавалась в зону распыления. Для получения образцов тонких пленок оксида цинка использовали аргон и кислород чистотой 99%.

В качестве изменяемых факторов выбирались три основных параметра: рабочее давление газов, концентрация кислорода в рабочей смеси и время распыления. Значения других параметров поддерживались и измерялись с необходимой точностью:

мощность магнетронного разряда –  $0,38 \pm 0,02$  кВт, расстояние от подложки до мишени –  $100 \pm 0,5$  мм, температура подложки –  $100 \pm 2$  °С.

Спектры пропускания тонких пленок оксида цинка были получены на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 190-1100 нм, с шагом 1 нм. Оксид цинка напылялся на кварцевое оптическое стекло марки ВК толщиной 1,5 мм, с поглощением в интервалах длин волн 170-250 нм. Показатель преломления и коэффициент поглощения определяли из спектра пропускания конвертным методом, достаточно полно описанным в [4,5]. Данный метод целесообразно применять при высоком пропускании пленки и подложки оптического излучения, толщина подложки, при этом, должна быть гораздо больше, чем толщина пленки. Указанные ограничения выполняются при проведении данного эксперимента. Конвертные кривые  $T_{max}(\lambda)$  и  $T_{min}(\lambda)$  являются основой конвертного метода. Они строятся с помощью параболической или линейной интерполяции, полученных в ходе исследования на спектрофотометре точек, которые находятся на максимумах и минимумах интерференционных волн [2-6].

Из значений показателя преломления и коэффициента пропускания, для каждой пленки была определена величина диэлектрической проницаемости. Показатель преломления  $n(\lambda)$  и коэффициент поглощения  $k(\lambda)$  входят в действительную (1) и мнимую (2) части комплексной диэлектрической проницаемости (3)[6]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (1)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (2)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, \quad (3)$$

### Построение математической модели

Математическая модель технологического процесса — это математическая зависимость выходного показателя изделия (Y) от технологических параметров, его определяющих ( $X = (X_1, X_2, \dots, X_k)$ ) [7]. Расчетные процедуры и их алгоритм, для разработки математической модели, взят из [7].

Зависимость выходного показателя изделия (Y) от технологических параметров, его определяющих ( $X = (X_1, X_2, \dots, X_k)$ ), описывается уравнением регрессии:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2, \quad (4)$$

где  $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}$  – оценки коэффициентов уравнения регрессии;  
 $k$  – число входных параметров.

Методики расчета математических моделей и примеры их применения достаточно полно рассмотрены в [9,10].

Реализация плана эксперимента, содержащего конечное число опытов, позволяет получить только выборочные оценки для коэффициентов уравнения. Их точность и надежность зависят от свойств выборки и нуждаются в проверке. Значения переменных в уравнении регрессии представляются в нормированном виде и имеют значения +1 и -1. Для построения моделей второго порядка, которые наиболее подходят для описания процессов формирования пленочных покрытий, в работе [7] обосновывается применение планов Бокса  $B_n$  и Коно  $Co_{23}$ , в которых эксперименты проводятся в определенной последовательности в точках +1, -1, 0, - $\alpha$ ,  $\alpha$ , здесь  $\pm\alpha$  – звездные точки, то есть диапазон варьирования факторов разбивается на четыре участка, соответственно + $\alpha$  обозначает максимальное значение фактора, - $\alpha$  –

минимальное значение фактора, +1, 0, -1 – точки внутри диапазона варьирования. Значение  $\alpha$  рассчитывается по формуле [7]:

$$\alpha = 2^{\frac{k}{4}} \quad (5),$$

где  $k$ - число входных параметров, для  $k=3$ ,  $\alpha=1,682$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии и коэффициентов дисперсии проводился по следующим формулам [7]:

$$\left\{ \begin{array}{l} b_0 = \frac{A}{N} \left[ 2\lambda_1^2 (k+2) \sum_{u=1}^N Y_u - 2\lambda_1 \lambda_2 \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N X_{iu}^2 Y_u \right]; \\ b_i = \frac{\lambda_2}{N} \sum_{u=1}^N X_{iu} Y_u (i=1, k); \\ b_{ij} = \frac{\lambda_2^2}{N\lambda_1} \sum_{u=1}^N X_{iu} X_{ju} Y_u (i \neq j=1, k); \\ b_{ii} = \frac{A}{N} \left\{ \lambda_1^2 [(k+2)\lambda_1 - k] \sum_{u=1}^N X_{iu}^2 Y_u + \right. \\ \left. + \lambda_2^2 (1 - \lambda_1) \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N X_{iu}^2 Y_u - \lambda_1 \lambda_2 \sum_{u=1}^N Y_u \right\} \end{array} \right. \quad (6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma^2(b_0) = 2 \frac{A}{N} \lambda_1^2 (k+2) \sigma^2(Y); \\ \sigma^2(b_i) = \frac{\lambda_2}{N} \sigma^2(Y); \\ \sigma^2(b_{ij}) = \frac{\lambda_2}{N\lambda_1} \sigma^2(Y); \\ \sigma^2(b_{ii}) = \frac{A}{N} [(k+1)\lambda_1 - (k-1)] \lambda_2^2 \sigma^2(Y) \end{array} \right. \quad (7)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{2^{k-p} N}{(2^{k-p} + 2\alpha^2)^2}; \quad \lambda_2 = \frac{N}{2^{k-p} + 2\alpha^2}; \quad A = \frac{1}{2\lambda_1 [(k+2)\lambda_1 - k]}.$$

Значения диэлектрической проницаемости, технологические параметры напыления, а также соответствующие им условные значения, согласно плану эксперимента, занесены в Таблицу 1. Центр плана: давление (параметр  $X_1$ ) – 1 Па, содержание кислорода (параметр  $X_2$ ) – 50 %, время напыления (параметр  $X_3$ ) – 300 секунд. Откликом модели ( $Y$ ) является диэлектрическая проницаемость ( $Y$ ). Параметры варьировались в пределах  $\pm 0,2$  Па,  $\pm 10$  %,  $\pm 60$  с соответственно, другие контролируемые параметры не изменялись и поддерживались с заданной точностью (мощность, подводимая к магнетрону –  $0,425 \pm 0,05$  кВт, температура подложки –  $100 \pm 2$  °C).

Таблица 1. Матрица и результаты эксперимента

№	$X_1$		$X_2$		$X_3$		$Y$
1	-1	0,8 Па	-1	40 %	-1	240 с	3,151
2	+1	1,2 Па	-1	40 %	-1	240 с	4,193
3	-1	0,8Па	+1	60 %	-1	240 с	3,652
4	+1	1,2 Па	+1	60 %	-1	240 с	4,69
5	-1	0,8 Па	-1	40 %	+1	360 с	3,154
6	+1	1,2 Па	-1	40 %	+1	360 с	4,193
7	-1	0,8 Па	+1	60 %	+1	360 с	3,652
8	+1	1,2 Па	+1	60 %	+1	360 с	4,691
9	+1,682	1,3 Па	0	50%	0	300 с	4,804
10	-1,682	0,7 Па	0	50 %	0	300 с	3,054
11	0	1 Па	+1,682	67 %	0	300 с	4,344
12	0	1 Па	-1,682	33 %	0	300 с	3,502
13	0	1 Па	0	50 %	+1,682	401 с	3,924
14	0	1 Па	0	50 %	-1,682	199 с	3,921
15	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,922
16	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,923
17	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,925
18	0	1Па	0	50 %	0	300 с	3,924
19	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,922
20	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,921

Результаты расчетов:

$b_0 = 3,923$ ;  $b_1 = 0,52$ ;  $b_2 = 0,25$ ;  $b_3 = 0,0006$ ;  $b_{12} = 0,0005$ ;  $b_{13} = 0$ ;  $b_{23} = 0$ ;  $b_{11} = 0,03$ ;  $b_{22} = 0,023$ ;  $b_{33} = 0,029$ .

Для определения оценки значимости коэффициентов регрессионного уравнения применяют критерий Стьюдента [7]:

$$|b_i| > \varepsilon = t\sigma(b), \quad (8)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента (при количестве степеней свободы  $f = N - 1$ );  $N$  – число экспериментов;  $\sigma(b)$  – ошибка в значении коэффициента [7].

При вычислении  $\sigma(b)$  используется формула [6]:

$$\sigma^2(b_i) = \frac{\sigma^2(Y_i)}{\sum_{u=1}^N X_{iu}^2}, \quad (9)$$

где  $\sigma^2(Y)$  – дисперсия воспроизводимости по параметру  $Y$ .

Дисперсия  $\sigma^2(Y)$  может быть определена с помощью эксперимента, или задаваться допустимыми значениями погрешности, в частности принимается  $\sigma^2(Y) = 0,05 \times b_0$  (5%-ная погрешность модели).

После определения  $\varepsilon$ , члены уравнения регрессии, значения которых  $|b_i| < \varepsilon$  отбрасываются. В итоге оставлены следующие коэффициенты регрессии:  $b_0 = 3,923$ ;  $b_1 = 0,52$ ;  $b_2 = 0,251$ ;  $b_{11} = 0,03$ .

После нахождения незначимых факторов, уравнение проверяется на адекватность [7]. В данном расчете для этого был использован критерий Фишера [7]:

$$F = \frac{\sigma_{ад}^2(Y)}{\sigma_{вос}^2(Y)}, \quad (10)$$

где  $\sigma_{ад}^2(Y) = \frac{\sum_{u=1}^N (Y_u - Y_u')^2}{f_1}$  – дисперсия адекватности;

$\sigma_{вос}^2(Y) = \frac{\sum_{q=1}^n (Y_q - Y_q')^2}{f_2}$  – дисперсия воспроизводимости;

$f_1, f_2$  – значение степеней свободы;

$Y$  – экспериментальное значение выходного параметра, рассчитанное по полученной математической модели;

$Y'$  – расчетное значение выходного параметра, рассчитанное из показателя преломления, по формулам (1,2,3);

$N$  – количество проведенных опытов, в данном случае равное 20;

$n$  – количество параллельных опытов.

Для проверки адекватности расчетные значения  $F$  сравнивают с табличными. Если  $F_{расч.} < F_{табл.}$ , то с вероятностью 95%, полученную математическую модель можно считать адекватной.

Проверка на адекватность показала, что разработанную математическую модель формирования тонких пленок оксида цинка с заданным значением комплексной диэлектрической проницаемости можно с вероятностью 0,95 считать адекватной ( $F_{расч.} = 2,368 < F_{табл.} = 2,7$ ).

Полученное регрессионное уравнение принимает следующий вид:

$$\varepsilon = 3,923 + 0,52P_{раб} + 0,03P_{раб}^2 + 0,251C_{кис}$$

### Выводы

1. Разработана математическая модель вида  $\varepsilon = 3,923 + 0,52P_{раб} + 0,03P_{раб}^2 + 0,251C_{кис}$ .

2. Показано, что параметр  $X_3 = t_n$  (время напыления) в исследуемом диапазоне не влияет на комплексную диэлектрическую проницаемость полученных тонких пленок оксида цинка. Варьирование значений других параметров  $X_1 = P_{раб}$  (рабочее давление) и  $X_2 = C_{кис}$  (содержание кислорода в рабочей смеси) позволяет выращивать тонкие пленки оксида цинка со значениями комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от 3,2 до 4,8.

3. Полученное уравнение регрессии проверено на адекватность с помощью критерия Фишера. Расчет показал, что уравнение можно с вероятностью 0,95 считать адекватным.

### Литература

1. Ghorannevis Z., Hosseinnejad M.T. Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO // Theoretical Applied Physics- 2015. Т. 21, №8.- P. 33-38.
2. Weiqiang S., Yuehui H., Yichuan C. Investigation of the Properties of Al-doped ZnO Thin Films with Sputtering Pressure Deposition by RF Magnetron Sputtering// Advances in Computer Science Research (ACSR)- 2017. vol. 76 – P. 1790-1792.
3. Зайцев С.В., Ващилин В.С. Влияние концентрации кислорода на микроструктуру, морфологию и оптические свойства пленок оксида цинка, формируемых методом магнетронного распыления // Вестник ИрГТУ. - 2017. Т. 21, №8.- С. 167-175.
4. Брус В.В., Ковалюк З.Д. Оптические свойства тонких пленок  $TiO_2$ - $MnO_2$ , изготовленных по методу электронно-лучевого испарения // Журнал технической физики, - 2012. Т. 82, вып.8.- С. 110-113.
5. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon// Printed in Great Britain-1983. № 16 – P. 1215-1222

6. Вольпян О.Д., Обод Ю.А., Яковлев П.П. Получение оптических пленок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе// Прикладная физика. 2010. № 3.- С. 24-30.
7. Гусейнов Ф.Г., Мамедяров О.С. Планирование эксперимента в задачах электроэнергетики. М.: Энергоатомиздат, -1988. -150 С.

## Распыление титана, нитрида титана, молибдена и меди ионами азота и кислорода

*Д.В. Духопельников, В.А. Рязанов, С.О. Шилов, Д.К. Алексеев*  
Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-ая Бауманская, д.5, 105005, rzn@bmstu.ru

*В работе представлены экспериментальные данные результатов воздействия ионов реактивных газов на конструкционные материалы (титан, нитрид титана, молибден и медь). Обосновано использование магнетронной распылительной системы для исследования стойкости материалов в ионных пучках азота и кислорода. Приведены эффективные коэффициенты распыления титана, нитрида титана, молибдена и меди.*

*Sputtering of Titanium, Titanium Nitride, Molybdenum and Copper Induced By Ions of Nitrogen and Oxygen. D.V.Dukhopelnikov, V.A.Riazanov, S.O.Shilov, D.K.Alekseev. The work presents experimental data on the effects of reactive gas ions on structural materials (titanium, titanium nitride, molybdenum and copper). The usage of magnetron sputtering system to study the durability of materials in ion beams of nitrogen and oxygen is justified. The effective sputtering yields of titanium, titanium nitride, molybdenum and copper are presented.*

### ВВЕДЕНИЕ

Титан, медь и молибден используются в качестве конструкционных материалов и покрытий в авиации, микроэлектронике, ракетостроении и многих других областях. В качестве функциональных материалов они встречаются в системах диагностики плазмы. В устройствах, где ионные потоки взаимодействуют с поверхностью, основным критерием, определяющим стойкость материала, является коэффициент распыления. Однако воздействие ионных потоков реактивных газов на исследуемые материалы изучено слабо [1]. При этом для диапазона энергий ионов от 300 до 800 эВ экспериментальные данные по коэффициентам распыления исследуемых материалов азотом и кислородом отсутствуют.

Возможность применения исследуемых материалов в качестве конструкционных для элементов электрических ракетных двигательных установок, работающих на заборном воздухе [2, 3], и как материалов многослойных покрытий, применяемых в методике ускоренных эрозионных испытаний [4], определяется их устойчивостью в ионных потоках реактивных газов.

Целью работы являлась определение эффективных коэффициентов распыления титана, нитрида титана, молибдена и меди ионами азота и смеси азота и кислорода в соотношении 2 к 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве моделирующего устройства была выбрана магнетронная распылительная система (МРС), так как процессы, протекающие на поверхности катода МРС, схожи с взаимодействием ионных потоков с элементами технологических холловских ускорителей ионов и электростатических ракетных двигателей. Возможность работы с различными материалами мишени и различными газами в широком диапазоне плотности ионного тока позволяют с легкостью использовать МРС для исследования воздействия ионных потоков на поверхность материалов.

Для немонотонного энергетического пучка ионов эффективный коэффициент распыления  $S_{эф}$  и средняя энергия ионов  $\langle e \rangle$  могут быть определены как: