

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА С ФИКСИРОВАННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL MODEL FOR THE FORMATION OF THIN FILMS OF ZINC OXIDE WITH A GIVEN DIELECTRIC CONSTANT

Д.Е.Шашин, Н.И.Сушенцов, С.А.Степанов, А.Г.Козырев / dima_shashin@rambler.ru

D.E.Shashin, N.I.Sushentsov, S.A. Stepanov, A.G. Kozyrev

Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола

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.

In this article 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.

Ключевые слова: *математическая модель; магнетронное распыление; тонкие пленки; оксид цинка; диэлектрическая проницаемость; уравнение регрессии.*

Keywords: *mathematical mode, magnetron sputtering, thin film, zinc oxide, dielectric permeability, regression equation.*

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 ± 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, взяты 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 Ko_{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 α 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]:

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

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

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

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, ± 10 %, ± 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 ± 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	0,8 Па	+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	1 Па	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 ε , 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]:

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

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 равно 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 ε 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.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАНЕСЕНИЯ

STRUCTURE PROPERTIES INVESTIGATION OF BARIUM HEXAFERRITE THIN FILMS SPUTTERED BY ION-SOURCE METHOD

Р.И.Шакирзянов¹ / halfrac@mail.ru

А.Ю.Миронович¹, В.Г.Костишин¹, В.А.Тимофеев¹, С.В.Панин²

R.I.Shakirzyanov, A.Y.Mironovich, V.G.Kosthyshin, V.A.Timofeev, S.V. Panin

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

²ООО «Квартон», Москва

Методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом получены тонкие магнитные пленки гексаферрита бария BaFe₁₂O₁₉ на подложках из Si, Al₂O₃, стекла. Актуальность исследования связана с изучением свойств поликристаллических ферритов в тонкопленочном состоянии, разработки новых технологий получения материалов для электроники, радио- и СВЧ-техники. В работе показано, что используемый метод ионно-лучевого нанесения позволяет получать тонкие магнитные пленки сложного состава с хорошим соотношением стехиометрии системы массопереноса материала мишень-подложка. Структуру и состав полученных пленок исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией и сканирующей зондовой микроскопией. Выявлено, что текстура нанесенных пленок в большой степени зависит от природы поверхности подложки. Дальнейший подбор параметров процесса нанесения, пост-отжига, а также варьирование подложек и буферных слоев позволит создавать текстурированные, анизотропные пленки гексаферритов.

Thin magnetic films of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ on Si, Al₂O₃ and glass substrates were obtained by ion-beam deposition followed by annealing in air. The relevance of the study is associated with the investigation of the polycrystalline ferrites properties in the thin-film state, the development of new technologies for the production of materials for electronics, radio and microwave technology. It was shown that the ion-beam deposition method allows to obtain thin magnetic films of complex composition with a good stoichiometry ratio. The structure and composition of the obtained films were studied by x-ray phase analysis, scanning electron microscopy and scanning probe microscopy. It was revealed that the texture of the deposited films strongly depends on the nature of the surface of the substrate. Further selection of the deposition parameters, post-annealing, and variation of the substrates, buffer layers will allow to produce textured, anisotropic hexaferrite films.

Тонкие пленки, магнитные материалы, гексаферрит бария, ионно-лучевое нанесение
Thin films, magnetic materials, barium hexaferrite, ion beam deposition