Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет»

На правах рукописи

ШАШИН ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА УЛЬРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Специальность 05.11.14 – Технология приборостроения

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н., доцент
Сушенцов Н.И.

Йошкар-Ола 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1 ДЕТЕКТИРОВАНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ УФ-ДИАПАЗОНА 10
1.1 Актуальность детектирования УФ излучения 10
1.2 Чувствительные элементы ультрафиолетового излучения и технологии их формирования 13
1.3 Фоторезистивные чувствительные элементы УФ диапазона 14
1.4 Чувствительные элементы на основе барьера Шоттки 15
1.5 Чувствительные элементы на базе p-n и p-i-n перехода 16
1.6 Чувствительные элементы на базе структуры «металл-полупроводник-металл» 18
1.7 Основные оптико-электрические свойства ZnO 19
1.8 Технологии получения тонких пленок ZnO 23
1.9 Фотодиэлектрический эффект 30
1.10 Выводы по первой главе и постановка задачи 31
ГЛАВА 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO 33
2.1 Модернизация экспериментальной установки магнетронного распыления 33
2.2 Разработка магнетрона для напыления тонких пленок ZnO 37
2.3 Разработка дополнительной магнитной системы 43
2.4 Спектрофотометрия тонких пленок ZnO 45
2.5 Конвертный метод определения оптических характеристик тонких пленок ZnO 47
2.6 Атомно-силовая микроскопия тонких пленок ZnO 51
2.7 Выводы по второй главе 53
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO 55
3.1 Влияние температуры подложки на оптические свойства тонких пленок ZnO 55
3.2 Влияние давления рабочей смеси на оптические свойства тонких пленок ZnO 60
3.3 Влияние соотношения смеси Ar/O_2 на оптические свойства тонких пленок ZnO. 63

3.4 Влияние мощности, подводимой к магнетрону, на оптические свойства тонких пленок ZnO 67
3.5 Влияние времени осаждения, на оптические свойства тонких пленок ZnO 71
3.6 Влияние технологических параметров получения и отжига пленок ZnO на их кристаллическое строение 74
3.7 Оптимизация технологического процесса получения тонких пленок ZnO, с помощью математического моделирования 79
3.8 Выводы по третьей главе..... 84
ГЛАВА 4 ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ УФ-ДИАПАЗОНА 86
4.1 Выбор материала подложки для чувствительного элемента ультрафиолетового диапазона 86
4.2 Формирование электродов чувствительного элемента..... 87
4.3 Формирование фотодиэлектрической пленки ZnO 89
4.4 Влияние электрических параметров измерительного сигнала на работу чувствительного элемента..... 91
4.5 Измерение чувствительности фотодиэлектрического элемента..... 94
4.6 Выводы по четвертой главе 96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 97
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... 98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 99
Приложение 1. Документы, подтверждающие практическую ценность работы 111

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Детектирование УФ-диапазона электромагнитного излучения имеет большое практическое значение, связанное не только с новыми исследованиями о воздействии УФ-излучения на человеческое здоровье, но и с тем, что решение множества задач охранного, экологического, оборонного, промышленного характера можно осуществить с помощью детектирования и измерения УФ-излучения.

На сегодняшний день в сегменте информационно-измерительной техники, работающей в УФ-диапазоне излучения, прослеживаются следующие проблемы. Во-первых, из-за волновой природы оптических сигналов требуются следующие способы обработки сигналов: нелинейная обработка, усреднение, интегральные преобразования, следовательно, необходимы процессоры обработки сигналов с высокой степенью производительности. Во-вторых, для производства высокочувствительных в ультрафиолетовой области элементов, требуются новые технологии и материалы, позволяющие улучшить выходные характеристики и снизить стоимость чувствительных элементов.

Оксид цинка (ZnO), является полупроводником с широкой запрещенной зоной (E_g = 3,37 эВ), высокой энергией связи экситонов (60 мэВ), а также обладает высокой химической и термической стабильностью, что делает его перспективным не только для создания пьезоэлектрических устройств и прозрачных контактов солнечных батарей, но и для использования в разработке оптических информационно-измерительных приборов, работающих в УФ-области спектра. Интерес к ZnO также обусловлен возможностью его получения с помощью технологии реактивного магнетронного распыления. Технология реактивного магнетронного распыления характеризуется низкой температурой подложки во время напыления, высокой адгезионной стойкостью пленки, долговременной устойчивостью процесса, возможностью нанесения пленок сложного состава из мишеней металлов, распылением в рабочих смесях реактивного и инертного газов.

На сегодняшний момент применение чувствительных элементов УФ излучения на основе ZnO ограничено только диапазоном А (λ = 315–390 нм), по причине использования, как способа измерения, фотоэлектрического или фоторезистивного эффекта. Альтернативой этим способам может стать фотодиэлектрический эффект. Результаты изучения фотодиэлектрического эффекта могут дать информацию о длине волны и мощности падающего излучения, что открывает большие возможности при конструировании чувствительных элементов УФ-диапазона. Однако на сегодняшний день фотодиэлектрические свойства ZnO не изучены применительно к построению на основе ZnO информационно-измерительных приборов УФ-диапазона. Таким образом разработка технологии изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента методом магнетронного распыления является актуальной задачей.

Степень разработанности. На сегодняшний момент в качестве чувствительных элементов УФ-датчиков широко применяются элементы с p–n переходом, p–i–n-элементы, приборы на основе металлов и полупроводников с барьерами Шоттки, фоторезистивные и фотоэлектрические структуры. В настоящее время основным направлением, по которому развиваются фоточувствительные приборы УФ-диапазона является разработка новых широкозонных полупроводниковых материалов и способов получения качественных тонких пленок на их основе.

В создание новых типов чувствительных УФ-приборов внесли вклад следующие отечественные и зарубежные ученые: Гольдберг Ю.А., Филачев А.М., Пономаренко В.П., Болтарь К.О., Белянин А.Ф, Yanan Zou, Yue Zhang, Yongming Hu, Z. Alaie, S.Mohammad Nejad , M.H.Yousefi.

Целью данной работы является разработка технологии изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента ультрафиолетового диапазона за счет применения фотодиэлектрического эффекта в тонких пленках ZnO, путем

оптимизации технологических параметров реактивного магнетронного распыления.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

— создать технологическое оборудование для получения фотодиэлектрических пленок ZnO;

— исследовать влияние параметров магнетронного распыления на формирование фотодиэлектрических тонких пленок ZnO с заданными значениями диэлектрической проницаемости;

— создать тонкие пленки ZnO с заданными значениями диэлектрической проницаемости;

— исследовать фотодиэлектрический эффект в тонких пленках ZnO и сформировать чувствительный элемент на его основе.

Объектом исследования является технология изготовления чувствительного фотодиэлектрического элемента ультрафиолетового излучения на основе оксида цинка.

Предмет исследования — процессы формирования нового типа чувствительного элемента ультрафиолетового излучения на основе оксида цинка, с учетом свойств исходного материала и требуемых оптических характеристик.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Разработана оригинальная магнетронная распылительная система, позволяющая увеличить степень ионизации осаждаемых частиц за счет увеличения магнитного поля у поверхности подложки, состоящая из несбалансированного магнетрона и дополнительной магнитной системы с обратной полярностью магнитов.

2) Разработан метод формирования пленок ZnO, использующий дополнительную магнитную систему с обратной полярностью магнитов, в которой за счет увеличения дополнительного магнитного поля у поверхности подложки, в пленках ZnO достигаются значения диэлектрической проницаемости

от 3,2 до 4,8, что значительно отличается от диэлектрической проницаемости объемного оксида цинка (8,5).

3) Разработана математическая модель, отражающая зависимость значения диэлектрической проницаемости от трех факторов, в том числе двух наиболее значимых, включающих рабочее давление и содержание кислорода в рабочей смеси, показывающая, что варьирование этих двух факторов определяет основные условия, позволяющие выращивать тонкие пленки ZnO со значениями диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8.

4) Разработана методика реализации технологии получения тонких пленок ZnO магнетронным распылением, обеспечивающая проявление в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм, на основе которого возможно построение фотодиэлектрического чувствительного элемента.

Практическая ценность и реализация результатов работы.

1) Предложенная оригинальная магнетронная распылительная система позволяет формировать тонкие пленки металлов и их соединений в условиях, ограничивающих воздействие высокой температуры.

2) Разработанный метод формирования пленок ZnO со значениями диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8, может найти свое применение при изготовлении чувствительных элементов УФ-датчиков на фотодиэлектрическом эффекте, данный метод может быть применен к тонким пленкам из других оксидов металлов, для формирования на их основе фоточувствительных приборов.

3) Полученная математическая модель позволяет рассчитать диэлектрическую проницаемость пленок ZnO, а также определить влияние каждого фактора в отдельности на диэлектрическую проницаемость без проведения натурного эксперимента и реализации физических измерений.

4) Разработанная методика реализации технологии получения тонких пленок ZnO со степенью проявления диэлектрических свойств, достаточных для регистрации в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190

до 390 нм, позволит расширить функциональные возможности чувствительных элементов и повысить выход годных приборов.

Результаты диссертационной работы применяются на предприятии ООО «НПЦ «Поиск-Волгатех»», а также в учебном процессе Поволжского Государственного Технологического Университета, о чем имеются акты внедрения.

Методы исследования. Получение основных научных результатов базируется на спектрофотометрии, атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии; конвертном методе определения оптических характеристик, многофакторном технологическом эксперименте, четырехзондовом методе измерения сопротивления тонких пленок, также применена математическая обработка результатов исследования с использованием пакетов прикладных программ MathCad 15.0.

Положения, выносимые на защиту.

1) Магнетронная распылительная система с несбалансированным магнетроном второго типа и дополнительной магнитной системой с обратной полярностью магнитов позволяет формировать без нагрева подложки фотодиэлектрические пленки ZnO с уменьшенным коэффициентом поглощения в видимом диапазоне.

2) Методом магнетронного распыления за счет применения дополнительной магнитной системы получены модифицированные свойства пленки ZnO, позволившие с сохранением оптической прозрачности уменьшить значения диэлектрической проницаемости до 3,2.

3) Математическая модель, связывающая технологические параметры магнетронного распыления с диэлектрической проницаемостью полученных пленок, показывающая, что варьирование таких параметров как рабочее давление и содержание кислорода в рабочей смеси позволяет выращивать тонкие пленки ZnO со значениями диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8.

4) Методика реализации технологии получения пленок ZnO со степенью проявления фотодиэлектрических свойств, достаточных для регистрации в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм, и построения на его основе чувствительного элемента

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследований, многократными повторениями измерений, а также сходимостью результатов теоретических расчетов с данными экспериментов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на научно-технических конференциях: IV, V, VI Всероссийской научно-практической конференции «Современные наноструктурированные материалы для солнечной энергетики» (Чебоксары 2015–2018), XI, XIII, XIV международной конференции «Вакуумная техника, материалы и технология» (Москва, 2016, 2018, 2019), Международном фестивале инноваций, знаний и изобретательства (Сербия, г. Нови Сад, 2017), Научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава Поволжского государственного технологического университета (г. Йошкар-Ола, 2017–2018), XIII Международной научной школе «Наука и инновации — 2018» (г. Йошкар-Ола 2018), XXII Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед 2019».

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 15 работах, в том числе: 1 статье, входящую в наукометрическую базу данных Scopus, 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент на способ изготовления, 2 патента на полезную модель, 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ, 7 публикаций в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 107 наименований и одного приложения. Она изложена на 113 страницах машинописного текста, приведено 48 рисунков и 18 таблиц.

ГЛАВА 1 ДЕТЕКТИРОВАНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ УФ-ДИАПАЗОНА

1.1 Актуальность детектирования УФ излучения

Ультрафиолетовому излучению (УФИ) принадлежит область излучения с длинами волн (λ) от 10 до 390 нм, которая располагается между областями рентгеновского (λ=0,0001–10 нм) и видимого излучения (λ=390–790 нм) [1]. Область УФИ, подразделяется на следующие диапазоны: А (λ= 315–390 нм), В (λ=280–315 нм), С (λ=200–280 нм) (в ряде источников диапазон А области определяется от 320 до 400 нм, а В области соответственно 290–320 нм [2]). Область УФИ (λ=200–10 нм), называют также вакуумной областью. Название вакуумной области связанно с тем, что электромагнитное излучение с указанным диапазоном длин волн должно поглощаться атмосферой (Рисунок 1.1) [1].

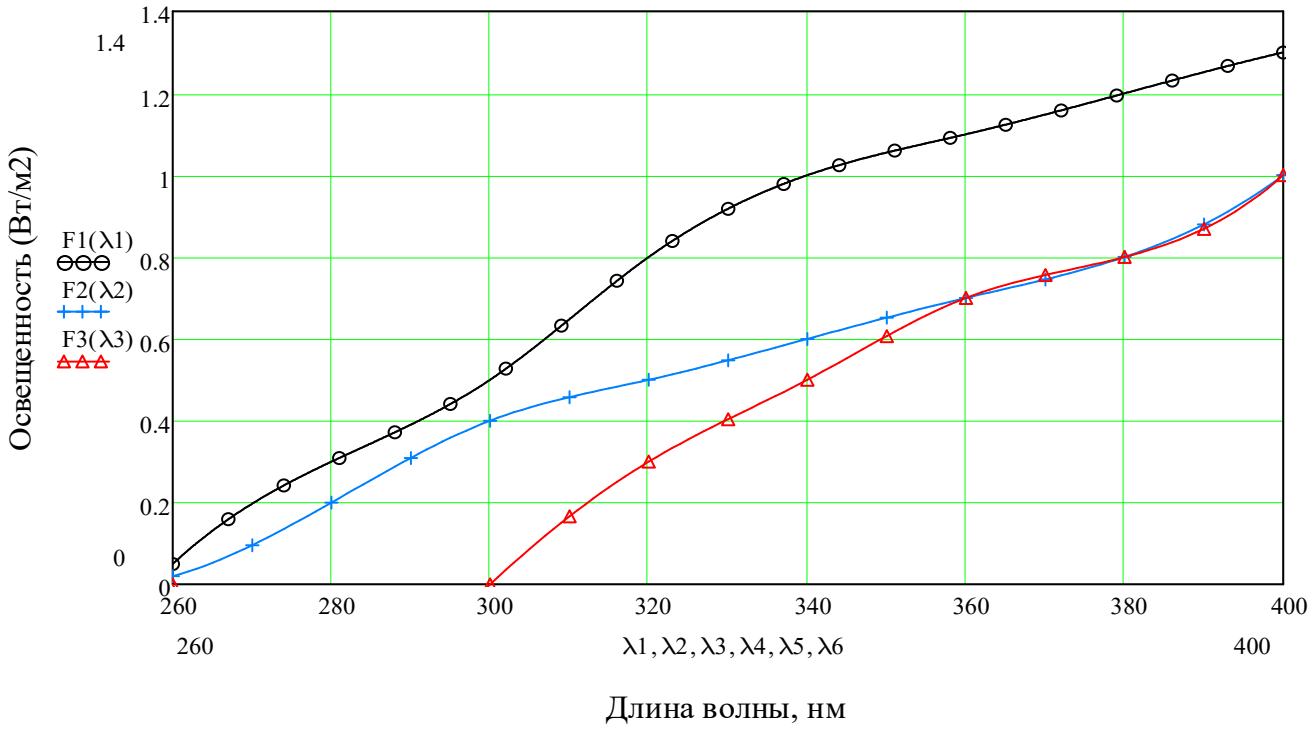


Рисунок 1.1 – Поглощение солнечного излучения УФ диапазона атмосферой Земли: F_1 — в верхнем атмосферном слое, F_2 — на Земле без учета поглощения в атмосферном слое озона (расчетное значение), F_3 — на Земле с учетом слоя озона

Освоение УФ спектра имеет значение для практических и научных целей. В свете развития внеатмосферной астрономии становится актуальной задача разработки информационно-измерительных систем и приборов для астрофизических и астронавигационных наблюдений в УФ-диапазоне. УФ-приборы также пользуются высокой степенью применения в следующих областях:

— помехоустойчивая локация УФ-излучения (для обнаружения факелов ракет в светлое время суток) [3];

— экологическая обстановка (для контроля толщины озонового слоя в атмосфере Земли) [4];

— фармацевтика и биотехнология (производство витаминов D3 и D2) [5];

— медицина (профилактика рахита и вирусных заболеваний, аутотрансфузия крови, защита от канцерогенного излучения) [2].

Необходимо отметить, что датчики для регистрации пламени по исходящему УФИ могут серьезно дополнить или заменить датчики инфракрасного излучения (ИКИ), т. к. в отличие от ИК датчиков в УФ системах исключено ложное детектирование фонового ИК-излучения [5]. Широта применения для медицинских, промышленных и военных целей приборов работающих в УФ-диапазоне (фотопередатчики, лазеры, световые приборы, лампы УФ) также говорит о необходимости в детектировании и измерении световой интенсивности УФИ. В военном деле УФ-системы часто остаются единственным пассивным методом обнаружения летающих объектов при небольших углах подлета со стороны Солнца [5].

В Таблице 1.1 обобщены данные из литературных источников по диапазонам длин волн УФИ, которые необходимо детектировать для разных областей человеческой деятельности [1].

Таблица 1.1

Область применения	Спектральный диапазон λ, нм
Помехоустойчивая локация УФ-излучения (для обнаружения факелов ракет в светлое время суток).	200–390
Экологическая обстановка (для контроля толщины озонового слоя в атмосфере Земли).	280–390
Фармацевтика и биотехнология (производство витаминов D3 и D2).	230–390
Медицина (профилактика рахита и вирусных заболеваний, аутотрансфузия крови, защита от канцерогенного излучения).	200–390

Отдельного внимания также заслуживает вопрос контроля УФ-диапазона в излучении Солнца и промышленных источников УФ, т. к. он затрагивает вопросы безопасности человеческой жизни и здоровья. Излучение УФ-диапазона оказывает как отрицательное, так и положительное действие в зависимости от длины волны, мощности и времени облучения. Наиболее биологически губительная компонента излучения Солнца с длиной волы менее 190 нм, при целостности озонового слоя, поглощается в атмосфере (Рисунок 1.1). Газообразный озон в диапазоне длин волн излучения λ= 390–790 почти полностью прозрачен, но в ближнем УФ-диапазоне поглощение излучения достигает значения 150 $см^{-1}$, причём максимальное поглощение приходится на λ = 255 нм [1,3]. В атмосферном слое озон наиболее сконцентрирован на высотах 10–50 км с максимальным количеством озона на высоте 20–25 км (озоновый слой). Средняя ширина озонового слоя достигает 2,5–3 мм, в зоне Земного экватора ~

2 мм, над полюсами ~ 4 мм [3; 5]. При локальном уменьшении концентрации озона в Земной атмосфере (озоновая дыра), толщина озонового слоя достигает значений менее 1 мм. При толщине озонового слоя не менее 2 мм (вне озоновой дыры), солнечное излучение УФ-диапазона сильно поглощается в диапазоне длин волн λ =240–270 нм [5]. По этой причине чувствительные элементы УФ-излучения, не восприимчивые к диапазону длин волн $\lambda > 280$ нм, не реагируют на солнечное излучение, их принято называть «солнечно-слепыми», элементы не восприимчивые к диапазону длин волн $\lambda > 390$ нм получили название «видимо-слепых». Необходимо отметить, что «солнечно-слепые» информационно-измерительные системы реагируют на излучение УФ-диапазона и при солнечном свете, потому что остаются нечувствительными к этому свету, тогда как информационно-измерительные системы видимого и ИК диапазонов «слепнут» при солнечном свете [2; 3; 6].

Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что задача детектирования УФ излучения является важной для многих областей человеческой деятельности, при этом актуально детектировать все три диапазона УФ излучения А (λ = 315–390 нм); В (λ = 280–315 нм); С (λ = 200–280 нм).

1.2 Чувствительные элементы ультрафиолетового излучения и технологии их формирования

Классификация чувствительных элементов (ЧЭ) УФ-диапазона представлена на Рисунке 1.2. Современные чувствительные элементы датчиков УФ-излучения делятся на две основные категории: вакуумные, на основе фотоэлектронных умножителей и твердотельные [2]. Технологии производства вакуумных УФ ЧЭ широко изучены [7], вакуумные УФ-элементы имеют достаточную обнаружительную способность, широкий рабочий диапазон, высокую чувствительность, однако тяжелый вес, хрупкость и высокое энергопотребление ограничивают применение вакуумных УФ чувствительных элементов [8]. Конструкции и технологии получения твердотельных чувствительных элементов, основаны на получении тонких полупроводниковых

пленок и формирования проводящих контактов к ним. Согласно принципу действия, УФ-чувствительные элементы делятся на фоторезистивные и фотовольтаические. Фотовольтаические подразделяются на следующие виды: на базе p–n перехода, на базе p - i - n перехода, на базе структуры «металл-полупроводник-металл» (МПМ) и на базе барьера Шоттки.

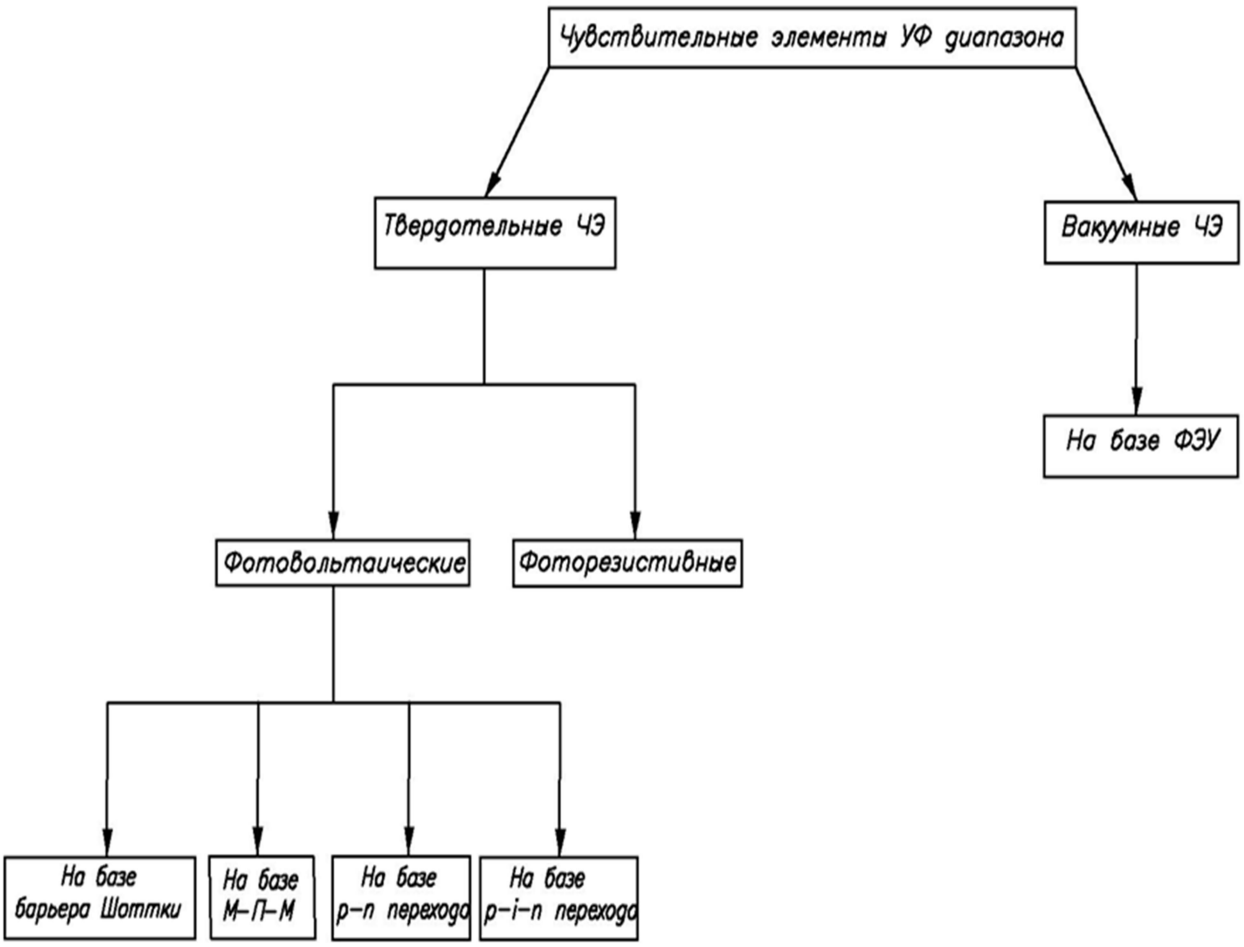


Рисунок 1.2 – Классификация чувствительных элементов УФ диапазона

1.3 Фоторезистивные чувствительные элементы УФ диапазона

Принцип работы фоторезистивных ЧЭ основан на изменении значения сопротивления полупроводника под действием излучения УФ-диапазона. На Рисунке 1.3 показан принцип действия фоторезистивного ЧЭ.

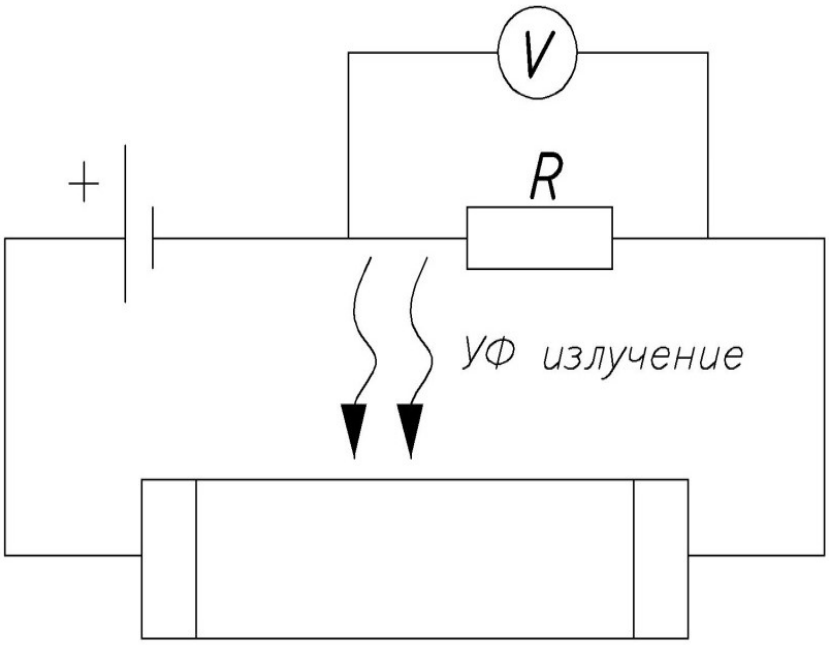


Рисунок 1.3 – Принцип действия фоторезистивного чувствительного элемента

Когда энергия падающего фотона больше чем энергия запрещенной зоны полупроводника, в полупроводнике генерируются пары электрон-дырка, изменяющие проводимость полупроводника. Внешняя измерительная цепь регистрирует изменение электропроводности. В работе [9] получены монокристаллические пленки ZnO, легированные азотом, для использования в фоторезистивных ЧЭ УФ диапазона. Легирование азотом увеличило фоточувствительность.

Фоторезистивные ЧЭ имеют простую конструкцию, отлаженную технологию производства, однако их недостатками является низкая скорость отклика и высокая зависимость выходного сигнала от температуры.

1.4 Чувствительные элементы на основе барьера Шоттки

Структуры, состоящие из полупрозрачного контакта Шоттки и омических контактов, часто используют в ультрафиолетовых ЧЭ [10; 11] (Рисунок 1.4). Излучение направляют сквозь полупрозрачную пленку металла.

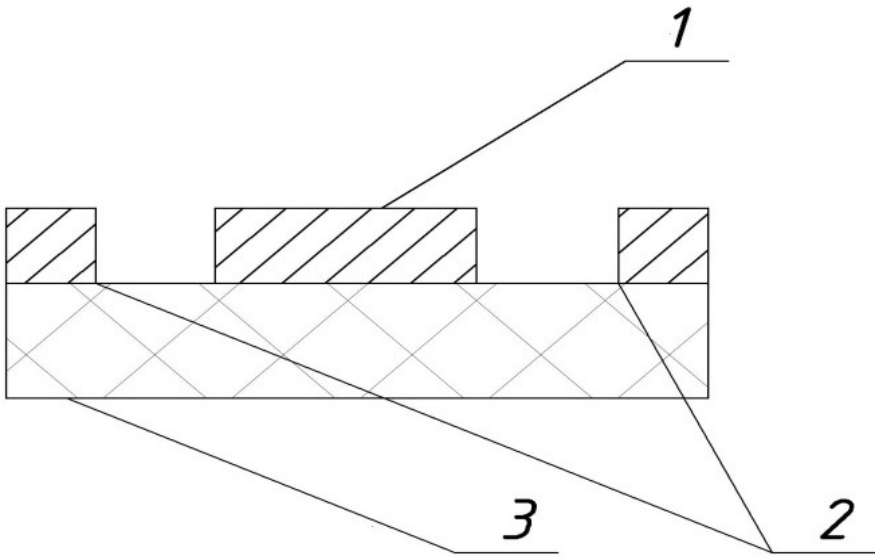


Рисунок 1.4 – Схема ЧЭ на базе барьера Шоттки: 1 — контакт Шоттки, 2 — омические контакты, 3 — полупроводник

В работе [12] авторами изготовлен ЧЭ УФ диапазона на основе структуры Ag/ZnO/Au, который показал высокие характеристики. Фототок, создаваемый ЧЭ при УФ-облучении, составлял 120 нА без приложения смещения при времени отклика менее 30 мс.

ЧЭ на базе контакта Шоттки имеют малое время отклика. Однако, в структуре Шоттки УФ-излучение должно проходит сквозь электрод металла, чтобы достигнуть материала полупроводника, поэтому металлический электрод выполнен в виде тонкой пленки, имеющей высокий коэффициент поглощения, что ограничивает применение ЧЭ УФ-диапазона на базе барьера Шоттки.

1.5 Чувствительные элементы на базе p-n и p-i-n перехода

В ЧЭ на базе p-n перехода УФ излучение воздействует на p-n переход. При поглощении фотонов с энергией больше чем энергия запрещенной зоны, в n-области генерируются пары электрон-дырка, которые рассматриваются, как фотоносители (Рисунок 1.5).

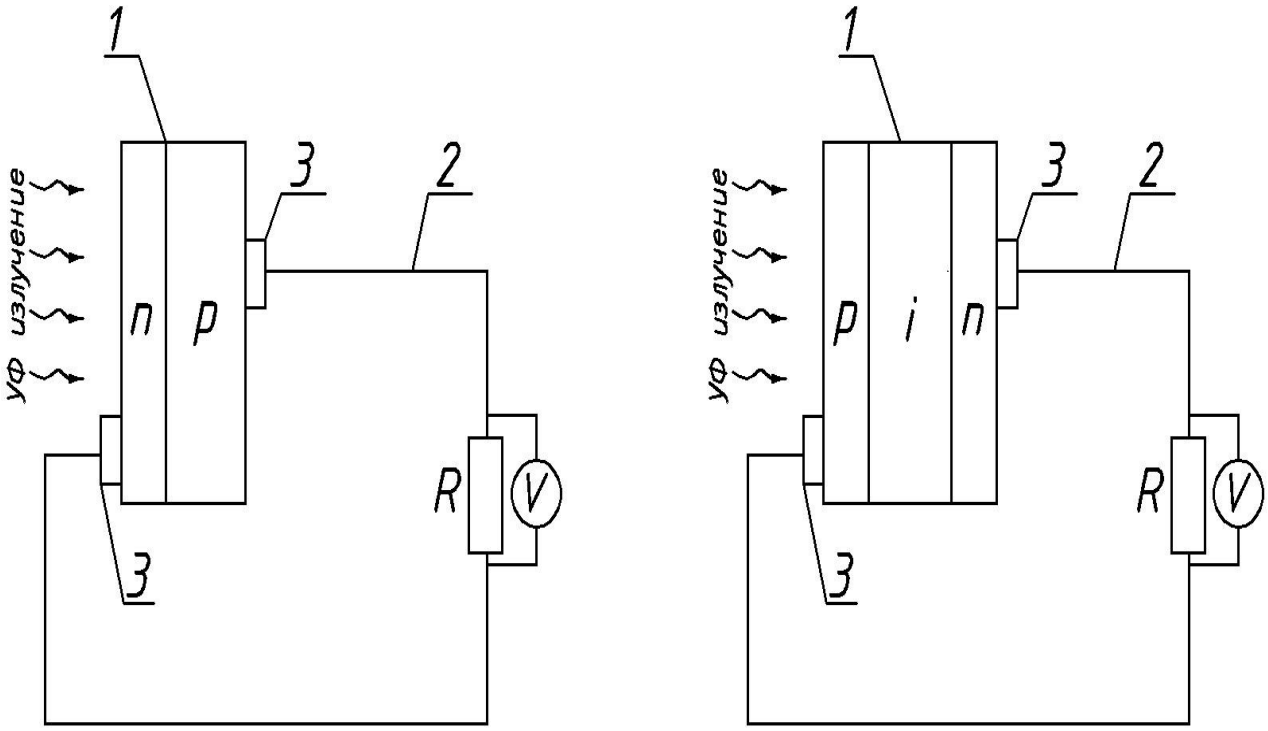


Рисунок 1.5 – Схема работы ЧЭ на базе: а) p–n и б) p–i–n переходов: 1— полупроводники, 2 — выводы, 3 — контакты

При диффузии электронно-дырочных пар вглубь n-области основная масса дырок и электронов не успевает рекомбинировать и доходит до p-n перехода. Здесь электронно-дырочные пары разделяются электрическим полем p-n перехода: дырки переходят в p-область, а электроны не способны преодолеть поле p-n перехода и концентрируются у границы n-области. Следовательно, ток через p-n переход вызван дрейфом неосновных носителей — дырок. В работах [13–16], авторы продемонстрировали конструкции ЧЭ, с приложением к p-n переходу обратного смещения, что привело к увеличению чувствительности. В работе [16] ЧЭ с высокой квантовой эффективностью создан на основе тонких пленок легированного и нелегированного ZnO.

Чтобы улучшить чувствительность и повысить скорость реакции ЧЭ между слоями p и n помещают i-слой. P-i-n ЧЭ работают при нулевом или обратном смещении, поэтому разница между фототоком и темновым током достигает

максимума. С увеличением обратного смещения обедненная область будет расширяться, а емкость перехода уменьшаться, что повысит не только чувствительность, но и скорость отклика [17]. В работе [18] рассматривается видимо-слепой ЧЭ на основе p-i-n структуры GaN, элемент показал высокую чувствительность и коэффициент поглощения УФ излучения. P-i-n и p-n ЧЭ имеют высокую скорость отклика, низкий темновой ток, высокую степень совместимости с планарной технологией, к недостатках можно отнести сложность получения i-области высокой чистоты, а также высокие токи утечки при повышенных температурах.

1.6 Чувствительные элементы на базе структуры «металл-полупроводник-металл»

В ЧЭ на базе структуры МПМ используется двойной барьер Шоттки (Рисунок 1.6), выполненный на поверхности поглощающей пленки [19; 20].

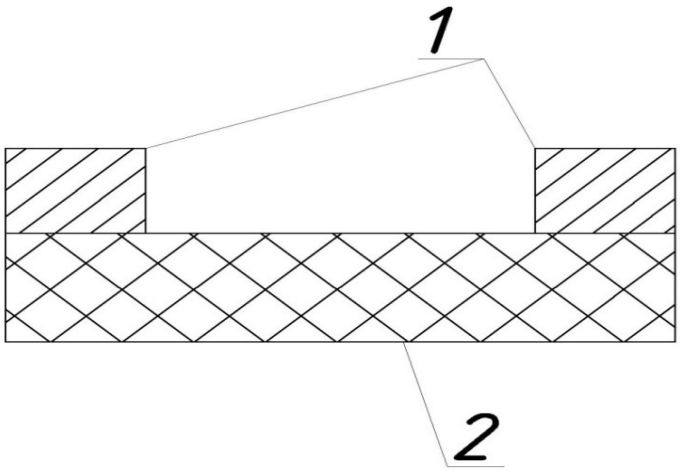


Рисунок – 1.6 Схематическая структура ЧЭ на основе структуры МПМ: 1 — контакты Шоттки, 2 — полупроводниковая пленка

В работе [21] сообщается о простом в изготовлении ЧЭ на основе ZnO, для использования в УФ-детекторах и датчиках газа. ЧЭ на основе структуры МПМ отличаются простой технологией производства, низкой стоимостью и высокой степенью интеграции в планарную технологию. Однако, металлические

электроды на поверхности активного слоя, негативно влияют на спектральную чувствительность в УФ-диапазоне.

Исходя из анализа опубликованных источников, можно сделать следующие выводы:

— на сегодняшний момент активно разрабатываются полупроводниковые ЧЭ УФ-диапазона как более эффективные, технологичные, миниатюрные и простые устройства, предлагающие новые возможности для детектирования УФ-излучения, дальнейшее развитие полупроводниковых ЧЭ будет определяться достижениями в развитии технологий нанесения тонких пленок;

— на рынке существует большое количество различных типов конструкций ЧЭ, у каждого типа существуют, как сильные, так и слабые стороны.

1.7 Основные оптико-электрические свойства ZnO

Свойство преобразовывать ЧЭ поглощенное излучение УФ-диапазона в изменение выходного сигнала определяется оптическими свойствами, рекомбинационными и зарядовыми процессами, поэтому эффективность, чувствительность, рабочий диапазон ЧЭ УФ определяется выбором фоточувствительного материала. В Таблице 1.2. обобщены результаты анализа публикаций по применяемым материалам в ЧЭ УФ диапазона.

Таблица 1.2.

Фоточувствительный материал	Рабочая длина волны, нм	Литературный источник
ZnO	370	[22]
ZnO	365	[23]
ZnO	365	[24]
ZnO/Ag	365	[25]
ZnO/Графен	-	[26]

ZnO/Графен	-	[27]
TiO_2	350	[28]
TiO_2	330	[29]
TiO_2	-	[30]
TiO_2	375	[31]
SnO_2	320	[32]
SnO_2	325	[33]
SnO_2	365	[34]
SnO_2	250	[35]
VO_2	360–400	[36]
Ga_2O_3	250	[37]
In_2O_3	405	[38]
$K_2Nb_8O_{21}$	320	[39]
$InGa_2O_3$	350	[40]
$ZnGa_2O_4$	350	[41]
Zn_2GeO_4	260	[42]
GaN	325	[43]
GaN/Pt	380	[44]
GaN	320–400	[45]
AlN	325	[46]
AlN	193	[47]
SiC	-	[48]
SiC	254	[49]

Оксиды металлов, такие как ZnO, TiO_2, SnO_2, VO_2, In_2O_3, широко применяются при производстве ЧЭ УФ диапазона. Свойствам перечисленных оксидов и технологиям из производства посвящено несколько справочников и монографий [50–52]. Наибольшее применение в производстве УФ ЧЭ получил

ZnO, ввиду его широкой запрещенной зоны (E_g=3,37 эВ), высокой энергии связи экситонов (60 мэВ) [53], возможности влияния параметрами формирования на оптические характеристики, относительной простоты получения различными вакуумными технологиями.

В применении к видимо-слепым ЧЭ достоинствами ZnO, является его прозрачность в видимой области спектра, а также высокая химическая и термическая стабильность. В Таблице 1.3 представлены основные свойства ZnO [53].

Таблица 1.3 Основные свойства ZnO

Свойства	Величина
Запрещенная зона, Eg	3,37 эВ
Кристаллическое строение	Вюрцит a=0,325 нм, c=0,591 нм
	Сфалерит (нестабильна)
Молекулярный вес	81,3794
Плотность, ρ	5,6 г/см^2
Плавление, $T_{пл}$	1975 °C
Электронная подвижность, μ_n	10-180 см^2/(В·с)
Дырочная подвижность, μ_p	5-30 см^2/(В·с)
Показатель преломления, n	2,01
Энергия экситонной связи	60 мэВ
Проводимость тепла	26 Вт/мК при 20 °C
Коэфициент расширения	$4\cdot10^{-6}$/К при 20 °C $8\cdot10^{-6}$/К при 600 °C

Модули Юнга	Монокристаллический ZnO		Поликристаллический ZnO	
	E_1	E_3	E_1	E_3
	122 ГПа	144 ГПа	117 ГПа	-
Дебаевская температура	400 K			
Химические травители: Изотропные Анизотропные	 H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, HNO_3 $C_2H_2O_4$, $FeCl_3$			
Омические контакты	In, InGa, Ti, Ta, Ti/Au			
Барьерные контакты	Pd, Pt, W, Au, Ag,			
Примеси для легирования p-типа n-типа	 Sb, N, P, As Ga, Al			

Влияние способов и режимов получения, а также поверхностных процессов на характеристики ZnO, особенно существенных при формировании тонких пленок, вызывает интерес для применения в ЧЭ УФ диапазона.

ЧЭ УФ излучения, где в качестве ЧЭ выступал ZnO, разрабатывались большим количеством научных коллективов. Для изготовления контактов использовались: Cr, Au, Al, In, Pt, и др. В качестве ЧЭ использовали нанотрубки [54] и тонкие плёнки, сформированные разными способами. На тонких плёнках ZnO, допированных азотом, полученных способом газофазного осаждения (MOCVD), получены ЧЭ УФ излучения на базе структуры МПМ с высокой чувствительностью [55]. Время отклика составило 1 мкс и 1,5 мкс. Авторами [56] сформирован ЧЭ УФ с алюминиевыми электродами на поверхности пленки ZnO, полученной реактивным магнетронным распыления на кварцевой подложке. Детектор продемонстрировал высокую скорость срабатывания. Однако, в

описанном детекторе наблюдались высокие показатели темнового тока 38 мкА при напряжении сигнала 5 В.

В работе [57] авторы описывают процесс создания ЧЭ МПМ на основе наностержней ZnO, осажденных методом магнетронного распыления. Значение темнового тока полученного элемента составлял 60,3 нА. После воздействия УФ-излучения, показания фототока выросли до 0,18 мкА.

Опубликовано несколько работ по формированию УФ датчиков, основанных на нанокристаллах ZnO [58–60]. Основными сложностями при формировании чувствительных элементов таких датчиков являются сложность создания нанокристаллов, а также осуществления контактов к ним и невысокая чувствительность полученных образцов [60].

Обзор опубликованных работ показал, что основными материалами, для производства чувствительных элементов УФ диапазона являются полупроводники с широкой запрещенной зоной, наиболее востребованным из которых является ZnO (E_g=3,37 эВ), ввиду прозрачности в видимой области спектра, а также высокой химической и термической стабильности.

1.8 Технологии получения тонких пленок ZnO

Способы формирования пленок ZnO постоянно совершенствуются, но по основным процессам, происходящим в процессе роста, необходимо выделить следующие способы: магнетронное распыление, газофазное осаждение, золь-гель метод, электрохимическое окисление, термовакуумное напыление, импульсное лазерное осаждение.

Во время процесса реактивного магнетронного распыления атомы материала мишени выбиваются ионами с высокой энергией и формируют пленку на подложке. Способ отличается плотной микроструктурой получаемых пленок, полным отсутствием капельной фазы в формируемой пленке, возможностью реализации нанесения пленок на термочувствительные подложки при низких

температурах (вплоть до комнатной), высокими механическими характеристиками пленок. В настоящий момент разработаны различные методы повышения качества формируемых пленок [59; 60]. По причине большого числа изменяемых технологических параметров, оказывающих влияние друг на друга, реактивное магнетронное распыление дает возможность выращивать тонкие пленки в широком диапазоне электрических, структурных, фазовых и оптоэлектронных свойств. Изменение технологических параметров для выращивания наноструктурированных высококачественных тонких пленок является непростой задачей, так как корректировка одного параметра ведет к изменению значения других.

При химическом осаждении из газовой фазы металлооксидных тонких пленок, потоки газов, включающих в себя необходимые составляющие, реагируют на поверхности нагретого изделия, в результате чего синтезируется пленка [61; 62]. Главными недостатками при применении метода осаждения из газовой фазы является сложность подготовки нужных исходных соединений и относительная сложность протекающих химических реакций, плюсами химического осаждения из газовой фазы является возможность понижения температуры подложки (<450°C) и обеспечение высоких скоростей роста [62].

Основой золь-гель метода формирования пленок являются реакции поликонденсации и гидролиза металлоорганических соединений, ведущих к синтезу металооксидного каркаса, постепенное разрастание этого каркаса вызывает изменения структуры по системе раствор-золь-гель-оксид [63; 64]. Результатом золь-гель метода являются материалы различной структуры: проволоки, ленты, порошки, гели, пленки [63–68]. Контроль условий получения исходных растворов и синтеза пленок обеспечивается контролем составов исходных растворов и формирующихся при их испарении материалов, а также характеристик пленок, приготовляемых из этих растворов. Золь-гель метод имеет ряд слабых сторон, сопряженных с большой стоимостью материалов и высокой степенью усадки гелей при спекании [66–68].

Электрохимическое окисление получило распространение для синтезирования оксидных пленок металлов [69–71]. При электрохимическом окислении металлооксидные пленки синтезируются за счет процесса анодной поляризации в кислородной среде с ионным типом проводимости [69], такой кислородной средой выступает плазма газового разряда в кислороде. К преимуществам этой технологии относят простоту реализации, возможность формирования оксидов в неравновесных условиях с образованием стабильного строения получаемого материала [70]. Однако электрохимическое окисление обладает низкой повторяемостью результатов и высокой токсичностью технологии [71].

Термовакуумное напыление подразделяется на три основные фазы: переход материала из конденсированного состояния (жидкого или твердого) в газообразное, перенос газообразного вещества на подложку, конденсирование паров вещества на поверхности подложки. Основным преимуществом термовакуумного напыления являются техническая простота, серьезными минусами является трудность (а иногда невозможность) напыления материалов с высокой температурой плавления, недостаточно плотная структура синтезируемой пленки, сложность формирования на подложке точного химического состава испаряемого материала [72–74].

В настоящее время активно развивается способ импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Лазерный луч (как правило, применяют лазеры с частотой генерирования оптических импульсов от 20 до 150 Гц принцип действия которых основан на переходе между электронными уровнями эксимерных молекул имеющего место только в возбужденных электронных состояниях) направляется на мишень, испаренные атомы мишени переносятся к подложке, где формируется пленка [75–77]. Для ИЛО используют лазеры на фториде криптона (λ=248 нм) и фториде аргона (λ=193 нм) или неодимовый лазер (λ=355 нм). Недостатками технологии ИЛО являются высокая стоимость реализации, малый габаритный

размер зоны напыления при абляции в вакууме, вызванный малыми геометрическими размерами факела абляции.

В Таблице 1.4 обобщены данные по технологиям получения тонких пленок ZnO, сущности их реализации, недостаткам и достоинствам этих технологий.

Таблица 1.4.

Наименование технологии	Сущность реализации	Недостатки	Преимущества
Магнетронное распыление	Катодное распыление материала в плазме скрещенного магнитного и электрического полей	—	Низкая температура подложки во время напыления (возможность сохранения комнатной температуры), высокая адгезионная стойкость пленки, высокая скорость роста пленки (до 12 мкм/мин), высокая однородность по всей площади и хорошая плотность пленок, долговременная устойчивость процесса, широкий спектр получаемых пленок, возможность нанесения пленок сложного состава из мишеней

			металлов, распылением в рабочих смесях реактивного и инертного газов, относительная дешевизна технологии
Химическое осаждение из газовой фазы	Конденсация паров металлов в атмосфере инертного газа низкого давления	Необходимость высокой точности измерения скорости газового потока и интенсивности испарения прекурсоров, сложность подготовки исходных материалов и сложность химических взаимодействий, осаждение на формируемую пленку продуктов разложения химических реакций	Невысокая температура процесса, допустимость получения покрытий на сложных геометрических поверхностях
Золь-гель	Переход гомогенного раствора в золь, затем в гель	Повышенная усадка геля в ходе послеростовой обработки, низкая повторяемость	Возможность протекания процесса при низких температурах

		получаемой структуры тонкой пленки, низкая адгезионная стойкость полученной пленки	
Электрохимическое (анодное) окисление	Анодная поляризация в проводящей среде	Техническая сложность реализации синтеза пленок, невысокая чистота полученных пленок, высокая токсичность производства	Получение оксидных пленок с формированием стабильных фазовых состояний
Термовакуумное испарение	Испарение металлов резистивным нагревом	Сложность формирования пленок тугоплавких материалов, вероятность загрязнения наносимой пленки материалом нагревателя, высокая температура процесса	Техническая простота реализации, контроль скорости осаждения в широких пределах
Импульсное лазерное осаждение	Взаимодействие в вакууме импульсного лазерного	Относительная сложность технической реализации, малые скорости осаждения	Низкая температура процесса (20–350°C), проста введения легирующих примесей, высокая точность

	излучения с материалом мишени	((1–10) нм/мин)	контроля скорости формирования пленок, достижимость получения наноструктурированных пленок с повторяемыми характеристиками

Анализ существующих технологий формирования тонких пленок ZnO выявил, что реактивное магнетронное распыление является наиболее оптимальным методом формирования тонких пленок ZnO, по сравнению с остальными технологиями получения тонких пленок ZnO, такими как газофазное осаждение, золь-гель метод, электрохимическое окисление, термовакуумное напыление, импульсное лазерное осаждение, магнетронное распыление имеет следующие преимущества:

— низкая температура подложки во время напыления (возможность сохранения комнатной температуры);

— высокая адгезионная стойкость пленки;

— высокая скорость роста пленки (до 12 мкм/мин);

— высокая однородность по всей площади и хорошая плотность пленок;

— долговременная устойчивость процесса;

— широкий спектр получаемых пленок;

— возможность нанесения пленок сложного состава из мишеней металлов, распылением в рабочих смесях реактивного и инертного газов;

— относительная дешевизна технологии.

1.9 Фотодиэлектрический эффект

Фотодиэлектрический эффект это изменение диэлектрической проницаемости материала, обусловленное поглощением излучения оптической области спектра [78; 79]. Вместе с тем, если изменение показателя емкости обусловлено изменением диэлектрической проницаемости фотопоглащающего слоя, играющего роль диэлектрика, то такой вид ФДЭ относят к эффекту первого рода (ФДЭ I) [80]. Изменение показателя емкости возможно также и из-за изменения фотопроводимости фотопоглащающего слоя — в этом случае происходит эффект второго рода (ФДЭ II) [80]. Результаты изучения ФДЭ, как и измерение фотодиэлектрических свойств, дают информацию об интенсивности, длине волны и мощности падающего излучения, что открывает большие возможности при конструировании ряда фотоприемных информационно-измерительных приборов.

ФДЭ наблюдался в ряде фоточувствительных соединений, используемых в приборостроении [81–83]. Результатом исследований стали две теории возникновения ФДЭ: поляризация локализованных зарядов, которая происходит вследствие поглощения электромагнитного излучения (ФДЭ I), и фотопроводимость исследуемого материала, заключающаяся в эффекте Максвелла–Вагнера (ФДЭ II) [80]. Доля вклада того или иного эффекта обуславливается как индивидуальными характеристиками исследуемых образцов — габаритными размерами, технологией получения, так и условиями эксперимента.

Зарядовые и поляризационные механизмы заложены в основу работы большинства приборов опто– и радиоэлектроники, определяя их основные эксплуатационные характеристики, однако, на сегодняшний момент, нет опубликованных работ по использованию фотодиэлектрического эффекта в фотометрических информационно-измерительных приборах для детектирования УФ-излучения.

1.10 Выводы по первой главе и постановка задачи

На основе проведенного анализа литературы, посвященной проблемам детектирования УФ-излучения, материалам и технологиям формирования ЧЭ УФ диапазона, можно сделать следующие выводы:

1) Задача детектирования УФ излучения является важной для таких областей человеческой деятельности, как безопасность жизнедеятельности, сельское хозяйство, транспорт, военная промышленность, научные исследования, медицина, при этом актуально детектировать все три диапазона УФ излучения A (λ = 315–400 нм); B (λ =280–315 нм); C (λ =280–200 нм).

2) На сегодняшний момент активно разрабатываются полупроводниковые ЧЭ УФ-диапазона как более эффективные, технологичные, миниатюрные и простые устройства, предлагающие новые возможности для детектирования УФ-излучения. Дальнейшее развитие полупроводниковых ЧЭ будет определяться достижениями в развитии технологий нанесения качественных тонких пленок.

3) Анализ литературных источников показал, что основными материалами для производства чувствительных элементов УФ диапазона являются широкозонные полупроводники, наиболее востребованным из которых является ZnO (Eg=3,37 эВ), ввиду его прозрачности в видимой области спектра, а также высокой химической и термической стабильности.

4) Анализ преимуществ и недостатков технологий получения тонких пленок ZnO выявил, что реактивное магнетронное распыление является наиболее эффективным методом получения тонких пленок ZnO, по сравнению с другими способами, такими как газофазное осаждение, золь-гель метод, электрохимическое окисление, термовакуумное напыление, импульсное лазерное осаждение.

5) Зарядовые и поляризационные процессы заложены в основу работы множества приборов радио и оптоэлектроники, определяя их основные

эксплуатационные характеристики, однако на сегодня нет опубликованных работ, по использованию фотодиэлектрического эффекта в оптических информационно-измерительных.

На основании результатов проведенного анализа литературы формулируются основные цели и задачи диссертационной работы.

Целью данной работы является разработка новой технологии изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента ультрафиолетового диапазона за счет применения фотодиэлектрического эффекта в тонких пленках ZnO, путем оптимизации технологических параметров реактивного магнетронного распыления. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

— создать технологическое оборудование для получения фотодиэлектрических пленок ZnO;

— исследовать влияние параметров магнетронного распыления на формирование фотодиэлектрических тонких пленок ZnO с заданными значениями диэлектрической проницаемости;

— создать тонкие пленки ZnO с заданными значениями диэлектрической проницаемости;

— исследовать фотодиэлектрический эффект в тонких пленках ZnO и сформировать чувствительный элемент на его основе.

ГЛАВА 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO

2.1 Модернизация экспериментальной установки магнетронного распыления

Экспериментальные напыления тонких пленок проводились на установке магнетронного распыления УВН–71П3. Структурная схема установки изображена на Рисунке 2.1. Вакуумная камера установки откачивалась до рабочего вакуум а последовательно включенными механическим (Alcatel) и паромасляным (Н–2Т) насосами.

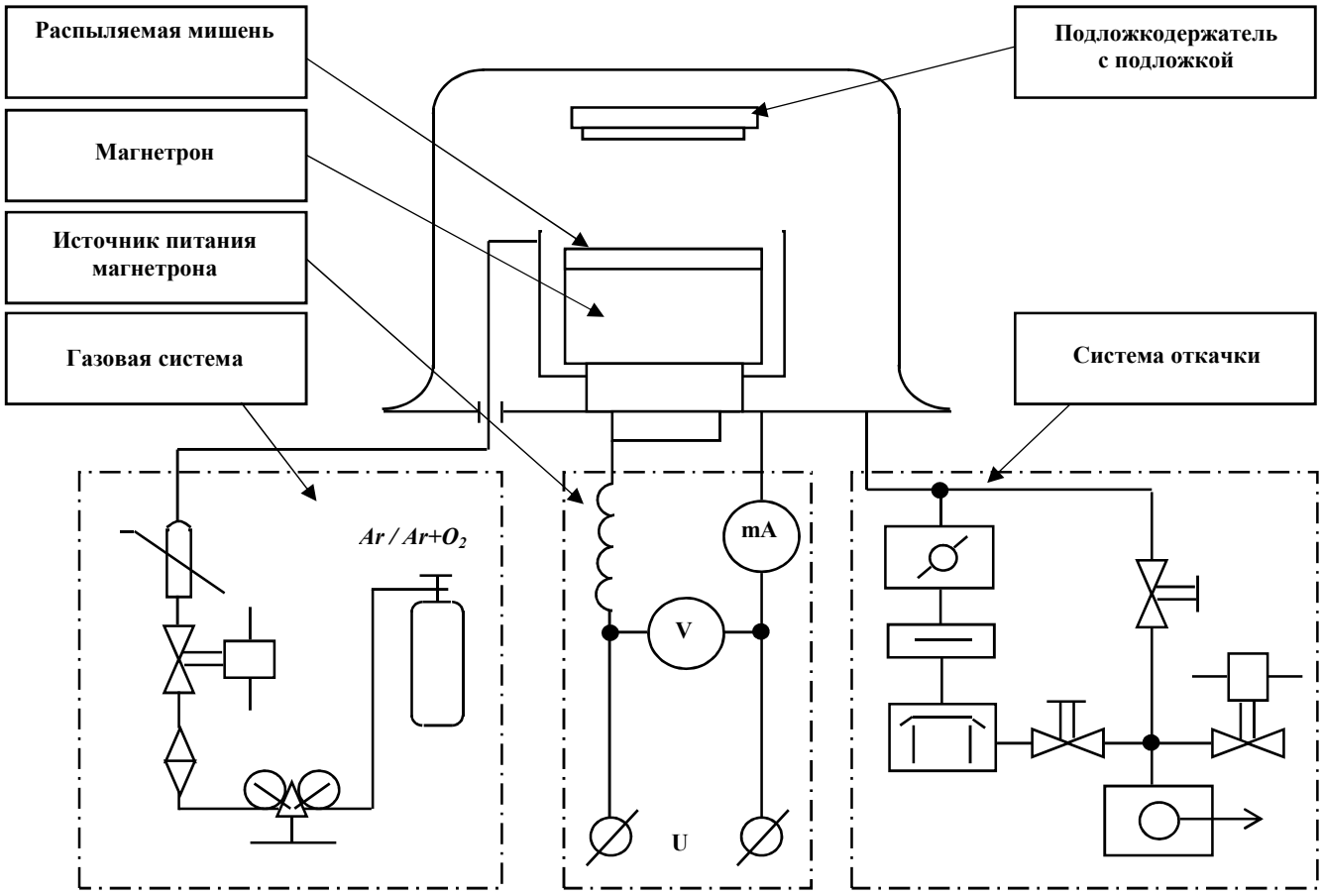


Рисунок 2.1 – Схема установки магнетронного распыления УВН–71П3

Внутри рабочей камеры располагается магнетрон, подложкодержатель и резистивный нагреватель. Подложкодержатель приводится в действие частотно-регулируемым приводом с обратной связью, привод обеспечивает точность

позиционирования подложки относительно магнетрона ± 0,35°, благодаря использованию абсолютного датчика угла поворота AS5030 и программы управления [84]. Измерение температуры подложки производится хромель-копелевой термопарой, которая контактирует с тыльной стороной подложки.

Газовая смесь (Ar + O_2) подается непосредственно в распылительную камеру в зону разряда. Вакуумная установка оборудована системой напуска газа и поддержания давления и включает в себя термопарно-ионизационный вакуумметр и цифровой натекатель газа, содержащий два вмонтированных прецизионных датчика расхода газа с цифровыми контроллерами, что расширяет возможности прибора и позволяет функционировать в режиме напуска заданного расхода газа. Управление приборами системы возможно как с помощью органов управления на корпусе, так и с персонального компьютера через сетевые интерфейсы RS–485. Система необходима для автоматического прецизионного управления расходом рабочей смеси (рабочего и реактивного газов) в камере при магнетронном технологическом процессе нанесения металлов и их соединений. Система работает в диапазоне измерения показаний давления без изменения предела измерений от 60 до 10^{-5} Па. Для экспериментов по напылению тонких пленок ZnO использовали газовую смесь Ar + O_2, чистотой 99,9 %.

Контроль степени вакуума в камере осуществляется цифровым вакуумметром (Таблица 2.1).

Таблица 2.1

Наименование параметра	Значение параметра
Диапазон измеряемой степени вакуума термопарным измерителем ПМТ–2, мм.рт.ст.	10^{-1} … 10^{-3}
Диапазон измеряемой степени вакуума ионизационным измерителем ПМИ–51, Па	10^{-2} … 10^{-5}
Частота дискретного сигнала по каналу ионизационного измерителя ПМИ-51, Гц	5

Разрядность аналогового цифрового преобразователя	24
Интерфейса для связи с персональным компьютером	RS–485
Напряжение питания, В	220 ± 10–15 %

В вакуумметре есть два канала для измерения давления в вакуумной камере. Измерительный канал термопарного измерителя (ПМТ–2) проводит измерения низкого вакуума и начинает работу сразу при подаче питающего напряжения на прибор. При образовании степени вакуума 3 Па включается питание ионизационного измерителя ПМИ–51, и измерение степени вакуума производится ионизационным измерителем. Измерительный канал ПМТ–2 остается включенным и служит для предохранения ионизационного измерителя ПМИ–51 от работы на низких значениях вакуума. При росте давления более 3 Па ионизационный измеритель автоматически отключается. Сигнал с коллектора ПМИ–51 поступает на усилитель и далее на аналогово-цифровой преобразователь. Сигнал с термопарной лампы поступает на прецизионной инструментальный усилитель и далее на 24 разрядный АЦП. Вход усилителя контактирует с коллектором ПМИ–51 антивибрационным проводом.

Для питания магнетронов в установке УВН–71П3 используются блоки питания производства российской фирмы «Эсто-Эл» модификации ELM. Блоки питания ELM–инверторы (с вмонтированными полупроводниковыми ключами мощностью до 9 кВт) или комплекты (блоки питания с выносными ключами модификации ELS, мощностью выше 9 кВт) электропитания магнетронных распылительных систем. Выпускаются мощностью от 1,5 до 62 кВт. Блоки питания обеспечивают напряжение постоянного тока, или (с ключами) — переменное импульсное напряжение с изменяемой частотой и продолжительностью паузы между импульсами. Каждый выходной параметр — мощность, ток или напряжение являются регулируемыми.

Магнетронные блоки питания функционируют в импульсном режиме и

имеют комплексную систему защиты от микродуг. При использовании блоков питания на постоянном токе присутствуют проблемы, связанные с наличием дуг на распыляемом материале из-за образования диэлектрических пленок в результате химической реакции материала мишени с реактивным газом. Устранить эти недостатки удалось применением для питания магнетронов переменного напряжения средней частоты (20 кГц). Обзор магнетронных импульсных систем приведен в [85].

Внешний вид установки (Рисунок 2.2) и внутрикамерной оснастки (Рисунок 2.3) показан на фотографиях.

Рисунок 2.2 – Внешний вид установки

Рисунок 2.3 – Внутрикамерная оснастка

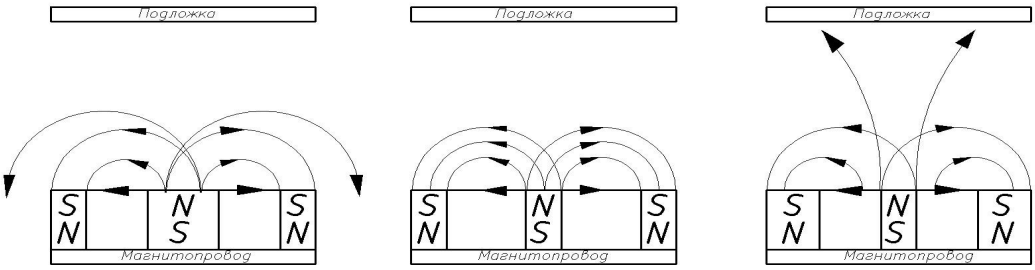
Механические, электронные, компьютерные компоненты установки объединены между собой управляющей программой, предназначенной для взаимодействия оператора и автоматизированных компонентов вакуумной установки. Данная программа отображает информацию о функционировании вакуумной установки и дает возможность ей управлять.

2.2 Разработка магнетрона для напыления тонких пленок ZnO

Магнетронные распылительные системы получили широкое распространение в области технологии нанесения тонких пленок различного применения. В последнее десятилетие стремительное развитие технологии магнетронного напыления различных металлов и их соединений привело к конструированию большого количества магнетронов, рассчитанных для решения специфических технологических задач. Важное достоинство технологии магнетронного распыления заключается в возможности изменения и контроля параметров разряда в зоне распыления материала и осаждения пленки, поскольку для получения равновесной структуры и требуемых оптических характеристик пленок необходимо контролировать плотность тока ионов на напыляемую пленку J_i и энергию бомбардирующих ионов E_i. Осуществимость контроля характеристиками

плазмы в ходе осаждения пленки позволяет определить наиболее подходящие технологические параметры формирования пленки.

Магнетроны подразделяются на «сбалансированные» и «несбалансированные» [86]. В «сбалансированных» магнетронах плазма притягивается магнитным полем к поверхности распыляемой мишени, и зона плазмы нужной плотности распространяется не далее, чем на 40–60 мм от поверхности мишени (Рисунок 2.4 б). Следовательно, плотность тока ионов (<<1 мА/см^2) на поверхность подложек находящихся на расстоянии более 40–60 мм от магнетрона недостаточна для влияния на оптические, структурные и морфологические характеристики осаждаемых пленок. Оптические пленки без большого количества внутренних напряжений, как правило, осаждаются при бомбардировании большим количеством (> 1 мА/см^2) ионов с относительно низкой энергией (100 эВ). Указанные условия воздействия ионов обеспечиваются в несбалансированных магнетронах. Достигается бомбардировка большим количеством ионов с низкой энергией конструкцией системы постоянных магнитов, создающей магнитное поле, часть которого не замкнута на внутренний ряд с противоположным полюсом, а направленна в сторону подложки с осаждаемой пленкой (Рисунок 2.4 в) [86].



а) б) в)

Рисунок 2.4 – Силовые линии магнитного поля магнетронов различной конструкции: а) несбалансированный магнетрон первого типа, б) сбалансированный магнетрон, в) несбалансированный магнетрон второго типа.

В устройстве несбалансированного магнетрона второго типа (Рисунок 2.4 в), получившей наибольшее практическое распространение, описанный выше эффект может выполняться, если постоянные магниты составляющие внешний ряд превышают по числу и (или) величине магниты составляющие центральный ряд. Существование несбалансированного магнитного поля создает возможность для вторичных электронов транспортироваться по нему в сторону осаждаемой пленки и осуществлять ионизацию газа в зоне осаждения (Рисунок 2.5). Устройство несбалансированного магнетрона первого типа (Рисунок 2.4 а) не получило широкого применения в технологии напыления тонких оптических пленок, так как в несбалансированном магнетроне первого типа несбалансированное магнитное поле направленно в сторону стенок вакуумной камеры, что обуславливает низкую степень плотности плазмы у поверхности осаждаемой пленки. Какой тип магнетрона целесообразнее применять зависит от конкретных технических требований к осаждаемым пленкам.

Магнитное поле разработанного магнетрона (Рисунок .2.6), соответствует конфигурации показанной на Рисунке 2.4 в, и включает внешние постоянные ниодимовые (NeFeB) магниты (плотность магнитной энергии 366 – 390 килоДжоуль/м^3), магнитопровод, корпус магнетрона, штуцеры охлаждения, катодное основание, плоскую мишень (катод), водяное охлаждение, изоляционные втулки из фторопласта. Внешний ряд магнитов расположен по окружности с образованием замкнутого контура, создающего более сильный магнитный поток, чем внутренний контур, что обеспечивает создание замкнутого магнитного потока для образования локализованной плазмы (Рисунок 2.5) и незамкнутого поля, создающего магнитный коридор к подложке для распыляемых частиц. За счет более плотной упаковки магнитов, магнетрон имеет более высокий коэффициент использования материала мишени (70 %) [87] по сравнению с известными аналогами (37 %).

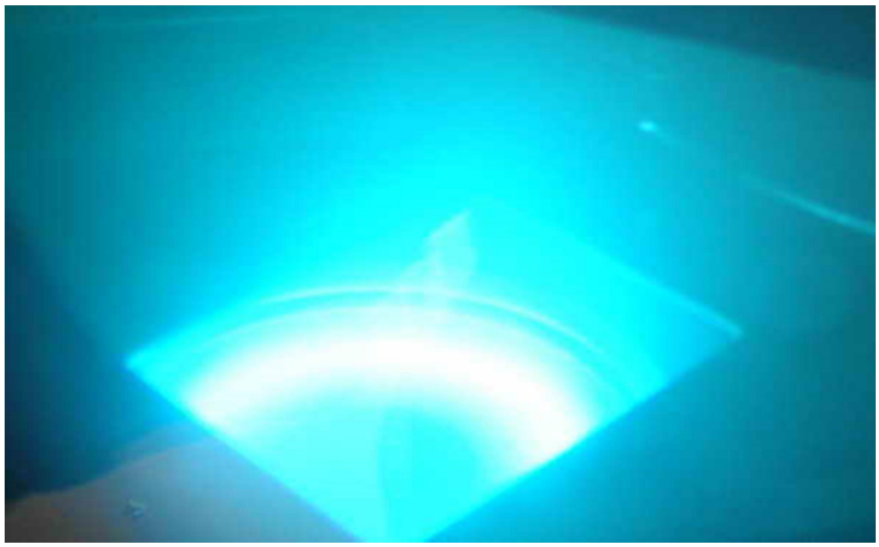


Рисунок 2.5 – Фотография плазмы несбалансированного магнетрона на установке УВН–71П3

Технические параметры магнетрона:

1) материал катода магнетрона — Al, Zn;

2) габариты мишени — Ø100 х10 мм;

3) магнитная индукция мишени — 0,35 Тл;

4) расстояние от мишени до подложки 100 мм;

5) расположение магнетрона — горизонтальное;

6) рабочий ток на мишени 0,4–3,2 А;

7) рабочее напряжение на мишени 250–700 В;

8) работа в среде реактивных газов N_2, O_2 и др.

Техническая новизна разработанного магнетрона подтверждается патентом на полезную модель [87].

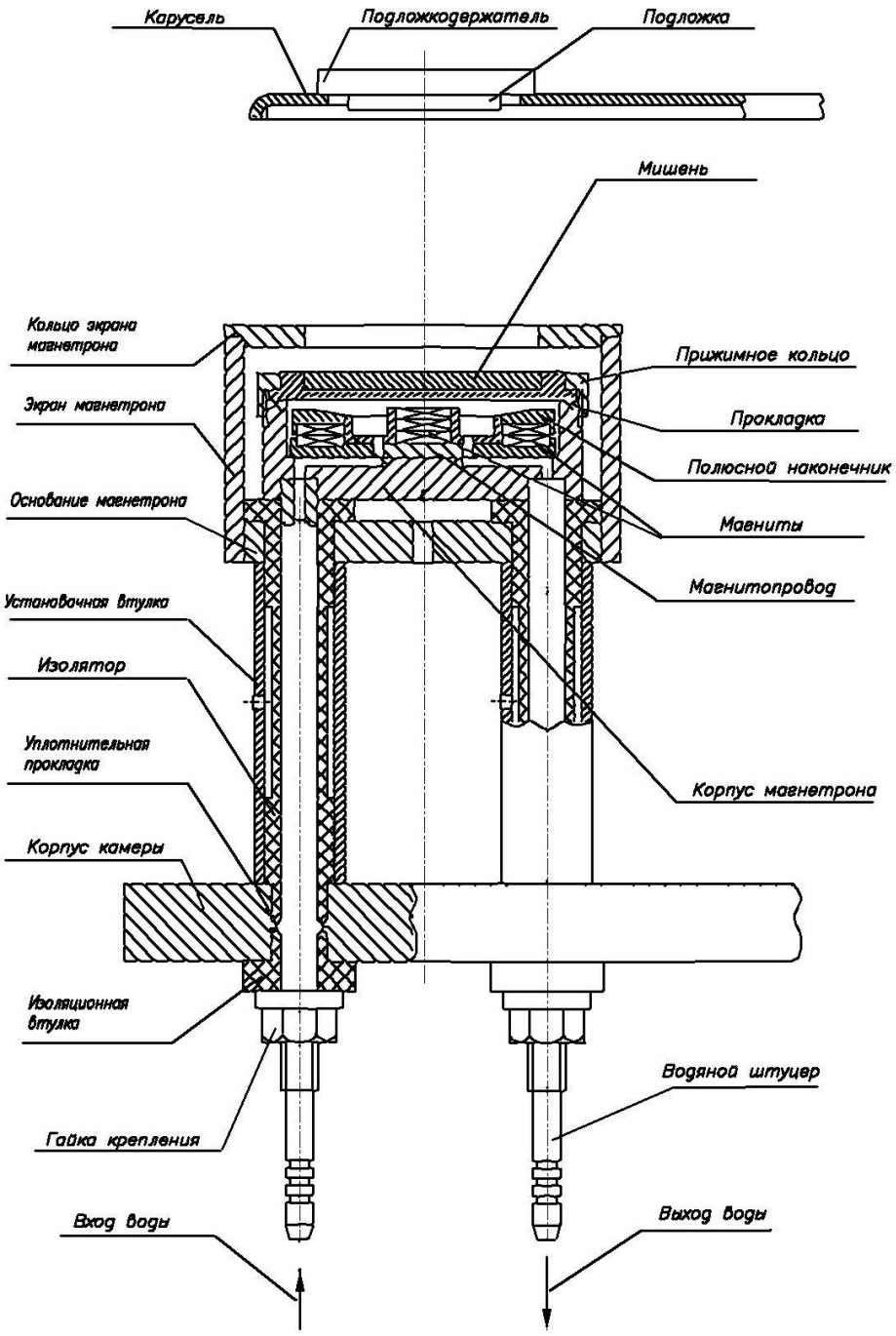


Рисунок 2.6 – Конструкция магнетрона для получения тонких пленок ZnO

С увеличением содержания количества кислорода в рабочей смеси, и при постоянном токе разряда прослеживается уменьшение скорости осаждения пленки, связанное с ростом оксидной пленки на мишени. На Рисунке 2.7 показано изменение напряжения магнетронного разряда при увеличении и уменьшении импульсного тока в газовой смеси (50 % Ar / 50% O_2).

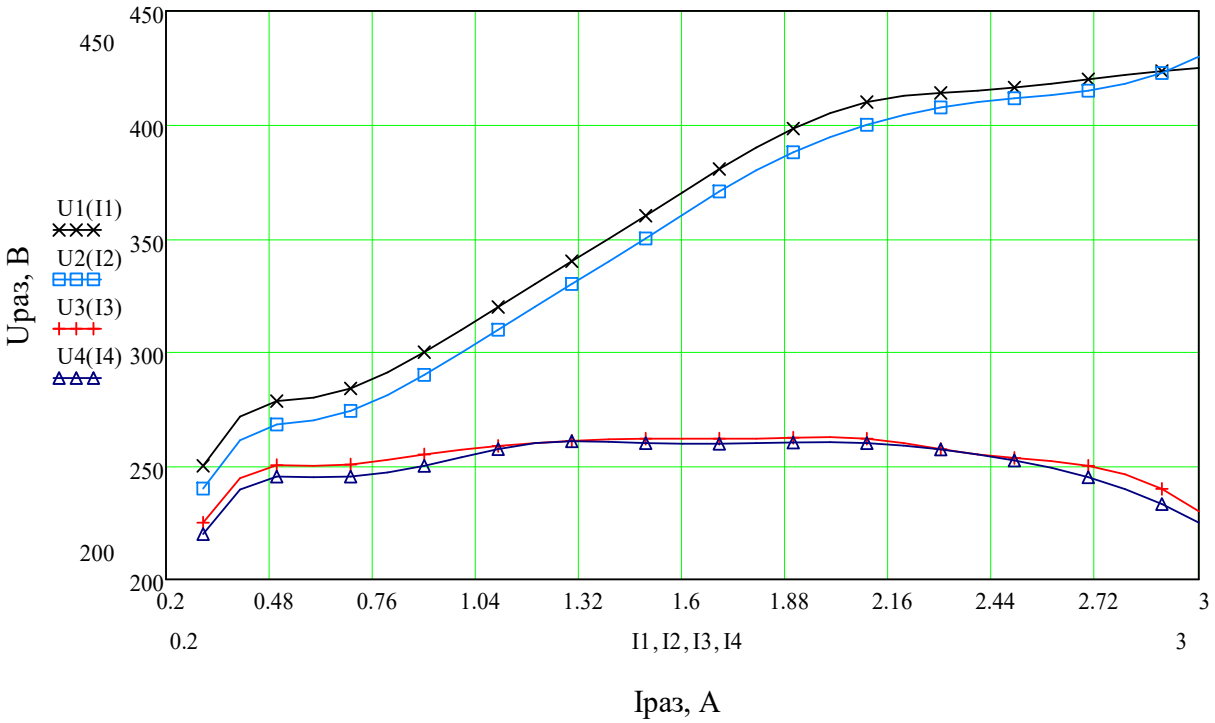


Рисунок 2.7 – ВАХ магнетронного разряда при распылении цинковой мишени импульсным током в смеси 50 % Ar / 50% O_2: U_1 — P=0,5 Па при уменьшении тока, U_2 — P=0,5 Па при увеличении тока, U_3 — P=1 Па при уменьшении тока, U_4 — P=1 Па при увеличении тока

Необходимо отметить, что с уменьшением значения $I_{раз}$, значение $U_{раз}$ растет. Этот эффект указывает на то, что скорость процесса нанесения пленки коррелирует с состоянием мишени. Эта проблема решается распылением мишени в среде чистого аргона перед технологическим процессом нанесения оксида металла, из Рисунка 2.7 можно увидеть, что при низком давлении рабочих газов эта разница больше, а при высоких показателях давления это явление выражено менее четко.

При зафиксированном значении $I_{раз}$ рост давления рабочих газов приводит к уменьшению значения $U_{раз}$. Это объясняется ростом количества кислородных ионов в результате диссоциации молекул кислорода в плазме тлеющего разряда. Увеличение количества положительных ионов O^+ объясняется тем, что энергия сродства атомов кислорода составляет 3,6 эВ, что намного меньше энергии их

ионизации [88].

2.3 Разработка дополнительной магнитной системы

Основным методом повышения доли кристаллической фазы и уменьшения образования включений Zn, который является донорной примесью для ZnO является увеличение температуры подложки [88]. Однако, воздействие высоких температур во время осаждения пленки (> 120 ℃) увеличивает собственное поглощение ZnO в видимом диапазоне спектра (Рисунок 2.8). Увеличение поглощения в видимом диапазоне спектра недопустимо, при разработке чувствительных элементов УФ-диапазона.

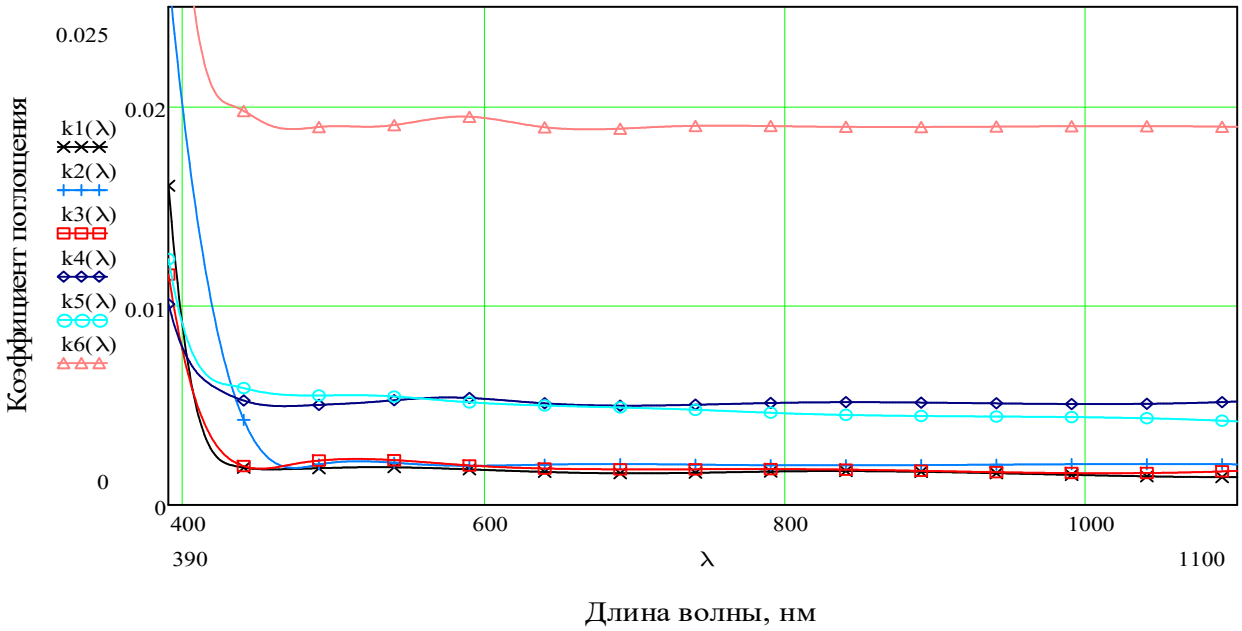


Рисунок 2.8 – График зависимости коэффициента поглощения от длины волны: $k_1(\lambda)$ — пленка без нагрева, $k_2(\lambda)$ — температура подложки 80 ℃, $k_3(\lambda)$ — температура подложки 120 ℃, $k_4(\lambda)$ — температура подложки 160 ℃, $k_5(\lambda)$ — температура подложки 200 ℃, $k_6(\lambda)$ — температура подложки 240 ℃

С целью уменьшения влияния негативных факторов высокой температуры процесса формирования пленки была разработана дополнительная магнитная система, которая обеспечивает достаточный поток атомарного кислорода на

подложку и диссоциацию кислорода, без увеличения температуры, что препятствует образованию включений Zn в формирующейся пленке. Отличительным признаком магнетронной распылительной системы является наличие дополнительных магнитов за подложкодержателем. В дополнительной магнитной системе использовались те же постоянные ниодимовые магниты (NeFeB) магниты (плотность магнитной энергии 366–390 килоджоуль/м^3), марки High, которые могут использоваться при температуре до 120 ℃.

В связи с тем, что в процессе магнетронного распыления плотность потока и энергетический спектр пленкообразующих частиц неоднородны, применительно к области распыления мишени, следовательно, оптические характеристики получаемых тонких пленок также неоднородны. В ситуации, когда полюс дополнительных магнитов и магнитной системы магнетрона совпадают, линии магнитного потока боковых магнитов являются незамкнутыми и происходит смещение плазмы вдоль магнитных линий в середине объёма. В случае двухполюсной конфигурации линии магнитного потока замыкаются внутри области распыления (Рисунок 2.9) и диаметральная диффузия плазмы отсутствует, что приводит к росту концентрации плазмы, а следовательно и к увеличению диссоциации кислорода.

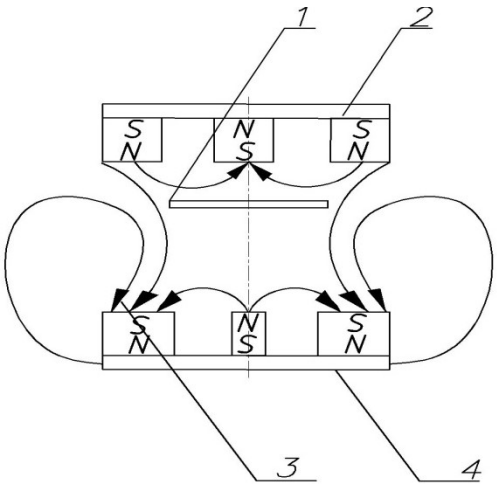


Рисунок 2.9 – Направление линий магнитного поля магнетронной распылительной системы

Принцип действия магнитной системы поясняется чертежом магнетронной распылительной системы на Рисунке 2.10, содержащей дополнительную магнитную систему с обратной полярностью магнитов 1, расположенной за подложкой 2 с подложкодержателем 3 напротив магнетрона 4, содержащим магнитную систему 5.

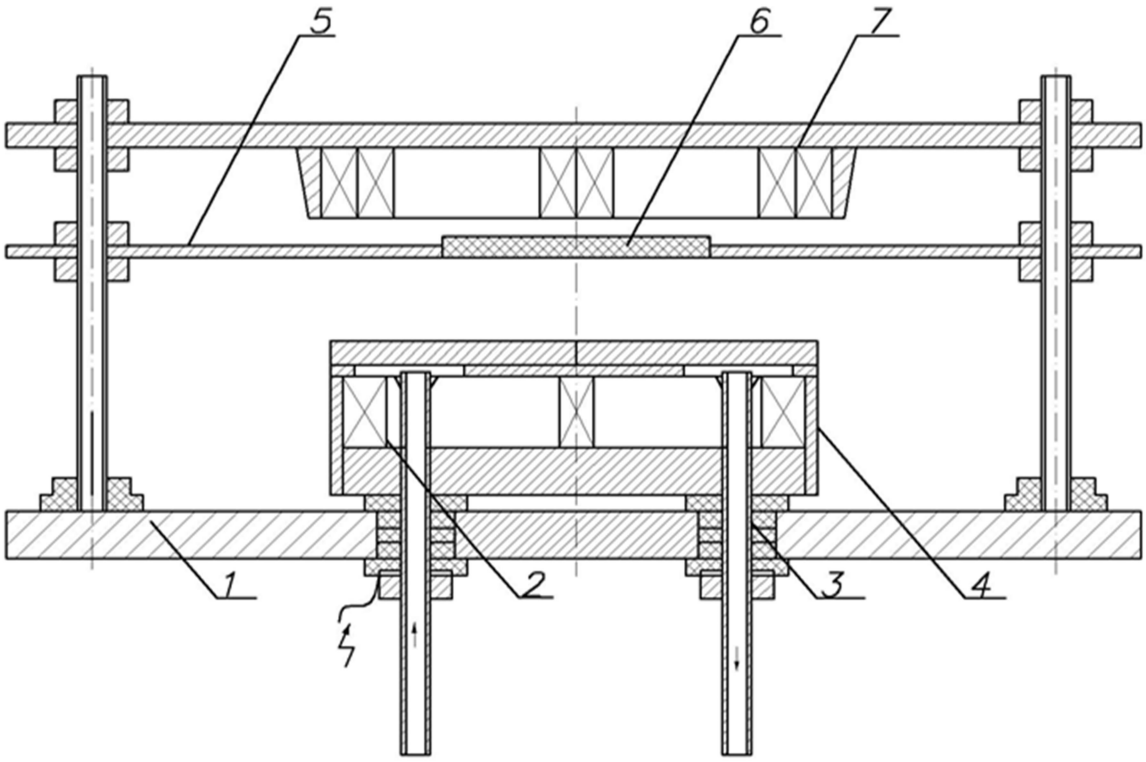


Рисунок 2.10 – Магнетронная распылительная система: 1 – вакуумная камера, 2 – магнитная система магнетрона, 3 – вакуумный ввод, 4 – несбалансированный магнетрон, 5 – подложкодержатель, 6 – подложка, 7 – дополнительная магнитная система

2.4 Спектрофотометрия тонких пленок ZnO

Исследование тонких пленок с помощью спектрофотометра включает в себя измерение дисперсионных зависимостей процента пропускания образца, от длины волны падающего излучения (Рисунок 2.11). Спектрофотометрический анализ

тонких пленок основывается на анализе отношения следующих потоков света: потока света, прошедшего сквозь подложку с осажденной пленкой, и потока, прошедшего сквозь чистую подложку без напыления (холостая проба). В световой поток от источников излучения спектрофотометра вводится затвор для определения значения темнового тока, чистая подложка и подложка с осажденной пленкой.

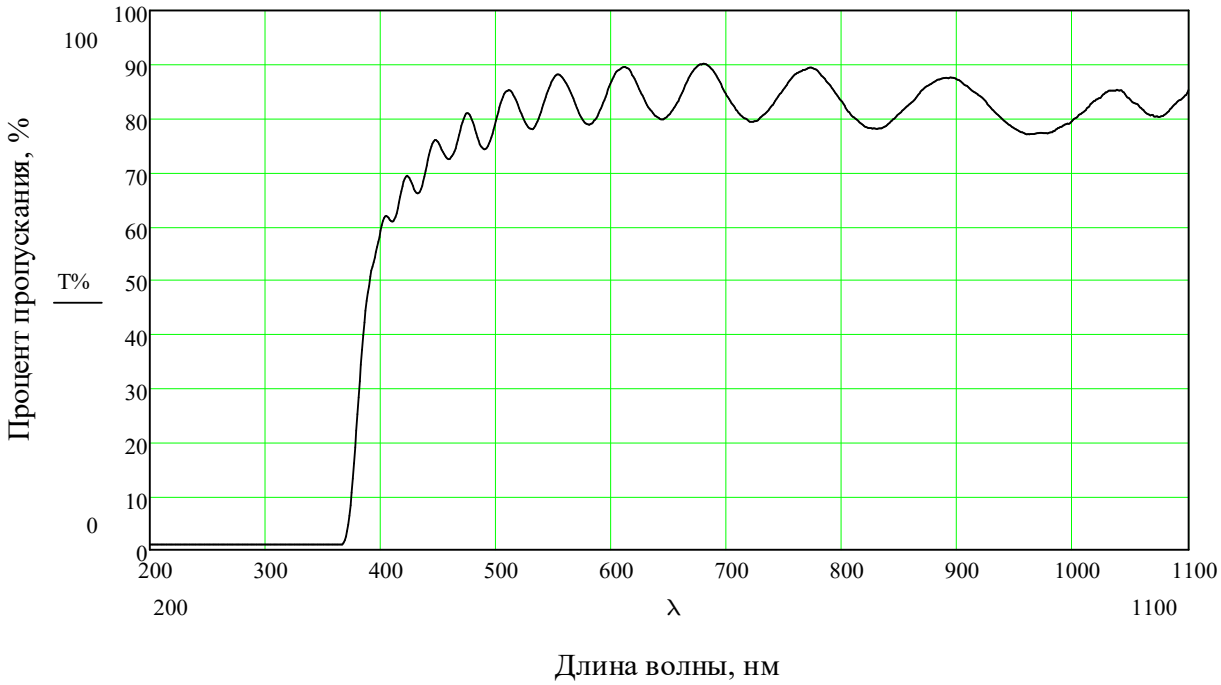


Рисунок 2.11 – Зависимость процента пропускания от λ для тонкой пленки ZnO, измеренной на спектрофотометре СФ–2000

Процент пропускания исследуемой пленки определяется по следующей формуле (2.1) [89]:

$$T = (I - I_T)/(I_K - I_T), \qquad (2.1)$$

где I — ток, пропорциональный оптическому сигналу, прошедшему сквозь исследуемый образец;

$I_к$ — ток, пропорциональный оптическому сигналу, прошедшему сквозь контрольный образец;

$I_Т$ — сигнал, пропорциональный темновому току фотоприемника.

Для проведения спектрофотометрических исследований применялся спектрофотометр СФ–2000, функционирующий в диапазоне длин волн λ=190–1100 нм, где в качестве источников света служат дейтериевая лампа Hamamatsu L6308 (λ=190–395 нм) и галогенная лампа Osram 12 В 10 Вт (395–1100 нм), в качестве приемника излучения ПЗС линейка типа TCD 1304AP. Предел допускаемого значения абсолютной погрешности СФ–2000 при измерении направленного пропускания — 1 %, предел абсолютной погрешности — 0,2 %. Пределы допускаемого значения абсолютной погрешности регулировки длины волны ± 0,4 нм, в диапазоне λ = 190–395 нм, и ± 0,8 нм в диапазоне 395–1100 нм. Рабочие щели для ультрафиолетового канала — 1,0 нм, для видимого — 1,5 нм.

2.5 Конвертный метод определения оптических характеристик тонких пленок ZnO

Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания T(λ), поглощения k(λ) и показателя преломления n(λ) определяли конвертным методом. Конвертный метод допустимо использовать в условиях низкого коэффициента поглощения пленки и прозрачной подложки, при этом толщина подложки должна быть гораздо больше толщины пленки. Указанные ограничения соблюдаются при проведении экспериментов в этой работе. Кривые $T_{max}(\lambda)$ и $T_{min}(\lambda)$ (Рисунок 2.12) являются платформой для реализации конвертного метода. Они строятся с помощью параболической или линейной интерполяции определенных точек спектра пропускания, эти точки находятся на интерференционных минимумах и максимумах спектра пропускания [90–91].

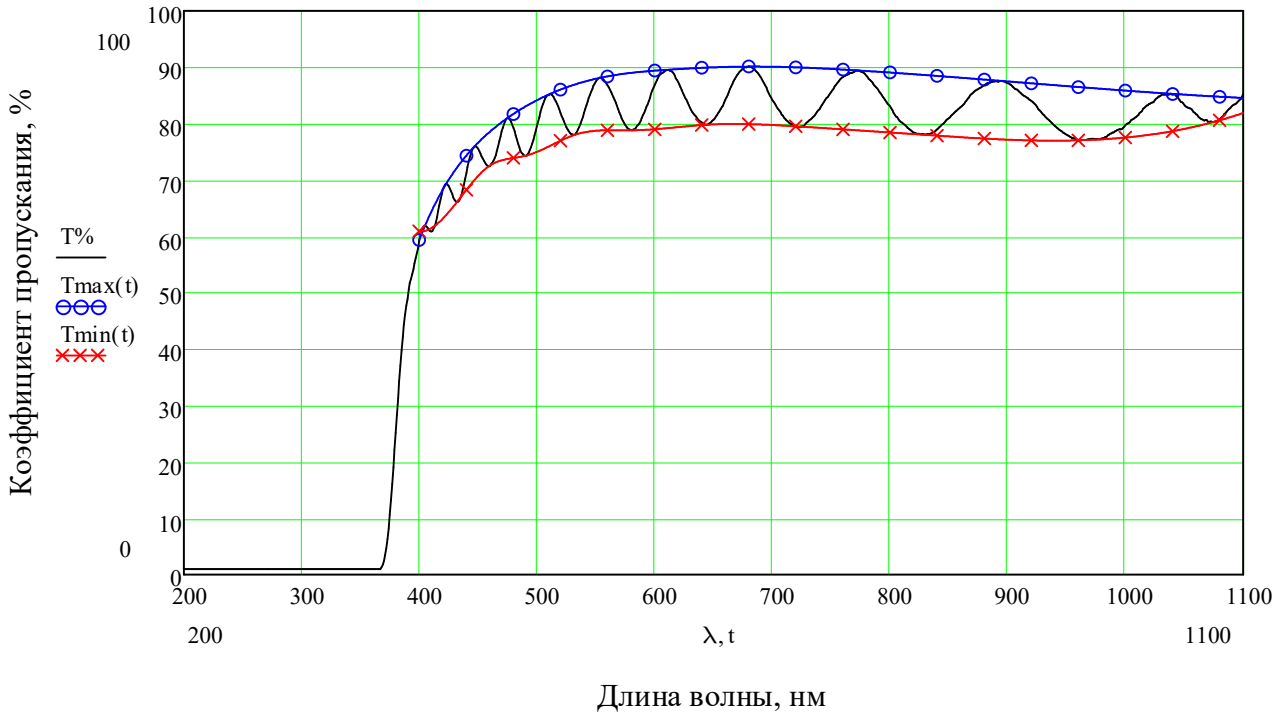


Рисунок 2.12 – Зависимость процента пропускания тонкой пленки ZnO толщиной 1230 нм, и построение конвертных кривых.

После построения конвертных кривых, появляется возможность определить показатель преломления n(λ) тонких пленок, применяя формулу (2.2) [92]:

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2n_s\left(Tmax(\lambda) - Tmin(\lambda)\right)}{Tmax(\lambda)Tmin(\lambda)} + \frac{{n_s}^2 + 1}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{2n_s\left(Tmax(\lambda) - Tmin(\lambda)\right)}{Tmax(\lambda)Tmin(\lambda)} + \frac{{n_s}^2 + 1}{2}\right)^2 - {n_s}^2)}\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2)$$

где n_s — показатель преломления материала подложки, для его определения используется следующее выражение (2.3) [93]:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{{T_s}^2} - 1}, \quad (2.3)$$

где T_s — пропускание подложки, которое, для оптического стекла марки КУ-1 толщиной 1,5 мм, практически постоянное в диапазоне 190–1100 нм , и составляет 0,99. Подставив это значение в выражение (3), получим n_s = 1,15. Необходимо отметить, что формулу (2) допустимо применять только в области интерференции, вне этой области расчеты допускается проводить путем экстраполяции рассчитанных данных.

Для определения толщины исследуемых образцов можно использовать следующую формулу (2.4) [93]:

$$d = \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}, \qquad (2.4)$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн, соответствующие соседним минимумам или максимумам на спектре пропускания исследуемой пленки, коэффициент A = 1, для двух экстремальных точек одного типа (min–min, max–max), и A = 0,5, для двух экстремальных точек разного типа (min–max, max–min) [91]. Средние значения толщины тонких пленок ZnO, рассчитанные с помощью формулы (4), сравнивались с результатами измерения толщины этих пленок, проведенных на атомно-силовом микроскопе Integra Prima по сколу пленки. Полученные результаты занесены в Таблицу 2.2.

Таблица 2.2

Температура напыления, °C	С помощью формулы (2.4) d_1, нм	С помощью атомного силового микроскопа d_2, нм
Без нагрева	572	564
80	511	523
120	578	592
160	561	542

200	593	608
240	581	587

Максимальное отклонение между d_1 и d_2, составляет 19 нм, для пленки, синтезированной при температуре подложки 160 °C, минимальное — 6 нм, что позволяет говорить об адекватности проведенных расчетов.

Поглощение k(λ) исследуемых пленок ZnO может быть рассчитано с помощью формулы (2.5) [93]:

$$k(\lambda) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{(n(\lambda)-1)(n(\lambda)-n_s)\left[\left(\frac{Tmax(\lambda)}{Tmin(\lambda)}\right)^{\frac{1}{2}}+1\right]}{(n(\lambda)+1)(n(\lambda)+n_s)\left[\left(\frac{Tmax(\lambda)}{Tmin(\lambda)}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right]}\right), \qquad (2.5)$$

Сравнение результатов, найденных разными методами (Таблица 2.2), позволяет утверждать, что с помощью использования конвертного метода, можно вычислить толщину прозрачной пленки. Тем не менее, при малой величине k(λ), погрешность при вычислении поглощения может доходить до нескольких сотен процентов, величина погрешности зависит от числа пиков интерференции, а также типа интерполяции минимумов и максимумов интерференционных пиков (линейная или кубическая интерполяция). Для уменьшения погрешности при вычислении значения k(λ) предпринимались следующие действия: после определения k(λ), n(λ) и толщины пленки значения запоминались, и вычисления проводились вновь. Указанный выше способ дает возможность уточнить показатель преломления, а погрешность расчета коэффициента поглощения сократить более чем на два порядка.

Ширина запрещенной зоны находится с помощью построения касательной к линейному участку на графике функций $(khν)^2$ (E) до пересечения с осью абсцисс [91]. На Рисунке 2.13 построена зависимость $(khν)^2$ (E) для пленки ZnO. Следует

обратить внимание на то, что при построении касательной $(khν)^2$ (E) имеет место субъективная оценка, связанная с оценкой линейного участка на графике.Однако, ввиду простоты осуществления, процедура является полезной при определения ширины запрещенной зоны тонких прозрачных пленок для оптимизации технологических процессов их получения.

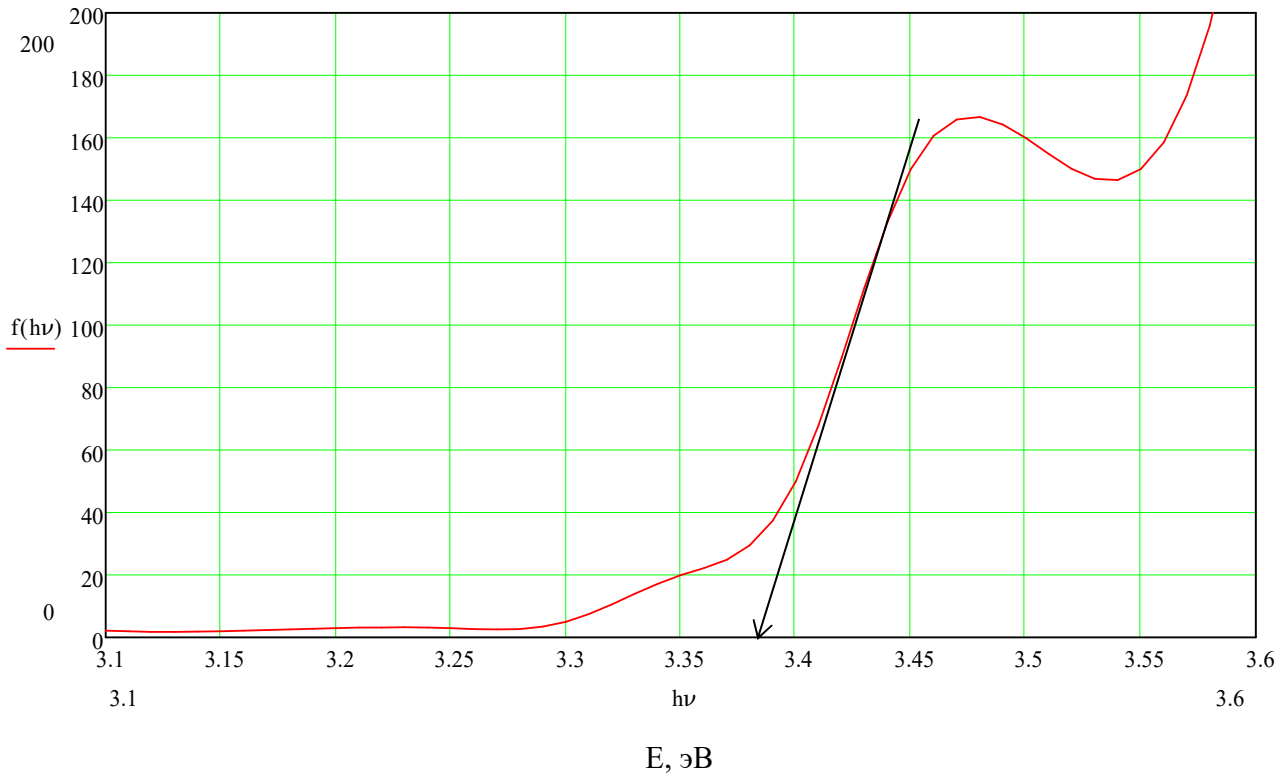


Рисунок 2.13 – Оценка ширины запрещенной зоны тонкой пленки ZnO методом экстраполяции линейного участка на графике функций $(khν)^2$ (E)

2.6 Атомно-силовая микроскопия тонких пленок ZnO

Вопросам исследования процессов и механизмов образования, поверхностной морфологии тонких пленок уделяется значительное внимание, с целью контроля их характеристик и улучшения технологий изготовления пленок [94].

В данной работе, для оценки морфологии поверхности полученных пленок использовался атомно-силовой микроскоп «Ntegra Prima» производства

российской фирмы «НТ–МДТ». Атомно-силовая микроскопия (АСМ) реализует способ измерения силы, действующей на наконечник микрозонда с исследуемой поверхности, как проводников, так и полупроводников и диэлектриков. Контролируя и регулируя, с помощью датчиков обратной связи, силу взаимодействия между микрозондом и исследуемой поверхностью пленки, определяют положение наконечника микрозонда, что позволяет сформировать гистограмму совокупности высот неровностей пленки (Рисунок 2.14) и объемное изображение топологии исследуемой поверхности (Рисунок 2.15).

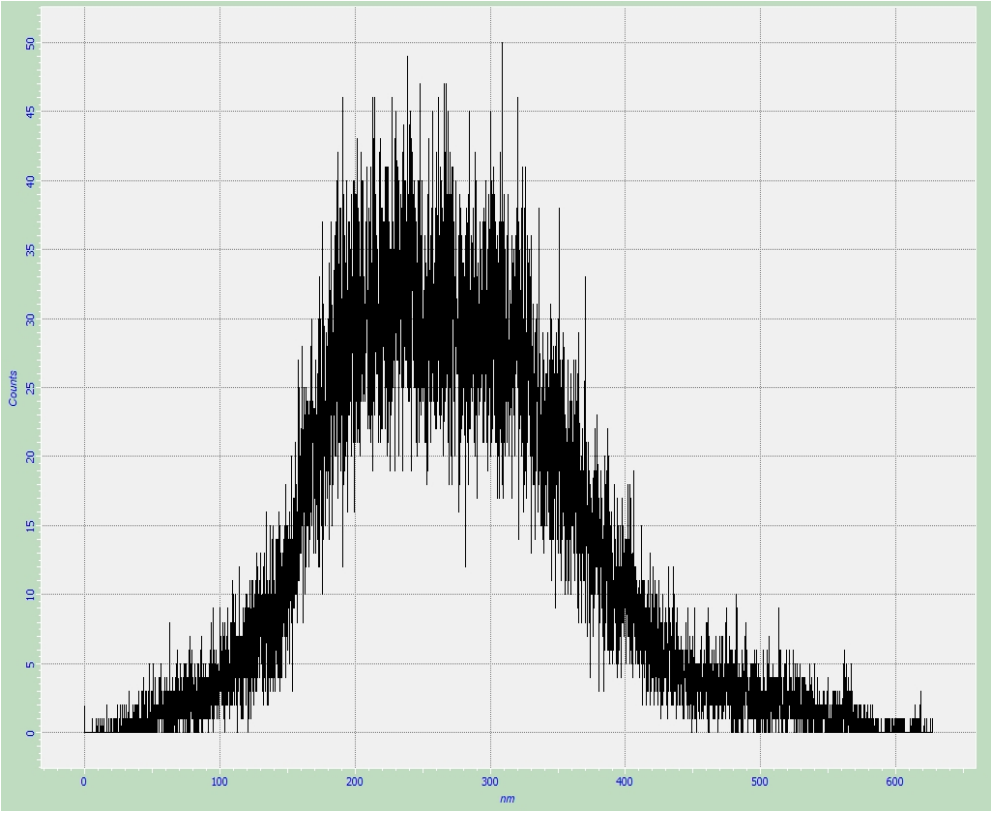


Рисунок 2.14 – Гистограмма совокупности высот неровностей пленки, полученная на АСМ-микроскопе «Ntegra Prima»

При определении толщины тонкой пленки ZnO использовалась следующая методика: на полученной пленке, с помощью химических травителей создавалась ступень (Рисунок 2.15), толщина которой измерялась непосредственно АСМ.

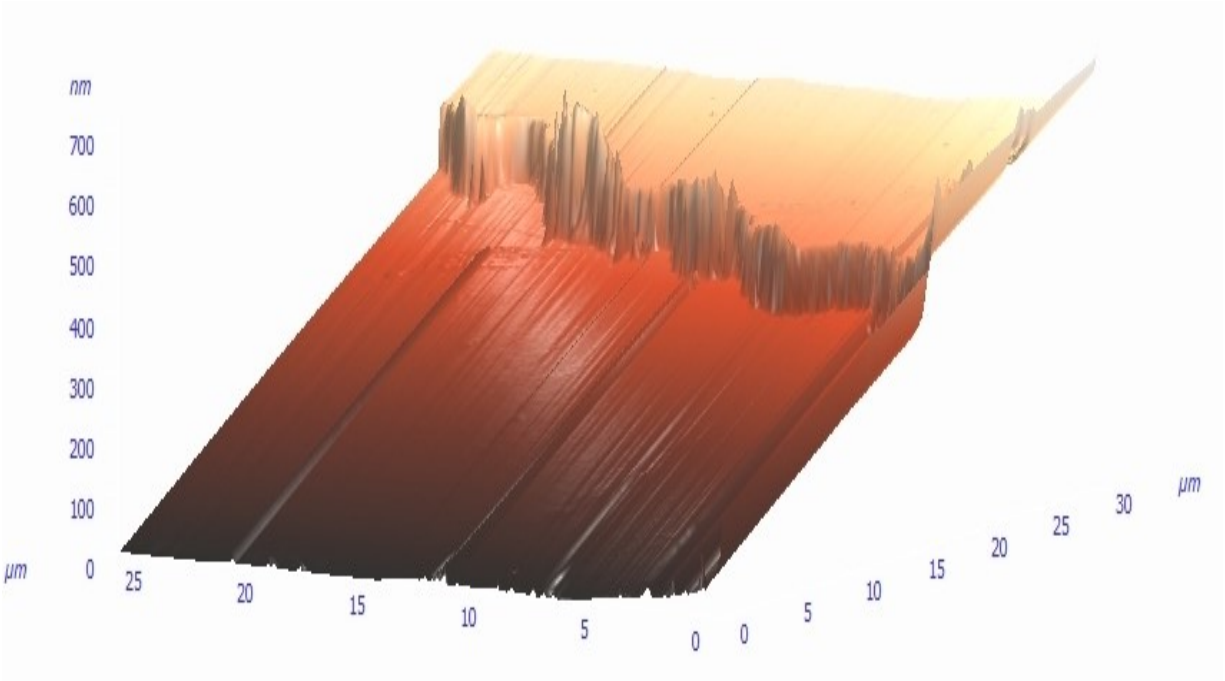


Рисунок – 2.15 Изображение протравленного, для определения толщины, участка пленки ZnO

2.7 Выводы по второй главе

1) Разработана оригинальная магнетронная распылительная система, позволяющая формировать тонкие пленки оксидов металлов и их соединений в условиях, ограничивающих воздействие высокой температуры.

2) Модернизирована под магнетронное распыление установка вакуумного напыления УВН–71П3, позволяющая за счет автоматизации гибко управлять параметрами технологических процессов получения тонких пленок и реализовывать получение тонких пленок в автоматическом режиме по соответствующим программам (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2016613065).

3) Разработан несбалансированный магнетрон 2 типа для напыления оптических пленок ZnO, позволяющий создавать магнитный коридор к подложке для распыляемых частиц. За счет более плотной упаковки магнитов, магнетрон имеет более высокий коэффициент использования материала мишени (70 %), по

сравнению с известными аналогами (37 %) (патент на полезную модель РФ №1801112).

4) Разработана магнитная система, позволяющая получать стехиометрические тонкие пленки ZnO при низких температурах подложки с помощью создания достаточного притока кислорода, который препятствует генерации включений цинка, являющийся донорной примесью для ZnO, при напылении нелегированных пленок ZnO.

5) Анализ конвертного метода определения оптических характеристик тонких пленок по спектру пропускания показал, что при условии высокого пропускания пленки и подложки, конвертный метод является адекватным методом определения оптических характеристик.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO

3.1 Влияние температуры подложки на оптические свойства тонких пленок ZnO

К основным оптическим характеристикам тонкой пленки относятся дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания T(λ), поглощения k(λ) и показателя преломления n(λ). Указанные характеристики пленок определяются из зависимости коэффициента пропускания от длины волны, а также из расчета толщины пленки.

На Рисунке 3.1 показана зависимость процента пропускания пленок ZnO и подложки без пленки от длины волны, спектры пропускания получены на спектрофотометре СФ–2000 в диапазоне излучения λ=190–1100 нм. Пленки были синтезированы с помощью технологии реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в газовой смеси аргона и кислорода при разных температурах подложки, температура подложки определяет условия зарождения и роста тонких пленок. В качестве подложки использовалось кварцевое оптическое стекло марки КУ–1 толщиной 1,5 мм без собственного поглощения в интервалах длин волн 170–1100 нм. Технологические параметры нанесения пленок оксида цинка представлены в Таблице 3.1. На графиках зависимостей процента пропускания тонких пленок от длины волны видны периодические минимумы и максимумы, которые объясняются явлениями интерференции. Из анализа зависимостей процента пропускания от длины волны следует, что максимальные значения процента пропускания экспериментальных образцов, сформированных при температурах 80 ℃, 120 ℃, а также без нагрева подложки, идентичны со спектром пропускания чистой подложки. Это означает, что в диапазоне длин волн λ = 390–790 нм в данных пленках практически отсутствуют потери на поглощение и отражение излучения. У образцов, синтезированных при температурах 160 ℃, 200 ℃, 240 ℃ прослеживается уменьшение процента пропускания в видимой

части спектра с ростом температуры подложки при напылении. Все пленки демонстрируют высокое поглощение в ультрафиолетовом диапазоне (λ = 190–390 нм).

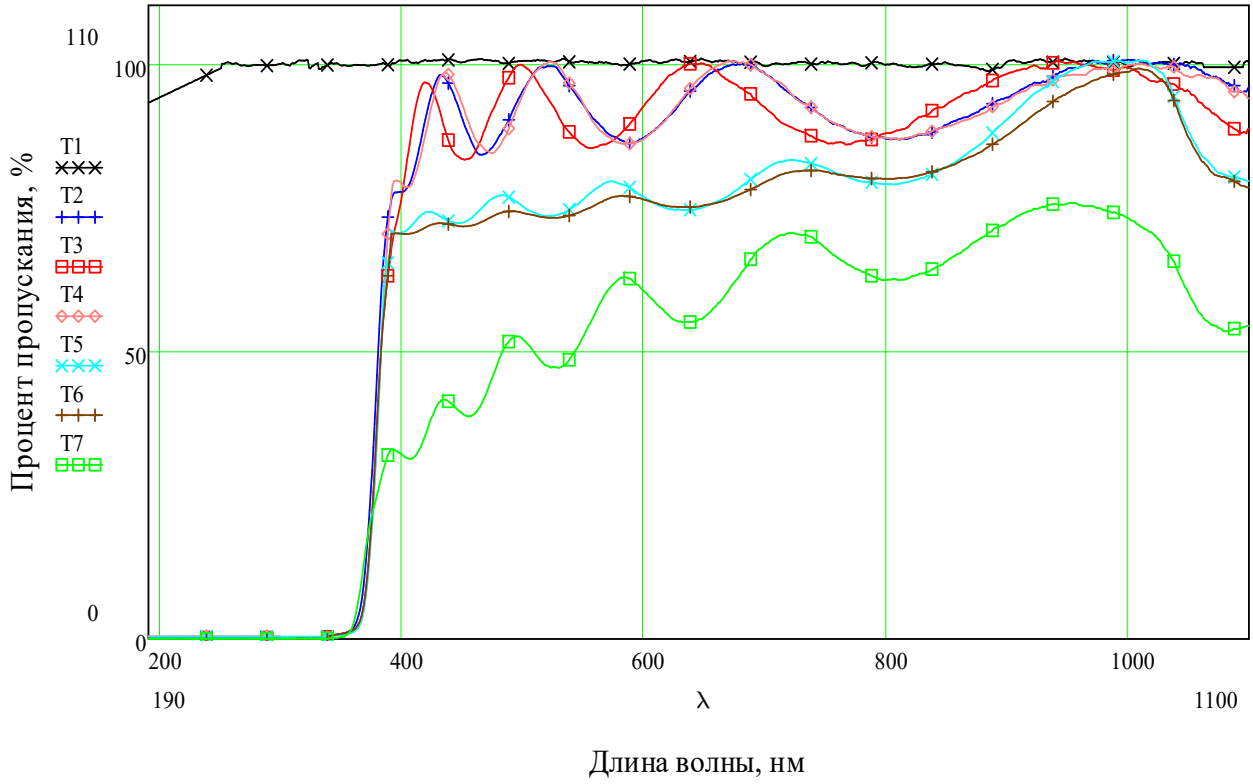


Рисунок 3.1 – Зависимости процента пропускания от длины волны: T_1 — стекло марки КУ-1, T_2 — пленка без нагрева, T_3 — температура подложки 80 °С, T_4 — температура подложки 120 °С, T_5 — температура подложки 160 °С, T_6 — температура подложки 200 °С, T_7 — температура подложки 240 °С

Таблица 3.1

Параметры	Значения
Мишень	Zn (чистота 99,9 %, диаметр 100 мм, толщина 5 мм)
Состав газовой смеси	50 % Ar/50 % O2 (чистота 99,9 %)
Время напыления	300 с

Температура подложки	80 °C,120 °C,160 °C,200 °C,240 °C
Мощность разряда	0,348–0,356 кВт
Рабочее давление	1 Па

Как видно из Рисунка 3.2, с ростом температуры подложки показатель преломления увеличивается от 1,82 при напылении без нагрева, до 2,35 при температуре подложки 240 °C.

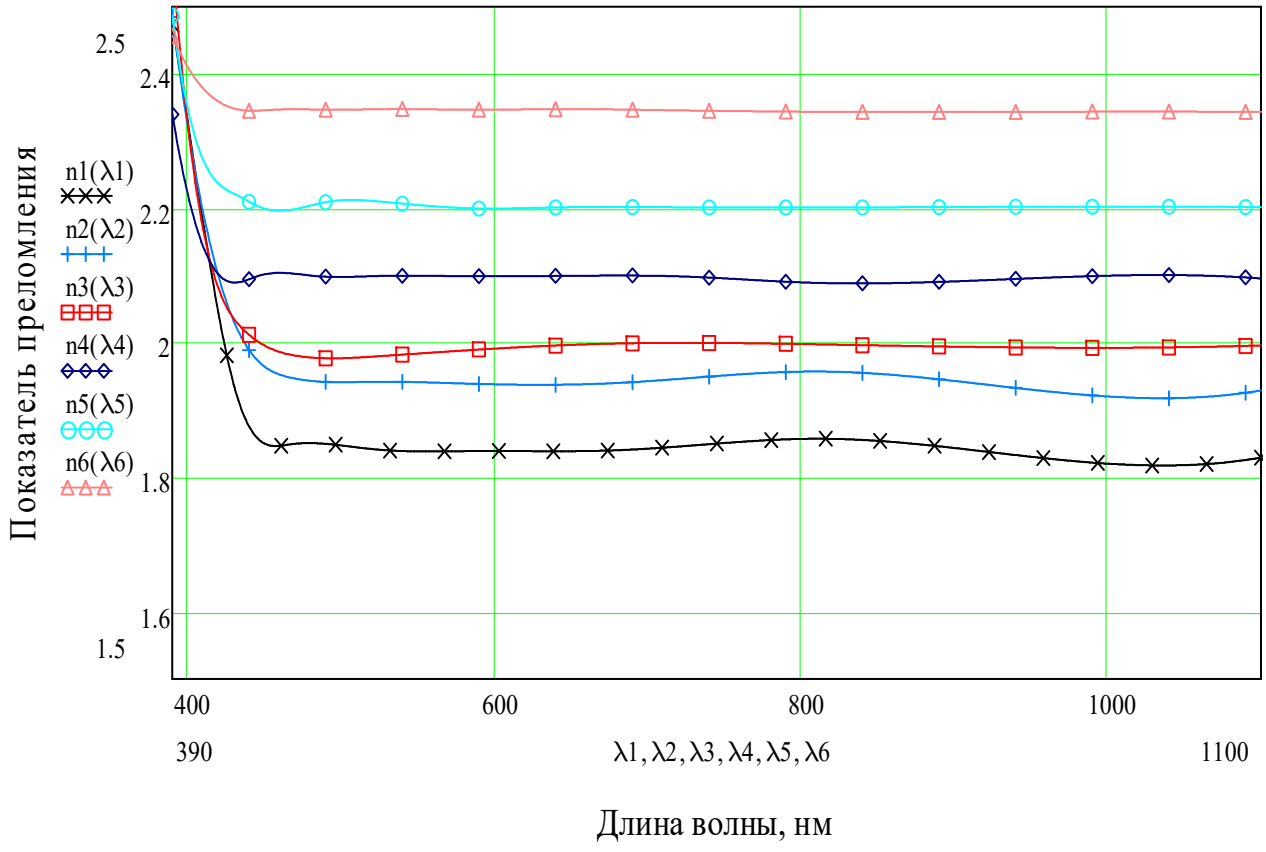


Рисунок 3.2 – График зависимости показателя преломления от длины волны: $n_1(\lambda_1)$ — пленка без нагрева, $n_2(\lambda_2)$ — температура подложки 80 °C, $n_3(\lambda_3)$ —температура подложки 120 °C, $n_4(\lambda_4)$ — температура подложки 160 °C, $n_5(\lambda_5)$ — температура подложки 200 °C, $n_6(\lambda_6)$ — температура подложки 240 °C

Средние значения толщины тонких пленок ZnO, рассчитанные с помощью формулы (2.4), сравнивались с результатами измерения толщины этих пленок, проведенных на атомно-силовом микроскопе Integra Prima по сколу пленки.

Максимальное отклонение между d_1 и d_2, составляет 19 нм, для пленки, сформированной при температуре подложки 160 °С, минимальное — 6 нм.

На Рисунке 3.3 представлен график зависимости коэффициента поглощения тонких пленок ZnO от длины волны излучения. Прослеживается характерный рост значений коэффициентов поглощения в УФ-области. Также необходимо отметить, что повышение температуры подложки ведет к увеличению коэффициента поглощения от 0,001 при напылении без нагрева, до 0,019 при температуре подложки 240 °С.

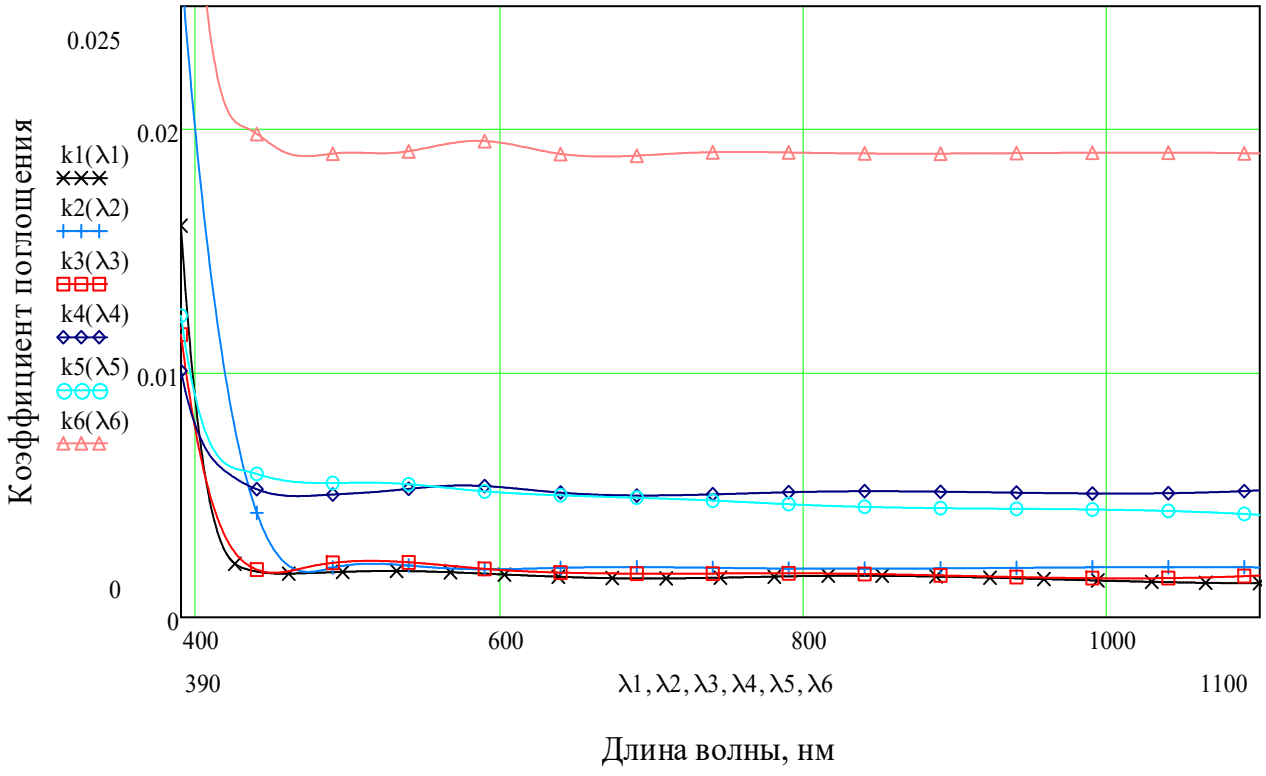


Рисунок 3.3 – График зависимости коэффициента поглощения от длины волны: $k_1(\lambda_1)$ — пленка без нагрева, $k_2(\lambda_2)$ — температура подложки 80°С,

$k_3(\lambda_3)$ — температура подложки 120°C, $k_4(\lambda_4)$ — температура подложки 160 °C, $k_5(\lambda_5)$ —температура подложки 200 °C, $k_6(\lambda_6)$ — температура подложки 240 °C

На Рисунке 3.4 показаны зависимости $(khν)^2$ (E) для образцов пленок оксида цинка. При анализе значений ширины запрещенной зоны выявлено, что какой-либо связи между температурой подложки во время напыления и величиной запрещенной зоны не прослеживается. Кроме того, значения ширины запрещенной зоны тонких пленок оксида цинка (3,32–3,37 эВ) близки к табличным значениям ширины запрещенной зоны объемного материала (3,37 эВ).

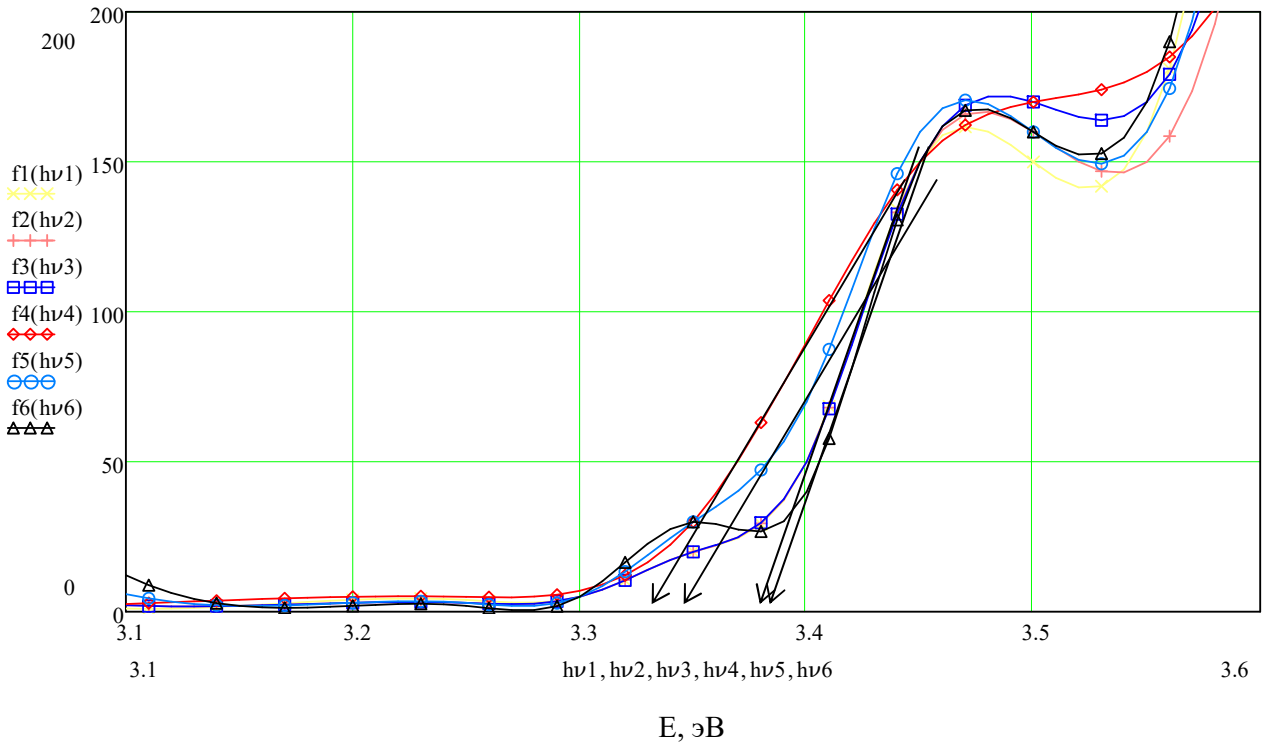


Рисунок 3.4 – Оценка ширины запрещенной зоны тонких пленок ZnO: $f_1(hν_1)$ — пленка без нагрева, $f_2(hν_2)$ — температура подложки 80 °C, $f_3(hν_3)$ — температура подложки 120 °C, $f_4(hν_4)$ — температура подложки 160 °C, $f_5(hν_5)$ — температура подложки 200 °C, $f_6(hν_6)$ — температура подложки 240 °C

Экспериментально установлено, что тонкие пленки ZnO, сформированные с помощью реактивного магнетронного распыления демонстрируют высокое поглощение в УФ-диапазоне А (λ=315–390 нм). Расчет показал, что с ростом

температуры подложки показатель преломления увеличивается от 1,82 при напылении без нагрева, до 2,35 при температуре подложки 240 ℃. При анализе значений ширины запрещенной зоны выявлено, что какой-либо корреляции между температурой подложки во время напыления и величиной запрещенной зоны не прослеживается. Кроме того, значения ширины запрещенной зоны тонких пленок оксида цинка (3,32–3,37 эВ) близки к табличным значениям ширины запрещенной зоны объемного ZnO (3,37 эВ).

3.2 Влияние давления рабочей смеси на оптические свойства тонких пленок ZnO

Давление смеси рабочего газа $P_{раб}$ оказывает влияние на величину разрядного тока и количество обратно распыленных частиц. Повышение давления ведет к уменьшению числа высокоэнергетических частиц. Технологические параметры серии образцов тонких пленок ZnO, синтезированных с варьированием давления рабочей смеси показаны в Таблице 3.2

Таблица 3.2

Параметры	Значения
Мишень	Zn (чистота 99,9 %, диаметр 100 мм, толщина 5 мм)
Состав газовой смеси	50 % Ar/50 % O_2 (чистота 99,9 %)
Время напыления	300 с
Температура подложки	100 ℃
Мощность разряда	0,348-0,356 кВт
Рабочее давление	0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2; 2,5 Па

При анализе зависимостей процента пропускания от длины волны (Рисунок 3.5) выявлено, что все пленки ZnO, полученные при различных давлениях газовой

смеси обладают максимальными значениями пропускания в диапазоне (λ= 400–1100 нм), близкими к пропусканию чистой подложки.

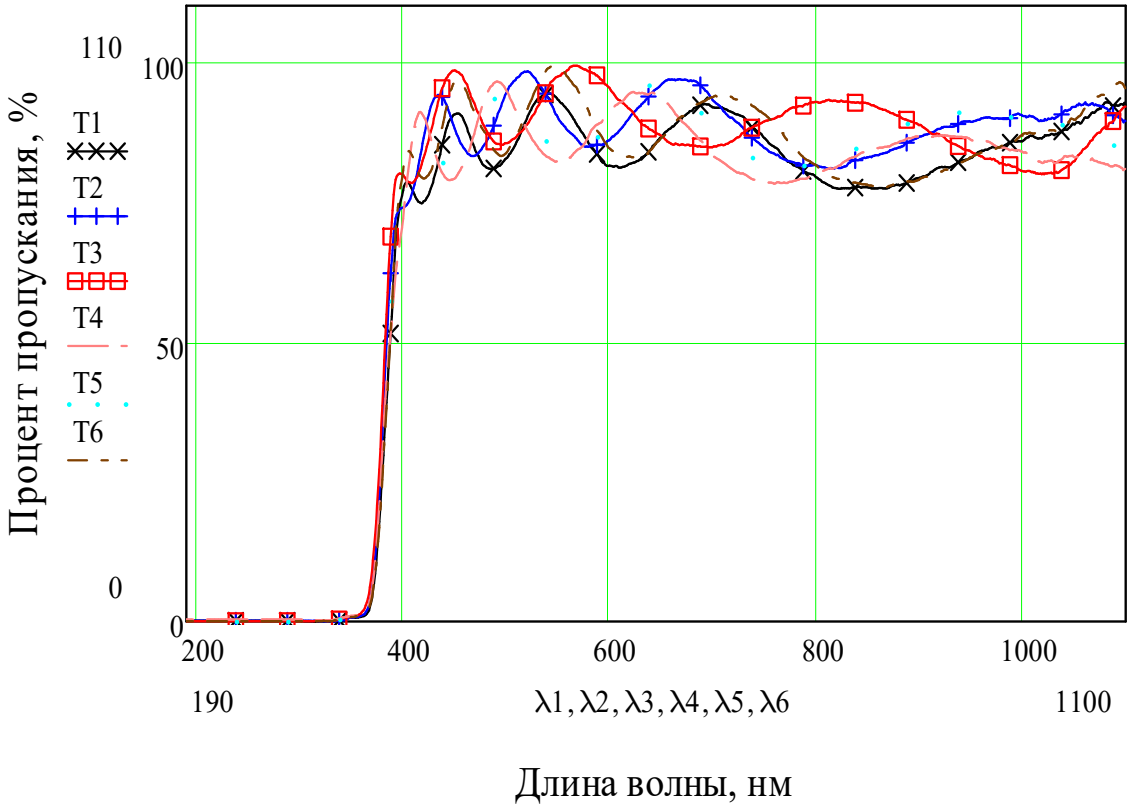


Рисунок 3.5 – Зависимости процента пропускания от длины волны: T_1 — давление 0,5 Па, T_2 — давление 0,7 Па, T_3 — давление 1,0 Па, T_4 — давление 1,5 Па, T_5 — давление 2 Па, T_6 — давление 2,5 Па

Как видно из Рисунка 3.6, с увеличением давления газовой смеси показатель преломления увеличивается от 1,75 при напылении с давлением газовой смеси 0,7 Па, до 2,36 при давлении 2,5 Па, коэффициент поглощения при этом не изменяется и остается на уровне 0,005.

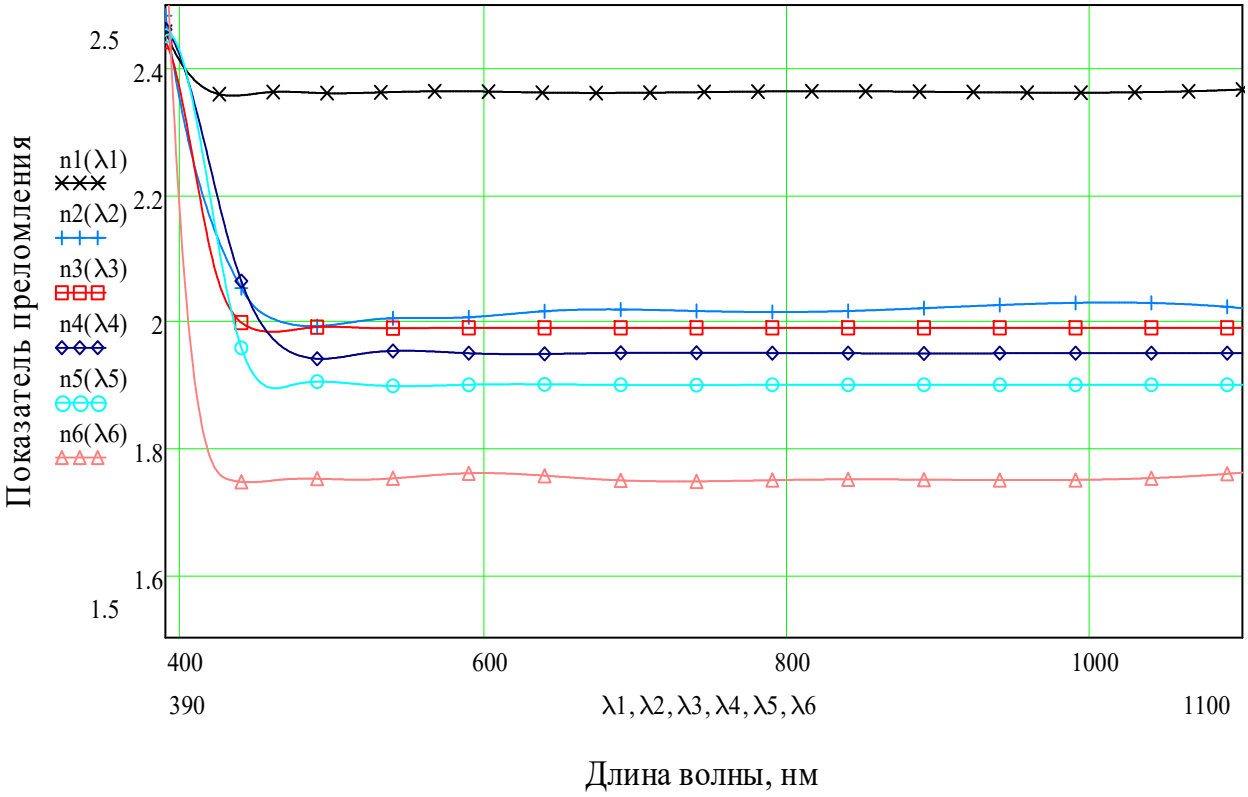


Рисунок 3.6 – График зависимости показателя преломления от длины волны: $n_1(\lambda_1)$ — давление 0,5 Па, $n_2(\lambda_2)$ — давление 0,7 Па, $n_3(\lambda_3)$ — давление 1,0 Па, $n_4(\lambda_4)$ — давление 1,5 Па, $n_5(\lambda_5)$ — давление 2 Па, $n_6(\lambda_6)$ — давление 2,5 Па

В Таблице 3.3 представлены результаты расчетов толщины тонких пленок ZnO, синтезированных при различных давлениях газовой смеси. Расчет толщины показал, что давление газовой смеси в выбранном диапазоне не оказывает влияния на толщину тонких пленок ZnO.

Таблица 3.3

Давление, Па	$d_{расч}$, нм.
0,5	557
0,7	551
1	556
1,5	550

2	558
2,5	554

Расчет показал, что какой-либо корреляции между давлением газовой смеси и величиной запрещенной зоны не прослеживается. Кроме того, значения ширины запрещенной зоны тонких пленок оксида цинка (3,35 эВ) близки к табличным значениям ширины запрещенной зоны объемного материала (3,37 эВ).

3.3 Влияние соотношения смеси Ar/O_2 на оптические свойства тонких пленок ZnO.

Влияние соотношения рабочей смеси на оптические свойства получаемых пленок обусловлено повышением среднего числа бомбардирующих ионов. При синтезировании следующей серии образцов в качестве изменяемого параметра использовалось соотношение смеси Ar/O_2 (Таблица 3.4).

Таблица 3.4

Параметры	Значения
Мишень	Zn (чистота 99,9 %, диаметр 100 мм, толщина 5 мм)
Состав газовой смеси	60 % Ar/40 % O_2; 50 % Ar/50 % O_2; 40 % Ar/60 % O_2; 30 % Ar/70 % O_2; 20 % Ar/80 % O_2; 10 % Ar/90 % O_2
Время напыления	300 с
Температура подложки	100 °C
Мощность разряда	0,348–0,356 кВт
Рабочее давление	1 Па

При анализе зависимостей процента пропускания от длины волны (Рисунок 3.7) выявлено, что пленки ZnO, полученные при различном содержании кислорода в газовой смеси обладают максимальными значениями пропускания в диапазоне (λ = 400–1100 нм), совпадающими с пропусканием чистой подложки (99 %).

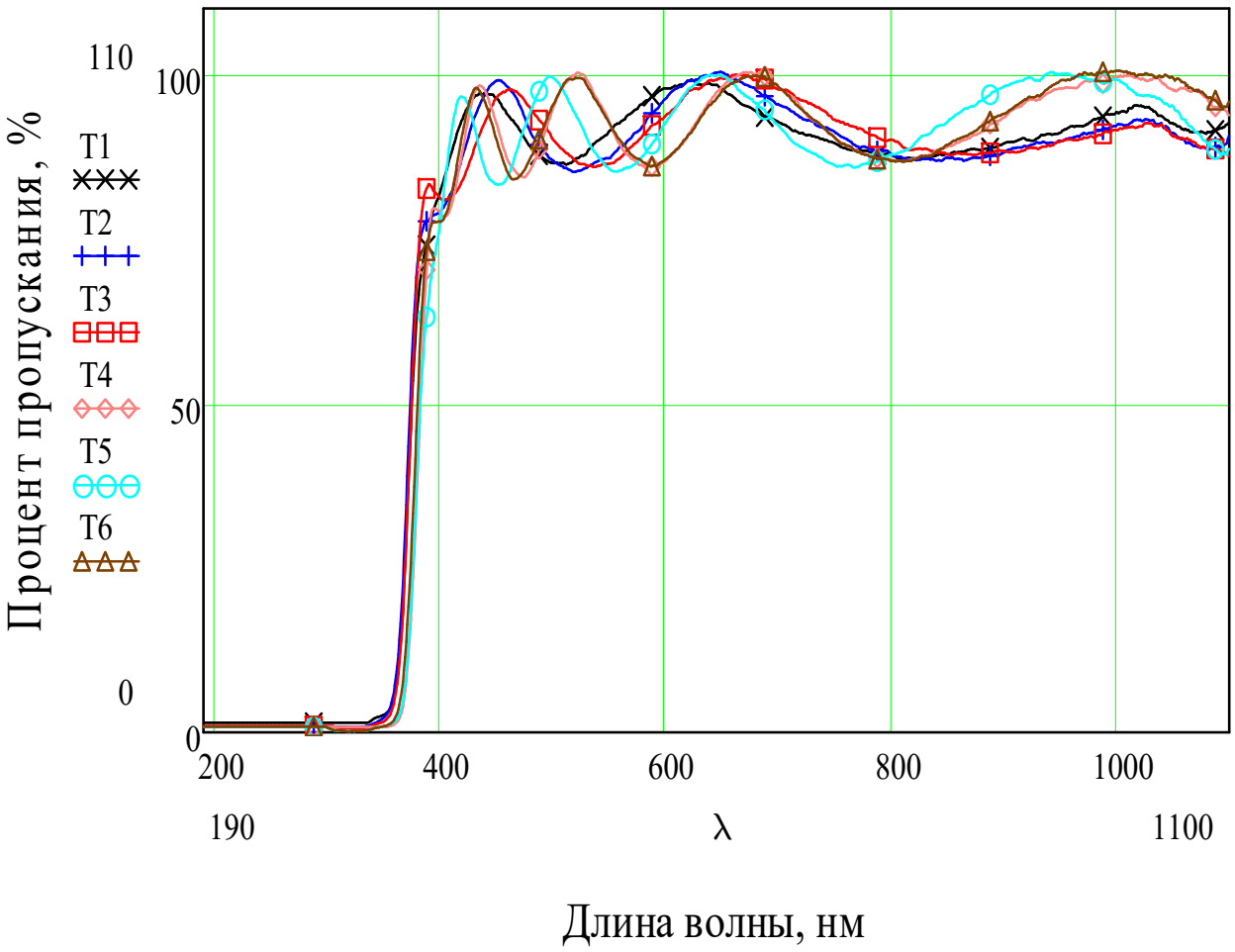


Рисунок 3.7 – Зависимости процента пропускания от длины волны: T_6 — 60 % Ar/40 % O_2; T_5 — 50 % Ar/50 % O_2; T_4 — 40 % Ar/60 % O_2; T_3 — 30 % Ar/70 % O_2; T_2 — 20 % Ar/80 % O_2; T_1 — 10 % Ar/90 % O_2

На Рисунке 3.8 показано, что с уменьшением содержания кислорода в смеси, показатель преломления увеличивается от 1,77 при напылении с концентрацией кислорода 90 %, до 2,34 при концентрации 40 %.

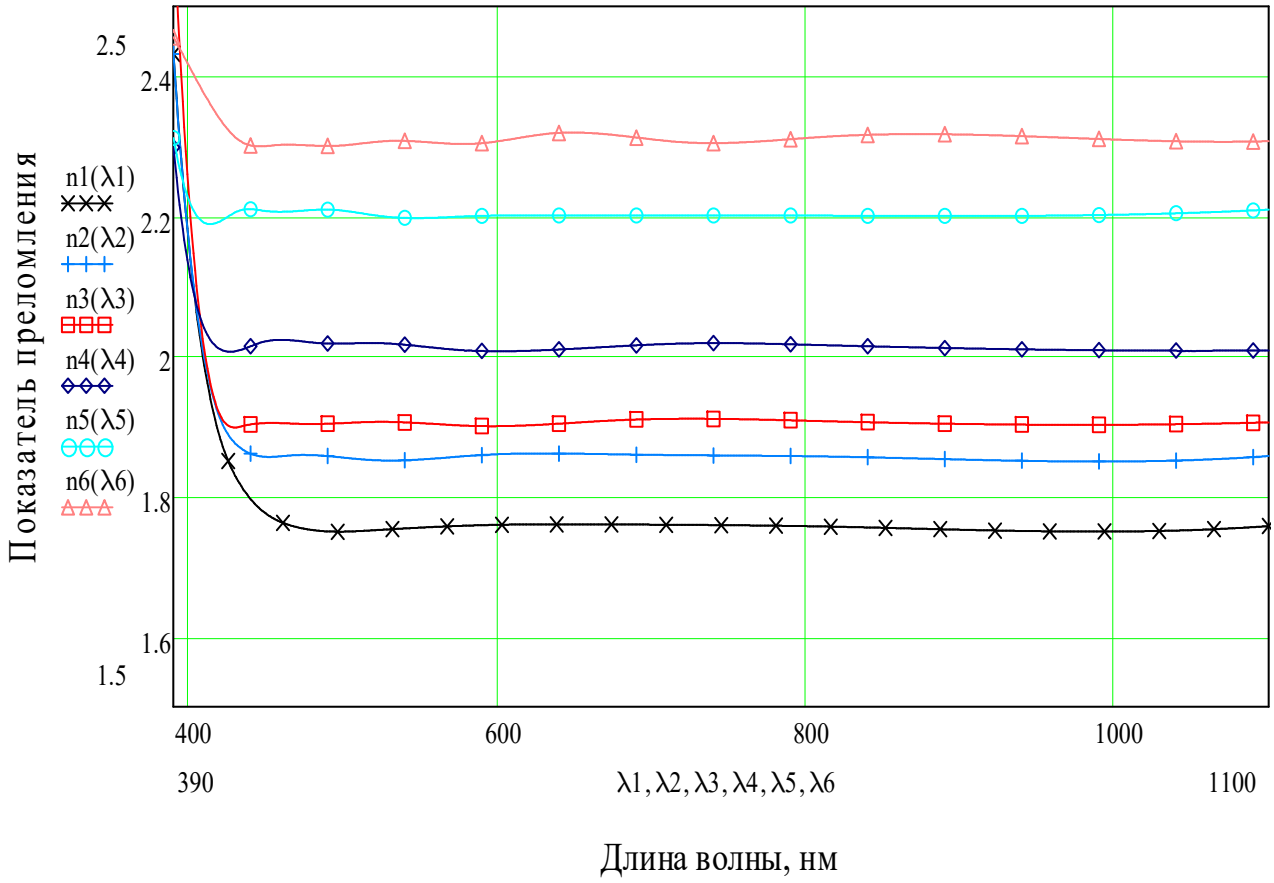


Рисунок 3.8 – График зависимости показателя преломления от длины волны: $n_1(\lambda_1)$ — 10 % Ar/90 % O_2; $n_2(\lambda_2)$ — 20 % Ar/80 % O_2; $n_3(\lambda_3)$ — 30 % Ar/70 % O_2; $n_4(\lambda_4)$ — 40 % Ar/60 % O_2; $n_5(\lambda_5)$ — 50 % Ar/50 % O_2; $n_6(\lambda_6)$ — 60 % Ar/40 % O_2

Также необходимо отметить, что уменьшение концентрации кислорода от 90 до 40 %, ведет к увеличению коэффициента поглощения, от 0,002 до 0,011 (Рисунок 3.9).

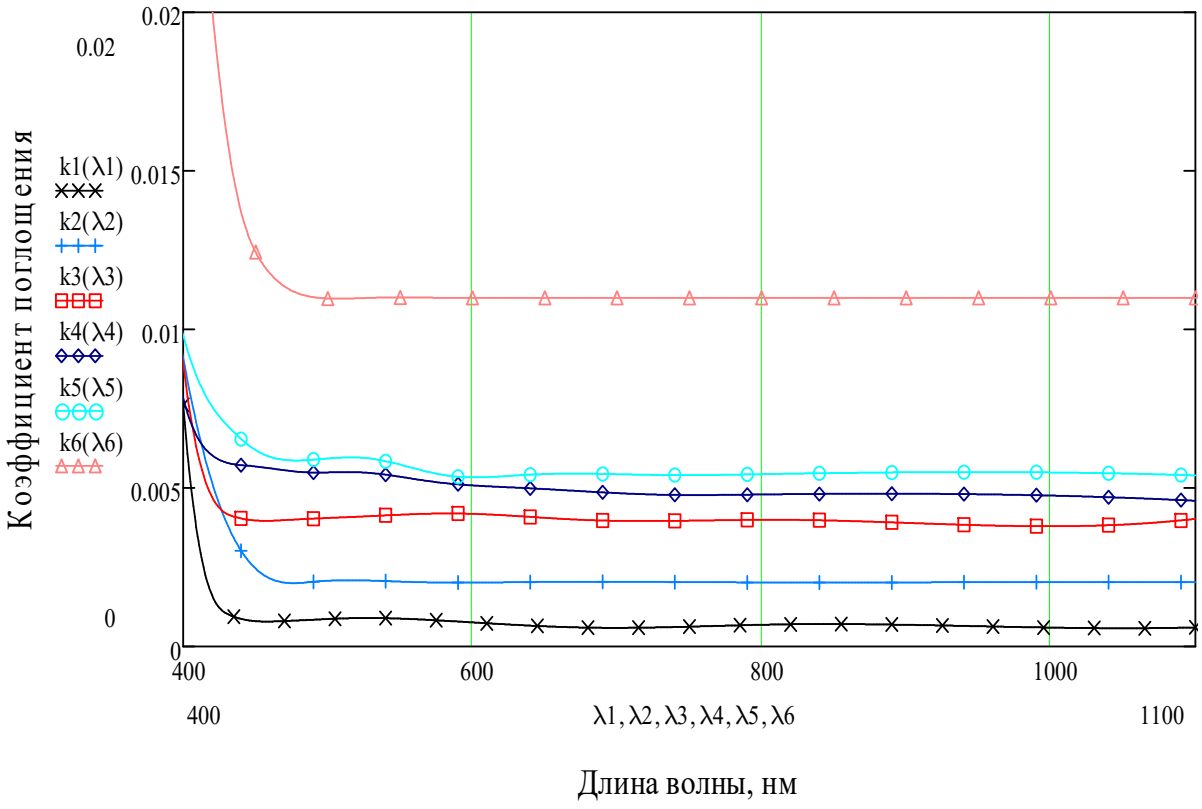


Рисунок 3.9 – График зависимости коэффициента поглощения от длины волны: $k_1(\lambda_1)$ — 10 % Ar/90 % O_2, $k_2(\lambda_2)$ — 20 % Ar/80 % O_2, $k_3(\lambda_3)$ — 30 % Ar/70 % O_2; $k_4(\lambda_4)$ — 40 % Ar/60 % O_2, $k_5(\lambda_5)$ — 50 % Ar/50 % O_2, $k_6(\lambda_6)$ — 60 % Ar/40 % O_2

При расчете значений толщины полученных пленок (Таблица 3.5), выявлено, что с уменьшением содержания кислорода в рабочей смеси толщина пленок монотонно увеличивается, связанно это, прежде всего, с увеличением количества ионов аргона бомбардирующих мишень.

Таблица 3.5

Состав рабочей смеси	$d_{расч}$, нм.
10 % Ar/90 % O_2	416
20 % Ar/80 % O_2	439
30 % Ar/70 % O_2	477
40 % Ar/60 % O_2	498
50 % Ar/50 % O_2	543

60 % Ar/40 % O_2	579

На Рисунке 3.10 видно, что с уменьшением концентрации кислорода в рабочей смеси величина запрещенной зоны уменьшается от 3,75 до 3,18 эВ.

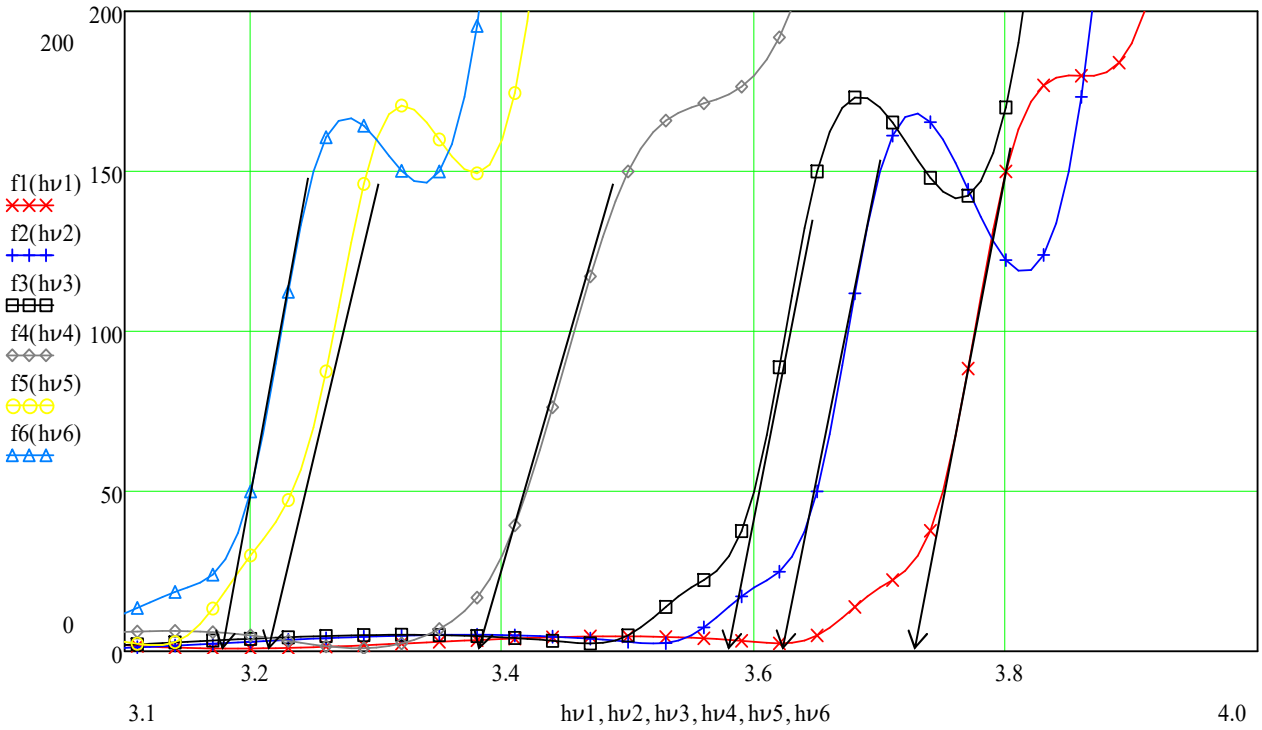


Рисунок 3.10 – Оценка ширины запрещенной зоны тонких пленок ZnO: $f_1(h\nu_1)$ — 10 % Ar/90 % O_2, $f_2(h\nu_2)$ — 20 % Ar/80 % O_2, $f_3(h\nu_3)$ — 30 % Ar/70 % O_2, $f_4(h\nu_4)$ — 40% Ar/60% O_2, $f_5(h\nu_5)$ — 50% Ar/50% O_2, $f_6(h\nu_6)$ — 60 % Ar/40 % O_2

3.4 Влияние мощности, подводимой к магнетрону, на оптические свойства тонких пленок ZnO

Влияние мощности, подводимой к магнетрону, на оптические свойства напыляемых пленок определяется изменением быстроты осаждения и величиной ионной бомбардировки осаждаемой пленки. На рисунке 3.11 изображены спектры пропускания тонких пленок ZnO, синтезированных при различных

мощностях (Таблица 3.6), дальнейшее увеличение мощности ограниченно возможностями блока питания магнетрона.

Таблица 3.6

Параметры	Значения
Мишень	Zn (чистота 99,9 %, диаметр 100 мм, толщина 5 мм)
Состав газовой смеси	50 % Ar/50 % O_2
Время напыления	300 с
Температура	100 °C
Мощность разряда	0,175 кВт; 0,245 кВт; 0,35 кВт; 0,42 кВт; 0,525 кВт; 0,7 кВт
Рабочее давление	1 Па

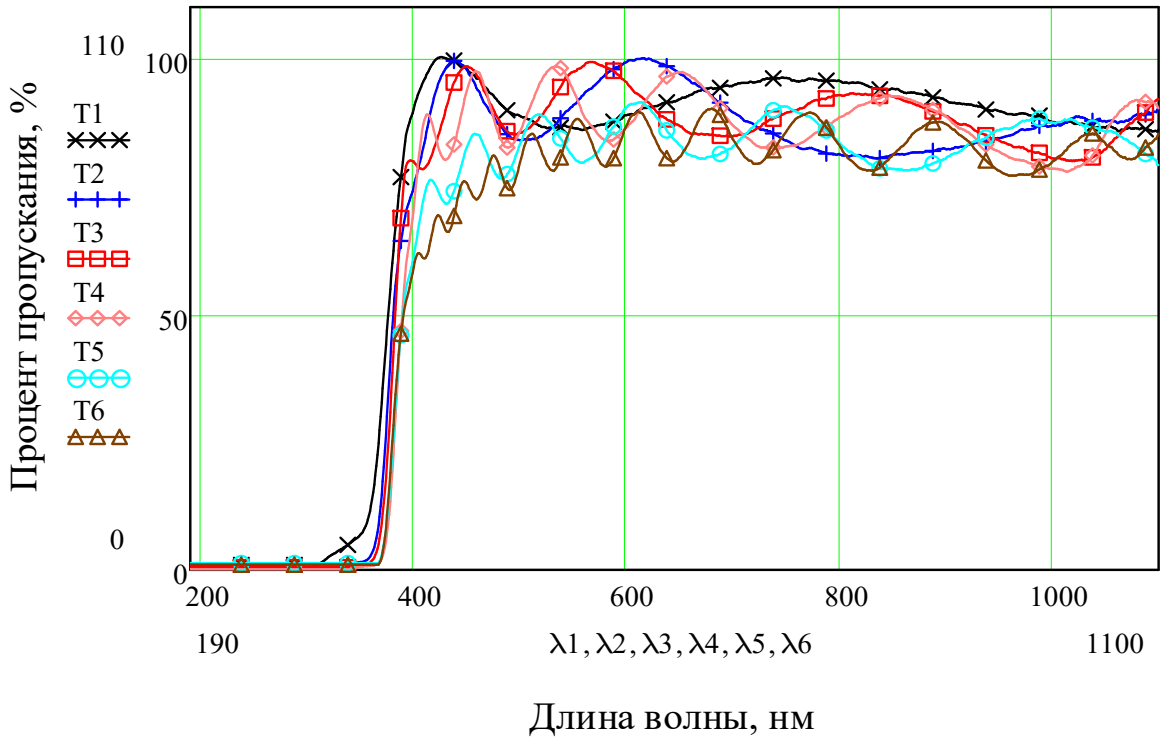


Рисунок 3.11 – Зависимости процента пропускания от длины волны: T_1 — мощность 0,175 кВт; T_2 — мощность 0,245 кВт; T_3 — мощность 0,35 кВт; T_4 — мощность 0,42 кВт; T_5 — мощность 0,525 кВт; T_6 — мощность 0,7 кВт

Из анализа зависимостей процента пропускания от длины волны, можно сделать вывод, что с ростом мощности, прикладываемой к магнетрону, максимальные значения процента пропускания уменьшаются от 99 % при мощности 0,175 кВт, до 80 % при мощности 0,7 кВт (Рисунок 3.11), а коэффициент поглощения увеличивается от 0,01 до 0,05 связано это, прежде всего, с увеличением толщины пленки (Таблица 3.7), коэффициент преломления при этом изменяется в диапазоне 1,85–2,32 (Рисунок 3.12).

Таблица 3.7

Мощность магнетрона, кВт.	$d_{расч}$, нм.
0,175	258
0,245	323
0,35	505
0,42	697
0,525	838
0,7	1064

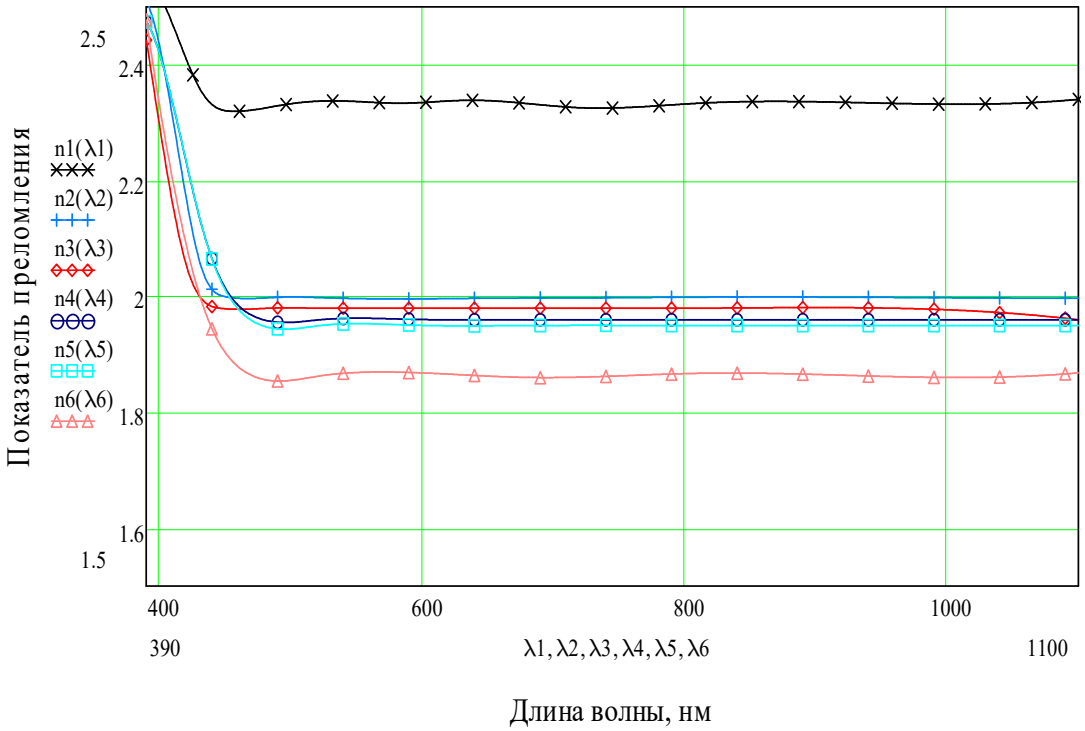


Рисунок 3.12 – График зависимости показателя преломления от длины волны: $n_1(\lambda_1)$ — мощность 0,175 кВт, $n_2(\lambda_2)$ — мощность 0,245 кВт, $n_3(\lambda_3)$ — мощность 0,35 кВт, $n_4(\lambda_4)$ — мощность 0,42 кВт, $n_5(\lambda_5)$ — мощность 0,525 кВт, $n_6(\lambda_6)$ — мощность 0,7 кВт

Расчет ширины запрещенной зоны тонких пленок ZnO, синтезированных при различных мощностях, подводимых к магнетрону, показал, что с увеличением мощности ширина запрещенной зоны уменьшается от 3,17 эВ при мощности 0,175 кВт, до 3,43 эВ при мощности 0,7 кВт (Рисунок 3.13).

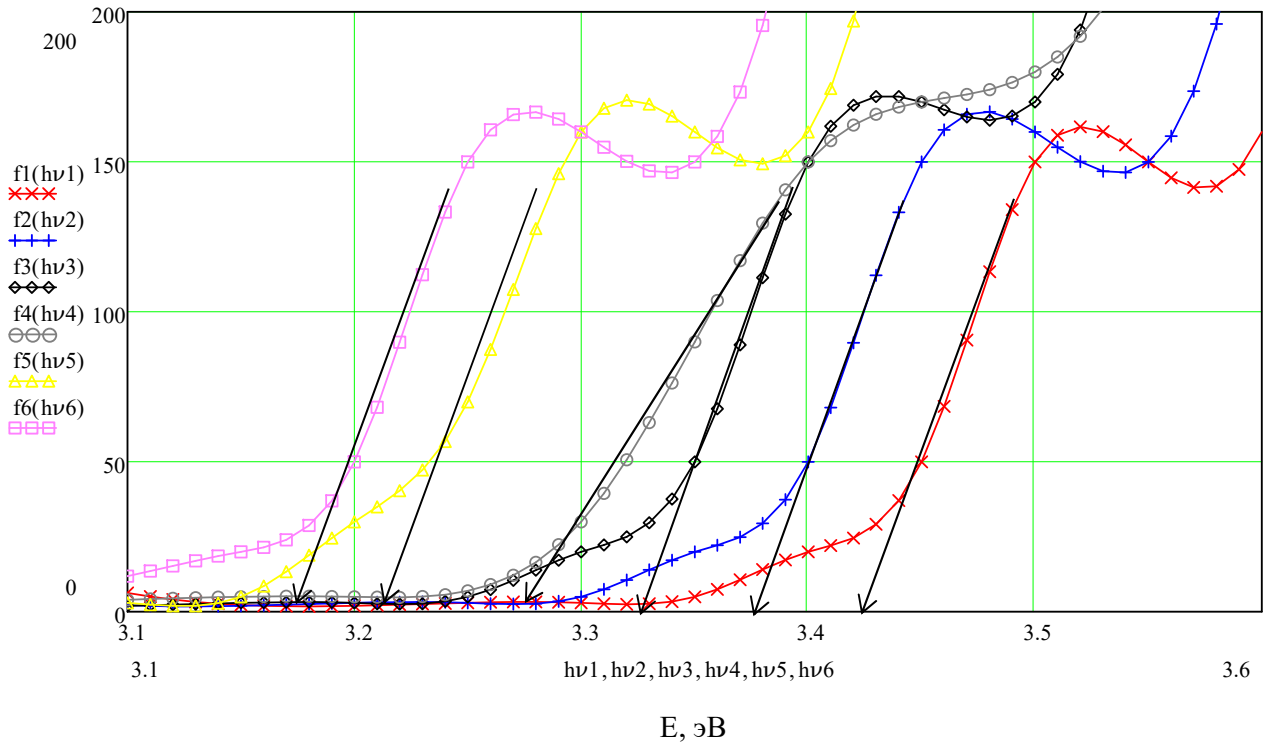


Рисунок 3.13 – Ширина запрещенной зоны тонких пленок ZnO: $f_1(h\nu_1)$ — мощность 0,175 кВт, $f_2(h\nu_2)$ — мощность 0,245 кВт, $f_3(h\nu_3)$ — мощность 0,35 кВт, $f_4(h\nu_4)$ — мощность 0,42 кВт, $f_5(h\nu_5)$ — мощность 0,525 кВт, $f_6(h\nu_6)$ — мощность 0,7 кВт

3.5 Влияние времени осаждения, на оптические свойства тонких пленок ZnO

Влияние времени осаждения на свойства тонких пленок ZnO обуславливается увеличением толщины слоя, а также тем, что по мере формирования, пленка продолжает находиться под воздействием ионной и электронной бомбардировки. Результаты исследования спектров пропускания пленок, полученных при различном времени осаждения (Таблица 3.8), приведены на Рисунке 3.14.

Таблица 3.8

Параметры	Значения
Мишень	Zn (чистота 99,9 %, диаметр 100 мм,
Состав газовой смеси	50 % Ar/50 % O_2
Время напыления	3 мин, 5 мин, 7 мин, 10 мин, 15 мин, 20 мин
Температура подложки	100 °C
Мощность разряда	0,348–0,356 кВт
Рабочее давление	1 Па

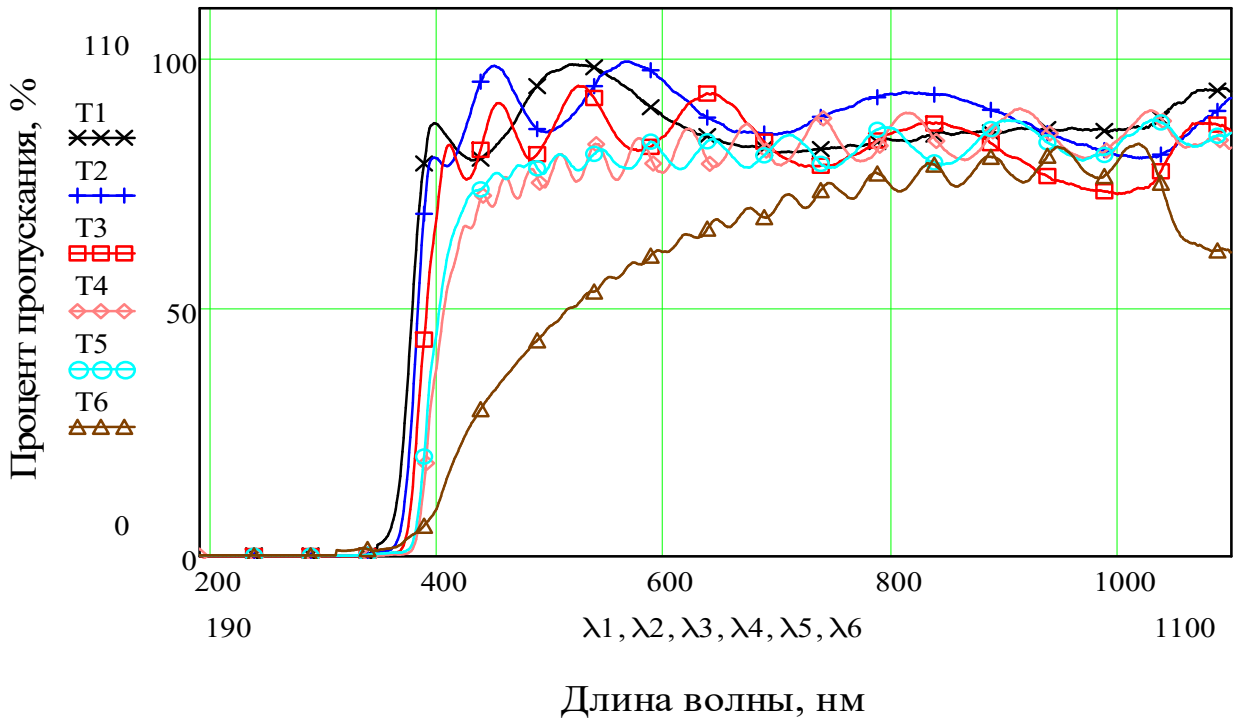


Рисунок 3.14 – Зависимости процента пропускания от длины волны: T_1 — время осаждения 3 мин; T_2 — время осаждения 5 мин; T_3 — время осаждения 7 мин; T_4 — время осаждения 10 мин; T_5 — время осаждения 15 мин; T_6 — время осаждения 20 мин

Из анализа зависимостей процента пропускания от длины волны можно сделать вывод, что процент пропускания уменьшается с увеличением времени напыления, а коэффициент поглощения напротив растет, это связано с увеличением толщины получаемых пленок (Таблица 3.9).

Таблица 3.9

Время распыления, мин.	$d_{расч}$, нм.
3	374
5	544
7	716
10	1110
15	1441
20	2030

При расчете показателя преломления было выявлено, что при времени осаждения в выбранном диапазоне исследований, показатель преломления остается на уровне 1,95–2,0 (Рисунок 3.15), а ширина запрещенной зоны составляет 3,34–3,36 эВ (Рисунок 3.16).

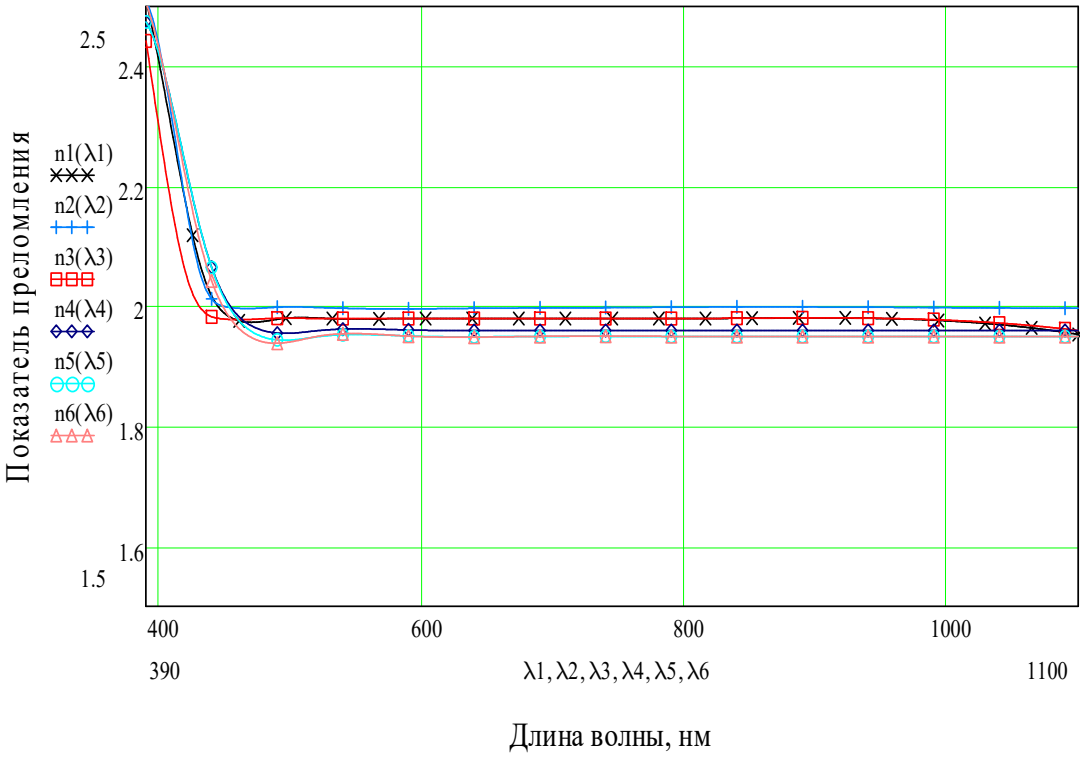


Рисунок 3.15 – График зависимости показателя преломления от длины волны: $n_1(\lambda_1)$ — время осаждения 3 мин, $n_2(\lambda_2)$ — время осаждения 5 мин, $n_3(\lambda_3)$ — время осаждения 7 мин, $n_4(\lambda_4)$ — время осаждения 10 мин, $n_5(\lambda_5)$ — время осаждения 15 мин, $n_6(\lambda_6)$ — время осаждения 20 мин

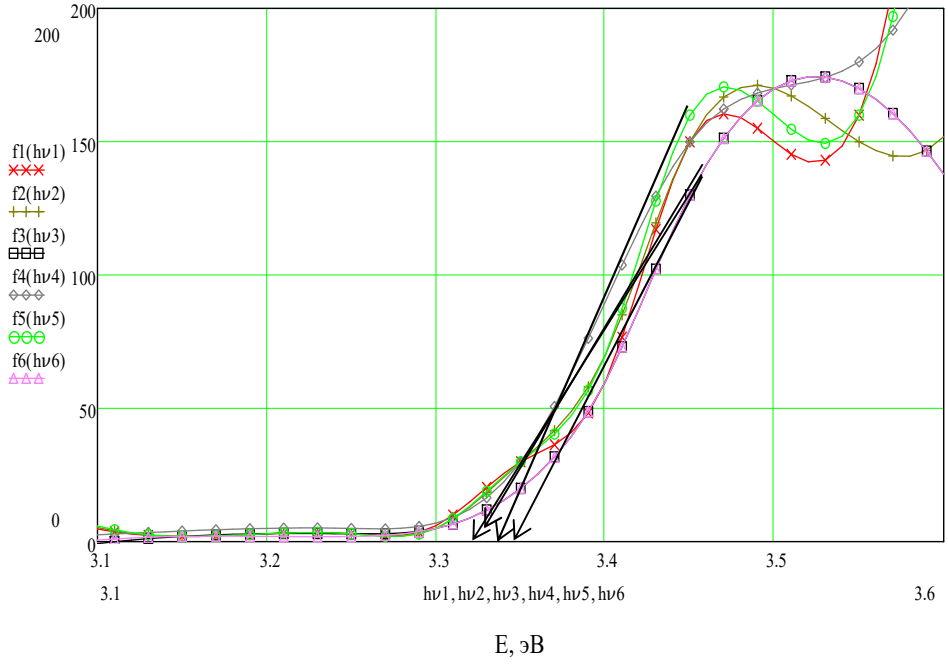


Рисунок 3.16 – Ширина запрещенной зоны тонких пленок ZnO: $f_1(h\nu_1)$ — время осаждения 3 мин, $f_2(h\nu_2)$ — время осаждения 5 мин, $f_3(h\nu_3)$ — время осаждения 7 мин, $f_4(h\nu_4)$ — время осаждения 10 мин, $f_5(h\nu_5)$ — время осаждения 15 мин, $f_6(h\nu_6)$ — время осаждения 20 мин

3.6 Влияние технологических параметров получения и отжига пленок ZnO на их кристаллическое строение

Напыление серии образцов тонких пленок ZnO проводилось на установке УВН–71П3 методом реактивного магнетронного распыления цинка в смеси аргона и кислорода. Образцы отжигали на воздухе при температуре 350–450 °С в течение 0,5–10 часов. Технологические параметры формирования пленок ZnO представлены в Таблице 3.10

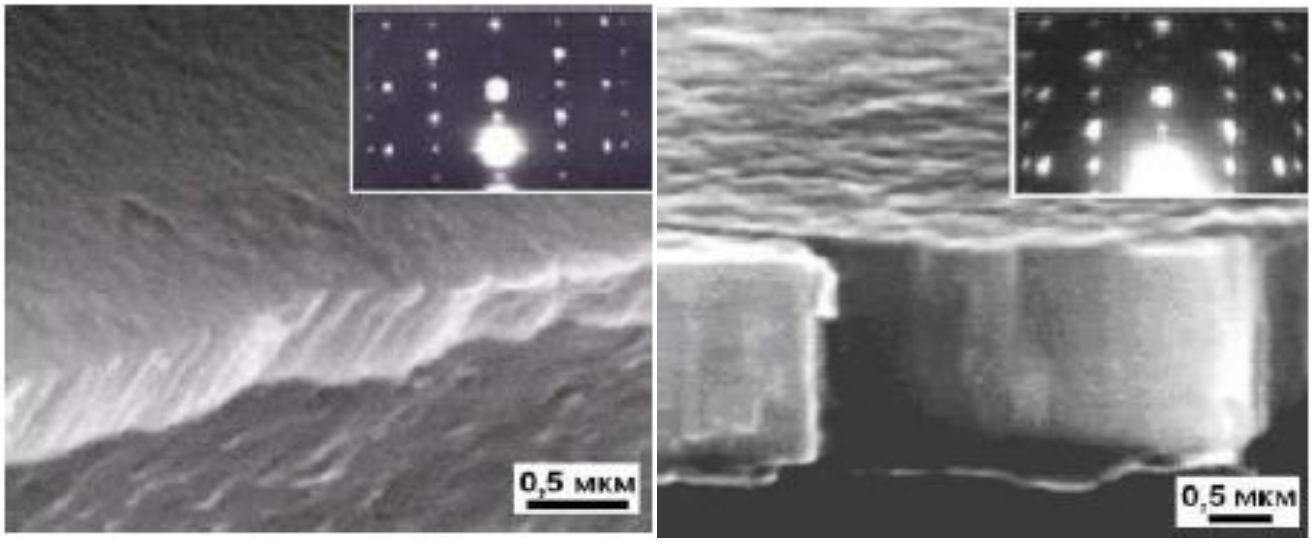
Таблица 3.10

Параметры	Значения
Мишень	Zn (чистота 99,9 %, диаметр 100 мм, толщина 5 мм)
Состав газовой смеси	Ar+(33–67) % O_2
Мощность разряда	0,376–0,476 кВт
Рабочее давление	0,7–1,3 Па

Кристаллическое строение пленок и фазовый состав исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Carl Zeiss Supra 40–30–87 и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX–2500/PC (Cuk_α–излучение, графитовый монохроматор). Тип кристаллической решетки и габариты кристаллитов (зон рассеяния лучей рентгеновского дифрактометра) определяли с помощью рентгеновских дифрактограмм. Степень кристаллической разориентации относительно текстурной оси, осевой наклон текстуры по отношению к

поверхности подложки, долю кристаллической фазы в пленке определяли по рентгенограммам качания [95].

Сформированные магнетронным распылением пленки ZnO были поликристаллическими, текстурированными по <0001> и имели столбчатую структуру (Рисунок 3.17, а) [96]. Столбчатая структура скола и отсутствие огранки на ростовой поверхности (Рисунок 3.17) указывают на нетангенциальный ростовой механизм тонких пленок ZnO по направлению <0001>, что соответствует оси симметрии 6_3. Высокие показатели текстурированности характерны для пленок ZnO, сформированных при концентрации кислорода ≥ 50%. Разориентация волокон в плоскости подложки равнялась < 2,5, поэтому в некоторых случаях формируется ограниченная структура, которая проявляется в строении скола (Рисунок 3.17, б).



а) б)

Рисунок 3.17 – Изображение сколов пленок ZnO, сформированных при различных условиях (на вставках – электронограммы пленок)

Результаты исследований на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX–2500/PC показали упорядоченное строение пленок ZnO, выращенных на

подложках из поликристаллических и аморфных материалов (Рисунок 3.18). При некоторых параметрах процесса формирования, кроме кристаллов сориентированных по <0001>, также имели место параллельно сориентированные кристаллы относительно плоскостей подложки (10 1 1) и (10 1 3). Количество кристаллов, ориентированных по вышеуказанным плоскостям, варьировалось с изменением значений давления газа в вакуумной камере (Рисунок 3.18, кривые 3 и 4).

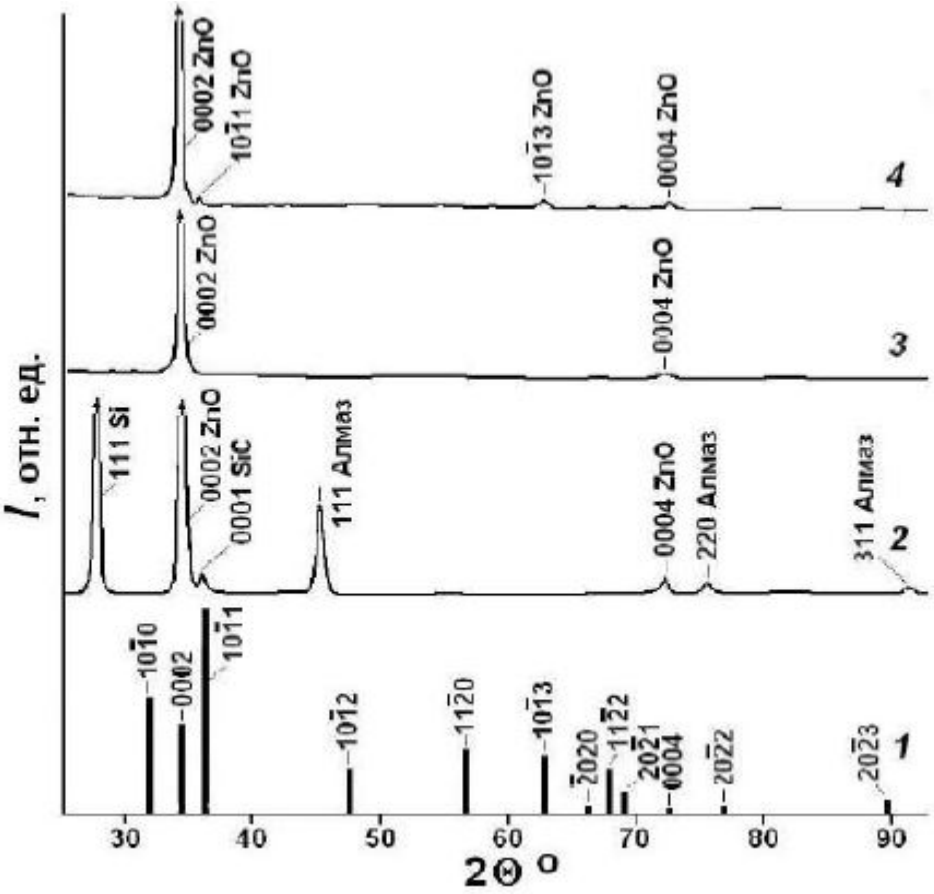


Рисунок 3.18 Штрих-рентгенограмма порошка ZnO (1) и рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO, сформированных на подложках: 2 – слоистая структура пленка алмаза на Si (111), плавленый кварц (3,4).

Размеры кристаллитов по направлению <0001> сформированных пленок ZnO составлял 7–26 нм; разориентация кристаллов по отношению к оси <0001> 1,5–4,5°, осевой наклон по отношению к нормали подложки <2,5°,

кристаллическая доля 40–60 %. Размеры решетки равнялись a=0,3261–0,3318 нм, c=0,5243–0,5296, что на 0,2–1,6% больше теоретических значений [96].

В образцах не прошедших отжиг прослеживается несимметричное размывание максимума дифракции (0002) в сторону больших углов 2Ѳ (Рисунок 3.19), это связано с наличием в пленке расстояний между плоскостями d/n (d – расстояние между плоскостями, n – порядок дифракционного максимума), существенно меньших, чем d/n 0002 ZnO. Обычно это явление вызывает высокое число точечных дефектов в узлах кристаллической решетки. Росту качества кристаллической доли в пленках ZnO способствует отжиг на воздухе (375-475 ℃) (Рисунок 3.19). Отжиг на воздухе способствует уменьшению геометрических размеров решетки, на что указывает смещение максимумов и минимумов дифракции в сторону больших брегговских углов 2Ѳ.

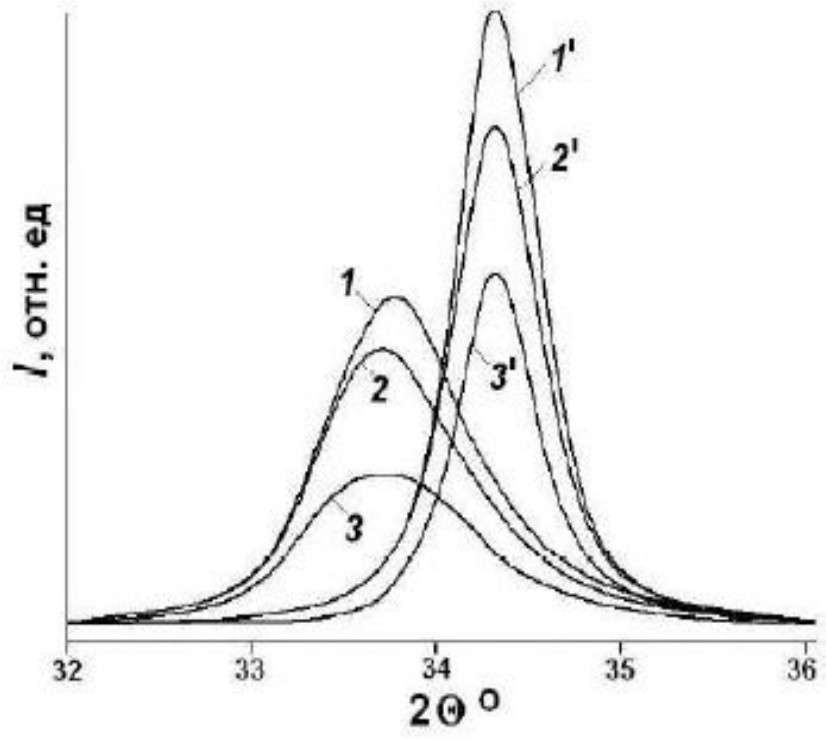
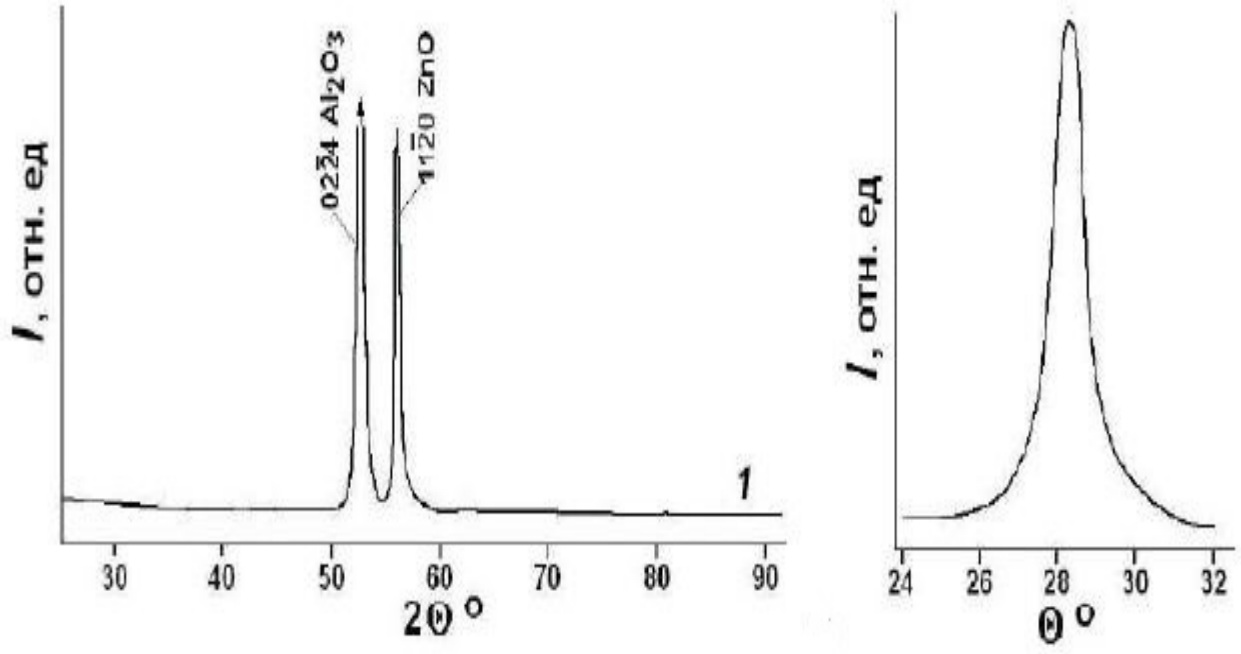


Рисунок 3.19 Дифрактограммы в зоне углов 2Ѳ=32–36° пленок ZnO толщиной 1200 нм, напыленных на кварцевых подложках: 1–3 – без отжига, при различных параметрах формирования, 1’–3’ – после отжига

Размеры кристаллов тонких пленок ZnO после отжига увеличивались и равнялись ~15–45 нм, а разориентация кристаллитов достигала 0,5–3,5°.

При напылении пленки ZnO на подложку из монокристаллического сапфира (Al_2O_3), ориентированного по плоскости (0112), происходит эпитаксиальный рост в соответствии с соотношением Al_2O_3 (0112) [0 1 11]/ZnO (11 2 0) [0001] (Рисунок 3.20, а). Дифрактограмма качания полученная для отражения 1120 пленки ZnO после отжига (450 ℃, 2 ч), по виду приближается к кривой качания для монокристаллов ZnO (Рисунок 3.20, б). Эпитаксиально пленки росли также на подложках: Al2O3(0001), Al2O3(2110), SiC {0001}, Si {100}, Si {110}, Si {111}, алмаз (111) [95].



а) б)

Рисунок 3.20 – Рентгеновские дифрактограммы: а – пленка ZnO, выращенная на подложке Al_2O_3(0112), б – дифрактограмма качания отражения 1120 (пленка ZnO после отжига на воздухе)

3.7 Оптимизация технологического процесса получения тонких пленок ZnO, с помощью математического моделирования

Напыление серии образцов тонких пленок ZnO проводилось на установке УВН–71П3 методом реактивного магнетронного распыления. Для получения образцов пленок ZnO использовали аргон и кислород чистотой 99 %.

В качестве изменяемых факторов выбирались три основных параметра: рабочее давление газов, концентрация кислорода в рабочей смеси и время осаждения. Значения других параметров поддерживались и измерялись с необходимой точностью: мощность магнетронного разряда — 0,35±0,02 кВт, расстояние от подложки до мишени — 100±0,5 мм, температура подложки — 100±2 °С.

Из величин коэффициента пропускания и показателя преломления, для каждого образца была вычислено значение диэлектрической проницаемости. Показатель преломления n(λ) и коэффициент поглощения k(λ) входят в действительную (3.1) часть диэлектрической проницаемости [93]:

$$\varepsilon = n^2 - k^2, \qquad (3.1)$$

Математической моделью производственного процесса называют математическую зависимость параметра оптимизации (Y) от определяющих его технологических условий (X = (X_1, X_2, ..., X_k)) [95]. Формулы расчетов и их последовательность при разработке математической модели, взяты из [97].

Зависимость параметра оптимизации (Y) от определяющих его факторов (X = (X_1, X_2, ..., X_k)), описывается регрессионным уравнением (3.2):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i X_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{k} b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} X_i^2 , \qquad (3.2)$$

где b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} — значения коэффициентов регрессионного уравнения;

k — число факторов.

Методики построения математических моделей и области их использования достаточно подробно изложены в [97–101].

Осуществление плана эксперимента, включающего фиксированное число опытов, позволяет определить выборочные оценки коэффициентов полинома. Их достоверность зависит от свойств выборки и нуждается в проверке. Значения технологических факторов в регрессионном уравнении равняются +1 и –1. Главная цель планирования эксперимента заключается в расположении экстремальных точек в области исследования факторного пространства с целью нахождения наиболее достоверного математического описания технологического процесса при минимальном количестве опытов, что определяется установленным критерием плана оптимальности. Для расчета моделей второго порядка, наиболее подходящих при описании технологических процессов формирования тонкопленочных покрытий, в работах [97–101] применяются планы Бокса $Б_n$ и Коно $Ко_{23}$, в них опыты проводятся последовательно в точках +1,–1,0,-α,α, здесь ±α – звездное плечо, то есть область варьирования технологических параметров делится на четыре участка, в которых +α значит максимальную величину параметра, -α – минимальную величину параметра, +1, 0, -1 – точки внутри области варьирования. Значение α определяется по следующей формуле (3.3) [97]:

$$\alpha = 2^{\frac{k}{4}}, \qquad (3.3)$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии и коэффициентов дисперсии проводился по следующим формулам (3.4) (3.5) [97]:

$$\left\{\begin{array}{l} b_0 = \dfrac{A}{N}\left[2\lambda_1^{\,2}(k+2)\sum\limits_{u=1}^{N}Y_u - 2\lambda_1\lambda_2\sum\limits_{i=1}^{k}\sum\limits_{u=1}^{N}X_{iu}^{\,2}Y_u\right]; \\ b_i = \dfrac{\lambda_2}{N}\sum\limits_{u=1}^{N}X_{iu}Y_u\,(i=1,k); \\ b_{ij} = \dfrac{\lambda_2^{\,2}}{N\lambda_1}\sum\limits_{u=1}^{N}X_{iu}X_{ju}Y_u\,(i\neq j=1,k); \\ b_{ii} = \dfrac{A}{N}\left\{\begin{array}{l}\lambda_1^{\,2}\left[(k+2)\lambda_1 - k\right]\sum\limits_{u=1}^{N}X_{iu}^{\,2}Y_u + \\ +\lambda_2^{\,2}(1-\lambda_1)\sum\limits_{i=1}^{k}\sum\limits_{u=1}^{N}X_{iu}^{\,2}Y_u - \lambda_1\lambda_2\sum\limits_{u=1}^{N}Y_u\end{array}\right. \end{array}\right\} \qquad (3.4)$$

$$\left\{\begin{array}{l}\sigma^2(b_0) = 2\dfrac{A}{N}\lambda_1{}^2(k+2)\sigma^2(Y);\\ \sigma^2(b_i) = \dfrac{\lambda_2}{N}\sigma^2(Y);\\ \sigma^2(b_{ij}) = \dfrac{\lambda_2}{N\lambda_1}\sigma^2(Y);\\ \sigma^2(b_{ii}) = \dfrac{A}{N}\left[(k+1)\lambda_1 - (k-1)\right]\lambda_2{}^2\sigma^2(Y)\end{array}\right\} \quad (3.5)$$

где

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

Технологические параметры нанесения тонких пленок оксида цинка и значения диэлектрической проницаемости *(ε),* занесены в Таблицу 3.11. Центр плана: давление *($P_{раб}$)* — 1Па, содержание кислорода — *($C_{кис}$)* 50 %, время напыления *($t_н$)* — 300 секунд. Параметры варьировались в пределах ±0,2 Па, ±10 %, ±60 сек.

Таблица 3.11 Матрица и результаты эксперимента

№	$X_1 - P_{раб}$		$X_2 - C_{кис}$		$X_3 - t_н$		$Y_{изм} - \varepsilon_{изм}$	$Y_{расч.} - \varepsilon_{расч}$
1	–1	0,8 Па	–1	40 %	–1	240 с	3,2	3,151
2	+1	1,2 Па	–1	40 %	–1	240 с	4,2	4,193
3	–1	0,8 Па	+1	60 %	–1	240 с	3,7	3,653
4	+1	1,2 Па	+1	60 %	–1	240 с	4,7	4,695
5	–1	0,8 Па	–1	40 %	+1	360 с	3,2	3,151
6	+1	1,2 Па	–1	40 %	+1	360 с	4,2	4,193
7	–1	0,8 Па	+1	60 %	+1	360 с	3,7	3,653
8	+1	1,2 Па	+1	60 %	+1	360 с	4,7	4,695
9	+1,682	1,3 Па	0	50 %	0	300 с	4,8	4,799
10	–1,682	0,7 Па	0	50 %	0	300 с	3,2	3,247
11	0	1 Па	+1,682	67 %	0	300 с	4,3	3,345
12	0	1 Па	–1,682	33 %	0	300 с	3,5	3,501
13	0	1 Па	0	50 %	+1,682	401 с	3,9	3,923
14	0	1 Па	0	50 %	–1,682	199 с	3,9	3,923

15	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,9	3,923
16	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,9	3,923
17	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,9	3,923
18	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,9	3,923
19	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,9	3,923
20	0	1 Па	0	50 %	0	300 с	3,9	3,923

Результаты расчетов:

$b_0 = 3{,}923$; $b_1 = 0{,}52$; $b_2 = 0{,}25$; $b_3 = 0{,}0006$; $b_{12} = 0{,}0005$;

$b_{13} = 0$; $b_{23} = 0$; $b_{11} = 0{,}03$; $b_{22} = 0{,}023$; $b_{33} = 0{,}029$.

При расчете оценки значимости коэффициентов регрессионного уравнения используют критерий Стьюдента (3.8) [97]:

$$| b_i | > \varepsilon = t\sigma(b), \qquad (3.6)$$

где t – критерий Стьюдента (при числе степеней свободы f = N – 1); N — количество экспериментов; $\sigma(b)$ — ошибка в значении коэффициента [97].

При определении $\sigma(b)$ применяется формула (3.9) [97]:

$$\sigma^2(b_i) = \frac{\sigma^2(Y_i)}{\sum_{u=1}^{N} X_{iu}^{\ 2}}, \qquad (3.7)$$

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

Дисперсия $\sigma^2(Y)$ может быть вычислена при помощи эксперимента, или задаваться допустимой погрешностью, в частности принимается $\sigma^2(Y) = 0{,}05 \times b_0$ (погрешность 5%).

После определения ε, коэффициенты уравнения, значения которых $| b_i | < \varepsilon$ удаляются. 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 проходит проверку на адекватность. В данной вычислительной процедуре для этого применялся критерий Фишера (3.10) [97]:

$$F = \frac{\sigma_{ад}^{\ 2}(Y)}{\sigma_{вос}^{\ 2}(Y)}, \qquad (3.8)$$

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 —количество степеней свободы;

Y — значение, полученное в ходе эксперимента;

Y' — значение, полученное в ходе расчета;

N — число опытов;

n —число параллельно проведенных опытов.

При проверке на адекватность рассчитанные значения F сравнивают с табличными значениями. Если $F_{расч.} < F_{табл}$, то с вероятностью 95 процентов, полученная модель адекватна.

В ходе проверки адекватности выявленно, что полученную математическую модель, можно с вероятностью 95 процентов считать адекватной ($F_{расч.}$= 2,368<$F_{табл.}$=2,7).

Полученное регрессионное уравнение принимает следующий вид (3.9) [102, 103]:

$$\varepsilon = 3{,}923 + 0{,}52P_{раб} + 0{,}03P_{раб}^{\ 2} + 0{,}251C_{кис} \quad (3.9)$$

Данное уравнение показывает, что параметр X_3 — $t_н$ (время напыления), в исследуемом диапазоне, не влияет на диэлектрическую проницаемость тонких пленок оксида цинка. Варьирование значений других параметров X_1 — $P_{раб}$ (рабочее давление) и X_2 — $C_{кис}$ (содержание кислорода в рабочей смеси), в данном диапазоне, позволяет выращивать тонкие пленки оксида цинка со значениями диэлектрической проницаемости ε от 3,2 до 4,8, что значительно отличается от диэлектрической проницаемости объемного ZnO (8,5).

3.8 Выводы по третьей главе

1) Разработан метод формирования пленок ZnO, использующий дополнительную магнитную систему с обратной полярностью магнитов, позволяющий формировать пленки ZnO со значениями диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8, необходимой для изготовления чувствительных элементов УФ-датчиков на фотодиэлектрическом эффекте.

2) Разработана математическая модель, отражающая зависимость значения диэлектрической проницаемости от двух наиболее значимых факторов, включающих рабочее давление и содержание кислорода в рабочей смеси, позволяющая рассчитать диэлектрическую проницаемость пленок ZnO, а также определить влияние каждого фактора в отдельности на диэлектрическую проницаемость без проведения натурного эксперимента и реализации физических измерений.

3) Экспериментально установлено, что тонкие пленки ZnO, полученные методом реактивного магнетронного распыления демонстрируют высокое поглощение в ультрафиолетовом диапазоне (λ = 190–390 нм), и высокое пропускание (T_{max} = 99 %) в видимом (λ = 390–1100 нм), при этом с ростом температуры подложки во время напыления от 120 ℃ до 240 ℃ коэффициент поглощения k(λ) в видимом диапазоне увеличивается.

4) Анализ оптических свойств серии пленок, осажденных при различных значениях давления рабочей смеси, показал, что все пленки ZnO обладают максимальными значениями пропускания в диапазоне λ = 390–1100 нм, совпадающими с пропусканием чистой подложки, коэффициент поглощения при этом не изменяется и остается на уровне 0,005. С увеличением давления газовой смеси, показатель преломления увеличивается от 1,75 при напылении с давлением газовой смеси 0,7 Па, до 2,36 при давлении 2,5 Па.

5) Расчет показал, что с уменьшением содержания кислорода в рабочей смеси показатель преломления увеличивается от 1,77 при напылении с концентрацией кислорода 90 %, до 2,31 при концентрации 40 %. Также,

необходимо отметить, что уменьшение концентрации кислорода от 90 % до 40 %, ведет к увеличению коэффициента поглощения, от 0,002 до 0,012. При расчете значений толщины полученных пленок, выявлено, что с уменьшением содержания кислорода в рабочей смеси толщина пленок монотонно увеличивается от 416 до 579 нм. Также необходимо отметить, что с уменьшением концентрации кислорода в рабочей смеси величина запрещенной зоны уменьшается от 3,72 до 3,17 эВ.

6) С ростом мощности, прикладываемой к магнетрону, максимальные значения процента пропускания уменьшаются от 99 % при мощности 0,175 кВт до 80 % при мощности 0,7 кВт, а коэффициент поглощения увеличивается от 0,01 до 0,05 связано это, прежде всего, с увеличением толщины пленки, коэффициент преломления, при этом изменяется в диапазоне 1,85–2,32. Расчет ширины запрещенной зоны тонких пленок ZnO, синтезированных при различной мощности, подводимой к магнетрону, показал, что с увеличением мощности ширина запрещенной зоны уменьшается от 3,19 эВ при мощности 0,175 кВт до 3,43 эВ при мощности 0,7 кВт.

7) При увеличении времени осаждения тонких пленок ZnO процент пропускания уменьшается с увеличением времени напыления, а коэффициент поглощения напротив растет, это связано с увеличением толщины получаемых пленок от 374 нм при 3 мин. осаждения до 2030 нм при 20 мин.

8) Анализ экспериментальных данных показал, что увеличению доли кристалличности и упорядочению строения кристаллической фазы пленок ZnO способствует отжиг на воздухе.

ГЛАВА 4 ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ УФ-ДИАПАЗОНА

4.1 Выбор материала подложки для чувствительного элемента ультрафиолетового диапазона

При использовании датчика УФ-излучения на ЧЭ воздействуют следующие негативные факторы: повышенная вибрация, влажность, агрессивные технические жидкости и т.д. Следовательно, для корректной работы, ЧЭ нужно ограждать от негативных факторов. Для защиты целесообразно применять подложку ЧЭ, для этого подложка должна пропускать УФ излучение ($\lambda =$ 200–390 нм). Этому условию удовлетворяет кварцевое стекло, которое не поглощает УФИ (Таблица 4.1) [104].

Таблица 4.1

Обозначение кварцевого стекла	Параметры прозрачности
КУ–1	Без поглощения в диапазоне длин волн λ = 170–250 нм
КУ–2	Со слабым поглощением в диапазоне длин волн λ = 170–250 нм
КВ	Высокое поглощения в диапазоне длин волн λ = 170–250 нм
КИ	Непрозрачное во всем диапазоне ультрафиолетовой области спектра
КУВИ	Со слабым поглощением в диапазонах длин волн λ = 170–250 нм и λ = 320–350 нм

Указанным выше требованиям наиболее соответствует стекло марки КУ–1. Спектр пропускания подложки из стекла марки КУ–1 толщиной 1,5 нм показан на Рисунке 4.1.

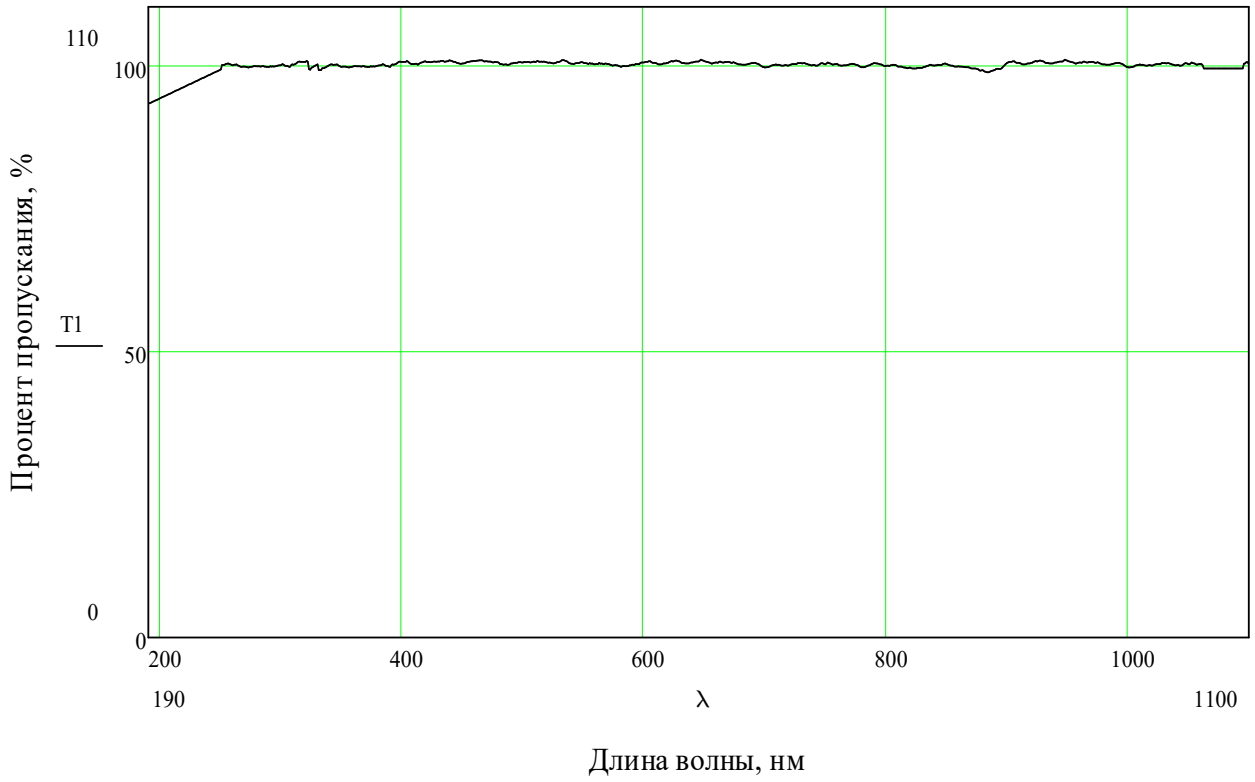


Рисунок 4.1 – Спектр пропускания подложки из стекла марки КУ–1 толщиной 1,5 мм

Средний процент пропускания подложки без напыления составил 99 % в диапазоне длин волн электромагнитного излучения λ=190–1100 нм. Подложки из стекла марки КУ–1 механически прочные и способны выдерживать воздействия высоких температур при отжиге и осаждении на них тонких пленок методом магнетронного распыления, а также воздействие химических реактивов при контактной фотолитографии.

4.2 Формирование электродов чувствительного элемента

Согласно [78], фотодиэлектрический эффект, это изменение диэлектрической проницаемости материала, обусловленное поглощением излучения оптической области спектра. Для исследования фотодиэлектрического эффекта в тонких пленках ZnO был изготовлен тестовый вариант чувствительного элемента [105]. Схема тестового варианта показана на Рисунке 4.2.

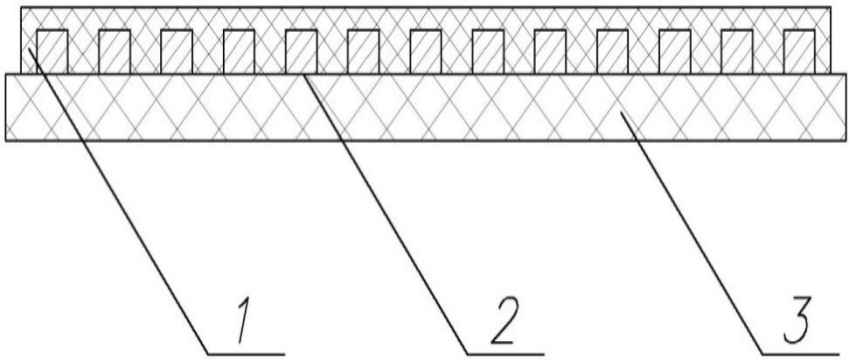


Рисунок 4.2 – Конструкция тестового варианта структуры чувствительного элемента: 1 — пленка ZnO, 2 — электроды типа ВШП, 3 — подложка из стекла марки КУ–1

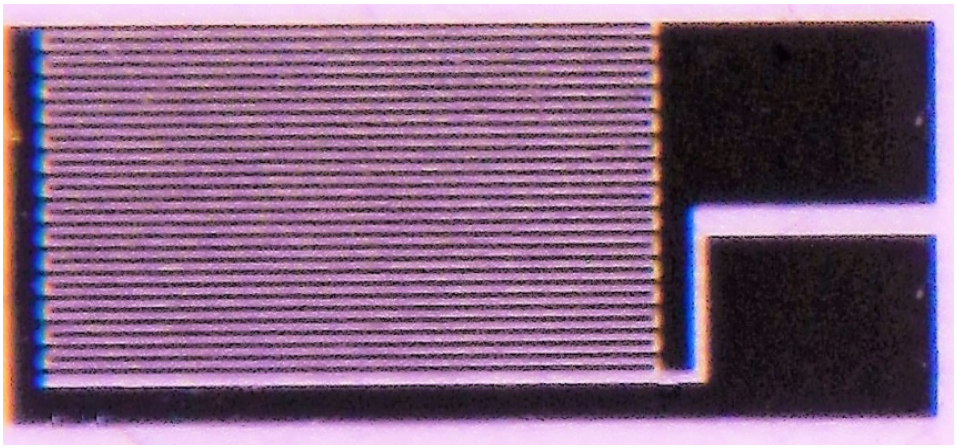
Встречно-штыревые структуры получены с помощью следующей технологии. На подложку из стекла марки КУ толщиной 1,5 мм методом магнетронного распыления на модернизированной установке УВН–71П3, напыляли пленку алюминия с подслоем хрома. Напыление производилось в едином технологическом цикле, после очистки подложки в мыльном растворе, дистиллированной воде и парах ацетона в течение 15 минут. Мишени алюминия и хрома распылялись при рабочем давлении аргона 1 Па, мощности магнетрона 0,8 кВт, нагреве подложки (100 ± 3) °С. Суммарная толщина металлических пленок составляла 500–550 нм. После остывания образец покрывали тонким слоем фоторезиста, вращая в центрифуге для получения тонкого, однородного слоя. Затем подложка со слоем фоторезиста сушилась 10 минут в лабораторной печи инфракрасного нагрева при температуре 100 °С. Потом фоторезист экспонировался ртутно-кварцевой лампой ультрафиолетового излучения ДРШ–250 через фотошаблон, который имеет непрозрачные области из фотоэмульсии, соответствующие топологии электродов. Геометрия электродов была выбрана в виде структуры, которая получила распространение при производстве планарных конденсаторов и встречно-штыревых преобразователях (ВШП). Расстояние между электродами равно 20 мкм, количество штырей 29. Проявление

фоторезиста производилось в растворе 0,4 % гидрохлорида калия (KOH). После этого подложка с проявленным фоторезистом проходила дубление продолжительностью 10 мин, при температуре 100 ℃. Затем проявленный фоторезист стравливался смесью дистиллированной воды (40 г.) и ортофосфорной (10 г.), азотной (40 г.), уксусной (10 г.) кислот. После промывки и сушки на лабораторной центрифуге, поверхность ВШП контролировалась сканирующим зондовым микроскопом Integra Prima на предмет обрыва и замыкания электродов, после этого процедура повторялась для подслоя хрома, где в качестве травителя использовался раствор соляной кислоты (62 г.) и дистиллированной воды (50 г.). Несоосность ВШП относительно кромки подложки допускалась в пределах ± 30 мкм [106; 107].

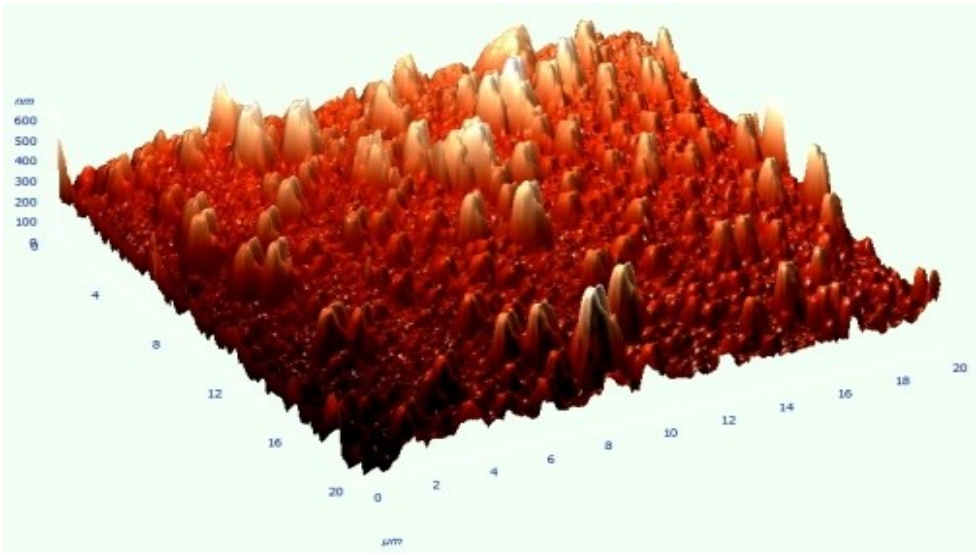
4.3 Формирование фотодиэлектрической пленки ZnO

После межоперационной чистки в мыльном растворе, дистиллированной воде и ацетоне в течение 15 минут сверху встречно-штыревых электродов напыляли пленку ZnO методом реактивного магнетронного распыления на установке УВН–71П3.

Мишень распыляли в рабочей смеси кислорода и аргона, нагреве подложки (100 ± 1) °С и мощности на мишени 0,35 кВт в течение 4 минут. При средней скорости напыления, для таких условий, 100 нм/мин, толщина пленки составила 600±30 нм. Сформированная пленка ZnO имеет сопротивление 10^6 Ом·см, что приводит к закорачиванию электродов, вследствие уменьшения сопротивления при облучении ультрафиолетовым излучением. Тестовые образцы отжигали в вакууме в течение 120 минут при температуре 350 ℃, для увеличения сопротивления. Удельное сопротивление отожжённых пленок возрастает до 10^9 Ом/см. Сопротивление измерялось четырехзондовым методом на установке RMC-EL-Z. Полученные образцы чувствительных элементов (Рисунок 4.3, а), контролировались на предмет пористости и проколов с помощью сканирующего зондового микроскопа (Рисунок 4.3, б).



а)



б)

Рисунок 4.3 – а) микрофотография полученного образца чувствительного элемента на фотодиэлектрическом эффекте (масштаб ~1:17), б) изображение поверхности чувствительного элемента

Контроль емкости производился с помощью измерителя иммитанса Е7–20, при напряжении измерительного сигнала 1 В и частоте 500 кГц. Пределы относительной погрешности напряжения измерительного сигнала Е7–20 на частоте 500 кГц ± 3 %, в диапазоне свыше 100 мВ. Измеритель иммитанса Е7–20 позволяет регистрировать тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ) и изменение емкости (ΔС) с точностью ± 0,001 пФ на частоте 500 кГц. Укрупненная схема

технологического маршрута изготовления ЧЭ УФ диапазона представлена на Рисунке 4.4 [106].

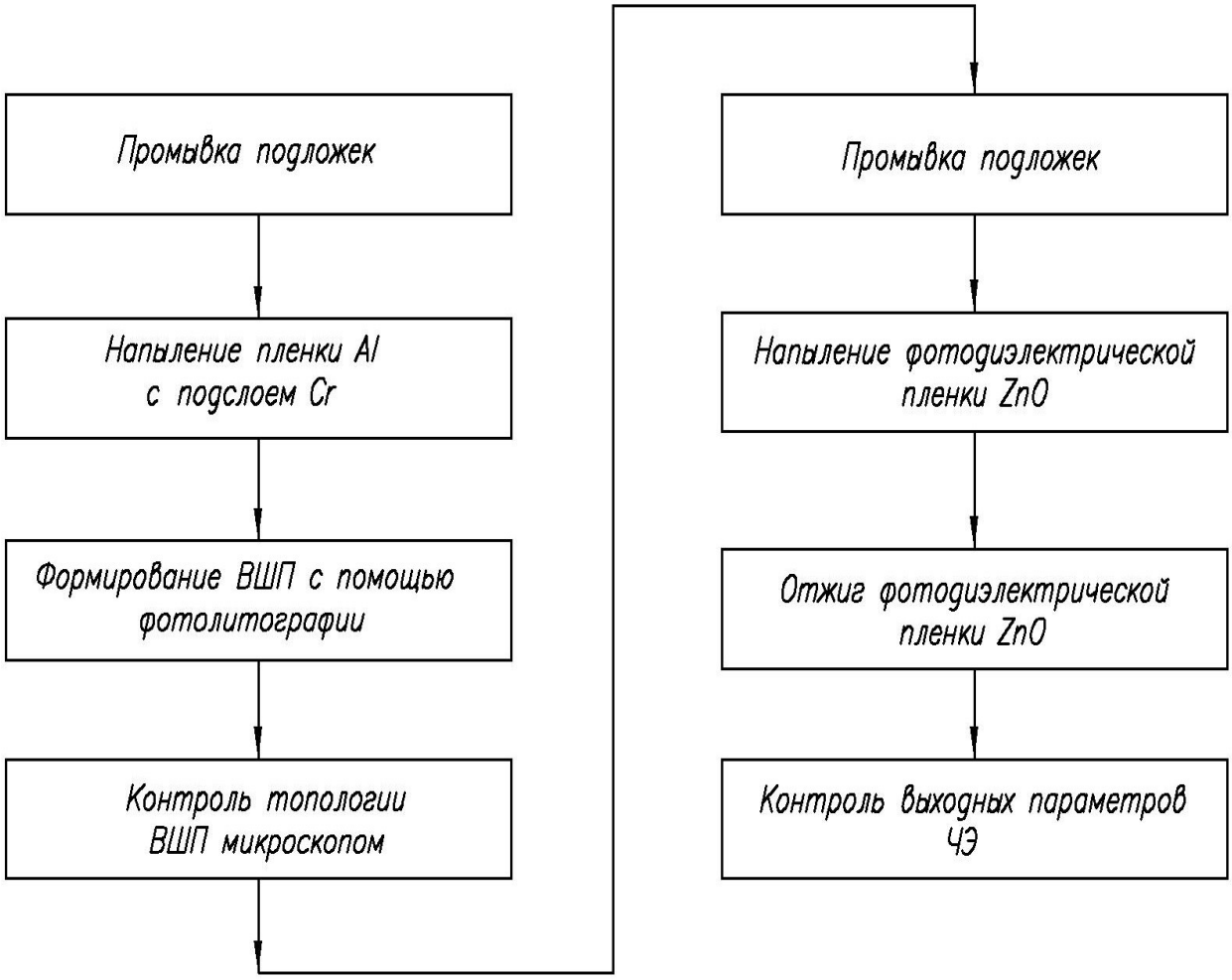


Рисунок 4.4 — Схема технологического маршрута изготовления фотодиэлектрического ЧЭ УФ диапазона на основе тонких пленок ZnO

4.4 Влияние электрических параметров измерительного сигнала на работу чувствительного элемента

На Рисунке 4.5 изображена схема измерения емкости чувствительного элемента при воздействии на него излучением с длиной волны λ = 200–800 нм. Для облучения чувствительного элемента использовали источники излучения, входящие в состав спектрофотометра СФ–2000, в диапазоне длин волн 200–395 нм это дейтериевая лампа фирмы Hamamatsu L6308, в диапазоне от 395 до

800 нм галогенная лампа Philips Capsuleline G4 CL. Рабочая щель спектрофотометра составляла 1 нм для ультрафиолетового излучения и 1,5 нм для видимого излучения.

В данном случае две части ВШП можно рассмотреть, как две проводящие пластины планарного конденсатора, а отожженную пленку оксида цинка как диэлектрик. Емкость планарного конденсатора определяется по известной формуле (4.1):

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{d} \qquad (4.1)$$

где, C — емкость планарного конденсатора (Ф),

S — площадь пластин ($м^2$),

d — зазор между пластинами,

ε_0 — электрическая постоянная (Ф/м),

ε — диэлектрическая проницаемость.

Из формулы (4.1) следует, что емкость планарного конденсатора зависит от площади перекрытия пластин, зазора между ними и диэлектрической проницаемости материала, заполняющего зазор между пластинами. При проведении эксперимента площадь перекрытия пластин (4 $мм^2$) и зазор между ними (15 мкм) оставались неизменными, и емкость менялась, только за счет изменения относительной диэлектрической проницаемости оксида цинка, посредствам действия источников света.

Для регистрации изменения емкости чувствительного элемента под действием излучения к выводам подключали измеритель иммитанса Е7–20, при напряжении измерительного сигнала 1 В и частоте 500 кГц.

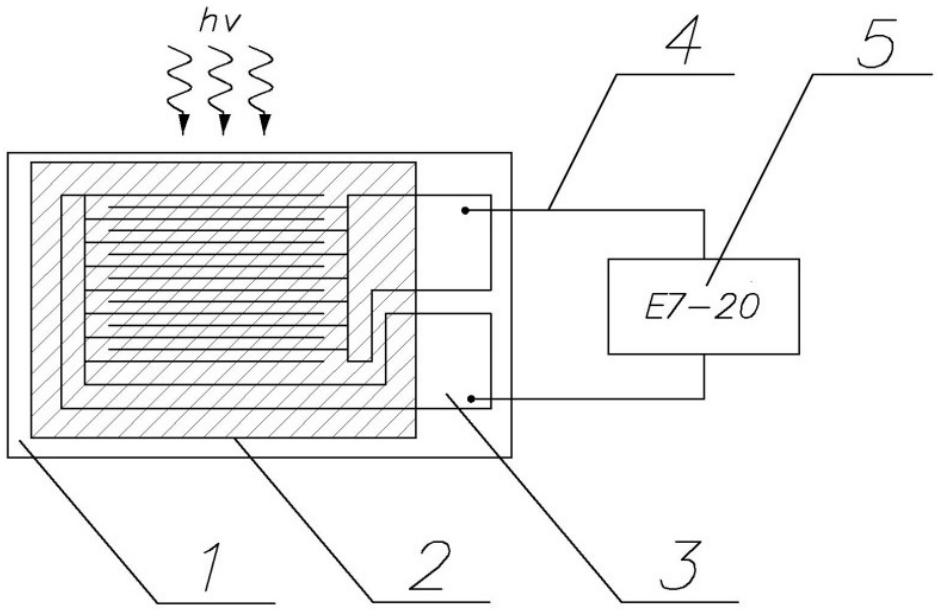


Рисунок 4.5 – Схема регистрации изменения емкости чувствительного элемента под действием света: 1 — подложка из стекла марки КУ–1, 2 — пленка ZnO, 3 — электроды, 4 — проводящие выводы, 5 — измеритель иммитанса Е7–20

Обнаружение фотодиэлектрических свойств, достаточных для регистрации в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм подтверждается результатами, представленными на Рисунке 4.6. Из трех кривых, приведенных на Рисунке 4.6, наиболее эффективной является зависимость 1 с начальным значением ($\lambda >$ 390 нм) диэлектрической проницаемости 3,2. Зависимость 1 имеет наибольшее изменение емкости от 4,8 до 3,85 пФ, что соответствует изменению диэлектрической проницаемости ZnO от 2,4 до 1,92, минимум значения емкости приходится на $\lambda = 372$ нм . В диапазоне излучения $\lambda = 372–390$ нм емкость чувствительного элемента имеет рост от 3,85 до 6,3 пФ, что соответствует изменению диэлектрической проницаемости в диапазоне 1,92–-3,2, при увеличении длины волны свыше 390 нм емкость чувствительного элемента не изменялась и составляла 6,3 пФ, что показывает наличие более высокой чувствительности к УФ-излучению, по сравнению с кривыми, отражающими начальное значение диэлектрической проницаемости, равное 4,0 и 4,8. Таким образом, обнаруженные свойства изменения диэлектрической

проницаемости под воздействием оптического излучения в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм подтверждают наличие фотодиэлектрического эффекта, имеющего практическую значимость.

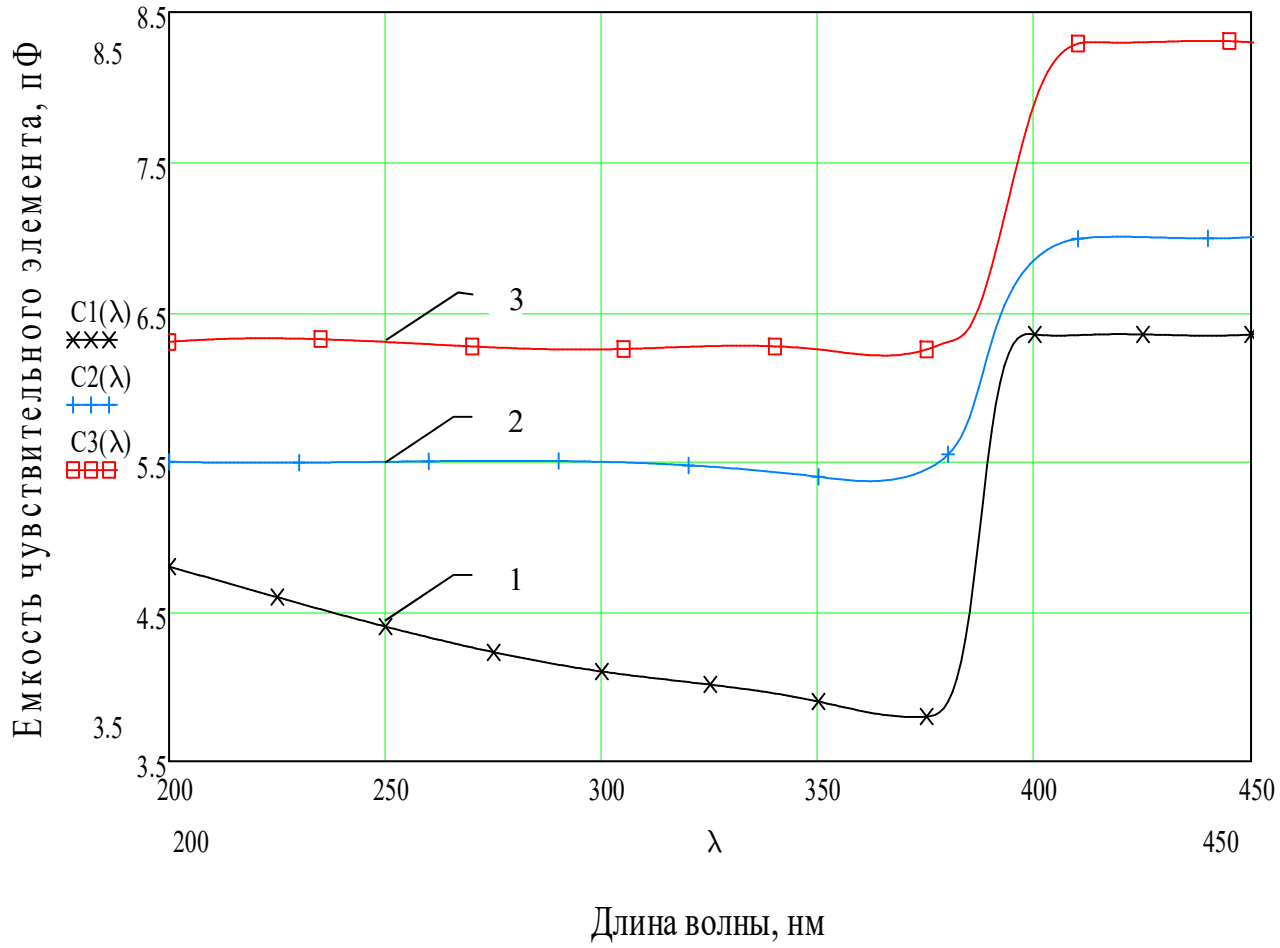


Рисунок 4.6 – Зависимость емкости от длины волны воздействующего электромагнитного излучения для трех видов чувствительных элементов, отличавшихся значениями ε на $\lambda > 390$ нм, то есть при отсутствии чувствительности ε к излучению: 1 – ε = 3,2; 2 – ε = 4,0; 3 – ε = 4,8

4.5 Измерение чувствительности фотодиэлектрического элемента

Для исследования возможности построения фотодиэлектрического чувствительного элемента была выбрана пленка ZnO с начальной диэлектрической проницаемостью 3,2. Результаты исследования спектральной

чувствительности фотодиэлектрического элемента на этой пленке представлены на Рисунке 7. Для оценки спектральной чувствительности на фотодиэлектрический элемент подавалось излучение в диапазоне длин волн (200–800 нм) при напряжении измерительного сигнала 1 В и частоте 500 кГц [107].

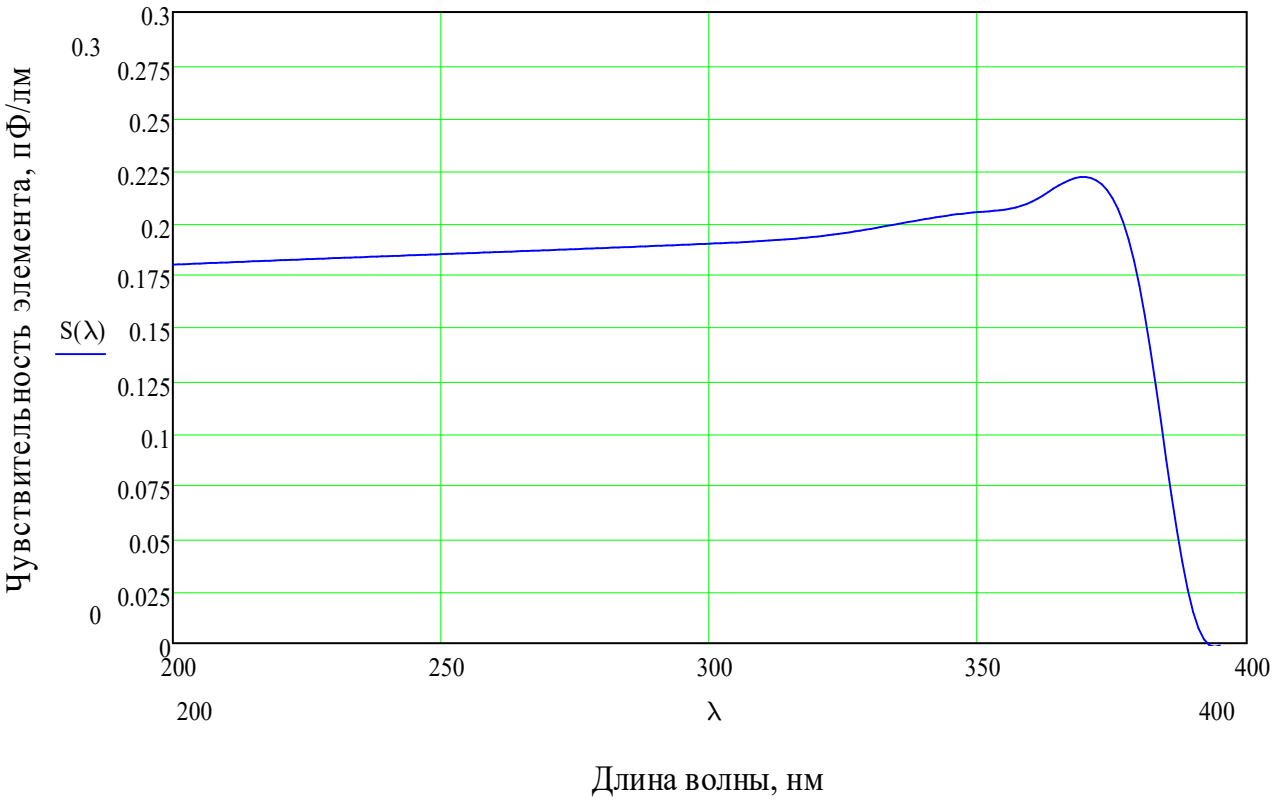


Рисунок 4.7 – График зависимости изменения емкости чувствительного элемента от длины волны излучения

Из графика видно, что по мере возрастания длины волны в УФ диапазоне, чувствительность фотодиэлектрического элемента возрастает. Длина волны максимума спектральной чувствительности приходится на $\lambda =$ 372 нм, что соответствует значению чувствительности фотодиэлектрического элемента S = 0,22 пФ/лм. Это объясняется наибольшим значением собственного поглощения ZnO при этой длине волны. В диапазоне длин волн больше 390 нм, чувствительность снижается, и падает практически до нуля. Спектральная

чувствительность фотодиэлектрического элемента в диапазоне 200–390 нм составляет 0,2 пФ/лм, что подтверждает возможность построения чувствительного элемента в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм на основе обнаруженного фотодиэлектрического эффекта.

4.6 Выводы по четвертой главе

1) Разработана технология получения тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления, обеспечивающая проявление в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм, позволяющая расширить функциональные возможности чувствительных элементов и повысить выход годных приборов, данная технология может быть применена к тонким пленкам из других оксидных материалов.

2) Разработана и апробирована технология изготовления ЧЭ на фотодиэлектрическом эффекте. Чувствительный элемент обладает спектральной чувствительностью 0,2 пФ/лм к диапазону длин волн 200–390 нм, наибольшую чувствительность 0,22 пФ/лм элемент демонстрирует к излучению с длиной волны $\lambda = 372$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Разработана оригинальная магнетронная распылительная система, позволяющая формировать тонкие пленки оксидов металлов и их соединений в условиях, ограничивающих воздействие высокой температуры.

2) Разработан метод формирования пленок ZnO, использующий дополнительную магнитную систему с обратной полярностью магнитов, позволяющий формировать пленки ZnO со значениями диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8, необходимой для изготовления чувствительных элементов УФ-датчиков на фотодиэлектрическом эффекте.

3) Разработана математическая модель, отражающая зависимость значения диэлектрической проницаемости от двух наиболее значимых факторов, включающих рабочее давление и содержание кислорода в рабочей смеси, позволяющая рассчитать диэлектрическую проницаемость пленок ZnO, а также определить влияние каждого фактора в отдельности на диэлектрическую проницаемость без проведения натурного эксперимента и реализации физических измерений.

4) Разработана технология получения тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления, обеспечивающая проявление в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм, позволяющая расширить функциональные возможности чувствительных элементов и повысить выход годных приборов, данная технология может быть применена к тонким пленкам из других оксидных материалов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

УФИ — ультрафиолетовое излучение

ИКИ — инфракрасное излучение

ЧЭ — чувствительный элемент

МПМ — металл-полупроводник-металл

MOCVD — осаждение из газовой фазы

ИЛО — импульсное лазерное осаждение

ФДЭ — фотодиэлектрический эффект

АСМ — атомно-силовая микроскопия

ТКЕ — температурный коэффициент емкости

ВШП — встречно-штыревой преобразователь

λ — длина волны электромагнитного излучения

E_g — ширина запрещенной зоны

J_i — плотность тока ионов

E_i — энергия бомбардирующих ионов

$I_{раз}$ — ток разряда

$U_{раз}$ — напряжение разряда

$k(\lambda)$ — зависимость коэффициента поглощения от длины волны

$n(\lambda)$ — зависимость показателя преломления от длины волны

$T(\lambda)$ — зависимость пропускания от длины волны

$T_{max}(\lambda)$ — конвертная кривая по максимальным значениям пропускания

$T_{min}(\lambda)$ — конвертная кривая по минимальным значениям пропускания

ε — комплексная диэлектрическая проницаемость

$P_{раб}$ — рабочее давление газовой смеси

$C_{кис}$ — концентрация кислорода

$t_н$ — время напыления

$\operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь

ΔC — изменение емкости

S — чувствительность элемента

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1) Артюков, И. Детекторы ультрафиолетового излучения/ И. Артюков // Фотоника. – 2008. – №5. – С 26–33.

2) Zou, Yanan. Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire / Yanan Zou Yue Zhang, Yongming Hu, Haoshuang Gu // Sensors. – 2018. – №18. – P. 1–25.

3) Бланк, Т.В. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 9. – С. 1025–1055.

4) Alaie, Z. Recent advances in ultraviolet photodetectors / Z.Alaie, S.Mohammad Nejad, M.H.Yousefi.// Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – №29. – P. 17–55.

5) Болтарь, К.О. Твердотельная фотоэлектроника ультрафиолетового диапазона/ К.О. Болтарь, И.Д. Бурлаков, В.П. Пономаренко, А.М. Филачёв, В. В. Сало // Успехи прикладной физики. – 2014. – Т. 2, № 6. – С. 623–634.

6) Wei, T. Nanoscale ultraviolet photodetectors based on one-dimensional metal oxide nanostructures / T. Wei, Hao Lu, Liang Li. // Nano Research – 2015. – №8. – P. 382–405.

7) Razeghi, M. Semiconductor ultraviolet detectors / M. Razeghi, A. Rogalski // J. Appl. Phys. – 1996. – №79. – P. 74337473.

8) Putley, E.H. Indium Antimonide Submillimeter Photoconductive Detectors / E.H. Putley // Appl. Opt. – 1965. – №4. – P. 649–657.

9) Takahashi, S. Applicability of nitrogen-doped ZnO single crystals for photoconductive type UV sensors / S. Takahashi, S et al // Phys. Status Solidi – 2014. – №11. – P. 13041307.

10) Xu, Y. Contacts between Two and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p–n Heterojunctions / Y. Xu, et al // ACS Nano. – 2016. – №10. – P. 4895–4919.

11) Zahedi, F. Ultraviolet photoresponse properties of ZnO: N/p-Si and ZnO/p-Si heterojunctions / F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, // Sens. Actuators A Phys. – 2013. – №5. – P. 123128.

12) Zhao, Y. Local irradiation effects of one-dimensional ZnO based self-powered asymmetric Schottky barrier UV photodetector / Y. Zhao, Qi, J., Biswas // Mater. Chem. Phys. – 2015. – № 8. – P. 116–121.

13) Liu, W.W. MgZnO/ZnO p–n junction UV photodetector fabricated on sapphire substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy / W.W. Liu, et al. // Solid State Sci. – 2010. – № 12. – P. 15671569.

14) Leung, Y.H. ZnO nanowires array p–n homojunction and its application as a visible–blind ultraviolet photodetector / Y.H. Leung, et al // Appl. Phys. Lett. – 2010. – №10. – P. 53102.

15) Bie, Y.Q. Self-powered, ultrafast, visible–blind UV detection and optical logical operation based on ZnO/GaN nanoscale p-n junctions / Y.Q. Bie, et al // Adv. Mater. – 2011. – №23. – P. 649–653.

16) Shi, L. A highly efficient UV photodetector based on a ZnO microwire p–n homojunction / L. Shi, L. // J. Mater. Chem. – 2014. – №5. – P. 50055010.

17) Cai, C. High-performance 4H-SiC-based p-i-n ultraviolet photodiode and investigation of its capacitance characteristics. / C. Cai, et al // Opt. Commun. – 2014. – №333. – P. 182186.

18) Bugallo, A. Visible-blind photodetector based on p-i-n junction GaN nanowire ensembles. / A. Bugallo et.al // Nanotechnology. – 2010. – № 21. P. 301–315.

19) Inamdar, S. Effect of the buffer layer on the metal–semiconductor–metal UV photodetector based on Al-doped and undoped ZnO thin films with different device structures. / S.Inamdar, V. Ganbavle // Phys. Status Solidi – 2015.– № 212. – P.1704–1712.

20) Singh, S. Al doped ZnO based metal–semiconductor–metal and metal–insulator–semiconductor–insulator–metal UV sensors / S. Singh // J. Light Electron. Opt. – 2016. – №127. – P. 3523–3526.

21) Menzel, A. Multifunctional ZnO – Nanowire-Based Sensor / A. Menzel et.al // Adv. Funct. Mater. – 2011. – № 21. – P. 4342–4348.

22) Mallampati, B. Role of surface in high photoconductive gain measured in ZnO nanowire-based photodetector / B. Mallampati et al. // J. Nanopart. Res. – 2015. – № 17. – P. 176–186.

23) Alsultany, F. A high-sensitivity, fast-response, rapid-recovery UV photodetector fabricated based on catalyst-free growth of ZnO nanowire networks on glass substrate / F. Alsultany, H. Hassan, A. Naser // Opt. Mater. – 2016. – № 60 – P. 30–37.

24) Li, L. Optimizing growth of ZnO nanowire networks for high-performance UV detection / L. Li et al. // Ceram. Int. – 2017. – № 43. P. 15978–15985.

25) Zhao, X. Performance enhancement in ZnO nanowire based double Shottky-Barriers photodetector by applying optimized Ag nanoparticles / X. Zhao et al. // RSC Adv. – 2016. – № 6. – P.4634–4639.

26) Liu, J. Development of a seedless floating growth process in solution for synthesis of crystalline ZnO micro/nanowire arrays on graphene: Towards high-performance nanohybrid ultraviolet photodetectors / J. Liu et al // Adv. Funct. Mater. – 2013. – № 23. – P.49414948.

27) Boruah, B.D. Highly dense ZnO nanowires grown on graphene foam for ultraviolet photodetection / B.D. Boruah et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2015. – № 7. – P. 10606–10624.

28) Liu, G. Effects of growth substrates on the morphologies of TiO_2 nanowire arrays and the performance of assembled UV detectors / G. Liu et al. // Appl. Surf. Sci. – 2014. – № 315. – P. 5558.

29) Zhang, M. Ultraviolet detector based on TiO_2 nanowire array–polymer hybrids with low dark current / M. Zhang M. et al. // J. Alloys Compd. – 2015. – № 618. – P.233–235.

30) Chen, S.P. Inkjet-printed transparent nanowire thin film features for UV photodetectors / S.P. Chen et al. // RSC Adv. – 2015. –№ 5. – P. 70707–70712.

31) Molina–Mendiza, A.J. et al. Highly responsive UV-photodetector based on single electrospun TiO_2 nanofibres / A.J Molina–Mendiza, et al. // J. Mater. Chem. C – 2016. – № 4. – P. 1–4.

32) Hu, L. Ultrahigh external quantum efficiency from thin SnO_2 nanowire ultraviolet photodetectors / L. Hu, L. et al. // Small. – 2011. – № 7. – P. 10121017.

33) Lu, M.L. A facile integration of zero – (I – II – VI quantum dots) and one – (single SnO_2 nanowire) dimensional nanomaterials: Fabrication of a nanocomposite photodetector with ultrahigh gain and wide spectral response / M.L. Lu et al. // Nano Lett. – 2013. – № 13. – P. 1920–1927.

34) Lupan, O. Properties of a single SnO_2: Zn_2SnO_4 – functionalized nanowire based nano sensor / O.Lupan. et al. // Ceram. Int. – 2018 – № 44. – P. 48594867.

35) Gan, L. Geometry-induced hig performance of ultraviolet photodetectors in kinked SnO_2 nanowires / L. Gan et al. // J. Mater. Chem. C. – 2015. – № 3. – P 8300–8306.

36) Wu, J.M. Ultrahigh responsivity and external quantum efficiency of an ultraviolet – light photodetector based on a single VO_2 microware / J.M. Wu et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – № 6. – P. 14286–14292.

37) Du, J. Highly sensitive and ultrafast deep UV photodetector based on a – Ga_2O3 nanowire network grown by CVD / J. Du et al. // J. Phys. D Appl. Phys. – 2016. – №5. – P. 425105–425112.

38) Meng, M. Ultrahigh quantum efficiency photodetector and ultrafast reversible surface wettability transition of square In_2O_3 nanowires / M. Meng et al. // Nano Res. – 2017. – № 10. – P. 2772–2781.

39) Liu, H. New UV-A photodetector based on individual potassium niobate nanowires with high performance / H. Liu et al. // Adv. Opt. Mater. – 2014. – №5. – P. 771–778.

40) Lou, Z. $InGaO_3(ZnO)$ superlattice nanowire for high-performance ultraviolet photodetectors / Z. Lou, L. Li, G. Shen // Adv. Electron. Mater. – 2015. – № 7. – P.54–61.

41) Lou, Z. High-performance rigid and flexible ultraviolet photodetectors with single-crystalline $ZnGa_2O_4$ nanowires / Z. Lou; L. Li, G. Shen // Nano Res. – 2015. – № 8. – P. 2162–2169.

42) Zhou, X. High -performance solar-blind deep ultraviolet photodetector based on individual single-crystalline Zn_2GeO_4 nanowire / X. Zhou // Adv. Funct. Mater. 2016. – № 26. – P. 704–712.

43) Wang, X. Ultrafast, superhigh gain visible-blind UV detector and optical logic gates based on nonpolar a – axial GaN nanowire / X.Wang et al. // Nanoscale. – 2014. – № 6. P. 12009–12017.

44) Zhang, X. UV photorespomse of a GaN nanowire photodetector through effective Pt nanoparticle coupling / X. Zhang, et al. // Mater. Chem. C. – 2017. – № 5. – P. 4319–4326.

45) Zhang, X. Ultra-sensitive and highly selective photodetections of UV-A rays based on individual bicrystalline GaN nanowire / X. Zhang et al. // ACS Appl. Mater. – 2017. – № 9. P. 2669–2677.

46) Liu, F. Investigation on the photoconductive behaviors of an individual AlN nanowire under different excited lights / F. Liu et al. // Nanoscale Res. Lett. – 2012. – № 7. – P. 1–9.

47) Zheng, W. Low-Dimensional Structure Vacuum-Ultraviolet-Sensitive (lambda < 200 nm) Photodetector with Fast-Response Speed Based on

High-Quality AlN Micro/Nanowire. / W. Zheng, et al. // Adv. Mater. – 2015. – № 27. –P. 39203927.

48) Peng, G. UV-induced SiC nanowire sensors. / G. Peng et al. // Phys. D Appl. Phys. 2015. – № 48 – P. 97102.

49) Teker, K. Photoresponse characteristics of silicon carbide nanowires. / K. Teker // Microelectron. Eng.–2016. – № 162 – P.78–81.

50) Yao, T. Oxide and Nitride Semiconductors. Processing, Properties and Applications / T. Yao, Soon-Ku Hong. // Springer. – 2009. – № 12. – P 222–231.

51) Ruterana, P. Nitride Semiconductors. Handbook on Materials and Devices / P. Ruterana – Verlag: Wiley, 2003. – 439 p.

52) Markoc, H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices / H. Markoc – V. 2: Electronics and Optical Progress in Nitrides, 2008. – 231 p.

53) Morkoc, H. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoc, U. Ozgur. – Wiley VCH. 2009. – 490 p.

54) Ji, L.W. Ultraviolet photodetectors based on selectively grown ZnO nanorod arrays / L. W. Ji et. al // Appl. Phys. – 2009. – №12. –P 232–241

55) Hou, X. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD / X. Hou et. al // J. Electron. Mater. – 2000. – V. 29. – P 69–74.

56) Xu, Q. ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse / Q. Xu et. al // J. Cryst. Growth – 2006. – V. 289. – P 465–471.

57) Jin–Hua, H. Enhancing ultraviolet photoresponse of ZnO nanowire device by surface functionalization / H. Jin–Hua et. al // Acta Phys. Sinica. – 2008. – № 4. – P 228–234

58) Gao, W. ZnO thin films produced by magnetron sputtering / W. Gao, Zhengwei Li // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30, Issue 7. – P. 1155–1159.

59) Lee, J.B. Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator / J.B. Lee et al. // Thin Solid Films. – 2003. – №435. – P. 179–185.

60) Yu, H. ZnO thin films produced by the RF magnetron sputtering / H. Yu et al. // Electronic and Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT). – 2011. – Vol. 5. – P. 2486–2489.

61) Yang, J. L. Photocatalysis Using ZnO Thin Films and Nanoneedles Grown by Metal–Organic Chemical Vapor Deposition / J. L. Yang et al. // Advanced Materials. – 2004. – Vol. 16, Issue 18. – P. 1661–1664.

62) Sun, S. Metal organic chemical vapor deposition and investigation of ZnO thin films grown on sapphire / S. Sun et al. // Thin Solid Films. – 2008. – №516. – P. 5571–5576.

63) Bahadur, H. Nano–structured ZnO films by sol–gel process / H. Bahadur et al. // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2007. – Vol. 45. – P. 395–399.

64) Znaidi, L. Sol–gel–deposited ZnO thin films: A review / L. Znaidi // Materials Science and Engineering – 2010. – Vol. 174, Issues 1–3. – P. 1–5.

65) Foo, K.L. Fabrication and Characterization of ZnO Thin Films by Sol–Gel Spin Coating Method for the Determination of Phosphate Buffer Saline Concentration / K.L. Foo et al. // Current Nanoscience. – 2013. – №9. – P. 15.

66) Ilican, S. Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating method / S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2008. – Vol. 10.– P. 2578–2583.

67) Kaneva, N. V. Preparation of nanocrystalline thin films of ZnO by sol–gel dip coating / N. V. Kaneva, C. D. Dushkin // Bulgarian Chemical Communications. — 2011. – Vol. 43. – P. 259–263.

68) Петров, В.В. Технология формирования нанокомпозитных материалов золь–гель методом / В.В. Петров, Н.К. Плуготаренко, А.Н. Королев, Т.Н. Назарова. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 156 с.

69) Yilmaz, M. Electrochemical Deposition of ZnO Thin Films on to Tin (IV) oxide: Fluorine / M. Yilmaz et al. // Asian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 24 Issue 8. – P. 3365–3371.

70) Kathalingam, A. Studies on Electrochemically Deposited ZnO Thin Films / A. Kathalingam et al. // Journal of the Korean Physical Society. – 2009. – Vol. 55. – P. 2476–2481.

71) Lupan, O. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium / O. Lupan et al. // Applied Surface Science. – 2010. – №256. – P. 1895–1907.

72) Wenwen, L. Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals with High Carrier Mobility / L. Wenwen et al. // Crystal Growth & Design. – 2009. – Vol. 9. – P. 4378–4383.

73) Wang, H. C. Crystallinity improvement of ZnO thin film by hierarchical thermal annealing / H. C. Wang et al. // Optical Materials Express. – 2013. – Vol. 3. – P. 290–297.

74) Chuah, L.S. Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Oxidation of Granulated Zn / L.S. Chuah, Z. Hassan, S.S. Tneh // Computer Research and Development – 2010. – № 4 – P 602–604.

75) Novotný, M. Structural characterization of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition / M. Novotný et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – №45. – P.475–480.

76) Bae, S.H. Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission / S.H. Bae et al. // Applied Surface Science. – 2000. – №154. – P. 458–461.

77) Shan, F. K. Studies of ZnO Thin Films On Sapphire (0001) Substrates Deposited by Pulsed Laser Deposition / F. K. Shan et al. // Journal of Electroceramics. – 2004. — Vol. 13. – P.189–194.

78) Avanesyan, V. T. Photodielectric effect. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics / V. T. Avanesyan., G. A Bordovskii., S. A Potachov // John Wiley & Sons, Inc., 2001. – 450 p.

79) Avanesyan, V. T. Dielectric characterization of the lone pair oxide structure / V. T. Avanesyan., G. A Bordovskii., S. A Potachov // J. of Non-Crystalline Solids. – 2002. – V. 305. – P.136–139.

80) Аванесян, В.Т. Поляризационные свойства высокоомного полупроводника Pb_3O_4 в условиях фотовозбуждения / В.Т. Аванесян, Г.А. Бордовский, С.А. Потачев // Известия РГПУ им. Герцена. – 2006. – №15. – С.7–13.

81) Pillai, P. Photodielectric effect in photoconductors / P. Pillai, R. Nath // Phys. Stat. Sol. – 1976. – № 2. – P. 498.

82) Krispin, P. Photodielectric investigation on ZnS phosphors / P. Krispin, W. Ludwig // Phys. Stat. Sol. – 1964. – № 3. – P. 573–582.

83) Кирьяшкина, З. И. Фотопроводящие пленки (типа CdS) / З.И. Кирьяшкина, А.Г. Роках, Н.Б. Кац // Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1979. – 193 с.

84) Свидетельство № 2016613065. Программа управления частотно-регулируемым приводом вращения подложки / Шашин Д.Е., Мороз А.В. Степанов С.А. Заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 2016613065 заявл. 19.01.2016; опубл. 16.03.2016. – 1 с.

85) Берлин, Е.В. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. – М: Техносфера, 2014. – 242 с.

86) Кузьмичев, А.И. Магнетронные распылительные системы / А.И. Кузьмичев. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.

87) Патент № 180112 Российская Федерация. Магнетрон с увеличенным коэффициентом использования материала мишени / Шашин Д.Е., Сушенцов Н.И., Степанов С.А.; Заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 180112; заявл. 20.04.2017; опубл.03.05.2018. – 1 с.

88) Белянин, А.Ф. Тонкие пленки как наноструктурированные системы / А.Ф. Белянин, М.И. Самойлович. – М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2008. – 231 с.

89) Булатов, М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. / М.И. Булатов И.П. Калинкин – Ленинград: Химия, 1968. – 384 с.

90) Зайцев, С.В. Влияние концентрации кислорода на микроструктуру, морфологию и оптические свойства пленок оксида цинка, формируемых методом магнетронного распыления / С.В. Зайцев, В.С. Ващилин // Вестник ИрГТУ. – 2017. – Т. 21, №8. – С 167–175.

91) Брус, В.В. Оптические свойства тонких пленок TiO_2–MnO_2, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В.В. Брус, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук // Журнал технической физики, – 2012. – Т. 82 вып.8. – С.110–113.

92) Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon/ R. Swanepoel // Printed in Great Britain – 1983. – № 16 – P. 1214–1222

93) Вольпян, О.Д. Получение оптических пленок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе / О.Д. Вольпян, Ю.А. Обод П.П. Яковлев // Прикладная физика. – 2010. – № 3. – С. 24–30.

94) Мошников, В.А. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики / В.А. Мошников, Ю.М. Спивак – СПб: ЛЭТИ, 2009. – 80 с.

95) Белянин, А.Ф. Влияние отжига на строение пленок ZnO выращенных магнетронным распылением / А.Ф. Белянин, С.А. Багдасарян, Д.Е. Шашин // Материалы XXV научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология». – 2018. С. 170–175.

96) Налимов С.А. Влияние отжига на строение пленок ZnO выращенных магнетронным распылением / С.А. Налимов, Д.Е. Шашин, А.И. Юрин // Материалы Международной научно-технической конференции «ИНТЕРМАТИК». – 2018. – С. 156–159.

97) Гусейнов, Ф.Г. Планирование эксперимента в задачах электроэнергетики / Ф.Г. Гусейнов, О.С. Мамедяров М. – Энергоатомиздат, 1988. – 150 с.

98) Налимов, В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова – М.: Наука, 1965. – 275 с.

99) Гаскаров, Д.В. Оптимизация технологических процессов в производстве электронных приборов / Д.В. Гаскаров, А.А. Дахнович – М.: Высшая школа, 1986. 191 с.

100) Глудкин О.П. Статистические методы в процессе производства радиоэлектронной аппаратуры / О.П. Глудкин, Ю.Г. Обичкин, В.Г. Блохин – М.: Энергия,1977 – 296 с.

101) Барвинюк, В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий / В.А. Барвинюк.: Машиностроение,1990 – 384 с.

102) Шашин, Д.Е. Разработка математической модели формирования тонких пленок оксида цинка с заданными значениями комплексной диэлектрической проницаемости / Д.Е. Шашин // Вестник ПГТУ. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. – 2018. – №4 – С.74–81.

103) Shashin D.E. Mathematical model development for thin zinc oxide film formation with assigned dielectric constant values / D.E.Shashin, N.I. Sushentsov, S.A. Stepanov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2019. – P. 1–4.

104) ГОСТ 15130-86 Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1999. – 30 с.

105) Патент на ПМ № 184584 Российская Федерация. Фотодиэлектрический чувствительный элемент для регистрации оптического излучения / Шашин Д.Е.; Заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 184584 заявл. 17.07.2018; опубл. 31.10.2018. – 1 с.

106) Патент на изобретение № 2690369 Российская Федерация. Способ изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента для регистрации ультрафиолетового излучения / Шашин Д.Е.; Заявитель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 2690369; заявл. 25.10.2018; опубл, 03.06.2019 – 1 с.

107) Shashin D.E., Sushentsov N.I. Development of manufacturing technology of photo-dielectric sensitive element of ultraviolet range on the basis of thin films of zinc oxide / D.E. Shashin, N.I. Sushentsov // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Приборостроение. – 2019. – №6 – С.99–109.

Приложение 1. Документы, подтверждающие практическую ценность работы

Акт
о внедрении результатов диссертационной работы Шашина Дмитрия Евгеньевича «Разработка технологии изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента ультрафиолетового излучения на основе оксида цинка», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук.

ООО НПП «Поиск» в своей деятельности применяет следующие научные результаты диссертационного исследования:

- технологию изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента ультрафиолетового излучения
- математическую модель вида $\varepsilon = 3{,}923 + 0{,}52P_{раб} + 0{,}03P_{раб}^2 + 0{,}251C_{кис}$, связывающую технологические параметры магнетронного распыления, с диэлектрической проницаемостью полученных пленок
- магнетрон 2 типа для напыления оптических пленок ZnO, позволяющий создавать магнитный коридор к подложке для распыляемых частиц, за счет более плотной упаковки магнитов, магнетрон имеет более высокий коэффициент использования материала мишени (70%), по сравнению с известными аналогами (37 %).
- магнитную систему, позволяющую получать стехиометрические тонкие пленки ZnO при низких температурах подложки, за счет обеспечения достаточного потока атомарного кислорода на подложку.

Применение указанных результатов диссертационной работы позволяет предприятию выпускать фотодиэлектрические элементы ультрафиолетового диапазона, а также создает предпосылки для тиражирования технологии изготовления фотодиэлектрических элементов на приборостроительных предприятиях с серийным характером производства.

Генеральный директор ООО «НПП Поиск» Степанов С.А.

03.07.19

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ * РЕСПУБЛИКА МАРИЙ ЭЛ * Общество с ограниченной ответственностью * Научно-производственное предприятие Поиск

УТВЕРЖДАЮ
Ректор
Поволжского государственного
технологического университета
_____ В. Е. Шебашев
«_4_» _мая_ 2019 г.

Акт
о внедрении результатов диссертационной работы Шашина Дмитрия Евгеньевича в учебный процесс

Комиссия в составе:

председатель комиссии доц. каф. КиПР, зам.декана РТФ по учебной работе Михеева Е.В.,

члены комиссии: доц. Мороз А.В., доц. Степанов С.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования **«Разработка технологии изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента ультрафиолетового излучения на основе оксида цинка»** такие, как:

- математическая модель вида $\varepsilon = 3{,}923 + 0{,}52P_{раб} + 0{,}03P_{раб}^2 + 0{,}251C_{кис}$, связывающая технологические параметры магнетронного распыления, с диэлектрической проницаемостью полученных пленок

- магнетрон 2 типа для напыления оптических пленок ZnO, позволяющий создавать магнитный коридор к подложке для распыляемых частиц, за счет более плотной упаковки магнитов, магнетрон имеет более высокий коэффициент использования материала мишени (70%), по сравнению с известными аналогами (37 %).

- магнитная система, позволяющая получать стехиометрические тонкие пленки ZnO при низких температурах подложки, за счет обеспечения достаточного потока атомарного кислорода на подложку, используются в учебном процессе при выполнении лабораторной работы «Магнетронное распыление» по дисциплине «Основы лучевых и плазменных технологий», а также в научно-исследовательской работе, подготовке выпускных квалификационных работ и написании магистерских диссертаций студентов Поволжского государственного технологического университета.

Автором проделана значительная работа, направленная на автоматизацию процессов напыления, контроль качества тонких пленок и разработку методики выполнения исследований.

Председатель комиссии Е.В. Михеева
Члены комиссии А.В. Мороз
С. А. Степанов