

Моделирование реактивного распыления. Обзор

В. И. Шаповалов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

vishapovalov@mail.ru

Аннотация. Критически рассматривается эволюция моделирования реактивного распыления за последние 50 лет. Обобщены основные закономерности процессов осаждения пленок простых соединений металлов (нитридов, оксидов, оксинитридов, карбидов и др.), обнаруженные экспериментально разными исследователями. Вышеуказанные особенности включают значительную нелинейность и гистерезис. В 1970-х гг. были предложены модели изотермической хемосорбции, основанные на предположении, что на мишени за счет хемосорбции образуется пленка соединения. Их развитие привело к появлению общей модели изотермической хемосорбции, которая была дополнена процессами на поверхностях стенки вакуумной камеры и подложки. Модель претерпела многочисленные преобразования для применения к различным задачам реактивного распыления. На следующем этапе развития моделирования была предложена модель реактивного распыления (RSD), основанная на имплантации молекул реактивного газа в мишень, объемной химической реакции, хемосорбции и эффекте knock-on (имплантация адсорбированных атомов или молекул отдачи, получивших импульс от ускоренного иона аргона). Другое направление развития моделирования представлено неизотермической физико-химической моделью, в которой использовались изотерма Ленгмюра и закон действующих масс. Различные модификации этой модели позволили описать процессы реактивного распыления в более сложных случаях, когда в состав распыляемого блока входит горячая или сэндвич-мишень.

Ключевые слова: реактивное распыление, сэндвич-мишень, модель, магнетрон, хемосорбция, имплантация, химическая реакция, мишень

Для цитирования: Шаповалов В. И. Моделирование реактивного распыления. Обзор // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2023. Т. 16, № 10. С. 5–32. doi: 10.32603/2071-8985-2023-16-10-5-32.

Original article

Simulation of Reactive Sputtering. Review

V. I. Shapovalov

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

vishapovalov@mail.ru

Abstract. This paper takes a critical look at the evolution of reactive sputtering modeling over the past 50 years. The review summarizes the main regularities of the processes of film deposition of simple metal compounds (nitrides, oxides, oxynitrides, carbides, etc.) discovered experimentally by various researchers. The above features include significant non-linearity and hysteresis. In the 1970s, specific models of isothermal chemisorption were proposed. These models were based on the assumption that a compound film is formed on the target due to chemisorption. Their development led to the emergence of a general model of isothermal chemisorption, which was supplemented by processes on the surfaces of the vacuum chamber wall and the

substrate. The model has undergone numerous transformations for application to a variety of reactive spray applications. At the next stage in the development of modeling a reactive sputtering (RSD) model was proposed based on the implantation of reactive gas molecules into the target, bulk chemical reaction, chemisorption, and the «knock-on» effect (implantation of adsorbed recoil atoms or molecules that received an impulse from an accelerated argon ion). Another direction in the development of modeling is represented by a non-isothermal physical and chemical model, in which the Langmuir isotherm and the law of mass action were used. Various modifications of this model made it possible to describe reactive sputtering processes in more complex cases, when a hot or sandwich target is included in the sputtered unit.

Keywords: reactive sputtering, sandwich target, model, magnetron, chemisorption, implantation, chemical reaction, target

For citation: Shapovalov V. I. Simulation of Reactive Sputtering. Review // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2023. Vol. 16, no. 10. P. 5–32. doi: 10.32603/2071-8985-2023-16-10-5-32.

Введение. Пленки простых соединений переходных металлов (оксидов, нитридов, карбидов, оксинитридов и пр.) и их твердых растворов вызывают большой интерес во многих областях техники. Связано это с тем, что они проявляют многие свойства (полупроводниковые, ферромагнитные, сегнетоэлектрические, электрохромные, фотохромные и др.), открывающие новые возможности для развития. Внимание ученых и инженеров к таким пленкам связано также с новыми областями их применения, к которым следует отнести экологию, медицину и альтернативную энергетику.

Для осаждения этих пленок широко используют методы, объединенные термином «реактивное распыление» [1]–[4], который, по мнению автора [2], впервые появился в статье [3]. Обозначим здесь металл, реактивный газ и их соединение со стехиометрическими коэффициентами m и n через M , X_2 и M_mX_n соответственно.

В ранних экспериментальных работах было обнаружено влияние концентрации реактивного газа в газовой смеси или его парциального давления на скорость роста пленки, напряжение разряда и состав пленки [5]–[10]. Кроме этого при осаждении пленок оксидов и нитридов были обнаружены нелинейные эффекты [11]–[21].

В более поздних публикациях было установлено, что парциальное давление реактивного газа не является независимой переменной. Оно отражает только состояние процесса реактивного распыления при заданных значениях других параметров, которые можно было изменять независимо. Основными среди них были входной поток реактивного газа Q_0 (поток, вводимый в вакуумную камеру) и ток разряда I (или мощность, выделяемая на мишени). В исследованиях при $I = \text{const}$ и $Q_0 = \text{var}$ при определенных значениях Q_0

наблюдали лавинообразное изменение парциального давления реактивного газа [14]. Аналогичный эффект существует при $Q_0 = \text{const}$ и $I = \text{var}$ [22], но в этом случае лавинообразное изменение парциального давления наблюдали при определенном значении тока разряда (или мощности) [10], [11], [18], [20], [23]. Эти эффекты были отнесены к переходам между металлическим и реактивным стационарными режимами работы мишени [24]. В первом из них поверхность мишени свободна от продуктов реакции в виде пленки соединения M_mX_n , во втором же она полностью покрыта этой пленкой.

В большом числе экспериментов при изменении Q_0 или тока разряда (мощности) обнаружен эффект гистерезиса [25]–[28]. Суть гистерезиса состоит в том, что в зависимости парциального давления реактивного газа X_2 от величины Q_0 при $I = \text{const}$ существуют две точки неустойчивости (рис. 1, *a*, кривая 1). При увеличении Q_0 от нуля мишень остается в металлическом режиме до точки А. При этом значении Q_0 мишень лавинообразно переходит в реактивный режим (точка В). Возврат в металлический режим (точка D) при уменьшении Q_0 возникает в другой точке С. Линия 2 на рис. 1, *a* отражает соответствующую зависимость при выключенном магнетроне. Аналогичная нелинейность обнаружена в процессах, в которых управляли током разряда при $Q_0 = \text{const}$ (рис. 1, *b*).

Таким образом, многочисленные эксперименты показали, что, во-первых, основными независимыми переменными процесса реактивного распыления служат поток реактивного газа Q_0 и ток разряда I (мощность, выделяемая на мишени), а во-вторых, зависимости парциального давления реактивного газа от величины Q_0 или I (рис. 1) существенно нелинейные и могут содержать участки с отрицательной производной.

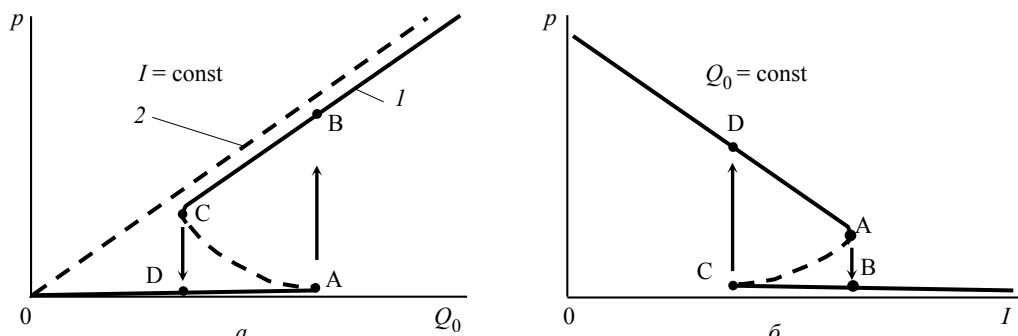


Рис. 1. Качественный вид зависимости парциального давления реактивного газа при реактивном распылении: *a* – от его входного потока; *б* – тока разряда
 Fig. 1. Qualitative view of the dependence of the reactive gas partial pressure during reactive sputtering: *a* – on its input flow; *б* – discharge current

Обнаруженные особенности реактивного распыления затрудняли выбор режима осаждения пленок, особенно на начальной стадии разработки технологии. Для более детального изучения процессов реактивного распыления многие специалисты работали над созданием их моделей.

В настоящее время установлено, что ключевые процессы при реактивном распылении происходят на поверхности мишени. На ней конкурируют формирование и распыление пленки M_mX_n . В зависимости от соотношения их скоростей мишень, как указано ранее, может находиться в одном из двух стационарных состояний. Количественно состояние мишени описывают с помощью относительной доли ее поверхности θ_t , покрытой пленкой M_mX_n .

В самом общем виде кинетическое уравнение для мишени записывают в таком виде:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \sum_i \left(\frac{d\theta_t}{dt} \right)_i^+ + \sum_j \left(\frac{d\theta_t}{dt} \right)_j^-.$$

С помощью первого слагаемого в правой части записанного уравнения учтена совокупность процессов, увеличивающих θ_t . Второе слагаемое отражает уменьшение этой величины.

Освещение развития этих разработок служит целью данной статьи.

Частные изотермические модели. Все разнообразие известных моделей процесса реактивного распыления основано фактически на двух допущениях:

- на возбужденной поверхности мишени конкурируют два процесса: формирование тонкого слоя соединения металла с реактивным газом и распыление этого слоя ускоренными ионами аргона;

- на подложке и стенках вакуумной камеры происходит осаждение распыленного материала мишени и хемосорбция молекул реактивного газа.

Физическую модель процессов на поверхности мишени впервые обсуждали в статье 1973 г. [15]. В [21] и [29] (1975) уже появились кинетические уравнения для мишени, основанные на хемосорбции.

В ранних публикациях [19], [21], [22], [26], [27], [30]–[33] при построении модели реактивного распыления в качестве независимой переменной принимали парциальное давление p реактивного газа и учитывали только процессы, протекающие на мишени без учета ее температуры. Отличие моделей у разных авторов не носило принципиального характера. Главным объединяющим элементом всех отмеченных публикаций служило кинетическое уравнение для поверхности мишени

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \frac{p_{ef}}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} (1 - \theta_t) - \frac{S_C j}{e} \theta_t = 0, \quad (1)$$

где N – плотность центров адсорбции, занятых реактивным газом; α – коэффициент адсорбции молекул реактивного газа к металлической поверхности мишени; p_{ef} – эффективное давление в течение распыления; m_0 – масса молекулы газа; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $\theta_t = N/N_t$ – доля поверхности мишени, покрытая пленкой соединения, N_t – плотность центров адсорбции на мишени; S_C – коэффициент распыления пленки M_mX_n ; j – плотность тока разряда.

Первое слагаемое в (1) определяет скорость роста соединения M_mX_n , множитель $p_{ef}/\sqrt{2\pi m_0 kT}$, согласно кинетической теории газов, задает плотность потока молекул реактивного газа на мишень. Второй член в (1) определяет скорость распыления ионами аргона поверхности мишени, покрытой пленкой M_mX_n . Кроме (1) были пред-

ложены и другие варианты уравнений, описывающих состояние мишени [15], [27].

В [30] для развития модели, описанной уравнением (1), предложены два механизма, формирующих на поверхности мишени соединение атомов металла и реактивного газа:

– хемосорбция нейтральных молекул реактивного газа (что может происходить без тлеющего разряда);

– покрытие мишени ионами и атомами реактивного газа, которые активированы тлеющим разрядом. Этот процесс назван авторами ионным осаждением.

В [34] при моделировании реактивного распыления физически корректно учтена адсорбция реактивного газа на стенке вакуумной камеры. Оставаясь в рамках изотермической модели, автор выразил формирование соединения на мишени через адсорбцию, записав уравнение баланса газовых потоков следующим образом:

$$Q_0 = Q_t^+ - Q_t^- + Q_w + Q_p. \quad (2)$$

В (2) потоки реактивного газа на поверхности мишени за счет адсорбции и распыления обозначены через Q_t^+ и Q_t^- соответственно; на стенке камеры – Q_w ; за счет работы вакуумного насоса – Q_p . Далее были введены величины эффективной скорости откачки для каждой сорбирующей поверхности.

В [35] и [36] для развития модели, предложенной в [21], изменение парциального давления реактивного газа было выражено через газовые потоки:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{kT}{V} \left(\sum_i F_i A_i - Q_0 \right) - \frac{pS_p}{V}, \quad (3)$$

где V – объем вакуумной камеры; F_i – плотность потока реактивного газа на i -й поверхности (на мишени t , подложке s , стенке камеры w); p – давление; S_p – быстрота действия насоса; A_i – площадь i -й поверхности ($i = t, s, w$), потребляющей реактивный газ, поток которого равен

$$Q_i = \alpha J (1 - \theta_i) A_i. \quad (4)$$

Здесь θ_i – степень покрытия соединением i -й поверхности; J – плотность полного потока газа, падающего на поверхность в газовой среде. В результате возникло уравнение баланса газовых потоков для стационарного состояния:

$$Q_0 = \sum_i F_i A_i + \frac{pS_p}{kT}, \quad (5)$$

где слагаемое pS_p/kT определяет поток, который проходит через насос. На основе выражений (3)–(5) и модели газового разряда низкого давления в [35] и [36] изучена кинетика распыления Al в среде Ar + O₂.

Таким образом, в публикациях [30], [34]–[36] модель реактивного распыления получила развитие. В ее аналитическом описании появились уравнения для газовых потоков на все поверхности камеры и уравнение баланса газовых частиц.

Дальнейшее развитие моделирования реактивного распыления выполнено в серии статей [28], [37]–[43]. В них авторы наиболее последовательно развивали модель, которую мы назовем общей, в отличие от частных моделей предыдущего раздела.

Изотермическая хемосорбционная модель Берга. Модель, которую авторы описали в [37], в дальнейшем получила название модели С. Берга. Не будем нарушать традиции, принятые в научном мире. Действительно, следует признать, что коллектив профессора С. Берга (университет г. Упсала, Швеция) в течение последних тридцати пяти лет много работал над развитием модели реактивного распыления и опубликовал не один десяток статей на эту тему.

Далее при обсуждении разных моделей используем обозначения, которые частично отличаются от тех, которые были приняты авторами цитируемых работ и использовались ранее в данной статье («Частные изотермические модели»). Это было сделано для того, чтобы унифицировать математические описания разных моделей.

В первой публикации 1987 г. [37] были развиты высказанные в уже упомянутых статьях идеи относительно реактивного распыления однокомпонентной металлической мишени М в среде одного реактивного газа X₂. Описывая физическую модель, авторы предложили ряд ограничений:

1) в модели следует учесть процессы, протекающие на поверхностях мишени, и стенки вакуумной камеры с площадями A_t и A_w соответственно (площадь подложки A_s из-за незначимости была включена в величину A_w);

2) процесс распыления происходит при изотермических условиях. Это означает, что мишень и стенка имеют одинаковую температуру T , равную температуре газовой среды;

3) на поверхности мишени конкурируют два процесса:

– образование соединения M_mX_n за счет хемосорбции с кинетикой $(d\theta_t/dt)_{\text{chem}}$ (рис. 2). Количественно ее характеризуют коэффициентом адсорбции α , который задает долю адсорбированного потока газа с плотностью J_{X_2} , падающего на поверхность (в формулах (3)–(5) эта величина обозначена через F):

$$J_{X_2} = \frac{p_{X_2}}{\sqrt{2\pi m_{X_2} kT}}, \quad (6)$$

где p_{X_2} и m_{X_2} – парциальное давление и масса молекулы реактивного газа соответственно,

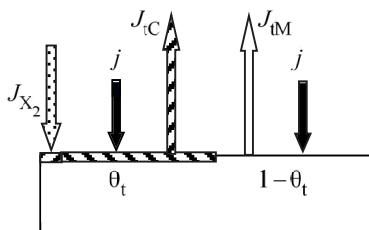


Рис. 2. Поток на поверхности мишени
Fig. 2. Flows on the target surface

– распыление соединения M_mX_n ионами аргона с кинетикой $(d\theta_t/dt)_{\text{sp}}$;

4) хемосорбция на поверхностях, которые покрыты соединением M_mX_n , пренебрежимо мала;

5) распыление с поверхности мишени соединения M_mX_n происходит в виде молекул, которые осаждаются на стенках камеры;

6) процесс имеет две независимые переменные: плотность тока разряда j и входной поток реактивного газа Q_0 .

Представленная в пп. 1–6 физическая модель была описана рядом алгебраических уравнений. Два из них задали кинетику процессов на выделенных поверхностях. Для поверхности мишени справедливо кинетическое уравнение, аналогичное (1):

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{chem}} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{sp}}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{chem}} &= 2\alpha J_{X_2} (1-\theta_t), \\ \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{sp}} &= -\left(\frac{j}{e}\right) S_C \theta_t. \end{aligned} \quad (8)$$

Для стационарного состояния уравнение (7) с учетом (8) принимает вид

$$2\alpha J_{X_2} (1-\theta_t) - \left(\frac{j}{e}\right) S_C \theta_t = 0. \quad (9)$$

При распылении мишени возникает два потока (рис. 2): атомов M с плотностью J_{tM} и молекул M_mX_n с плотностью J_{tC} , которые осаждаются на поверхность стенки. Распыление на ней отсутствует и кинетическое уравнение для нее было записано в виде

$$\frac{d\theta_w}{dt} = \left(\frac{d\theta_w}{dt}\right)_{\text{chem}} + \left(\frac{d\theta_w}{dt}\right)_{\text{spC}} - \left(\frac{d\theta_w}{dt}\right)_{\text{spM}}, \quad (10)$$

где слагаемое $(d\theta_w/dt)_{\text{chem}}$ описывает увеличение доли поверхности стенки θ_w , покрытой пленкой соединения, возникшей вследствие хемосорбции (рис. 3); $(d\theta_w/dt)_{\text{spC}}$ описывает увеличение θ_w за счет потока молекул M_mX_n , распыленных с поверхности мишени и падающих на часть стенки, покрытой металлом; $(d\theta_w/dt)_{\text{spM}}$ описывает уменьшение θ_w за счет потока атомов M , распыленных с поверхности мишени и падающих на часть стенки, покрытой соединением M_mX_n .

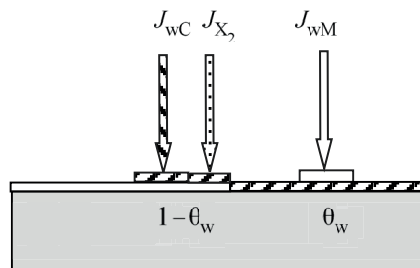


Рис. 3. Поток на поверхности стенки
Fig. 3. Flows on the wall surface

Для стационарного состояния процесса распыления уравнение (10), записанное с учетом всех деталей, принимает вид

$$\begin{aligned} 2\alpha J_{X_2} (1-\theta_w) + \left(\frac{j}{e}\right) S_C \theta_t \left(\frac{A_t}{A_w}\right) (1-\theta_w) - \\ - \left(\frac{j}{e}\right) S_M (1-\theta_t) \left(\frac{A_t}{A_w}\right) \theta_w = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где S_M – коэффициент распыления металла.

В дополнение к (9) и (11) три уравнения задают потоки реактивного газа в системе распыления. Два из них аналогичны (4) при $F = J_{X_2}$ с подстрочными индексами для поверхностей мишени $i = t$ и стенки $i = w$. Кроме этого, часть газа Q_p со скоростью S_p откачивает вакуумный насос:

$$Q_p = p S_p. \quad (12)$$

Шестое уравнение аналитического описания модели реактивного распыления, иллюстрируемой рис. 4, задает баланс газовых потоков:

$$Q_0 = Q_t + Q_w + Q_p. \quad (13)$$

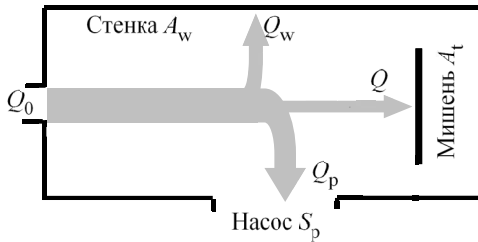


Рис. 4. Потоки на всех поверхностях
Fig. 4. Flows on all surfaces

Численное решение системы уравнений (4) при $i = t$ и w , (9), (11)–(13) позволило авторам [37] определить зависимости $p = f(Q_0)$ при $j = \text{const}$. Они на качественном уровне показали адекватность модели для распыления титановой мишени в азотосодержащей среде.

В последующих публикациях этих и других авторов [38]–[54] начальную изотермическую хемосорбционную модель применяли для описания процессов осаждения пленок различных соединений. Кроме этого она получила развитие для более сложных случаев распыления двух мишеней в смеси $\text{Ag} + \text{X}_2$ и одной мишени в смеси Ag с двумя реактивными газами.

Следующим шагом в развитии модели Берга стала [40]. В ней авторы предложили модели двух процессов реактивного распыления. В первом из них в смеси $\text{Ag} + \text{X}_2$ распыляли мишень, состоящую из двухэлементного металлического сплава $y\text{M}_1 + (1 - y)\text{M}_2$, где y задает долю металла M_1 в сплаве.

В модели этого процесса уравнение стационарного состояния мишени, описывающее конкуренцию формирования и распыления пленок M_1X и M_2X , было записано в форме

$$\alpha_{\text{M}_1} y J_{\text{X}_2} (1 - \theta_{\text{tC}_1}) + \alpha_{\text{M}_2} (1 - y) J_{\text{X}_2} (1 - \theta_{\text{tC}_2}) = \left(\frac{j}{e}\right) (y S_{\text{C}_1} \theta_{\text{tC}_1} + (1 - y) S_{\text{C}_2} \theta_{\text{tC}_2}), \quad (14)$$

где α_{M_1} и α_{M_2} – коэффициенты прилипания молекул X_2 к частям поверхности мишени с открытыми металлами M_1 и M_2 соответственно; J_{X_2} – плотность потока реактивного газа, который задает выражение типа (6); θ_{tC_1} и θ_{tC_2} – доли поверх-

ности мишени, покрытые соединениями металлов M_1X и M_2X соответственно; S_{C_1} и S_{C_2} – коэффициенты распыления пленок M_1X и M_2X соответственно. Другие уравнения аналитического описания модели составлены по аналогии с уравнениями (11)–(13).

Во втором процессе статьи [40] изучалось сораспыление двух мишеней из разных металлов M_1 и M_2 . Как и во всех предыдущих случаях, на их поверхностях конкурируют процессы формирования и распыления пленок соединений. Процессы, происходящие на мишенях, не связаны, поэтому в стационарном состоянии возникают два уравнения с двумя независимыми переменными:

$$\alpha_{\text{M}_1} J_{\text{X}_2} (1 - \theta_{\text{tC}_1}) = \left(\frac{j}{e}\right) S_{\text{C}_1} \theta_{\text{tC}_1}, \quad (15)$$

$$\alpha_{\text{M}_2} J_{\text{X}_2} (1 - \theta_{\text{tC}_2}) = \left(\frac{j}{e}\right) S_{\text{C}_2} \theta_{\text{tC}_2}.$$

Правила составления других уравнений, дополняющих (14) и (15) до полной системы, описывающей реактивное распыление такого типа, не должно вызывать трудностей. Вывод этих уравнений аналогичен процедурам, которые использовал профессор С. Берг с сотрудниками в ранее рассмотренных нами публикациях.

В этой публикации авторы признались, что не смогли достоверно продемонстрировать адекватность предложенной модели для случая, в котором применяли Ti , Al и газовую смесь $\text{Ag} + \text{O}_2$. Кроме этого они признали, что ни теоретически, ни экспериментально не удалось обнаружить никакого индивидуального влияния используемых металлов на зависимость $p = f(Q_0)$.

Начальная изотермическая хемосорбционная модель Берга была эффективным шагом вперед. Ее аналитическое описание позволило оценить связи между параметрами процесса и показало возможность гистерезисного эффекта.

Однако, как отмечено в [55], в ней использованы очень грубые предположения. Соглашаясь с этим утверждением, обратим внимание только на два обстоятельства. Во-первых, осажденная пленка по своим физическим свойствам представляет собой химическое соединение, которое формируется на подложке главным образом за счет плазмохимической реакции, протекающей на мишени. Замену реакции механизмом хемосорбции следует признать очень сильным упрощением. Во-вторых, не менее сильное упрощение со-

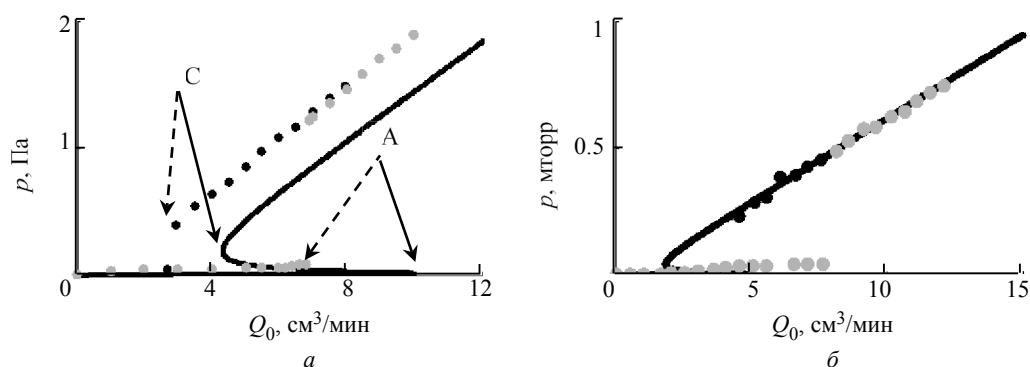


Рис. 5. Результат применения изотермической модели для: *a* – Ta_2O_5 ; *б* – TiO_2 . Результаты эксперимента показаны точками: серые – увеличение Q_0 ; черные – уменьшение Q_0

Fig. 5. Result of applying the isothermal model for: *a* – Ta_2O_5 ; *б* – TiO_2 . The results of the experiment are shown by dots: gray – increase in Q_0 ; black – decrease in Q_0

стоит в допущении о равенстве температур всех поверхностей. В реальных процессах поверхности мишени, подложки и стенок камеры имеют разную температуру: поверхность мишени может быть нагрета до 700...900 К, подложку нагревают выше 600 К, а температура стенок при этом может поддерживаться на уровне 300 К. Кроме этого, температура подложки может устойчиво увеличиваться в течение осаждения за счет выделения энергии конденсации, кинетической энергии частиц, излучения разряда, а также энергии, выделяемой химическими реакциями [16], [56].

Покажем на примерах возможности начальной модели Берга. Используем для этого экспериментальные результаты, приведенные в [25] и [44]. В [44] авторы исследовали осаждение пленок Ta_2O_5 . Нами было выполнено моделирование этого процесса с помощью начальной модели Берга и значений его параметров, указанных в этой публикации. Результат показан сплошной линией на рис. 5, *a*.

В [25] авторы изучали осаждение пленок TiO_2 . Результат аналогичного моделирования этого процесса показан сплошной линией на рис. 5, *б*. Из обоих рисунков видно, что модель Берга неадекватно предсказывает точки, в которых изменяются режимы работы мишени.

Полученные результаты могут свидетельствовать как о неадекватности начальной модели Берга, так и о неточности значений параметров модели, которые были использованы при расчете. Проведем более детальный анализ на примере эксперимента по осаждению пленки Ta_2O_5 в [44].

Сохраним все приближения, принятые в рассматриваемой модели, за исключением второго, в котором допускается равенство температуры ми-

шени и стенок вакуумной камеры. Обозначим их T_t и T соответственно, полагая, что температура стенок и газа одинакова. Характеризуя хемосорбцию на разных поверхностях, введем коэффициенты прилипания для мишени α_t и для стенки α_w , считая $\alpha_t \neq \alpha_w$. Допустим, что при увеличении температуры коэффициент прилипания реактивных газов уменьшается. Поэтому при выборе величин α_t и α_w следует выполнить два условия: $\alpha_t < 1$, $\alpha_w < 1$ и $\alpha_t < \alpha_w$, так как $T_t > T$.

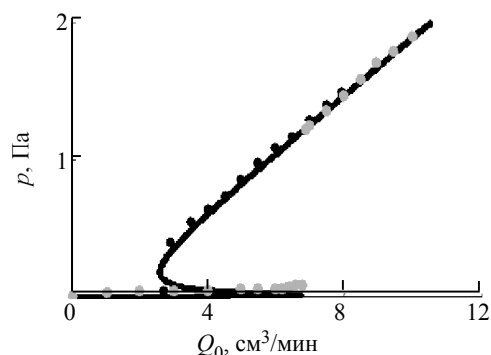


Рис. 6. Результат применения неизотермической хемосорбционной модели

Fig. 6. The result of applying the non-isothermal chemisorption model

На рис. 6 сплошной линией показан результат моделирования, полученный при $\alpha_t = 0.4$, $\alpha_w = 0.95$. Значения α_t , α_w были определены подбором так, чтобы модель наилучшим образом соответствовала результатам эксперимента, показанным точками.

Исходя из рис. 6, можно считать, что устранение из начальной модели Берга условия изотермичности дает возможность увеличить ее адекватность. Однако допустимо и иное совершенствование модели реактивного распыления.

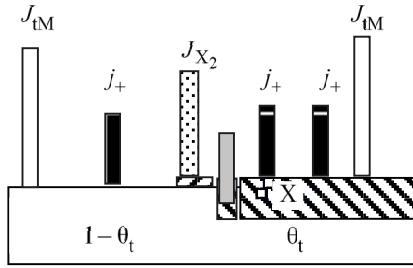


Рис. 7. Поток на поверхности мишени
Fig. 7. Flows on target surface

Впервые профессор С. Берг с сотрудниками в [57] и [58] со ссылкой на [59] предложил ввести в модель допущение о значимом влиянии на реактивное распыление имплантации ионов реактивного газа в приповерхностный слой мишени. В [60] были приведены уравнения, описывающие новую модель реактивного распыления металлической мишени в смеси $Ag + X_2$. В [61] и [62] обновленная модель Берга описана наиболее подробно. Авторы дополнили начальную модель новыми допущениями (рис. 7):

- соединение $M_m X_n$ распыляется с мишени в виде атомов;
- формирование соединения $M_m X_n$ на мишени происходит не только на поверхности за счет хемосорбции молекул X_2 , но и в объеме под поверхностью посредством взаимодействия свободных атомов металла с атомами X , проникшими в него;
- атомы X проникают в объем мишени за счет имплантации ускоренных ионов X_2^+ и адсорбированных атомов X , получивших импульс за счет удара ионом Ag^+ . Последний механизм получил название эффекта knock-on;
- распыление мишени ионами X_2^+ пренебрежимо мало.

Мишень в обновленной модели служит источником только потока металла. При этом кинетическое уравнение (7) для нее приобрело новые компоненты:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{chem} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{impl} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sput} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{kn}, \quad (16)$$

где $(d\theta_t/dt)_{impl}$ – скорость роста пленки соединения $M_m X_n$ за счет ионной имплантации; $(d\theta_t/dt)_{kn}$ – скорость удаления атомов реактивного газа за счет эффекта knock-on.

Для стационарного состояния (16) приняло вид:

$$2\alpha J_{X_2} (1 - \theta_t) + 2\alpha_i \left(\frac{j}{e}\right) \left(\frac{p}{p_A + p}\right) (1 - \theta_t) - \left(\frac{j}{e}\right) S_C \theta_t - \left(\frac{j}{e}\right) S_k \theta_t^2 = 0, \quad (17)$$

где p – парциальное давление реактивного газа; p_A – парциальное давление Ag ; S_k – коэффициент, аналогичный коэффициенту распыления, определяющий количество атомов X , имплантированных в объем мишени за счет удара одним ионом Ag^+ ; α_i – вероятность имплантации иона реактивного газа в объем мишени. Остальные обозначения в (16) применялись ранее. Расположение слагаемых в (17) соответствует формуле (16), что дает возможность понять физический смысл каждого из них. Так, например, первое слагаемое описывает формирование пленки на поверхности мишени за счет хемосорбции, второе – за счет имплантации и т. д.

Как и во всех рассмотренных здесь моделях, система уравнений, описывающая физическую модель, должна включать уравнения для потоков реактивного газа на мишень и подложку, в качестве которых можно использовать (4), уравнения откачки (12) и газового баланса типа (13).

В заключение авторы отметили, что включение в начальную модель Берга распыления соединения $M_m X_n$ в виде атомов и имплантация имели целью расширение количества параметров, которые могут быть включены в модель. Однако с практической точки зрения эти интересные предложения усложняют моделирование, поскольку в каждом случае требуют поиска значений данных параметров.

В одной из последних публикаций [63] Берг с сотрудниками предложили модель реактивного высокоомощного импульсного распыления, продемонстрировав ее на примере распыления Ti в смеси $Ag + O_2$. Система уравнений, описывающая предложенную модель, аналогична системе для начальной модели и содержит уравнения типов (4), (9) и (11)–(13).

Доступность при изучении, простота использования обеспечили в последние двадцать лет модели Берга многосторонний интерес. Изотермическую хемосорбционную модель специалисты использовали для описания практических задач [64]–[71]. Некоторые из них предлагали

варианты ее развития [72]–[76]. В потоке публикаций о моделировании реактивного распыления встречались работы с описанием других моделей, основанных, например, на законах термодинамики [77], [78], статистики [79] и пр. [80], [81]. Опубликованы учебные [55] и обзорные статьи [82] на эту тему.

Изотермическая модель Дебла. Обратим внимание читателей на работы профессора Д. Дебла с сотрудниками. Этот коллектив в течение последних двадцати лет активно занимался реактивным распылением и его моделированием. По интенсивности публикаций в этой области коллективу из университета г. Гент, Бельгия, можно уверенно отдать второе место после коллектива профессора С. Берга. Различные аспекты моделирования реактивного распыления изложены членами этого коллектива в публикациях [55], [83]–[106]. Рассмотрим основные из них.

В [83] приведены сведения о влиянии входного потока кислорода на изменение напряжения на алюминиевой мишени, распыляемой в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$. В этой статье авторы фактически впервые высказали гипотезу о том, что с помощью только хемосорбции нельзя объяснить модификацию поверхности мишени. Наблюдаемые изменения напряжения разряда, по их мнению, могут быть дополнительно инициированы химической реакцией окисления мишени в приповерхностных слоях имплантированными атомами кислорода. Имплантацию и подповерхностную объемную реакцию можно рассматривать как наиболее важное расширение начальной модели Берга. Его включение в модель реактивного распыления привело к появлению первоначальной модели, которая в [94] получила название RSD (Reactive Sputter Deposition).

Эта же гипотеза была высказана в статье [59], посвященной изучению реактивного распыления медной мишени в среде $\text{Ag} + \text{N}_2$. Аналогичный вывод был сделан в [107] по результатам исследования распыления кремниевой мишени в той же газовой смеси. Детализируя процесс, авторы в [107] предположили, что в мишень имплантируются молекулярные ионы азота N_2^+ , которые, утрачивая заряд, диссоциируют на отдельные атомы, вступающие в реакцию с материалом мишени, формируя соединения M_mX_n . На основании этих исследований физическая модель реактивного распыления была дополнена имплантацией.

В качестве обоснования своей гипотезы об имплантации авторы привели результаты исследования из [108]. В этой статье с помощью метода ядерных реакций был изучен процесс реактивного распыления титановой мишени в азотосодержащей среде. Было установлено, что максимальное количество удерживаемых атомов азота после выключения магнетрона значительно превышает адсорбированный монослой. Полученный результат, по мнению авторов, связан с имплантацией молекулярных ионов азота с последующим распадом на атомы. Кроме этого авторы допустили имплантацию атомов из адсорбированных молекул азота, которые получили прямой удар от ускоренного иона аргона. Такие частицы, возникшие при ионной бомбардировке мишени, называют атомами отдачи. Получив импульс, они могут покинуть мишень или создать каскад столкновений в ее поверхностных слоях. (В дальнейшем механизм имплантации атомов отдачи в модели Дебла был назван эффектом knock-on.) Результаты эксперимента были подтверждены компьютерным моделированием.

В [84] и [85] авторы сделали первые шаги в разработке новой модели. В [84] показано влияние на процесс только имплантированных атомов, которые вступают в химическое взаимодействие с атомами мишени. По существу, модель RSD можно выразить кинетическим уравнением (16), хотя в явном виде в работах Дебла оно не написано. Первая попытка записи такого уравнения была сделана в [84] в виде

$$n_0 \frac{d\theta_{\text{tC}}}{dt} = \frac{1}{n} \alpha_{\text{tC}} (1 - \theta_{\text{tC}}) \frac{dn(0, t)}{dt}, \quad (18)$$

где n_0 – плотность материала мишени; n – количество атомов газа в соединении; α_{tC} – вероятность химической реакции между имплантированными атомами X и мишени M; θ_{tC} – степень покрытия поверхности соединением M_mX_n ; $n(0, t)$ – поверхностная концентрация имплантированных атомов. Уравнение (18) описывает модель процесса распыления, основанную только на имплантации в мишень ионов X_2^+ . В (18) нет необходимости учитывать распыление соединения ионами аргона. Действительно, $d\theta_{\text{tC}}/dt$ представляет собой эффективную скорость образования соединения, поскольку при расчете dn/dt учитывался эффект распыления. В (18) химическая реакция задана в простейшей форме, которая не учитывает закон действующих масс и уравнение Аррениуса. Она задана с помощью коэффициента α_{tC} . В последующих публикациях авторы усложнили эту часть модели.

В [85] в модель, учитывающую только ионную имплантацию, был добавлен механизм хемосорбции из начальной модели Берга. Таким образом в модели возникли объемный и поверхностный механизмы формирования $M_m X_n$, что может быть выражено уравнением:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{chem}} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{impl}} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{sput}}. \quad (19)$$

Если в (19), как и в (18), считать, что во втором слагаемом правой части распыление уже учтено, то третье слагаемое нужно рассматривать как распыление поверхностной пленки, возникшей за счет хемосорбции.

Более детально эта новая модель с добавлением кноск-он-эффекта описана в [86]. В ней учтены процессы, происходящие на поверхностях мишени и подложки. Одно из уравнений системы, описывающих распыление, устанавливает, как и во всех предыдущих случаях, баланс газовых потоков типа (13). Еще три уравнения задают газовые потоки на обе поверхности типа (4) и поток, откачиваемый насосом (12). Корневыми являются уравнения стационарного состояния мишени и подложки.

Рассмотрим [86] более детально, поскольку в публикациях профессора Д. Депла с сотрудниками о моделировании она ключевая. В ней авторы детально изложили основные допущения своей модели. В дальнейшем в многочисленных публикациях были описаны различные вариации модели RSD. К ним относятся монография [89] и учебная статья [55], носящая обзорный характер. В них можно детально ознакомиться как с процессом реактивного магнетронного распыления, так с его моделированием.

Первоначально выделим основные допущения модели так, как это можно понять в результате изучения публикаций профессора Д. Депла с сотрудниками. С помощью допущений, которые были описаны ранее, авторы сформировали физическую модель процесса, которую далее описали аналитически, применяя известные физические или химические законы, уравнения и формулы. Считаем, что это очень важно для понимания сути той или иной модели, которая чаще всего мало понятна для читателя из сухих строчек формул.

Итак, из публикации [86] и других статей этих авторов физическую модель RSD можно выразить с помощью ряда допущений:

1. Процесс носит изотермический характер.

2. Процесс сопровождается:

а) прямой имплантацией атомов X в мишень с дозой $D \approx 2f j_+ t / e = 2j_+ t p / e(p + p_A)$, определяемой плотностью ионного тока j_+ и молярной долей реактивного газа f в вакуумной камере (e – заряд электрона);

б) имплантацией атомов X за счет разрушения молекул $M_m X_n$ на поверхности мишени прямым ударом иона Ag^+ (эффект knock-on с коэффициентом β , представляющим собой количество имплантированных атомов на один ион в потоке с плотностью j/e);

в) хемосорбцией атомов X, возникшей за счет диссоциации на поверхности мишени адсорбированных молекул X_2 , определяемой коэффициентом прилипания α .

3. Нормированное распределение проекционных пробегов $c(x)$ ионов X_2^+ вдоль нормали к поверхности мишени является гауссианом:

$$c(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (20)$$

где R_p – средний проекционный пробег; ΔR_p – рассеяние проекционных пробегов.

4. Распределение имплантированных атомов $n(x, t)$ учетом распыления со скоростью v_0 определено интегралом:

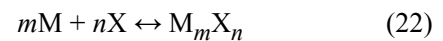
$$n(x, t) = 2 \int_0^t \frac{j}{e} f c(x - v_0 \tau) d\tau, \quad (21)$$

где $c(x - v_0 \tau)$ – нормированное распределение с учетом распыления.

5. Соединение $M_m X_n$ образуется:

а) на поверхности за счет хемосорбции;

б) в приповерхностных слоях мишени за счет объемной химической реакции



между частью имплантированных атомов X с атомами металла. Скорость реакции определена выражением

$$r = -\frac{n}{m} k n_X(x, t) n_M(x, t), \quad (23)$$

где k – константа скорости объемной реакции; $n_X(x, t)$ – концентрация непрореагировавших имплантированных атомов X с учетом распыления (см. (20) и (21)); $n_M(x, t)$ – концентрация свободных атомов мишени.

б. Формирование на поверхности слоя M_mX_n сопровождается процессом:

- а) распыления молекул M_mX_n ионами аргона;
- б) удаления атомов X из молекул M_mX_n за счет эффекта knock-on.

Уточним, что соединение M_mX_n , занимающее долю поверхности мишени $\theta_{тс}$, сформировано в подповерхностном слое за счет объемной химической реакции с участием имплантированных атомов X. Оно появилось на поверхности в результате распыления поверхностного и последующих слоев. Фактически поверхностный слой за счет этого процесса осуществляет движение внутрь мишени, постоянно наращивая величину $\theta_{тс}$.

7. В поверхностной области мишени существуют:

а) слой, из которого непосредственно происходит распыление. Он имеет толщину порядка мономолекулярного слоя s . В общем случае этот слой состоит из участков: $\theta_{тм}$ – свободного от пленки соединения M_mX_n ; $\theta_{тс}$ и $\theta_{тсч}$ – занятых соединением M_mX_n , сформированным за счет прямой имплантации атомов X и их хемосорбции, соответственно;

б) подповерхностная область толщиной $L \approx \approx R_p \pm 3\Delta R_p$, в которую имплантированы атомы реактивного газа, химически взаимодействующие с материалом мишени. В модели эта область представлена в виде тонкого подповерхностного слоя. Он состоит из области, занятой соединением M_mX_n , сформированным за счет объемной химической реакции (22), протекающей со скоростью (23), и области, занятой свободными атомами металла M.

Главный результат, установленный в [86] и повторенный в [89], состоит в том, что зависимости $p = f(Q_0)$, полученные с помощью хемосорбционной модели Берга и RSD-модели, сопоставимы. Однако отмечена разница в кинетике расхода газа в течение первых 10 с после включения магнетрона. Модель Берга предсказывает переход от металлического режима работы мишени к оксидному с меньшей постоянной времени. Вычисления были выполнены для распыления мишени из алюминия в смеси $Ag + O_2$.

В последующих публикациях [65], [87]–[106] Д. Демпс с сотрудниками сообщали о развитии первоначальной RSD-модели. К примеру, в [65] появились кинетические уравнения для всех частей поверхности мишени $\partial\theta_{тм}/\partial t$, $\partial\theta_{тсч}/\partial t$ и $\partial\theta_{тс}/\partial t$,

в которых учтены рассмотренные физические процессы. Запись кинетических уравнений в другой форме ничего не изменила в RSD-модели. Эта форма была более привычной для записи уравнений, описывающих кинетику процессов на поверхности мишени, которая принята при описании модели Берга. Но в них была внесена существенная поправка. Если во всех предыдущих случаях одной из основных независимых переменных был принят ток разряда, то в [65] таковым стал ионный ток с плотностью:

$$j_+ = -\frac{j}{1 + \gamma_i}, \quad (24)$$

где γ_i – коэффициент ионно-электронной эмиссии для i -й части ($i = M, C, C_{ch}$) поверхности мишени. Как следует из (24), ток разряда, включающий электронный компонент, может быть больше ионного тока на 5–10 %.

Достаточно много внимания авторы RSD-модели уделили моделированию разряда магнетрона [83], [94], [95], [104]. Для понимания реактивного распыления эти задачи имеют самостоятельное значение. Изменение режима работы мишени, в частности переход из металлического режима в реактивный и обратно, отражалось на вольтамперных $U = f(j)$ и вольт-поточных $U = f(Q_0)$ характеристиках. В них появлялись скачкообразные изменения, соответствующие изменению режима работы мишени, при котором изменялась способность поверхности к эмиссии электронов под воздействием ускоренных ионов.

Однако моделирование разряда, способствуя лучшему пониманию процессов реактивного распыления, не добавляло в рассмотренные ранее модели новых физических процессов. Поэтому оставим в стороне подробности указанных публикаций и сосредоточимся только на моделях, отражающих физико-химические аспекты реактивного распыления. Заметим только, что авторы указанных публикаций, выполняя анализ вольтамперных характеристик магнетронов, считали независимой переменной напряжение разряда. В физике газового разряда в качестве этой переменной принят ток разряда, что соответствует физической сущности процесса протекания тока через газ.

Развитию RSD-модели посвящена статья [96], в которой представлена модель реактивного распыления цилиндрического магнетрона. Новая модификация RSD-модели, описанной в [99] и [100], получила название RSD2013. Интересна

статья, посвященная реактивному высокоомощному импульсному распылению (R-NiPIMS) [102]. Отличие этого метода от распыления на постоянном токе, или RF-распыления, состоит в высокой доле ионизации распыленного материала мишени. Как следствие, увеличивается скорость распыления мишени. Оказалось, что в процессе R-NiPIMS вероятность наблюдения гистерезиса намного ниже по сравнению с магнетронным распылением на постоянном токе. Причина этого могла быть связана с имплантацией в мишень распыленных атомов. Однако авторы правы в том, что для сколько-нибудь достоверного суждения об особенностях R-NiPIMS пока накоплено недостаточно экспериментальных данных.

В [96] и последующих публикациях [97], [99] усилия авторов были направлены на совершенствование вычислительных процедур для решения задач моделирования реактивного распыления.

Привлечение новых физических процессов в модель может стать необходимым, если ее начальный вариант неадекватен. Как показано ранее, начальная модель Берга, примененная к результатам экспериментов в [25] и [44], неадекватна. Причинами полученного результата могли стать как неточность значений параметров модели, которые были использованы при расчете, так и неполное понимание физических процессов, протекающих при реактивном распылении.

Подбор параметров модели – это задача оптимизации, в которой отыскивается минимум целевой функции в пространстве нескольких степеней свободы. Эта функция в данном случае служит критерием адекватности, когда ее задают квадратичной формой близости между экспериментом и результатом предсказания по модели. Увеличение числа степеней свободы, например в [97] их было пять, значительно усложняет задачу. Однако если таким способом не удастся получить адекватную модель, то следует искать дополнительные физические процессы или эффекты, влияющие на формирование на мишени пленки соединения.

Так было сделано в [61] для начальной модели Берга, когда в нее добавили имплантацию и эффект knock-on. Но в [86] авторы RSD-модели поступили иначе. Их начальная модель содержала в качестве механизма формирования соединения M_mX_n на поверхности мишени имплантацию атомов X, сопровождаемую объемной химической реакцией и распылением поверхностных слоев. Следующими шагами в развитие началь-

ной модели были включение в нее хемосорбции и knock-on-эффекта. Однако для читателя результат был неожиданным. Напомним, что главный результат, установленный в [86], состоял в том, что зависимости $p = f(Q_0)$, полученные с помощью хемосорбционной модели Берга и RSD-модели, были сопоставимы. Это очень странно, поскольку хемосорбция и имплантация должны оказывать аддитивное влияние на процесс реактивного распыления. В модели RSD каждый процесс порождает свою область на поверхности мишени, покрытую соединением M_mX_n .

Напомним, что основным доказательством корректности применения механизма имплантации в модели Депла приняты результаты исследования в [108]. С нашей точки зрения, физическая причина результата, приведенного в этой публикации, могла быть иной. Это могло быть связано, во-первых, с полимолекулярной адсорбцией [109]. Во-вторых, причиной могла стать диффузия атомов реактивного газа в объем мишени. Значимость второго процесса можно ожидать достаточно высокой, поскольку при толщине мишени 5–6 мм температура в области, подвергнутой воздействию мощного потока ионов, может достичь 700...900 °С.

Более детальный анализ имплантации атомов X в мишень, выполненный нами с помощью программы SRIM, показал, что результаты, представленные авторами RSD-модели, не дают возможности оценить состояние мишени. Главное, на первый взгляд, состоит в неясности, как использовать полученный результат для моделирования, поскольку он не дает информации об основной функции процесса реактивного распыления $p = f(Q_0)$, принятой ранее в [35], [36] и многих других публикациях.

Неизотермическая физико-химическая модель Барыбина. Возвратимся к начальной изотермической модели Берга в [37], основанной на хемосорбции. Хемосорбция в условиях постоянной температуры применяется во всех моделях, рассмотренных в данной статье. Хотя в [55] авторы отметили, что в модели Берга использованы «... очень грубые предположения...», тем не менее, они не отказались от этой модели.

Последние двадцать лет в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» наша группа проводит исследования пленок оксидов, нитридов и оксинитридов переходных металлов, осажденных методами реактивного магнетронного распыления [110]–[117]. Первоначальный интерес к традиционному

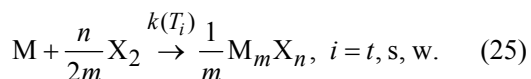
магнетрону с хорошо охлаждаемой металлической мишенью (холодная мишень) позволил создать распыляемый узел с горячей мишенью [118]–[121], а затем – с сэндвич-мишенью [122]–[127]. Изучение процессов, протекающих при осаждении пленок с помощью этих инструментов, неминуемо привело к моделированию [128]–[133]. Отправной точкой в этих исследованиях была статья [37]. В развитие основных допущений модели Берга, изложенных ранее, нами было предложено приблизить модель к реальности. Во-первых, хемосорбция была заменена химической реакцией, во-вторых, было снято ограничение на температуры поверхностей внутри вакуумной камеры. Модель получила название «неизотермическая физико-химическая», или модель Барыбина – по фамилии руководителя группы в первом десятилетии XXI в.

Первая модель была разработана для изучения процесса реактивного распыления одиночной холодной мишени в смеси $Ag + X_2$ [128]. В ней были приняты следующие допущения:

1. Вакуумная камера содержит мишень, подложку и стенку с площадями A_t , A_s и A_w (или A_i , $i = t, s, w$) соответственно.

2. При синтезе пленки температуры поверхностей T_t , T_s и T_w (или T_i , $i = t, s, w$) различны, а температура газовой среды T_0 равна температуре стенки T_w .

3. На каждой поверхности может протекать химическая реакция:



Поверхностная реакция (25) протекает между адсорбированными молекулами реактивного газа X_2 и металлом на участках поверхности мишени, свободных от $M_m X_n$. В (25) величина $k(T_i)$ представляет собой константу скорости реакций по Аррениусу, которая имеет единицу измерения плотности потока:

$$k(T_i) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_i}\right), \quad (26)$$

где k_0 , E_a – постоянная и энергия активации реакции соответственно.

4. В любой момент времени:

– относительная часть θ_t распыляемой поверхности мишени покрыта пленкой $M_m X_n$. Остальная часть $(1 - \theta_t)$ представляет собой чистый металл M . Это состояние может возникать

за счет конкуренции двух процессов, включающих образование пленки $M_m X_n$ по поверхностной реакции (25) и ее распыление ионами аргона в виде молекул. Поток, распыляемый с поверхности мишени, включает потоки J_{tM} (атомы чистого металла M) и J_{tC} (молекулы $M_m X_n$);

– за счет поверхностной реакции (25) с константой скорости (26) и потоков, генерируемых мишенью, на i -й поверхности ($i = s, w$) образуется твердый раствор $M + M_m X_n$. Представим его на каждой поверхности в виде двух областей с относительными площадями θ_i и $1 - \theta_i$, содержащих соединение $M_m X_n$ и металл M соответственно.

5. Каждая поверхность потребляет реактивный газ для поддержания поверхностной реакции (25). Обозначим через Q_i поток, падающий на i -ю поверхность ($i = t, s, w$) и участвующий в образовании на ней соединения $M_m X_n$.

Независимыми переменными в этой задаче служат плотность тока разряда j и поток реактивного газа Q_0 , вводимый в камеру, а основной зависимой переменной процесса – парциальное давление p газа X_2 .

Следуя [37], составим систему алгебраических уравнений, описывающих кинетику процессов, протекающих на всех поверхностях, и газовые потоки внутри вакуумной камеры.

Кинетическое уравнение для поверхности мишени по аналогии с (7) приобретает такой вид:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sp}. \quad (27)$$

Но, в отличие от (8), первое слагаемое в (27) описывает формирование пленки $M_m X_n$ за счет поверхностной химической реакции (25). В соответствии с законом действующих масс [134] скорость реакции зададим выражением

$$\left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} = \frac{1}{N_{ch}} k(T_t) \theta_{0t}^{n/2m} (1 - \theta_t), \quad (28)$$

где N_{ch} – концентрация центров химической реакции на поверхности мишени; θ_{0t} – часть поверхности мишени, покрытая адсорбированными молекулами газа. Физическую адсорбцию описывает изотерма Ленгмюра, которую для неизотермических условий представим в виде

$$\theta_{0t}(T_0, T_t, p) = \frac{b(T_0, T_t) p}{1 + b(T_0, T_t) p}. \quad (29)$$

Здесь параметр $b(T_0, T_t)$ есть функция температур газа T_0 и мишени T_t :

$$b(T_0, T_t) = \frac{\alpha_0 \tau_a}{N_{ph} \sqrt{2\pi m_0 k T_0}} \exp\left(\frac{Q_{ph}}{R T_t}\right), \quad (30)$$

где α_0 – коэффициент конденсации молекул реактивного газа; N_{ph} – концентрация центров физической адсорбции; $\tau_a \approx 10^{-13}$ с – среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии; Q_{ph} – теплота физической адсорбции, кал/моль; $R = 1.99$ кал/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

При втором слагаемом в (27) $(d\theta_t/dt)_{sp} = -j S_C \theta_t / e N_{ch}$ с учетом (28) уравнение стационарного состояния поверхности мишени принимает вид

$$k(T_t) \theta_{0t}^{n/2m} (1 - \theta_t) = \left(\frac{j}{e}\right) S_C \theta_t. \quad (31)$$

Используя (11), выразим кинетические уравнения стационарного состояния поверхностей стенки и подложки в виде

$$\begin{aligned} k(T_i) \theta_{0i}^{n/2m} (1 - \theta_i) + \left(\frac{j}{e}\right) \frac{A_t}{A_w + A_s} S_C \theta_t (1 - \theta_i) = \\ = \left(\frac{j}{e}\right) \frac{A_t}{A_w + A_s} \frac{S_M}{m} (1 - \theta_t) \theta_i, \quad (32) \\ i = w, s. \end{aligned}$$

В (32) величину θ_{0i} задают выражения (29) и (30) с заменой T_t на T_i , $i = w, s$.

Газовые потоки, поддерживающие химическую реакцию на всех поверхностях, опишем выражением

$$Q_i = \frac{n}{2} c_0 k(T_i) \theta_{0i}^{n/2m} (1 - \theta_i) A_i, \quad i = t, w, s, \quad (33)$$

где размерный коэффициент $c_0 = 2.436 \cdot 10^{-18}$, (см³·с)/мин, с помощью которого поток газа из числа частиц в секунду пересчитывается в кубический сантиметр в минуту, – стандартный для технологических задач. При расчете c_0 в качестве стандартных условий были выбраны, как обычно, $T_0 = 298$ К и $p_0 = 10^5$ Па. Обозначив через V_1 объем одной распыленной частицы за одну минуту, получим:

$$c_0 = 60 V_1 = 60 \frac{p_0}{k T_0} = 2.436 \cdot 10^{-18}, \quad \frac{\text{см}^3 \cdot \text{с}}{\text{мин}}$$

Замыкают систему уравнения баланса газовых потоков

$$Q_0 = Q_t + Q_s + Q_w + Q_p \quad (34)$$

и откачки

$$Q_p = c p S_p. \quad (35)$$

где S_p – скорость откачки камеры, м³/с; $c = 600$, (с·см³)/(Па·м³·мин) – размерный коэффициент, переводящий паскаль на кубический метр в секунду в кубический сантиметр в минуту при стандартных условиях.

Систему из восьми алгебраических уравнений (31)–(35) с учетом (29) и (30) относительно функции $p = f(Q_0, j)$ следует решать численно, определяя одномерные зависимости $p = f(Q_0)$ при $j = \text{const}$ или $p = f(j)$ при $Q_0 = \text{const}$. Модель позволяет оценивать влияние независимых переменных и на величины θ_t , θ_w , θ_s , Q_t , Q_w , Q_s и Q_p . Прямое измерение этих переменных невозможно.

Предложенная модель была использована для моделирования реактивного распыления танталовой мишени. Экспериментальные результаты процесса взяты из [44]. Результат численного решения уравнений (31)–(35) с учетом (29) и (30) показан сплошной линией на рис. 8.

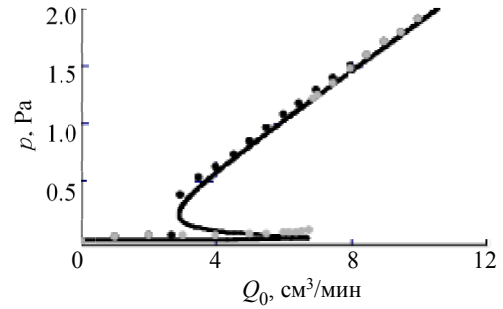


Рис. 8. Зависимость парциального давления кислорода от его потока, вводимого в камеру при реактивном распылении мишени из тантала (серые точки – эксперимент при увеличении Q_0 , черные – при уменьшении)

Fig. 8. Dependence of the partial pressure of oxygen on its flow introduced into the chamber during reactive sputtering of a tantalum target (gray points – experiment with an increase in Q_0 , black – with a decrease)

Из рис. 8 на качественном уровне следует, что неизотермическая физико-химическая модель реактивного распыления Барыбина может адекватно описывать экспериментальные результаты по распылению одиночной холодной мишени в среде одного реактивного газа.

В последующем были предложены модели более сложных процессов. В частности, первая неизотермическая физико-химическая модель была развита для среды, содержащей два реактивных газа (O_2 и N_2) [129]. В данном случае имелись три независимые переменные: плотность тока ионов аргона на мишени j и входные потоки

кислорода и азота Q_{01} и Q_{02} соответственно. Основные зависимые переменные процесса – парциальные давления кислорода p_1 и азота p_2 . Кроме этого, как и в предыдущем случае, процесс характеризуют еще несколько зависимых переменных. Система, описывающая изучаемый процесс реактивного газа, включала шестнадцать алгебраических уравнений.

В частных случаях при $Q_{01} = 0$ или $Q_{02} = 0$ полученная система уравнений описывала процесс распыления металлической мишени в среде одного реактивного газа (азота или кислорода). Показано, что в таких случаях система сводилась к системе уравнений (31)–(35). Для этого было необходимо в уравнение поверхностной химической реакции (25) в качестве реактивного газа X_2 подставить O_2 или N_2 .

В последние годы повышенное внимание специалистов приобрел магнетрон с горячей мишенью [118]–[120], [123]–[125], [135]–[140]. Особенность этого устройства состоит в том, что его мишень может быть разогрета до плавления. В нагретом состоянии мишень становится источником термоэлектронов и испаренных частиц. Эти два потока изменяют условия реактивного распыления, поэтому должны быть учтены в физической модели процесса [130], [132], [133].

Предложенную физико-химическую модель реактивного распыления горячей мишени описывала система из восьми алгебраических уравнений. Три из них задавали стационарное состояние поверхностей мишени, подложки и стенки. Остальные пять – потоки реактивного газа в вакуумной камере. Для примера эта система была использована при моделировании реактивного распыления горячей титановой мишенью в смеси $Ar + N_2$ [133]. Анализ основных зависимостей $p = f(j, Q_0)$, полученных с помощью предложенной модели, показал, что для горячей мишени:

- эффект гистерезиса сохраняется в широком диапазоне температур мишени от 720 до 1560 К;
- изменения режима работы мишени происходят при меньших значениях расхода азота по сравнению с холодной мишенью;
- ширина петли гистерезиса тоже имеет меньшие значения.

В [131] нами были опубликованы результаты моделирования реактивного распыления одиночной горячей мишени в газовой смеси $Ar + O_2 + N_2$. Применение ее для такой среды позволило уста-

новить ряд особенностей этого процесса. Так, при постоянном входном потоке кислорода добавление азота смещало влево точки изменения режимов работы мишени, в которых производная dp/dQ_{01} претерпевает разрывы. Кроме этого увеличение расхода азота приводило к уменьшению ширины области гистерезиса.

Распыляемый блок магнетрона, содержащий на одной оси несколько металлических пластин с прорезями, назван нами «сэндвич-мишень». Развитие модели Барыбина для самой простой сэндвич-мишени с двумя пластинами описано в [141]. Особенность этой мишени состоит в том, что она содержит две пластины. Внутренняя, охлаждаемая проточной водой, работает в холодном режиме, внешняя – в горячем.

Независимыми переменными в этом случае были поток реактивного газа, вводимый в камеру Q_0 , плотность тока разряда j и относительная площадь прорезей во внешней пластине δ_{co} . Основной зависимой переменной, как и во всех предыдущих моделях, служит парциальное давление p газа X_2 .

Предложенную физико-химическую модель реактивного распыления сэндвич-мишени описывает система из четырнадцати алгебраических уравнений. Шесть из них задают стационарное состояние поверхностей двух пластин мишени, подложки и стенки. Остальные восемь – потоки реактивного газа в вакуумной камере.

Изложенная модель была использована для исследования процесса распыления сэндвич-мишени, содержащей внутреннюю титановую и внешнюю танталовую пластины. Один из результатов моделирования представлен на рис. 9. Сдвиг зависимостей $p = f(Q_0)|_{\delta_{co}=\text{const}}$ на рисунке влево при увеличении относительной площади прорезей δ_{co} (от 0 до 0.5) свидетельствуют о том, что они отражают изменение режимов работы внешней танталовой пластины. Сдвиги возникают из-за уменьшения плотности тока разряда на ней.

Изображение зависимостей $p = f(Q_0)|_{\delta_{co}=\text{const}}$ на рис. 9, а в линейных шкалах по обеим осям координат не позволило выявить влияние внутренней титановой пластины на процесс. Это удалось сделать после замены линейных шкал на логарифмические. На рис. 9, б этот эффект наблюдается на участках кривых в области малого расхода газа $Q_0 = 10^{-3} \dots 10^{-1}$ см³/мин, где внутренняя пластина совершает переход из металлического в оксидный

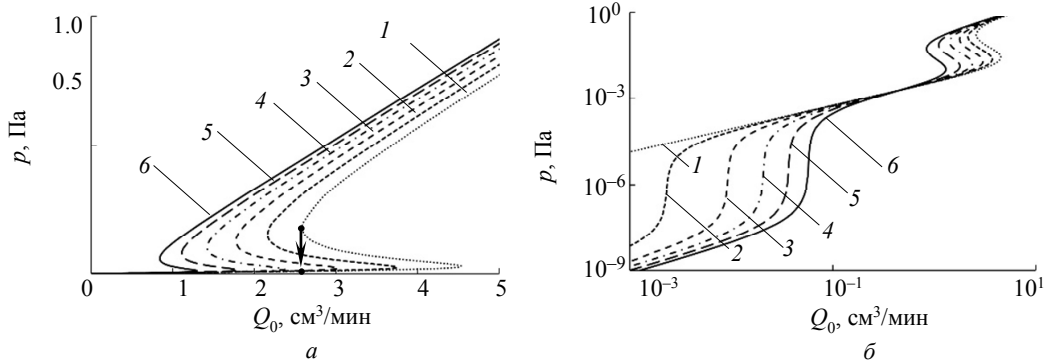


Рис. 9. Зависимости парциального давления кислорода от его потока, вводимого в камеру, при плотности тока 100 A/m^2 в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах. Значения δ_{co} : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5

Fig. 9. Dependences of the partial pressure of oxygen on its flow introduced into the chamber at a current density of 100 A/m^2 on linear (a) and logarithmic (b) scales. δ_{co} values: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5

режим. Изменение режима работы обеих пластин при различных значениях Q_0 связано с различной скоростью удаления S оксидных пленок с их поверхностей ($S_{\text{Ta}_2\text{O}_5} > S_{\text{TiO}_2}$). Во-вторых, можно показать, что при плотности тока разряда более 700 A/m^2 распыление пленки Ta_2O_5 дополняется ее испарением. Поэтому изменение стационарного состояния поверхности внутренней пластины происходит при меньшей скорости протекающей на ней химической реакции, а значит, и при более низком входном потоке кислорода.

Завершая обзор работ, посвященных моделированию реактивного распыления, основанному на химических реакциях, протекающих в неизотермических условиях, отметим основное в этом классе моделей. Начнем с недостатка. Математическое описание модели усложнено для применения наличием трех неизвестных параметров в описании кинетики химической реакции. И если значение коэффициента адсорбции может быть принято равным единице, то параметры константы химической реакции могут быть определены только по экспериментальным результатам посредством решения оптимизационной задачи.

Положительная черта неизотермической физико-химической модели заключается в более корректном описании процесса реактивного распыления и, как следствие, в адекватности модели, которая не требует привлечения в нее дополнительных механизмов, протекающих на поверхности мишени.

Заключение. Изучение статей о реактивном распылении и моделировании этого процесса, опубликованных за истекшие 50 лет, позволило выявить основные этапы и направления развития исследований.

Реактивное распыление – это широко известный технологический метод, наиболее распространенный в различных формах магнетронного распыления. Его применяют для осаждения пленок простых соединений металлов (нитридов, оксидов, карбидов и др.) и их многообразных двойных, тройных и т. д. твердых растворов.

В ранних экспериментальных работах было обнаружено значительное влияние концентрации реактивного газа в газовой смеси или его парциального давления на скорость роста пленки, напряжение разряда и состав пленки. Кроме этого были обнаружены нелинейные эффекты и установлено, что при увеличении парциального давления реактивного газа существует критическое значение. При этом значении в процессе распыления наблюдали скачкообразное изменение скорости осаждения пленки в некоторых случаях на порядок.

В более поздних публикациях было установлено, что парциальное давление реактивного газа не было независимой переменной. Оно отражало только состояние процесса при заданных значениях других параметров, которые можно было изменять независимо. Основными среди них служили входной поток реактивного газа и ток разряда (или мощность, выделяемая на мишени). В большом числе экспериментов при изменении потока или тока разряда (мощности) был обнаружен эффект гистерезиса.

Для более детального изучения реактивного распыления многие специалисты работали над созданием их моделей. Все разнообразие известных моделей реактивного распыления было основано фактически на двух допущениях: на возбужденной поверхности мишени конкурируют два процесса – формирование тонкого слоя соедине-

ния металла с реактивным газом и его удаления ускоренными ионами аргона; на подложке и стенках вакуумной камеры происходит осаждение распыленного материала мишени и хемосорбция молекул реактивного газа.

На начальной стадии при построении моделей, которые названы в данной статье частными, в качестве независимой переменной принимали парциальное давление реактивного газа и учитывали только процессы, протекающие на мишени без учета ее температуры. Отличие моделей у разных авторов не носило принципиального характера. Главным объединяющим элементом всех отмеченных публикаций служило кинетическое уравнение для поверхности мишени.

В дальнейшем частные модели реактивного распыления получили развитие. В них появились поверхности стенки вакуумной камеры и подложки, что повлекло за собой усложнение аналитического описания, в котором появились уравнения для газовых потоков на каждую поверхность и уравнение баланса газовых потоков.

Наиболее последовательное развитие частные модели, основанные на хемосорбции, получили в работах профессора С. Берга с сотрудниками. Эти модели со временем получили название моделей Берга, а в данной статье они названы общими. В начальной модели Берга получил описание простейший процесс реактивного распыления одиночной металлической мишени в смеси, содержащей один реактивный газ. В последующем были предложены модели более сложных процессов. К ним, например, относились распыление одиночной мишени в смеси, содержащей два реактивных газа; двух мишеней в смеси, содержащей один реактивный газ, и др. В последнем варианте авторы включили в модель имплантацию и кноск-он-эффект, исключив распыление соединения с поверхности мишени в молекулярной форме, что изменило кинетические уравнения для всех поверхностей.

Доступность при изучении, простота использования обеспечили в последние двадцать лет большой интерес к изотермической хемосорбционной модели Берга. Специалисты использовали ее для описания практических задач. Некоторые из них предлагали варианты ее развития. В потоке публикаций о моделировании реактивного распыления встречались работы с описанием других моделей, основанных, например, на законах термодинамики, статистики и др.

Вторая группа моделей была предложена коллективом профессора Д. Дебла. Этот коллектив в течение последних двадцати лет последовательно занимается реактивным распылением и его моделированием. Новая модель реактивного распыления, названная моделью RSD, была представлена поэтапно. На первом шаге авторы учли только процесс имплантации ионов реактивного газа, сопровождающийся объемной химической реакцией и распылением. В этой задаче основным явилось кинетическое уравнение, описывающее изменение состояния поверхности мишени. На следующем шаге модель RSD была сформирована полностью за счет включения в нее хемосорбции и эффекта кноск-он. В последующем усилия авторов были направлены на совершенствование вычислительных процедур для решения задач моделирования реактивного распыления. Так появились модели RSD2009, RSD2013 и др.

Фактически модифицированная модель Берга стала аналогом RSD-модели в полной форме, включающей имплантацию и кноск-он-эффект. Исключение составило предположение об особенностях распылении соединения с поверхности мишени. В RSD-модели оно было сохранено в молекулярной форме. Это в значительной мере отличило ее от модифицированной модели Берга.

И, наконец, к третьей группе были отнесены модели, которые развивает наша научная группа. Эти модели отличаются от всех предыдущих тем, что в них хемосорбция заменена поверхностной химической реакцией и сняты ограничения на температуры поверхностей внутри вакуумной камеры. Модель получила название «неизотермическая физико-химическая», или модель Барыбина. Начальная модель описывала распыление одиночной металлической мишени в смеси, содержащей один реактивный газ. Химическая реакция в ней была представлена с помощью изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и закона действующих масс. В последующих работах модель Барыбина получила развитие для описания более сложных процессов распыления в среде, содержащей два реактивных газа, распыление одиночной горячей и сэндвич-мишени. Здесь нужно обратить внимание на то, что хемосорбционные модели нельзя применить для двух последних вариантов магнетрона.

Завершая статью, выражаю надежду, что моделирование реактивного распыления далеко не завершено. Существуют сложные процессы, в которых участвуют более двух магнетронов. Распыляемый узел сэндвич-мишени может содержать бо-

лее двух пластин с вариациями их химического состава. Горячая мишень магнетрона может работать в жидком состоянии. Практических задач такого рода достаточно много. Для их решения с помощью хемосорбционных моделей в первую очередь придется отказаться от изотермичности. Кро-

ме того, ни в одной из известных сегодня моделей не изучено влияние диффузии атомов реактивного газа в мишень. Этот процесс может приобретать значимость особенно в горячих мишенях. Не исключена и возможность включения в модель полимолекулярной адсорбции.

Список литературы

- Greene J. E. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017 // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. 2017. Vol. 35. P. 05C204. doi: 10.1116/1.4998940.
- Holland L., Siddall G. The properties of some reactively sputtered metal oxide films // *Vacuum*. 1953. Vol. 3. P. 375–391. doi: 10.1016/0042-207x(53)90411-4.
- Veszi G. A. The modern single-layer selenium photo-electric cell // *J. British Inst. Radio Eng.* 1953. Vol. 13. P. 183–189. doi: 10.1049/jbire.1953.0022.
- Reith T. M., Ficalora P. J. The reactive sputtering of tantalum oxide: Compositional uniformity, phases, and transport mechanisms // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. 1983. Vol. 1. P. 1362–1369. doi: 10.1116/1.572023.
- Kwok C., Aita C. R. The transition from αZr to αZrO_2 growth in sputter-deposited films as a function of gas O_2 content, rare-gas type, and cathode voltage // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. 1989. Vol. 7. P. 1235–1239. doi: 10.1116/1.576261.
- The effect of O_2 on reactively sputtered zinc oxide / C. R. Aita, A. J. Purdes, K. L. Lad, P. D. Funkenbusch // *J. Appl. Phys.* 1980. Vol. 51. P. 5533. doi: 10.1063/1.327472.
- High-rate deposition of SiO_2 by modulated DC reactive sputtering in the transition mode without a feedback system / H. Ohsaki, Y. Tachibana, J. Shimizu, T. Oyama // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 281–282. P. 213–217. doi: 10.1016/0040-6090(96)08616-6.
- Geraghty K. G. Kinetics of the reactive sputter deposition of titanium oxides // *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 123. P. 1201. doi: 10.1149/1.2133036.
- The characterization of TiN thin films using optical reflectivity measurements / M. R. L. Glew, A. Vollmer, S. L. M. Schroeder, Z. H. Barber // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. P. 2643–2647. doi: 10.1088/0022-3727/35/20/325.
- The formation and control of direct current magnetron discharges for the high-rate reactive processing of thin films / R. P. Howson, A. G. Spencer, K. Oka, R. W. Lewin // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1989. Vol. 7. P. 1230–1234. doi: 10.1116/1.576260.
- Preparation and characterization of tantalum oxide films produced by reactive DC magnetron sputtering / J. M. Ngaruiya, S. Venkataraj, R. Drese, O. Kappertz, T. P. Leervad Pedersen, M. Wuttig // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2003. Vol. 198. P. 99–110. doi: 10.1002/pssa.200306444.
- Characterization of niobium oxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering / S. Venkataraj, R. Drese, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2001. Vol. 188. P. 1047–1058. doi: 10.1002/1521-396x(200112)188:3<1047::aid-pssa1047>3.0.co;2-j.
- Approach to estimate gettering effects in Ti– O_2 reactive sputtering process / E. Kusano, E. Kusano, S. Baba, A. Kinbara // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1992. Vol. 10. P. 1696–1700. doi: 10.1116/1.577772.
- Jones F., Loga J. High-rate reactive sputter deposition of aluminum oxide // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1989. Vol. 7. P. 1240–1247. doi: 10.1116/1.576262.
- Heller J. Reactive sputtering of metals in oxidising atmospheres // *Thin Solid Films*. 1973. Vol. 17. P. 163–176. doi: 10.1016/0040-6090(73)90125-9.
- Reactive d.c. sputtering with the magnetron-plasmatron for tantalum pentoxide and titanium dioxide films / S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfelder, J. Strümpfel // *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 63. P. 369–375. doi: 10.1016/0040-6090(79)90042-7.
- Electrical characteristics of thin Ta_2O_5 films deposited by reactive pulsed direct-current magnetron sputtering / J.-Y. Kim, M. C. Nielsen, E. J. Rymaszewski, T.-M. Lu // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. P. 1448–1452. doi: 10.1063/1.372033.
- Goranchev B., Orlinov V., Popova V. D. Cathode sputtering: Influence of the oxygen content in the gas flow on the discharge current // *Thin Solid Films*. 1976. Vol. 33. P. 173–183. doi: 10.1016/0040-6090(76)90078-X.
- Lemperière G., Poitevin J. M. Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of DC-sputtered titanium and tantalum nitride films // *Thin Solid Films*, 1984. Vol. 111. P. 339–349. doi: 10.1016/0040-6090(84)90326-2.
- Hmiel A. F. Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1985. Vol. 3. P. 592–595. doi: 10.1116/1.572957.
- Shinoki F., Itoh A. Mechanism of RF reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 6. 3381–3384. doi: 10.1063/1.322242.
- Hohnke D. K., Schmatz D. J., Hurley M. D. Reactive sputter deposition: a quantitative analysis // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 118. P. 301–310. doi: 10.1016/0040-6090(84)90201-3.
- Fe-doped photocatalytic TiO_2 film prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering / W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2003. Vol. 21. P. 1877–1882. doi: 10.1116/1.1615973.
- Schiller S. Reactive high rate d. c. sputtering: deposition rate, stoichiometry and features of TiO_x and TiN_x films with respect to the target mode // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 111. P. 259–268. doi: 10.1016/0040-6090(84)90147-0.
- Kusano E. An investigation of hysteresis effects as a function of pumping speed, sputtering current, and O_2/Ar ratio, in Ti– O_2 reactive sputtering processes // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70. P. 7089–7096. doi: 10.1063/1.349791.

26. Steenbeck K., Steinbeiß E., Ufert K.-D. The problem of reactive sputtering and cosputtering of elemental targets // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92. P. 371–380. doi: 10.1016/0040-6090(82)90162-6.
27. Maniv S., Westwood W. D. Surface oxidation kinetics of sputtering targets // *Surf. Sci.* 1980. Vol. 100. P. 108–118. doi: 10.1016/0039-6028(80)90447-1.
28. Berg S. The use of nitrogen flow as a deposition rate control in reactive sputtering / S. Berg, T. Larsson, H. Blom // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1986. Vol. 4. P. 594–597. doi: 10.1116/1.573855.
29. Abe T., Yamashina T. The deposition rate of metallic thin films in the reactive sputtering process // *Thin Solid Films*. 1975. Vol. 30. P. 19–27. doi: 10.1016/0040-6090(75)90300-4.
30. Affinito J., Parsons R. R. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N₂ and Ar/O₂ atmospheres // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2. P. 1275–1284. doi: 10.1116/1.572395.
31. Mechanism of reactive sputtering of Indium III: A general phenomenological model for reactive sputtering / A. H. Eltoukhy, B. R. Natarajan, J. E. Greene, T. L. Barr // *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 69. P. 229–235. doi: 10.1016/0040-6090(80)90039-5.
32. Effect of pressure in reactive ion beam sputter deposition of zirconium oxides / M. Yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, S. J. Ogawa // *Vac. Sci. Technol. A*. 1988. Vol. 6. P. 2326–2332. doi: 10.1116/1.575584.
33. Avaritsiotis J. N., Tsiogas C. D. A reactive sputtering process model for symmetrical planar diode // *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 209. P. 17–25. doi: 10.1016/0040-6090(92)90004-U.
34. Kusano E., Goulart D. M. Time-dependent simulation modelling of reactive sputtering // *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 193–194. P. 84–91. doi: 10.1016/S0040-6090(05)80015-X.
35. Zhu S., Wang F., Wu W. Simulations of reactive sputtering with constant voltage power supply // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 6399–6408. doi: 10.1063/1.368966.
36. Zhu S., Wang F., Wu W. Abnormal steady states in reactive sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.* 1999. Vol. 7. P. 70–76. doi: 10.1116/1.581552.
37. Modeling of reactive sputtering of compound materials / S. Berg, H. Blom, T. Larsson, C. Nender // *J. Vac. Sci. Technol.* 1987. Vol. 5. P. 202–207. doi: 10.1116/1.574104.
38. Predicting thin film stoichiometry in reactive sputtering / S. Berg, T. Larsson, C. Nender, H. Blom // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 63. P. 887–891. doi: 10.1063/1.340030.
39. A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering / T. Larsson, H. Blom, C. Nender, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988. Vol. 6. P. 1832–1836. doi: 10.1116/1.575264.
40. Modeling of multicomponent reactive sputtering / M. Moradi, C. Nender, S. Berg, H. Blom, A. Belkind, Z. Orban // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. Vol. 9. P. 619–624. doi: 10.1116/1.577376.
41. Larsson T., Berg S., Blom H.-O. Modelling of reactive sputtering of titanium boride // *Thin Solid Films*. 1989. Vol. 172. P. 241–249. doi: 10.1016/0040-6090(89)90652-4.
42. Reactive sputtering using two reactive gases / P. Carlsson C., Nender, H. Barankova, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1993. Vol. 11. P. 1534–1539. doi: 10.1116/1.578501.
43. Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases / H. Baránková, S. Berg, P. Carlsson, C. Nender // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 260. P. 181–186. doi: 10.1016/0040-6090(94)06501-2.
44. Model relating process variables to film electrical properties for reactively sputtered tantalum oxide thin films / P. Jain, V. Bhagwat, E. J. Rymaszewski, T. M. Lu, S. Berg, T. S. Cale // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 3596–3604. doi: 10.1063/1.1543650.
45. Computational modeling of reactive gas modulation in radio frequency reactive sputtering / H. Sekiguchi, T. Murakami, A. Kanzawa, T. Imai, T. Honda // *Vac. Sci. Technol. A*. 1996. Vol. 14. P. 2231–2234. doi: 10.1116/1.580051.
46. A simple model for non-saturated reactive sputtering processes / T. Nyberg, H. Högberg, G. Greczynski, S. Berg // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 688. P. 137413. doi: 10.1016/j.tsf.2019.137413.
47. The use of process modelling for optimum design of reactive sputtering processes / S. Berg, M. Moradi, C. Nender, H.-O. Blom // *Surf. Coat. Technol.* 1989. Vol. 39–40. P. 465–474. doi: 10.1016/s0257-8972(89)80008-8.
48. Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides / D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Siemers, M. Wuttig // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 161504. doi: 10.1063/1.2196048.
49. Experimental and computer simulation studies of the «baffled target» reactive sputtering process / F. Engelmark, J. Westlinder, T. Nyberg, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. 2003. Vol. 21. P. 1981–1987. doi: 10.1116/1.1619418.
50. Larsson T. A model for reactive sputtering with magnetrons // *Vacuum*. 1989. Vol. 39. P. 949–954. doi: 10.1016/0042-207x(89)90707-0.
51. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes / T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 164106. doi: 10.1063/1.1906333.
52. Experiments and modeling of dual reactive magnetron sputtering using two reactive gases / T. Kubart, D. H. Trinh, L. Liljeholm, L. Hultman, H. Högberg, T. Nyberg, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. 2008. Vol. 26. P. 565–570. doi: 10.1116/1.2913582.
53. High rate reactive magnetron sputter deposition of titanium oxide / T. Kubart, D. Depla, D. M. Martin, T. Nyberg, S. Berg // *App. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. P. 221501. doi: 10.1063/1.2938054.
54. Increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides using a ceramic nitride target / D. Severin, O. Kappertz, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Wuttig // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 093302. doi: 10.1063/1.3124380.

55. Strijckmans K. Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process / K. Strijckmans, R. Schelfhout, D. Depla // *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 124. P. 241101. doi: 10.1063/1.5042084.
56. Thornton J. A. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources // *Thin Solid Films.* 1978. Vol. 54. P. 23–31. doi: 10.1016/0040-6090(78)90273-0.
57. TRIDYN simulation of target poisoning in reactive sputtering / D. Rosén, I. Katardjiev, S. Berg, W. Möller // *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Inter. Mater. Atoms.* 2005. Vol. 228. P. 193–197. doi: 10.1016/j.nimb.2004.10.044.
58. Berg S., Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 476. P. 215–230. doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051
59. Depla D., Haemers J., Gryse R. D. Target surface condition during reactive glow discharge sputtering of copper // *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2002. Vol. 11. P. 91–96. doi: 10.1088/0963-0252/11/1/311.
60. Dynamic behaviour of the reactive sputtering process / T. Kubart, O. Kappertz, T. Nyberg, S. Berg // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515. P. 421–424. doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.250.
61. Berg S., Särhammar E., Nyberg T. Upgrading the «Berg-model» for reactive sputtering processes // *Thin Solid Films.* 2014. Vol. 565. P. 186–192. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.063.
62. Särhammar E., Nyberg T., Berg S. Applying «the upgraded Berg model» to predict hysteresis free reactive sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 279. P. 39–43. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.054
63. Kubart T., Gudmundsson J. T., Lundin D. Reactive high power impulse magnetron sputtering // *High Power Impulse Magnetron Sputtering.* 2020. P. 223–263. doi: 10.1016/b978-0-12-812454-3.00011-5.
64. Sproul W. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings // *Vacuum.* 1998. Vol. 51. P. 641–646. doi: 10.1016/s0042-207x(98)00265-6.
65. Sproul W. D., Christie J., Carter D. C. Control of reactive sputtering processes // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 491. P. 1–17. doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.022.
66. Möller W., Güttler D. Modeling of plasma-target interaction during reactive magnetron sputtering of TiN // *J. Appl. Phys.* 2007 Vol. 102. P. 094501. doi: 10.1063/1.2800262.
67. Wallin E., Helmersson U. Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516. P. 6398–6401. doi: 10.1016/j.tsf.2007.08.123.
68. Modeling reactive sputter deposition of titanium nitride in a triode magnetron sputtering system / J. C. Sagás, D. A. Duarte, D. R. Irala, L. C. Fontana, T. R. Rosa // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1765–1770. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.013.
69. TiO deposited by magnetron sputtering: A joint modelling and experimental study / R. Tonneau, P. Moskovkin, A. Pflug, S. Lucas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. Vol. 51. P. 195202. doi: 10.1088/1361-6463/aabb72.
70. Influence of sputtered species ionisation on the hysteresis behaviour of reactive HiPIMS with oxygen admixture / M. Fekete, K. Bernátová, P. Klein, J. Hnilica, P. Vašina // *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2020. Vol. 29. P. 025027. doi: 10.1088/1361-6595/ab5f2b.
71. Petroski K. A., Sagás J. C. Alternative anode geometry for magnetron sputtering // *Vacuum.* 2020. Vol. 182. P. 109703. doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109703.
72. Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time / S. Hashimoto, A. Tanaka, A. Murata, T. Sakurada // *Surf. Sci.* 2004. Vol. 556. P. 22–32. doi: 10.1016/j.susc.2004.03.002.
73. Vašina P., Hytková T., Eliáš M. Modelling of the reactive sputtering process with non-uniform discharge current density and different temperature conditions // *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2009. Vol. 18. P. 025011. doi: 10.1088/0963-0252/18/2/025011.
74. Kozák T., Vlček J. A parametric model for reactive high-power impulse magnetron sputtering of films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. Vol. 49. P. 055202. doi: 10.1088/0022-3727/49/5/055202.
75. Woelfel C., Awakowicz P., Lunze J. Model reduction and identification of nonlinear reactive sputter processes // *IFAC-PapersOnLine.* 2017. Vol. 50. P. 13728–13734. doi: 10.1016/j.ifacol.2017.08.2553.
76. Karnopp J., Sagás J. C. Including substrate temperature in Berg model for reactive sputtering // *Thin Solid Films.* 2019. Vol. 696. P. 137761. doi: 10.1016/j.tsf.2019.137761.
77. Faddeeva S., Oseguera J. Thermodynamic model of reactive sputtering process // *Surf. Engin.* 2012. Vol. 28. P. 639–645. doi: 110.1179/1743294412Y.000000004.
78. Faddeeva S. Method to design stoichiometric deposition reactive sputtering without hysteresis // *Surf. Engin.* 2013. Vol. 29. P. 547–554. doi: 10.1179/1743294413y.0000000155.
79. Shashin D. E., Sushentsov N. I., Stepanov S. A. Mathematical model development for thin zinc oxide film formation with assigned dielectric constant values // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. Vol. 1313. P. 012049. doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012049.
80. Woelfel C., Awakowicz P., Lunze J. Model reduction and identification of nonlinear reactive sputter processes // *IFAC-PapersOnLine.* 2017. Vol. 50. P. 13728–13734. doi: 10.1016/j.ifacol.2017.08.2553.
81. Model approximation and stabilization of reactive sputter processes / C. Woelfel, D. Bockhorn, P. Awakowicz, J. Lunze // *J. Proc. Contr.* 2018. Vol. 83. P. 121–128. doi: 10.1016/j.jprocont.2018.06.009.
82. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends / J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, J. G. Han // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 475. P. 208–218. doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.041.
83. Depla D., Gryse R. Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium // *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2001. Vol. 10. P. 547–555. doi:10.1088/0963-0252/10/4/302.
84. Depla D., Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183. P. 184–189. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.

85. Depla D., Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: The influence of chemisorption and gettering // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183. P. 190–195. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.
86. Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering / D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, R. Gryse // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 1957–1965. doi: 10.1088/0022-3727/40/7/019.
87. Depla D., Mahieu S., Gryse R. Depositing aluminium oxide: A case study of reactive magnetron sputtering // *Springer Series in Materials Sci.*, 2008. Vol. 109. P. 153–197. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3_5.
88. Mahieu S., Depla D., Gryse R. Modelling the growth of transition metal nitrides // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. Vol. 100. P. 082003. doi: 10.1088/1742-6596/100/8/082003.
89. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. *Springer Series in Mater. Sci.* 2008. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3.
90. Quantification of the incorporation coefficient of a reactive gas on a metallic film during magnetron sputtering: The method and results / W. P. Leroy, S. Mahieu, R. Persoons, D. Depla // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 518. P. 1527–1531. doi: 10.1016/j.tsf.2009.07.190.
91. Particle-in-cell/Monte Carlo collisions model for the reactive sputter deposition of nitride layers / E. Bultinck, S. Mahieu, D. Depla, A. Bogaerts // *Plasma Proc. Polym.* 2009. Vol. 6. P. S784–S788. doi: 10.1002/ppap.200931904.
92. Method to determine the sticking coefficient of O_2 on deposited A_1 during reactive magnetron sputtering, using mass spectrometry / W. P. Leroy, S. Mahieu, R. Persoons, D. Depla // *Plasma Proc. Polym.* 2009. Vol. 6. P. S342–S346. doi: 10.1002/ppap.200932401.
93. Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering / S. Mahieu, W. P. Leroy, K. Van Aeken, D. Depla // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. P. 093302. doi: 10.1063/1.3247545.
94. Computer modelling of magnetron discharges / A. Bogaerts, E. Bultinck, I. Kolev, L. Schwaederlé, K. Van Aeken, G. Buyle, D. Depla // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 194018. doi: 10.1088/0022-3727/42/19/194018.
95. Depla D., Mahieu S., Greene J. E. Sputter deposition processes // *Handbook of Deposition Technol. for Films and Coat.* 2010. P. 253–296. doi: 10.1016/b978-0-8155-2031-3.00005-3.
96. Rotating cylindrical magnetron sputtering: Simulation of the reactive process / D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, K. Van Aeken, W. P. Leroy, J. Haemers, R. De Gryse, A. Bogaerts // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 113307. doi: 10.1063/1.3415550.
97. Modeling reactive magnetron sputtering: Fixing the parameter set / K. Strijckmans, W. P. Leroy, R. De Gryse, D. Depla // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 3666–3675. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.019.
98. A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination / E. Särhammar, K. Strijckmans, T. Nyberg, S. Van Steenberghe, S. Berg, D. Depla // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 232. P. 357–361. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.035.
99. Strijckmans K., Depla D. A time-dependent model for reactive sputter deposition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47. P. 235302. doi: 10.1088/0022-3727/47/23/235302.
100. Strijckmans K., Depla D. Modeling target erosion during reactive sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 331. P. 29495. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.058.
101. Hysteresis behavior during facing target magnetron sputtering / F. G. Cougnon, K. Strijckmans, R. Schelfhout, D. Depla // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 294. P. 215–219. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.03.096.
102. Strijckmans K., Moens F., Depla D. Perspective: Is there a hysteresis during reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (R-HiPIMS) // *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 121. P. 080901. doi: 10.1063/1.4976717.
103. Strijckmans K., Schelfhout R., Depla D. On the cause of a double hysteresis during reactive magnetron sputtering // 14th Intern. Symp. Sputt. Plasma Proc. (ISSP 2017), Japan, Kanazava, 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.26989.28642.
104. Modeling reactive magnetron sputtering: Opportunities and challenges / D. Depla, K. Strijckmans, A. Dulmaa, F. Cougnon, R. Dedoncker, R. Schelfhout, I. Schramm, F. Moens, R. De Gryse // *Thin Solid Films.* 2019. Vol. 688. P. 137326. URL: https://www.researchgate.net/publication/325486868_On_the_cause_of_a_double_hysteresis_during_reactive_magnetron_sputtering (дата обращения 24.05.2023).
105. Depla D., Dedoncker R., Strijckmans K. Nitride formation during reactive sputter deposition of multi-principal element alloys in argon/nitrogen mixtures // *Thin Solid Films.* 2021. Vol. 732. P. 138721. doi: 10.1016/j.tsf.2021.138721.
106. Van Bever J., Strijckmans K., Depla D. A computational study of the double hysteresis phenomenon during reactive sputtering // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. Vol. 55. P. 355302. doi: 10.1088/1361-6463/ac761c.
107. Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture / D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse // *Vacuum.* 2002. Vol. 66. P. 9–17. doi: 10.1016/s0042-207x(01)00415-8.
108. Mechanisms of target poisoning during magnetron sputtering as investigated by real-time in Situ analysis and collisional computer simulation / D. Güttler, B. Abendroth, R. Grötzschel, W. Möller, D. Depla // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 6134–6136. doi: 10.1063/1.1835002.
109. Jonsson L. B., Nyberg T., Berg S. Target compound layer formation during reactive sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*, 1999. Vol. 17. P. 1827–1831. doi: 10.1116/1.581898.
110. Barybin A. A., Mezenov A. V., Shapovalov V. I. Determining the optical constants of thin oxide films // *J. Opt. Technol.* 2006. Vol. 73. P. 548–554. doi: 10.1364/jot.73.000548.
111. Shapovalov V. I. Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review // *Glass Phys. Chem.* 2010. Vol. 36. P. 121–157. doi: 10.1134/s108765961002001x.

112. Zav'yalov A. V., Shapovalov V. I., Shutova N. S. Kinetics of internal photoeffect in titanium dioxide films // *Techn. Phys. Lett.* 2011. Vol. 37. P. 1008–1010. doi: 110.1134/S1063785011110162.
113. Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films / V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. P. 553–569. doi: 110.1134/S1087659614050150.
114. Raman Spectroscopy of copper oxide films deposited by Reactive Magnetron Sputtering / V. S. Levitskii, V. I. Shapovalov, A. V. Zav'yalov, V. V. Vit'ko, A. A. Komlev, E. S. Shutova // *Techn. Phys. Lett.* 2015. Vol. 41. P. 1094–1096. doi: 110.1134/S106378501511022X.
115. X-ray phase analysis of copper oxides films obtained by DC Reactive Magnetron Sputtering / A. E. Lapshin, V. V. Karzin, V. I. Shapovalov, P. B. Baikov // *Glass Phys. Chem.* 2016. Vol. 42. P. 116–117. doi: 110.1134/S1087659616010065.
116. Substrate heating and cooling during magnetron sputtering of copper target / V. I. Shapovalov, A. S. Bondarenko, P. B. Baikov, V. V. Karzin // *Phys. Lett. A.* 2016. Vol. 380. P. 882–885. doi: 10.1016/j.physleta.2015.12.021.
117. Bondarenko A., Kolomiitsev A., Shapovalov V. The target heating influence on the reactive magnetron sputtering process // *J. Phys.: Conf. Series.* 2016. Vol. 729. P. 012006. doi: 110.1088/1742-6596/729/1/012006.
118. Mechanical properties of titanium nitride films obtained by reactively sputtering with hot target / R. V. Babinova, V. V. Smirnov, A. S. Useinov, K. S. Kravchuk, E. V. Gladkikh, V. I. Shapovalov, I. L. Mylnikov // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. Vol. 872. P. 012035. doi: 110.1088/1742-6596/872/1/012035.
119. Influence of technological parameters on the mechanical properties of titanium nitride films deposited by hot target reactive sputtering / A. A. Kozin, V. I. Shapovalov, V. V. Smirnov, A. S. Useinov, K. S. Kravchuk, E. V. Gladkikh, A. V. Zav'yalov, A. A. Morozova // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. Vol. 872. P. 012019. doi: 110.1088/1742-6596/872/1/012019.
120. Thermal processes during reactive sputtering of hot titanium target / E. A. Minzhulina, V. I. Shapovalov, V. V. Smirnov, A. V. Zav'yalov, V. S. Levitskiy // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. Vol. 857. P. 012031. doi: 110.1088/1742-6596/857/1/012031.
121. Shapovalov V. I. High-power sputtering during film deposition // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. Vol. 872. P. 012024. doi: 110.1088/1742-6596/872/1/012024.
122. Magnetron with a sputtering unit for deposition of binary alloy films and solid solutions of two compounds / V. I. Shapovalov, A. A. Kozin, E. A. Minzhulina, V. V. Smirnov // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 387. P. 012070. doi: 110.1088/1757-899X/387/1/012070.
123. Reactive magnetron sputtering of a hot titanium target in a mixture of argon and nitrogen / V. I. Shapovalov, E. A. Minzhulina, D. S. Shestakov, A. V. Kochin // *J. Phys.: Conf. Series.* 2019. Vol. 1281. P. 01271. doi: 110.1088/1742-6596/1281/1/012071.
124. I-V characteristics of magnetron with hot titanium target sputtered in argon-oxygen mixture / E. A. Minzhulina, V. I. Shapovalov, N. Aslan, D. S. Shestakov // *J. Phys.: Conf. Series.* 2019. Vol. 1313. P. 012042. doi: 110.1088/1742-6596/1313/1/012042.
125. Shapovalov V. I. I-V characteristics of magnetron with hot target sputtered in three-component gas // *J. Phys.: Conf. Series.* 2019. Vol. 1313. P. 012048. doi: 110.1088/1742-6596/1313/1/012048.
126. Shapovalov V. I. Deposition of solid solution films using reactive magnetron sputtering of a sandwich target // *J. Phys.: Conf. Series.* 2021. Vol. 1954. P. 012041. doi: 110.1088/1742-6596/1954/1/012041.
127. Shapovalov V. I. Hysteresis effect during reactive sputtering // *J. Phys.: Conf. Series.* 2021. Vol. 2059. P. 012021. doi: 110.1088/1742-6596/2059/1/012021.
128. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 054905. doi: 10.1063/1.2435795.
129. Barybin A. A., Zav'yalov A. V., Shapovalov V. I. A nonisothermal physicochemical model of synthesis of oxyinitrides by reactive sputtering techniques // *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. P. 396–401. doi: 10.1134/S1087659612040049.
130. Shapovalov V. I., Smirnov V. V. Modelling of hot target reactive sputtering // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. Vol. 857. P. 012039. doi: 10.1088/1742-6596/857/1/012039.
131. Goncharov A. O., Minzhulina E. A., Shapovalov V. I. Modeling of reactive sputtering of hot titanium target in nitrogen and oxygen // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 387. P. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/387/1/012020.
132. Shapovalov V. I., Karzin V. V., Bondarenko A. S. Physicochemical model for reactive sputtering of hot target // *Phys. Lett. A.* 2017. Vol. 381. P. 472–475. doi: 10.1016/j.physleta.2016.11.028.
133. Shapovalov V. I. Hot target. Physico-chemical model of reactive sputtering // *Techn. Phys.* 2019. Vol. 64. P. 926–932. doi: 10.1134/S1063784219070211.
134. Hamill W. H., Williams R. R., Mackay C. Principles of physical chemistry. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1966. 576 p. 2nd ed.
135. Energy transferred from hot nickel target during magnetron sputtering / A. Caillard, M. El'Mokh, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, A.-L. Thomann // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2014. Vol. 42. P. 2802–2803. doi: 10.1109/TPS.2014.2338742.
136. Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering / J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E. L. Prociow, A. Borkowska, D. Schmeisser, G. Beuckert // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 513. P. 269–274. doi: 10.1016/j.tsf.2006.01.049.
137. Comparison of thermal properties of a hot target magnetron operated in DC and long HIPIMS modes / A. V. Kaziev, D. V. Kolodko, A. V. Tumarkin, M. M. Khar'kov, V. Y. Lisenkov, N. S. Sergeev // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 409. P. 126889. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126888.
138. High-rate magnetron sputtering with hot target / D. V. Sidelev, G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov,

Z. Koishybayeva // Surf. Coat. Technol. 2016. Vol. 308. P. 168–173. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.096.

139. Magnetron deposition of chromium nitride coatings using a hot chromium target: Influence of magnetron power on the deposition rate and elemental composition / V. A. Grudin, G. A. Bleykher, D. V. Sidelev, Yu. N. Yuriev, A. D. Lomygin // Surf. Coat. Technol. 2022. Vol. 433. P. 128120. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128120.

140. Properties of Ti-oxide thin films grown in reactive magnetron sputtering with self-heating target / R. Gaillot-Vuillecot, A.-L. Thomann, T. Lecas, C. Cachoninlle, E. Millon, A. Caillard // Vacuum. 2022. Vol. 197. P. 110813. doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110813

141. Shapovalov V. I. Physicochemical model for reactive sputtering of a sandwich target // J. Appl. Phys. 2023. Vol. 133. P. 085301. doi: 10.1063/5.0128399.

Информация об авторе

Шаповалов Виктор Иванович – д-р техн. наук, профессор кафедры физической электроники и технологии СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Почетный работник высшего профессионального образования РФ.
E-mail: vishapovalov@mail.ru

References

1. Greene J. E. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017 // J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films. 2017. Vol. 35. P. 05C204. doi: 10.1116/1.4998940.

2. Holland L., Siddall G. The properties of some reactively sputtered metal oxide films // Vacuum. 1953. Vol. 3. P. 375–391. doi: 10.1016/0042-207x(53)90411-4.

3. Veszi G. A. The modern single-layer selenium photo-electric cell // J. British Inst. Radio Eng. 1953. Vol. 13. P. 183–189. doi: 10.1049/jbire.1953.0022.

4. Reith T. M., Ficalora P. J. The reactive sputtering of tantalum oxide: Compositional uniformity, phases, and transport mechanisms // J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films. 1983. Vol. 1. P. 1362–1369. doi: 10.1116/1.572023.

5. Kwok C., Aita C. R. The transition from α Zr to α ZrO₂ growth in sputter-deposited films as a function of gas O₂ content, rare-gas type, and cathode voltage // J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films. 1989. Vol. 7. P. 1235–1239. doi: 10.1116/1.576261.

6. The effect of O₂ on reactively sputtered zinc oxide / C. R. Aita, A. J. Purdes, K. L. Lad, P. D. Funkenbusch // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. P. 5533. doi: 10.1063/1.327472.

7. High-rate deposition of SiO₂ by modulated DC reactive sputtering in the transition mode without a feedback system / H. Ohsaki, Y. Tachibana, J. Shimizu, T. Oyama // Thin Solid Films. 1996. Vol. 281–282. P. 213–217. doi: 10.1016/0040-6090(96)08616-6.

8. Geraghty K. G. Kinetics of the reactive sputter deposition of titanium oxides // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. P. 1201. doi: 10.1149/1.2133036.

9. The characterization of TiN thin films using optical reflectivity measurements / M. R. L. Glew, A. Vollmer, S. L. M. Schroeder, Z. H. Barber // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. P. 2643–2647. doi: 10.1088/0022-3727/35/20/325.

10. The formation and control of direct current magnetron discharges for the high-rate reactive processing of thin films / R. P. Howson, A. G. Spencer, K. Oka, R. W. Lewin // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. Vol. 7. P. 1230–1234. doi: 10.1116/1.576260.

11. Preparation and characterization of tantalum oxide films produced by reactive DC magnetron sputtering

/ J. M. Ngaruiya, S. Venkataraj, R. Drese, O. Kappertz, T. P. Leervad Pedersen, M. Wuttig // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. Vol. 198. P. 99–110. doi: 10.1002/pssa.200306444.

12. Characterization of niobium oxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering / S. Venkataraj, R. Drese, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig // Phys. Stat. Sol. (a). 2001. Vol. 188. P. 1047–1058. doi: 10.1002/1521-396x(200112)188:3<1047::aid-pssa1047>3.0.co;2-j.

13. Approach to estimate gettering effects in Ti–O₂ reactive sputtering process / E. Kusano, E. Kusano, S. Baba, A. Kinbara // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. Vol. 10. P. 1696–1700. doi: 10.1116/1.577772.

14. Jones F., Loga J. High-rate reactive sputter deposition of aluminum oxide // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. Vol. 7. P. 1240–1247. doi: 10.1116/1.576262.

15. Heller J. Reactive sputtering of metals in oxidising atmospheres // Thin Solid Films. 1973. Vol. 17. P. 163–176. doi: 10.1016/0040-6090(73)90125-9.

16. Reactive d.c. sputtering with the magnetron-plasmatron for tantalum pentoxide and titanium dioxide films / S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfelder, J. Strümpfel // Thin Solid Films. 1979. Vol. 63. P. 369–375. doi: 10.1016/0040-6090(79)90042-7.

17. Electrical characteristics of thin Ta₂O₅ films deposited by reactive pulsed direct-current magnetron sputtering / J.-Y. Kim, M. C. Nielsen, E. J. Rymaszewski, T.-M. Lu // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 1448–1452. doi: 10.1063/1.372033.

18. Goranchev B., Orlinov V., Popova V. D. Cathode sputtering: Influence of the oxygen content in the gas flow on the discharge current // Thin Solid Films. 1976. Vol. 33. P. 173–183. doi: 10.1016/0040-6090(76)90078-X.

19. Lemperière G., Poitevin J. M. Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of DC-sputtered titanium and tantalum nitride films // Thin Solid Films, 1984. Vol. 111. P. 339–349. doi: 10.1016/0040-6090(84)90326-2.

20. Hmiel A. F. Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride // J. Vac. Sci. Technol. A. 1985. Vol. 3. P. 592–595. doi: 10.1116/1.572957.

21. Shinoki F., Itoh A. Mechanism of RF reactive sputtering // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 6. 3381–3384. doi: 10.1063/1.322242.

22. Hohnke D. K., Schmatz D. J., Hurley M. D. Reactive sputter deposition: a quantitative analysis // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 118. P. 301–310. doi: 10.1016/0040-6090(84)90201-3.
23. Fe-doped photocatalytic TiO₂ film prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering / W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2003. Vol. 21. P. 1877–1882. doi: 10.1116/1.1615973.
24. Schiller S. Reactive high rate d. c. sputtering: deposition rate, stoichiometry and features of TiO_x and TiN_x films with respect to the target mode // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 111. P. 259–268. doi: 10.1016/0040-6090(84)90147-0.
25. Kusano E. An investigation of hysteresis effects as a function of pumping speed, sputtering current, and O₂/Ar ratio, in Ti-O₂ reactive sputtering processes // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70. P. 7089–7096. doi: 10.1063/1.349791.
26. Steenbeck K., Steinbeiß E., Ufert K.-D. The problem of reactive sputtering and cosputtering of elemental targets // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92. P. 371–380. doi: 10.1016/0040-6090(82)90162-6.
27. Maniv S., Westwood W. D. Surface oxidation kinetics of sputtering targets // *Surf. Sci.* 1980. Vol. 100. P. 108–118. doi: 10.1016/0039-6028(80)90447-1.
28. Berg S. The use of nitrogen flow as a deposition rate control in reactive sputtering / S. Berg, T. Larsson, H. Blom // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1986. Vol. 4. P. 594–597. doi: 10.1116/1.573855.
29. Abe T., Yamashina T. The deposition rate of metallic thin films in the reactive sputtering process // *Thin Solid Films*. 1975. Vol. 30. P. 19–27. doi: 10.1016/0040-6090(75)90300-4.
30. Affinito J., Parsons R. R. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N₂ and Ar/O₂ atmospheres // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2. P. 1275–1284. doi: 10.1116/1.572395.
31. Mechanism of reactive sputtering of Indium III: A general phenomenological model for reactive sputtering / A. H. Eltoukhy, B. R. Natarajan, J. E. Greene, T. L. Barr // *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 69. P. 229–235. doi: 10.1016/0040-6090(80)90039-5.
32. Effect of pressure in reactive ion beam sputter deposition of zirconium oxides / M. Yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, S. J. Ogawa // *Vac. Sci. Technol. A*. 1988. Vol. 6. P. 2326–2332. doi: 10.1116/1.575584.
33. Avaritsiotis J. N., Tsiogas C. D. A reactive sputtering process model for symmetrical planar diode // *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 209. P. 17–25. doi: 10.1016/0040-6090(92)90004-U.
34. Kusano E., Goulart D. M. Time-dependent simulation modelling of reactive sputtering // *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 193–194. P. 84–91. doi: 10.1016/S0040-6090(05)80015-X.
35. Zhu S., Wang F., Wu W. Simulations of reactive sputtering with constant voltage power supply // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 6399–6408. doi: 10.1063/1.368966.
36. Zhu S., Wang F., Wu W. Abnormal steady states in reactive sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.* 1999. Vol. 7. P. 70–76. doi: 10.1116/1.581552.
37. Modeling of reactive sputtering of compound materials / S. Berg, H. Blom, T. Larsson, C. Nender // *J. Vac. Sci. Technol.* 1987. Vol. 5. P. 202–207. doi: 10.1116/1.574104.
38. Predicting thin film stoichiometry in reactive sputtering / S. Berg, T. Larsson, C. Nender, H. Blom // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 63. P. 887–891. doi: 10.1063/1.340030.
39. A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering / T. Larsson, H. Blom, C. Nender, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988. Vol. 6. P. 1832–1836. doi: 10.1116/1.575264.
40. Modeling of multicomponent reactive sputtering / M. Moradi, C. Nender, S. Berg, H. Blom, A. Belkind, Z. Orban // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. Vol. 9. P. 619–624. doi: 10.1116/1.577376.
41. Larsson T., Berg S., Blom H.-O. Modelling of reactive sputtering of titanium boride // *Thin Solid Films*. 1989. Vol. 172. P. 241–249. doi: 10.1016/0040-6090(89)90652-4.
42. Reactive sputtering using two reactive gases / P. Carlsson C., Nender, H. Barankova, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1993. Vol. 11. P. 1534–1539. doi: 10.1116/1.578501.
43. Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases / H. Baránková, S. Berg, P. Carlsson, C. Nender // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 260. P. 181–186. doi: 10.1016/0040-6090(94)06501-2.
44. Model relating process variables to film electrical properties for reactively sputtered tantalum oxide thin films / P. Jain, V. Bhagwat, E. J. Rymaszewski, T. M. Lu, S. Berg, T. S. Cale // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 3596–3604. doi: 10.1063/1.1543650.
45. Computational modeling of reactive gas modulation in radio frequency reactive sputtering / H. Sekiguchi, T. Murakami, A. Kanzawa, T. Imai, T. Honda // *Vac. Sci. Technol. A*. 1996. Vol. 14. P. 2231–2234. doi: 10.1116/1.580051.
46. A simple model for non-saturated reactive sputtering processes / T. Nyberg, H. Högberg, G. Greczynski, S. Berg // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 688. P. 137413. doi: 10.1016/j.tsf.2019.137413.
47. The use of process modelling for optimum design of reactive sputtering processes / S. Berg, M. Moradi, C. Nender, H.-O. Blom // *Surf. Coat. Technol.* 1989. Vol. 39–40. P. 465–474. doi: 10.1016/s0257-8972(89)80008-8.
48. Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides / D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Siemers, M. Wuttig // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 161504. doi: 10.1063/1.2196048.
49. Experimental and computer simulation studies of the «baffled target» reactive sputtering process / F. Engelmark, J. Westlinder, T. Nyberg, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. 2003. Vol. 21. P. 1981–1987. doi: 10.1116/1.1619418.
50. Larsson T. A model for reactive sputtering with magnetrons // *Vacuum*. 1989. Vol. 39. P. 949–954. doi: 10.1016/0042-207x(89)90707-0.
51. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes / T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson,

K. Hartig // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 164106. doi: 10.1063/1.1906333.

52. Experiments and modeling of dual reactive magnetron sputtering using two reactive gases / T. Kubart, D. H. Trinh, L. Liljeholm, L. Hultman, H. Högberg, T. Nyberg, S. Berg // J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films. 2008. Vol. 26. P. 565–570. doi: 10.1116/1.2913582.

53. High rate reactive magnetron sputter deposition of titanium oxide / T. Kubart, D. Depla, D. M. Martin, T. Nyberg, S. Berg // App. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 221501. doi: 10.1063/1.2938054.

54. Increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides using a ceramic nitride target / D. Severin, O. Kappertz, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Wuttig // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 093302. doi: 10.1063/1.3124380.

55. Strijckmans K. Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process / K. Strijckmans, R. Schelfhout, D. Depla // J. Appl. Phys. 2018. Vol. 124. P. 241101. doi: 10.1063/1.5042084.

56. Thornton J. A. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources // Thin Solid Films. 1978. Vol. 54. P. 23–31. doi: 10.1016/0040-6090(78)90273-0.

57. TRIDYN simulation of target poisoning in reactive sputtering / D. Rosén, I. Katardjiev, S. Berg, W. Möller // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Inter. Mater. Atoms. 2005. Vol. 228. P. 193–197. doi: 10.1016/j.nimb.2004.10.044.

58. Berg S., Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 215–230. doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051

59. Depla D., Haemers J., Gryse R. D. Target surface condition during reactive glow discharge sputtering of copper // Plasma Sour. Sci. Technol. 2002. Vol. 11. P. 91–96. doi: 10.1088/0963-0252/11/1/311.

60. Dynamic behaviour of the reactive sputtering process / T. Kubart, O. Kappertz, T. Nyberg, S. Berg // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 421–424. doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.250.

61. Berg S., Särhammar E., Nyberg T. Upgrading the «Berg-model» for reactive sputtering processes // Thin Solid Films. 2014. Vol. 565. P. 186–192. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.063.

62. Särhammar E., Nyberg T., Berg S. Applying «the upgraded Berg model» to predict hysteresis free reactive sputtering // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 279. P. 39–43. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.054

63. Kubart T., Gudmundsson J. T., Lundin D. Reactive high power impulse magnetron sputtering // High Power Impulse Magnetron Sputtering. 2020. P. 223–263. doi: 10.1016/b978-0-12-812454-3.00011-5.

64. Sprou W. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings // Vacuum. 1998. Vol. 51. P. 641–646. doi: 10.1016/s0042-207x(98)00265-6.

65. Sproul W. D., Christie J., Carter D. C. Control of reactive sputtering processes // Thin Solid Films. 2005. Vol. 491. P. 1–17. doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.022.

66. Möller W., Güttler D. Modeling of plasma-target interaction during reactive magnetron sputtering of TiN // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 094501. doi: 10.1063/1.2800262.

67. Wallin E., Helmersson U. Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 6398–6401. doi: 10.1016/j.tsf.2007.08.123.

68. Modeling reactive sputter deposition of titanium nitride in a triode magnetron sputtering system / J. C. Sagás, D. A. Duarte, D. R. Irala, L. C. Fontana, T. R. Rosa // Surf. Coat. Technol. 2011. Vol. 206. P. 1765–1770. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.013.

69. TiO deposited by magnetron sputtering: A joint modelling and experimental study / R. Tonneau, P. Moskovkin, A. Pflug, S. Lucas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. Vol. 51. P. 195202. doi: 10.1088/1361-6463/aabb72.

70. Influence of sputtered species ionisation on the hysteresis behaviour of reactive HiPIMS with oxygen admixture / M. Fekete, K. Bernátová, P. Klein, J. Hnilica, P. Vašina // Plasma Sour. Sci. Technol. 2020. Vol. 29. P. 025027. doi: 10.1088/1361-6595/ab5f2b.

71. Petroski K. A., Sagás J. C. Alternative anode geometry for magnetron sputtering // Vacuum. 2020. Vol. 182. P. 109703. doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109703.

72. Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time / S. Hashimoto, A. Tanaka, A. Murata, T. Sakurada // Surf. Sci. 2004. Vol. 556. P. 22–32. doi: 10.1016/j.susc.2004.03.002.

73. Vašina P., Hytková T., Eliáš M. Modelling of the reactive sputtering process with non-uniform discharge current density and different temperature conditions // Plasma Sour. Sci. Technol. 2009. Vol. 18. P. 025011. doi: 10.1088/0963-0252/18/2/025011.

74. Kozák T., Vlček J. A parametric model for reactive high-power impulse magnetron sputtering of films // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. Vol. 49. P. 055202. doi: 10.1088/0022-3727/49/5/055202.

75. Woelfel C., Awakowicz P., Lunze J. Model reduction and identification of nonlinear reactive sputter processes // IFAC-PapersOnLine. 2017. Vol. 50. P. 13728–13734. doi: 10.1016/j.ifacol.2017.08.2553.

76. Karnopp J., Sagás J. C. Including substrate temperature in Berg model for reactive sputtering // Thin Solid Films. 2019. Vol. 696. P. 137761. doi: 10.1016/j.tsf.2019.137761.

77. Faddeeva S., Oseguera J. Thermodynamic model of reactive sputtering process // Surf. Engin. 2012. Vol. 28. P. 639–645. doi: 110.1179/1743294412Y.000000004.

78. Faddeeva S. Method to design stoichiometric deposition reactive sputtering without hysteresis // Surf. Engin. 2013. Vol. 29. P. 547–554. doi: 10.1179/1743294413y.0000000155.

79. Shashin D. E., Sushentsov N. I., Stepanov S. A. Mathematical model development for thin zinc oxide film formation with assigned dielectric constant values // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1313. P. 012049. doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012049.

80. Woelfel C., Awakowicz P., Lunze J. Model reduction and identification of nonlinear reactive sputter processes // IFAC-PapersOnLine. 2017. Vol. 50. P. 13728–13734. doi: 10.1016/j.ifacol.2017.08.2553.

81. Model approximation and stabilization of reactive sputter processes / C. Woelfel, D. Bockhorn, P. Awakowicz, J. Lunze // *J. Proc. Contr.* 2018. Vol. 83. P. 121–128. doi: 10.1016/j.jprocont.2018.06.009.
82. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends / J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, J. G. Han // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 475. P. 208–218. doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.041.
83. Depla D., Gryse R. Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium // *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2001. Vol. 10. P. 547–555. doi:10.1088/0963-0252/10/4/302.
84. Depla D., Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183. P. 184–189. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.
85. Depla D., Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: The influence of chemisorption and gettering // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183. P. 190–195. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.
86. Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering / D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, R. Gryse // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 1957–1965. doi: 10.1088/0022-3727/40/7/019.
87. Depla D., Mahieu S., Gryse R. Depositing aluminium oxide: A case study of reactive magnetron sputtering // *Springer Series in Materials Sci.*, 2008. Vol. 109. P. 153–197. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3_5.
88. Mahieu S., Depla D., Gryse R. Modelling the growth of transition metal nitrides // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. Vol. 100. P. 082003. doi: 10.1088/1742-6596/100/8/082003.
89. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. *Springer Series in Mater. Sci.* 2008. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3.
90. Quantification of the incorporation coefficient of a reactive gas on a metallic film during magnetron sputtering: The method and results / W. P. Leroy, S. Mahieu, R. Persoons, D. Depla // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 518. P. 1527–1531. doi: 10.1016/j.tsf.2009.07.190.
91. Particle-in-cell/Monte Carlo collisions model for the reactive sputter deposition of nitride layers / E. Bultinck, S. Mahieu, D. Depla, A. Bogaerts // *Plasma Proc. Polym.* 2009. Vol. 6. P. 5784–5788. doi: 10.1002/ppap.200931904.
92. Method to determine the sticking coefficient of O_2 on deposited A_1 during reactive magnetron sputtering, using mass spectrometry / W. P. Leroy, S. Mahieu, R. Persoons, D. Depla // *Plasma Proc. Polym.* 2009. Vol. 6. P. S342–S346. doi: 10.1002/ppap.200932401.
93. Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering / S. Mahieu, W. P. Leroy, K. Van Aeken, D. Depla // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. P. 093302. doi: 10.1063/1.3247545.
94. Computer modelling of magnetron discharges / A. Bogaerts, E. Bultinck, I. Kolev, L. Schwaederlé, K. Van Aeken, G. Buyle, D. Depla // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 194018. doi: 10.1088/0022-3727/42/19/194018.
95. Depla D., Mahieu S., Greene J. E. Sputter deposition processes // *Handbook of Deposition Technol. for Films and Coat.* 2010. P. 253–296. doi: 10.1016/b978-0-8155-2031-3.00005-3.
96. Rotating cylindrical magnetron sputtering: Simulation of the reactive process / D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, K. Van Aeken, W. P. Leroy, J. Haemers, R. De Gryse, A. Bogaerts // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 113307. doi: 10.1063/1.3415550.
97. Modeling reactive magnetron sputtering: Fixing the parameter set / K. Strijckmans, W. P. Leroy, R. De Gryse, D. Depla // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 3666–3675. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.019.
98. A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination / E. Särhammar, K. Strijckmans, T. Nyberg, S. Van Steenberghe, S. Berg, D. Depla // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 232. P. 357–361. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.035.
99. Strijckmans K., Depla D. A time-dependent model for reactive sputter deposition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47. P. 235302. doi: 10.1088/0022-3727/47/23/235302.
100. Strijckmans K., Depla D. Modeling target erosion during reactive sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 331. P. 29495. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.058.
101. Hysteresis behavior during facing target magnetron sputtering / F. G. Cougnon, K. Strijckmans, R. Schelfhout, D. Depla // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 294. P. 215–219. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.03.096.
102. Strijckmans K., Moens F., Depla D. Perspective: Is there a hysteresis during reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (R-HiPIMS) // *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 121. P. 080901. doi: 10.1063/1.4976717.
103. Strijckmans K., Schelfhout R., Depla D. On the cause of a double hysteresis during reactive magnetron sputtering // 14th Intern. Symp. Sputt. Plasma Proc. (ISSP 2017), Japan, Kanazava, 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.26989.28642.
104. Modeling reactive magnetron sputtering: Opportunities and challenges / D. Depla, K. Strijckmans, A. Dulmaa, F. Cougnon, R. Dedoncker, R. Schelfhout, I. Schramm, F. Moens, R. De Gryse // *Thin Solid Films.* 2019. Vol. 688. P. 137326. URL: https://www.researchgate.net/publication/325486868_On_the_cause_of_a_double_hysteresis_during_reactive_magnetron_sputtering (data obraschenija 24.05.2023).
105. Depla D., Dedoncker R., Strijckmans K. Nitride formation during reactive sputter deposition of multi-principal element alloys in argon/nitrogen mixtures // *Thin Solid Films.* 2021. Vol. 732. P. 138721. doi: 10.1016/j.tsf.2021.138721.
106. Van Bever J., Strijckmans K., Depla D. A computational study of the double hysteresis phenomenon during reactive sputtering // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. Vol. 55. P. 355302. doi: 10.1088/1361-6463/ac761c.
107. Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture / D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse // *Vacuum.* 2002. Vol. 66. P. 9–17. doi: 10.1016/s0042-207x(01)00415-8.
108. Mechanisms of target poisoning during magnetron sputtering as investigated by real-time in Situ analysis and collisional computer simulation / D. Güttler,

- B. Abendroth, R. Grötzschel, W. Möller, D. Depla // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 6134–6136. doi: 10.1063/1.1835002.
109. Jonsson L. B., Nyberg T., Berg S. Target compound layer formation during reactive sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*, 1999. Vol. 17. P. 1827–1831. doi: 10.1116/1.581898.
110. Barybin A. A., Mezenov A. V., Shapovalov V. I. Determining the optical constants of thin oxide films // *J. Opt. Technol.* 2006. Vol. 73. P. 548–554. doi: 10.1364/jot.73.000548.
111. Shapovalov V. I. Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review // *Glass Phys. Chem.* 2010. Vol. 36 P. 121–157. doi: 10.1134/s108765961002001x.
112. Zav'yalov A. V., Shapovalov V. I., Shutova N. S. Kinetics of internal photoeffect in titanium dioxide films // *Techn. Phys. Lett.* 2011. Vol. 37. P. 1008–1010. doi: 10.1134/S1063785011110162.
113. Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films / V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. P. 553–569. doi: 10.1134/S1087659614050150.
114. Raman Spectroscopy of copper oxide films deposited by Reactive Magnetron Sputtering / V. S. Levitskii, V. I. Shapovalov, A. V. Zav'yalov, V. V. Vit'ko, A. A. Komlev, E. S. Shutova // *Techn. Phys. Lett.* 2015. Vol. 41. P. 1094–1096. doi: 10.1134/S106378501511022X.
115. X-ray phase analysis of copper oxides films obtained by DC Reactive Magnetron Sputtering / A. E. Lapshin, V. V. Karzin, V. I. Shapovalov, P. B. Baikov // *Glass Phys. Chem.* 2016. Vol. 42. P. 116–117. doi: 10.1134/S1087659616010065.
116. Substrate heating and cooling during magnetron sputtering of copper target / V. I. Shapovalov, A. S. Bondarenko, P. B. Baikov, V. V. Karzin // *Phys. Lett. A* 2016. Vol. 380. P. 882–885. doi: 10.1016/j.physleta.2015.12.021.
117. Bondarenko A., Kolomiyytsev A., Shapovalov V. The target heating influence on the reactive magnetron sputtering process // *J. Phys.: Conf. Series*. 2016. Vol. 729. P. 012006. doi: 10.1088/1742-6596/729/1/012006.
118. Mechanical properties of titanium nitride films obtained by reactively sputtering with hot target / R. V. Babinova, V. V. Smirnov, A. S. Useinov, K. S. Kravchuk, E. V. Gladkikh, V. I. Shapovalov, I. L. Mylnikov // *J. Phys.: Conf. Series*. 2017. Vol. 872. P. 012035. doi: 10.1088/1742-6596/872/1/012035.
119. Influence of technological parameters on the mechanical properties of titanium nitride films deposited by hot target reactive sputtering / A. A. Kozin, V. I. Shapovalov, V. V. Smirnov, A. S. Useinov, K. S. Kravchuk, E. V. Gladkikh, A. V. Zav'yalov, A. A. Morozova // *J. Phys.: Conf. Series*. 2017. Vol. 872. P. 012019. doi: 10.1088/1742-6596/872/1/012019.
120. Thermal processes during reactive sputtering of hot titanium target / E. A. Minzhulina, V. I. Shapovalov, V. V. Smirnov, A. V. Zav'yalov, V. S. Levitskii // *J. Phys.: Conf. Series*. 2017. Vol. 857. P. 012031. doi: 10.1088/1742-6596/857/1/012031.
121. Shapovalov V. I. High-power sputtering during film deposition // *J. Phys.: Conf. Series*. 2017. Vol. 872. P. 012024. doi: 10.1088/1742-6596/872/1/012024.
122. Magnetron with a sputtering unit for deposition of binary alloy films and solid solutions of two compounds / V. I. Shapovalov, A. A. Kozin, E. A. Minzhulina, V. V. Smirnov // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 387. P. 012070. doi: 10.1088/1757-899X/387/1/012070.
123. Reactive magnetron sputtering of a hot titanium target in a mixture of argon and nitrogen / V. I. Shapovalov, E. A. Minzhulina, D. S. Shestakov, A. V. Kochin // *J. Phys.: Conf. Series*. 2019. Vol. 1281. P. 01271. doi: 10.1088/1742-6596/1281/1/012071.
124. I-V characteristics of magnetron with hot titanium target sputtered in argon-oxygen mixture / E. A. Minzhulina, V. I. Shapovalov, N. Aslan, D. S. Shestakov // *J. Phys.: Conf. Series*. 2019. Vol. 1313. P. 012042 doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012042.
125. Shapovalov V. I. I-V characteristics of magnetron with hot target sputtered in three-component gas // *J. Phys.: Conf. Series*. 2019. Vol. 1313. P. 012048. doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012048.
126. Shapovalov V. I. Deposition of solid solution films using reactive magnetron sputtering of a sandwich target // *J. Phys.: Conf. Series*. 2021. Vol. 1954. P. 012041. doi: 10.1088/1742-6596/1954/1/012041.
127. Shapovalov V. I. Hysteresis effect during reactive sputtering // *J. Phys.: Conf. Series*. 2021. Vol. 2059. P. 012021. doi: 10.1088/1742-6596/2059/1/012021.
128. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 054905. doi: 10.1063/1.2435795.
129. Barybin A. A., Zav'yalov A. V., Shapovalov V. I. A nonisothermal physicochemical model of synthesis of oxyinitrides by reactive sputtering techniques // *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. P. 396–401. doi: 10.1134/S1087659612040049.
130. Shapovalov V. I., Smirnov V. V. Modelling of hot target reactive sputtering // *J. Phys.: Conf. Series*. 2017. Vol. 857. P. 012039. doi: 10.1088/1742-6596/857/1/012039.
131. Goncharov A. O., Minzhulina E. A., Shapovalov V. I. Modeling of reactive sputtering of hot titanium target in nitrogen and oxygen // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 387. P. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/387/1/012020.
132. Shapovalov V. I., Karzin V. V., Bondarenko A. S. Physicochemical model for reactive sputtering of hot target // *Phys. Lett. A*. 2017. Vol. 381. P. 472–475. doi: 10.1016/j.physleta.2016.11.028.
133. Shapovalov V. I. Hot target. Physico-chemical model of reactive sputtering // *Techn. Phys.* 2019. Vol. 64. P. 926–932. doi: 10.1134/S1063784219070211.
134. Hamill W. H., Williams R. R., MacKay C. Principles of physical chemistry. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1966. 576 p. 2nd ed.
135. Energy transferred from hot nickel target during magnetron sputtering / A. Caillard, M. El'Mokh, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, A.-L. Thomann // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2014. Vol. 42. P. 2802–2803. doi: 10.1109/TPS.2014.2338742.

136. Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering / J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E. L. Prociow, A. Borkowska, D. Schmeisser, G. Beuckert // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 513 P. 269–274. doi: 10.1016/j.tsf.2006.01.049.

137. Comparison of thermal properties of a hot target magnetron operated in DC and long HIPIMS modes / A. V. Kaziev, D. V. Kolodko, A. V. Tumarkin, M. M. Khar'kov, V. Y. Lisenkov, N. S. Sergeev // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 409. P. 126889. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.12688.

138. High-rate magnetron sputtering with hot target / D. V. Sidelev, G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, Z. Koishybayeva // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 308. P. 168–173. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.096.

139. Magnetron deposition of chromium nitride coatings using a hot chromium target: Influence of magnetron power on the deposition rate and elemental composition / V. A. Grudin, G. A. Bleykher, D. V. Sidelev, Yu. N. Yuriev, A. D. Lomygin // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 433. P. 128120. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128120.

140. Properties of Ti-oxide thin films grown in reactive magnetron sputtering with self-heating target / R. Graillot-Vuillecot, A.-L. Thomann, T. Lecas, C. Ca-choncinlle, E. Millon, A. Caillard // *Vacuum*. 2022. Vol. 197. P. 110813. doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110813

141. Shapovalov V. I. Physicochemical model for reactive sputtering of a sandwich target // *J. Appl. Phys.* 2023. Vol. 133. P. 085301. doi: 10.1063/5.0128399.

Information about the author

Viktor I. Shapovalov – Dr Sci. (Eng.), Professor of the Department of Physical Electronics and Technology of Saint Petersburg Electrotechnical University.

E-mail: vishapovalov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11.07.2023; принята к публикации после рецензирования 18.09.2023; опубликована онлайн 19.12.2023.

Submitted 11.07.2023; accepted 18.09.2023; published online 19.12.2023.