

Моделирование реактивного распыления. Основные принципы

В. И. Шаповалов

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

vishapovalov@mail.ru

Аннотация. Цель данной статьи состоит в описании основных принципов, опыт использования которых при моделировании различных физико-химических процессов показал свою эффективность. При этом модель процесса определена как его представление с помощью другого схожего (или тождественного) процесса, построенного на ряде упрощающих допущений. Эта модель названа физико-химической. Выделены основные явления на поверхностях и в газовой среде системы распыления, которые используются при составлении моделей реактивного распыления. Дана схема вывода системы уравнений, описывающих модель в аналитической форме. Приведен пример моделирования на основе неизотермической поверхностной химической реакции, который показал возможность изучать экспериментально неизмеримые зависимости, характеризующие процесс реактивного распыления.

Ключевые слова: реактивное распыление, модель, хемосорбция, имплантация, диффузия, поверхностная химическая реакция, испарение, термоэлектронная эмиссия, адекватность модели

Для цитирования: Шаповалов В. И. Моделирование реактивного распыления. Основные принципы // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2024. Т. 17, № 7. С. 23–34. doi: 10.32603/2071-8985-2024-17-7-23-34.

Original article

Simulation of Reactive Sputtering. Fundamentals

V. I. Shapovalov

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

vishapovalov@mail.ru

Abstract. This work aims to describe the fundamental principles whose application for the purposes of modeling various physical and chemical processes has proven to be effective. The model of a process is defined as its representation using another similar (or identical) process, constructed based on a number of simplifying assumptions. Such a representation is referred to as a physicochemical model. The main phenomena occurring on the surfaces and in the gaseous environment of a spray system, which are used in developing reactive sputtering models, are identified. A scheme for deriving a system of equations describing the model in an analytical form is given. An example of modelling based on a non-isothermal surface chemical reaction is given, which demonstrates the possibility of studying immeasurable dependencies characterizing the process of reactive sputtering experimentally.

Keywords: reactive sputtering, model, chemisorption, implantation, diffusion, surface chemical reaction, evaporation, thermionic emission, model adequacy

For citation: Shapovalov V. I. Simulation of Reactive Sputtering. Fundamentals // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2024. Vol. 17, no. 7. P. 23–34. doi: 10.32603/2071-8985-2024-17-7-23-34.

Введение. Задача моделирования реактивного распыления при осаждении пленок простых соединений металлов с химически активными газа-

ми (оксиды, нитриды, оксинитриды и др.) привлекла внимание в начале 70-х гг. XX в. [1]–[4]. Это было связано с тем, что в многочисленных

экспериментах по реактивному распылению начиная с [5], [6] были обнаружены нелинейные связи между переменными, затрудняющие однозначный выбор режимов осаждения пленок с заданным химическим составом.

Длительная история развития моделирования [4] свидетельствует о том, что единая точка зрения в этом вопросе до сих пор не достигнута. Считаю, что возникла необходимость обсудить некоторые правила и критерии, применяемые при моделировании.

Основные принципы. Общеизвестно, что цель моделирования заключается в исследовании реального процесса, выполняемом в аналитической или численной форме. Прежде, чем обсуждать этот вопрос, уточним применяемые в статье термины. В качестве первичных примем термины «физическое явление» и «химическое явление». Под первым предлагаем понимать эмиссионные процессы, изменение агрегатного состояния, формы или размеров тел, под вторым – превращение одних веществ в другие.

Процессом будем считать последовательность физических и химических явлений, находящихся под влиянием ряда независимых переменных. Состояние процесса отражает совокупность зависимых переменных. Часть из них может быть измерена экспериментально. Модель процесса определим как его представление с помощью другого схожего (или тождественного) процесса, построенного на ряде упрощающих допущений относительно явлений, составляющих процесс. Эту модель назовем физико-химической. Для математического описания модели будем использовать известные уравнения, соотношения и формулы (формула Герца–Кнудсена, закон действующих масс и др.). В конечном итоге это описание представит собой систему уравнений. Его решение, чаще всего в численной форме, позволит выявить связи между переменными.

Главное в обсуждаемой задаче – это адекватность полученных результатов моделирования. Для ее формальной проверки следует ввести какой-либо критерий. Так, пусть в распоряжении исследователя есть экспериментальные результаты в виде ряда значений одной из зависимых переменных (обозначим y), измеренных при N значениях одной из независимых переменных x :

$$y_i = f(x_i), \quad i = 1, \dots, N. \quad (1)$$

В эксперименте с результатами (1) точки x_i лежат в заданном интервале и их выбор не критичен. Такой эксперимент обычно называют пас-

сивным. В (1) символом f обозначена функциональная связь между двумя переменными, которая нам неизвестна. Если теперь с помощью модели установить связь между переменными и вычислить в каждой заданной точке значения зависимой переменной:

$$y_i^* = f^*(x_i), \quad i = 1, \dots, N, \quad (2)$$

то для проверки адекватности модели может быть использован критерий

$$\delta^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i^* - y_i)^2. \quad (3)$$

В (2) символом f^* условно обозначена функциональная связь между переменными, выявленная при моделировании. Причем формально аналитическая форма этой связи не важна.

Используя принятую терминологию, предлагается принять в качестве фундаментальных следующие принципы моделирования:

- разработка физико-химической модели изучаемого процесса, содержащей допущения о физических и химических явлениях, составляющих процесс;

- разработка математического описания физико-химической модели с использованием общепринятых уравнений, соотношений и формул;

- численное или аналитическое исследование модели;

- проверка адекватности модели. Для этого обычно применяют статистический критерий близости экспериментальной и модельной зависимостей типа (3). Критерий должен позволить учесть случайную ошибку измерения. Простейший вариант – визуальная оценка адекватности;

- при неадекватности модели ее усложняют, вводя дополнительные явления.

Моделирование реактивного распыления.

Процессом реактивного распыления будем считать последовательность физико-химических явлений, происходящих на всех поверхностях вакуумной камеры (рис. 1). В простейшем случае распыляют металлическую мишень M в реактивной среде, содержащей смесь аргона Ag и химически активного газа X_2 .

Основными независимыми переменными служат поток реактивного газа, вводимого в камеру (входной поток) Q_0 , и ток (плотность тока) разряда j . С их помощью устанавливают необходимый режим осаждения пленки. В эту же группу входят постоянные параметры системы распыле-

ния (площади и температуры распыляемой мишени, подложки и стенки вакуумной камеры, быстрота откачки высоковакуумного насоса и др.). В конкретной системе распыления эти параметры имеют неизменные значения, однако при моделировании не составит труда изучить их влияние на процесс.

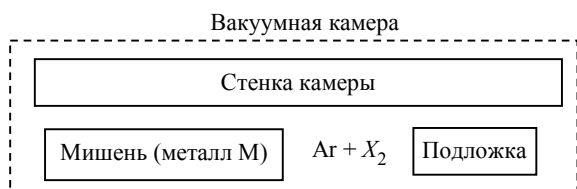


Рис. 1. Поверхности в вакуумной камере
Fig. 1. Surfaces in a vacuum chamber

Состояние процесса отражают зависимые переменные в виде парциального давления реактивного газа p , напряжения разряда, потоков реактивного газа на поверхности мишени, стенки и подложки и др. Причем измеримы только первые две величины.

При составлении физико-химической модели реактивного распыления учтем, что процесс в целом есть совокупность нескольких взаимосвязанных парциальных процессов, протекающих либо в газовой среде, либо на одной из поверхностей. С учетом этой особенности модель можно построить в виде совокупности этих процессов, в каждом из которых описаны явления, происходящие в соответствующей части системы распыления. Далее остановимся на обсуждении этих явлений.

Мишень. Осаждение пленки соединения металла с реактивным газом M_mX_n на подложке определяется главным образом явлениями, происходящими на поверхности мишени (m и n – стехиометрические параметры). Кинетика процесса на поверхности мишени определяется конкуренцией формирования слоя соединения и распыления этого слоя ускоренными ионами аргона [1], [2]:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sput}, \quad (4)$$

где θ_t – доля поверхности мишени, покрытая пленкой соединения (подстрочный индекс t означает мишень (англ. target)); $(d\theta_t/dt)_{ch}$ – скорость формирования пленки; $(d\theta_t/dt)_{sput}$ – скорость ее распыления. Следует иметь в виду, что в (4), как и во всех аналогичных уравнениях далее, второе слагаемое имеет отрицательное значение.

Установлено, что при реактивном распылении мишень может работать в двух стационарных режимах [7]. Металлическому режиму, когда на поверхности мишени отсутствует соединение M_mX_n , соответствует неравенство $(d\theta_t/dt)_{ch} \ll (d\theta_t/dt)_{sput}$.

В реактивном режиме, когда для (4) справедливо $(d\theta_t/dt)_{ch} \gg (d\theta_t/dt)_{sput}$, вся поверхность мишени покрыта соединением M_mX_n .

Аналитическое описание явления распыления в (4) обычно не вызывает труда.

Сложнее происходит формирование пленки M_mX_n , которое тоже представляет собой процесс, включающий несколько явлений. Поэтому с его аналитическим описанием возникают наибольшие трудности.

Обычно предполагают, что формированию пленки на поверхности мишени предшествует физическая адсорбция молекул реактивного газа [8]–[10], плотность потока которого из газовой среды на поверхность

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (5)$$

где p и m – парциальное давление реактивного газа и масса его молекулы; $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура газа.

Формула (5) справедлива при равенстве температур газа и сорбирующей поверхности. Более общий случай – неизотермический, в котором сорбцию задают изотермой Ленгмюра. Она позволяет вычислить долю поверхности мишени θ_{0t} , покрытую адсорбированными молекулами газа при заданных условиях [11]:

$$\theta_{0t}(T_0, T_t, p) = \frac{b(T_0, T_t)p}{1 + b(T_0, T_t)p}. \quad (6)$$

В (6) параметр $b(T_0, T_t)$ есть функция температур газа T_0 и мишени T_t :

$$b(T_0, T_t) = \frac{\alpha_0 \tau_a}{N_{ph} \sqrt{2\pi mkT_0}} \exp\left(\frac{Q_{ph}}{kT_t}\right), \quad (7)$$

где α_0 – коэффициент конденсации молекул реактивного газа; $\tau_a \approx 10^{-13}$ с – среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии; N_{ph} – концентрация центров физической адсорбции; Q_{ph} – теплота физической адсорбции, Дж/кмоль.

Сорбированные молекулы газа вступают во взаимодействие с атомами металла, формируя

пленку $M_m X_n$ на поверхности мишени. Этот процесс разные авторы представляют с помощью разнообразных явлений:

1. Хемосорбция. Самая простая модель роста пленки, в которой допускается, что каждая молекула реактивного газа потока с плотностью (5), адсорбированная на поверхности мишени, с вероятностью α (коэффициент прилипания) взаимодействует с атомами металла, формируя пленку [12]–[24]:

$$\left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} = \frac{2}{N_{ph}} \alpha J (1 - \theta_t). \quad (8)$$

2. Прямая имплантация. Более сложная, чем (8), модель, в которой допускается формирование пленки $M_m X_n$ в поверхностных слоях мишени за счет прямой имплантации в нее ионизированных атомов или молекул реактивного газа [25]–[34]. Очевидно, что эти частицы с высокой вероятностью возникают в газовом разряде, поэтому такой механизм формирования пленки нельзя исключить из рассмотрения. Кинетическое уравнение (4) в этом случае следует записать в виде

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{impl} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sput}, \quad (9)$$

где $(d\theta_t/dt)_{impl}$ – скорость роста пленки соединения $M_m X_n$ за счет ионной имплантации.

Толщину приповерхностного слоя в обсуждаемой модели задают параметры распределения $X_2(x)$ проекционного пробега в мишени заряженных частиц. В качестве распределения пробегов молекулярных ионов X_2^+ , например, часто используют гауссиан:

$$X_2(x) = \frac{D_I}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (10)$$

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

Если модель, заданная кинетическим уравнением (9), неадекватна, то ее можно дополнить, например хемосорбцией. Тогда (9) примет вид

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{impl} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sput}. \quad (11)$$

3. Имплантация атомов X за счет разрушения молекул $M_m X_n$ на поверхности мишени прямым ударом иона Ag^+ (knock-on effect) [35]–[37]. Эта модель, как и все остальные, имеет вероятност-

ный характер. Ее характеризуют количеством имплантированных атомов на один ион Ag^+ . Если допустить, что адекватна модель распыления, построенная на всех упомянутых ранее допущениях, то кинетическое уравнение (11) следует дополнить еще одним слагаемым:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{impl} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{kn} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{sput}, \quad (12)$$

где $(d\theta_t/dt)_{kn}$ – скорость роста пленки соединения $M_m X_n$ за счет указанного эффекта.

4. Диффузия. Мишень, на поверхности которой сорбированы молекулы реактивного газа, представляет собой неравновесную термодинамическую систему, в которой нельзя исключить диффузионный поток таких частиц в приповерхностные слои мишени с формированием пленки соединения $M_m X_n$. Очевидно, что для учета этого явления необходимо воспользоваться одним из решений уравнения диффузии при заданных начальных и граничных условиях:

$$\frac{d[X_2(x, t)]}{dt} = D(T) \Delta[X_2(x, t)], \quad (13)$$

где $[X_2(x)]$ – концентрация молекул реактивного газа на глубине x поверхностного слоя мишени; $D(T)$ – коэффициент диффузии молекул X_2 в мишени, зависящий от температуры, в соответствии с законом Аррениуса; Δ – оператор Лапласа. Поскольку источник реактивного газа в вакуумной камере имеет неограниченную мощность, то в модели распыления можно использовать известное для этого случая решение (13)

$$[X_2(x, t)] = X_{20} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D(T)t}}\right), \quad (14)$$

где X_{20} – поверхностная концентрация молекул реактивного газа, которую можно определить с помощью (5); $\operatorname{erfc}(z)$ – дополнительная функция ошибок, z – обозначение переменной, указанной в скобках.

Следуя логике записи кинетических уравнений (4), (9), (11) и (12), при необходимости учесть диффузию в них необходимо добавить слагаемое $(d\theta_t/dt)_{dif}$. Явление диффузии при моделировании процессов реактивного распыления до настоящего времени не применяли.

Модели формирования пленки на поверхности мишени, указанные ранее, используют исключительно для изотермических условий, при которых допускают равенство температур всех поверхностей в вакуумной камере. Если отказаться от этой гипотезы, то, как будет видно из последующего, возникнет неясность с применением выделенных моделей для поверхностей подложки и стенки камеры. Для неизотермических условий может быть использована следующая модель.

5. Поверхностная химическая реакция [11], [38]–[41]. В этой модели допускается, что температуры всех поверхностей внутри вакуумной камеры различны, а температура газовой среды равна температуре стенки. При этом справедливо кинетическое уравнение

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{chem}} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{sput}}. \quad (15)$$

Формирование пленки M_mX_n на мишени в этом случае (первое слагаемое в (15)) происходит за счет физико-химического процесса, включающего поверхностную химическую реакцию, протекающую в соответствии с законом действующих масс:

$$\left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{chem}} = \frac{1}{N_{\text{chem}}} k(T_t) \theta_{0t}^{n/2m} (1 - \theta_t), \quad (16)$$

где N_{chem} – концентрация центров химической реакции на поверхности мишени; $k(T_t)$ – константа скорости реакции по Аррениусу:

$$k(T_t) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_t}\right), \quad (17)$$

где k_0 – постоянная (предэкспоненциальный множитель), E_a – энергия активации поверхностной реакции; θ_{0t} – величина, определяемая формулами (6) и (7).

Указанные явления на мишени, приводящие к формированию на ней пленки соединения, использованы при моделировании реактивного распыления разными авторами. Причем каждое из них могло применяться в качестве единственной возможности или в сочетании с другими явлениями. Примеры таких применений более подробно описаны в [4]. В этой же статье отмечено, что применения только поверхностной химической реакции в неизотермических условиях вполне достаточно для получения адекватной модели.

При моделировании процесса на мишени необходимо учесть не только явления, связанные с формированием пленки соединения, но и дру-

гие возможные явления, инициированные ионной бомбардировкой мишени.

6. Явления, связанные с нагреванием мишени [39]–[46]. 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. Термоэлектронная эмиссия изменяет плотность тока разряда j :

$$j = (1 + \gamma)j_+ + j_-. \quad (18)$$

Здесь γ – коэффициент потенциальной ионно-электронной эмиссии; j_+ – плотность ионного тока; j_- – плотность тока термоэлектронной эмиссии (закон Ричардсона–Дешмана):

$$j_-(T_t) = AT_t^2 \exp\left(-\frac{\Phi_t}{kT_t}\right), \quad (19)$$

где $A \approx 120 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$; Φ_t – работа выхода электронов для материала мишени.

Выражения (18) и (19) указывают на то, что при распылении за счет нагревания мишени может измениться одна из основных независимых переменных. Совершенно очевидно, что это следует учесть при составлении уравнений, описывающих модель.

Нагревание мишени дополнительно инициирует ее испарение, которое аналитически описывают уравнением Герца–Кнудсена, выражающим плотность потока испаренных с поверхности мишени частиц $J_t^{\text{ev}}(T_t)$:

$$J_t^{\text{ev}} = \frac{10^{(A-B/T_t)}}{\sqrt{2\pi m_t k T_t}}, \quad (20)$$

где A и B – постоянные, задающие давление насыщенного пара материала поверхностного слоя мишени; m_t – масса частицы поверхностного слоя мишени. При моделировании следует иметь в виду, что значения параметров A , B и m_t в (20) зависят от режима работы мишени. В металлическом режиме (поверхностным слоем мишени является металл) указанные величины необходимо взять для металла, в реактивном – для соединения M_mX_n .

Учтем явление испарения, изменив кинетическое уравнение (15):

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{ch}} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{sput}} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{\text{ev}}. \quad (21)$$

В (21) последнее слагаемое $(d\theta_t/dt)_{ev}$ описывает дополнительное удаление поверхностного слоя мишени за счет испарения. Выражения (18)–(21) были успешно использованы при моделировании реактивного распыления горячих и сэндвич-мишеней.

Все, что изложено в пп. 1–6, предоставляет широкие возможности для моделирования реактивного распыления. Если выбрана потенциально возможная физико-химическая модель процесса на мишени, то ее аналитическое описание обычно записывают в форме стационарного уравнения. Например, при выборе только хемосорбции уравнение стационарного состояния мишени получают из (4) и (8):

$$\left(\frac{d\theta_t}{dt}\right) = \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{ch} + \left(\frac{d\theta_t}{dt}\right)_{spC} = \frac{2}{N_{ph}} \alpha J (1 - \theta_t) - \left(\frac{j}{e}\right) S_c \theta_t = 0, \quad (22)$$

где S_c – коэффициент распыления соединения $M_m X_n$. Во втором слагаемом (22) плотность тока записана в простейшем виде без учета коэффициента ионно-электронной эмиссии.

Кроме мишени в системе распыления существуют подложка и стенка вакуумной камеры (см. рис. 1), которые тоже необходимо описать аналитически.

Подложка (стенка камеры). При изучении явлений, происходящих на этих поверхностях, используем в обозначениях подстрочный индекс $i = s$ или w (substrate или wall). На выделенных поверхностях происходят идентичные процессы. Они отличаются только в связи с различием их площадей и температур в неизотермических условиях. На них, как и на мишени, должна формироваться пленка $M_m X_n$. Но поскольку поверхности не подвержены бомбардировке заряженными частицами, часть механизмов формирования пленки $M_m X_n$ из пп. 1–6 невозможны.

При моделировании процессов на поверхностях подложки и стенки следует понимать, что они полностью зависят от потока реактивного газа и потоков, которые генерирует поверхность мишени. Будем считать, что в любой произвольный момент времени поверхность мишени служит источником потока атомов M с плотностью J_{tM} и молекул $M_m X_n$ с плотностью J_{tC} , которые осаждаются на поверхность подложки и стенки.

Явления, протекающие на выделенных поверхностях, выразим с помощью следующего кинетического уравнения:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{ch} + \left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{spC} + \left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)_{spM}, \quad i = s, w. \quad (23)$$

Кинетическое уравнение (23), как и все предыдущие, содержит компоненты, описывающие формирование и удаление пленки $M_m X_n$. Слагаемое $(d\theta_i/dt)_{ch}$ в (23) задает увеличение доли θ_i i -й поверхности, покрытой пленкой соединения, возникшей вследствие взаимодействия молекул реактивного газа с ее частью, покрытой металлом; $(d\theta_i/dt)_{spC}$ описывает увеличение θ_i за счет потока молекул $M_m X_n$, распыленных с поверхности мишени и падающих на часть стенки, покрытой металлом; $(d\theta_i/dt)_{spM}$ описывает уменьшение θ_i за счет потока атомов M , распыленных с поверхности мишени и падающих на часть стенки, покрытой соединением $M_m X_n$. Формированию пленки, которое описывает первое слагаемое в (23) так же, как и для мишени, предшествует физическая адсорбция (см. (5) и (6)).

Уравнение (23) служит исходным для вывода уравнения стационарного состояния i -й ($i = s, w$) поверхности. Задача несложная и для ее решения советуем обратиться к [4].

Потоки газа. Каждая поверхность, на которой формируется пленка соединения $M_m X_n$, потребляет реактивный газ. В случае применения модели хемосорбции его количество оценивают потоком

$$Q_i = \alpha J (1 - \theta_i) A_i, \quad i = t, s, w, \quad (24)$$

где J – плотность потока реактивного газа, определяемая выражением (5); A_i – площадь i -й поверхности.

При моделировании с помощью поверхностной химической реакции вместо (24) следует применить выражение

$$Q_i = \frac{n}{2} k(T_i) \theta_{0i}^{n/2m} (1 - \theta_i) A_i, \quad i = t, w, s. \quad (25)$$

Все обозначения в (25) были использованы при записи (16).

Формируемое аналитическое описание изучаемой модели уже содержит шесть алгебраических уравнений. Три из них описывают стационарные

состояния поверхностей в вакуумной камере типа (22) и три – газовые потоки (24) или (25). Их нужно дополнить уравнениями:

– откачки камеры вакуумным насосом со скоростью S_p

$$Q_p = pS_p; \quad (26)$$

– газового баланса

$$Q_0 = Q_t + Q_s + Q_w + Q_p. \quad (27)$$

Теперь полная система включает восемь уравнений (22)–(24) (или (25)), (26), (27). Задачу решают численно, получая необходимые зависимости, основная из которых – зависимость парциального давления реактивного газа от его расхода и плотности тока разряда $p = f(Q_0, j)$. При решении системы уравнений можно определить и другие функции, например аналогичные зависимости доли поверхности мишени, занятой соединением $\theta_i = f(Q_0, j)$, или потока реактивного газа на i -ю поверхность $Q_i = f(Q_0, j)$, $i = t, s, w$, и т. д. Конечно, результатами вычислений станут одномерные зависимости типа $p = f(Q_0)$ при $j = \text{const}$ или $p = f(j)$ при $Q_0 = \text{const}$. Однако следует учесть, что прямое вычисление любой из указанных зависимостей невозможно, так как система уравнений плохо определена – в некотором диапазоне значений Q_0 она может иметь три решения [40]. Поэтому практически систему уравнений решают в предположении, что независимой переменной вместо Q_0 является парциальное давление p .

Алгоритм вычислений относительно прост, поскольку между уравнениями системы отсутствуют нелинейные связи. Для вычисления одного значения интересующей нас функции задают значения p и j . Далее:

1) последовательно из уравнений стационарного состояния поверхностей типа (22) определяют величины θ_i ($i = t, s, w$);

2) последовательно вычисляют все потоки газа в системе распыления, используя для этого выражения (24)–(26);

3) вычисляют входной поток газа, соответствующий заданному значению давления и плотности тока разряда. Последовательность вычислений 1–3 повторяют при измененных значениях p и j . Так возникают циклические вычисления.

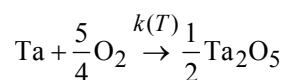
Пример моделирования. Для примера используем данные о реактивном распылении танталовой мишени в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ из [4], представленные в таблице.

Параметры модели реактивного распыления танталовой мишени в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$
Model parameters of reactive atomization of tantalum target in an $\text{Ar} + \text{O}_2$ medium

Параметр	Значение
S_M	0.600
S_C	0.024
$k_0 \cdot 10^{33}, \text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	1.100
$E_a \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$	7.400
$Q_{ph}, \text{ккал/моль}$	10
$N_{ph} \cdot 10^{18}, \text{м}^{-2}$	14.5
α_0	1.0
$S_p, \text{м}^3/\text{с}$	0.006...0.012
$A_t, \text{м}^2$	0.002
$A_w, \text{м}^2$	0.02...0.06
$A_s, \text{м}^2$	0.001
$T_t, \text{К}$	700
$T_w, \text{К}$	300
$T_s, \text{К}$	600

Обозначения: S_M, S_C – коэффициенты распыления; α_0 – коэффициент конденсации атомов кислорода на тантале; Q_{ph} – теплота физической адсорбции кислорода на тантале; N_{ph} – концентрация центров физической адсорбции молекул кислорода на тантале; k_0, E_a – постоянная и энергия активации скорости реакции по Аррениусу. Подстрочные индексы М и С соответствуют танталу и оксиду тантала, соответственно.

Модель процесса в этой задаче была основана на поверхностной химической реакции:



с константой скорости (17). Система уравнений, описывающая модель, была записана с учетом изотермы Ленгмюра (6). Она включила уравнения стационарного состояния всех поверхностей с учетом для мишени выражений (15) и (16), а также уравнения для газовых потоков (25)–(27). Модель была использована для изучения зависимостей, которые не измеримы при выполнении экспериментов. Результаты моделирования представлены на рис. 2 и 3.

Рис. 2 отражает зависимость потока кислорода на мишень от его входного потока и площади стенки камеры. Кривые на рис. 2 содержат участки с отрицательной производной, что показывает возможность гистерезиса при выполнении экспериментов. Из рисунка следует, что площадь стенки

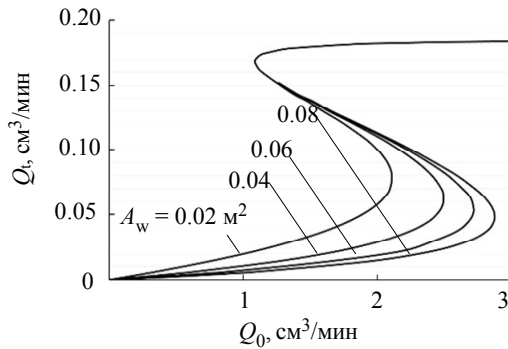


Рис. 2. Зависимость потока кислорода на мишень от величины Q_0 и площади стенки A_w
Fig. 2. Dependence of the oxygen onto the target on the value of Q_0 and wall area A_w

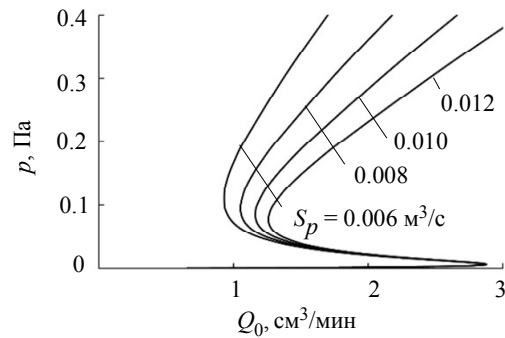


Рис. 3. Зависимость парциального давления кислорода от величины Q_0 и скорости действия насоса S_p
Fig. 3. Dependence of the partial pressure of oxygen on the value of Q_0 and the speed S_p

при оксидном режиме работы не влияет на поток кислорода на мишень (верхняя область графиков). Это влияние существенно только в металлическом режиме (нижняя область графиков), причем при увеличении площади стенки точки прямого перехода из металлического в оксидный режим смещаются в область бóльших значений Q_0 . Характерно, что в стационарном оксидном режиме поток кислорода на мишень неизменен. Физически полученные результаты вполне понятны. Их можно было бы предсказать, но они получены с помощью моделирования, что придает им особую ценность.

Рис. 3 содержит зависимость парциального давления кислорода от его входного потока и скорости откачки вакуумной камеры S_p . Они тоже содержат участки с отрицательной производной, что характерно для любых аналогичных зависимостей. Эти результаты показывают, что в металлическом режиме (нижняя область рис. 3) величина S_p не влияет на процесс. Точки изменения металлического режима на оксидный при разных значениях S_p отличаются незначительно. Однако при переходе в оксидный режим это влияние становится значимым (верхняя область рис. 3), так что точка обратного перехода мишени в металлический режим при увеличении S_p смещается в область бóльших значений Q_0 .

Заключение. Данная статья представляет собой краткое резюме обзора об истории и развитии моделировании процесса реактивного распыления [4]. Ее цель можно сформулировать как приглашение к дискуссии о применении фундаментальных принципов моделирования физико-химических процессов для задач реактивного распыления. Принятие этих принципов позволяет сде-

лать процедуру моделирования универсальной, непротиворечивой и достоверной. Их применение для моделирования процессов реактивного распыления полезно, поскольку может помочь, особенно начинающим авторам, в составлении моделей. В статье модель процесса определена как его представление с помощью другого схожего (или тождественного) процесса, построенного на ряде упрощающих допущений. Эта модель названа физико-химической.

При обсуждении определены нескольких основных терминов: физическое явление – эмиссионный процесс, приводящий к изменению агрегатного состояния, формы или размеров тел; химическое явление – эмиссионный процесс, приводящий к превращению одних веществ в другие. Процессом предлагается считать последовательность физических и химических явлений, находящихся под влиянием ряда независимых переменных. Состояние процесса отражает совокупность зависимых переменных. Часть из них может быть измерена экспериментально.

В качестве фундаментальных предложены несколько принципов моделирования:

- разработка физико-химической модели изучаемого процесса, содержащей допущения о физических и химических явлениях, составляющих процесс;
- разработка математического описания физико-химической модели с использованием общепринятых уравнений, соотношений и формул;
- численное или аналитическое исследование модели;
- проверка адекватности модели;
- при неадекватности модели ее усложняют, вводя дополнительные явления.

Выделены основные явления на поверхностях и в газовой среде системы распыления. На мишени к ним отнесены хемосорбция, прямая имплантация атомов реактивного газа, имплантация атомов X за счет разрушения молекул M_mX_n на поверхности мишени прямым ударом иона Ar^+ (knock-on effect), диффузия атомов реактивного газа, поверхностная химическая реакция, термоэлектронная эмиссия и испарение. Описаны особенности явлений на поверхностях подложки и стенки вакуумной камеры. Заданы уравнения для газовых потоков в системе распыления. В простейшем случае распыления одной металлической мишени в смеси $Ar + X_2$ система уравнений, описывающая физико-химическую модель реак-

тивного распыления, содержит восемь алгебраических уравнений. Выявлять влияние на процесс независимых переменных предложено посредством численного решения полученной системы уравнений с помощью заданного алгоритма.

Приведен пример моделирования на основе неизоэнтальной поверхностной химической реакции, который показал возможность изучать зависимости, характеризующие процесс реактивного распыления, которые экспериментально неизмеримы.

Статья адресована главным образом начинающим исследователям, которые отважились на попытку разобраться в особенностях моделей реактивного распыления, предложенных разными авторами.

Список литературы

- Heller J. Reactive sputtering of metals in oxidising atmospheres // *Thin Solid Films*. 1973. Vol. 17, no. 2. P. 163–176. doi: 10.1016/0040-6090(73)90125-9.
- Shinoki F., Itoh A. Mechanism of RF reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 1975. № 46(8). P. 3381–3384. doi: 10.1063/1.322242.
- Shapovalov V. I. Modeling of reactive sputtering. History and development // *Materials*. 2023. № 16(8). P. 3258. doi: 10.3390/ma16083258.
- 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.
- Holland L., Siddall G. The properties of some reactively sputtered metal oxide films // *Vacuum*. 1953. Vol. 3, no. 4. 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, no. 4. P. 183–189. doi: 10.1049/jbire.1953.0022.
- Schiller S., Beister G., Sieber W. 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. 111(3). P. 259–268. doi: 10.1016/0040-6090(84)90147-0.
- Affinito J., Parsons R. R. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N_2 and Ar/O_2 atmospheres // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2, no. 3. P. 1275–1284. doi: 10.1116/1.572395.
- Effect of pressure in reactive ion beam sputter deposition of zirconium oxides / M. Yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, S. Ogawa // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988. Vol. 6, no. 4. P. 2326–2332. doi: 10.1116/1.575584.
- Avaritsiotis J. N., Tsiogas C. D. A reactive sputtering process model for symmetrical planar diode systems // *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 209, no. 1. P. 17–25. doi: 10.1016/0040-6090(92)90004-U.
- Barybin A. A., Shapovalov V. I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, no. 5. P. 054905. doi: 10.1063/1.2435795.
- Modeling of reactive sputtering of compound materials / S. Berg, H. Blom, T. Larsson, C. Nender // *J. Vac. Sci. Technol.* 1987. Vol. 5, no. 2. P. 202–207. doi: 10.1116/1.574104.
- Process modeling of reactive sputtering / S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender, T. Larsson // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1989. Vol. 7, no. 3. P. 1225–1229. doi: 10.1116/1.576259.
- 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, no. 6. P. 3596–3604. doi: 10.1063/1.1543650.
- Modeling of multicomponent reactive sputtering / M. Moradi, C. Nender, S. Berg, H.-O. Blom, A. Belkind, Z. Orban // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. Vol. 9, no. 3. P. 619–624. doi: 10.1116/1.577376.
- Reactive sputtering using two reactive gases / P. Carlsson, C. Nender, H. Barankova, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1993, Vol. 11, no. 4. P. 1534–1539. doi: 10.1116/1.578501.
- 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, no. 4. P. 2231–2234. doi: 10.1116/1.580051.
- 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.
- 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, no. 16. P. 161504. doi: 10.1063/1.2196048.
- 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*. 2003. Vol. 21, no. 6. P. 1981–1987. doi: 10.1116/1.1619418.

21. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes // T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, no. 16. P. 164106. doi: 10.1063/1.1906333.
22. 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.* 2008. Vol. 26, no. 4. P. 565–570. doi: 10.1116/1.2913582.
23. 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, no. 9. P. 093302. doi: 10.1063/1.3124380.
24. Modeling and experimental study of hysteresis during the reactive sputter deposition of titanium oxides and nitrides using a pulsed DC magnetron / K. Evdokimov, M. Konishchev, Z. Sun, D. Avdeeva, S. Tverdokhlebov // *Mater. Sci. Forum.* 2022. Vol. 1065. P. 215–229. doi: 10.4028/p-nu5t9z.
25. 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, no. 1–4. P. 193–197. doi: 10.1016/j.nimb.2004.10.044.
26. Berg S., Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 476, no. 2. P. 215–230. doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051.
27. Depla D., De Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183, no. 2–3. P. 184–189. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.
28. Depla D., De Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: The influence of chemisorption and gettering // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 183, no. 2–3. P. 190–195. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.
29. Strijckmans K., Depla D. A time-dependent model for reactive sputter deposition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. № 47(23). P. 235302. doi: 10.1088/0022-3727/47/23/235302.
30. 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.
31. 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, no. 8. P. 080901. doi: 10.1063/1.4976717.
32. 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. doi: 10.1016/j.tsf.2019.05.045.
33. 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.
34. 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, no. 35. P. 355302. doi: 10.1088/1361-6463/ac761c.
35. Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering / D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, R. De Gryse // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40, no. 7. P. 1957–1965. doi: 10.1088/0022-3727/40/7/019.
36. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, 2008. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3.
37. 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.
38. 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.
39. Shapovalov V. I. Hot target. Physico-chemical model of reactive sputtering // *Technol. Phys.* 2019. Vol. 64. P. 926–932. doi: 10.1134/S1063784219070211.
40. Shapovalov V. I. Physicochemical model for reactive sputtering of a sandwich target // *J. Appl. Phys.* 2023. Vol. 133, no. 8. P. 085301. doi: 10.1063/5.0128399.
41. Simulation of target surface chemical state in a hot-target HiPIMS process // A. V. Kaziev, D. V. Kolodko, A. V. Tumarkin, M. M. Kharkov, V. Yu. Lisenkov // *Chem-ChemTech.* 2023. Vol. 66, no. 12. P. 76–81. doi: 10.6060/ivkkt.20236612.6879.
42. Substrate heating and cooling during magnetron sputtering of copper target // V. I. Shapovalov, A. A. Komlev, A. S. Bondarenko, P. B. Baykov, V. V. Karzin // *Phys. Lett. A.* 2016. Vol. 380, no. 7–8. P. 882–885. doi: 10.1016/j.physleta.2015.12.021.
43. Kozin A. A., Shapovalov V. I. Modeling of thermal processes in magnetrons with single hot target and «sandwich-target» // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 359. P. 451–458. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.070.
44. Mechanical properties of titanium nitride films obtained by reactive sputtering with hot target / R. V. Babinova, V. V. Smirnov, A. S. Useenov, K. S. Kravchuk, E. V. Gladkikh, V. I. Shapovalov, I. L. Mylnikov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 872, no. 1. P. 012035. doi: 10.1088/1742-6596/872/1/012035.
45. Shapovalov V. I., Minzhulina E. A. Studying heating of magnetron target based on measurement of substrate temperature // *Vacuum.* 2019. Vol. 161. P. 324–327. doi: 10.1016/j.vacuum.2019.01.001.
46. Bondarenko A., Kolomiytsev A., Shapovalov V. The target heating influence on the reactive magnetron sputtering process // *J. Phys.: Conf. Series.* 2016. Vol. 729. P. 012006 (3 p.). doi: 10.1088/1742-6596/729/1/012006.

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

<https://orcid.org/0000-0003-2196-6851>

References

1. Heller J. Reactive sputtering of metals in oxidising atmospheres // *Thin Solid Films*. 1973. Vol. 17, no. 2. P. 163–176. doi: 10.1016/0040-6090(73)90125-9.
2. Shinoki F., Itoh A. Mechanism of RF reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 1975. № 46(8). P. 3381–3384. doi: 10.1063/1.322242.
3. Shapovalov V. I. Modeling of reactive sputtering. History and development // *Materials*. 2023. № 16(8). P. 3258. doi: 10.3390/ma16083258.
4. Shapovalov V. I. Modelirovanie reaktivnogo raspyleniya. Obzor // *Izv. SPbGJeTU «LjeTI»*. 2023. Т. 16, № 10. С. 5–32. doi: 10.32603/2071-8985-2023-16-10-5-32. (In Russ.).
5. Holland L., Siddall G. The properties of some reactively sputtered metal oxide films // *Vacuum*. 1953. Vol. 3, no. 4. P. 375–391. doi: 10.1016/0042-207x(53)90411-4.
6. Veszi G. A. The modern single-layer selenium photo-electric cell // *J. British Inst. Radio Eng.* 1953. Vol. 13, no. 4. P. 183–189. doi: 10.1049/jbire.1953.0022.
7. Schiller S., Beister G., Sieber W. 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. 111(3). P. 259–268. doi: 10.1016/0040-6090(84)90147-0.
8. Affinito J., Parsons R. R. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N_2 and Ar/O_2 atmospheres // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2, no. 3. P. 1275–1284. doi: 10.1116/1.572395.
9. Effect of pressure in reactive ion beam sputter deposition of zirconium oxides / M. Yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, S. Ogawa // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988. Vol. 6, no. 4. P. 2326–2332. doi: 10.1116/1.575584.
10. Avaritsiotis J. N., Tsiogas C. D. A reactive sputtering process model for symmetrical planar diode systems // *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 209, no. 1. P. 17–25. doi: 10.1016/0040-6090(92)90004-U.
11. Barybin A. A., Shapovalov V. I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, no. 5. P. 054905. doi: 10.1063/1.2435795.
12. Modeling of reactive sputtering of compound materials / S. Berg, H. Blom, T. Larsson, C. Nender / *J. Vac. Sci. Technol.* 1987. Vol. 5, no. 2. P. 202–207. doi: 10.1116/1.574104.
13. Process modeling of reactive sputtering / S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender, T. Larsson // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1989. Vol. 7, no. 3. P. 1225–1229. doi: 10.1116/1.576259.
14. 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, no. 6. P. 3596–3604. doi: 10.1063/1.1543650.
15. Modeling of multicomponent reactive sputtering / M. Moradi, C. Nender, S. Berg, H.-O. Blom, A. Belkind, Z. Orban // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. Vol. 9, no. 3. P. 619–624. doi: 10.1116/1.577376.
16. Reactive sputtering using two reactive gases / P. Carlsson, C. Nender, H. Barankova, S. Berg // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1993, Vol. 11, no. 4. P. 1534–1539. doi: 10.1116/1.578501.
17. 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, no. 4. P. 2231–2234. doi: 10.1116/1.580051.
18. 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.
19. 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, no. 16. P. 161504. doi: 10.1063/1.2196048.
20. 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*. 2003. Vol. 21, no. 6. P. 1981–1987. doi: 10.1116/1.1619418.
21. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes // T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, no. 16. P. 164106. doi: 10.1063/1.1906333.
22. 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*. 2008. Vol. 26, no. 4. P. 565–570. doi: 10.1116/1.2913582.
23. 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, no. 9. P. 093302. doi: 10.1063/1.3124380.
24. Modeling and experimental study of hysteresis during the reactive sputter deposition of titanium oxides and nitrides using a pulsed DC magnetron / K. Evdokimov, M. Konishchev, Z. Sun, D. Avdeeva, S. Tverdokhlevov // *Mater. Sci. Forum*. 2022. Vol. 1065. P. 215–229. doi: 10.4028/p-nu5t9z.

25. 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, no. 1–4. P. 193–197. doi: 10.1016/j.nimb.2004.10.044.
26. Berg S., Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476, no. 2. P. 215–230. doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051.
27. Depla D., De Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 183, no. 2–3. P. 184–189. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.
28. Depla D., De Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: The influence of chemisorption and gettering // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 183, no. 2–3. P. 190–195. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.
29. Strijckmans K., Depla D. A time-dependent model for reactive sputter deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. № 47(23). P. 235302. doi: 10.1088/0022-3727/47/23/235302.
30. 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.
31. 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, no. 8. P. 080901. doi: 10.1063/1.4976717.
32. 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. doi: 10.1016/j.tsf.2019.05.045.
33. 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.
34. 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, no. 35. P. 355302. doi: 10.1088/1361-6463/ac761c.
35. Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering / D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, R. De. Gryse // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40, no. 7. P. 1957–1965. doi: 10.1088/0022-3727/40/7/019.
36. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, 2008. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3.
37. 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.
38. 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.
39. Shapovalov V. I. Hot target. Physico-chemical model of reactive sputtering // Technol. Phys. 2019. Vol. 64. P. 926–932. doi: 10.1134/S1063784219070211.
40. Shapovalov V. I. Physicochemical model for reactive sputtering of a sandwich target // J. Appl. Phys. 2023. Vol. 133, no. 8. P. 085301. doi: 10.1063/5.0128399.
41. Simulation of target surface chemical state in a hot-target HiPIMS process // A. V. Kaziev, D. V. Kolodko, A. V. Tumarkin, M. M. Kharkov, V. Yu. Lisenkov // Chem-ChemTech. 2023. Vol. 66, no. 12. P. 76–81. doi: 10.6060/ivkkt.20236612.6879.
42. Substrate heating and cooling during magnetron sputtering of copper target // V. I. Shapovalov, A. A. Komlev, A. S. Bondarenko, P. B. Baykov, V. V. Karzin // Phys. Lett. A. 2016. Vol. 380, no. 7–8. P. 882–885. doi: 10.1016/j.physleta.2015.12.021.
43. Kozin A. A., Shapovalov V. I. Modeling of thermal processes in magnetrons with single hot target and «sandwich-target» // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 359. P. 451–458. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.070.
44. Mechanical properties of titanium nitride films obtained by reactively sputtering with hot target / R. V. Babinova, V. V. Smirnov, A. S. Useenov, K. S. Kravchuk, E. V. Gladkikh, V. I. Shapovalov, I. L. Mylnikov // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 872, no. 1. P. 012035. doi: 10.1088/1742-6596/872/1/012035.
45. Shapovalov V. I., Minzhulina E. A. Studying heating of magnetron target based on measurement of substrate temperature // Vacuum. 2019. Vol. 161. P. 324–327. doi: 10.1016/j.vacuum.2019.01.001.
46. Bondarenko A., Kolomiytsev A., Shapovalov V. The target heating influence on the reactive magnetron sputtering process // J. Phys.: Conf. Series. 2016. Vol. 729. P. 012006 (3 p.). doi: 10.1088/1742-6596/729/1/012006.

Information about the author

Viktor I. Shapovalov – Dr Sci. (Eng.), Professor of the Department of Physical Electronics and Technology, Saint Petersburg Electrotechnical University. Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation.

E-mail: vishapovalov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2196-6851>

Статья поступила в редакцию 03.04.2024; принята к публикации после рецензирования 13.05.2024; опубликована онлайн 30.09.2024.

Submitted 03.04.2024; accepted 13.05.2024; published online 30.09.2024.