На правах рукописи

Шашин Дмитрий Евгеньевич

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

Специальность:

05.11.14 – Технология приборостроения

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования (ФГБОУ ВО) «Поволжский Государственный Технологический Университет» г. Йошкар-Ола.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
**Сушенцов Николай Иванович**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
**Садыков Марат Фердинантович**, заведующий кафедрой «Теоретические основы электротехники» ФГБОУ ВО «КГЭУ» г. Казань;
кандидат технических наук, доцент
**Колесник Леонид Леонидович**, кафедра «Электронные технологии в машиностроении», ФГБОУ ВО «МГТУ им. Баумана», г. Москва.

Ведущая организация: АО «Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш»»,
г. Москва

Защита состоится «9» апреля 2020 года в 15 часов 30 минут на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.028.03 на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет им. А.Н. Туполева – КАИ», ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет», ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет» по адресу:

г. Казань, ул. Карла Маркса, д.31/7, ауд. 301

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» и на сайте *http://www.kai.ru/* .

Автореферат разослан «__»_____года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 999.028.03,
доктор технических наук, доцент С.В. Козлов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

На сегодняшний момент применение чувствительных элементов УФ излучения на основе ZnO ограничено только диапазоном А ($\lambda$ = 315–390 нм), по

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

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

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

**Целью данной работы** является разработка технологии изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента ультрафиолетового диапазона за счет применения фотодиэлектрического эффекта в тонких пленках ZnO, путем оптимизации технологических параметров реактивного магнетронного распыления.

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

— создать технологическое оборудование для получения фотодиэлектрических пленок ZnO;

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

— создать тонкие пленки ZnO с заданными значениями диэлектрической проницаемости;

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

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

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

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

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

2) Разработан метод формирования пленок ZnO, использующий дополнительную магнитную систему с обратной полярностью магнитов, в которой за счет увеличения дополнительного магнитного поля у поверхности подложки, в пленках ZnO достигаются значения диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8, что значительно отличается от диэлектрической проницаемости объемного оксида цинка (8,5).

3) Разработана математическая модель, отражающая зависимость значения диэлектрической проницаемости от трех факторов, в том числе двух наиболее значимых, включающих рабочее давление и содержание кислорода в рабочей смеси, показывающая, что варьирование этих двух факторов определяет основные условия,

позволяющие выращивать тонкие пленки ZnO со значениями диэлектрической проницаемости от 3,2 до 4,8.

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

**Практическая ценность и реализация результатов работы.**

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

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

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

4) Разработанная методика реализации технологии получения тонких пленок ZnO со степенью проявления диэлектрических свойств, достаточных для регистрации в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм, позволит расширить функциональные возможности чувствительных элементов и повысить выход годных приборов.

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

**Методы исследования.** Получение основных научных результатов базируется на спектрофотометрии, атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии; конвертном методе определения

оптических характеристик, многофакторном технологическом эксперименте, четырехзондовом методе измерения сопротивления тонких пленок, также применена математическая обработка результатов исследования с использованием пакетов прикладных программ MathCad 15.0.

**Положения, выносимые на защиту.**

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

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

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

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

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

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на научно-технических конференциях: IV, V, VI Всероссийской научно-практической конференции «Современные наноструктурированные материалы для солнечной энергетики» (Чебоксары 2015–

2018), XI, XIII, XIV международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология» (Москва, 2016, 2018, 2019), Международном фестивале инноваций, знаний и изобретательства (Сербия, г. Нови Сад, 2017), Научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава Поволжского государственного технологического университета (г. Йошкар-Ола, 2017–2018), XIII Международной научной школе «Наука и инновации — 2018» (г. Йошкар-Ола 2018), XXII Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед 2019».

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

**Личный вклад автора.** В работе [2] автором лично разработана последовательность технологических операций для получения пленок ZnO со степенью проявления диэлектрических свойств, достаточных для регистрации в них фотодиэлектрического эффекта в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм, и построения на его основе чувствительного элемента, исследованы оптимальное напряжение и частота измерительного сигнала для чувствительного элемента, определенна спектральная чувствительность элемента в ультрафиолетовом диапазоне. В работе [4] автором разработана математическая модель, связывающая технологические параметры магнетронного распыления с диэлектрической проницаемостью тонких пленок ZnO. В работе [7] автором был разработан комплект технологической документации на изготовление несбалансированного магнетрона. В работе [8], автором произведены составление алгоритма работы и отладка управляющей программы частотно-регулируемого привода вращения подложки при модернизации установки магнетронного распыления УВН–71П3.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 107 наименований и одного приложения.

Она изложена на 113 страницах машинописного текста, приведено 48 рисунков и 18 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, приведена степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая ценность проведенных исследований. Приведены используемые методы исследований, степень достоверности и апробация результатов. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе «Детектирование УФ излучения и технологии создания чувствительных элементов для УФ диапазона»** проведен анализ литературы, посвященной проблемам детектирования УФ-излучения, материалам и технологиям формирования чувствительных элементов УФ диапазона.

На сегодняшний момент активно разрабатываются тонкопленочные чувствительные элементы УФ-диапазона как более эффективные, технологичные, миниатюрные и простые устройства, предлагающие новые возможности для детектирования УФ-излучения. Дальнейшее развитие тонкопленочных чувствительных элементов будет определяться достижениями в развитии технологий нанесения качественных тонких пленок.

Основными материалами, для производства чувствительных элементов УФ диапазона являются широкозонные полупроводники, наиболее востребованным из которых является ZnO (Eg=3,37 эВ), ввиду его высокой прозрачности в видимой области спектра, а также высокой химической и термической стабильности. Анализ преимуществ и недостатков существующих технологий получения пленок ZnO выявил, что реактивное магнетронное распыление является наиболее эффективным методом получения тонких пленок ZnO по сравнению с другими способами формирования оксидных тонких пленок [1;2].

Зарядовые и поляризационные процессы заложены в основу работы множества информационно-измерительных приборов, определяя их основные эксплуатационные характеристики, однако на сегодня нет опубликованных работ,

по использованию фотодиэлектрического эффекта в фотометрических информационно-измерительных приборах, для детектирования УФ-излучения.

На основании изученной литературы сформулирована цель работы и определенны задачи, которые нужно решить, для достижения цели.

**Вторая глава «Технологическое оборудование и методики исследования тонких пленок оксида цинка»** посвящена разработке оригинальной магнетронной распылительной системы, позволяющей увеличить степень ионизации осаждаемых частиц за счет увеличения магнитного поля у поверхности подложки.

Основным методом повышения доли кристаллической фазы и уменьшения образований Zn, который является донорной примесью для ZnO, при напылении нелегированных пленок, является увеличение температуры подложки. Однако воздействие высоких температур во время осаждения пленки увеличивает собственное поглощение ZnO в видимом диапазоне спектра (кривые $k_4(\lambda)$, $k_5(\lambda)$, $k_6(\lambda)$ на Рисунке 1) . Увеличение поглощения в видимом диапазоне спектра недопустимо, при разработке чувствительных элементов ультрафиолетового диапазона, так как элемент начинает реагировать на видимый диапазон.

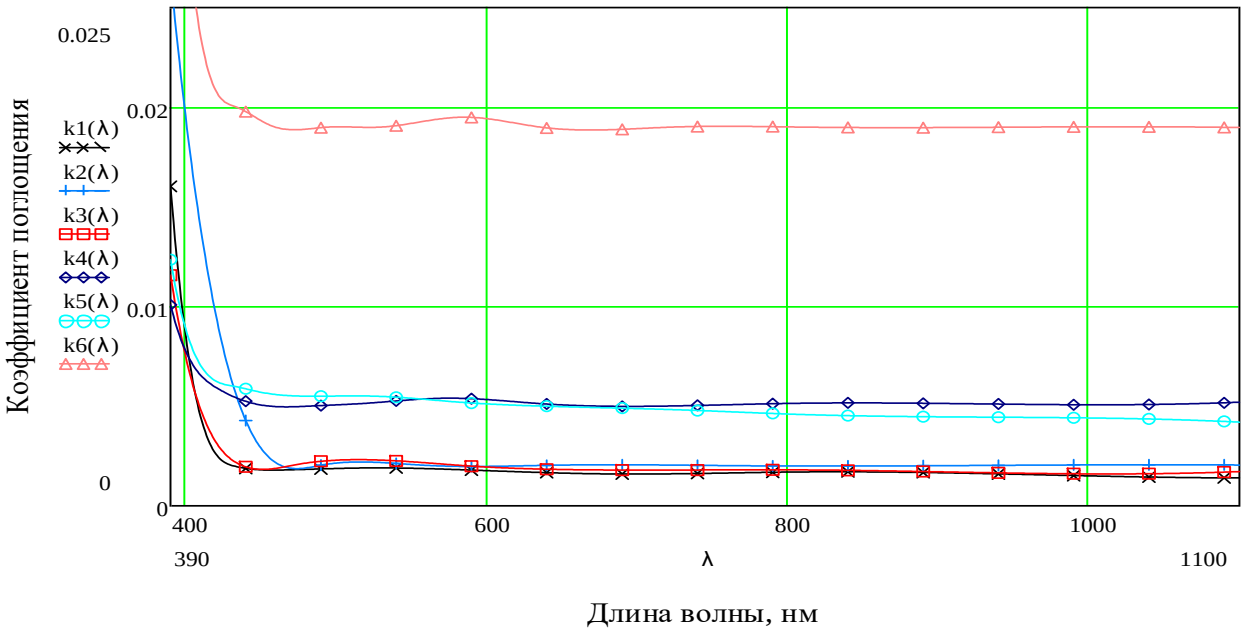


Рисунок 1 – График зависимости коэффициента поглощения от длины волны: $k_1(\lambda)$ — пленка без нагрева с магнитной системой, $k_2(\lambda)$ — температура подложки 80 °С с магнитной системой, $k_3(\lambda)$ — температура подложки 120 °С с магнитной системой, $k_4(\lambda)$ — температура подложки 160 °С, $k_5(\lambda)$ — температура подложки 200 °С, $k_6(\lambda)$ — температура подложки 240 °С

С целью уменьшения негативного влияния высокой температуры в процессе формирования пленки была разработана дополнительная магнитная система, которая обеспечивает увеличение степени ионизации осаждаемых частиц за счет увеличения магнитного поля у поверхности подложки, что препятствует образованию включений цинка в формирующейся пленке и уменьшает собственное поглощение ZnO в видимом диапазоне. Особенность конструкции магнетронной распылительной системы заключается в наличии магнитной системы, расположенной за подложкодержателем, напротив магнетрона (Рисунок 2).

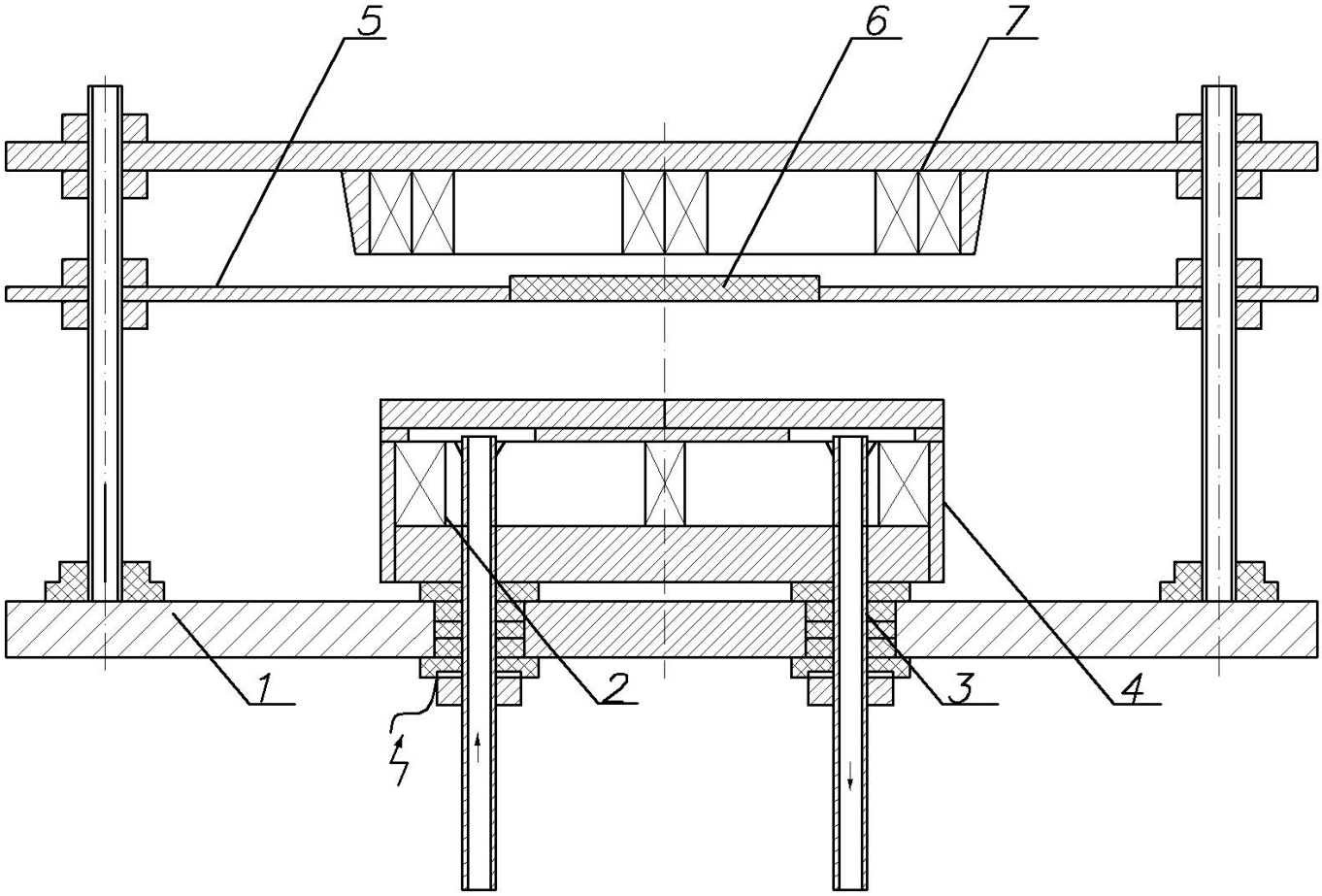


Рисунок 2 – Магнетронная распылительная система: 1 – вакуумная камера, 2 – магнитная система магнетрона, 3 – вакуумный ввод, 4 – несбалансированный магнетрон, 5 – подложкодержатель, 6 – подложка, 7 – дополнительная магнитная система

Магнетронная распылительная система включает несбалансированный магнетрон [7;5] и дополнительную магнитную систему с обратной полярностью магнитов. Конфигурация линий магнитного поля магнетронной распылительной системы приведена на Рисунке 3.

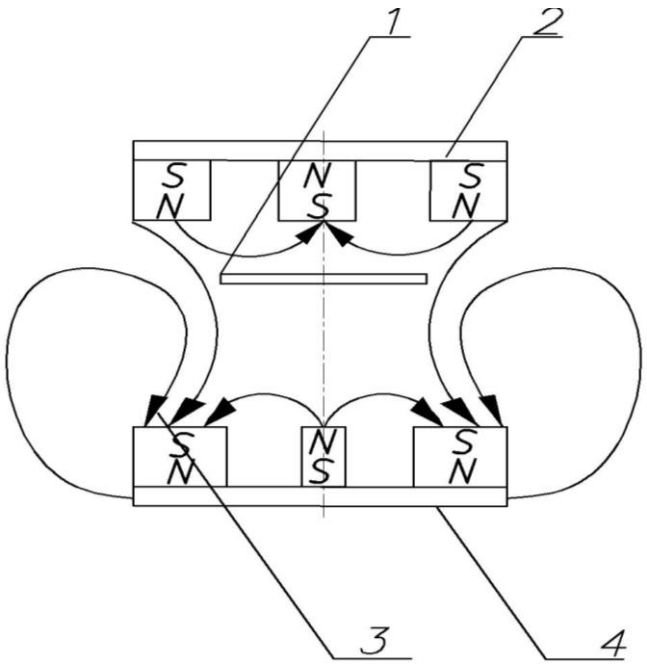


Рисунок 3 – Линии магнитного поля магнетронной системы: 1 – подложка; 2 – дополнительная магнитная система; 3 – магнитная система магнетрона; 4 – силовые линии магнитного поля

Применение в технологическом процессе данной системы позволило сократить коэффициент поглощения тонких пленок ZnO (Рисунок 1, кривые $k_1(\lambda)$, $k_2(\lambda)$, $k_3(\lambda)$).

В **третьей главе «Исследование влияния технологических параметров магнетронного распыления на оптические свойства тонких пленок ZnO»** разработаны метод магнетронного распыления, в котором за счет применения дополнительной магнитной системы получены модифицированные свойства пленки ZnO, позволившие уменьшить значения диэлектрической проницаемости с 8,5 до 3,2, обеспечивающие высокую чувствительность к УФ излучению и математическая модель, связывающая технологические параметры магнетронного распыления с диэлектрической проницаемостью полученных пленок [3; 4].

Напыление серии образцов тонких пленок ZnO проводилось на установке УВН–71П3 методом реактивного магнетронного распыления. Для получения образцов тонких пленок ZnO использовали аргон и кислород чистотой 99 %. В качестве изменяемых факторов выбирались три основных параметра: рабочее давление газов, концентрация кислорода в рабочей смеси и время осаждения. Значения других параметров поддерживались и измерялись с необходимой точностью: мощность магнетронного разряда — 0,35±0,02 кВт, расстояние от подложки до мишени — 100±0,5 мм, температура подложки — 100±2 °С. Из значений показателя преломления и коэффициента пропускания, для каждой

пленки была определенна величина диэлектрической проницаемости, она варьировалась от 3,2 до 4,8 (Таблица 1, параметр $\varepsilon_{изм}$).

Порядок построения математической модели содержит двадцать экспериментов по формированию тонких пленок оксида цинка при различных параметрах напыления и отбор этих параметров из плана эксперимента, составленного по методу рототабельного центрального композиционного плана. Матрица эксперимента представлена в Таблице 1.

Таблица 1

| № | $X_1 - P_{раб}$ | | $X_2 - C_{кис}$ | | $X_3 - t_н$ | | $Y_{изм} - \varepsilon_{изм}$ | $Y_{расч.} - \varepsilon_{расч}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | –1 | 0,8 Па | –1 | 40 % | –1 | 240 с | 3,2 | 3,151 |
| 2 | +1 | 1,2 Па | –1 | 40 % | –1 | 240 с | 4,2 | 4,193 |
| 3 | –1 | 0,8 Па | +1 | 60 % | –1 | 240 с | 3,7 | 3,653 |
| 4 | +1 | 1,2 Па | +1 | 60 % | –1 | 240 с | 4,7 | 4,695 |
| 5 | –1 | 0,8 Па | –1 | 40 % | +1 | 360 с | 3,2 | 3,151 |
| 6 | +1 | 1,2 Па | –1 | 40 % | +1 | 360 с | 4,2 | 4,193 |
| 7 | –1 | 0,8 Па | +1 | 60 % | +1 | 360 с | 3,7 | 3,653 |
| 8 | +1 | 1,2 Па | +1 | 60 % | +1 | 360 с | 4,7 | 4,695 |
| 9 | +1,682 | 1,3 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 4,8 | 4,799 |
| 10 | –1,682 | 0,7 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,2 | 3,247 |
| 11 | 0 | 1 Па | +1,682 | 67 % | 0 | 300 с | 4,3 | 3,345 |
| 12 | 0 | 1 Па | –1,682 | 33 % | 0 | 300 с | 3,5 | 3,501 |
| 13 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | +1,682 | 401 с | 3,9 | 3,923 |
| 14 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | –1,682 | 199 с | 3,9 | 3,923 |
| 15 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,9 | 3,923 |
| 16 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,9 | 3,923 |
| 17 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,9 | 3,923 |
| 18 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,9 | 3,923 |
| 19 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,9 | 3,923 |
| 20 | 0 | 1 Па | 0 | 50 % | 0 | 300 с | 3,9 | 3,923 |

После вычисления коэффициентов уравнения, значимых и незначимых факторов, полученное регрессионное уравнение принимает следующий вид [1,3]:

$$\varepsilon = 3{,}923 + 0{,}52P_{раб} + 0{,}03P_{раб}^2 + 0{,}251C_{кис} \quad (1)$$

Полученное регрессионное уравнение (1) проверялось на адекватность с помощью критерия Фишера:

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

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

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

$f_1$, $f_2$ —количество степеней свободы;

$Y$ — значение, полученное в ходе эксперимента;

$Y'$ — значение, полученное в ходе расчета;

$N$ — число опытов;

$n$ —число параллельно проведенных опытов.

Проверка на адекватность показала, что разработанную математическую модель, связывающую технологические параметры получения с диэлектрической проницаемостью тонких пленок ZnO можно с вероятностью 0,95 считать адекватной ($F_{расч.}$=2,368<$F_{табл.}$=2,7).

Уравнение (1) показывает, что варьирование значений параметров $X_1$ — $P_{раб}$ (рабочее давление) и $X_2$ — $C_{кис}$ (содержание кислорода в рабочей смеси) в данном диапазоне, позволяет выращивать тонкие пленки оксида цинка со значениями диэлектрической проницаемости ε от 3,2 до 4,8, что значительно отличается от диэлектрической проницаемости объемного оксида цинка (8,5).

В **четвертой главе «Фотодиэлектрический чувствительный элемент ультрафиолетового диапазона»** представлена методика реализации технологии получения пленок ZnO со степенью проявления фотодиэлектрических свойств, достаточных для регистрации в них фотодиэлектрического эффекта и построения чувствительного элемента на его основе.

Для исследования фотодиэлектрического эффекта в тонких пленках ZnO были изготовлены тестовые варианты чувствительных элементов [6], по технологии, представленной на Рисунке 4 [1;5].

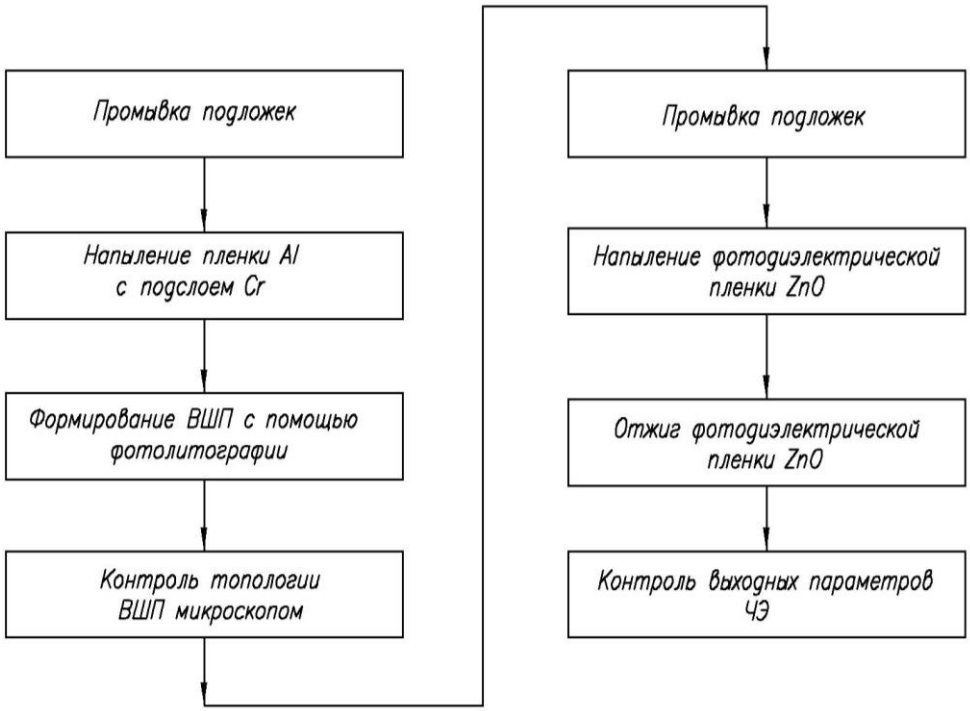


Рисунок 4 – Схема технологического маршрута изготовления фотодиэлектрического ЧЭ УФ диапазона на основе тонких пленок ZnO

На Рисунке 5 изображена схема измерения емкости чувствительного элемента, при воздействии на него УФ-излучением [5].

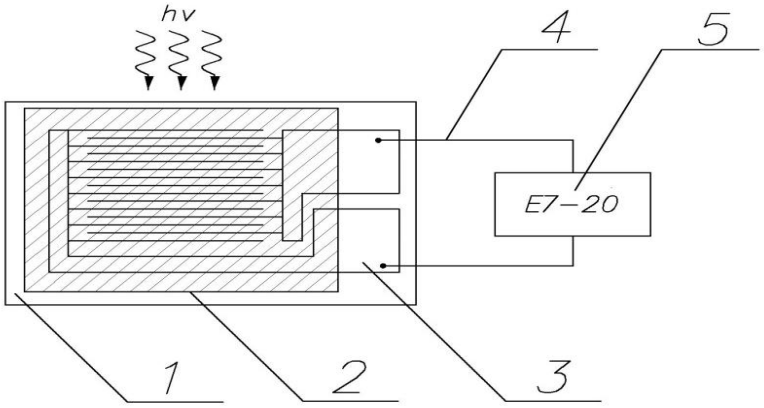


Рисунок 5 – Схема регистрации изменения емкости чувствительного элемента: 1 – подложка из стекла КВ, 2 – пленка ZnO, 3 – электроды, 4 – выводы, 5 – измеритель Е7–20

Для облучения чувствительного элемента использовали источники излучения, входящие в состав спектрофотометра СФ–2000. Рабочая щель спектрофотометра составляла 1 нм для ультрафиолетового излучения и 1,5 нм для видимого излучения. Для регистрации изменения емкости чувствительного элемента под действием излучения к выводам подключали измеритель иммитанса Е7–20, при напряжении измерительного сигнала 1 В и частоте 500 кГц.

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

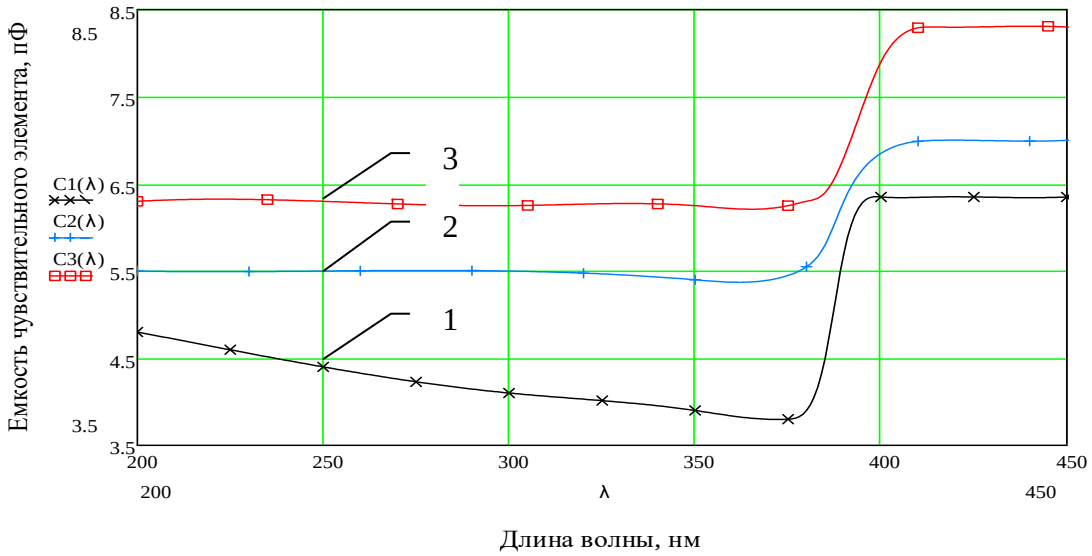


Рисунок 6 – Зависимость емкости от длины волны воздействующего излучения для трех видов чувствительных элементов, отличавшихся значениями ε на $\lambda > 390$ нм, то есть при отсутствии чувствительности ε к излучению: 1 – ε = 3,2; 2 – ε = 4,0; 3 – ε = 4,8

Для исследования возможности построения фотодиэлектрического чувствительного элемента была выбрана пленка ZnO с начальной диэлектрической проницаемостью 3,2. Результаты исследования спектральной чувствительности фотодиэлектрического элемента на этой пленке представлены на Рисунке 7. Для оценки спектральной чувствительности на фотодиэлектрический элемент подавалось излучение в диапазоне длин волн (200–800 нм) при напряжении измерительного сигнала 1 В и частоте 500 кГц.

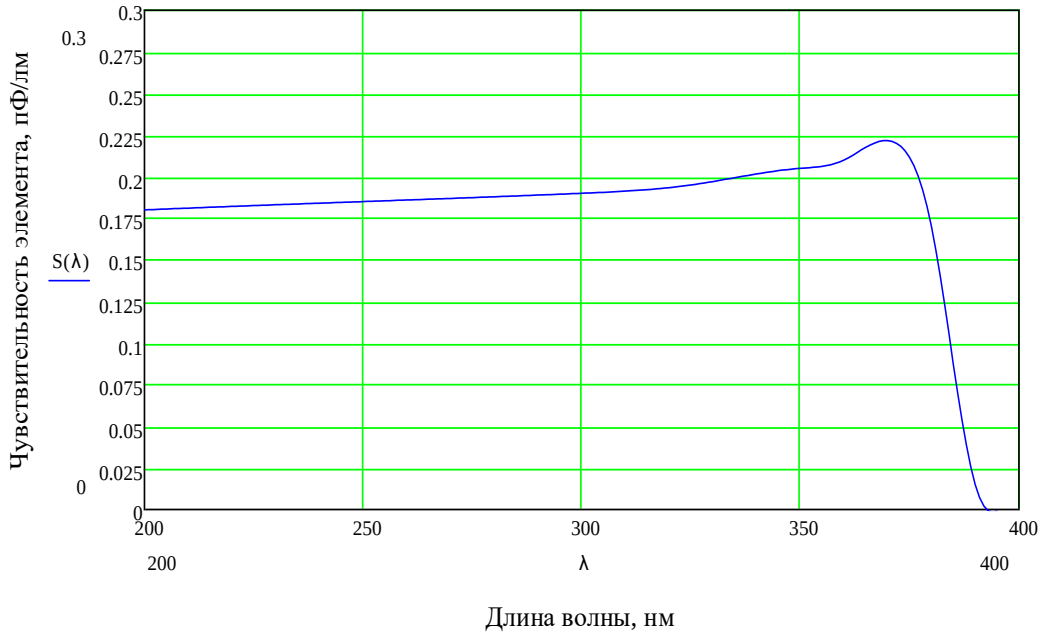


Рисунок 7 – Характеристика спектральной чувствительности фотодиэлектрического элемента

Из графика видно, что по мере возрастания длины волны в УФ диапазоне, чувствительность фотодиэлектрического элемента возрастает. Длина волны максимума спектральной чувствительности приходится на $\lambda = 372$ нм, что соответствует значению чувствительности фотодиэлектрического элемента $S = 0{,}22$ пФ/лм. Это объясняется наибольшим значением собственного поглощения ZnO при этой длине волны. В диапазоне длин волн больше 390 нм, чувствительность снижается, и падает практически до нуля. Спектральная чувствительность фотодиэлектрического элемента в диапазоне 200–390 нм составляет 0,2 пФ/лм, что подтверждает возможность построения чувствительного

элемента в диапазоне длин волн от 190 до 390 нм на основе обнаруженного фотодиэлектрического эффекта.

В **заключении** изложены основные результаты исследования.

Намеченная цель диссертационного исследования достигнута, поставленные задачи решены в полном объеме, в том числе:

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

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

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

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

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

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК:*

1) **Шашин Д.Е.** Фотодиэлектрический чувствительный элемент ультрафиолетового диапазона и особенности его изготовления // Вестник ПГТУ. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. – 2019. – №4 – С.75–84.

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

3) **Шашин Д.Е.** Разработка математической модели, связывающей технологические параметры получения с комплексной диэлектрической проницаемостью тонких пленок оксида цинка, синтезированных методом магнетронного распыления / Д.Е. Шашин // Вестник ПГТУ. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. – 2018. – №3 – С.74–81.

*Статья, опубликованная в научном издании базы данных Scopus:*

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

*Охранные документы*.

5) Патент на изобретение № 2690369 РФ. Способ изготовления фотодиэлектрического чувствительного элемента для регистрации ультрафиолетового излучения / **Шашин Д.Е.**; Заявитель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 2690369; заявл. 25.10.2018; опубл. 03.06.2019.

6) Патент на полезную модель № 184584 РФ. Фотодиэлектрический чувствительный элемент для регистрации оптического излучения / **Шашин Д.Е.**; Заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 184584 заявл. 17.07.2018; опубл. 31.10.2018.

7) Патент на полезную модель № 180112 РФ. Магнетрон с увеличенным коэффициентом использования материала мишени / **Шашин Д.Е.**, Сушенцов Н.И.,

Степанов С.А.; Заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 180112; заявл. 20.04.2017; опубл.03.05.2018.

8) Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016613065 РФ. Программа управления частотно-регулируемым приводом вращения подложки / **Шашин Д.Е.**, Мороз А.В. Степанов С.А. Заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет (RU). – № 2016613065 заявл. 19.01.2016; опубл. 16.03.2016.

*Статьи и материалы докладов конференций:*

9) **Shashin D**. Development of a technology for the production of cell of fuel cells with a proton exchange membrane / D. Shashin, S. Stepanov, N. Sushentsov // International conference of innovation, knowledge and creations – Novi Sad, Serbia 2017.– P. 34–36

10) **Шашин Д.Е.** Разработка вакуумной установки, для получения многослойных наноструктурированных покрытий, методом магнетронного распыления / Д.Е. Шашин, Н.И. Сушенцов, С.А. Степанов // Сборник трудов международной конференции «Двенадцатая международная научная школа» – Йошкар-Ола, 2017.– С. 139–141.

11) **Шашин Д.Е.** Автоматизированный вакуумный комплекс для создания многокомпонентных пленок нанокристаллического строения / Д.Е. Шашин, Н.И. Сушенцов, С.А. Степанов // Материалы II Всероссийской студенческой конференции «Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России» – Йошкар-Ола, 2016. – С. 124–128.

12) **Шашин Д.Е.** Система автоматического позиционирования подложки при формировании тонких пленок оксида цинка методом магнетронного распыления / Д.Е. Шашин, Н.И. Сушенцов, С.А. Степанов // Сборник тезисов по итогам Восьмой Всероссийской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» – Казань,2017. – С. 140–142.

13) **Шашин Д.Е.** Разработка оборудования для получения фотоэлектрических преобразователей на тонкопленочной основе, методом магнетронного распыления /

Д.Е. Шашин, Н.И. Сушенцов // Сборник трудов пятой всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики» – Чебоксары, 2017. – С.33–36.

14) **Шашин Д.Е**. Формирование и исследование тонкопленочных структур на основе оксида меди и оксида цинка, получаемых методом реактивного магнетронного распыления, для применения в солнечной энергетике / Д.Е. Шашин, С.А. Степанов, Н.И. Сушенцов // Вестник ПГТУ. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы – 2017. – №3 – С. 69–77

15) **Шашин Д.Е.** Исследование оптических характеристик тонких пленок диоксида титана, полученных методом магнетронного распыления / Д.Е. Шашин, Н.И. Сушенцов, С.А. Степанов // Материалы 13-ой Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» – Москва, 2018. – С. 100–102.

Диссертант Шашин Д.Е.