

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Лобанов Михаил Викторович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НИОБИЕМ, ИНДИЕМ И ОЛОВОМ**

Специальность 02.00.21 –химия твердого тела

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
доктор химических наук,  
профессор Ховив А.М.

Воронеж – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДА ТИТАНА .....	10
1. Рост сплошных тонких пленок .....	10
1.2. Образование дефектов в процессе роста .....	14
2. Механизм окисления тонких пленок.....	15
2.2. Механизм окисления титана .....	20
2.3. Оксидные структуры титана .....	22
2.4. Нестехиометричность рутила .....	26
2.5. Легирование титана.....	28
3. Проводимость тонких пленок .....	30
3.3. Проводимость в сильных полях.....	33
3.4. Проводимость в слабых полях .....	34
3.7. Температурная зависимость проводимости .....	37
3.8. Электрофизические свойства $TiO_2$ .....	39
3.9. Оптические свойства $TiO_2$ .....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК.....	44
2.1. Формирование тонких металлических и оксидных пленок.....	44
2.1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия.....	45
2.1.2. Термическое испарение .....	45
2.1.3. Ионно-плазменное распыление .....	47
2.1.4. Катодное (диодное) распыление.....	48
2.1.5. Ионно-лучевое распыление.....	49
2.1.6. Магнетронное распыление-напыление .....	49
2.1.7. Высокочастотное магнетронное распыление.....	51
2.1.8. Реактивное магнетронное распыление .....	53
2.2. Методики синтеза тонкопленочных оксидных структур на основе титана...	55

2.2.1. Установка для вакуумного магнетронного осаждения .....	55
2.2.2. Подготовка подложек для формирования тонких пленок .....	59
2.2.3. Формирование тонких пленок .....	60
2.2.4. Окисление тонкопленочных металлических структур и отжиг оксидных пленок .....	63
2.3. Методики исследования состава и структуры пленок .....	64
2.3.1. Рентгенофазовый анализ .....	64
2.3.2. Абсорбционная спектроскопия.....	65
2.3.3. ИК - Фурье спектроскопия.....	67
2.3.4. Методики исследования с использованием растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.....	68
2.3.5. Измерение электросопротивления тонких пленок .....	69
2.3.6. Измерение интегрального коэффициента пропускания.....	70
ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА .....	71
3.1. Магнетронное распыление в среде аргона .....	71
3.2. Реактивное магнетронное распыление в среде аргон-кислород .....	73
3.3. Оксидирование металлической пленки титана .....	76
3.4. Оптические свойства окисленных пленок титана .....	77
3.5. Изменение структуры пленок титана в процессе оксидирования .....	79
3.6. Оксидные пленки титана, полученные реактивным магнетронным распылением .....	82
3.7. Изучение энергии оптических переходов $TiO_2$ .....	84
3.8. Стабильность фазы анатаза при воздействии температуры .....	86
ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИОБИЕМ, ИНДИЕМ И ОЛОВОМ .....	88
4.1. Получение модифицированных пленок оксида титана .....	88
4.1.1. Пленки модифицированного оксида титана, полученные методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием ....	89

4.1.2. Пленки модифицированного оксида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления .....	95
4.2. Оптические свойства сформированных тонких пленок.....	99
4.2.1. Исследование модифицированных оксидных пленок титана методом абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии .....	99
4.2.2. Энергия оптических переходов модифицированных оксидных пленок титана.....	102
4.2.3. Исследование интегрального пропускания оксидных тонких пленок .....	103
4.3. Электрофизические свойства модифицированных пленок оксида титана ..	104
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	115

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Использование прозрачных проводящих покрытий на основе тонкопленочных оксидных гетероструктур значительно расширилось благодаря стремительному развитию высокотехнологичных устройств, работающих на прозрачных электродах, таких как ЖК - дисплеи, светодиоды, солнечные батареи и др. Покрытия подобного рода должны обладать казалось бы несовместимыми свойствами: высокой ( $> 70\%$ ) прозрачностью в видимом диапазоне излучения и высокой электропроводностью. В качестве покрытий, удовлетворяющих требуемым свойствам, разрабатываются сложные соединения на основе оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), легированного оловом - ITO покрытие, оксидов цинка ( $\text{ZnO}$ ) с добавлением алюминия и гадолиния - AZO- и GZO-покрытия, ультратонкие пленки благородных металлов, графеносодержащие материалы. Однако в связи с увеличением потенциально новых применений подобных функциональных гетероструктур растет и необходимость расширения номенклатуры подобных покрытий. Помимо этого к такого рода материалам начинают предъявляться новые и более строгие требования, как по механической прочности, так и по свойствам радиационной стойкости. Важно отметить, что необходимость замены ITO на другой материал вызвана также и особенностями технологического процесса. Осаждение ITO проходит при высоких температурах, которые повреждают подложки, обладающие низкой стойкостью к температурным воздействиям, но широко применяющиеся в современной микроэлектронике.

Перспективный материал, который, с одной стороны, обладает высоким пропусканием в видимом диапазоне и электропроводностью, а с другой стороны, высокой механической и радиационной стойкостью, может быть разработан на основе диоксида титана, модифицированного примесями некоторых металлов. Несмотря на то, что электрофизические и оптические свойства диоксида титана изучаются довольно давно, в ряде случаев остаются невыясненные вопросы. Так, например, зависимость электрофизических и

оптических свойств при модификации оксида титана некоторыми металлами до конца не изучена. Нет ясного понимания механизма воздействия на проводимость тонких пленок, особенно в структуре анатаза, от типа и количества введенных примесей.

Формирование тонкопленочных структур, обладающих высоким коэффициентом пропускания, значительной электропроводностью и высокой механической стойкостью является актуальной задачей современной химии твердого тела.

**Цель работы:** выявление взаимосвязи между способом формирования, составом и структурой тонкопленочного оксида титана и его оптическими и электрофизическими свойствами.

**Задачи:**

- разработка способа магнетронного распыления, позволяющего формировать тонкопленочные структуры на основе оксида титана, модифицированного ниобием, индием и оловом;
- изучение особенностей фазового состава и оптических свойств тонких металлических пленок титана в процессе термического оксидирования;
- установление влияния метода получения тонких пленок на структуру и свойства формируемых тонких пленок;
- изучение влияния примесей ниобия, индия и олова на микроструктуру, элементный и фазовый состав, а также оптические и электрофизические свойства пленок, сформированных на базе оксида титана.

**Научная новизна:**

- Установлено, что при формировании тонкой пленки реактивным магнетронным распылением в атмосфере аргон - кислород образуется пленка диоксида титана в структуре анатаза, при этом температура не превышает 420 К, в то время как при термическом окислении металлической пленки титана оксид формируется в модификации рутила;

➤ Показано, что за счет модификации тонких пленок диоксида титана ниобием, индием и оловом в диапазоне концентраций от 5 до 10 % возникают мелкие донорные и акцепторные уровни с энергией ионизации от  $1,53 \cdot 10^{-3}$  до  $6,01 \cdot 10^{-3}$  эВ, что в свою очередь позволяет управлять электрофизическими свойствами конечной структуры;

➤ Установлено, что введение в пленку диоксида титана ниобия, индия и олова, открывает возможность повышения проводимости сформированных слоев оксида, не уменьшая при этом его коэффициент прозрачности.

**Практическая значимость диссертационной работы** состоит в том, что на основе полученных результатов о зависимости метода формирования на структуру и свойства оксидных тонких пленок титана, а также влияния легирующих добавок на оптические и электрофизические свойства оксидных тонкопленочных покрытий можно разработать новое поколение прозрачных проводящих покрытий на основе оксидов титана. Разработанный метод реактивного магнетронного напыления легированных пленок оксида титана с температурой формирования прозрачных структур, не превышающей 420 К, позволит применять покрытия подобного типа с подложками, разрушающимися при высоких температурах.

Использованная в данной работе конструкция магнетронного распылительного источника, построенная на базе оригинального магнитного блока, может найти практическое применение в формировании оптических и других тонкопленочных покрытий, к которым предъявляются жесткие требования по равномерности формирования и контролю толщины тонкой пленки.

**Личный вклад автора.** Автором была разработана конструкция магнетронного источника и построена полуавтоматическая установка вакуумного магнетронного напыления тонкопленочных покрытий, включающая в свой состав три новых магнетрона. Были разработаны методики по работе на полуавтоматической напылительной установке и в соответствии с ними сформированы тонкие пленки, изученные в работе. Получение, анализ и описание

результатов изучения сформированных оксидных тонких пленок были произведены лично автором, либо при его непосредственном участии. Определение основных задач и обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем - доктором физико-математических наук, доктором химических наук, профессором Ховивым А. М.

**Положения выносимые на защиту:**

1. Разработан способ магнетронного распыления, позволяющий формировать оксидные пленки сложного состава в диапазоне толщин от 5 до 800 нм, с параметром однородности не хуже 1 %, за счет особой формы магнитного поля, создаваемого конусообразным выступом из магнитомягкого материала, расположенным между внутренним и внешним магнитами.

2. Показана возможность управления электрофизическими свойствами сложных оксидных пленок без потери их оптических характеристик за счет модификации оксида титана ниобием, индием и оловом в диапазоне концентраций легирующего компонента 5 - 10%.

3. При модификации пленок диоксида титана ниобием, индием и оловом можно оказывать существенное влияние на зонную структуру материала за счет образования дополнительной дефектности оксидного слоя.

4. Механизм проводимости пленок, сформированных на основе оксида титана, определяется возникновением мелких донорных и акцепторных уровней за счет введения примесей в структуру решетки.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были изложены и обсуждены в рамках следующих научных конференций: третья международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 5 - 8 июля 2014 г); VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2012» (Воронеж, 15 – 18 октября 2012 г). Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в



сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. (Задание №3.130.2014/К) и гранта РФФИ (госконтракт № 13-03-97501 р\_центр\_а).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы было опубликовано 7 печатных работ, из которых 4 статьи в рецензируемых изданиях входящих в список ВАК, 1 патент на изобретение и 2 статьи в сборниках трудов научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 139 библиографических наименований. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, иллюстрирована 55 рисунками и содержит 7 таблиц.

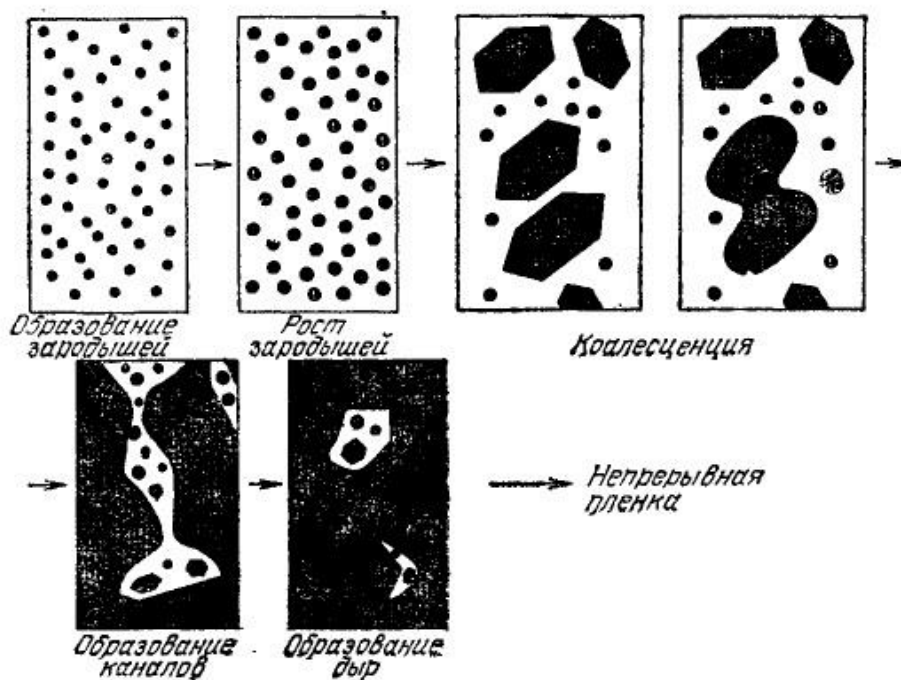
# ГЛАВА 1. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДА ТИТАНА

## 1. Рост сплошных тонких пленок

Установлено, что свойства тонкопленочных структур могут значительно различаться со свойствами объемных материалов. Свойства нехарактерные для массивных объемных материалов проявляются в тонких пленках благодаря их структуре, которая зависит от метода формирования пленки. Существует множество методов получения тонких пленок от простых механических прокатных технологий до более сложных вакуумных технологий осаждения тонкопленочных структур, в которых происходит рост пленок практически атом за атомом. Формирование пленок с помощью высокотехнологичного метода вакуумного распыления и изучение полученных материалов позволяет установить важные фундаментальные закономерности между методом формирования, структурой и свойствами тонкопленочных структур. Исходя из этого, следует отметить, что важным фактором, влияющим на свойства пленки, являются процессы, происходящие во время образования и роста тонких пленок.

Процесс формирования тонкой пленки на поверхности подложки проходит следующие основные стадии на пути к образованию сплошной тонкопленочной структуры (рисунок 1.1) [1]:

- адсорбирование атомов на поверхности подложки;
- формирование малых зародышей и кластеров;
- формирование образований критического размера;
- срастание (коалесценция) больших зародышей и кластеров с образованием промежутков в структуре пленки;
- заполнение промежутков с образованием сплошной тонкой пленки.



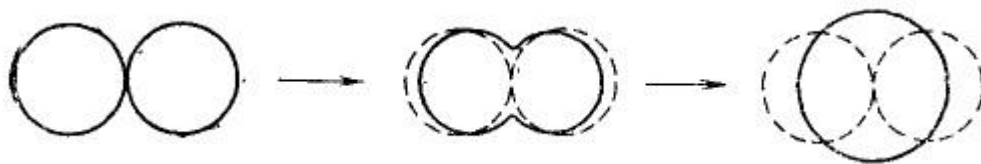
**Рисунок 1.1.** Процесс формирования сплошной тонкой пленки

Конденсация атомов осаждаемого материала, по своей сути является фазовым переходом из газообразного состояния в твердую фазу и зависит от их взаимодействия с поверхностью, на которой происходит образование тонкой пленки. Соударяющийся с поверхностью атом притягивается к ней за счет действия квадрупольных и дипольных моментов атомов приповерхностного слоя, из-за чего атом теряет нормальную компоненту скорости относительно осаждаемой поверхности, переходя в адсорбированное состояние. Термическое равновесие между адсорбированным атомом и поверхностью, требует определенного времени. Тепловая энергия вместе с кинетической энергией атома дает возможность атому двигаться по поверхности, перескакивая между потенциальными ямами. Адсорбированный атом имеет конечное время жизни, в течение которого он взаимодействует с другими атомами. Данные взаимодействия могут привести либо к образованию некоторого устойчивого кластера (зародыша), либо к химической адсорбции, становясь составной частицей поверхности, выделяя при этом тепло конденсации. В случае если атом

не образует зародыша или не адсорбируется поверхностью, возможно, его испарение с поверхности – десорбция.

Сплошная пленка формируется при высоких скоростях осаждения атомов на поверхности подложки, в связи с этим пренебрежение силами взаимодействия между соседними атомами не допускается. Перемещаясь по поверхности подложки атомы, могут сталкиваться и образовывать зародыши, которые являются более стабильными, чем адсорбированные атомы по отдельности и в значительно меньшей мере подвержены десорбции. Во многих теориях зародышеобразования утверждается, что при достижении зародышем некоторого критического размера, при котором прекращается распад на атомы и повторное испарение их с подложки, происходит только рост за счет присоединения новых адсорбирующихся атомов и соседних зародышей.

Образовавшиеся на поверхности подложки зародыши растут во всех трех измерениях, однако рост в направлении перпендикулярном подложке медленнее остальных, за счет поверхностной диффузии падающих атомов. На рисунке 1.2 схематически изображен процесс коалесценции (срастания) между двумя соседними зародышами. После слияния двух зародышей, формируется островок, имеющий меньшую площадь на поверхности подложки, чем у двух первоначальных зародышей и большую толщину, при этом происходит сглаживание и округление ярко выраженных кристаллографических форм первичных структур. [2, 3].



**Рисунок 1.2.** Схематическое изображение изменения формы зародышей во время коалесценции

Движущей силой процесса коалесценции является снижение поверхностной энергии. В случае, когда ориентация кристалла не влияет на поверхностную

энергию, общая площадь поверхности соединяющихся зародышей стремится к уменьшению до минимума.

Наблюдения показывают, что после того, как при коалесценции произошло основное уменьшение поверхностной энергии, дополнительное ее уменьшение происходит за счет образования граничных плоскостей с предпочтительной кристаллографической ориентацией, что приводит к образованию островков с хорошо развитой кристаллической огранкой.

По мере роста островков тенденция к тому, что после срастания они становятся совершенно круглыми, уменьшается. Островки начинают вытягиваться и стремятся образовать непрерывную сетчатую структуру, в которой конденсированный материал разделен длинными, узкими каналами неправильной формы [2]. Внутри сформированных каналов происходит процесс вторичного зародышеобразования, приводящий к срастанию каналов с образованием дырок, которые в дальнейшем повторяют механизм вторичного образования зародышей вплоть до момента, когда все дырки будут заполнены и сформируется сплошная тонкая пленка.

Процессы срастание зародышей с основной пленкой и быстрого исчезновения каналов аналогичны процессам, происходящим в жидкости и являются проявлением одного и того же физического эффекта, а именно, минимизации полной поверхностной энергии нарастающего материала путем ликвидации областей с высокой кривизной поверхности.

В процессе роста пленки, особенно при коалесценции, происходят заметные изменения ориентации островков. Общий механизм роста поликристаллических слоев похож на механизм роста эпитаксиальных пленок, за исключением того, что срастающиеся островки в этом случае имеют произвольную относительную ориентацию, подчиняющуюся случайному закону распределения. Обнаружено, что во время срастания происходит рекристаллизации, так что размер зерен в готовой пленке много больше среднего расстояния между начальными зародышами. Существенная рекристаллизация происходит даже, если подложка

находится при комнатной температуре, при этом в каждом зерне объединяются более сотни первоначальных зародышей. Таким образом, фактором, определяющим размер зерен в готовой пленке, является не первоначальная концентрация зародышей, а процесс рекристаллизации, происходящий при коалесценции зародышей или островков.

## **1.2. Образование дефектов в процессе роста**

Авторы [4, 5] утверждают, что в начале роста тонкой пленки, сформированные островки имеют небольшие размеры и поэтому имеют монокристаллическую структуру. Однако, с ростом и слиянием островков, в пленке возникают границы зерен или дефекты кристаллической решетки, которые существуют до тех пор, пока не произойдет слияние островков в единый кристаллит, данное явления проявляется, даже когда два первоначальных зародыша обладают абсолютно разной ориентацией. Поэтому в поликристаллических пленках непрерывно происходит процесс рекристаллизации, и в результате число зерен на единицу площади становится много меньше, чем число первоначальных зародышей. В процессе срастания островков в пленку вводится большое число дефектов, даже если пленка монокристаллическая и выровнена эпитаксиально.

Исследование дефектов, введенных в процессе роста в металлическую пленку, осажденную из паровой фазы, стало возможным в связи с использованием для изучения структуры тонких пленок электронного микроскопа. Большое число работ ряда авторов [2, 4 - 7] были направлены на наблюдение в пленках дефектов, полученных как утонением массивных кристаллов, так и осаждением из паровой фазы. Обычно исследуются монокристаллические пленки, так как в них дефекты выявляются ярче, чем в поликристаллах. Однако виды дефектов, наблюдаемых в этих пленках, и способы их образования типичны и для любой осажденной пленки, монокристаллической или поликристаллической. Дефекты упаковки и границы двойникования в ярко выраженных поликристаллических пленках будут

наблюдаться значительно реже, чем в монокристаллических, а площадь, занятая границами зерен, будет много больше в поликристаллических пленках, по сравнению с монокристаллами.

## 2. Механизм окисления тонких пленок

Окислением называют процесс гетерогенного химического взаимодействия между газом и конденсированной металлической фазой, в результате которого образуются индивидуальные химические соединения. Возможность протекания процесса окисления в конкретных условиях определяется, как и для любой химической реакции, значениями термодинамических функций системы для ее данного состояния, характеризуемого температурой и давлением, а также массой веществ, взаимодействие между которыми является предметом обсуждения. Для обсуждения в каждом конкретном случае необходимо знать состав и термодинамические характеристики исходного вещества, газовой фазы и образующихся соединений.

Однако все эти данные не дают возможности оценить наиболее существенную для практики характеристику меры развития реакции за данное время, в качестве которой могут выступать количество газа или металла, вступившего в реакцию, толщина слоев образующихся соединений и т.п. Эти кинетические особенности процесса, протекающего при заданной температуре, описываются в виде зависимости меры развития реакции от времени, отсчитываемого обычно с моменты начала эксперимента.

В итоге мы получаем выражение типа:

$$X = f(\tau), \quad (1.1)$$

где  $X$  - мера развития реакции;  $\tau$  - время, от начала процесса.

Для объяснения механизма окисления необходимо получить аналитический вид выражения, определяющего функцию  $f(\tau)$ , вывести закономерность влияния температуры в процессе реакции. В рамках теории описывается вид и физический

смысл постоянных входящих в выражение, описывающего меру развития реакции.

Параметрами, влияющими на механизм окисления, и определяющими конечный вид зависимости скорости реакции окисления  $X = f(\tau)$  являются:

- скорость химической реакции;
- скорость диффузии компонентов через слой сплошной оксидной пленки;
- эффективная площадь, через которую происходит перенос вещества.

Простейший случай протекания процесса окисления, в котором скорость окисления не зависит от времени, прошедшего с начала процесса, а определяется скоростью протекания химической реакции, описывается линейным выражением [8 - 10]

$$X = K_l \tau + C. \quad (1.2)$$

Постоянная  $K_l$  подразумевает под собой скорость химической реакции между атомами металла и окислителя, хотя не все авторы полностью соглашаются с таким описанием процесса [11]. Некоторые авторы [12] считают, что величина  $K_l$  является константой только когда сформировавшиеся продукты реакции не создают помех доставке взаимодействующих частиц окислителя к атомам металла, с которыми должен происходить процесс окисления.

Таким выражением может описываться процесс окисления щелочных и щелочноземельных металлов, на поверхности которых не образуется сплошная пленка, препятствующая проникновению частиц окислителя к поверхности металла и протеканию процессов химического взаимодействия.

Другой вариант окисления, когда соотношение молярных объемов металла и продуктов реакции позволяет формировать сплошную твердую пленку на окисляемом материале, которая влияет на скорость окисления, затрудняя доступ атомов металла и/или окислителя к фронту реакции. Чтобы реакция продолжалась, один из ее участников должен каким-то образом проникнуть к фронту реакции сквозь пленку окислов. В наиболее общем виде эту проблему можно рассмотреть на основе теории абсолютных скоростей реакции [13, 14].



Процесс диффузии частицы сквозь слой твердого тела без внешнего воздействия, заключается в переходе частицы из одного стабильного энергетического состояния в другое, которое находится на расстоянии  $\lambda$  от начального. Данный процесс сопровождается преодолением энергетического барьера высотой  $\Delta G_0$ . В таком случае, скорость переноса вещества  $V_x$ , в направлении  $x$  определяется выражением:

$$v_x = \frac{kT}{h} \lambda C e^{-\Delta G_0/RT}, \quad (1.3)$$

где  $C$  - концентрация частиц,  $\lambda$  - расстояние.

В случае диффузии частиц сквозь оксидный слой на поверхности металла легче всего активируются точечные дефекты кристаллической решетки оксида – ионы, либо атомы в междоузлиях, а также вакантные узлы решетки [15]. Энергия рассматриваемых частиц выше, чем энергия частиц, располагающихся в нормально заполненных узлах решетки, таким образом, при отсутствии внешних сил высота потенциального барьера  $\Delta G_0$  для них меньше.

Градиенты концентрации дефектов и электрического потенциала могут изменяться во времени в разных областях внутри оксида, следовательно, возможно и изменение скорости протекания процесса окисления  $V_x$ . В тоже время скорость диффузии ионов металла в оксидный слой, а также перемещения ионов, невозможно определить в качественном виде. Из этого возникает необходимость установления взаимосвязей между мгновенными скоростями окисления и переноса частиц в оксидной пленке. Изучая механизм окисления металлических пленок, достоверно может быть определена только скорость изменения состояния окислителя.

Скорость хемосорбции  $O_2$  определяется скоростью его диффузии сквозь материал оксидной пленки при условии неизменности концентрации окислителя. Выражение, определяющее скорость окисления  $V_{ox}$  при соблюдении вышеописанных условий имеет следующий вид:

$$V_{ox} = \lim_{x \rightarrow l} V_x, \quad (1.4)$$

где  $l$  - толщина пленки.

Представленное уравнение является общим уравнением окисления, когда процесс окисления определяется диффузией компонентов через слой сплошной оксидной пленки. Данное уравнение можно упростить, представив основные параметры следующим образом:

$$v_{ox} = \frac{1}{V} * \frac{dl}{d\tau}, \quad \frac{dE}{dx} = \frac{\Delta E}{l}, \quad \frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{l}, \quad \Delta E \cdot F = \Delta G,$$

$$K = V\lambda \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}},$$

где  $\Delta E$  - изменение внутреннего потенциала в оксиде, возникающее во время диффузии между границами с металлом и газом;  $\Delta C$  - разность концентраций дефектов на этих границах раздела;  $\Delta G$  - энергия образования окисла в реальных условиях окисления, а  $V$  - объем окисла.

Таким образом, настоящие градиенты потенциалов и концентраций точечных дефектов упрощаются до линейного выражения. После чего получаем

$$\frac{dl}{d\tau} = KC_l \left[ e^{-\frac{\lambda z \Delta G}{2RTl}} - \left( 1 + \frac{\lambda \Delta C}{C_l} \right) e^{\frac{\lambda z \Delta G}{2RTl}} \right], \quad (1.5)$$

где  $C_l$  - концентрация дефектов на границе оксид - газ, описываемая выражением

$$C_l = \lim_{x \rightarrow l} C. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) в общем виде чрезвычайно сложно решить, однако в ряде частных случаев его можно упростить [16].

Для тонких пленок вкладом второго и третьего слагаемого в уравнении (1.5) можно пренебречь, получая уравнение

$$\frac{dl}{d\tau} = KC_l e^{-\frac{\lambda z \Delta G}{2RTl}}, \quad (1.7)$$

Уравнение (1.5) отображающее законы роста пленок может при различных условиях, влияющих на процесс окисления принимать следующий вид:

$$\frac{l}{l} = K - B \lg \tau, \quad (1.8)$$

где  $K = 2,32 \frac{RT}{\lambda z \Delta G} \lg \frac{KC_l}{l}$ , а  $B = 2,32 \frac{RT}{\lambda z \Delta G}$ .

$$l^3 = K_3 \tau \quad (1.9)$$

$$\text{где } K_3 = 3K C_l \frac{\lambda z \Delta G}{2RT} a.$$

$$l^2 = K_p \tau, \quad (1.10)$$

$$\text{где } K_p = -2K\lambda \left( \frac{z\Delta G}{RT} C_l + \Delta C \right).$$

Уравнение (1.8) является обратным логарифмическим законом, (1.9) - кубическим законом, а (1.10) параболическим законом формирования оксидных пленок.

Обратный логарифмический закон справедлив для случая, когда основной вклад в процессе перемещения частиц определяется диффузией ионов в сильном электрическом поле. Когда второе и третье слагаемое уравнения (1.5) соизмеримо с первым, процесс окисления описывается кубическим законом в соответствии с выражением (1.9). Параболический закон роста оксидного слоя применим для случая высоких температур во время окисления и значительной толщины пленки.

Помимо факторов, влияющих на скорость окисления металла, описанных ранее стоит отметить, что эффективная площадь, сквозь которую осуществляется диффузия частиц, также играет важную роль. Здесь существует два основных варианта:

- формирование зародышей оксида;
- возникновение пузырей и пор.

Формирование зародышей оксида происходит при увеличении толщины оксидной пленки, когда быстро растущие кристаллы оксида крупного размера начинают проявлять свою индивидуальность.

Массу прореагировавшего вещества, за время в течение, которого сформированные зародыши срослись до образования тонкой оксидной пленки можно определить уравнением

$$\Delta m = K''_3 n r^3 = K'_3 \tau^3, \quad (1.11)$$

где  $n$  – среднее количество зародышей на единице площади;

$r$  – размер зародышей, зависящий от времени  $\tau$ .

За счет возникновения пор на границе раздела металл-оксид, а также формирования оксидов препятствующих диффузии частиц происходит снижение

площади, сквозь которую может осуществляться диффузия во время окисления. Предполагая, что рост оксида в пленках в основном осуществляется в соответствии с параболическим законом и, учитывая снижение площади поверхности, через которую может осуществляться диффузия ионов, Эванс вывел логарифмический закон роста оксидной пленки [17]:

$$l = K'_1 \lg a (\tau^{1/2} + K''_1). \quad (1.12)$$

## 2.2. Механизм окисления титана

Окисление титана изучалось многими авторами [18 - 24]. В ходе исследований было выявлено, что окисление титана невозможно описать каким-то одним механизмом роста оксидной пленки, т.к. на процесс окисления влияет множество параметров, которые необходимо учитывать. Важным параметром, определяющим, по какому закону происходит рост оксида на поверхности титана, является температура процесса.

Низкотемпературное окисление титана в большинстве работ [25 - 28], осуществляемое при температурах до 573 К, протекает в соответствии с логарифмическим законом роста оксидных слоев. Автор [29] утверждает, что наиболее подходящий механизм для описания окисления титана при низких температурах основывается на теории полостей Эванса.

В случае, когда температура в процессе окисления находится в диапазоне 573 - 873 К механизм роста оксидной пленки подчиняется кубическому закону [18]. По мнению автора [18] это происходит благодаря растворению кислорода в приповерхностном слое титана, при этом оксидный слой в этот момент не меняет своей толщины. Это достигается за счет того, что кислород попадает в титан из оксидной пленки  $TiO_2$  с поверхности металлического образца. Снижение толщины оксидного слоя, за счет перехода кислорода вызывает возрастание электрического поля в оксиде, что приводит к быстрому росту оксидного слоя в соответствии с механизмом Мотта.

Окисление титана при температурах выше 873 К сопровождается быстрым насыщением кислородом металлического слоя, таким образом, за коротким промежутком времени происходит переход от кубической зависимости к параболической, основой которого является диффузия ионов кислорода в окалине. Однако в некоторых работах [18, 29]. при температурах 873 - 973 К наблюдалось окисление образцов в соответствии с логарифмическим законом, что объяснялось миграцией катионных вакансий, которые мигрируя в оксидной пленке и оставаясь на границе раздела металл-оксид объединялись в полости, за счет чего снижалась, эффективная площадь, через которую диффундируют ионы.

Длительное окисление при температурах 873 – 1000 К приводит к переходу от параболического к линейному закону роста оксидного слоя на поверхности титана. Автор [18] связывает это с появлением пор и трещин в формируемом оксиде.

Дженкинс в своих работах [30, 31] сформулировал три этапа окисления титана. Первый этап (низкотемпературное окисление) сопровождается образованием плотного оксидного слоя, сквозь который перемещаются ионы кислорода. С увеличением толщины оксидной пленки начинают формироваться поры, через которые кислород беспрепятственно поступает к границе раздела металл-оксид, при этом окисление происходит в соответствии с линейной зависимостью от времени. Достигая высоких температур, образованные поры спекаются, образуя сплошную оксидную пленку, тем самым усложняя доступ ионов кислорода к границе раздела металл-оксид. Процесс оксидирования при этом определяется скоростью перемещения, за счет чего механизм окисления описывается параболическим законом.

В работе [32] автор связывал изменение механизма окисления при повышении температуры процесса со временем необходимым для установления постоянного, не зависящего от времени градиента концентрации кислорода по глубине металлического титанового слоя. Это объясняет переход от параболической к линейной зависимости окисления титана, согласно которой в

процессе абсорбции кислорода наступает момент, когда скорость отвода кислорода, адсорбируемого титаном, выравнивается со скоростью его поступления благодаря реакциям, возникающим на границе металл-оксид.

В процессе длительного окисления при температурах от 1273 К отмечалось расслоение оксидной пленки, что объяснялось [32] встречной диффузией ионов титана и кислорода в оксидном слое.

### 2.3. Оксидные структуры титана

Фазовая диаграмма системы титан - кислород представленная на рисунке 1.3 изучалась рядом авторов [25, 26]. Достоверное определение продуктов оксидирования зависит от точного установления значения параметров процесса окисления, состава и структуры.

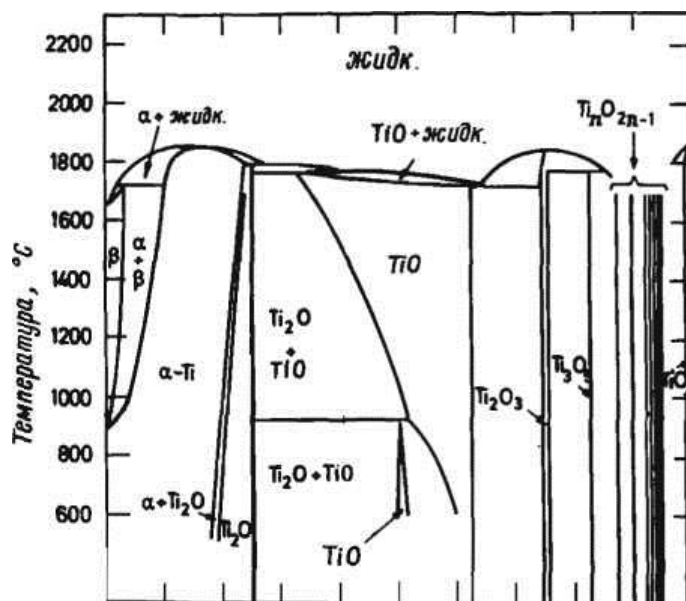
В междоузлиях катионной подрешетки может быть растворено более 30 ат. % кислорода сохраняя при этом металлический характер связи. Авторы [33 - 34] показали возможность образования упорядоченных оксидов  $Ti_6O$ ,  $Ti_3O$  и  $Ti_2O$ , также называемых субоксидами, в которых атомы кислорода расположены упорядоченно в каждой второй плоскости октаэдрических междоузлий, перпендикулярной оси *c*. В оксиде  $Ti_2O$  пустые плоскости чередуются с плоскостями, полностью заполненными междоузельными атомами кислорода. В  $Ti_3O$  треть октаэдрических междоузлий в заполненных плоскостях не занята.

Исследования субоксидов проводились с целью дополнения диаграммы состояния титан-кислород, так как присутствуют некоторые расхождения в представлении механизмов формирования подобных оксидов [35 -37] и определении их как отдельных химических соединений.

Высшими оксидами титана являются  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $TiO_2$ , а также гомологический ряд оксидов  $Ti_nO_{2n-1}$  где  $n = 4 - 10$  [38 - 40]. Хотя некоторыми авторами [41] утверждается, что  $n$  может принимать значения и больше 38, например  $TiO_{1,974}$ .

Структура высших оксидов титана формируется из октаэдров  $TiO_6$

расположенных таким образом, что для каждого оксида титана образуются общие углы, ребра или грани характерные для конкретного соединения.



**Рисунок 1.3.** Фазовая диаграмма системы титан — кислород [5]

Оксид TiO обладает схожей с NaCl структурой. Данный оксид имеет область гомогенности  $Ti_xO$ , при  $0,65 \leq x \leq 1,25$ . [42]. В кристаллической решетке TiO незаполненным остается каждый седьмой ионный узел [43] в связи с чем, количество вакансий различного вида определяется нестехиометричностью оксида. Автор [44] в своих работах установил, что TiO имеет электронный тип проводимости.

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет кристаллическую структуру корунда. Область гомогенности мала и находится в диапазоне от TiO<sub>1,49</sub> до TiO<sub>1,51</sub> [45]. Оксид Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зоне низких температур обладает полупроводниковыми свойствами, однако при повышении температуры в оксиде возникает электронная проводимость. Температура, при которой происходит изменение типа проводимости, может изменяться в довольно широких пределах и зависит, от чистоты образца и совершенства его кристаллической структуры. Сначала предполагалось, что этот переход связан с антиферромагнитным упорядочением, но в работе [46] было показано, что он обусловлен постепенным изменением положения и ширины двух близко лежащих зон.

Фазы гомологического ряда оксидов  $Ti_nO_{2n-1}$  имеют кристаллическую решетку схожую с решеткой рутила, в котором ионы титана и титановые вакансии находятся в упорядоченном состоянии с избытком титана [14].

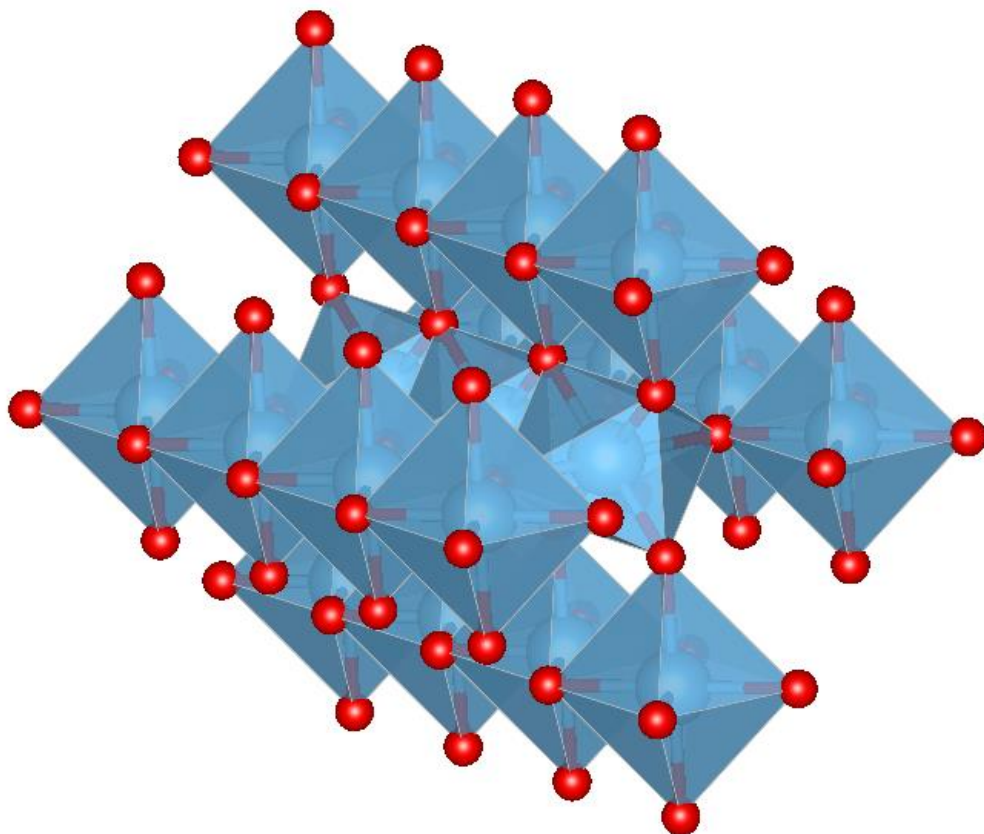
Диоксид титана  $TiO_2$  имеет три основных модификации: анатаз, рутил и брукит [47, 48]. Помимо этих трех модификаций были обнаружены  $TiO_2$  (В) с моноклинной структурой,  $TiO_2$  (II) со структурой  $PbO_2$  и  $TiO_2$  (Н) со структурой голландита, которые могут быть получены при определенных условиях. [47, 49]

Кристаллическая структура брукита имеет ромбический вид, где каждый октаэдр обладает двумя общими ребрами, малой длины, с соседними октаэдрами. Строение элементарной ячейки брукита сложнее, чем у рутила и анатаза, обладает большим объемом и, следовательно, является менее плотным [47]. Брукит, как и аносовит ( $Ti_3O_5$ ) является природным материалом и крайне редко встречается в искусственно сформированных образцах. Брукит наименее стабильная модификация диоксида титана, в связи, с чем гораздо реже, чем анатаз и рутил встречается в природе и подвергается исследованию. Анатаз и брукит переходят в наиболее стабильную высокотемпературную фазу рутила при температурах 673 - 1273 К [50 - 52] и порядка 1023 К, соответственно [53].

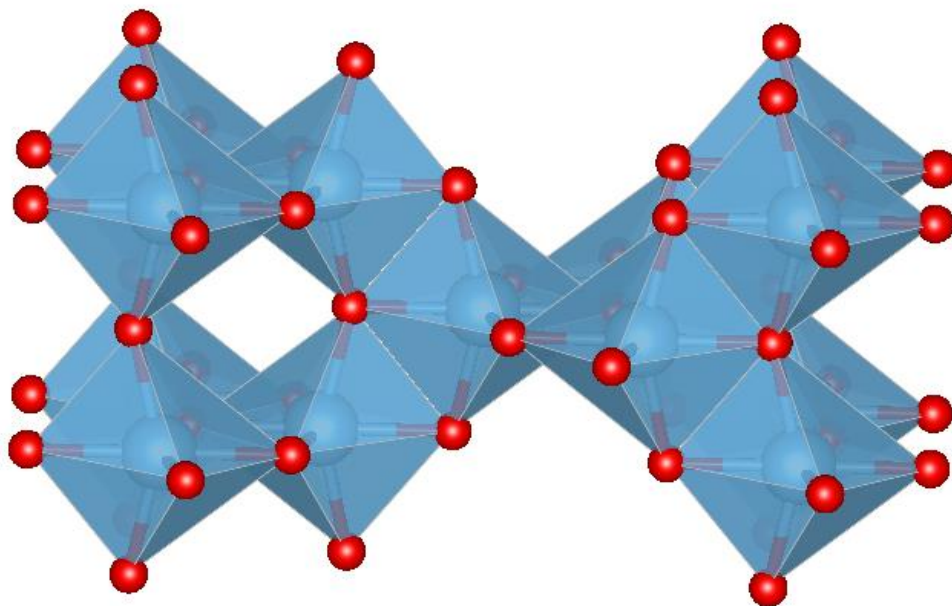
Двумя наиболее распространенными полиморфными модификациями диоксида титана являются - рутил и анатаз [54, 55]. Обе кристаллические формы являются тетрагональными и состоят из октаэдров  $TiO_6$ , которые в зависимости от модификации оксида имеют общие ребра и грани.

Характерной особенностью обеих структур является планарная ориентация граничной оболочки из-за симметрии ячеек  $OTi_3$ . Такая координация достигается путем объединения вершин октаэдра  $TiO_6$  с двумя другими октаэдрами: в рутиле объединение происходит одним ребром и одной вершиной октаэдра; в то время как в анатазе октаэдры объединяются двумя ребрами. На рисунках 1.4 и 1.5 наглядно изображены структуры обеих основных модификаций диоксида титана.





**Рисунок 1.4.** Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила



**Рисунок 1.5.** Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза.

Рутил - один из оксидов, наиболее изученных с точки зрения точечных дефектов, дефектной структуры, химических и физических свойств [56 - 65]. Этот оксид является полупроводником  $n$  - типа и в случае отклонений от стехиометрии

имеет дефицит кислорода. Однако отсутствует полноценное понимание его структуры и типа основных точечных дефектов. Основным интересом является выяснение того, какой тип точечных дефектов является доминирующим: анионные вакансии либо междоузельные катионы.

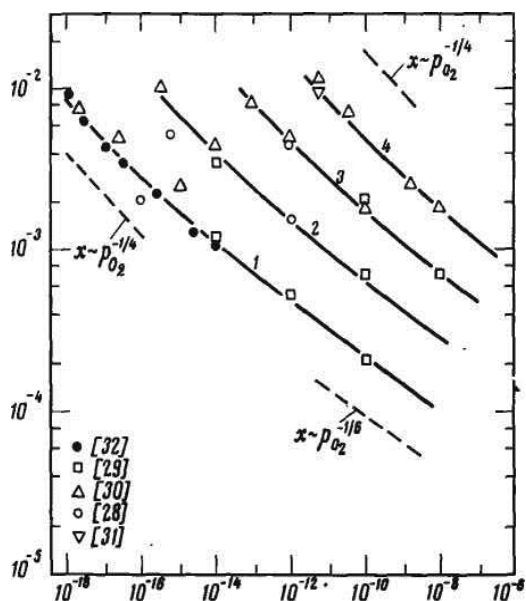
Рутил является стабильной фазой  $\text{TiO}_2$  при давлении ниже 10 ГПа [66, 67]. Фаза анатаза является стабильной для наночастиц размером менее 14 Å в связи с низким значением поверхностной энергии [68, 69]. Для рутила наиболее стабильной является ориентация типа (110), тогда как для анатаза это (101). В невакуумной среде стабильность поверхности изменяется. Например, для анатаза в растворах, содержащих анионы  $\text{F}^-$ , поверхность становится более стабильной с ориентацией (001), чем с (101) [70 - 74].

#### 2.4. Нестехиометричность рутила

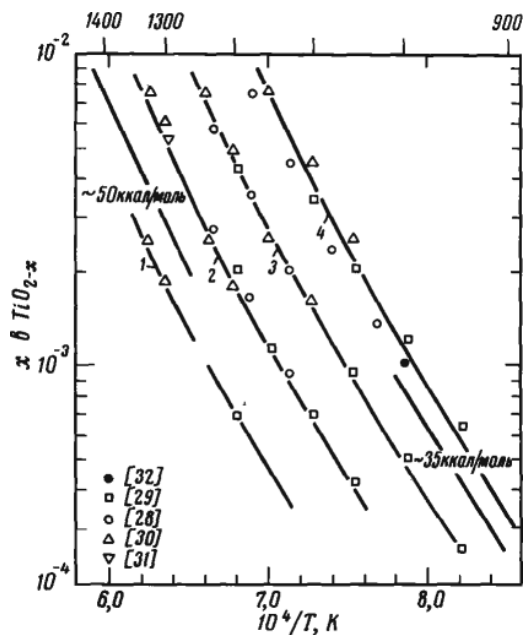
При исследовании отклонения структуры диоксида титана в фазе рутила от законов стехиометрии встречаются некоторые разногласия [28 - 33]. Основываясь на результатах энергодисперсионного микроанализа автор [75] показал, что при 1173 - 1273 К фаза  $\text{TiO}_{2-x}$  гомогенна до  $x = 0,01$ . Однако авторы [76] утверждают, что гомогенная структура при температурах до 1000 °С ограничена значением  $x = 0,008$ , а в случае превышения этого значения ( $x > 0,008$ ) в рутильной фазе с избытком металла обнаруживаются другие отличные от рутила фазы. Расхождение результатов возможно вследствие малой скорости перехода из одной фазы в другую и проблемы в установлении равновесного состояния при температуре до 1273 К [76].

Влияние температурного параметра и значения парциального давления кислорода на отклонение от стехиометрии в зоне, где оксид титана в фазе рутила является однородным, исследовались термогравиметрическими и электрохимическими методами [54, 76]. На рисунках 1.6 и 1.7 представлены результаты, полученные вышеописанными методами. Из рисунков видно, что,

несмотря на применения различного подхода, авторы [54, 76] получили очень близкие результаты.



**Рисунок 1.6.** Зависимость величины  $x$  в формуле  $TiO_{2-x}$  от парциального давления кислорода при температурах 1273, 1373, 1473 и 1573 К



**Рисунок 1.7.** Зависимость величины  $x$  в формуле  $TiO_{2-x}$  от обратной температуры при давлениях кислорода  $10^{-8}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-12}$  и  $10^{-14}$  атм.

Если представить в виде  $P_{O_2}^{-1/n}$  зависимость  $x$  от парциального давления кислорода и изучить имеющиеся результаты, то очевидно, что  $n$  определяется не только парциальным давлением кислорода, но так же и температурой. Помимо всего  $\lg x$  проявляет нелинейную зависимость от обратной температуры, из чего следует, что дефектная структура тетрагонального диоксида титана в фазе рутила не может достоверно определяться при помощи тривиальной модели, основанной на превалирование анионных вакансий над катионами, расположенными в междоузлиях кристаллической решетки, либо обратной ситуации.

Таким образом, структура рутила обладает как дефектами в виде кислородных вакансии, так и дефектами в виде ионов титана  $Ti^{+3}$  или  $Ti^{+4}$ , расположенными в междоузлиях решетки оксида.

## 2.5. Легирование титана

Легирование титана различными элементами позволяет изменить его свойства. В зависимости от поставленной задачи, добавлением примесей в титан можно увеличить прочность материала, улучшить коррозионную стойкость, добиться повышения проводимости или других свойств.

Существуют три группы легирующих элементов, оказывающих различное влияние на температуру полиморфного превращения титана.

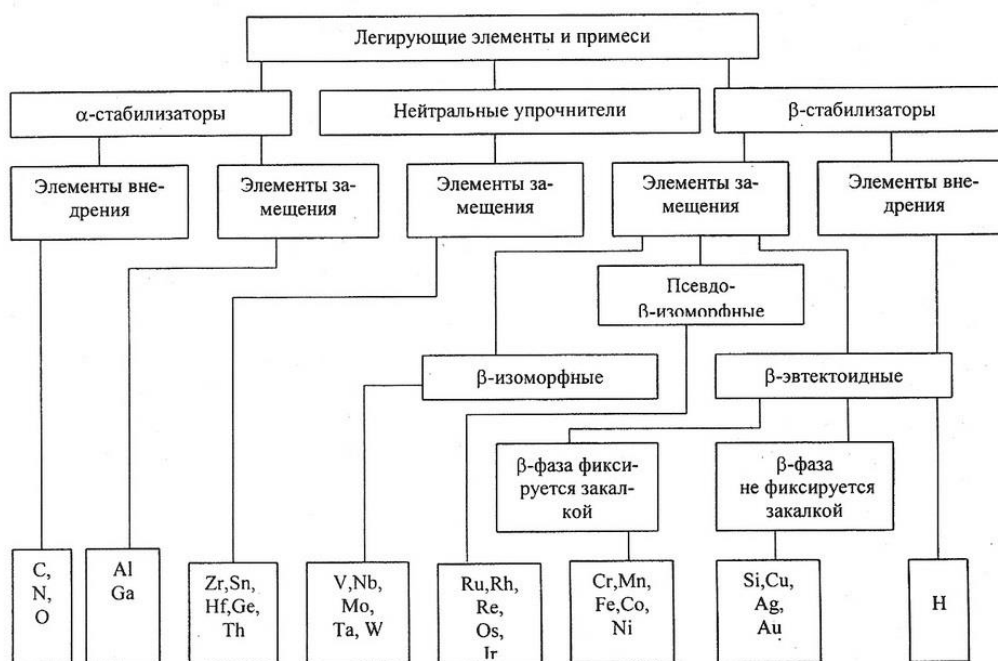
1-ая группа ( $\alpha$  -стабилизаторы) — элементы, которые увеличивают температуру полиморфного превращения титана. В нее входят алюминий [77], галлий и индий, а также неметаллы, такие как углерод, азот [78] и кислород.

2-ая группа ( $\beta$  -стабилизаторы) — элементы, снижающие температуру полиморфного превращения титана. Разделяются на три подгруппы. В сплавах титана с элементами первой подгруппы при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад  $\beta$  - фазы:  $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$ . К таким элементам относятся хром, марганец, медь, никель, свинец, бериллий, кобальт, которые называют эвтектоидообразующими  $\beta$ - стабилизаторами. В сплавах титана с элементами второй подгруппы при достаточно высокой их концентраций  $\beta$  - твердый раствор сохраняется до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада. Такие элементы называют изоморфными  $\beta$  - стабилизаторами. Это ванадий, молибден, ниобий, тантал. Элементы третьей подгруппы образуют с титаном диаграмму состояния такую же, как с  $\beta$  - изоморфными стабилизаторами. При достаточно большом содержании этих элементов  $\beta$  - фаза полностью стабилизируется при комнатной температуре и лишь в области, сравнительно бедной титаном, появляются новые фазы и связанные с ними неинвариантные равновесия.

Вольфрам образует с  $\beta$  - титаном непрерывные твердые растворы. Но при понижении температуры  $\beta$  - фаза испытывает монотектоидное превращение  $\beta' \rightarrow \alpha + \beta''$ . Равновесие в этой системе при температурах ниже монотектоидной точки сходно с фазовым равновесием в системах титана с  $\beta$  - изоморфными

элементами: в обоих случаях в равновесии находятся  $\alpha$  - и  $\beta$  - твердые растворы. Поэтому рутений, родий, рений, осмий, иридий, вольфрам относятся в подгруппе псевдо  $\beta$  - изоморфных стабилизаторов. Влияние этих элементов на фазовый состав закаленных титановых сплавов сходно с влиянием изоморфных р-стабилизаторов. После закалки в сплавах этих элементов с титаном при достаточной их концентрации мартенсит  $\alpha'$  заменяется мартенситом  $\alpha''$ , как это наблюдается в сплавах с  $\beta$  - изоморфными стабилизаторами (ванадием, молибденом, танталом, ниобием) [79 - 81].

Третья группа представлена легирующими элементами, мало влияющими на температуру полиморфного превращения титана. К числу таких элементов можно отнести олово, цирконий, германий, гафний и торий, являющиеся нейтральными упрочнителями. Легирующие элементы и примеси в титане можно также разделить на элементы замещения и внедрения. Итоговую классификацию легирующих элементов и примесей в титане можно представить схемой, приведенной на рисунок 1.8.



**Рисунок 1.8.** Классификация легирующих добавок в титане

Предел растворимости ниобия в титане по данным ряда авторов [54, 79] лежит в диапазоне от 22 % до 26 %, но как было показано в работе [79] наиболее оптимальным соотношением Ti : Nb с точки зрения получения ППП является соотношение 90 % : 10 %, соответственно.

Легирование титана оловом обосновано схожей электронной структурой олова и высокой растворимостью его в титане. Максимальная растворимость Sn в ( $\beta$  - Ti) составляет около 16 (ат.) % при эвтектической температуре, а в ( $\alpha$  - Ti) порядка 9 (ат.) %.

Система Ti - In является слабоизученной, особенно в тонкопленочном состоянии, и поэтому точных данных по растворимости индия в титане обнаружено не было.

### **3. Проводимость тонких пленок**

В тонкопленочных структурах уже при малых значениях напряжения  $\sim 1 - 10$  В, напряженность электрического поля может достигать значений порядка  $10^4 - 10^5$  В·см<sup>-1</sup>. Наибольший интерес представляет изучение электрофизических свойств тонких пленок в сильных полях, когда вольт-амперная характеристика имеет сложную зависимость, в отличие от слабых полей, где ток линейно зависит от напряжения. Не существует единого механизма проводимости, который точно описывает электрические свойства в сильных полях, из-за того, что при разных значениях напряженности могут преобладать различные механизмы.

Прохождение тока сквозь тонкие оксидные пленки, не определяется собственными свойствами диэлектрических материалов. Электрические свойства систем металл - диэлектрик - металл существенно различаются со свойствами, когда учитывается исключительно объемная собственная проводимость диэлектриков, которые обычно обладают шириной запрещенной зоны больше 2 эВ. Чаще всего электрофизические параметры оксидных материалов зависят от природы контакта электрод - диэлектрик. Из-за омического контакта возникает инжекция не собственных носителей в оксидную структуру с концентрацией

значительно превышающей концентрацию собственных носителей [82]. Помимо этого за счет слабого напряжения образуется мощное электрическое поле в пленке оксидного материала на границе металл - диэлектрик. В полях с напряженностью выше  $10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  может возникать автоэлектронная эмиссия сильных токов из электрода в зону проводимости оксидной диэлектрической пленки.

Преобладание дополнительных носителей в проводимости тонкопленочных материалов объясняется с нескольких сторон. Для начала, если обратить внимание на выражение, описывающее плотность тока собственных носителей в оксидной пленке:

$$J = e\mu N_c F \exp(-E_g/2kT), \quad (1.13)$$

где  $e$  - заряд электрона;  $\mu$  - подвижность;  $F$  - напряженность электрического поля в диэлектрике;  $N_c$  - эффективная плотность состояний;  $E_g$  - ширина запрещенной зоны;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура. Видно, что при комнатной температуре эффективная плотность состояний имеет значение  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , и, положив  $E_g = 3 \text{ эВ}$ , а  $\mu = 100 \text{ см}^3 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , то даже при условии, что напряженность поля  $F = 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  плотность тока не превышает уровень в  $10^{-18} \text{ А} \times \text{см}^{-2}$ . Данное значение плотности тока в сотни раз ниже плотности тока, которая отмечается у диэлектриков с  $E_g > 3 \text{ эВ}$ . Помимо этого, энергия термической активации проводимости пленок гораздо ниже, чем для материалов с собственной проводимостью. Основным предположением возникновения несобственной проводимости в оксидных тонких пленках является образование дефектов в процессе формирования диэлектрического материала. Так же следует отметить следующий факт, что тонкие оксидные пленки, обладающие стехиометрическим составом очень тяжело получить при помощи напыления из-за разложения и более стремительного испарения химических соединений с низким давлением паров.

Результаты изучения электрических свойств образцов, сформированных при комнатной температуре (300 К), можно объяснить емкостью Шоттки-барьеров на

границе металл-диэлектрик, которые не зависят от толщины пленки, а также тем, что диэлектрик имеет высокую проводимость и не вносит вклад в емкость. Разъяснение сущности Шоттки-барьеров и высокой проводимости массивных образцов, возможно, если допустить, что оксидная пленка обладает высокой плотностью доноров. Результаты, полученные при низкой температуре, на уровне жидкого азота можно объяснить этим же допущением, т.к. при низкой температуре ионизируется небольшое количество доноров, поэтому в зоне проводимости оксидной пленки оказывается мало носителей. Из-за этого массивный образец обладает высоким сопротивлением и вместе с Шоттки-барьерами вносит вклад в емкость. Существенную роль в определении электрических характеристик в оксидных тонких пленках имеет присутствие ловушек. Тонкопленочные диэлектрики, сформированные на поверхности аморфных подложек, чаще всего обладают либо поликристаллической, либо аморфной структурой. Из-за дефектов в оксидных пленках способны образовываться ловушки с концентрацией порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>; однако автор [83] утверждает, что в тонкопленочных материалах, сформированных в вакууме, концентрация ловушек может достигать  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Также ловушки могут образовываться в пленках благодаря возникновению механических напряжений в процессе формирования оксидных структур.

Таким образом, стоит отметить, что при исследовании электропроводности тонких оксидных пленок следует принимать во внимание присутствие примесных и ловушечных центров, которые образуются в процессе роста. За счет слабой подвижности дырок влиянием дырок на электропроводность в тонких пленках обычно пренебрегают, помимо этого в оксидах за счет высокой концентрации ловушек происходит захват дырки ловушкой, и она переходит в неподвижное состояние.

В соответствии с зонной теорией запрещенная зона, отделяющая валентную зону от зоны проводимости, представляется с четкими границами. Но такое изображение границ запрещенной зоны справедливо только для тел, обладающих



кристаллической структурой, в то время как чаще всего встречаются материалы поликристаллические либо аморфные. Из-за того, что в диэлектриках со структурой отличной от кристаллической дальний порядок не наблюдается, возникает размытие краев зоны проводимости и валентной зоны.

### 3.3. Проводимость в сильных полях

Проводимость в тонкопленочных структурах при комнатной температуре в большинстве случаев является несобственной, т.е. возникает благодаря примесям, неомогенности и нестехиометричности структуры, а также по ряду других факторов, что справедливо для всех механизмов проводимости: ионной, электронной, прямой либо релаксационной. Зонная теория проводимости сформулирована с целью объяснения свойств металлических и полупроводниковых структур и не может полноценно описывать проводимость, возникающую в диэлектриках. С другой стороны в настоящее время отсутствует теория, достоверно описывающая механизм локальной проводимости в диэлектрических материалах.

Изучая тонкие оксидные пленки, было отмечено протекание существенных токов даже у бездефектных структур. Для описания подобного эффекта было сформулировано несколько механизмов проводимости [82], среди которых можно выделить четыре основных вида:

1. Проводимость, обусловленная наличием электронов в зоне проводимости оксидного материала [83]. Переход электронов в зону проводимости диэлектрических пленок может быть обусловлен следующими явлениями:

- тепловой энергией, благодаря которой электроны покидают валентную зону, (при условии небольшой ширины запрещенной зоны);

- эмиссией Шоттки, которая возникает на границе системы металл-диэлектрик;

- термическому возбуждению в зону проводимости с уровнем захвата в оксидной пленке.

2. Проводимость, обусловленная процессами туннелирования. Процесс туннелирования протекает из металла в зону проводимости:

- либо с уровнем захвата в диэлектрике, между валентной зоной и зоной проводимости;

- либо из валентной зоны в металлический электрод;

- либо конкретно между двумя металлическими электродами в системе металл-диэлектрик-металл.

3. Проводимость за счет наличия примесей в оксидной пленке [84]. Данный механизм применяется для электронов, перескакивающих между центрами захвата (примесями) без перехода в зону проводимости. Значение электронного тока определяется концентрацией примесей в оксидной структуре.

4. Проводимость за счет эффектов, обусловленных пространственным зарядом. Когда инжекция электронов не лимитируется вышеописанными явлениями возможно формирование пространственного заряда, что является основным импедансом.

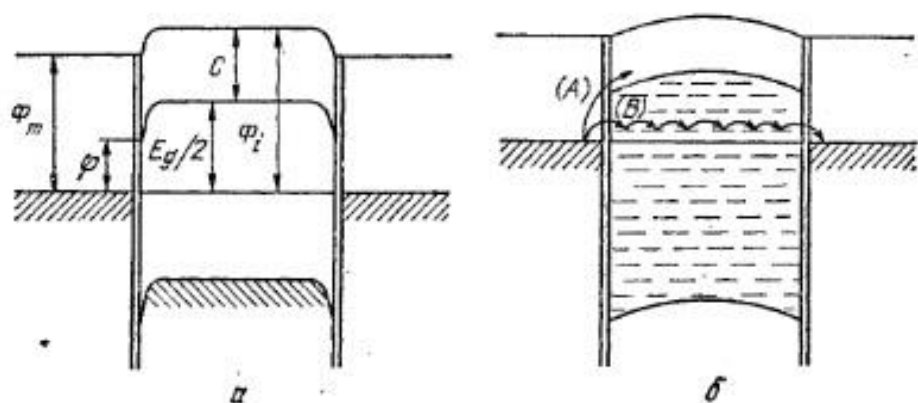
Однако в реальных условиях практически невозможно определить, каким именно механизмом проводимости описывается протекание токов при возникновении сильных электрических полей в оксидной тонкой пленке.

Все явления, представленные выше, основаны на движении электронов в оксидной пленке, однако помимо этого подобные эффекты возможны также для ионов, которые имеют место в примесях либо дефектах, за счет движения в теле под воздействием электрического поля. Подобное явление называется ионной проводимостью.

### **3.4. Проводимость в слабых полях**

Для изучения роли эффектов, возникающих в оксидных структурах под влиянием слабых полей, нужно разобрать реальную диаграмму энергетических зон.

Зона проводимости реального оксидного диэлектрика изгибается на границе металл-диэлектрик, что показано на рисунке 1.9. Работа выхода для металла  $\phi_m$  менее работы выхода изолятора  $\phi_i$ . В соответствии с этим чаще всего зоны обладают изгибом в верхней области. Для тонкопленочных материалов, у которых велико значение  $\phi$  размер дуги изгиба может превосходить толщину пленки, таким образом, изгиб имеет маленькую абсолютную величину, из-за чего уровень Ферми будет находиться в положении отличном от середины запрещенной зоны.



**Рисунок 1.9.** Диаграммы энергетических зон на границе раздела металл-диэлектрик

Если для системы металл-диэлектрик выполняется одно из условий:  $\phi_m < \phi_i$  либо  $\phi_m = \phi_i$ , то говорят, что установился «омический контакт», что означает, что электроны из металлического электрода свободно попадают в оксидную пленку. Напротив, когда доступ электронов затруднен, говорят о блокирующем контакте.

В ультратонких пленках толщиной менее  $100 \text{ \AA}$  при воздействии слабых полей может осуществляться процесс туннелирования напрямую между двумя металлическими электродами. Однако, формирование и изучение настолько тонких пленок является очень сложной задачей, поэтому чаще всего изучаются свойства тонкопленочных структур с толщиной не менее  $500 \text{ \AA}$ . Отбросив процессы туннелирования в слабых полях, которые возможны только для

ультратонких пленок остаются только два типа проводимости, которые возможны при данных условия:

- электронно-примесная проводимость;
- ионная проводимость.

Для примесной проводимости в слабых полях характерно движение электронов между ловушечными центрами без проникновения в зону проводимости. Примесная проводимость в кристаллах возможна, только если в оксиде присутствуют доноры и акцепторы [85 - 89]. Акцепторы поглощают электроны с донорных уровней, после чего происходит движение между донорными и свободными уровнями. Ловушки могут образовываться благодаря возникновению структурных дефектов. Ловушки могут вносить весомый вклад в проводимость диэлектрика за счет своей высокой концентрации. Аналогично с донорами и акцепторами происходит движение электронов и между ловушками, возникшими в оксидной пленке. Все вышеописанные явления относятся к примесной проводимости. Перескакивающие электроны обладают малой подвижностью и в случае, когда в зоне проводимости находится много электронов, вклад перескакивающих электронов в общую проводимость оказывается невелик. Примесная проводимость большей частью имеет место в диэлектрических материалах, нежели в полупроводнике с узкой запрещенной зоной, в связи с малой плотностью возбужденных свободных носителей у диэлектриков.

Помимо примесной проводимости встречается и ионная проводимость, которая проявляется за счет диффузии примесей или дефектов в тонкопленочной структуре. В данном случае ионы мигрируют, перепрыгивая через энергетические барьеры  $\phi$ , на расстояние  $l$ , под влиянием электрического поля  $E$ . Механизм проводимости изменяется с ростом  $E$ :

1. Когда напряженность электрического поля  $E$  меньше  $10^5 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  ( $Eel \ll kT$ ), то проводимость имеет вид

$$J = \frac{c}{kT} \exp - \frac{\phi}{kT}, \quad (1.14)$$

где  $C$  – константа и  $J$  – плотность тока.

2. При условии, что  $Eel \approx kT$  возникает значительный изгиб барьера под воздействием поля и выражение меняется следующим образом

$$J = C \exp - \left( \frac{\phi}{kT} - \frac{Eel}{2kT} \right). \quad (1.15)$$

3. В случае если  $Eel \gg kT$ , то число носителей тока растет с ростом электрического поля. Из-за большого количества перескоков в данной области изучение проводимости затруднено. [90]

В реальности отличить электронные и ионные токи является непростой задачей, тем более, когда энергия активации имеет высокое значение. Однако можно отметить, что в случае если энергия активации меньше 0,1 эВ и наблюдается значительная подвижность зарядов, то можно говорить об электронной проводимости в системе. А если значение энергии активации превышает 0,6 эВ и подвижность зарядов мала, то может иметь место как ионная, так и электронная проводимости.

### 3.7. Температурная зависимость проводимости

Обобщение сведений о температурной зависимости проводимости при постоянном токе, независимо от того, является ли она электронной или ионной, представляет собой определенную трудность, поскольку в этом случае могут протекать многочисленные процессы. Однако проводимость, связанная с туннелированием в сильных полях, обычно характеризуется слабой температурной зависимостью. Омическая проводимость в слабых полях, независимо от ее электронного или ионного происхождения, выражается экспоненциальной зависимостью от температуры

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT), \quad (1.16)$$

где  $\sigma_0$  - константа;  $E_A$  - энергия активации процесса. Учитывая, что

$$\sigma = Ne\mu, \quad (1.17)$$

где  $N$  - количество носителей зарядов;  $e$ - их заряд и  $\mu$  - их подвижность. В случае несобственной ионной проводимости подвижность представляет собой

активируемый процесс, при этом  $E_A$  - энергия, необходимая для перескока. В случае несобственной электронной проводимости электроны могут перемещаться посредством перескока, т.е. на лицо примесная электронная проводимость, когда мы имеем  $E_A = E_{перескок}$ . Однако если электронная проводимость обусловлена переходом электронов в зону проводимости, то начинает преобладать процесс образования «свободных» электронов  $n$ , а не их подвижность  $\mu$ . В последнем случае можно применить элементарную зонную теорию, разработанную для полупроводников [91].

Исходя из того, что сопротивление полупроводниковой пленки определяется формулой

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1.18)$$

из выражения (16) можно получить

$$R = R_0 e^{\frac{E_A}{2kT}} \quad (1.19)$$

где  $R_0 = \frac{1}{\sigma_0 S}$ .

Прологарифмировав выражение (1.19), получаем

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_A}{2kT}, \quad (1.20)$$

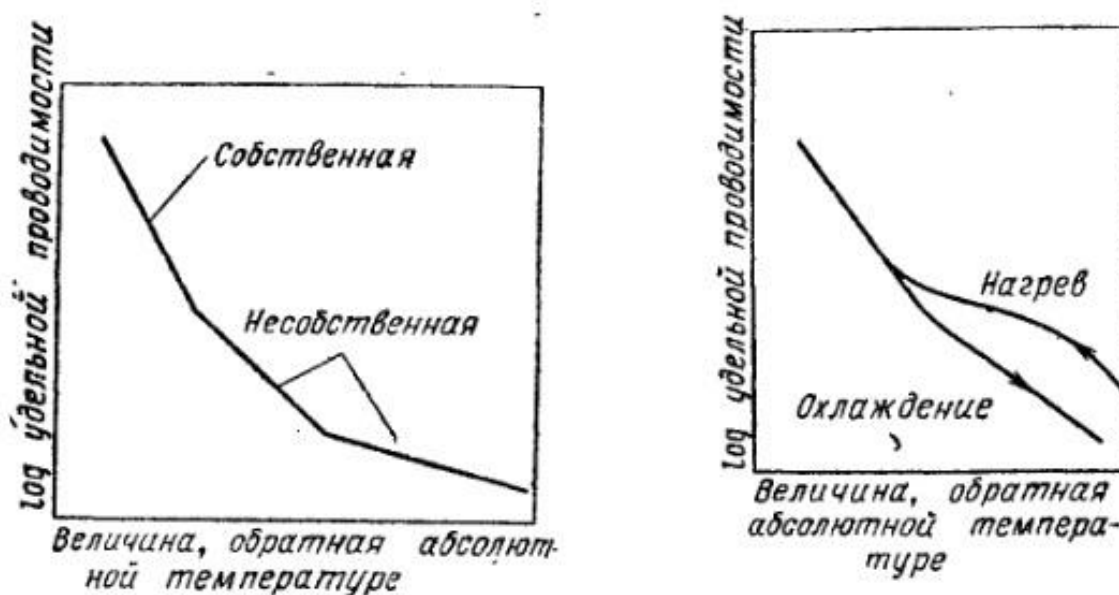
Откуда получается, что

$$E_A = 2k \frac{\ln R(T_2) - \ln R(T_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 2ktg\alpha, \quad (1.21)$$

где  $tg\alpha$  – угол наклона линии отображающей зависимость логарифма сопротивления от температуры к оси абсцисс ( $1/T$ ).

Каков бы ни был механизм проводимости, логарифмическая зависимость  $\sigma$  от  $1/T$  будет показывать увеличение наклонов линий (энергии активации) по мере повышения  $T$ , как показано на рисунке 1.10. При более высоких температурах может, наконец, возникнуть собственная ионная или электронная проводимость, хотя их может завуалировать точка плавления. В самом простейшем случае собственной электронной проводимости в полупроводниках, согласно зонной

теории электрон возбуждается непосредственно во время прохождения через запрещенную зону и  $Q \approx E/2$ , где  $E$  - ширина запрещенной зоны [91].



**Рисунок 1.10.** График Аррениуса, изображающий изменение удельной проводимости изолятора в слабых полях

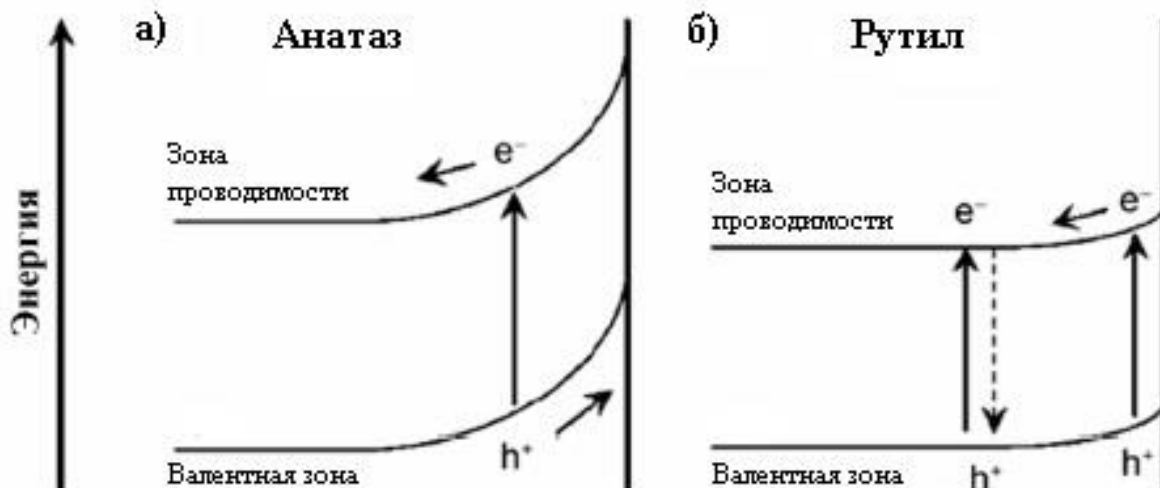
Собственная ионная проводимость требует не только образования, но и перемещения (перескакивания) ионов собственной проводимости. Поэтому для двойного соединения  $Q = Q_i/2 + Q_{\text{перескок}}$ , где  $Q_i$  - энергия, необходимая для образования дефектной пары [90].

### 3.8. Электрофизические свойства $\text{TiO}_2$

Электрофизические свойства  $\text{TiO}_2$  в различных модификация изучались рядом авторов [92 - 97] с применением разных методов. Валентная зона благодаря  $p$ -состояниям кислорода формируется из  $p$ -образных орбиталей. Зона проводимости обусловлена  $d$ -состояниями титана, и разбивается на  $e_g$  и  $t_{2g}$  симметричные составляющие. Существенную роль играет частично восстановленный титан  $\text{Ti}^{3+}$ , обладающий уровнем расположенным ниже дна зоны проводимости на энергию порядка 0,2 - 0,8 эВ [98].

Диоксид титана обладает характерным для полупроводников изгибом в

области пространственного заряда (рисунок 1.11). Образование подобного изгиба происходит спонтанно и наиболее ярко выражено у пленок диоксида титана в модификации анатаза, нежели рутила [99].

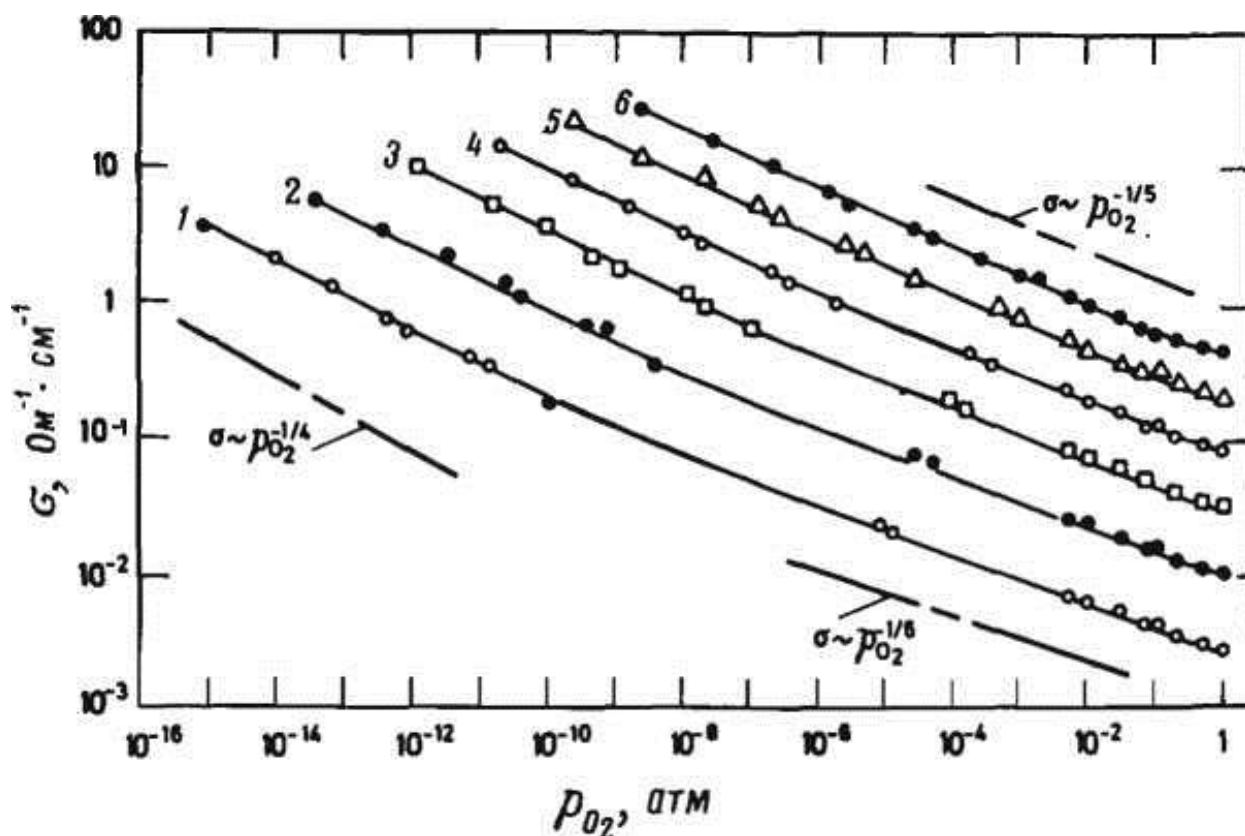


**Рисунок 1.11.** Область объемного заполнения заряда в  $\text{TiO}_2$ :  
анатаз (а), рутил (б)

Установлено, что глубина области объемного заряда зависит от концентрации электронов и дырок. Наличие примесей в структуре диоксида титана провоцирует рост либо снижение концентрации носителей заряда, оказывая значительное влияние на изгиб в области объемного заряда диоксида титана [100 - 102].

Влияние давления кислорода в области высоких температур на электропроводность диоксида титана в модификации рутила изучалась рядом авторов [103 - 106]. В работах [104, 106] электропроводность изучалась в области нижнего предела гомогенности фазы  $\text{TiO}_{2-x}$ . Зависимость электропроводности  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила в направлении оси  $c$  от температуры (1273-1773 К) и парциального давления кислорода ( $1 \cdot 10^{-15}$  атм) показана на рисунке 1.12.





**Рисунок 1.12.** Зависимость электропроводности монокристаллов рутила в направлении оси  $c$  от парциального давления кислорода при температурах 1273 (1), 1373 (2), 1473 (3), 1573 (4), 1673 (5) и 1773 К (6)

Во многих работах отмечалось, что величина  $n$ , определяющая связь между электропроводностью и давлением кислорода, при помощи выражения ( $\sigma \sim P_{O_2}^{-1/n}$ ), варьируется от 4 до 6, из-за чего по-разному можно толковать существенную роль двухзарядных анионных вакансий или междоузельных катионов.

Опираясь на предложенную модель дефектной структуры, следует предполагать, что когда давление кислорода стремится к атмосферному электропроводность оксидной титановой пленки определяется выражением ( $\sigma \sim P_{O_2}^{-1/6}$ ), благодаря доминирующей роли двухзарядных кислородных вакансий. Но при таких условиях возможно и значительное влияние примесей. С учетом результатов отклонения от стехиометрии, полученных при атмосферном давлении уже при 1373 К, концентрация естественных дефектов в рутиле имеет

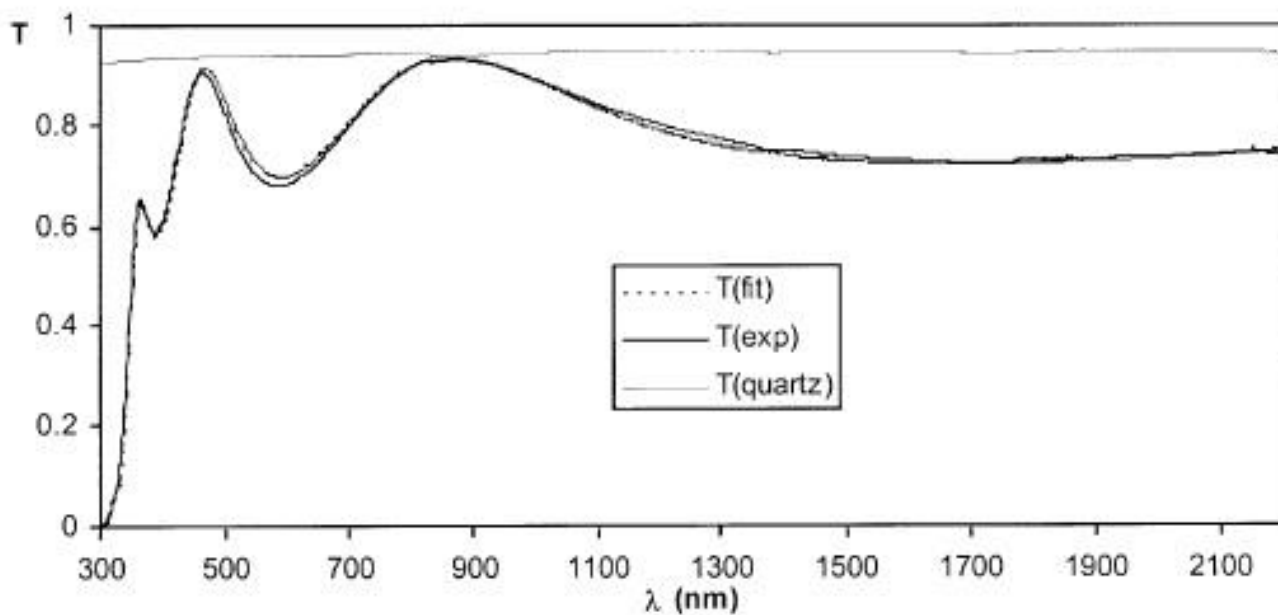
значение порядка  $10^{-3}$  ат. %. Таким образом, для устранения влияния примесей на свойства чистого оксидного материала необходимо, чтобы их концентрация в рутиле была меньше  $10^{-3}$  ат.% при том же давлении и температуре, а при более низких температурах чистота оксидных образцов должна быть еще выше, что практически не может быть осуществлено в реальных экспериментах.

Чаще всего в рутиле отмечается наличие примесей с валентностью менее 4. Во внутренней области электропроводность рутила будет пропорциональна  $P_{O_2}^{-1/4}$ , а во внешней  $P_{O_2}^{-1/6}$ , что объясняет различные результаты в работах авторов [105, 106], за счет применения материалов, имеющих отличные собственные концентрации примесей.

На нижнем пределе гомогенности  $TiO_{2-x}$ , когда  $x$  имеет значение порядка 0,01, концентрация собственных дефектов находится на уровне 0,5%, что позволяет сделать вывод незначительной роли примесей в чистых оксидных образцах.

### 3.9. Оптические свойства $TiO_2$

Диоксид титана  $TiO_2$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в модификации анатаза равной 3,0 эВ и рутила - 3,2 эВ, что следует из множества литературных данных [47, 58, 92, 107 - 112]. На рисунке 1.13 показан спектр пропускания диоксида титана со структурой анатаза [109]. Видно, что анатаз имеет высокую пропускную способность в видимом диапазоне и ИК области, а край поглощения находится в интервале от 300 до 340 нм.



**Рисунок 1.13.** Спектр пропускания диоксида титана со структурой анатаза

Характерной особенностью оптического поглощения анатаза является экспоненциальный рост поглощения с энергией фотонов, которая свидетельствует о сильном экситоновом эффекте [109].

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК

### 2.1. Формирование тонких металлических и оксидных пленок

Формирование тонкопленочных структур – является сложной задачей зависящей от массы параметров. Основными параметрами, влияющими на процесс формирования, является кристаллическая ориентация подложки, качество подготовки поверхности, температура подложки, скорость нанесения тонкой пленки, среда образования тонкой пленки.

Существующие технологии получения тонких пленок можно подразделить на 2 основные категории, различающиеся по принципу взаимодействия [1, 51, 113 - 127]:

- физические методы;
- химические методы.

Физические методы включают в себя:

- термическое испарение за счет нагрева;
- молекулярно-лучевая эпитаксия;
- лазерное испарение (абляция);
- ионно-лучевое распыление;
- катодное распыление;
- магнетронное распыление.

Химические методы включают в себя:

- реактивное катодное распыление;
- осаждение из газовой фазы;
- метод распылительного пиролиза;
- жидкофазная эпитаксия;
- электролиз;
- золь – гель метод;
- химическая металлизация.

Основными методами формирования тонких пленок в вакуумной среде являются методы магнетронного распыления, термического испарения и молекулярно-лучевая эпитаксия[1, 116, 118].

### **2.1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия**

Основным принципом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) является осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку. МЛЭ позволяет осуществлять получение тонкопленочных структур в сверхвысоком вакууме. Для эпитаксии требуются подложки, обладающие высоким классом подготовки поверхности подложки с атомарногладкой морфологией. Источник, формирующий молекулярные и атомные пучки, состоит из высококачественного тугоплавкого тигля с нагревательным элементом и термопарой для контроля температуры. Испарение вещества из тигля молекулярного источника происходит после открытия заслонки отделяющей источник от объема высоковакуумной камеры. Исследуемые молекулы или атомы вводятся в камеру источника в виде газа или пара при давлении несколько мм рт. ст.

МЛЭ является современным высокотехнологичной методом формирования однородных тонкопленочных структур с малой концентрацией дефектов. Однако, из-за высокой цены, обусловленной требованиями, предъявляемыми к оборудованию, данный метод не имеет в настоящее время широкого распространения.

### **2.1.2. Термическое испарение**

Термическое напыление является широко распространенным и относительно простым методом формирования тонкопленочных пленок.

Метод термического испарения включает в себя нагрев распыляемой мишени с помощью источника энергии до температуры, при которой начинается

процесс испарения и последующей конденсации паров разогретого материала на поверхности подложки. Качество сформированных тонких пленок напрямую зависит от чистоты подложки, на которую осуществляется процесс осаждения, а также от рабочей среды в вакуумной камере, в которой происходит конденсация паров испаряемого материала.

Оборудование для термического испарения состоит из вакуумной камеры с системой откачки, источник энергии (испаритель) для нагрева распыляемого материала, и держателя для подложки.

Метод термического нанесения тонких пленок может подразделяться на 4 вида в соответствии с применяемым в установке испарителем:

- резистивный испаритель, выполненный из проводящей керамики или тугоплавкого металла в форме лодочки, сквозь которую пропускается электрический ток, разогревающий её [1].

- тигель с косвенным нагревом, электронным или индукционным. Таким образом, нагрев осуществляется электронным потоком, поступающим на тигель с кольцевого катода, расположенного вокруг тигля в первом случае, либо вихревыми токами в самом тигле, возбуждаемыми индуктором во втором случае [128].

- испарение при помощи электронного луча [113]. В данном случае материал нагревается и испаряется локально, оставаясь в основной своей массе холодным, что позволяет иметь очень большой запас материала в тигле.

- лазерное испарение (абляция). Материал испаряется, нагреваясь, излучением лазерного луча большой мощности [128].

Недостатками метода термического распыления является возможность загрязнения формируемой пленки материалами испарителя, малый ресурс работы из-за старения нагревателя и сложность организации однородного осаждения тонкой пленки.

### 2.1.3. Ионно-плазменное распыление

Принцип ионно-плазменного распыления также как и термическое испарение является физическим методом формирования тонких пленок. Основой процесса распыления является выбивание атомов и молекул из мишени путем бомбардировки ионизированными частицами газа и их последующая конденсация на поверхности подложки. Ионизацией называется превращение нейтральных частиц газа в положительно заряженные ионы. Степень взаимодействия ионизированных частиц с поверхностью мишени определяется их энергией. Если бомбардирующие частицы обладают энергией не более 5 эВ, взаимодействие происходит только в приповерхностных слоях, вызывая их десорбцию частиц и возникновение разнообразных химических реакций. Однако, если кинетическая энергия падающих заряженных частиц, имеет значения выше энергии связи атомов в кристаллической решетке, происходит выбивание атомов из мишени и переход их в газовую фазу (распыление). Значение пороговой энергии – минимальной энергии, при которой осуществляется процесс распыления, находится в пределах от 20 до 40 эВ [113].

Определяющим параметром процесса ионно-плазменного распыления является коэффициент распыления, который отображает количеством атомов, выбитых из кристаллической решетки мишени падающими заряженными частицами. Коэффициент распыления растет при увеличении кинетической энергии бомбардирующих частиц вплоть до значения порядка 10кэВ, при котором наступает насыщение. Последующий рост энергии падающих заряженных частиц не приводит к росту коэффициента распыления вследствие внедрения высокоэнергетичных частиц в кристаллическую решетку мишени.

К достоинствам ионно-плазменного распыления можно отнести хорошую управляемость процессом; возможность распыления тугоплавких и диэлектрических материалов, химических соединений и сплавов определенного состава, а также лучшую адгезию пленок к поверхности подложки.

Методы ионно-плазменного распыления разделяются на ионно-лучевое распыление, в котором процесс нанесения пленок происходит благодаря бомбардировке мишени пучком ускоренных ионов, эмитированных при помощи автономного источника, и, непосредственно, ионно-плазменное распыление, где мишень является одним из электродов и ее бомбардировка производится заряженными частицами, возникающими в области газового разряда [118]. В свою очередь в ионно-плазменном методе распыления можно выделить основные наиболее распространенные варианты осуществления процесса распыления при помощи катодной (диодной) схемы и при помощи магнетронного распылительного устройства [116].

В качестве рабочего газа в процессе ионно-плазменного распыления чаще всего применяется инертный газ - аргон. Источником ионов служит либо самостоятельный тлеющий разряд, либо плазма несамостоятельного разряда. В современных установках, работающих на принципах ионно-плазменного распыления, реализованы процессы распыления, различающиеся по следующим параметрам [120]:

- характером напряжения питания (постоянное, переменное, высокочастотное);
- способом возбуждения и поддержания разряда (автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, магнитное поле, электрическое высокочастотное поле);
- количеством электродов в газоразрядной камере (двухэлектродные, трехэлектродные и многоэлектродные системы).

#### **2.1.4. Катодное (диодное) распыление**

Принцип действия катодной (диодной) системы ионного распыления является одним из наиболее простых методов ионно-плазменного распыления. Анод располагается прямо напротив катода на определенном расстоянии в зависимости от геометрии установки и требований по проведению процесса. Мишень из распыляемого материала устанавливается на катоде, на аноде



устанавливается подложка, на которую необходимо нанести тонкую пленку. Катод с мишенью и анод с подложкой монтируются в вакуумной камере, в которую подается инертный газ аргон до определенного давления, обычно рабочее давление в камере составляет 5 - 10 Па. Для возникновения тлеющего заряда подается напряжение, значение которого может варьироваться от 1 до 10 кВ. Двигаясь из зоны тлеющего разряда к катоду и ускоряясь благодаря воздействию электрического поля ионы аргона  $Ar^+$ , обладающие большой кинетической энергией, выбивают частицы из мишени, которые осаждаются на подложке, установленной на аноде. [1, 118].

### **2.1.5. Ионно-лучевое распыление**

Метод ионно-лучевого распыления основан на выбивании частиц составляющих материал мишени при помощи пучка ионов обладающих энергией не более 5 - 10 кэВ, которые осаждаются на подложке, формируя тонкую пленку. Стехиометрия сформированной тонкопленочной структуры получается, идентична структуре распыляемой мишени. Скорость формирования покрытий определяется энергией и атомной массой ионов, а также материалом подложки и природой происхождения ионов. Ионно-лучевое распыление позволяет получать плотноупакованные структуры с малой шероховатостью, однако применение установок основанных на данной технологии затруднено за счет высокой цены и технологической сложности процесса формирования тонких пленок. [122]

### **2.1.6. Магнетронное распыление-напыление**

Используя магнитное поле, эффективность ионизации около мишени может быть значительно улучшена. В обычных планарных диодных процессах ионы образуются относительно далеко от мишени и вероятность потери своей энергии в результате столкновений достаточно велика.

Магнетрон – это катод в устройстве диодной плазмы, который может работать либо в режиме постоянного, либо в режиме переменного тока, хотя преобладающее большинство работает в режиме постоянного тока. В магнетроне используется базовый эффект, заключающийся в том, что электроны реагируют на магнитные поля вследствие действия силы Лоренца.

Поскольку сила направлена под прямыми углами к первоначальной скорости свободного электрона в магнитном поле, то это приводит к тому, что электрон движется по спирали вокруг линии магнитного поля. Это движение по спирали приводит к значительно большей длине пути электрона, и если он находится в плазме, значительно более высока вероятность того, что он ударится об атом рабочего газа и, возможно, вызовет ионизацию этого атома. Магнитные поля используются для интенсификации плазмы способом, приводящим к более высоким плотностям и более низким напряжениям разряда при постоянной приложенной мощности.

В магнетроне используется небольшое видоизменение этого явления, при котором электрон должен реагировать как на электрическое, так и на магнитное поле. Если эти поля находятся под прямым углом, электрон испытывает чистый дрейф, который имеет направление, перпендикулярное полям  $E$  и  $B$ . В физике твердого тела это явление называется эффектом Холла, и приводит к небольшому перепаду напряжения на проводнике, по которому проходит ток в присутствии большого магнитного поля [116]. В магнетроне, однако, путь дрейфа электронов имеет такую конфигурацию, что этот путь замыкается часто в форме замкнутой петли. Замкнутый путь позволяет электронам передвигаться вокруг пути дрейфа несколько раз [125], в результате чего достигается высокая степень эффективности передачи энергии ионизирующим электронам плазмы. Это приводит к очень низким напряжениям разрядки, высоким токам (в амперах) и очень маленькому увеличению напряжения при увеличении тока.

Фактический путь вторичного электрона после того, как он покинет катод, является весьма сложным. Электрон движется по спирали вокруг линий

магнитного поля, совершая колебания в радиальном направлении вдоль линий поля. Кроме того, поскольку электрон находится в плазме, он подвергается большому количеству пересечений с другими присутствующими заряженными частицами. Электрон при этом имеет намного больше эффективных столкновений с другими электронами, чем при движении в чисто электрическом поле. Увеличение эффективности ионизации атомов рабочего газа благодаря магнитному полю, позволяет поддерживать тлеющий разряд в процессе осаждения даже при давлениях порядка  $10^{-2}$  Па, что существенно ниже, чем при работе с диодной схемой [1]. Формирование пленок при более низких значениях давления в рабочей камере положительно влияет на качество получаемых тонкопленочных структур.

Переход от диодной схемы к магнетронным источникам распыления дает ряд положительных эффектов [118]:

- увеличение скорости формирования тонких пленок;
- улучшение чистоты получаемых структур, за счет осаждения при более низком давлении;
- уменьшение теплового воздействия на подложку;
- возможность работы при меньших значениях напряжения, что позволяет отказаться от высоковольтных источников питания.

### **2.1.7. Высокочастотное магнетронное распыление**

Распыление диэлектрических материалов может быть осуществлено при помощи ВЧ распыления мишени. Использование в качестве мишени диэлектриков при помощи стандартного распыления в постоянном токе невозможно из-за накопления поверхностного заряда препятствующего бомбардировке мишени.

Физический принцип действия высокочастотного распыления может быть объяснен со следующих позиций. При значительном повышении частоты напряжения, прикладываемого к электродам, оказывается, что минимальное

давление газа, при котором еще возможно горение разряда, постепенно снижается с ростом частоты. Этот эффект начинает сказываться на частотах выше 50 кГц и ослабевает на частотах, превышающих несколько мегагерц. Разряд в этом случае пополняется носителями заряда, помимо вторичной электронной эмиссии из электродов, за счет генерации дополнительных электронов в высокочастотном разряде, вызванной тем, что электроны, колеблющиеся в поле высокой частоты, могут приобрести энергию достаточную для ионизации объема газа [125].

Известно, что в переменном поле в вакууме свободный электрон колеблется со скоростью, сдвинутой по фазе на  $90^\circ$  относительно напряженности приложенного поля. При этом в среднем он не поглощает энергию приложенного поля. Однако, если электрон, колеблющийся в переменном поле, испытывает столкновения с атомами газа, в результате чего его простое гармоническое движение становится беспорядочным, он может поглощать энергию поля. Компонента скорости электрона, соответствующая его хаотическому движению, может нарастать от столкновения к столкновению до тех пор, пока энергия электрона не станет достаточной для ионизирующего столкновения с атомом газа. Кроме того, как уже указывалось, нет необходимости использовать высокие напряжения для поддержания ВЧ разряда, так как такой разряд не зависит от числа вторичных электронов, эмитируемых с электродов [116].

При рассмотрении системы, в которой один электрод значительно больше другого, следует отметить, что полный ток через каждый электрод должен быть одинаковым. Таким образом, плотность тока на электроде большей площади будет меньше, поэтому число электронов, теряемых плазмой на единице площади, у большего электрода будет меньше. Если во внешней ВЧ цепи не будет выделяться постоянной составляющей напряжения, потенциал на обоих электродах будет одинаковым и, следовательно, такая система, в первом приближении, будет работать так, как если бы электроды были одинаковой площади. Однако если во внешнюю цепь включить конденсатор, то постоянные составляющие потенциала на электродах уже не будут одинаковыми. Вследствие

более высокой плотности тока на меньшем электроде, потенциал на нем будет значительно выше, чем на большем. Соотношение постоянных напряжений на двух электродах с изменением отношения их площадей изменяется более быстро, чем простая обратно пропорциональная зависимость. Это объясняется тем, что уменьшение напряжения на данном электроде приводит к соответствующему уменьшению толщины ионной оболочки вблизи этого электрода. В результате емкостное сопротивление большего электрода уменьшается быстрее, чем оно уменьшалось бы вследствие только увеличения площади этого электрода. Если заменить конденсатор во внешней цепи слоем диэлектрика на одном из электродов, эффект будет таким же, и между плазмой и меньшим электродом появится достаточно высокое напряжение. Если слоем диэлектрика будет покрыт именно этот электрод, то может иметь место ионная бомбардировка и, следовательно, распыление поверхности диэлектрика.

Таким образом, реализация вакуумного метода ВЧ распыления позволяет наносить не только проводящие металлические покрытия, но также полупроводниковые и диэлектрические плёнки [116].

### **2.1.8. Реактивное магнетронное распыление**

Реактивное распыление и в частности реактивное магнетронное распыление – процесс, при котором атомы, распыляемые с металлического катода, образуют соединение с молекулами рабочего газа на поверхности образца. В целом образование пленки соединения происходит на поверхности образца, не в газовой фазе или в полете. Однако это приводит к проблеме, заключающейся в том, что вокруг металлического катода образуется та же среда, что и составляет осаждающуюся пленку. Если имеется достаточное количество реактивного газа, присутствующего для реагирования с металлом на поверхности пленки, как правило, поверхность катода реагирует тоже [125].

Если поток реактивного газа увеличивается до критического уровня, почти весь реактивный газ будет включаться в осаждающиеся пленки. Пленки в этой

точке становятся насыщенными реактивными компонентами и приближаются к своему конечному составу. Однако при критическом потоке пленки становятся полностью насыщенными, и любой дополнительный реактивный газ, введенный в камеру, служит насыщению катода магнетрона, переключая его из металлического режима в режим реактивного химического соединения, который, как правило, имеет значительно более низкий выход. Это приводит к быстрому уменьшению скорости распыления и, как следствие, к быстрому уменьшению способности осажденных пленок генерировать реактивные компоненты. Система проходит необратимый порог при этом критическом потоке: скорость осаждения резко падает, напряжение разряда обычно изменяется из-за изменения поверхности катода, и реактивный компонент теперь больше полностью не поглощается осажденными пленками, поскольку скорость подачи распыленных атомов значительно падает.

Уменьшение потока реактивного газа не приводит к немедленному восстановлению металлического режима при давлениях чуть ниже критического потока. Это происходит потому, что катод по-прежнему находится в полностью прореагировавшем состоянии, и выход по-прежнему низкий. Необходимо перейти к значительно более низкому потоку для того, чтобы вернуться к металлическому режиму.

Преимущества реактивного распыления заключаются в том, что многие оксидные соединения могут образовываться с помощью относительно легко изготавливаемых металлических мишеней. Скорости осаждения этих материалов могут быть высокими, а процесс легирования достаточно простым если использовать нескольких магнетронных источников, либо композитных мишеней.

## 2.2. Методики синтеза тонкопленочных оксидных структур на основе титана

### 2.2.1. Установка для вакуумного магнетронного осаждения

Для формирования тонкопленочных оксидных гетероструктур была разработана установка магнетронного распыления «СИАМ», на основе вакуумного поста УВН - 71. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.1.

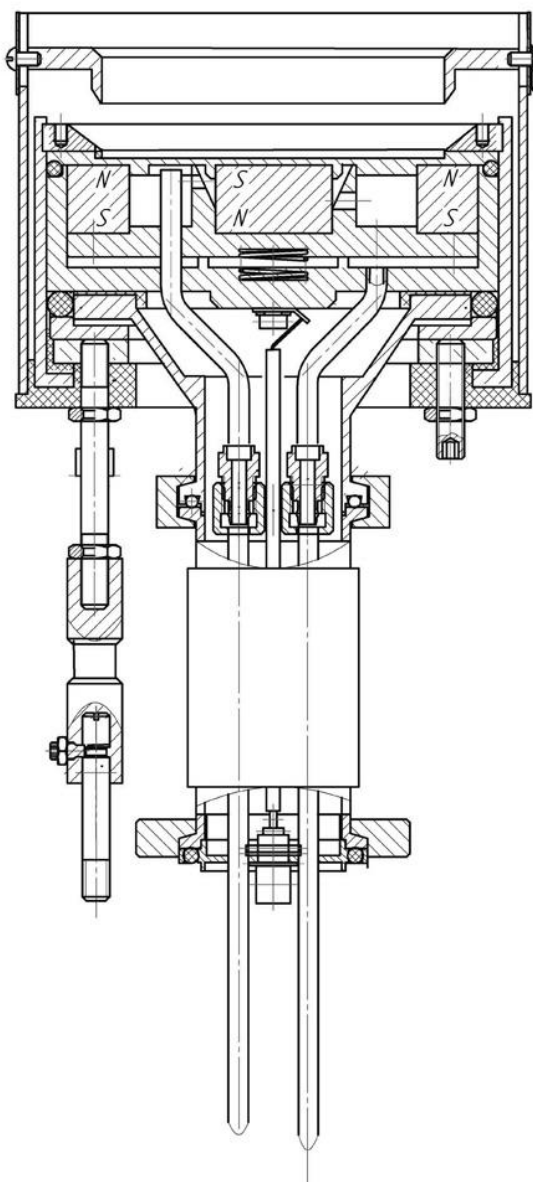


**Рисунок 2.1.** Установка магнетронного распыления «СИАМ»

В качестве источников магнетронного распыления в установке используется 3 магнетрона М - 100, для мишеней диаметром 100 мм, разработанные на базе оригинального магнитного блока. Конструкция магнетрона М - 100 представлена на рисунке 2.2.

В конструкции магнетронного распылительного устройства М - 100 применяется магнитная система, построенная на основе запатентованного

магнитного блока, включающего центральный цилиндрический магнит и внешний кольцевой магнит, которые установлены коаксиально на магнитопроводе, выполненном из магнитомягкого материала, который снабжен кольцевым выступом. Оригинальная конструкция магнитного блока [129] установлена в магнетронном источнике с целью повышения равномерности осаждения покрытий на различные подложки и эффективности использования мишени материала.



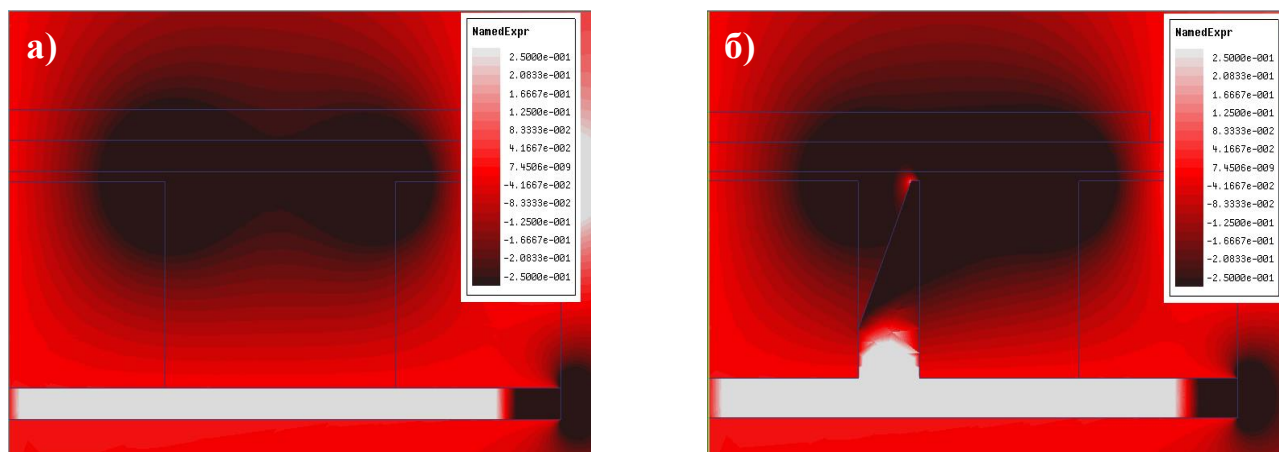
**Рисунок 2.2.** Магнетронное распылительное устройство М - 100

Сущность конструкции магнитного блока распылительной системы заключается в том, что магнитное поле кольцевого и центрального магнитов



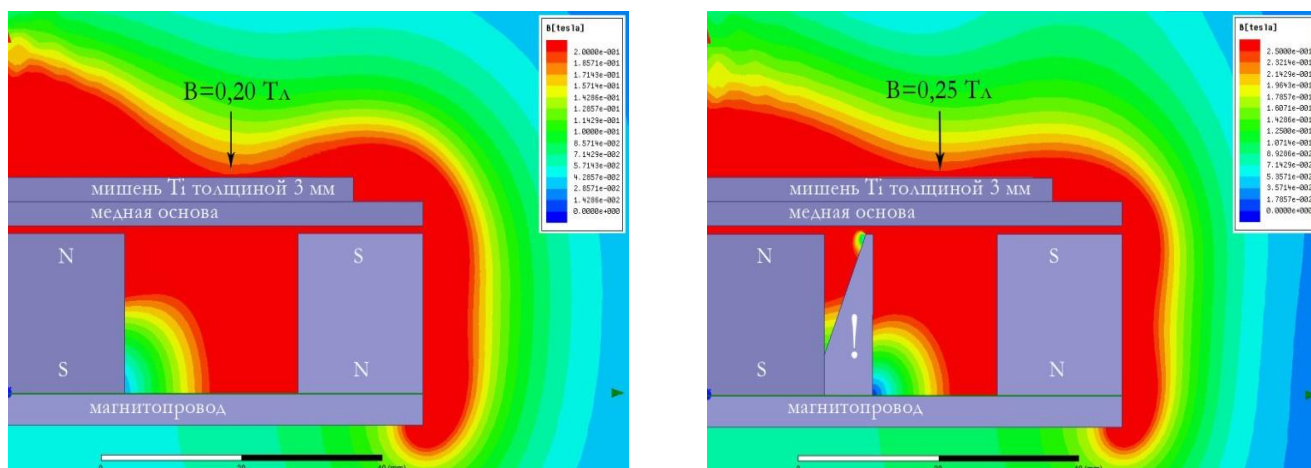
замыкается на выступе магнитопровода, расположенного между ними. За счет этого, над поверхностью катода поле частично выравнивается, что приводит к уширению области перпендикулярности электрического и магнитного полей, и соответственно более равномерному распределению плотности ионизированного газа над мишенью.

Для демонстрации данного явления были построены модели магнитного блока со специальным кольцевым выступом и без него (см. рисунок 2.3 и 2.4) при помощи программного обеспечения «Maxwell» применяемого для моделирования электромагнитных полей, при проектировании и исследовании двумерных и трехмерных моделей.



**Рисунок 2.3.** Распределение магнитного поля в обычном магнитном блоке без выступа (а) и в оригинальном, с выступом (б)

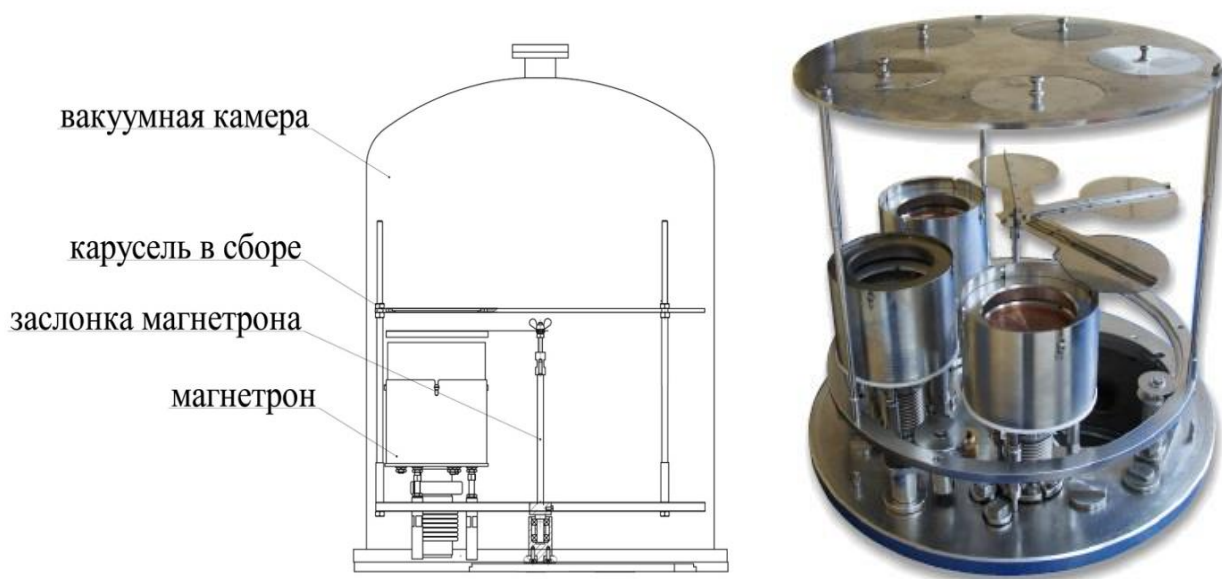
Также было отмечено существенное увеличение напряженности магнитного поля с 0,20 Тл до 0,25 Тл на поверхности металлической мишени  $T_1$  толщиной 3 мм рассчитанной модели, что позволяет работать с плоскими металлическими мишенями большей толщины и с большим коэффициентом использования мишени за счет увеличения эффективной зоны распыления материала.



**Рисунок 2.4.** Напряженность магнитного поля для двух магнитных блоков с установленной металлической мишенью Ti толщиной 3 мм

Геометрические размеры источника М - 100, показанного на рисунке 2.2, позволяют разместить внутри вакуумной камеры три устройства с возможностью отдельного управления каждым, что является оптимальным решением для задачи формирования многокомпонентных покрытий. Распыление металлических мишеней магнетронными распылительными устройствами осуществляется при помощи блоков питания мощностью до 3 кВт с возможностью работы в режиме постоянного тока, а также импульсном режиме с частотой до 50 кГц.

Перемещение карусели с подложкодержателями внутри вакуумной камеры (рисунок 2.5) возможно в любом направлении как в режиме движения по шагам, так и при непрерывном вращении карусели. Контроль над перемещением, скоростью движения и торможения осуществляется программно, что позволяет получать многокомпонентные тонкие пленки сложного состава в одном непрерывном цикле.



**Рисунок 2.5.** Схематическое изображение и общий вид и внутрикамерной оснастки вакуумной установки

Наличие двух газовых магистралей для газов высокой чистоты с управлением при помощи электронных регуляторов расхода газа позволило формировать оксидные тонкопленочные структуры двумя методами:

- методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим термическим окислением в муфельной печи резистивного нагрева ПМ - 8 в кислородсодержащей атмосфере;
- методом реактивного магнетронного распыления в среде аргон/кислород, что позволяет получать оксидные структуры уже в процессе распыления металлических мишеней.

### **2.2.2. Подготовка подложек для формирования тонких пленок**

В качестве подложек для формирования тонкопленочных оксидных структур использовались подложки следующего типа:

- пластины монокристаллического кремния марки ЭКЭФ диаметром 100 мм, обладающие проводимостью *n*-типа и кристаллографической ориентацией (100);
- пластины ультрафиолетового кварцевого стекла марки КУ-1 из синтетического кварца, обладающего высоким пропусканием (без полос

поглощения) в ультрафиолетовом и видимом диапазоне спектра излучения с геометрическими размерами 20x20x1.6 мм.

Использование данных подложек, с высокосовершенной поверхностью, для получения тонких пленок позволило исследовать сформированные структуры высокоточными и современными методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской диффрактометрии и абсорбционной и ИК - спектроскопии, а также исследовать электрофизические свойства сформированных структур.

### **2.2.3. Формирование тонких пленок**

Формирование тонких оксидных пленок осуществлялось двумя способами:

- 1) Осаждение металлической тонкой пленки в среде аргона с последующим окислительным отжигом в муфельной печи резистивного нагрева;
- 2) Осаждение оксидной тонкой пленки в смеси аргона с кислородом определенной концентрации.

В процессе формирования тонких пленок использовались все 3 источника магнетронного распыления, что позволило получать многокомпонентные гетероструктуры в одном технологическом цикле, без замены мишеней и развакуумирования рабочей камеры. Расстояние между мишенью и подложкой для всех экспериментов было зафиксировано на уровне 120 мм. Распыление In и Sn осуществлялось при помощи магнетронов 1 и 3 соответственно. Металлические мишени индия и олова, как металлов с низкой температурой плавления располагались в специальных тиглях диаметром 100 мм. Распыление Ti и Nb осуществлялось при помощи магнетрона 2, из металлической мишени титана с чистотой 99,97% и составной мишени титана и ниобия. Перед напылением на подложку мишени предварительно отпылялись на заслонку магнетронов для удаления поверхностного загрязнения, образывающегося во время разгерметизации камеры и загрузки образцов. Перекрытие потока распыляемых частиц при помощи заслонки производилось также в процессе перемещения

карусели с подложкодержателями над магнетронными источниками, что позволяло не отключать питание магнетронов.

Остаточное давление в вакуумной камере имело значение  $5 \cdot 10^{-6}$  Торр. Рабочее давление фиксировалось на уровне  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр как для распыления в среде аргона, так и при распылении в среде аргон/кислород. Подача рабочих газов в камеру осуществлялась при помощи двух автоматических регуляторов расхода газа РРГ - 12, с точностью задания и точностью поддержания газовой смеси  $\pm 0,8\%$ , что позволяло задавать концентрацию газов в рабочей газовой смеси аргон-кислород с точностью  $\pm 1,6\%$ .

Все тонкопленочные структуры были сформированы в импульсном режиме с частотой импульсов 50 кГц, скважностью 30 % и стабилизацией по току. Режимы распыления для обоих методов нанесения тонкопленочных структур представлены в таблице 2.1.

Легирование индием и оловом осуществлялось при помощи перемещения карусели с подложкодержателями над поверхностью магнетронных распылительных устройств. Таким образом, за счет послойного нанесения, примеси ниобия, индия и олова были равномерно распределены по всей толщине сформированных тонких пленок.

**Таблица 2.1.**

Режимы нанесения тонкопленочных структур (I – сила тока разряда; U – напряжение разряда; P – мощность)

Параметры процесса формирования	In Маг. 1	Ti Маг. 2	Sn Маг. 3	Ti/Nb Маг. 2
Напыление в среде аргона				
I, А	0.1	0.2	0.1	0.2
U, В	380-410	355	380-410	360
P, кВт	0.04	0.07	0.04	0.07

Напыление в среде аргон - кислород				
$I, A$	0.1	0.4	0.1	0.4
$U, B$	380-410	400-430	380-410	420-440
$P, кВт$	0.04	0.16-0.17	0.04	0.16-0.17

Толщина формируемых тонкопленочных структур может регулироваться либо заданием значения силы тока разряда, либо длительностью процесса распыления. В данной работе для обоих режимов формирования тонких пленок были определены фиксированные значения силы тока, таким образом, получение пленок различной толщины осуществлялось изменением времени протекания процесса распыления.

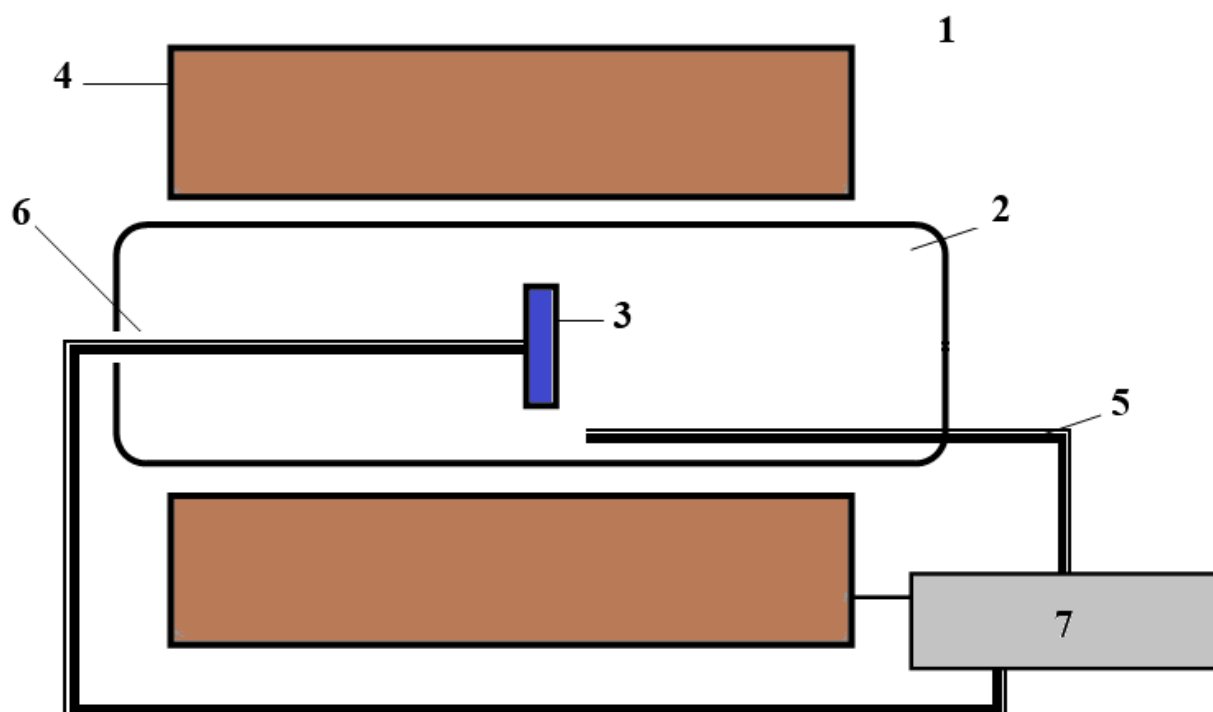
Скорость осаждения тонкой металлической пленки при распылении титановой мишени в атмосфере аргона для выбранного значения силы тока 0,2 А составила 5,9 нм/мин.

Скорость осаждения оксидной тонкой пленки при распылении титановой мишени в атмосфере аргон – кислород для выбранного значения силы тока 0,4 А составила 1,2 нм/мин.

Контроль температуры подложки, на которую производилось напыление тонкой пленки, осуществлялся при помощи термопарного датчика из сплава хромель-капель, расположенного на обратной стороне подложкодержателя.

#### 2.2.4. Окисление тонкопленочных металлических структур и отжиг оксидных пленок

Термическое окисление сформированных тонких металлических пленок осуществлялось в кварцевой трубке, установленной в муфельной печи резистивного нагрева ПМ - 8 при нормальном давлении. На рисунке 2.6 показана схема установки для термической обработки тонких пленок, построенная на базе муфельной печи ПМ - 8.



**Рисунок 2.6.** Схема установки термического окислирования: 1) печь муфельная ПМ - 8 ; 2) кварцевая трубка; 3) держатель образцов; 4) нагревательный элемент; 5) задающая термопара; 6) термопара для контроля температуры образцов в процессе окислирования; 7) ПИД - регулятор ОВЕН ТРМ - 251.

Образец с нанесенной тонкой пленкой монтировался в держатель образцов (3), расположенный в кварцевой трубке (2) муфельной печи резистивного нагрева

ПМ - 8 (1). Температура в печи задавалась и контролировалась автоматически при помощи термопар (5, 6) и ПИД - регулятора ОВЕН ТРМ - 251 (7). Точность регулировки определялась температурой окисления и находилась в пределах  $\pm (1 - 5)$  К. Средняя скорость нагрева в процессе окисления составляла порядка 8 К/мин, а охлаждения – 12 К/мин. Загрузка и выгрузка образцов производилась, когда температуре в печи не превышала комнатную более чем на 10 К, что исключало возможность нарушения структуры тонкой пленки из-за резкого охлаждения либо нагрева.

## 2.3. Методики исследования состава и структуры пленок

### 2.3.1. Рентгенофазовый анализ

Одним из наиболее совершенных прямых методов идентификации фаз является рентгенофазовый анализ. Основной задачей этого метода является идентификация различных фаз в их смеси на основе изучения дифракционной картины, формируемой при отражении излучения от исследуемого образца. В дифракционных методах используют рентгеновские лучи, длина волны которых соизмерима с межатомными расстояниями в веществе ( $\sim 0,1$  нм), так как они могут дифрагировать на совокупности атомов как на дифракционной решётке [68].

Принцип действия прибора основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Пучок рентгеновских лучей отражается от плоскости ( $hkl$ ), удовлетворяющей уравнению Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2.1)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол отражения дифракционного пучка.

Для проведения рентгенофазового анализа сформированных тонких пленок в работе использовался дифрактометр Empyrean фирмы PANalytical, угловое



разрешение, которого в процессе исследования задавалось  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ). Во время съемки дифрактограмм, образцы вращали вокруг нормали к отражающей поверхности для увеличения числа зерен, попадающих в отражающее положение, а также нахождения положения, при котором не появляются рефлексы от подложки.

Рентгенофазовый анализ проводили, сравнивая полученные значения  $d_{hkl}$  с табличными данными ICDD в редакции 2007 г.

### 2.3.2. Абсорбционная спектроскопия

Изучение оптических свойств оксидных тонких пленок осуществлялось методом абсорбционной спектроскопии при помощи двулучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2550. Исследование коэффициента пропускания по двулучевой схеме позволяет исключать влияние подложки, на которой была сформирована оксидная пленка и, получать спектр пропускания только нанесенного покрытия. Диапазон измерения спектрофотометра определяется источником излучения и для данной работы находился в пределах 190 - 900 нм. Шаг измерения был установлен на значение 0,2 нм, который дает наиболее точный результат.

Применение монохроматического источника излучения при исследовании коэффициента пропускания тонкопленочных структур может приводить в возникновению интерференционных картин на графике спектра пропускания [130]. Для оценки и изучения интерференционной картины применяются формулы, описывающие условия образования минимумов и максимумов:

$$I = I_0(1 + \cos[\frac{2\pi dn(\lambda)}{\lambda}]) \quad (2.2)$$

С помощью формулы (2.2) можно проанализировать распределение интенсивности ( $I$ ) интерференции в тонкой пленке. В случае, когда пленка не гомогенна и имеет место два и более плоскопараллельных слоя, то интенсивности спектров пропускания всех слоев суммируются [131]. Определение оптических

свойств вызванных возникновением интерференции возможно, применяя следующие формулы:

$$2dn(\lambda) \cos(\beta) = k\lambda_{max}, \quad (2.3)$$

$$2dn(\lambda) \cos(\beta) = (k + 1/2)\lambda_{min}, \quad (2.4)$$

$$(k + 1/2)\lambda_{min} = k\lambda_{max}, \quad (2.5)$$

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \dots \quad (2.6)$$

где  $d$  – толщина отдельного слоя;  $n(\lambda)$  – показатель преломления;  $\beta$  – угол падения излучения;  $k$  – порядок интерференционного экстремума,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения;  $a, b, c$  – коэффициенты, определяемые численными методами.

Так как в спектрофотометре исследуемый образец устанавливался перпендикулярно источнику излучения, то  $\cos(\beta)$  имел значение равное 1.

Для целочисленных порядков  $k$  отмечался максимальный пик если выполнялось выражение (2.3) и минимальный при выполнении выражения (2.4). Если  $\lambda$  является величиной не постоянной, тогда интерференционная картина называется - полосы равного хроматического порядка [132]. Равенство (2.5) возможно только в случае небольшого изменения показателя преломления, но является необходимой для определения  $k$ . Разложение закона дисперсии показателя преломления описывается при помощи формула Коши (2.6).

Определение значения коэффициента поглощения для полупроводниковой тонкой пленки возможно после установления оптической плотности  $D$  для конкретной длины волны. Интенсивность излучения прошедшего сквозь тонкую пленку толщиной  $d$  связана с интенсивностью излучения  $I_0$  падающего на образец, законом Ламберта-Бугера:

$$I = I_0 \exp(-D), \quad (2.7)$$

$$D = \alpha d, \quad (2.8)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения вещества. Отсюда для определенной длины волны получаем:

$$\alpha = d^{-1} \ln(I_0/I). \quad (2.9)$$

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  определялась по краю поглощения.

Связь коэффициент поглощения у прямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны описывается следующим выражением [129]:

$$\alpha \approx \alpha_0 \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (2.10)$$

где  $\alpha_0$  – постоянная, учитывающая квантовомеханические особенности материала;  $h\nu$  – энергия кванта излучения.

Для полупроводниковых материалов, у которых ширина запрещенной зоны определяется непрямыми разрешенными переходами, связь с шириной запрещенной зоны имеет вид [128]:

$$\alpha \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)}, \quad (2.11)$$

где  $E_p$  – энергия фонона, участвующего во взаимодействии.

Экстраполируя прямолинейный участок степенной зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  до пересечения с осью абсцисс, можно рассчитать не прямой оптический переход, при условии  $E_p \approx 0$ .

Относительная ошибка определения ширины запрещенной зоны складывается из ошибки расчета энергии  $h\nu$ , коэффициента поглощения  $\alpha$ , а также точностью построения экстраполированной прямой при помощи математических пакетов и не превышает 0,04 эВ.

### 2.3.3. ИК - Фурье спектроскопия

Изучение оптических свойств оксидных тонких пленок сформированных на подложках из плавленого кварцевого стекла марки КУ - 1 в ближнем ИК - диапазоне осуществлялось при помощи ИК-Фурье спектрофотометра MPA Bruker Optics. Основой данного анализатора является двухлучевой интерферометр, в котором при движении одного из интерферометрических зеркал происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами. Для уменьшения влияния внешних воздействий интерферометр построен по схеме с зеркалами в виде световозвращателей. Регистрируемый световой поток на выходе

интерферометра в зависимости от разности хода представляет Фурье-образ регистрируемого оптического спектра. Спектрометр с детектором InGaAs обладает спектральным диапазоном 780 - 2500 нм и оптическим разрешением 0,3 нм.

Использование спектрометра МРА совместно с Shimadzu UV-2550, позволяет получать данные о коэффициенте пропускания оксидных пленок в диапазоне 190 - 2500 нм. Сшивание спектров пропускания полученных методом абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии производилось на длине волны 800 нм при помощи математического пакета Igor Pro 6.10, позволяющего работать с большими массивами получаемых данных.

#### **2.3.4. Методики исследования с использованием растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа**

Анализ толщины и морфологии поверхности тонких пленок производили по сколам образцов, сформированных на подложке из монокристаллического кремния, методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи прибора Jeol JSM-6510LV. Ускоряющее напряжение было установлено на уровне 30 кВ, что является максимальным возможным значением для данного микроскопа. Выбор столь высоко ускоряющего напряжения обоснован необходимостью максимально точного определения толщины тонкопленочных структур. Все исследования происходили в режиме высокого вакуума, при котором остаточное давление не превышало  $6 \cdot 10^{-6}$  Торр.

Анализ химического состава пленок осуществлялся методом энергодисперсионного анализа с применением установленной на электронном микроскопе Bruker X'Flash 5010. Благодаря изучению тонких пленок в разных точках и дальнейшей аппроксимации полученных результатов погрешность определения элементного состава не превышала 0,1 вес. %.

### 2.3.5. Измерение электросопротивления тонких пленок

Измерение электросопротивления сформированных тонкопленочных покрытий осуществлялось при помощи лабораторной установки на базе вакуумного универсального поста (ВУП - 5).

Остаточное давление, при котором происходило исследование электрофизических свойств, сформированных оксидных тонких пленок, составляло  $8 \cdot 10^{-6}$  Торр. Все образцы изучались в температурном диапазоне 300 - 723 К, как в процессе термического нагрева, так и в процессе охлаждения. Данная установка обладает тремя основными режимами работы:

- линейный нагрев/охлаждение (с возможностью регулировки скорости нагрева в диапазоне 1 – 14 К/с);
- изотермическое поддержание установленной температуры;
- цикличное проведение операций нагрева и охлаждения с переменной от цикла к циклу температурой нагрева.

Ошибка задания и поддержания установленной температуры для всех трех режимов не превышает 3 К.

Измерение электросопротивления производилось мультиметром (Keithley Integra Series 2700) соединенным с хромель-алюмелевой термопарой, установленной в нагреваемом тигле вакуумной камеры установки ВУП - 5. Работа в режиме компенсации паразитных термо - ЭДС по классической четырехзондовой методике, позволила получать результаты с погрешностью менее 1 %. Возможность измерения электросопротивление в диапазоне от  $10^{-2}$  Ом до 50 Мом позволила исследовать, как металлические тонкие пленки с низким сопротивлением, так и оксидные, обладающие удельным сопротивлением во много раз превосходящим удельное сопротивление пленок металла.

### 2.3.6. Измерение интегрального коэффициента пропускания

Измерение интегрального коэффициента пропускания оксидных тонких пленок осуществлялось на экспериментальной установке, построенной на основе кремниевых фотодиодов ФДУК – 2П и цифрового мультиметра АРРА 305. Все измерения проводились с использованием прямого солнечного излучения одновременно для всех образцов, таким образом, угол наклона источника излучения к фотодиоду и его мощность для всех измерений была одинакова. Коэффициент пропускания изучался методом сравнения вырабатываемого фотодиодом тока с эталонной кварцевой подложкой расположенной параллельно принимающему полю фотодиода и данных, полученных с оксидными тонкими пленками на подложке из плавленного кварца вместо эталонного образца. Фотодиод ФДУК – 2П был выбран в качестве измерительного прибора из-за максимально линейной спектральной характеристики в диапазоне 200 - 850 нм по сравнению с остальными существующими аналогами.

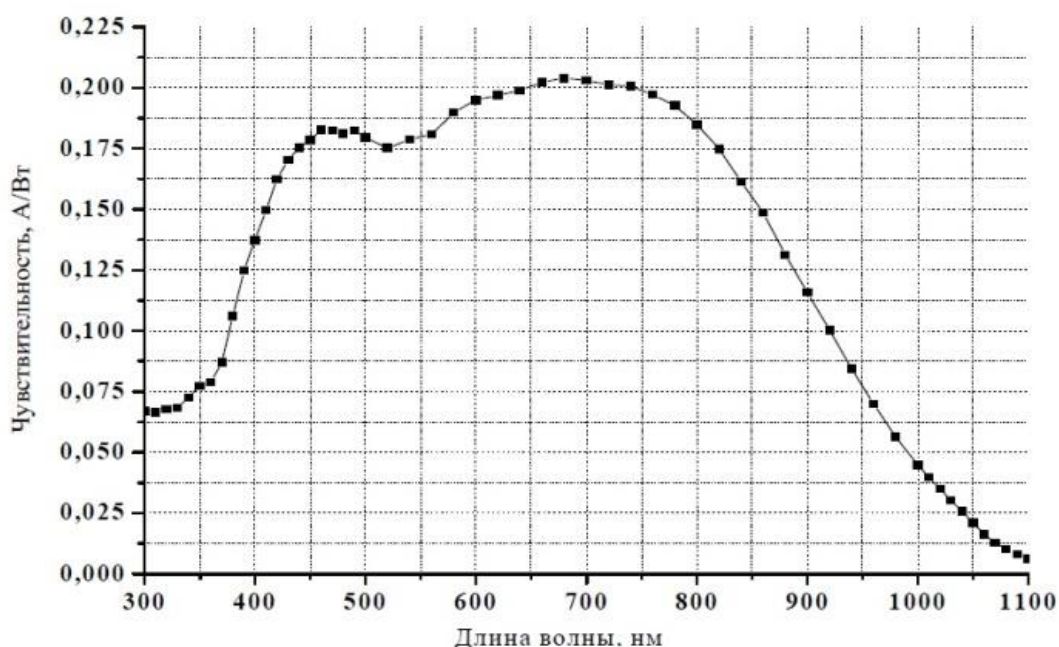


Рисунок 2.7. Спектральная характеристика фотодиода ФДУК - 2П

### ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА

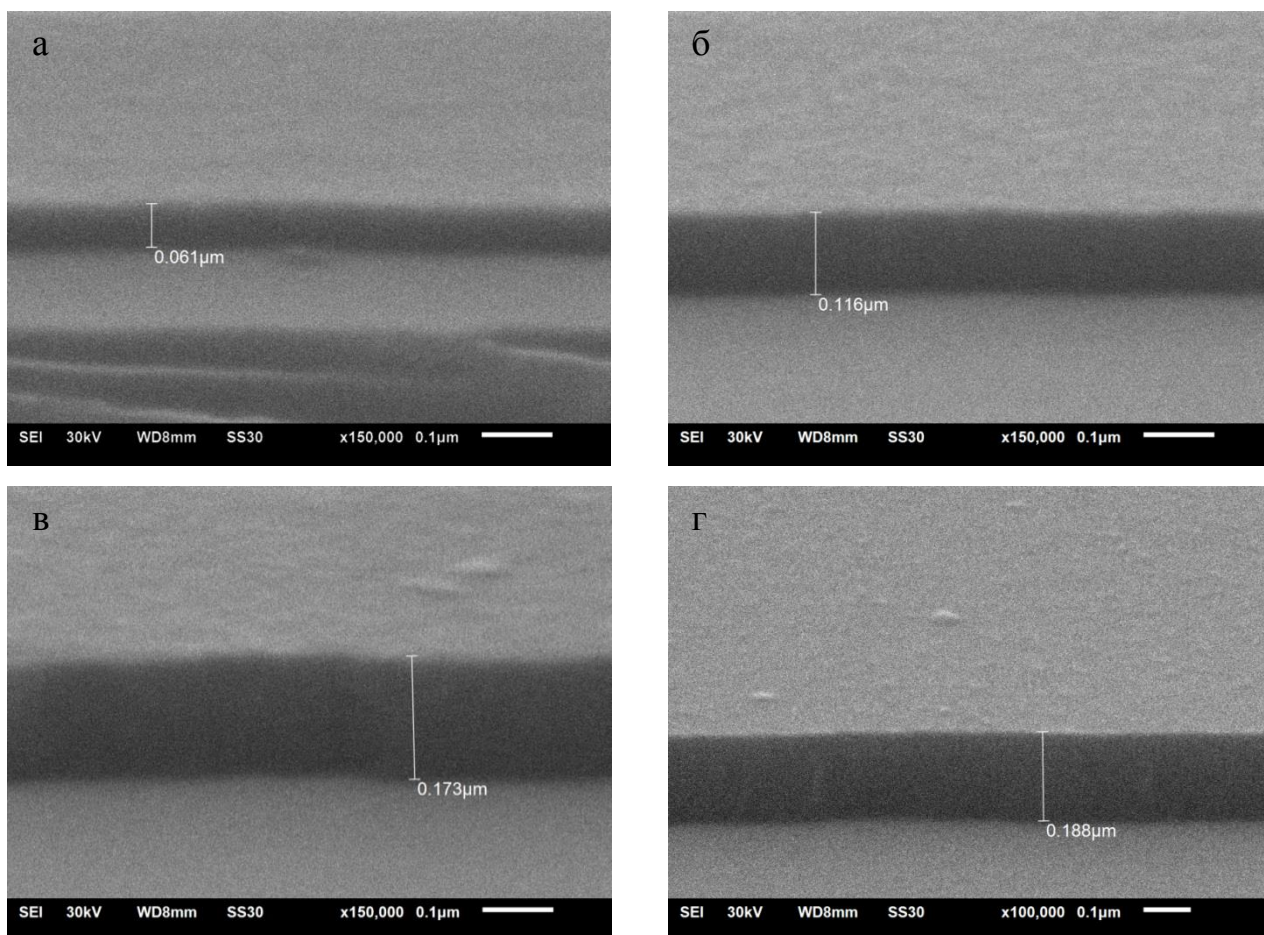
Формирование оксидных структур на подложках из монокристаллического кремния и плавленого кварца осуществлялось двумя методами:

- магнетронным распылением металлической мишени в среде аргона с последующим оксидированием в муфельной печи резистивного нагрева в кислородсодержащей атмосфере;

- реактивным магнетронным распылением металлической мишени в среде аргон-кислород с образованием оксидной структуры в процессе напыления и не требующей последующего термического оксидирования.

#### 3.1. Магнетронное распыление в среде аргона

Первым методом формирования тонких металлических пленок были получены 4 образца разной толщины путем распыления металлической мишени титана в течение 10, 20, 30 и 35 минут, соответственно. Перед напылением тонких пленок вакуумная камера откачивалась до  $5 \cdot 10^{-6}$  Торр, а затем происходило натекание аргона ОСЧ чистотой не менее 99,999% до  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр, при этом давлении и осуществлялся процесс распыления металлической мишени. Перед каждым напылением мишень предварительно очищалась путем распыления на закрытую заслонку в течение 10 минут, для удаления загрязнений с поверхностного слоя мишени, образовавшихся в процессе разгерметизации камеры и работы с мишенью. Напыление металлических пленок производилось в импульсном режиме с частотой импульсов 50 кГц и скважностью 30 %, значение силы тока было установлено 0,2 А, при этом напряжение поддерживалось на уровне 355 В. На рисунке 3.1 представлены микрофотографии сколов металлических пленок, полученные при помощи электронного микроскопа.

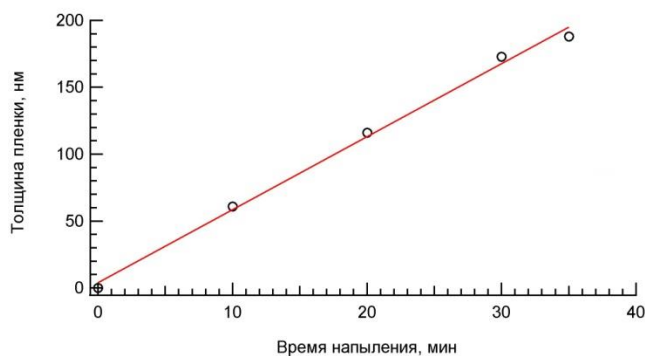


**Рисунок 3.1.** Микрофотографии сколов металлических пленок титана, полученных при распылении титана в течение 10 (а), 20 (б), 30 (в) и 35 (г) минут

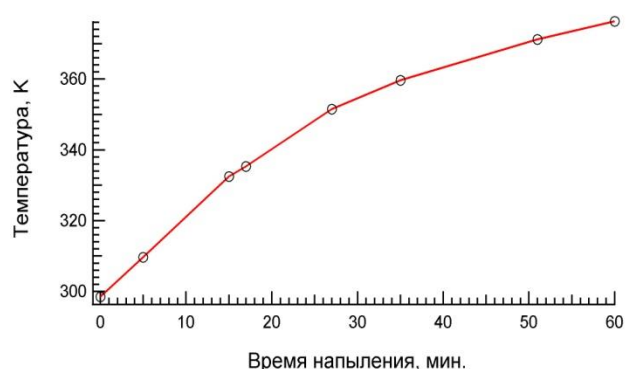
Измерение толщины полученных тонкопленочных структур, представленных на рисунке 3.1, позволило установить среднюю скорость эффективного осаждения атомов Ti на поверхности подложки монокристаллического кремния. Все сформированные тонкие пленки титана обладают гладкой поверхностью и равномерны по толщине на всех участках микрофотографии. На рисунке 3.2 представлена зависимость толщины металлической пленки титана от времени напыления при выбранном режиме распыления металлической мишени титана. Исследование толщины тонкой пленки в нескольких местах позволило утверждать, что полученные методом магнетронного распыления в среде аргона тонкие металлические пленки на подложке монокристаллического кремния диаметром 100 мм обладают неравномерностью напыления не более 1 %.



Также в процессе формирования тонкой металлической пленки изучалось и изменение температуры подложки в процессе осаждения (рисунок 3.3).



**Рисунок 3.2.** Зависимость скорости распыления от времени осаждения



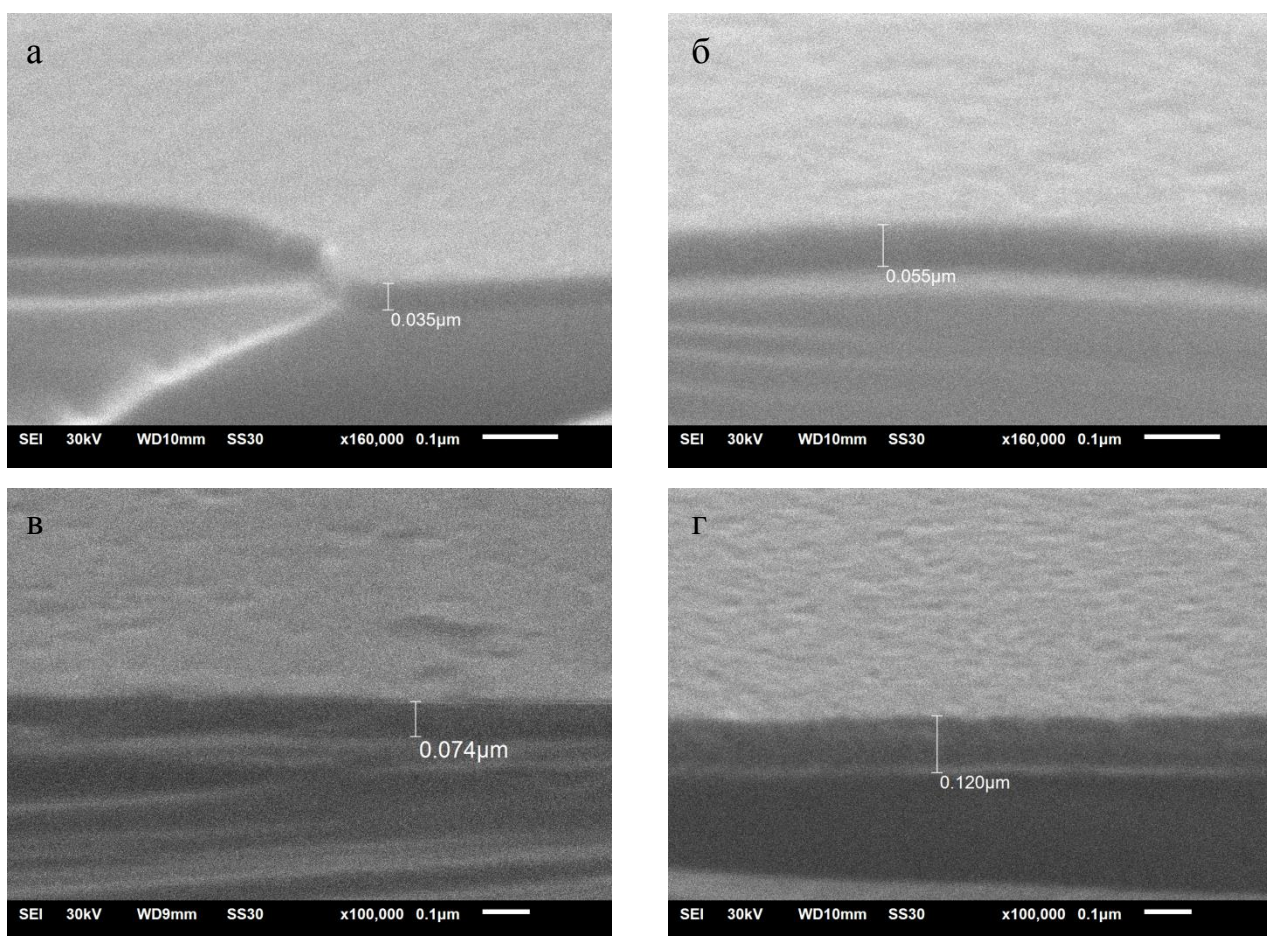
**Рисунок 3.3.** Зависимость температуры подложки от времени осаждения

Из рисунка 3.2 видно, что при распылении Ti в среде аргона с выбранным режимом осаждения скорость формирования металлической пленки имеет линейную зависимость от времени в данном временном интервале. Средняя скорость напыления тонкой металлической пленки имеет значение 5,9 нм/мин с доверительной погрешностью 2%. Благодаря низкой скорости формирования тонкой пленки, поверхность сформированного покрытия обладает гладкой и равномерной структурой. Зависимость изменения температуры подложки от времени напыления на нее, представленная на рис. 3.3 показывает, что температура подложки, на которой была сформирована наиболее толстая из всей серии пленка, толщиной 188 нм не превысила 360 К.

### 3.2. Реактивное магнетронное распыление в среде аргон-кислород

Для формирования тонких оксидных пленок методом реактивного магнетронного распыления был выбран импульсный режим с частотой импульсов 50 кГц и скважностью 30 %. Значение силы тока было установлено – 0,4 А, соотношение аргона с кислородом в газовой смеси составляло (12,5/1), соответственно, напряжение в данном случае поддерживалось на уровне 415 В.

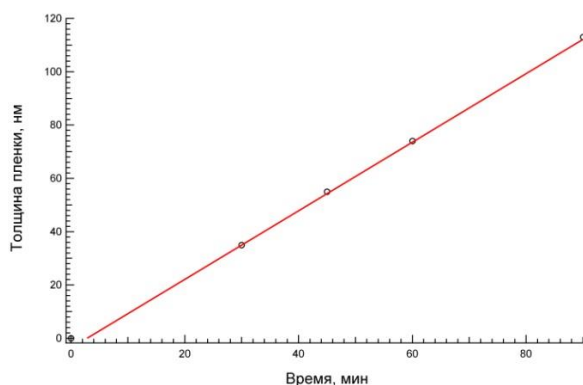
Для установления скорости формирования оксидной пленки при заданном режиме были получены образцы, напыленные в течение 30, 45, 60 и 90 минут.



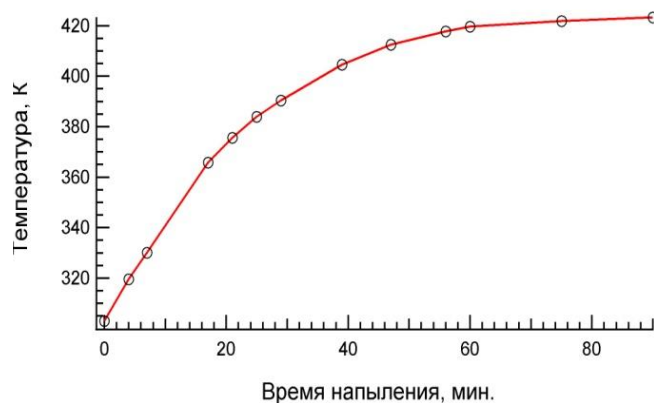
**Рисунок 3.4** Микрофотографии оксидных пленок сформированных методом реактивного магнетронного распыления мишени титана в течение 30 (а), 45 (б), 60 (в) и 90 (г) минут

Из микрофотографий, представленных на рисунке 3.4 видно, что оксидные пленки, полученные реактивным магнетронным распылением, также обладают гладкой поверхностью и равномерны по толщине. Измерение толщины сформированных образцов показывает, что в данном временном интервале для выбранного режима прослеживается линейная зависимость скорости роста оксидной пленки от времени. На рисунке 3.5 представлена зависимость толщины оксидной пленки от времени напыления. Средняя скорость формирования оксидной пленки для выбранного режима имеет значение 1,2 нм/мин с доверительной погрешностью 2 %.

Скорость формирования металлической пленки в среде аргона значительно выше скорости формирования оксидной пленки при реактивном распылении, что объясняется протеканием химической реакции между кислородом и поверхностью распыляемой металлической мишени с образованием оксидного слоя на поверхности мишени, который уменьшает эффективность бомбардировки мишени ионизированными атомами аргона. Неравномерность формирования оксидной тонкой пленки методом реактивного магнетронного распыления в среде аргон/кислород также не превышало 1 %, что было подтверждено благодаря изучению толщины сформированной пленки по сколам, сделанным из разных мест подложки монокристаллического кремния диаметром 100 мм.



**Рисунок 3.5.** Зависимость толщины оксидной пленки от времени напыления для реактивного магнетронного распыления

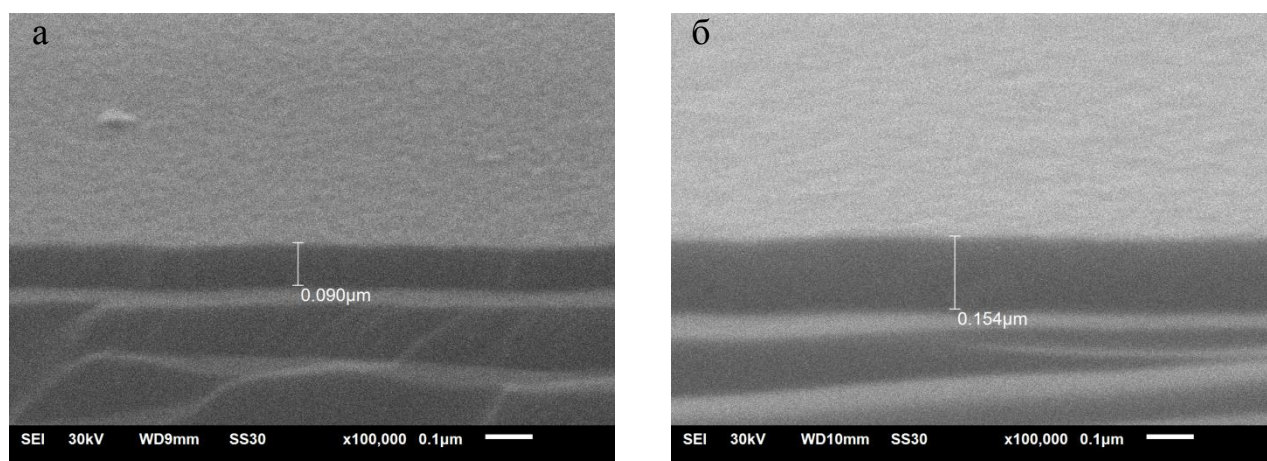


**Рисунок 3.6.** Зависимость температуры подложки от времени осаждения

Зависимость температуры подложки от времени формирования тонкой оксидной пленки, представленная на рисунке 3.6, показывает, что скорость роста температуры для реактивного распыления выше, чем для напыления в среде аргона, что вызвано, как наличием кислорода в рабочей газовой смеси, так и более мощным режимом, однако в любом случае, даже для самого толстого образца оксидной пленки формировавшегося в течении 90 минут температура не превысила 420 К, что позволяет утверждать о перспективности применения прозрачных проводящих покрытий сформированных данным методом.

### 3.3. Оксидирование металлической пленки титана

Оксидирование металлической пленки Ti проводилось в кислородсодержащей атмосфере в муфельной печи резистивного нагрева ПМ - 8, при температурах от 523 К до 923 К с шагом в 100 К. Скорость нагрева составляла 8 К/мин., а охлаждения 12 К/мин. Длительность процесса оксидирования после стабилизации температуры в камере составляла 60 минут.



**Рисунок 3.7.** Микрофотография тонкой металлической пленки Ti до (а) и после оксидирования при температуре 823 К (б)

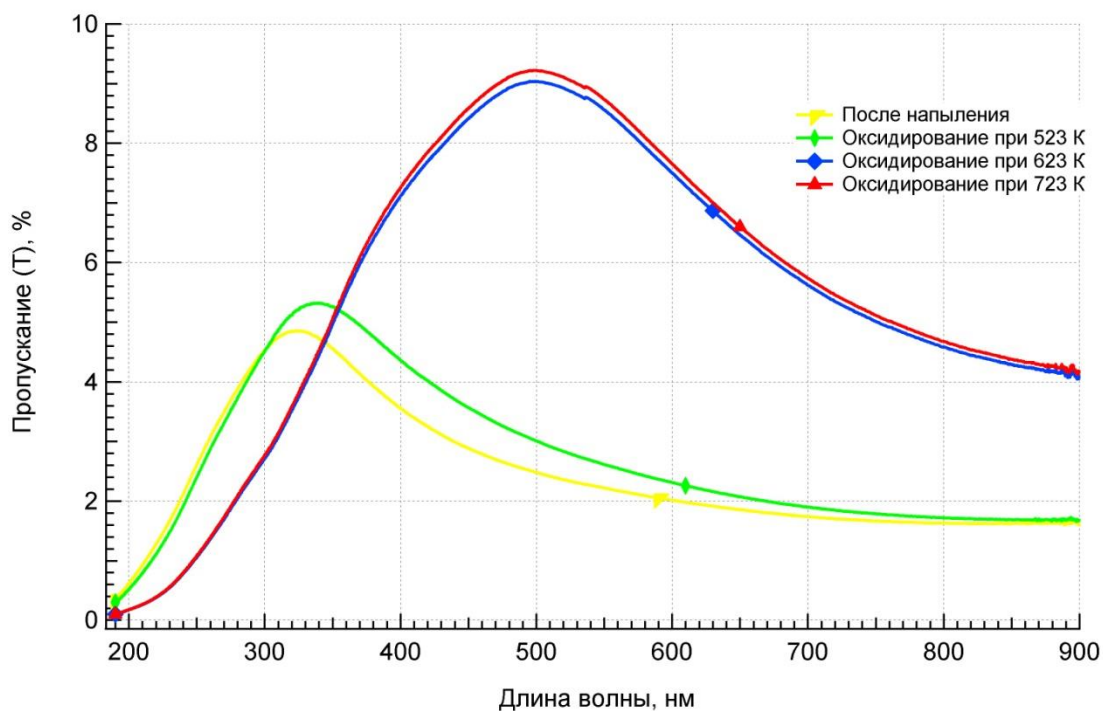
Для изучения процесса оксидирования металлической тонкой пленки Ti был получен образец методом магнетронного распыления в среде аргона, в соответствии с выбранным режимом распыления металлической мишени. Толщина сформированной металлической пленки составила  $d = 90 \pm 2$  нм (рисунок 3.7 (а)). Из представленной микрофотографии видно, что пленка гладкая и равномерная, не имеет существенных дефектов и, следовательно, наилучшим образом подходит для изучения оптических свойств методами абсорбционной спектроскопии. После термического оксидирования при температуре 823 К в течении 60 минут в печи ПМ - 8, толщина пленки увеличилась с  $d = 90 \pm 2$  нм до  $d = 154 \pm 2$  нм (рисунок 3.7(б)), за счет образования оксидной пленки титана. Увеличение толщины пленки в процессе оксидирования более чем в 1,5 раза



полностью соответствует механизмам окисления металлических структур, описанным в Главе 1.

### 3.4. Оптические свойства окисленных пленок титана

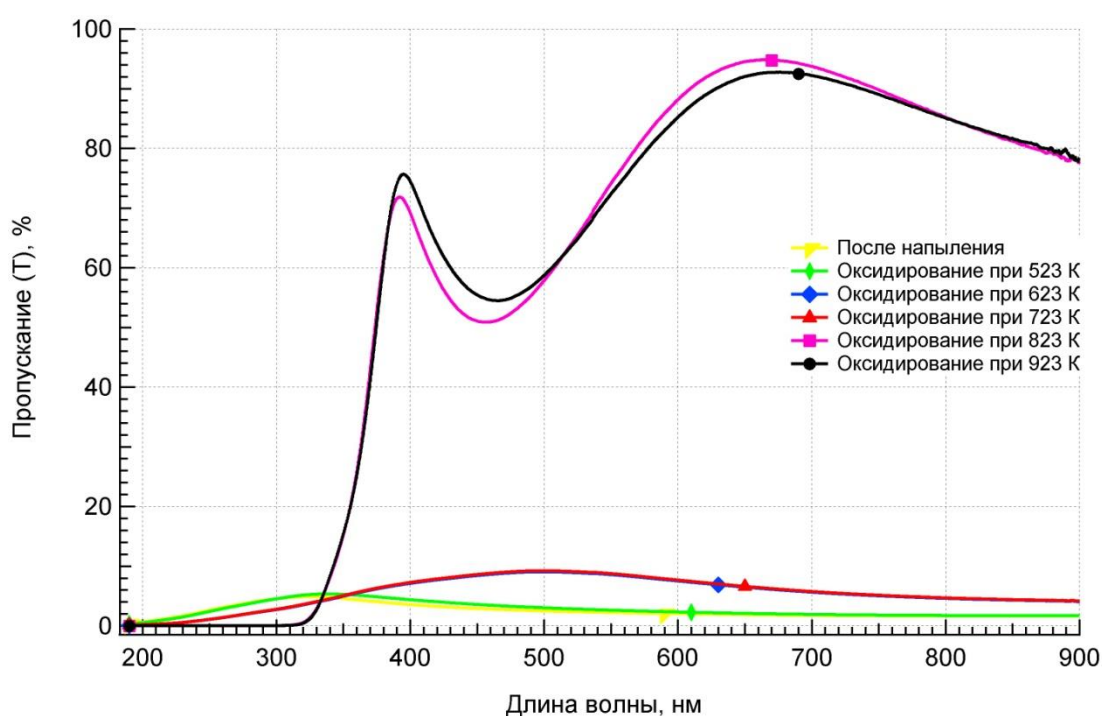
В процессе термического оксидирования методом абсорбционной спектроскопии изучались оптические свойства тонкой пленки. Исследование происходило после каждого этапа окисления тонкой пленки в муфельной печи ПМ - 8. Как видно из спектров пропускания изученных в интервале от 190 нм и до 900 нм, представленных на рисунке 3.8 коэффициент пропускания тонких пленок, после термического оксидирования растет, однако стоит отметить, что при температуре 723 К прозрачная оксидная пленка не образуется, т.к. коэффициент пропускания не превышает 9 %, что значительно ниже пропускания прозрачных оксидных пленок титана описанных в работах [106, 111]. Это свидетельствует о том, что процесс оксидирования осуществлен не полностью и пленка проявляет скорее металлические свойства.



**Рисунок 3.8.** Спектры пропускания тонкой пленки Ti после оксидирования при температурах от 523 К до 723 К

Визуально было отмечено, что после окисления при 723 К поверхность пленки приобрела заметный оксидный окрас фиолетового цвета, однако, с обратной стороны кварцевой подложки пленка имела металлическую зеркальную поверхность из чего следует, что оксидирование пленки произошло не на всю глубину и в образце остался слой металлического Ti, не образовавший связей с кислородом.

На рисунке 3.9 представлен спектр пропускания тонкой пленки после оксидирования при температурах до 923 К.



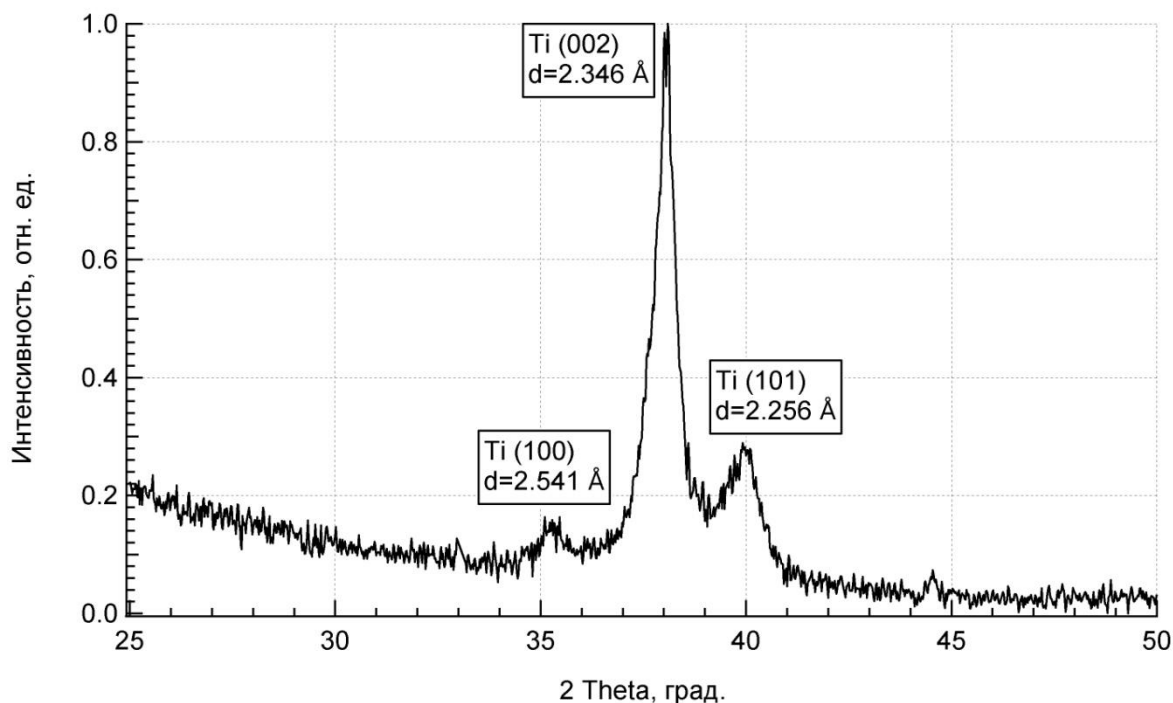
**Рисунок 3.9.** Спектры пропускания тонкой пленки Ti после оксидирования при температурах до 923 К

Изучение спектров пропускания представленных на рисунке 3.9 после дальнейшего окисления в муфельной печи при температурах 823 К и выше показало значительный рост коэффициента пропускания. Скачкообразный рост коэффициента пропускания говорит об изменении фазового состава тонкой пленки и образовании оксидной структуры титана, обладающей высоким пропусканием. Полученный спектр пропускания оксидной пленки обладает максимумами коэффициента пропускания порядка 73 % и 92,5 % на длинах волн

385 нм и 670 нм, соответственно. Последующее оксидирование при температуре 923 К увеличило коэффициент пропускания на 3 - 4% в области от 380 до 500 нм и снизило его в области от 500 до 750 нм, таким образом средний коэффициент пропускания в области от 190 нм до 900 нм существенно не изменился. Величина коэффициента пропускания полученной оксидной пленки титана близка с данными, полученными у авторов [66, 71, 106, 111] для пленок диоксида титана в модификации рутила.

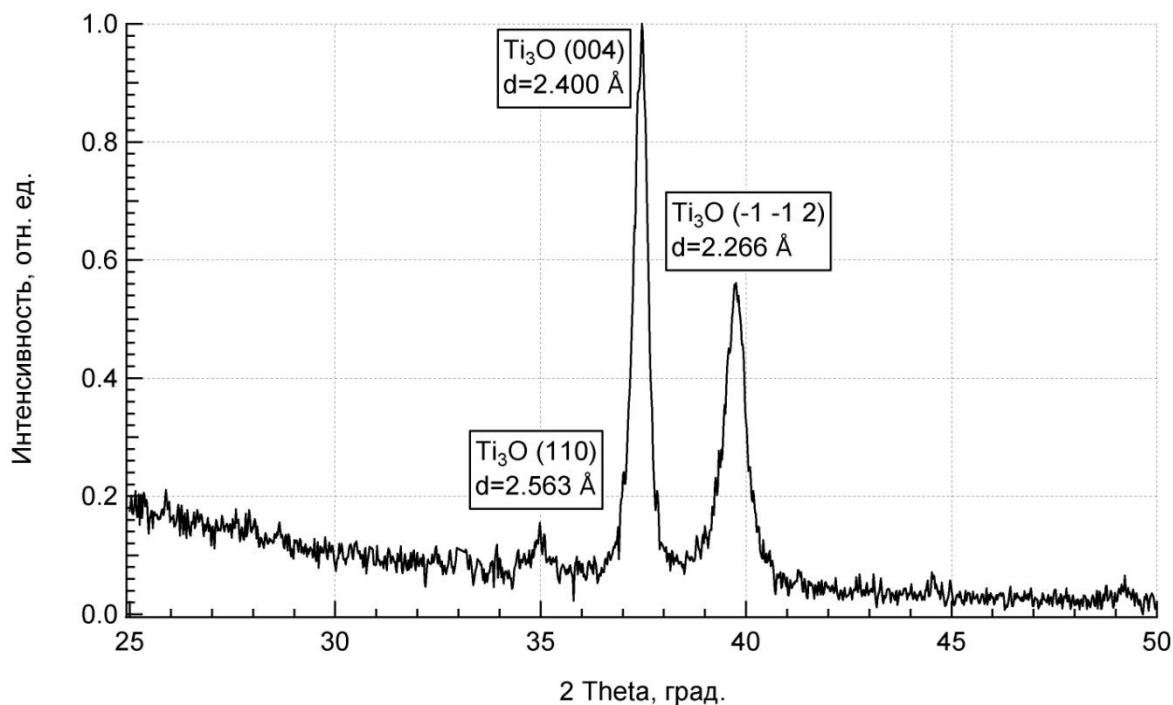
### 3.5. Изменение структуры пленок титана в процессе оксидирования

Фазовый состав тонкопленочных структур исследовался методом рентгеновской дифрактометрии, как после формирования тонкой пленки титана, так и после каждой операции оксидирования в муфельной печи. Из дифрактограммы (рисунок 3.10) видно, что после напыления в среде аргона на кремниевой подложке сформировалась металлическая пленка модификации  $\alpha$ -Ti.



**Рисунок 3.10.** Дифрактограмма тонкой металлической пленки фазы  $\alpha$  - Ti сформированной магнетронным распылением в среде аргона

В процессе термического оксидирования пленки в муфельной печи при температуре 723 К происходит изменение фазового состава, что видно из дифрактограммы, представленной на рис. 3.11.

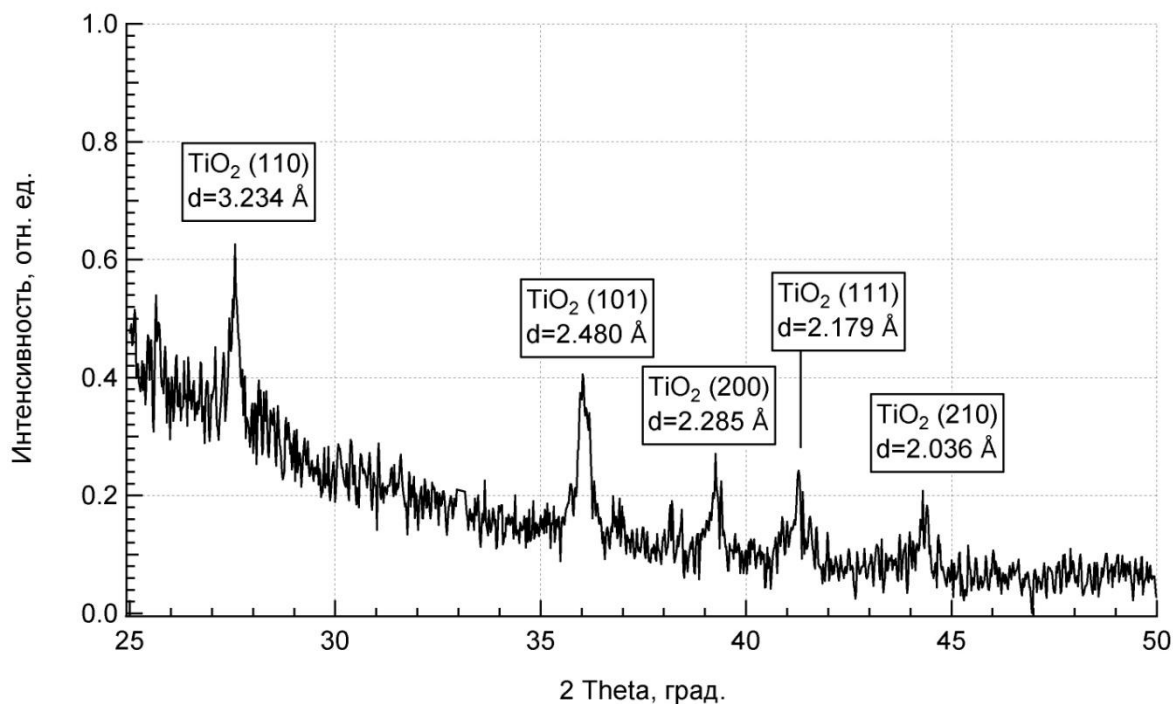


**Рисунок 3.11.** Дифрактограмма пленки титана после оксидирования при температуре 723 К

Тонкая пленка из фазы  $\alpha$ -Ti переходит в процессе окисления при температуре 723 К изменяет свою структуру на металлоподобную фазу  $\text{Ti}_3\text{O}$ , являющейся переходной фазой в соответствии с диаграммой состояния титан-кислород [55]. Это в свою очередь объясняет низкий коэффициент пропускания и оксидный переливающийся цвет поверхности тонкой пленки после окисления при 723 К. При дальнейшем оксидировании при температуре 823 К происходит переход от металлоподобной фазы  $\text{Ti}_3\text{O}$  к стабильной высокотемпературной оксидной фазе  $\text{TiO}_2$  в модификации рутила с тетрагональной кристаллической решеткой (рисунок 3.12), что соотносится с литературными данными [19, 55, 61, 64]. Данные полученные методом рентгенофазового анализа подтверждают утверждение, сделанное на основе результатов изучения оптических свойств



пленки в процессе оксидирования, о том, что скачкообразный рост коэффициента пропускания связан с образованием оксидной структуры.



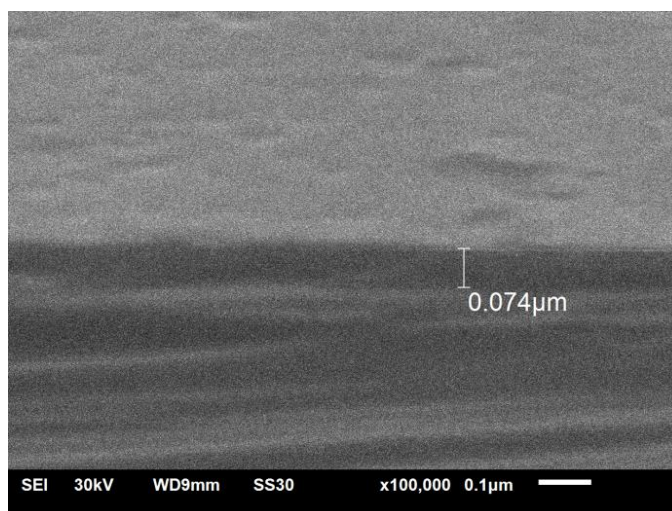
**Рисунок 3.12.** Дифрактограмма диоксида титана в модификации рутила, после оксидирования при температуре 823 К

Последующее окисление при температуре 923 К и выше приводит к кристаллизации поликристаллической пленки диоксида титана без изменения фазового состава, что видно из изменения интенсивности и полуширины пиков отвечающих за фазу рутила. Исследование изменения структуры и свойств тонких оксидных пленок после отжига при температурах выше 923 К уже не столь интересно с точки зрения изучения прозрачных проводящих покрытий, т.к. наибольший интерес представляет получение прозрачных проводящих структур при максимально низкой температуре. Исходя из этого, было решено в качестве оптимальной температуры оксидирования, для формирования прозрачных оксидных структур из тонких металлических пленок сформированных методом магнетронного распыления в среде аргона выбрать температуру 823 К, как минимальную температуру при которой металлическая пленка титана переходит в прозрачную оксидную структуру диоксида титана в модификации рутила. В

соответствии с этим все легированные пленки оксида титана, изучаемые в данной работе, подвергались термическому оксидированию при температуре 823 К.

### 3.6. Оксидные пленки титана, полученные реактивным магнетронным распылением

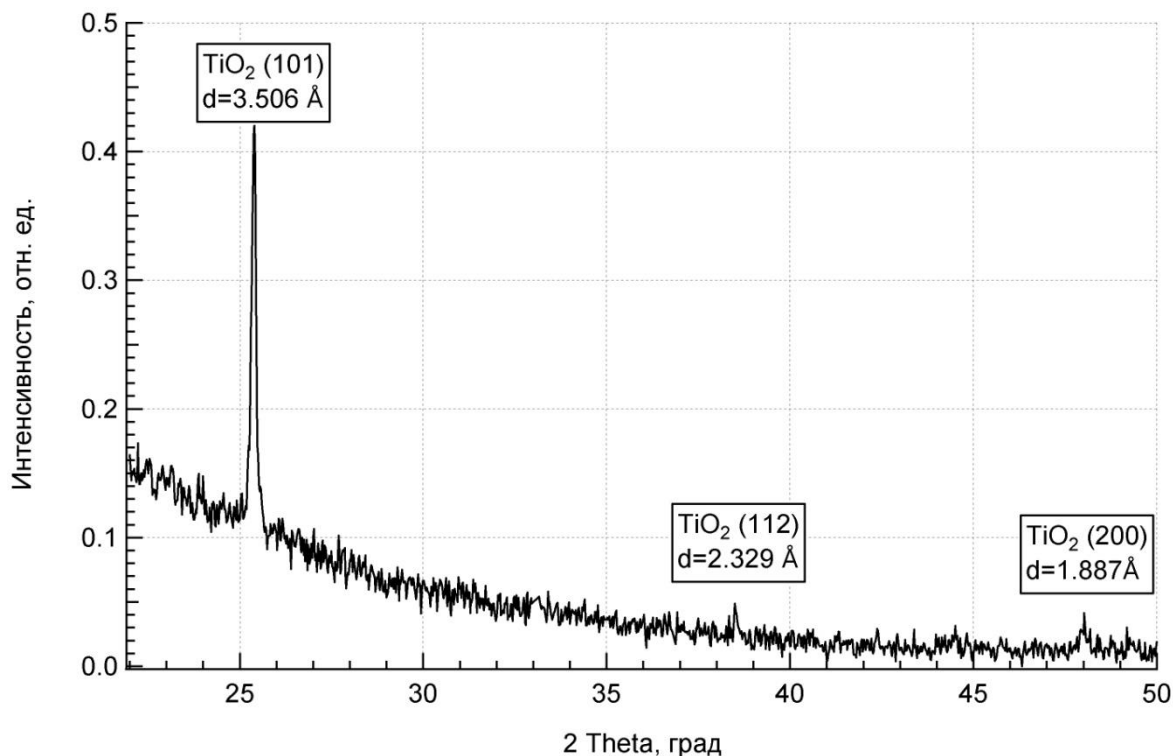
Для изучения беспримесных оксидных пленок титана полученных методом реактивного магнетронного распыления и сравнения их с оксидными пленками, полученными в среде аргона с последующим термическим окислением, была сформирована тонкая пленка толщиной  $d = 74 \pm 2$  нм, микрофотография полученной пленки представлена на рисунке 3.13.



**Рисунок 3.13.** Микрофотография оксидной пленки полученной методом реактивного магнетронного распыления

Из представленной микрофотографии (рисунок 3.13) видно, что сформированная пленка имеет гладкую поверхность, является однородной и равномерной. Данные рентгенофазового анализа представленные на дифрактограмме (рисунок 3.14) показывают, что оксидная пленка сформированная методом реактивного распыления в среде аргон-кислород имеет структуру диоксида титана в модификации анатаза с тетрагональной кристаллической решеткой, что определяется по трем основным пикам. Стоит

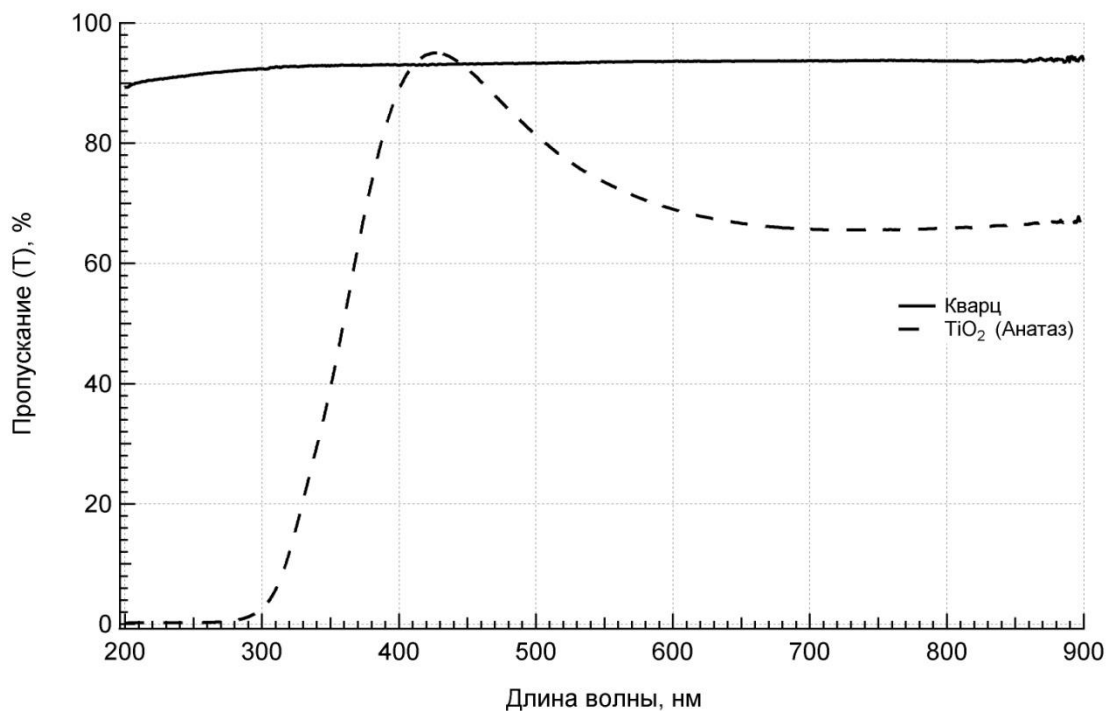
отметить, что температура формирования поликристаллической пленки анатаза не превышала 420 К, что очень важно при формировании прозрачных проводящих покрытий.



**Рисунок 3.14.** Дифрактограмма пленки диоксида титана сформированной методом реактивного магнетронного распыления

Изучение оптических свойств методом абсорбционной спектроскопии (рисунок 3.15) показало, что полученная пленка диоксида титана TiO<sub>2</sub> в модификации анатаза обладает высоким пропусканием в области от 370 нм до 900 нм с пиком расположенным на 420 нм, обладающим коэффициентом пропускания выше 94%.

Полоса поглощения, также как и у оксидной структуры TiO<sub>2</sub> в модификации рутила, находится в диапазоне 190 - 320 нм. Однако стоит отметить, что у пленки полученной реактивным магнетронным распылением наблюдаются свойства характерные для просветляющего покрытия, т.к. пропускание пленки сформированной на кварцевой подложке выше, чем пропускание той самой подложки без нанесенной на нее оксидной структуры.



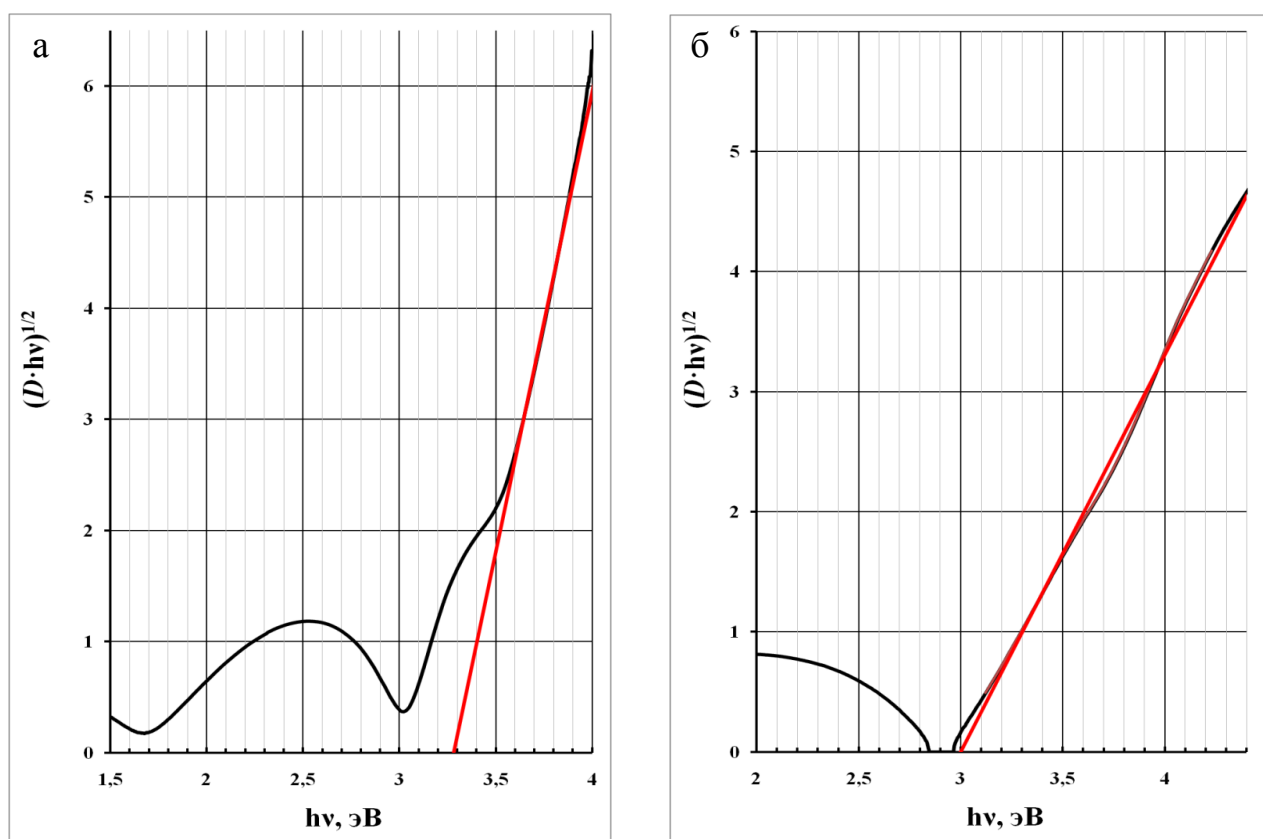
**Рисунок 3.15.** Спектр пропускания TiO<sub>2</sub> в модификации анатаза

Сравнивая спектры пропускания диоксида титана в модификации рутила и анатаза, для пленок полученных методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием и методом реактивного магнетронного распыления можно сделать вывод, что анатаз имеет максимальное значение и среднее значение коэффициента пропускания выше, чем у пленки рутила. Различия в положении экстремума относительно длины волны, является следствием интерференции пленок различной толщины, что соотносится с уравнениями (2.3 - 2.5) и говорит о том, что интерференция имеет характер полос равного хроматического порядка.

### 3.7. Изучение энергии оптических переходов TiO<sub>2</sub>

Анализ спектров пропускания рутила (рисунок 3.9) и анатаза (рисунок 3.15) позволил определить энергию оптических переходов для обоих образцов. Для этого были построены зависимости  $(D \cdot h\nu)^{1/n}$  от энергии квантов ( $h\nu$ ) на которых линейный участок был экстраполирован с целью установления точки пересечения

с осью абсцисс, тем самым определяя энергию оптического перехода. За счет того, что зависимость  $(D \cdot hv)^{1/2}$  лучше всего совпадает с линейной экстраполяцией предположено, что в полученных пленках диоксида титана поглощение света осуществляется благодаря непрямым разрешенным переходам, что соотносится с данными полученными рядом авторов [49, 107, 112]. Из степенных зависимостей для оксидных пленок титана представленных на рисунке 3.16 можно определить, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  рутильной (рисунок 3.16 (а)) и анатазной (рисунок 3.16 (б)) пленок составляет  $3,28 \pm 0,04$  эВ и  $3,01 \pm 0,04$  эВ, соответственно.

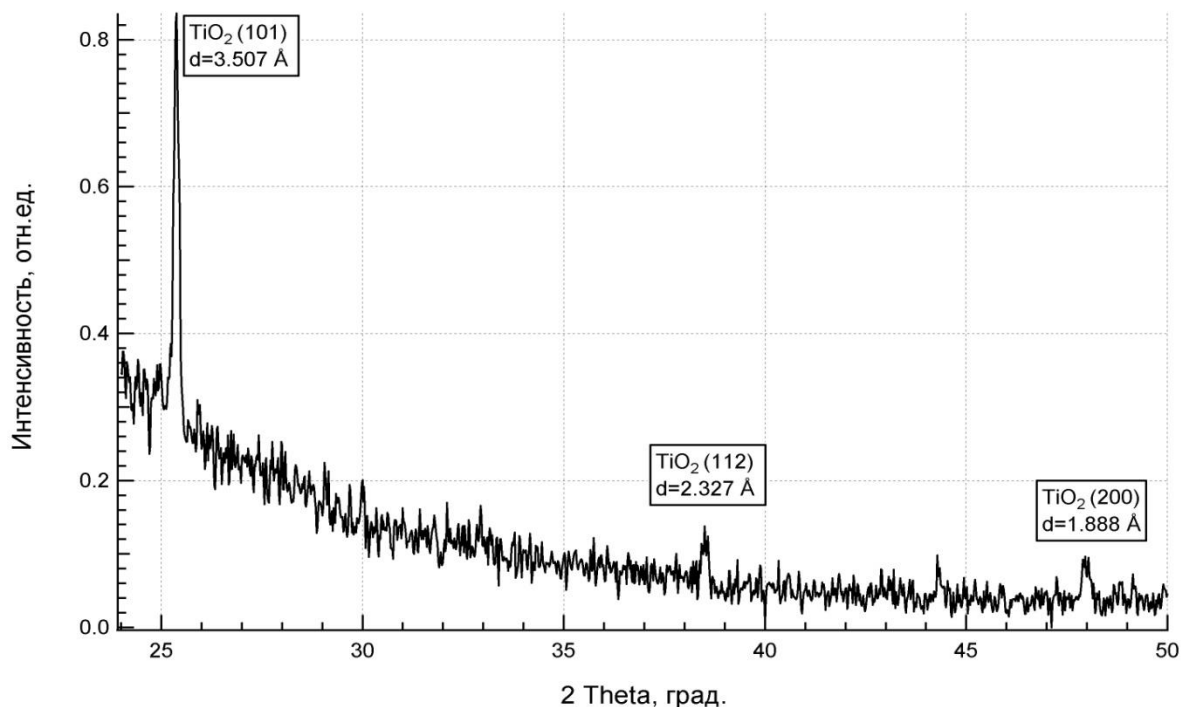


**Рисунок 3.16.** Зависимость величины  $(D \cdot hv)^{1/2}$  от энергии квантов для рутильной (а) и анатазной (б) пленки

Значения ширины запрещенной зоны совпадают, с данными [92, 110, 112, 133] полученными для пленок диоксида титана сформированными различными методами.

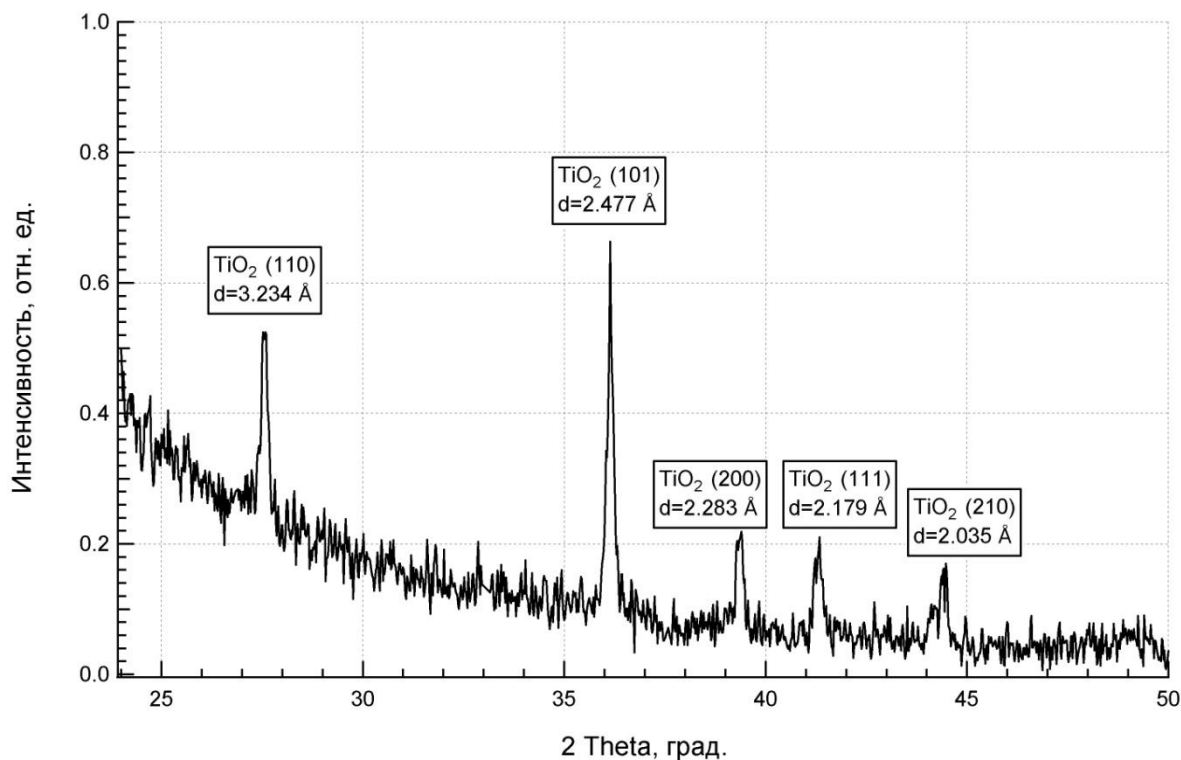
### 3.8. Стабильность фазы анатаза при воздействии температуры

Диоксид титана в модификации рутила является стабильной высокотемпературной фазой [54, 55, 134], поэтому при термическом воздействии на оксидную пленку в фазе анатаза при температуре от 673 до 1273 К, как утверждают некоторые источники [51 - 53] происходит изменение кристаллической решетки и фаза анатаза переходит в наиболее стабильную фазу рутила. Для изучения температуры, при которой, полученная методом реактивного магнетронного распыления оксидная пленка анатаза является стабильной, а при какой температуре происходит изменение структуры и образуется фаза рутила, производился отжиг пленки анатаза в муфельной печи ПМ - 8 при температурах от 573 К до 1173 К с шагом в 100 К. Отжиг пленки диоксида титана до температуры 1073 К не выявил изменений фазового состава (рисунок 3.17), происходила кристаллизация структуры анатаза, что было отмечено ростом интенсивности пиков анатаза и уменьшением их полуширины.



**Рисунок 3.17.** Дифрактограмма пленки диоксида титана после отжига при температуре 1073 К

Фазовая структура тонкой оксидной пленки изменяется после отжига в муфельной печи при температуре 1173 К. Анатаз переходит в стабильную высокотемпературную фазу рутила (рисунок 3.18).



**Рисунок 3.18.** Дифрактограмма пленки диоксида титана после отжига при температуре 1173 К

Полученные результаты близки к данным представленным в работах [51, 52], однако температура, при которой происходит изменение структуры диоксида титана, немного отличается, что может быть вызвано, как разницей в толщине сформированных тонких пленок, так и различием в способах получения оксидных покрытий.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИОБИЕМ, ИНДИЕМ И ОЛОВОМ

### 4.1. Получение модифицированных пленок оксида титана

Из литературных данных было установлено, что для получения тонкопленочной структуры обладающей высоким коэффициентом пропускания и проводимостью необходимо, чтобы сформированная тонкая пленка была гомогенна и не состояла из большого числа различных фаз, для предотвращения нежелательных эффектов рассеивания, переотражения и поглощения на границах раздела отличающихся фаз [134 - 137]. Помимо этого, необходимо, чтобы модифицирующие добавки стимулировали увеличение проводимости исходного оксида титана либо встраиванием элементов замещения в кристаллическую решетку с образованием свободных электронов или дырок (донорных или акцепторных уровней), либо нарушением кристаллической решетки оксидной пленки, вызывая образование кислородных вакансий, либо ионов титана  $Ti^{+4}$  и  $Ti^{+3}$  [138, 139].

В качестве модифицирующих добавок было решено использовать Nb, In и Sn, как элементы, обладающие различной электронной структурой и атомными и ионными радиусами, что позволит получать оксидные структуры, обладающие оптическими и электрофизическими свойствами, отличающимися от беспримесного диоксида титана.

Концентрация ниобия для модифицированного диоксида титана была выбрана на уровне 10 ат. % от концентрации титана, на основании данных из работ [55, 79, 86], в то время как концентрация индия и олова для образования гомогенной пленки модифицированного оксида титана не должна превышать 5 ат. % [55, 88, 136].

Модифицирование Nb, In и Sn пленок оксида титана происходило в едином цикле напыления тонкопленочных структур на подложки из монокристаллического кремния и плавленого кварца.



Добавление примеси ниобия в структуру осуществлялось путем распыления из составной мишени титана - ниобия, когда кусочки Nb размером 2×2 мм и толщиной 1 мм равномерно располагались в зоне эрозии титановой мишени, установленной в магнетронном источнике распыления. Необходимое соотношение титан - ниобий устанавливалось в процессе эксперимента путем подбора количества кусочков, концентрация титана и ниобия в тонкой пленке определялась методом энергодисперсионного анализа. Во время формирования оксидных структур различными методами, было установлено, что скорости распыления титана и ниобия отличаются в зависимости от метода. Из-за этого для напыления разными методами пленок с одинаковым соотношением Ti и Nb потребовалось 5 кусочков Nb для формирования тонкопленочных структур в среде аргона, в то время как для метода реактивного магнетронного распыления для получения того же соотношения Ti:Nb достаточно было всего 2 кусочков Nb.

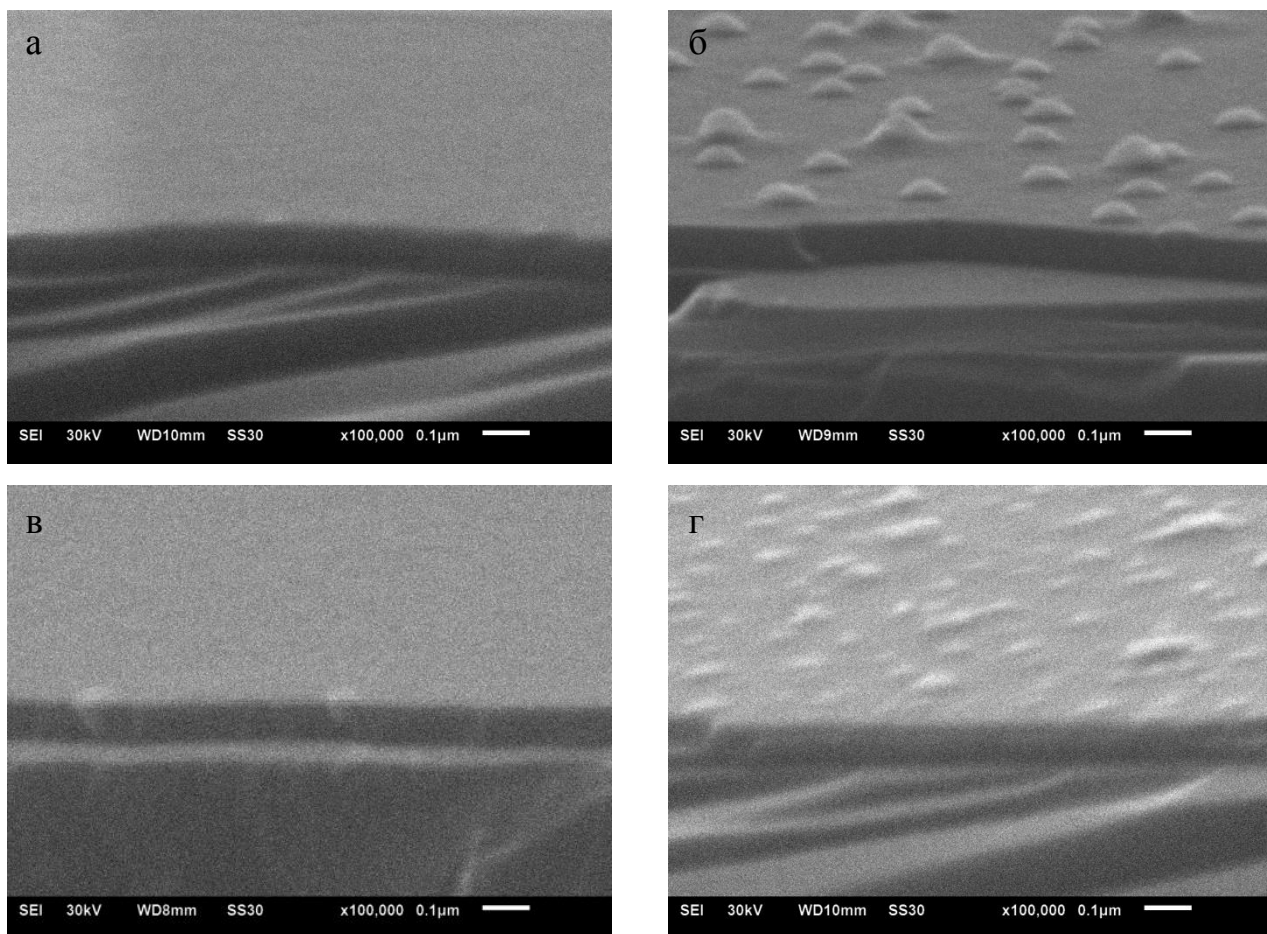
Введение индия и олова осуществлялось при помощи двух других магнетронов, в которых были установлены тигли с In и Sn. Напыление индия и олова при помощи отдельных магнетронов было продиктовано высокой скоростью распыления этих материалов и низкой температурой плавления, таким образом. Послойное осаждение индия и олова позволило формировать легированные титановые тонкие пленки с распределением примесей по всей глубине.

В ходе работы была сформирована серия образцов методом магнетронного распыления в среде аргона и реактивным магнетронным распылением. Режимы формирования тонкопленочных оксидных покрытий с добавлением легирующих примесей представлены в таблице 2.1 п. 2.2.3.

#### **4.1.1. Пленки модифицированного оксида титана, полученные методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием**

На рисунке 4.1 представлены микрофотографии металлических пленок титана, модифицированных Nb, Nb и In, Nb и Sn а также Nb, In и Sn

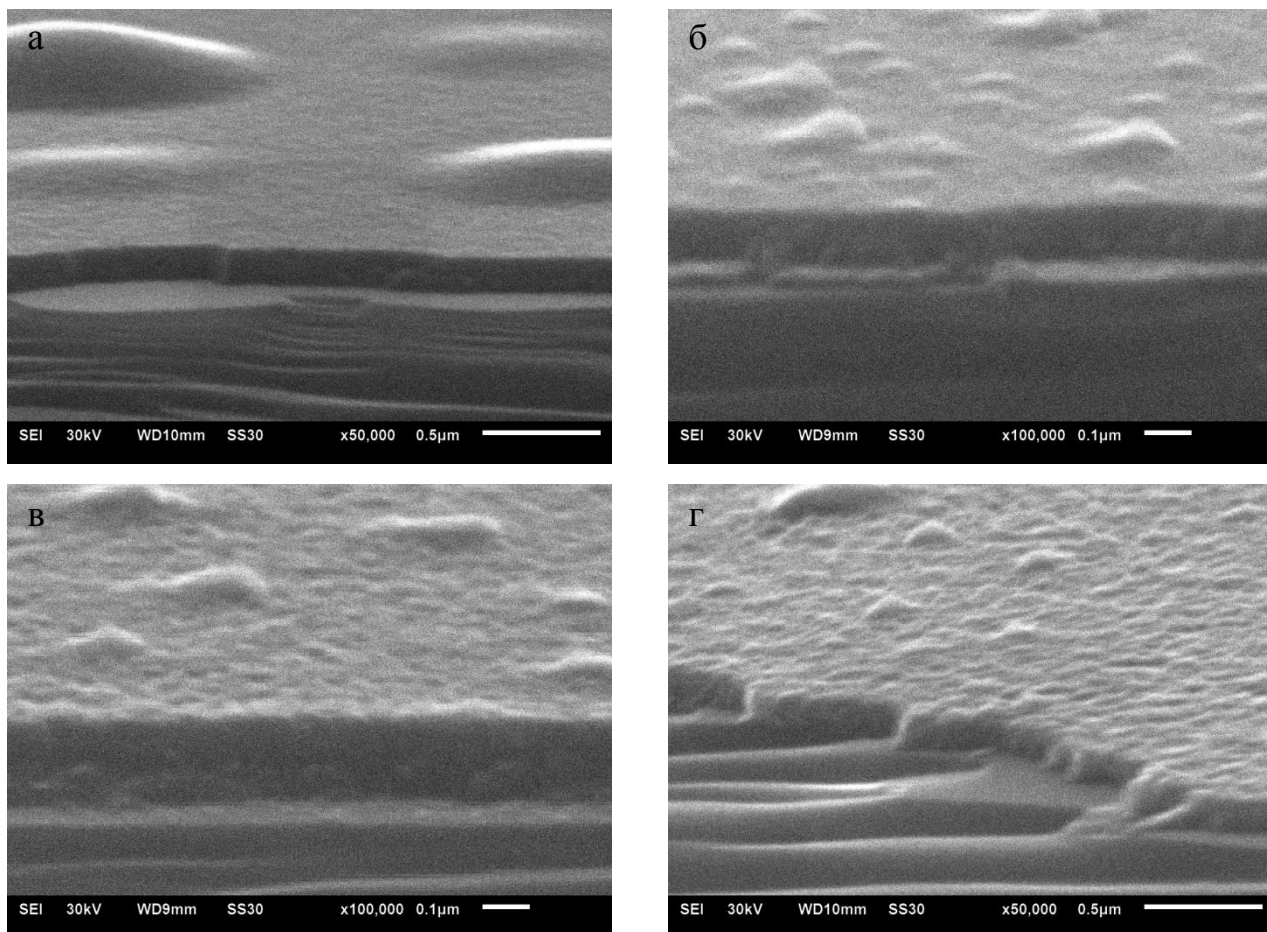
одновременно (далее Nb:Ti; Nb,In:Ti; Nb,Sn:Ti; Nb,In,Sn:Ti), полученных методом магнетронного распыления в среде аргона.



**Рисунок 4.1.** Микрофотографии модифицированных пленок титана: Nb:Ti (а), Nb,In:Ti (б), Nb,Sn:Ti (в), Nb,In,Sn:Ti (г)

Из микрофотографий видно, что пленки Nb:Ti (рисунок 4.1 (а)) и Nb,Sn:Ti (рисунок 4.1 (в)) обладают гладкой и равномерной поверхностью, аналогично поверхности беспримесного титана (рисунок 3.1), в то время как пленки Nb,In:Ti (рисунок 4.1 (б)) и Nb,In,Sn:Ti (рисунок 4.1 (г)) имеют на поверхности, которые могут быть островками In, образовавшимися из-за высокой скорости распыления In. Помимо этого из микрофотографий видно, что все четыре сформированные структуры являются гомогенными, на основании чего можно предположить, что образование фаз отличных от фазы титана за счет внедрения добавок в титановую пленку не произошло. Толщина всех четырех тонких металлических пленок составила  $d = 90 \pm 2$  нм.

Тонкие модифицированные металлические пленки, полученные в среде аргона оксидировались при температуре 823 К, которая была определена как оптимальная температура для формирования прозрачной структуры диоксида титана. Микрофотографии сформированных пленок модифицированного оксида титана представлены на рисунке 4.2.



**Рисунок 4.2.** Микрофотографии модифицированных оксидных пленок титана: Nb:Ti-O (а), Nb,In:Ti-O (б), Nb,Sn:Ti-O (в), Nb,In,Sn:Ti-O (г) после оксидирования при температуре 823 К

Неровности, отмеченные на пленке Nb:Ti-O (рисунок 4.2 (а)), возникли в процессе термического воздействия, благодаря механическим напряжениям. Поверхность пленок Nb,In:Ti-O (рисунок 4.2 (б)), Nb,Sn:Ti-O (рисунок 4.2 (в)) и Nb,In,Sn:Ti-O (рисунок 4.2 (г)) шероховатая и обладает островками, предположительно образованных из Sn и In, которые могли проявиться за счет диффузии легирующих примесей во время оксидирования. Однако следует

обратить внимание, на то, что по сравнению с металлическими пленками Nb,In:Ti (рисунок 4.1 (б)) и Nb,In,Sn:Ti (рисунок 4.1 (г)) в оксидных пленках после термической обработки количество и размер островков сократились, что говорит о том, что диффузия примесей вглубь оксидной пленки выше, по сравнению с диффузией на поверхность.

Результаты исследования элементного состава модифицированных оксидных тонких пленок, полученные методом энергодисперсионного анализа (таблица 4.1) показывают, что сформированные структуры имеют соотношение элементов в соответствии с предложенной концентрацией. Благодаря тому, что количество легирующих добавок в полученных пленках ниже их предела растворимости все структуры являются гомогенными по всей толщине, что хорошо видно на рисунке 4.2.

**Таблица 4.1.**

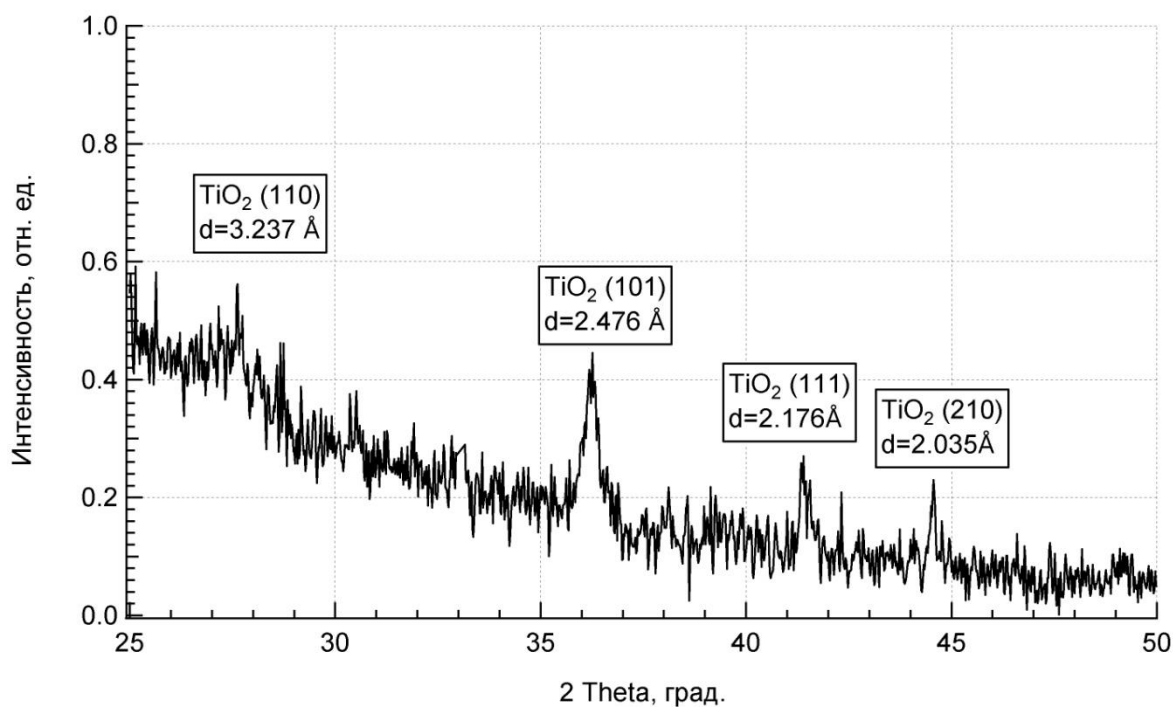
Состав и толщина оксидных структур после отжига

Образец	Состав	Толщина, нм
Nb:Ti-O	Ti 89,2 ат. % Nb 10,8 ат. %	148
Nb, In:Ti-O	Ti 86,2 ат. % Nb 10,2 ат. % In 3,6 ат. %	136
Nb, Sn: Ti-O	Ti 87,2 ат. % Nb 9,1 ат. % Sn 3,7 ат. %	172
Nb, In, Sn:Ti-O	Ti 83,2 ат. % Nb 9,2 ат. % In 3,9 ат. % Sn 3,7 ат. %	148

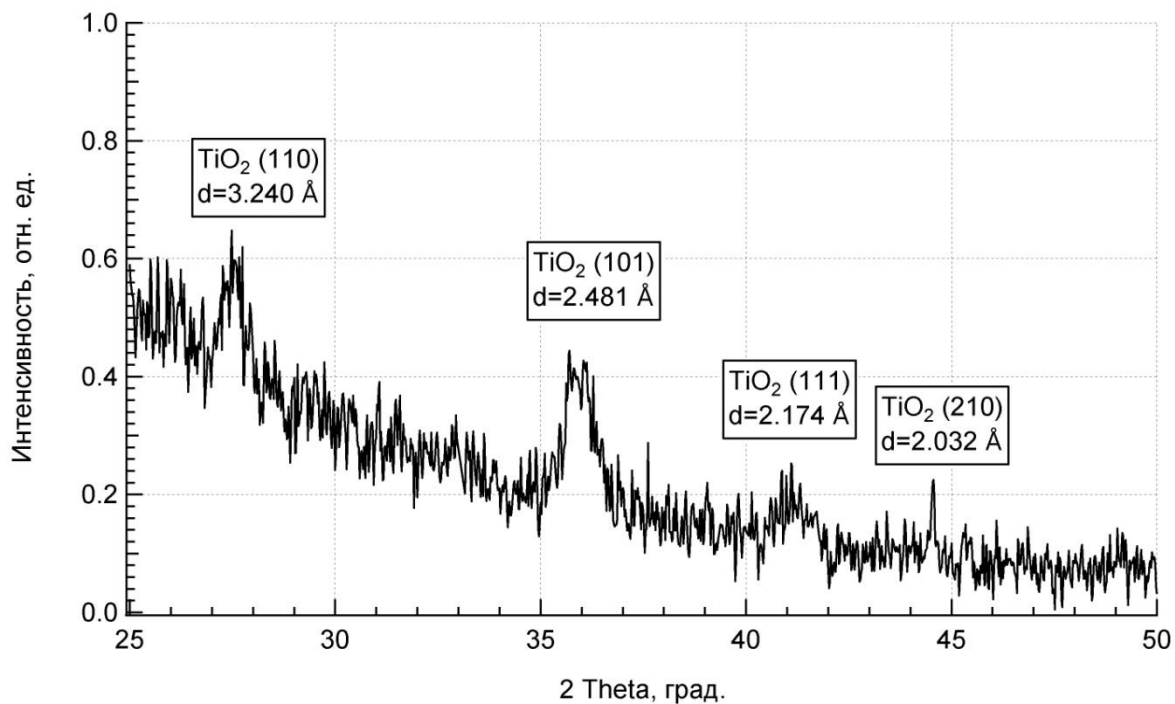
Толщины тонких пленок после термического оксидирования отличаются, что вызвано образованием оксидных структур различной плотности вследствие отличий образовавшихся связей в системе легирующая примесь - титан - кислород.

Результаты рентгенофазового анализа модифицированных оксидных пленок титана, показали, что сформированные методом магнетронного распыления в

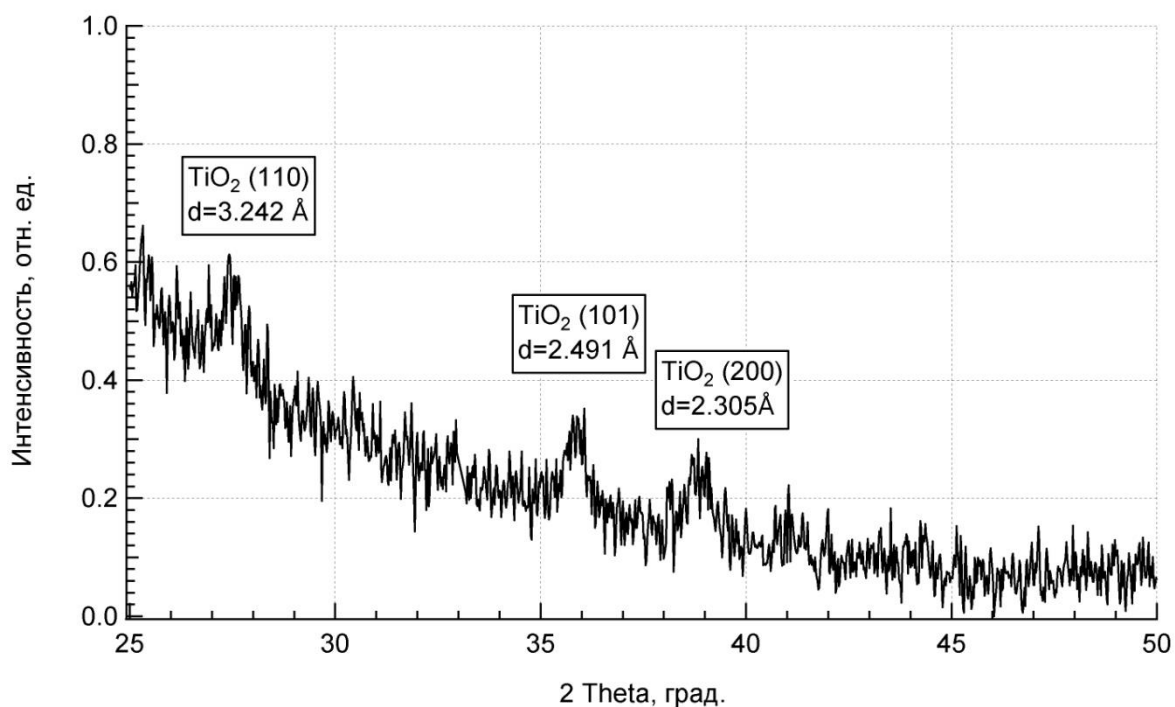
среде аргона с последующим термическим окислением тонкие пленки обладают структурой диоксида титана (рисунки 4.3 - 4.6) в модификации рутила. Отсутствие фаз отличных от фазы рутила подтверждает предположение, что легирующие примеси встраиваются в кристаллическую решетку диоксида титана, замещая атомы титана, либо располагаются в междоузлиях кристаллической решетки, формируя точечные дефекты.



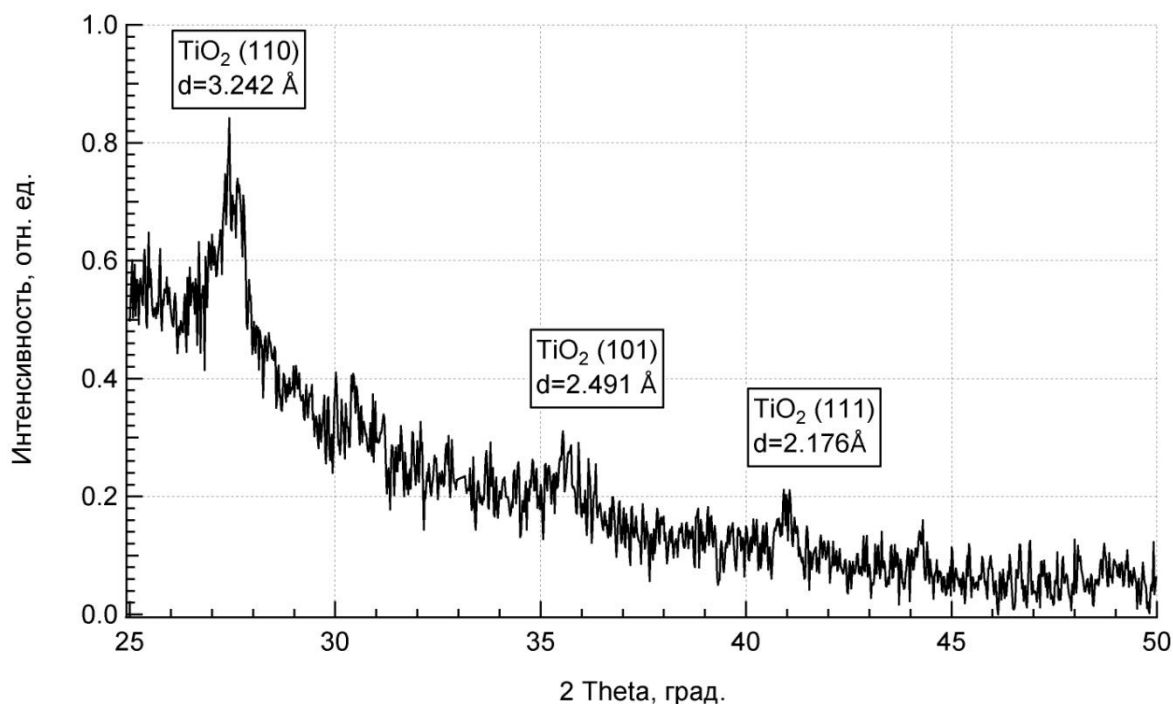
**Рисунок 4.3.** Дифрактограмма оксида титана, модифицированного ниобием после термического окисления при температуре 823 К



**Рисунок 4.4.** Дифрактограмма оксида титана, модифицированного ниобием и индием после термического оксидирования при температуре 823 К



**Рисунок 4.5.** Дифрактограмма оксида титана, модифицированного ниобием и оловом после термического оксидирования при температуре 823 К



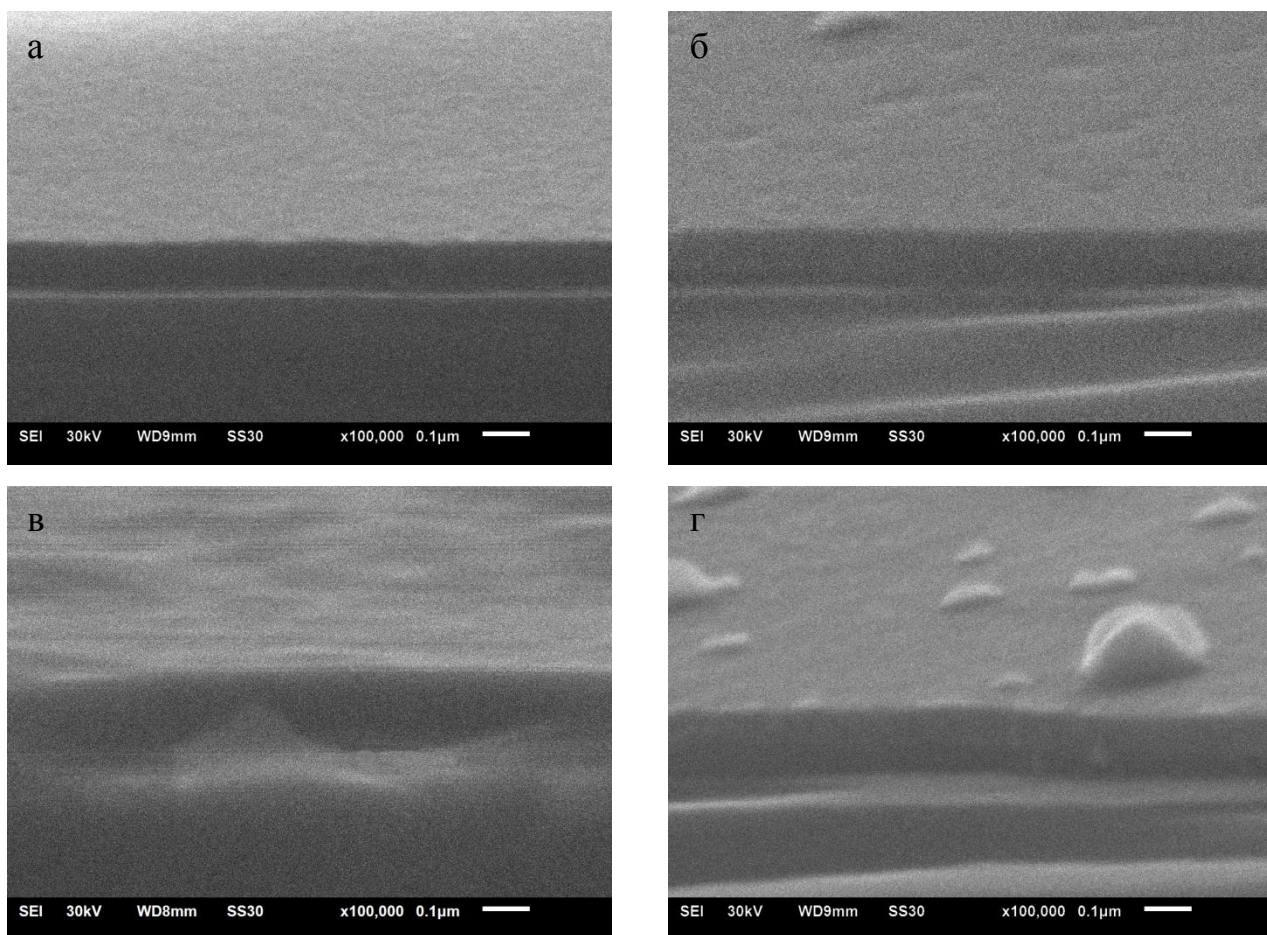
**Рисунок 4.6.** Дифрактограмма оксида титана, модифицированного ниобием, индием и оловом после термического оксидирования при температуре 823 К

Как видно из всех представленных дифрактограмм (рисунки 4.3 - 4.6), сформированные оксидные пленки хоть и являются диоксидом титана в фазе рутила, однако разница интенсивности пиков и их полуширины говорит о том, что добавление легирующих примесей влияет на структуру диоксида титана, меняя преимущественную ориентацию кристаллитов в тонкой пленке. Утверждение о гомогенности полученных структур, сделанное на основе результатов электронной микроскопии также подтверждается и данными, полученными методом РФА.

#### **4.1.2. Пленки модифицированного оксида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления**

Оксидные пленки, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, также изучались при помощи РЭМ и ЭДА. Микрофотографии сколов образцов, полученные при помощи электронного микроскопа, представлены на рисунке 4.7.





**Рисунок 4.7.** Микрофотографии модифицированных пленок оксида титана, полученных реактивным магнетронным распылением: Nb:Ti-O (а), Nb,In:Ti-O (б), Nb,Sn:Ti-O (в), Nb,In,Sn:Ti-O (г)

Из микрофотографий, представленных на рисунке 4.7 видно, что пленки, полученные реактивным магнетронным распылением, обладают гладкой поверхностью и являются гомогенными. Исключением является пленка оксида титана легированного ниобием, индием и оловом одновременно (рисунок 4.7 (г)), на которой, как и на пленках полученных методом магнетронного распыления в среде аргона, присутствуют неровности.

Результаты ЭДА представлены в таблице 4.2 для пленок, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, показывают, что концентрации легирующих добавок также соответствуют предложенному соотношению.



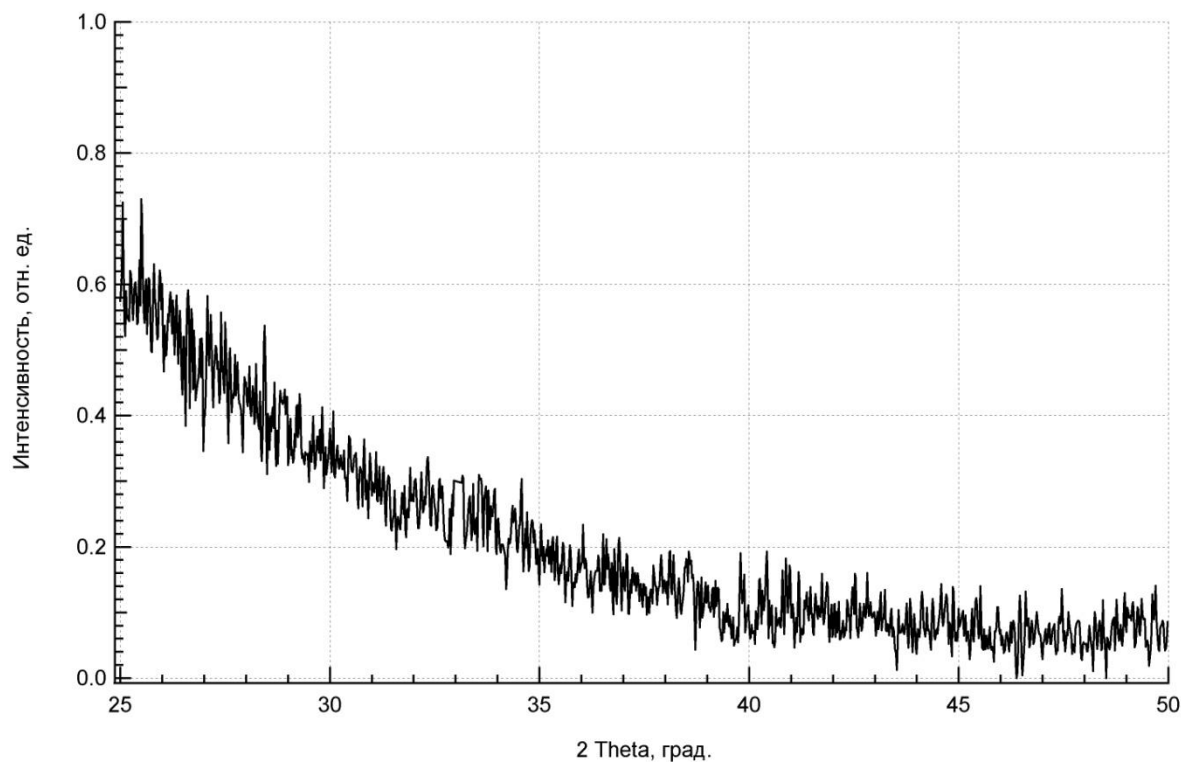
Таблица 4.2.

Элементный состав и толщины тонких пленок, полученных реактивным магнетронным распылением

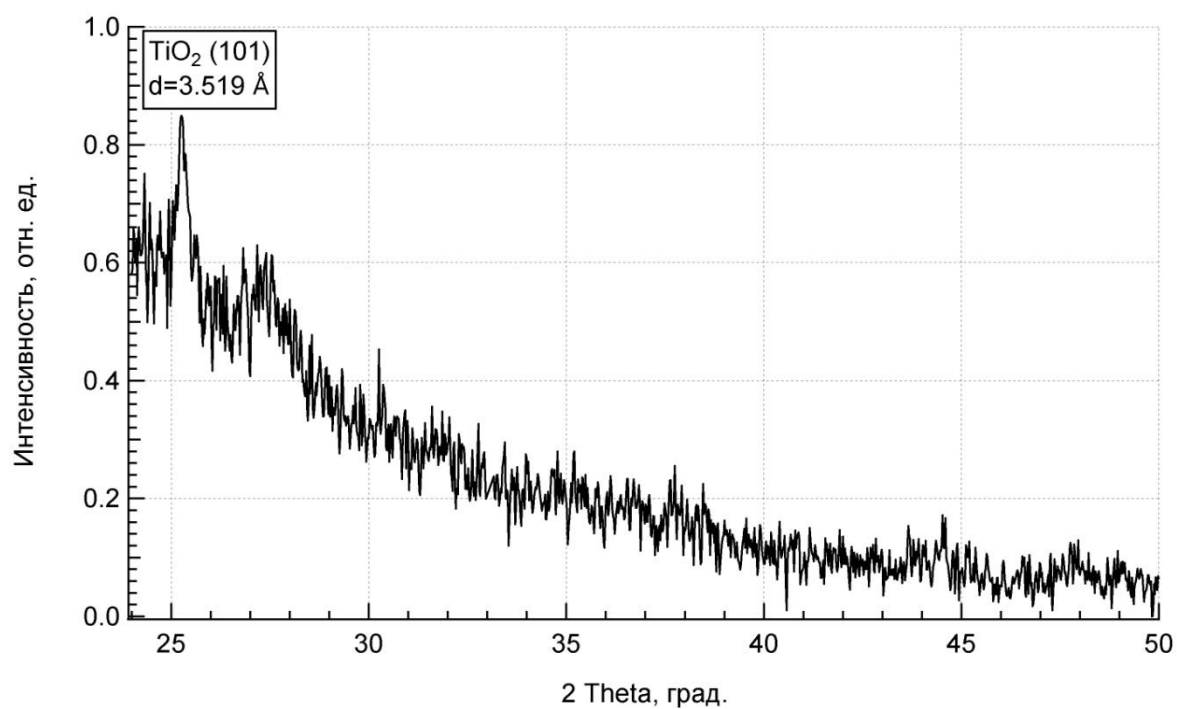
Образец	Состав	Толщина, нм
Nb:Ti-O	Ti 90,3 ат. % Nb 9,7 ат. %	110
Nb,In:Ti-O	Ti 86 ат. % Nb 10,1 ат. % In 3,9 ат. %	114
Nb,Sn:Ti-O	Ti 85,3 ат. % Nb 10,1 ат. % Sn 4,6 ат. %	142
Nb,In,Sn:Ti-O	Ti 82,4 ат. % Nb 8,9 ат. % In 4,9 ат. % Sn 3,8 ат. %	140

Разница в толщине тонких пленок вызвана различием в структуре сформировавшихся оксидов возникшей за счет легирующих примесей.

Все тонкие пленки модифицированного оксида титана, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, обладают аморфной структурой. Типичная дифрактограмма модифицированных пленок, полученных в среде аргон - кислород, представлена на рисунке 4.8. Структура полученной тонкой пленки не обладает дальним порядком, поэтому идентификация фаз становится невозможной. Однако оксидная пленка легированная ниобием и оловом (рисунок 4.9) обладает пиком характерным для диоксида титана в модификации анатаза слабой интенсивности, на основании чего предполагается, что все модифицированные тонкие пленки, полученные данным методом, ближе к анатазу, нежели рутилу.



**Рисунок 4.8.** Дифрактограмма оксида титана, модифицированного ниобием и индием, полученного методом реактивного магнетронного распыления



**Рисунок 4.9.** Дифрактограмма оксида титана, модифицированного ниобием и оловом, полученного методом реактивного магнетронного распыления

Отсутствие отдельных фаз легирующих примесей, говорит о том, что в кристаллической решетке оксидной структуры происходит замещения атомов титана, таким образом, индий, олово и ниобий встраиваются в кристаллическую решетку оксида титана. Аморфная структура полученных пленок предположительно образуется за счет того, что примеси ниобия, индия и олова мешают кристаллизации диоксида титана, нарушая строение поликристаллической структуры анатаза.

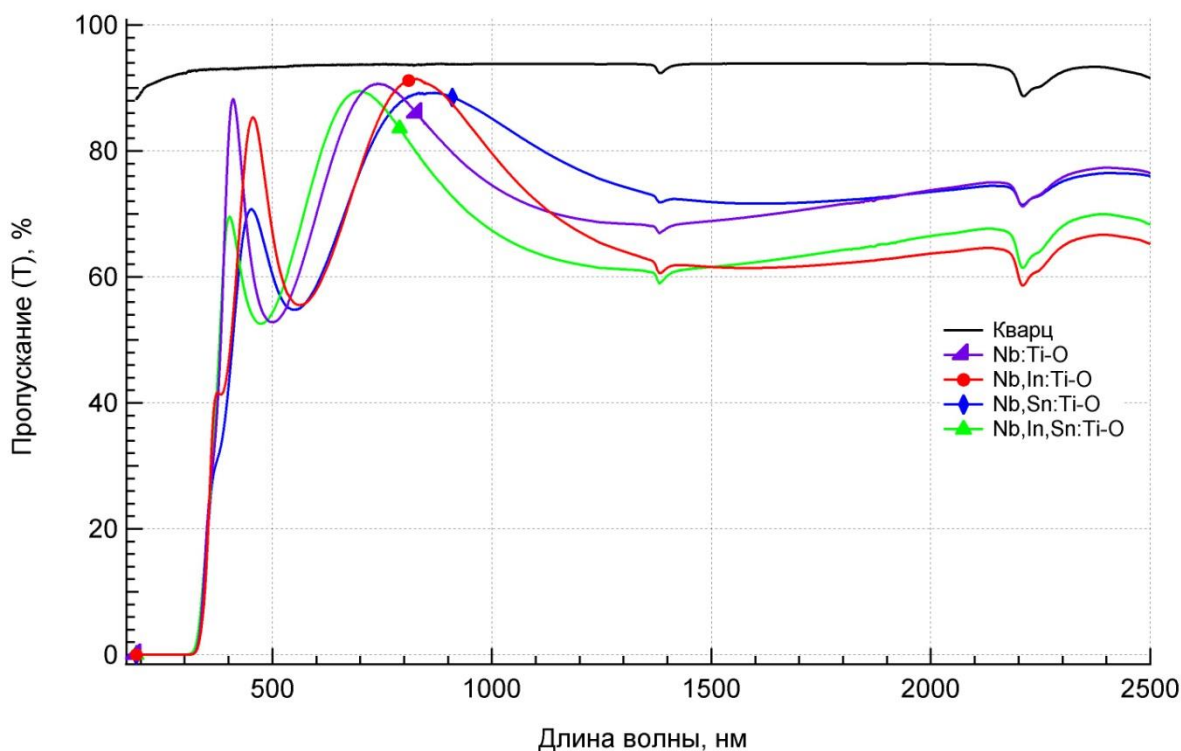
## **4.2. Оптические свойства сформированных тонких пленок**

### **4.2.1. Исследование модифицированных оксидных пленок титана методом абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии**

Оптические свойства оксидных структур на основе диоксида титана, модифицированного Nb, In и Sn исследовались в области от 190 до 2500 нм, при помощи абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии.

Из спектров пропускания модифицированных оксидных пленок (рисунок 4.10), полученных методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием в муфельной печи при температуре 823 К видно, что оксидная пленка титана модифицированная Nb обладает средним значением коэффициента пропускания 78 % с двумя максимумами, расположенными на 410 нм и 740 нм, имеющими значения 88,5 % и 91,7 %, соответственно. Пленка оксида титана, модифицированная Nb и In, обладает средним значением коэффициента пропускания 77 % с двумя максимумами, расположенными на 456 нм и 830 нм, имеющими значения 85,9 % и 92 %, соответственно. Модифицированная Nb и Sn структура оксида титана имеет среднее значение коэффициента пропускания 74 % с двумя максимумами, расположенными на 450 нм и 816 нм, имеющими значения 71 % и 89,2 %, соответственно. А из зависимости коэффициента пропускания от длины волны падающего излучения для оксидной пленки титана, модифицированной Nb, In и

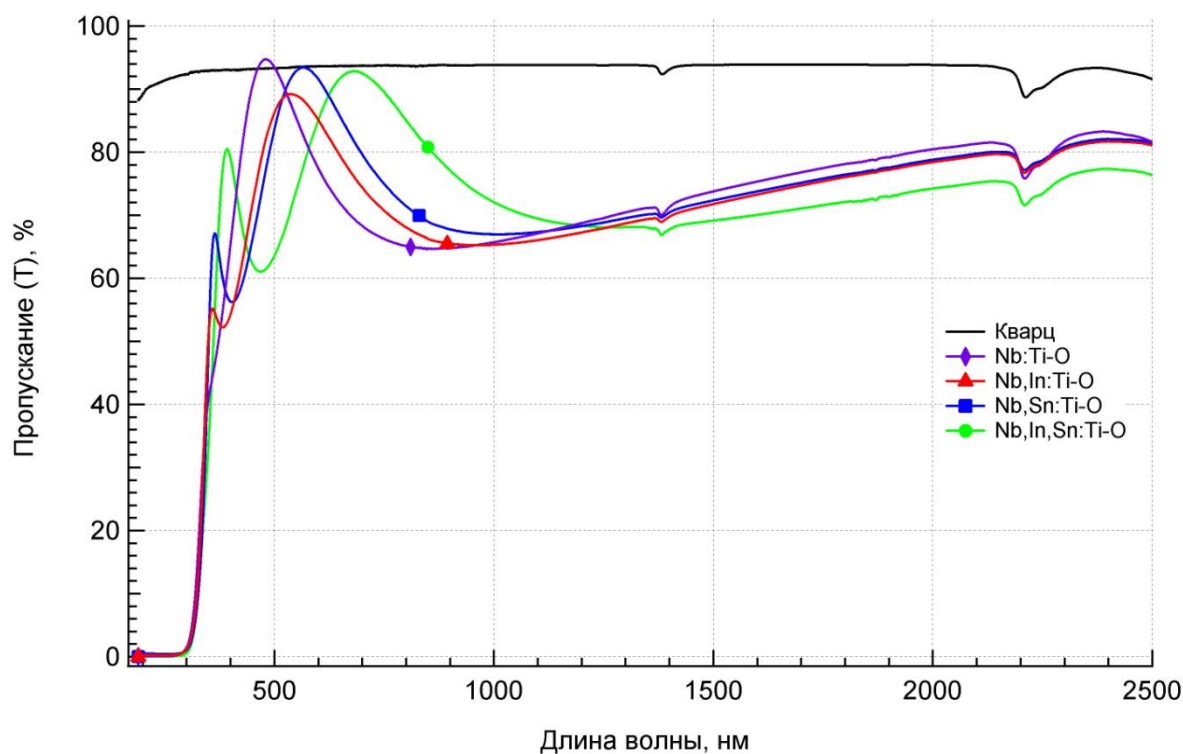
Sn одновременно, можно определить, что среднее коэффициента пропускания находится на уровне 75 % с двумя максимумами, расположенными на 402 нм и 697 нм, имеющими значения 69,7 % и 89,5 %, соответственно. Полоса полгощения всех модифицированных тонких пленок, полученных методом магнетронного распыления с последующим термическим оксидированием, расположена в интервале от 190 нм до 350 нм. Различие в положении интерференционных пиков вызвано расхождением толщины сформированных оксидных структур, возникшим в процессе термического оксидирования металлических пленок.



**Рисунок 4.10.** Спектры пропускания модифицированных оксидных пленок титана, полученных методом магнетронного напыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием при температуре 823 К

Спектры пропускания модифицированных тонких пленок оксида титана (рисунок 4.11), полученных методом реактивного магнетронного распыления, показывают, что оксидная пленка титана, модифицированная Nb, обладает средним значением коэффициента пропускания 80 % с одним максимумом,

расположенным на 482 нм и значением коэффициента пропускания 96,5 %. Пленка оксида титана, модифицированная Nb и In, обладает средним значением коэффициента пропускания 79 % с двумя максимумами, расположенными на 356 нм и 530 нм, имеющими значения 56,3 % и 89 %, соответственно. Оксидная пленка титана, модифицированная Nb и Sn, обладает средним значением коэффициента пропускания 77 % с двумя максимумами, расположенными на 360 нм и 561 нм, имеющими значения 67,3 % и 93,7 %, соответственно. Оксидная пленка титана, модифицированная Nb, In и Sn, обладает средним значением коэффициента пропускания 81 % с двумя максимумами, расположенными на 392 нм и 680 нм, имеющими значения 80,3 % и 92,8 %, соответственно.



**Рисунок 4.11.** Спектры пропускания модифицированных оксидных пленок титана, полученных методом реактивного магнетронного напыления

Пленка оксида титана, модифицированная ниобием, как и беспримесная пленка диоксида титана, обладает коэффициентом пропускания выше, чем коэффициент пропускания подложки плавленого кварца, на которой она сформирована. На основании этого можно утверждать, что диоксид титана в модификации анатаза, как беспримесный, так и модифицированный можно

применять как просветляющее покрытие в определенном диапазоне длин волн. Помимо этого стоит отметить, что край поглощения, как у беспримесных, так и у легированных оксидов титана, полученных различными методами неизменен.

#### 4.2.2. Энергия оптических переходов модифицированных оксидных пленок титана

Энергия оптических переходов модифицированных оксидных пленок была определена аналогичным методом, что и в Главе 3 для беспримесных пленок диоксида титана. Результаты расчета ширины запрещенной зоны, соответствующей энергии непрямого разрешенного перехода представлены в таблице 4.3.

**Таблица 4.3.**

Энергия оптических переходов модифицированных Nb, In и Sn оксидных пленок титана, сформированных двумя различными методами.

Образец	$E_g$ , эВ (Непрямой разрешенный переход)
Магнетронное распыление в среде аргона с оксидированием при 823 К	
Nb:Ti-O	$3,28 \pm 0,04$
Nb,In:Ti-O	$3,25 \pm 0,04$
Nb,Sn:Ti-O	$3,21 \pm 0,04$
Nb,In,Sn:Ti-O	$3,26 \pm 0,04$
Реактивное магнетронное распыление	
Nb:Ti-O	$3,28 \pm 0,04$
Nb,In:Ti-O	$3,27 \pm 0,04$
Nb,Sn:Ti-O	$3,32 \pm 0,04$
Nb,In,Sn:Ti-O	$3,14 \pm 0,04$

Как видно из таблицы 4.3. ширина запрещенной зоны пленок полученных магнетронным распылением с последующим термическим оксидированием практически не изменяются при добавлении легирующей примеси, т.к. полученные результаты расчета  $E_g$  отличаются от ширины запрещенной зоны

беспримесной пленки диоксида титана в модификации рутила не более чем на значение относительной погрешности. Исключением является только пленка легированная ниобием и оловом, где ширина запрещенной зоны немного больше погрешности, чем для беспримесной пленки рутила в сторону уменьшения. Однако стоит отметить, что для легированных оксидных структур, полученных реактивным магнетронным распылением, картина сильно отличается. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  легированных пленок отличается от ширины запрещенной зоны беспримесного анатаза в среднем на 0,27 эВ, кроме пленки легированной ниобием, индием и оловом одновременно, где увеличение произошло на 0,13 эВ.

#### 4.2.3. Исследование интегрального пропускания оксидных тонких пленок

Исследование интегрального коэффициента пропускания производилось при помощи экспериментальной установки, построенной на базе фотодиодов ФДУК - 2П и цифрового мультиметра APPA 305.

Для расчета интегрального коэффициента пропускания  $T_i$ , результаты которого представлены в таблице 4.4, использовалась формула:

$$T_i = (I_0/I_i) * 100 \%, \quad (4.1)$$

где  $I_0$  - величина фототока, вырабатываемая фотодиодом с установленным эталонным кварцевым стеклом,  $I_i$  - величина фототока, вырабатываемая фотодиодом с кварцевым стеклом, на котором нанесена тонкая оксидная пленка.

**Таблица 4.4.**

Значения интегрального коэффициента пропускания  $T_i$  тонких оксидных пленок титана.

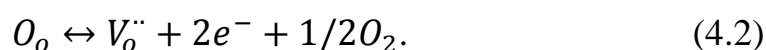
Образец	$I_i$ , мА	$T_i$ , %
С эталонным кварцем	6,941 ( $I_0$ )	100 %
Магнетронное распыление в среде аргона с оксидированием при 823 К		
TiO <sub>2</sub> (рутил)	5,880	84,7 %

Nb:Ti-O	5,780	82,7 %
Nb,In:Ti-O	5,700	82,1 %
Nb,Sn:Ti-O	5,550	79,9 %
Nb,In,Sn:Ti-O	5,730	82,5 %
Реактивное магнетронное распыление		
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	5,950	85,7%
Nb:Ti-O	5,670	81,6 %
Nb,In:Ti-O	5,990	86,3 %
Nb,Sn:Ti-O	6,214	89,5 %
Nb,In,Sn:Ti-O	6,230	89,7 %

Результаты расчета интегрального коэффициента пропускания, также как и результаты абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии, подтверждают, что пленки, полученные реактивным магнетронным распылением (как беспримесные, так и модифицированный), обладают коэффициентом пропускания выше, чем пленки, полученные магнетронным распылением в среде аргона с последующим оксидирование. Результаты исследования оптических свойств оксидных пленок титана позволяют утверждать, что с точки зрения формирования оптических покрытий на базе оксида титана метод реактивного магнетронного распыления является наиболее перспективным.

#### 4.3. Электрофизические свойства модифицированных пленок оксида титана

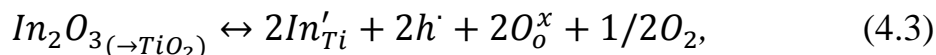
Как следует из литературных данных [54, 55, 134] беспримесный диоксид титана является полупроводником n-типа. Электропроводность в диоксиде титана возникает благодаря нарушению стехиометрии с возникновением дефицита по кислороду и описывается квазихимической реакцией:



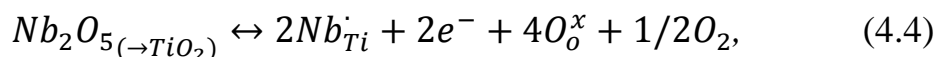
Легирование оксидной пленки титана In, Sn и Nb, как элементами, обладающими разным количеством валентных электронов, должно приводить к различающимся влиянием на электрофизические свойства диоксида титана.



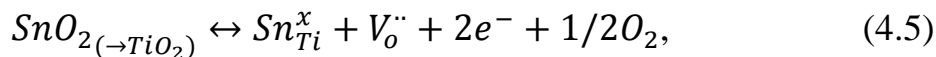
Добавка трехвалентного индия должна приводить к образованию акцепторного уровня, формирующегося в соответствии со следующей твердофазной реакцией:



Пятивалентный ниобий, встраиваясь в кристаллическую решетку диоксида титана, замещая атомы титана, должен приводить к образованию донорного уровня вблизи зоны проводимости в соответствии с реакцией:



А примесь олова, обладающая 4 валентными электронами, как и титан, но отличающимся ионным радиусом, встраиваясь в диоксид титана, должна нарушать стехиометрию кристаллической решетки, что приведет к образованию кислородных вакансий и возникновению электронной проводимости в соответствии с реакцией:



Для изучения электрофизических свойств оксидных тонких пленок и установления влияния легирующих примесей производилось исследование электросопротивления тонкопленочных структур при помощи экспериментальной установки на основе ВУП - 5, сформированных обоими методами. Некоторые пленки обладали сопротивлением превосходящим рабочий диапазон измерительного устройства экспериментального стенда, следовательно, изучение их электрофизических свойств было затруднено. В таблице 4.5. представлены значения удельного сопротивления тонких пленок беспримесного диоксида титана и легированной оксидной структуры титана, замеренные до начала термического нагрева, при максимальной температуре в 823 К и после охлаждения образца до комнатной температуры.

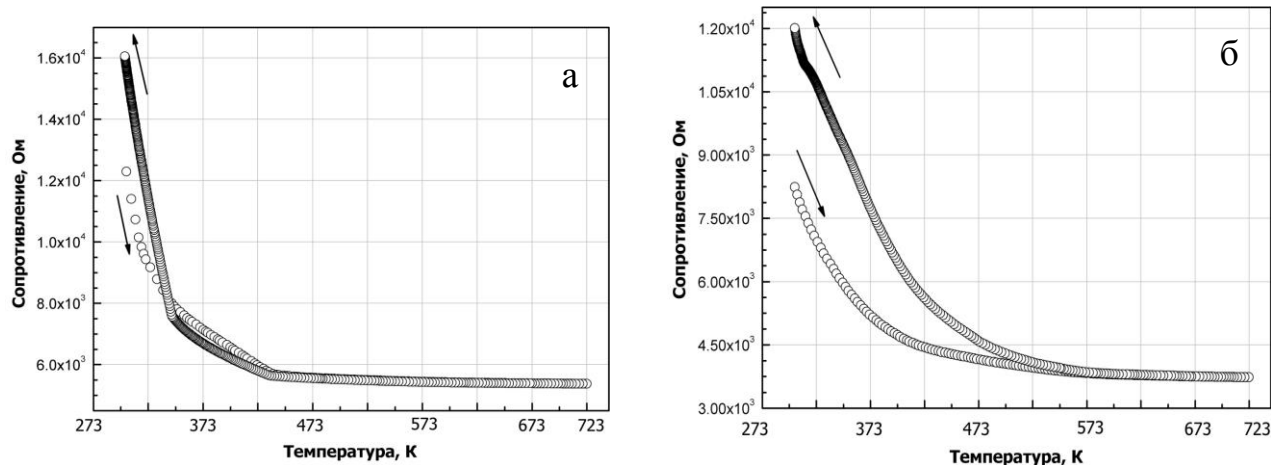
Значения удельного сопротивления тонких пленок оксида титана  
(беспримесного и модифицированного).

Образец	Сопротивление, Ом·см		
Магнетронное распыление в среде аргона с оксидированием при 823 К			
TiO <sub>2</sub> (Рутил)	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	1,2
Nb,In:Ti-O	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Nb,Sn:Ti-O	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$
Реактивное магнетронное распыление			
TiO <sub>2</sub> (Анатаз)	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
Nb,In:Ti-O	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Nb,In,Sn:Ti-O	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$

Как видно из таблицы 4.5 удельное сопротивление беспримесного диоксида титана в модификации анатаза ниже, чем у рутильной модификации, что объясняется, что анатаз имеет менее совершенную структуру, в которой концентрация кислородных вакансий больше, чем у высокотемпературной стабильной фазы рутила. Лучшие результаты по удельному сопротивлению были достигнуты при легировании ниобием - индием, а также ниобием, индием и оловом одновременно. Это говорит о том, что увеличение проводимости благодаря внедрению олова в структуру оксидной пленки титана за счет нарушения кристаллической решетки и образования дефицита по кислороду, оказывает меньшее воздействие, чем формирование донорных и акцепторных уровней.

Помимо величины удельного сопротивления важно определить механизм проводимости полупроводниковой оксидной структуры (собственный или примесный), а так же найти энергию активации проводимости для легированных пленок оксида титана.

На рисунке 4.12 изображены зависимости сопротивления беспримесных пленок диоксида титана в модификации рутила и анатаза.

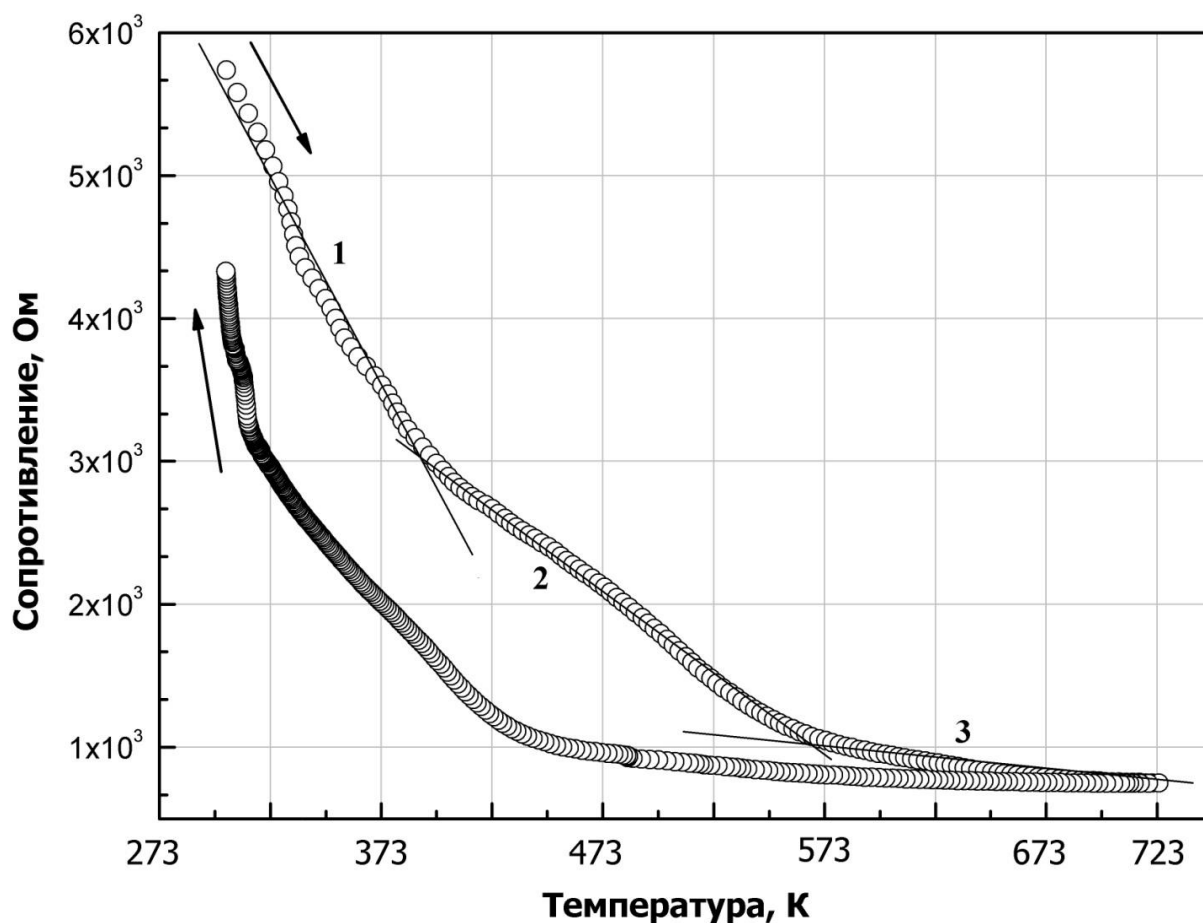


**Рисунок 4.12.** Зависимость сопротивления тонкой пленки диоксида титана в модификации рутила (а) и анатаза (б) от температуры нагрева

Обе беспримесные пленки диоксида титана (рисунок 4.12) имеют экспоненциальную зависимость сопротивления от температуры, что говорит о собственной проводимости полупроводниковой структуры [54]. Увеличение сопротивления после цикла нагрев - охлаждение, говорит о снижении концентрации кислородных вакансий вызванной упорядочиванием структуры обеих пленок диоксида титана в процессе нагревания.

Зависимость сопротивления, легированной ниобием и оловом пленки оксида титана, полученной методом магнетронного распыления с последующим термическим оксидированием, от температуры имеет характер отличный от экспоненциального. Как видно из рисунка 4.13, на кривой отображающей зависимость  $R(T)$  наблюдаются линейные участки. Замещение атомов титана, томами ниобия и индия позволяет формировать донорные и акцепторные уровни, тем самым в полупроводнике возникает примесная электронная проводимость. В низкотемпературной области (до 400 К) примеси дают наибольший вклад в проводимость оксидной пленки (1 линейный участок), область температур от 400 К и до 550 К (2-й линейный участок), является переходной областью, от примесной к собственной проводимости, где происходит истощение донорных и акцепторных уровней. В высокотемпературной области 550 - 723 К влияние

примесей уже не столь заметно и проводимость, как и у беспримесных оксидов является собственной.

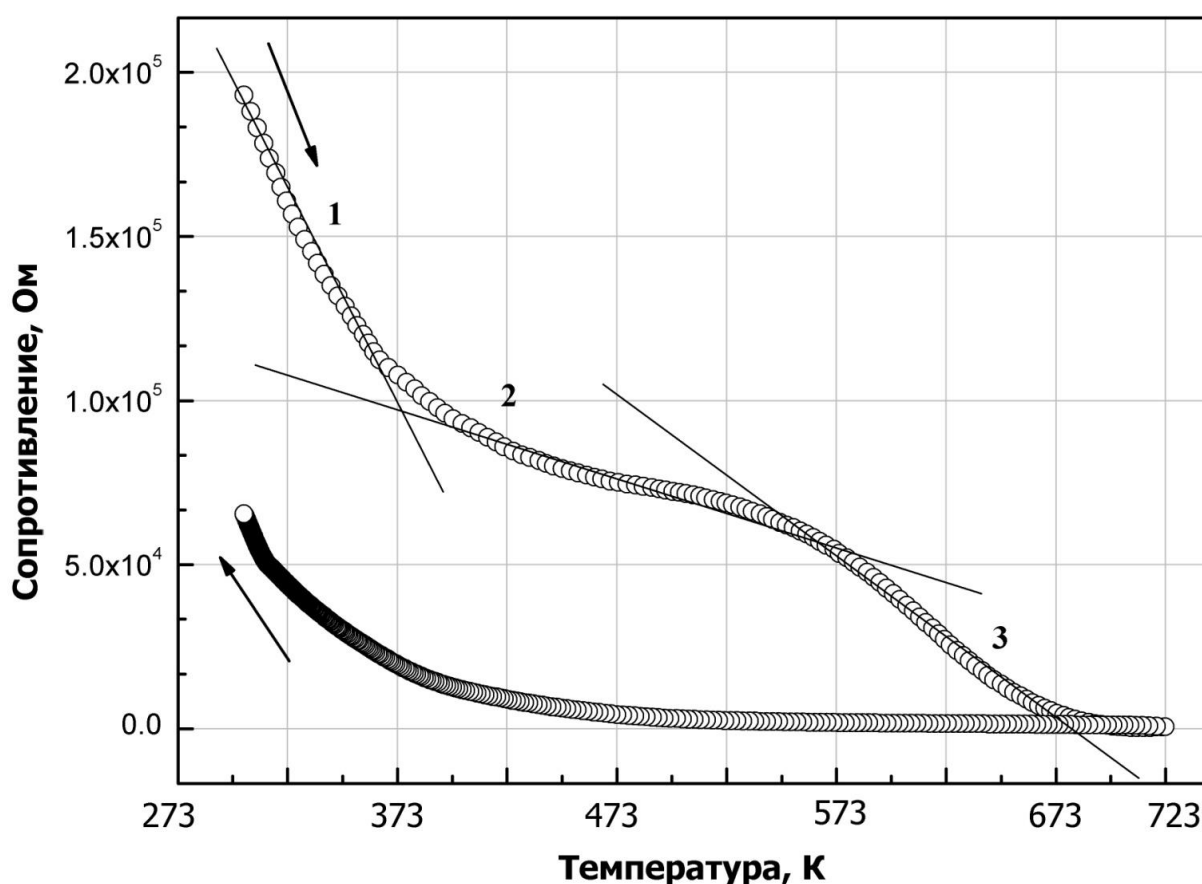


**Рисунок 4.13.** Зависимость сопротивления от температуры нагрева тонкой оксидной пленки титана, модифицированной ниобием и индием, полученной методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием

Согласно экспоненциальному закону Аррениуса (1.16) [54, 62], зная температурную зависимость сопротивления от температуры, можно найти энергию активации проводимости используя формулу (1.21), определив тангенс угла наклона линейного участка  $\ln \sigma(1/T)$  к оси  $1/T$ . Таким образом  $E_a$  энергия активации примесной проводимости (1 - й участок) имеет значение 0,00601 эВ. Уменьшение сопротивления после цикла нагрев - охлаждения может быть объяснено диффузией примесей вглубь оксидной структуры, с замещением

атомов титана в кристаллической решетке, вызванной термическим воздействием на тонкую пленку.

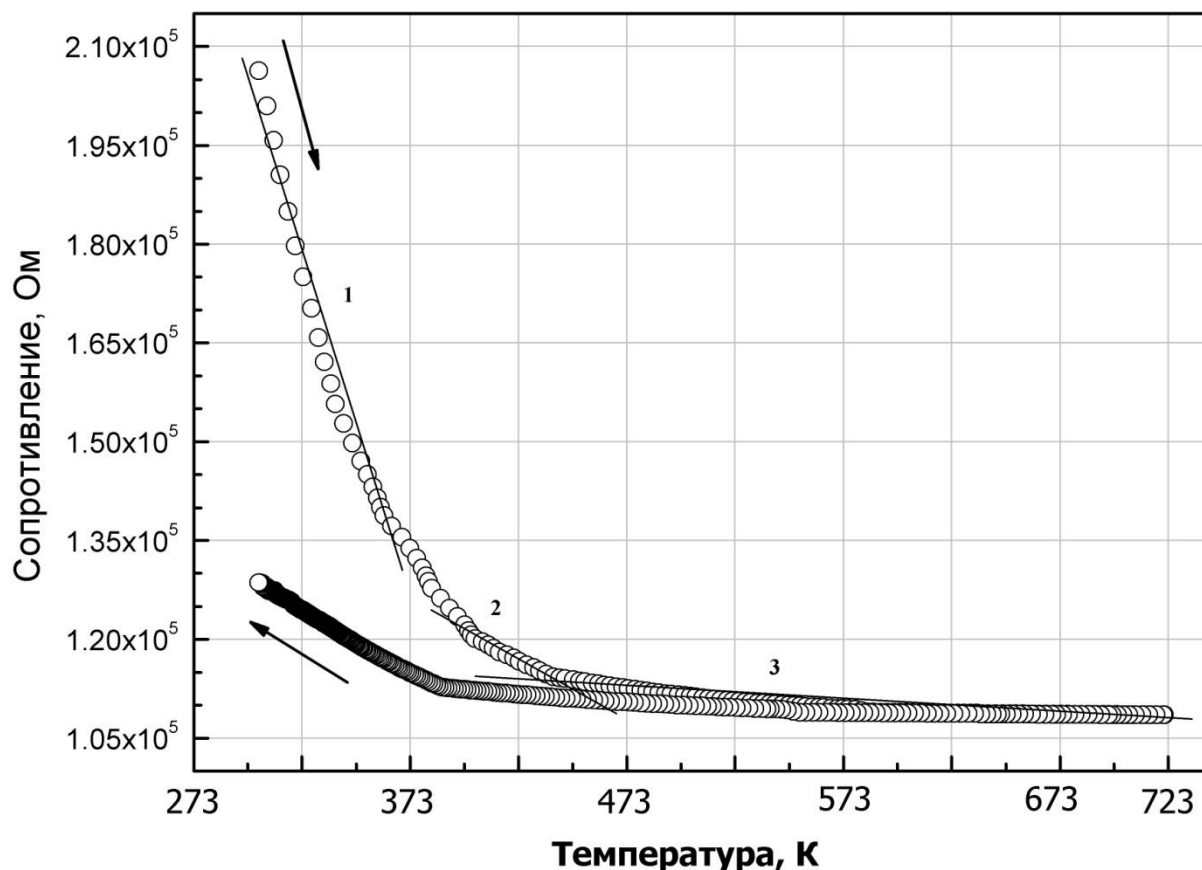
Исследование электрофизических свойств пленки, модифицированной ниобием и индием оксида титана, полученной методом реактивного магнетронного распыления, также показывает наличие участков примесной и собственной, а также переходной области между ними (рисунок 4.14).



**Рисунок 4.14.** Зависимость сопротивления от температуры нагрева тонкой оксидной пленки титана, модифицированной ниобием и индием, полученной методом реактивного магнетронного распыления

Аналогичная ситуация с тремя прямолинейными участками отмечается и для модифицированной ниобием тонкой пленки оксида титана, полученной методом магнетронного распыления в среде аргон с последующим оксидированием (рисунок 4.15). Однако переходная область в данном случае имеет небольшой участок, что может быть следствием легирования одним

компонентом. Таким образом, переходная область возникает только во время истощения донорного уровня, образованного за счет слабосвязанных электронов возникающих при встраивании ниобия в кристаллическую решетку титана, замещая атомы титана.

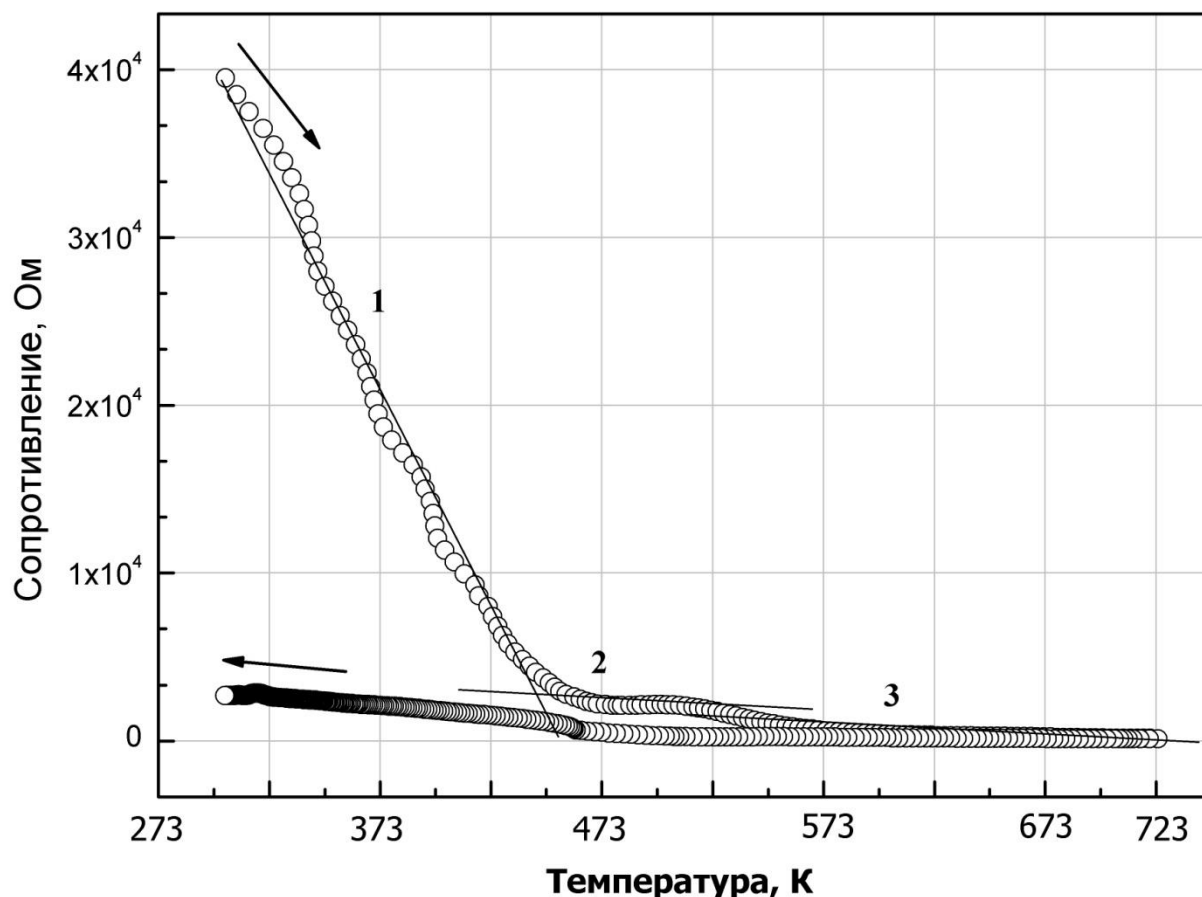


**Рисунок 4.15.** Зависимость сопротивления от температуры нагрева тонкой оксидной пленки титана, модифицированной ниобием, полученной методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием

Участок, где проводимость для тонкой пленки модифицированной ниобием является собственной, начинается при температуре 450 К, в отличие от пленок легированных ниобием и индием, где этот участок начинается только от 550 К.

Для оксидной пленки титана модифицированной ниобием и оловом, полученной методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием зависимость  $R(T)$  (рисунок 4.16) так же как для легированной имеет небольшую переходную область и после охлаждения обладает

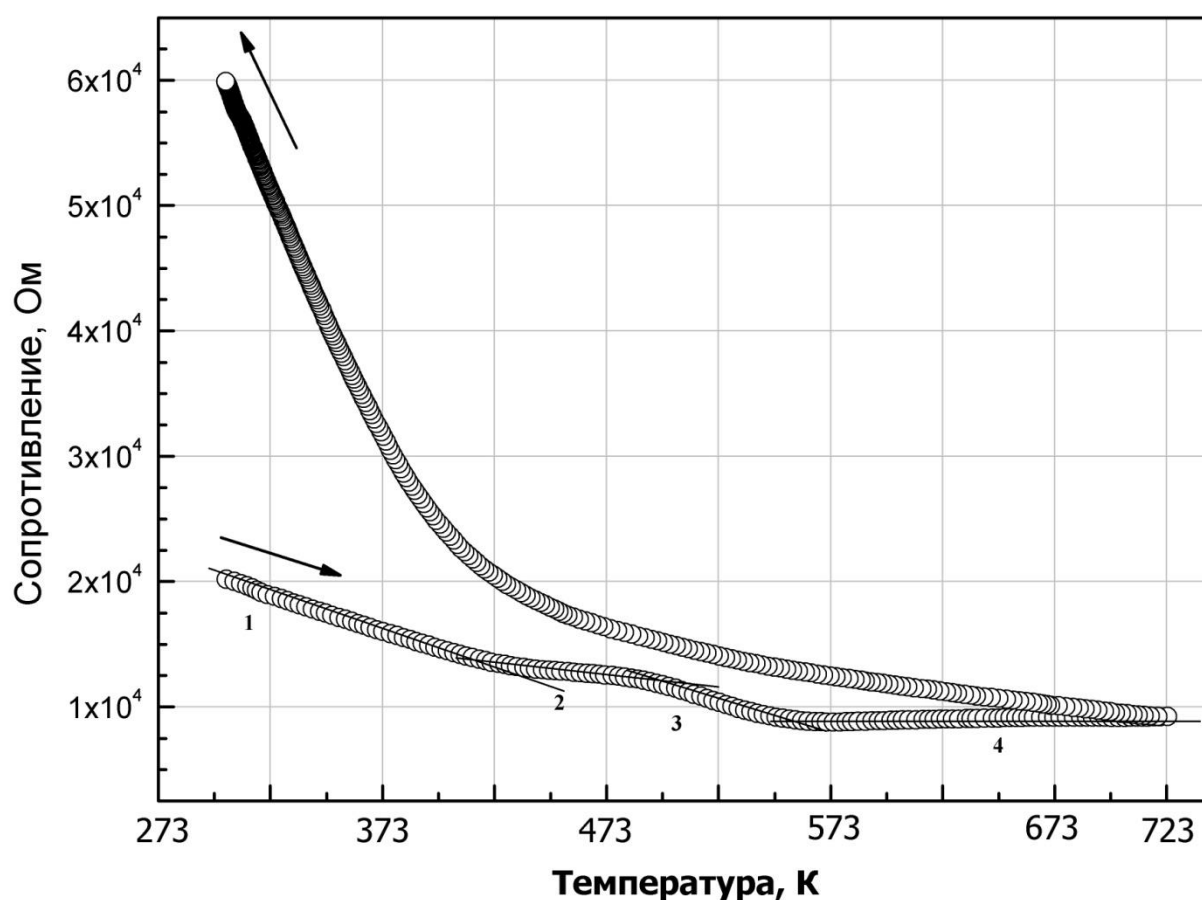
сопротивлением существенно меньшим, чем до нагрева. Что говорит о встраивании ниобия и олово в кристаллическую решетку оксида титана, замещая атомы титана, тем самым возникает донорный уровень вблизи дна зоны проводимости и увеличивается концентрация кислородных вакансий.



**Рисунок 4.16.** Зависимость сопротивления от температуры нагрева тонкой оксидной пленки титана, модифицированной ниобием и оловом, полученной методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием

Зависимость сопротивления от температуры тонкой оксидной пленки легированной ниобием, индием и оловом одновременно (рисунок 4.17), в процессе нагрева, имеет более сложный характер, за счет большого числа разнородных реакций и взаимодействий внутри оксидной структуры, обладающей множеством точечных дефектов внедрения и замещения. Существенный рост

сопротивления тонкой пленки после нагрева и охлаждения предположительно вызван снижением концентрации кислородных вакансий и упорядочиванием кристаллической решетки. В процессе стабилизации оксидной структуры возможна компенсация влияния легирующих примесей на электрофизические свойства сформированной многокомпонентной структуры, происходящая за счет диффузии примесей атомов во время термического воздействия.



**Рисунок 4.17.** Зависимость сопротивления от температуры нагрева тонкой оксидной пленки титана, модифицированной ниобием, индием и оловом, полученной методом реактивного магнетронного распыления

Для оценки энергии активации проводимости в низкотемпературной области, где проводимость является примесной, был произведен расчет  $E_a$  энергия активации в соответствии с уравнением (1.21). Полученные значения энергии активации проводимости представлены в таблице 4.6.



Таблица 4.6.

Значения энергии активации проводимости модифицированных оксидных пленок в низкотемпературной области.

Образец	$E_a$ , эВ
Магнетронное распыление в среде аргона с оксидированием 823 К	
Nb:Ti-O	$4,22 \cdot 10^{-3}$
Nb,In:Ti-O	$6,01 \cdot 10^{-3}$
Nb,Sn:Ti-O	$1,53 \cdot 10^{-3}$
Реактивное магнетронное распыление	
Nb,In:Ti-O	$5,60 \cdot 10^{-3}$
Nb,In,Sn:Ti-O	$1,63 \cdot 10^{-3}$

Сравнивая полученные значения энергии активации проводимости, модифицированных пленок оксида титана, с  $E_a$  энергией активации беспримесного диоксида титана, найденной в работе [62], можно сделать вывод, что легирующие примеси значительно уменьшают энергию активации в области, где полупроводниковая тонкая пленка обладает примесной проводимостью. Значения энергии активации для диоксида титана низкотемпературной области 300 - 390 К находилась в диапазоне 0,107 - 0,134 эВ, а в области 395 - 570 К в диапазоне 0,047 - 0,073 эВ [62], что на порядок выше результатов полученных в данной работе для модифицированных пленок оксида титана. Однако стоит отметить, что примесь индия увеличивает  $E_a$ , а вот добавления олова наоборот снижает  $E_a$ , тем самым компенсируя наличие примеси индия, для пленок модифицированных индием, ниобием и оловом одновременно.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан способ магнетронного распыления, позволяющий воспроизводимо формировать оксидные пленки сложного состава в диапазоне толщин от 5 до 800 нм с параметром однородности не хуже 1%. Изготовлен трехпозиционный магнетронный источник, сконструированный на базе оригинального магнитного блока. (Патент № 2528536)

2. Модификация пленок оксидов титана за счет введения примесей ниобия, индия и олова открывает возможность управления электрофизическими свойствами сформированных структур в достаточно широких пределах, сохраняя высокий коэффициент прозрачности в видимом диапазоне и не оказывая заметного влияния на морфологию поверхности оксидной структуры.

3. Введение в пленку оксида титана индия, ниобия и олова позволяет эффективно варьировать зонную структуру тонкопленочной структуры оксида титана в кристаллографической модификации анатаза, варьируя ширину запрещенной зоны и формируя мелкие донорные и акцепторные уровни с энергиями ионизации от  $1,53 \cdot 10^{-3}$  до  $6,01 \cdot 10^{-3}$  эВ.

4. Механизм проводимости пленок на основе оксида титана в основном определяется донорными и акцепторными уровнями за счет введения примесей в структуру решетки.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Маиссел Л. Технология тонких пленок / Л. Маиссел – М.: Сов. радио, 1977. — 768 с.
2. Pashley D. W. The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope / D. W. Pashley [et al.] // *Phil. Mag.* — 1964. — V. 10, № 103. — P. 127-158.
3. Pashley D. W. The study of epitaxy in thin surface films / *Proc. 5Th Intern Congr. Electron Microscope.* — New York, 1962. — 225 p.
4. Bassett G. A. Continuous observation of the growth of vacuum evaporated metall films / *Proc. European Conf. Electron Microscopy.* — 1960. — P. 270-275
5. Silcox J. Structure and Properties of Thin Films / J. Silcox, M. J. Whelan // New York, 1959. —183 p.
6. Bollman W. The Experimental Foundations of Particle Physics / *Phys. Rev.* — 1956. — V. 103. — P. 1588-1594.
7. Matthews J. W. Defects in silver films prepared by evaporation of the metal onto mica / *Phil. Mag.* . — 1962. — V. 7. — P. 915-920.
8. Гусев Е. П. Начальная стадия окисления металлов в модели решеточного газа / Е.П. Гусев, А.П. Попов // *Поверхность.* — 1991. — №2. — С. 33-46.
9. Куликов И. С. Термодинамика оксидов / М.: Металлургия, 1986. — 358 с.
10. Одынец Л. Л. Анодные оксидные пленки / Л. Л. Одынец, В. М. Орлов. - Л.: Наука, 1990.
11. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов / Ю. Р. Эванс - Машгиз, 1962.
12. Гульбрансен Е. А. 3-й Международный Конгресс по коррозии металлов / Е. А. Гульбрансен - М.: Изд. ВИНТИ. —1966.
13. Glasston S. Theory of Rate Processes / S. Glasston, K. J. Laidler - McGraw Hill, New York. — 1941.
14. Anodic Oxide Films / Young L. // Academic Press Inc. — 1961.
15. Хауффе К. Реакция в твердых телах и на поверхности / К. Хауффе // ИЛ. — 1961. — Т. 1.

16. Ehrlich P.Z. *Elektrochem.* — 1939. — V. 45, №5. — 362 p.
17. Bumps E. S., Kessler H. D. *Trans. ASM.* — 1953. — V. 45. — 1008 p.
18. Макаров Е. С., Кузнецов Л. М. / *Журнал структурно химии.* — т. 1, № 2. — 1960. — 170с.
19. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film / Ya-Qi Hou [et al.] // *Applied Surface Science.* — 2003. — V. 218. — P. 97–105.
20. Корнилов И. И. В сб. *Металловедение титана* / И. И. Корнилов, В. В. Глазова // М.: Наука. — 1964. — 151 с.
21. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment / Nicolas Martin [et al.] // *Thin Solid Films.* — 1997. — V. 300. — P. 113-121.
22. Агеев Н. В. *Титан и его сплавы* / Н. В. Агеев [и др.] - изд. АН СССР. — 1959. — 64 с.
23. Alexander W. A. / *Canad. J. Research.* — 1960.— V. 28B, № 2. — 60 p.
24. Kofstad P., Hauffe K. / *Acta Chem. Scand.* — 1958. — V. 12. — 239 p.
25. Hansen M., Anderko K. / *Constitution of Binary Alloys.* — New York, 1958.
26. Wahlbeck P. G. Gilles P. W. / *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1966. — V. 19. — 180 p.
27. Лучинский Г. П. *Химия титана.* — М.: Изд-во «Химия» . — 1971. — 470 с.
28. Fabrication and characterization of nano TiO<sub>2</sub> thin films at low temperature / Lei Ge [et al.] // *Materials Research Bulletin.* — 2006. — V.41. — P. 1596–1603.
29. Гусев А. И. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* / А. И. Гусев. — М.: Физматлит, 2007. — 856 с.
30. Jenkins A. E. / *J. Inst. Metals.* — 1955. — V. 84, № 10. — P.1–16.
31. Jenkins A. E. / *J. Inst. Metals.* — 1954. — V. 82, № 5. — P.213-221.
32. *Диаграммы состояния силикатных систем* / Н. А. Топоров, В. П. Барзаковский и др. — М.: Наука. — 1969. — № 1. — 882 с.
33. Нейтронографическое исследование упорядоченных фаз в системе титан-кислород / Л. Е. Фыкин [и др.]. — Докл. АН СССР. — 1970. — Т.191, № 1. — С.96-99.

34. Holmberg B. / Disorder and order in solid solutions of oxygen in  $\alpha$ -titanium // *Acta Chem. Scand.* — 1962. — V. 16, № 5. — P. 1245-1250.
35. Металлы / Модель М.С. Шубина Г.Ю. — Изв. АН СССР. — 1968. — вып.6. — 143 с.
36. In: The science, technology and application of titanium / A. Jostsons, A. P McDougall - L.: Pergamon press. — 1970. — 155p.
37. Химия металлических сплавов / Макаров Е.С - М.: Наука, 1973. — с. 36-41.
38. Hirabayashi M. The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids / M. Hirabayashi, M. Koiwa, S. Yamaguchi // *Institute Monograph and Report Series.* — 1969. — № 3.
39. Response of sputtered titanium films on silicon to thermal oxidation / Y.L. Brama [et al.] // *Surface & Coatings Technology.* — 2005. — V. 195. — P. 189 – 197.
40. Богданова Н.И. // *Журнал неорганической химии.* — 1963. — № 8. — С. 785-781.
41. Ария С. М. Химия соединений переменного состава. Система титан-кислород / С. М. Ария, М. П. Морозова, Э. Вольф // *Ж. Неорган.химии.* — 1957. — Т 1, № 1. — С.13-22.
42. Chemistry of Extended Defects in Non - Metallic Solids / Watanabe D. [et al.] // North - Holland Publ. — 1970.
43. Zribi M. Structural, morphological and optical properties of thermal annealed TiO thin films / M. Zribi, M. Kanzari, B. Rezig // *Thin Solid Films.* — 2008. — V. 516. — P. 1476–1479.
44. Optical and electrical properties of TiO<sub>x</sub> thin films deposited by electron beam evaporation / Jianke Yao [et al.] // *Vacuum.* — 2007. — V. 81. — P. 1023–1028.
45. Andersson S. [et al.] / Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System // *Acta Chem. Scand.* — 1957. — V. 11. — P.1641 – 1552.
46. Kishore R. On Transverse Electrical Conductivity of Metals / *Phys. Stat. Sol.* . — 1968. — V. 28, № 2. — P. 695-700.

47. Mo Shang-Di. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite / Shang-Di Mo and W. Y. Ching // *Physical Review*. — 1995. — V. 51, № 19. — P. 13024-13032.
48. Viseu Teresa M. R. Morphological characterization of TiO<sub>2</sub> thin films / Teresa M. R. Viseu, M. Isabel C. Ferreira // *Vacuum*. — 1999. — V. 52. — P. 115-120.
49. Microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering / J. Domaradzki [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — V. 513. — P. 269–274.
50. Anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications / E. Gyorgy [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2005. — V. 247. — P. 429–433.
51. Nakaruk A. Anatase–rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis / A. Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell // *Thin Solid Films*. — 2010. — V. 518. — P. 3735–3742.
52. Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD / C. Byun [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 1997. — V. 32, № 4. — P. 431-440.
53. Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities / T. A Kandiel. [et al.] // *Photochemical and Photobiological Sciences*. — 2013. — V.12, № 4. — P. 602-609.
54. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад Под. редакцией Н. Н. Семенова, перевод О. Е. Каширенинова // М.: Мир. — 1975. — 395 с.
55. Бай А. С. Окисление титана и его сплавов / А. С. Бай и др. // Изд. Metallurgy. — 1970. — 319 с.
56. Review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications / K. Mor Gopal [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2006. — V. 90. — P. 2011–2075.

57. A spectroscopic ellipsometry study of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by ion-assisted electron-beam evaporation / Pitak Eiamchai [et al.] // *Current Applied Physics*. — 2009. — V. 9. — P. 707–712.
58. A study of the optical properties of titanium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering / Li-Jian Meng [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2006. — V. 252. — P. 7970–7974.
59. Characterization of thin TiO<sub>2</sub> films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition for optical and photocatalytic applications / A. Sobczyk-Guzenda [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2009. — V. 517. — P. 5409–5414.
60. Stamate D. Marius Dielectric properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by a DC magnetron sputtering system / Marius D. Stamate // *Thin Solid Films*. — 2000. — V. 372. — P. 246-249.
61. Effects of annealing temperature and method on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by RF magnetron sputtering at room temperature / Dongsun Yoo [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2007. — V. 253. — P. 3888–3892.
62. Mardare Diana. Electrical conduction mechanism in polycrystalline titanium oxide thin films / Diana Mardare, G.I. Rusu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2010. — V. 356. — P. 1395–1399.
63. Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering / Dwight R. Acosta [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2005. — V. 490. — P. 112 – 117.
64. Ambient temperature growth of nanocrystalline titanium dioxide thin films / D. Pamu [et al.] // *Solid State Communications*. — 2005. — V. 135. — P. 7–10.
65. Jung C. - K. Characterization of growth behavior and structural properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown on Si(100) and Si(111) substrates / C. - K. Jung, S.B. Lee, J. - H. Boo S. - J. Kub // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — V. 174 – 175. — P. 296–302.
66. Gerward L. Post-Rutile High-Pressure Phases in TiO<sub>2</sub>. / L. Gerward, J. Staun Olsen // *Journal Appl. Crystallogr.* — 1997. — V.30. — P. 259.

67. An ultradense polymorph of rutile with seven-coordinated titanium from the ries crater / Ahmed El Goresy [et al.] // *Science*. 2001. — V. — 293. — P. 1467.
68. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> / Hengzhong Zhang // *J. Phys. Chem.* — 2000. — V. 104. — P. 3481-3485.
69. Origin of nanoscale phase stability reversals in titanium oxide polymorphs / Daniel R. Hummer [et al.] // *J. Phys. Chem.* — 2009. — V. 113. — P. 4240-4245.
70. Anatase TiO<sub>2</sub> crystals with exposed high-index facets / Hai Bo Jiang [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2011. — V. 123. — P.3848.
71. Optimization of accurate rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic dft calculations / H. Perron [et al.] // *Theor. Chem. Acc.* — 2007. — V. 117. — P. 565-570.
72. Lazzeri M. Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces / M Lazzeri, A Vittadini, and A Selloni // *Phys. Rev.* — 2001. — V. 63.
73. Kleiman A. Anatase TiO<sub>2</sub> films obtained by cathodic arc deposition / A. Kleiman, A. Márquez, D. G. Lamas // *Surface & Coatings Technology*. — 2007. — V. 201. — P. 6358–6362.
74. Chemical bath deposition of thin TiO<sub>2</sub>-anatase films for dielectric applications / Longjie Zhou [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2008. — V. 516. — P. 7661–7666.
75. Zhao Lei. Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films / Zhao Lei, Lian Jian-she // *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*. — 2007. — V. 17. — P. 772-776.
76. Less - Common Metals / Anderson J.S. Khan A.S. - 1970. — V. 22. — 219 p.
77. Dong-Hau Kuo. Characterization and properties of R.F.-sputtered thin films of the alumina–titania system / Dong-Hau Kuo, Kuo-Hwa Tzeng // *Thin Solid Films*. — 2004. — V. 460. — P. 327–334.
78. Kee-Rong Wua. Characterization of N,C - codoped TiO<sub>2</sub> films prepared by reactive DC magnetron sputtering / Kee-Rong Wua, Chung-Hsuang Hung // *Applied Surface Science*. — 2009. — V. 256. — P. 1595–1603.



79. Растворимость ниобия в диоксиде титана / С. В. Зайцев, М. В. Лобанов, Д. А. Ховив, А. М. Ховив // VI Всероссийская конференция. «Фагран-2012». — Воронеж, 2012. — С. 215-216.
80. Исследование морфологии поверхности оксидированных пленок систем Ti-Nb / С. В. Зайцев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — Т. 16. № 2. — С. 163-167.
81. Лобанов М. В. Исследование морфологии поверхности оксидированных пленок системы Ti-Nb / М. В. Лобанов [и др.] // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по мат. III международной молодежной научной школы-семинара. — Петрозаводск, 2014. — С.36-39.
82. Electrochem / J. C. Maddocks - J. Soc. — 1962. — V. 109. — 99 p.
83. Advanced electronic Techniques / D.S. Campbell // United Trade Press. — 1966. 35 p.
84. Electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub> oxide / R. Sanjin [et al.] // J. Appl. Phys. — 1994. — V. 75, № 6. — P. 2945-2951.
85. Ngaffo F. F. Optical properties of ITO/TiO<sub>2</sub> single and double layer thin films deposited by RPLAD / Fernande Fotsa Ngaffo, Anna Paola Caricato, Francesco Romano // Applied Surface Science. — 2009. — V. 255. — P. 9684–9687.
86. Maghanga C. M. Optical properties of sputter deposited transparent and conducting TiO<sub>2</sub>:Nb films / C. M. Maghanga, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist // Thin Solid Films. — 2009. — V. 518. — P. 1254–1258.
87. Transparent conducting Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> (TNO) thin films sputtered from various oxide targets / Naoomi Yamada [et al.] // Thin Solid Films. — 2010. — V. 518. — P. 3101–3104.
88. Transparent conducting properties of anatase Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> polycrystalline films on glass substrate / T. Hitosugi [et al.] // Thin Solid Films. — 2008. — V. 516. — P. 5750–5753.

89. Pehlivan Esat. Effect of  $\text{TiO}_2$  mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films / Esat Pehlivan, Fatma Z. Tepehan, Galip G. Tepehan // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2005. — V. 87. — P. 317–321.
90. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / D.A. Vermilyea // Interscience Publishers. — 1963. — 211 p.
91. *Semiconductors* / R.A. Smith // Cambridge University Press. — 1964.
92. Electronic and optical properties of anatase  $\text{TiO}_2$  / R. Asahi [et al.] // *Physical Review*. — 2000. — V. 61, № 11. — P. 7459-7465.
93. Properties of spray deposited titanium dioxide thin films and their application in photoelectrocatalysis / P. S. Shinde [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2008. — V. 92. — P. 283–290.
94. Luca V. Structural and electronic properties of sol–gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy / V. Luca, S. Djajanti, R. F. Howe. // *Physical Review B*. — 1998. — V.102, №52. — P. 10650-10657.
95. Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition / Hirofumi Takikawa [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1999. — V. 348. — P. 145-151.
96. Electronic structure of anatase  $\text{TiO}_2$  oxide / Sanjines R. [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — V. 75, № 6. — P. 2945-2951.
97. DC reactive magnetron sputtering with Ar ion-beam assistance for titanium oxide films / S.-H. Kim [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2002. — V. 158. — P. 457–464.
98. Thompson T. L., Yates J. T. Surface Science Studies of the Photoactivation of  $\text{TiO}_2$  –New Photochemical Processes / T. L. Thompson, J. T. Yates // *Chemical Reviews*. — 2006. — V. 106, № 10. — P. 4428-4453.
99. Гуревич В. Я. Фотоэлектрохимия полупроводников. / В. Я. Гуревич, Ю.В. Плесков // М.: Наука. — 1983. — 312 с.
100. Surface properties of doped and undoped  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by magnetron sputtering / J.O. Carneiro [et al.] // *Vacuum*. — 2009. — V. 83. — P. 1303–1306.

101. X-ray, optical and electrical characterization of doped nanocrystalline titanium oxide thin films / J. Domaradzki [et al.] // *Materials Science and Engineering*. — 2004. — V. 109. — P. 249–251.
102. Chung Jeng-Lin. The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering / Jeng-Lin Chung, Jyh-Chen Chen, Chung-Jen Tseng // *Applied Surface Science*. — 2008. — V. 254. — P. 2615–2620.
103. Influence of argon flow rate on TiO<sub>2</sub> photocatalyst film deposited by DC reactive magnetron sputtering / Wenjie Zhang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — V. 182. — P. 192–198.
104. Dye-sensitized sputtered titanium oxide films for photovoltaic applications: influence of the O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio during the deposition / M.M. Gomez [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2003. — V. 76. — P. 37–56.
105. Cheol Ho Heo. Deposition of TiO<sub>2</sub> thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics / Cheol Ho Heo, Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo // *Thin Solid Films*. — 2005. — V. 475. — P. 183–188.
106. Meng Li-Jian. The influence of oxygen partial pressure on the properties of DC reactive magnetron sputtered titanium oxide films / Li-Jian Meng, M.P. dos Santos // *Applied Surface Science*. — 1993. — V. 68. — P. 319–325.
107. Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO<sub>2</sub> thin films / M.M. Hasan [et al.] // *Optical Materials*. — 2010. — V. 32. — P. 690–695.
108. On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> R.F. sputtered thin films / Diana Mardare [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2000. — V. — 156. P. 200–206.
109. Optical characterisation of anatase: a comparative study of the bulk crystal and the polycrystalline thin film / T. M. R. Viseu [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2001. — V. 401. — P. 216–224.

110. Optical properties of titania films prepared by off-plane filtered cathodic vacuum arc / Z.W. Zhao [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — V. 268. — P. 543–546.
111. Optical properties of very thin less than 100 nm sol–gel TiO<sub>2</sub> films / P. Chrysicopoulou [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1998. — V. 323. — P. 188–193.
112. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis / M. Radecka [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2008. — V. 181. — P. 46–55.
113. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков [и др.] // Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. — 2009. — 462 с.
114. Xu Yu. Fabrication of anatase-type TiO<sub>2</sub> films by reactive pulsed laser deposition for photocatalyst application / Yu Xu, Mingrong Shen // *Journal of materials processing technology*. — 2008. — V. 202. — P. 301–306.
115. Морфология поверхности пленок Fe/Si, Cu/Si и двухслойных пленок Fe/Cu/Si и Cu/Fe/Si / С. Н. Салтыков, А. М. Ховив, С. В. Зайцев, М. В. Лобанов // *Материаловедение*. — 2012. — № 4. — С. 13-18.
116. Минайчев В. Е. Магнетронные распылительные устройства (магратроны) / В.Е. Минайчев, В. В. Одинокоев, Г. П. Тюфаева // М: ЦНИИ Электроника. — 1979. — 56 с.
117. Meng Li-Jian. Investigations of titanium oxide films deposited by D.C. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures / Li-Jian Meng, M.P. dos Santos // *Thin Solid Films*. — 1993. — V. 226. — P. 22-29.
118. Берлин Е. В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е. В. Берлин, С. А. Двинин, Л. А. Сейдман // М.: Техносфера. — 2007. — 176 с.
119. Взаимодействие железа и титана с тонкими пленками их оксидов / Н. Н. Афонин, В. А. Логачева, М. В. Лобанов, А. С. Макаров, А. М. Ховив // *Вестник*

Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2012. — №1. — С. 14-20.

120. Антоненко С. В. / Технология тонких пленок: Учебное пособие. М.: МИФИ. — 2008. — 104 с.

121. Preparation of epitaxial TiO<sub>2</sub> films by pulsed laser deposition technique / S. Yamamotoa [et al.] // Thin Solid Films. — 2001. — V. 401. — P. 88–93.

122. Deshmukha H.P. Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO<sub>2</sub> thin films / H.P. Deshmukha, P.S. Shinde b, P.S. Patil // Materials Science and Engineering. — 2006. — V. 130. — P. 220–227.

123. Минайев В. Е. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники / М.: Изд. Высшая школа. — 1989. — 111 с.

124. Синтез и оптические свойства нанокристаллических пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осажденных методом магнетронного реактивного распыления / А. М. Ховив [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — Т. 16. № 3. — С. 361-366.

125. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы / Изд. Аверс. Киев. — 2008. — 246 с.

126. Маделунг О. Теория твердого тела / М.: Наука. — 1980. — 418 с.

127. Patrocínio A. O. T. Layer-by-layer TiO<sub>2</sub> films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells / A. O. T. Patrocínio, L. G. Paterno, N. Y. Murakami Iha // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2009. — V. 205. — P. 23–27.

128. Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств. Справочник.. — М.: Радио и связь. 1991. — 528 с.

129. Магнитный блок распылительной системы / Зайцев С. В., Лобанов М. В., Ховив Д. А. // Патент на изобретение № 2528536 RU МПК С23С14/35, H05H1/10. Приоритеты: Заявка № 2013100777 от 09.01.2013, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 23.07.2014 г.

130. Гапоненко С.В. Оптика наноструктур / С.В. Гапоненко [и др.] // Изд.: Недра Спб. — 2005. — 326 с.

131. Соколов И. В. Многолучевые интерферометры. М.: Машиностроение. — 1969. — 248 с.
132. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Изд. Мир Москва. — 1973. — 458 с.
133. Investigation on microstructure and optical properties of titanium dioxide coatings annealed at various temperature / Guanglei Tian [et al.] // *Optical Materials*. — 2006. — V. 28. — P. 1058–1063.
134. Jamieson Mary A. Titanium / Mary A. Jamieson, Nick Serpone, Ezio Pelizzetti // *Coordination Chemistry Reviews*. — 1986. — V. 73. — P. 175-279.
135. Chiu Sung-Mao. Photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> coatings prepared by sputtering deposition / Sung-Mao Chiu, Zhi-Sheng Chen, Kuo-Yuan Yang // *Journal of Materials Processing Technology*. — 2007. — V. 192–193. — P. 60–67.
136. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review / Claes G. Granqvist // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2007. — V. 91. — P. 1529–1598.
137. TiO<sub>2</sub> thin films as protective material for transparent-conducting oxides used in Si thin film solar cells / H. Natsuhara [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2006. — V. 90. — P. 2867–2880.
138. Structural, optical and Raman scattering studies on DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films / B. Karunagarana [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2005. — V. 88. — P. 199–208.
139. Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films / J. RodrõÁguez [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2000. — V. 365. — P. 119-125.