

На правах рукописи



Лобанов Михаил Викторович

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

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доктор химических наук, профессор Ховив Александр Михайлович

Официальные оппоненты: Зломанов Владимир Павлович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, профессор

Кущев Сергей Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», кафедра физики твердого тела, научно-исследовательская лаборатория электронной микроскопии и электронографии, заведующий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Липецкий государственный технический университет»

Защита состоится «27» мая 2015 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. № 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «01» апреля 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (In_2O_3), легированного оловом - ITO покрытие, оксидов цинка (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.

Для достижения данной цели были сформулированы и решены следующие **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.

На защиту выносятся следующие положения:

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_a).

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Первая глава диссертационной работы является обзорной. В данной главе рассматриваются ключевые стадии роста тонких пленок, механизмы их оксидирования, процессы, происходящие при формировании оксидных структур, а также оптические и электрофизические свойства сложных оксидных тонкопленочных структур.

Более подробно в первой главе рассматриваются тонкопленочные структуры, полученные на основе оксидов титана, как основной объект исследования в рамках данной работы. Показываются возможности легирования металлических титановых систем различными примесями.

Большое внимание уделяется механизмам проводимости в тонких полупроводниковых структурах, а также основным параметрам, влияющим на характер и величину проводимости в тонких пленках. Помимо этого в работе рассматривались вопросы, связанные с оптическими свойствами оксидных тонкопленочных структур, которые наравне с электрофизическими свойствами являются наиболее интересными для изучения легированных пленок оксида титана с точки зрения их практического применения в качестве прозрачных проводящих покрытий.

Глава 2. Во второй главе диссертационной работы описываются основные методы, используемые для формирования тонких пленок, приводятся краткие описания установок, а также рассматриваются достоинства и недостатки, каждого из методов, работающего на основе определенных физических либо химических взаимодействий с распыляемым материалом.

Наиболее детально описывается метод магнетронного распыления и метод реактивного магнетронного распыления, как наиболее перспективные с точки зрения формирования равномерных и однородных тонких пленок из предложенного материала – титана и модифицирующих добавок: ниобия, индия и олова.

Формирование тонких оксидных пленок осуществлялось методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием в муфельной печи ПМ - 8 и методом реактивного магнетронного распыления в рабочей газовой смеси аргона с кислородом. Напыления этими методами происходило путем распыления металлических мишеней титана, составной мишени титан - ниобий, а также послойного осаждения легирующих примесей из металлических мишеней олова и индия.

Для реализации обоих методов формирования была построена полуавтоматическая установка вакуумного напыления «СИАМ», с трехпозиционным магнетронным источником магнетронного распыления, саморегулирующейся системой подачи газов, на базе электронных регуляторов расхода газа и современными источниками питания магнетронов, что позволило формировать тонкие пленки в рамках одного цикла с очень высокой степенью воспроизводимости результатов.

В качестве магнетронных источников распыления были установлены разработанные на базе оригинального магнитного блока магнетроны под металлическую мишень диаметром 100 мм. Это позволило получать тонкие металлические и оксидные пленки с высокой равномерностью и гладкостью, что очень важно для оптических покрытий, толщина которых не превышает 100 - 150 нм.

Формирование тонких оксидных пленок титана осуществлялось на пластинах монокристаллического кремния (100), а также пластинах плавленого кварцевого стекла марки КУ - 1 из синтетического кварца с высоким пропусканием в видимом и ИК диапазоне.

Параметры режимов напыления для обоих методов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Режимы формирования тонких пленок
(I - сила тока разряда, U - напряжение разряда, P - мощность)

Параметры процесса формирования	In Mag. 1	Ti Mag. 2	Sn Mag. 3	Ti/Nb Mag. 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, А	0.1	0.4	0.1	0.4
U, В	380-410	400-430	380-410	420-440
P, кВт	0.04	0.16-0.17	0.04	0.16-0.17

Все пленки были получены в импульсном режиме работы источника питания с частотой импульсов 50 кГц и скважностью 30% и рабочим давлением $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, данные параметры позволили добиться стабильного плазменного разряда в прикатодной области для всех мишеней, используемых при формировании тонкопленочных структур. Соотношение аргон - кислород в рабочей газовой смеси при реактивном магнетронном распылении составило 12,5/1, соответственно. Это соотношение было определено опытным путем, как наиболее оптимальное для формирования прозрачных оксидных структур в процессе напыления, не требующее произведения последующего термического оксидирования.

Окисление тонких металлических пленок производилось в кварцевой трубке муфельной печи в кислородсодержащей атмосфере. Температура печи задавалась и контролировалась в автоматическом режиме при помощи двух термпар и ПИД - регулятора ОВЕН ТРМ - 251, способного выставлять и поддерживать температуру с точностью $\pm (1 - 3)$ К. Скорость нагрева и охлаждения в процессе оксидирования составляла 8 К/мин и 12 К/мин, соответственно. Время оксидирования после выхода на необходимую температуру составляло 60 минут.

Изучение толщины и морфологии сформированных тонких пленок осуществлялось при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6510 LV. Элементный анализ пленок производился методом энергодисперсионного анализа при помощи специальной приставки Bruker X'Flash 5010, установленной на электронном микроскопе. Используемая приставка, благодаря облучению исследуемого образца электронами с энергиями 5 - 15 кэВ, позволяет получать информацию о химическом составе структур с толщиной от 50 до 400 нм.

Исследование оптических свойств оксидных структур происходило методами абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии с применением спектрофотометра Shimadzu UV - 2550 и ИК-Фурье спектрометра Bruker MPA, обладающих возможностью изучения коэффициентов пропускания в диапазоне 190 - 900 нм и 780 - 2500 нм соответственно. Интегральный коэффициент пропускания для прозрачных пленок изучался при помощи экспериментальной установки, построенной на базе кремниевых фотодиодов ФДУК - 2П.

Фазовый состав тонкопленочных структур исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Empyrean PANalytical в режиме с вращением образца. Изучение тонких пленок производилось при помощи рентгеновского излучения медного катода с током пучка 30 мА и напряжением 35 кВ в угловом диапазоне $25^\circ - 50^\circ$ (2θ) и шагом 0.0260° (2θ). Данный режим и угловой диапазон был выбран на основании литературных данных и изучения баз рентгенограмм для выбранной нами системы.

Изучение электрофизических свойств оксидных тонкопленочных структур осуществлялось при помощи стенда измерения электросопротивления тонких пленок, который был построен на базе вакуумной установки ВУП-5. Данный стенд позволяет строить зависимость изменения электросопротивления тонких пленок от температуры нагрева при остаточном давлении порядка $8 \cdot 10^{-6}$ Торр. Измерения проводятся при помощи интегрированного в стенд мультиметра Keithley 2635 в режиме компенсации термо-ЭДС.

Глава 3. В третьей главе изучались структура и свойства беспримесных пленок диоксида титана, сформированных методом магнетронного распыления в аргоне с последующим термическим оксидированием и методом реактивного магнетронного распыления.

Учитывая, что в технологических режимах формирования тонких пленок были выбраны постоянные значения силы тока и напряжения разряда, а также рабочее давление, то единственным параметром, от которого зависела толщина получаемых пленок, было время протекания процесса. Поэтому в первую очередь была изучена зависимость толщины напыляемых тонкопленочных структур от времени распыления. Средняя скорость для формирования металлических пленок составила - 5,9 нм/мин, а для оксидных пленок, получаемых реактивным магнетронным распылением, средняя скорость имела значение - 1,2 нм/мин. В исследуемом временном диапазоне для обоих методов зависимость толщины от времени имела линейный характер. Помимо скорости напыления тонких пленок также была установлена зависимость температуры подложки от времени нанесения тонкопленочной структуры, показавшая, что при формировании тонкой металлической пленки толщиной в $d = 100 \pm 2$ нм, подложка разогревалась до температуры 360 ± 3 К, а при получении оксидной пленки той же толщины температура достигала 420 ± 3 К.

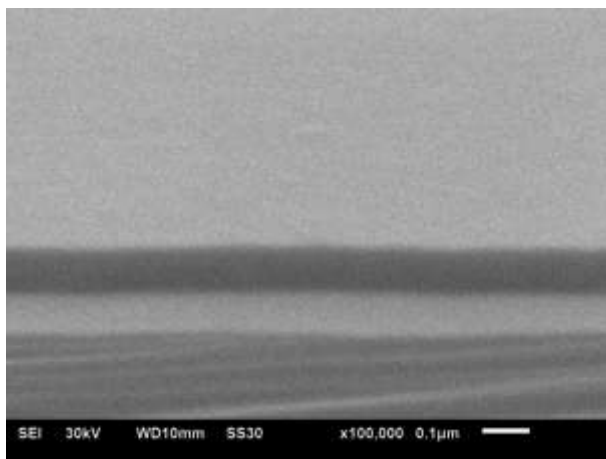


Рис. 1 Микрофотография тонкой металлической пленки титана.

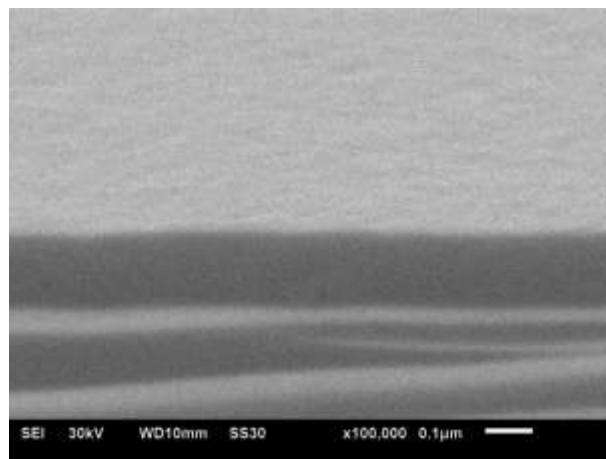


Рис.2 Микрофотография оксидной пленки титана после оксидирования при температуре 823 К.

Для изучения структуры и свойств оксидной пленки титана, сформированной методом магнетронного напыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием, была получена металлическая пленка титана в соответствии с выбранным режимом. Скол пленки (рис. 1), изученный методом РЭМ, показал, что металлическая пленка имеет ровную и гладкую поверхность, толщина пленки равномерна по всему образцу и составляет $d = 90 \pm 2$ нм. После оксидирования данной пленки в кислородсодержащей атмосфере в печи ПМ - 8 при температуре 823 К, толщина полученной оксидной структуры (рис. 2) увеличилась до $d = 154 \pm 2$ нм, что коррелирует с литературными данными, описывающими механизмы окисления титановых пленок. Гладкость поверхности и равномерность толщины для пленки оксида титана сохранилась, как и для случая металлической пленки.

После каждого процесса термического оксидирования металлической пленки в муфельной печи в диапазоне от 523 К до 923 К с шагом в 100 К изучались оптические свойства тонкой пленки методом абсорбционной спектроскопии и ее фазовый состав методом РФА.

Исследование оптических свойств тонких пленок после каждой операции оксидирования показало, что существенное увеличение коэффициента пропускания тонкой пленки (рис. 3) происходило после окисления при температуре 823 К, что, как было установлено впоследствии, было следствием образования фазы диоксида титана в модификации рутила. Последующий отжиг до 923 К увеличил пропускание в области от 380 до 500 нм и снизил его в области от 500 до 750 нм не изменив среднее значение коэффициента пропускания, из чего был сделан вывод, что оптимальной температурой оксидирования для исследуемых нами систем является 823 К, как минимальная температура, при которой тонкая пленка становится прозрачной в видимом диапазоне.

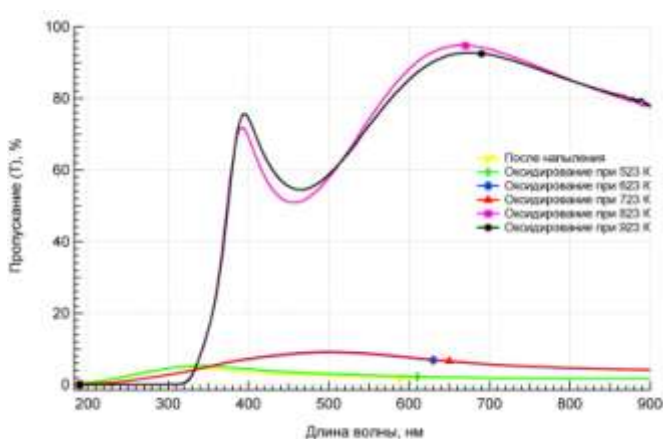


Рис. 3 Спектры пропускания тонких пленок после термического оксидирования при температура от 523 К до 923 К.

Изучение структуры тонких пленок методом РФА показало, что в процессе оксидирования металлическая пленка α - Ti (рис. 4), полученная после магнетронного распыления, переходит в металлоподобную фазу Ti_3O (рис. 5) после термического оксидирования при температуре 723 К, а затем при 823 К формируется стабильная фаза диоксида титана TiO_2 (рис. 6) в полиморфной модификации рутила, обладающая тетрагональной кристаллической решеткой.

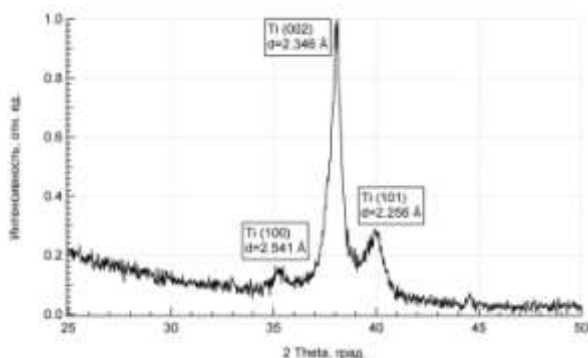


Рис. 4 Дифрактограмма тонкой металлической пленки Ti после магнетронного напыления.

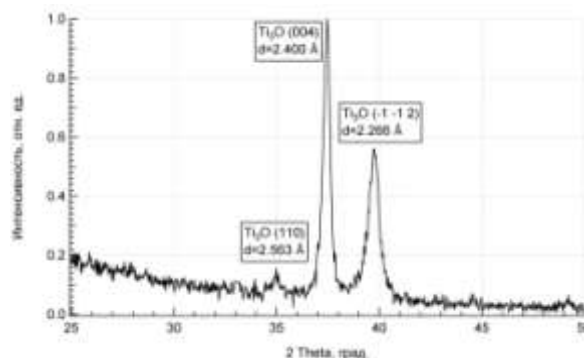


Рис. 5 Дифрактограмма тонкой пленки титана после оксидирования при 723 К.

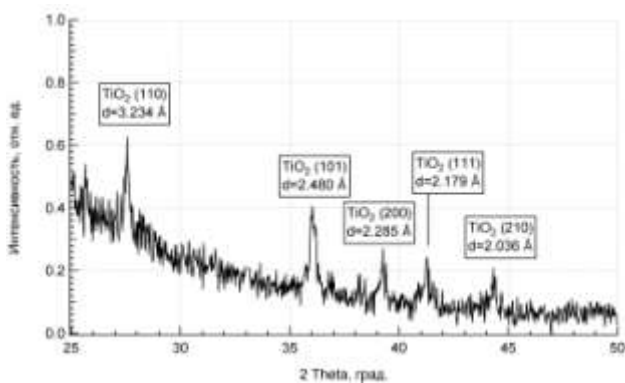


Рис. 6 Дифрактограмма тонкой пленки диоксида титана TiO_2 в модификации рутила, образованной после оксидирования при 823 К.

После изучения структуры и свойств оксидной тонкой пленки, сформированной методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием, была получена пленка диоксида титана методом реактивного магнетронного распыления. Поверхность оксидной тонкой пленки, полученной методом реактивного магнетронного распыления (рис. 7) была ровной и гладкой аналогично поверхности металлической пленки. Толщина пленки составила $d = 74 \pm 2$ нм.

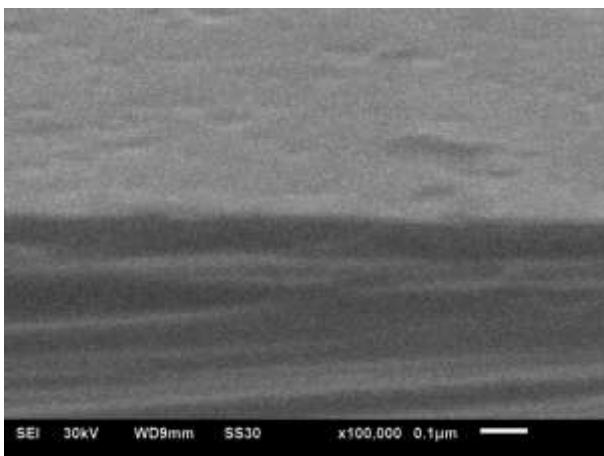


Рис. 7 Микрофотография пленки оксида титана, полученной реактивным магнетронным распылением.

Результаты РФА показали, что сформированная в среде аргон - кислород тонкая пленка имеет структуру диоксида титана TiO_2 (рис. 8) в полиморфной модификации анатаза, обладающего тетрагональной кристаллической решеткой.

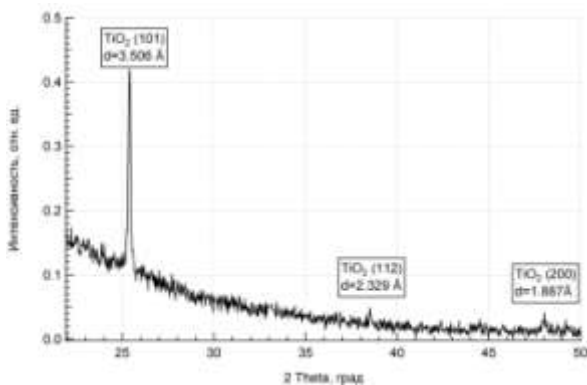


Рис. 8 Дифрактограмма тонкой пленки диоксида титана TiO_2 в модификации анатаза, образованной реактивным магнетронным распылением.

Изучение оптических свойств диоксида титана в модификации анатаза методом абсорбционной спектроскопии (рис. 9) показало, что полученная оксидная структура обладает высоким коэффициентом пропускания в диапазоне от 350 до 900 нм, с максимум порядка 94% при длине волны 420 нм. Превышение коэффициента пропускания оксида титана над эталонным спектром чистой кварцевой подложки, которое хорошо видно на спектре (рис. 9), говорит о просветляющих свойствах у образованного прозрачного покрытия.

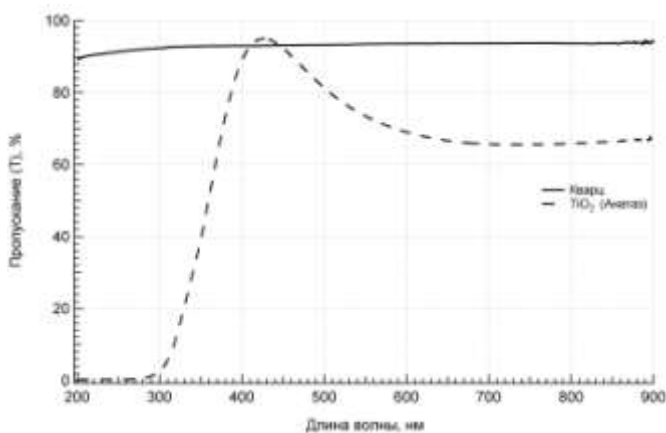


Рис. 9 Спектр пропускания тонкой пленки диоксида титана в модификации анатаза, полученной реактивным магнетронным распылением.

Значения ширины запрещенной зоны для диоксида титана в модификации рутила и анатаза были получены путем определения энергии непрямых разрешенных переходов при помощи экстраполяции линейного участка степенной зависимости оптической плотности $(D \cdot hv)^{1/2}$ от энергии падающих квантов hv и составили $3,28 \pm 0,04$ эВ и $3,01 \pm 0,04$ эВ, соответственно.

В заключение третьей главы была изучена стабильность структуры диоксида титана в полиморфной модификации анатаза в процессе термического воздействия и установлена температура, при которой анатаз переходит в наиболее стабильную высокотемпературную фазу рутила, которая имела значение 1173 К.

Глава 4. В четвертой главе диссертационной работы описываются результаты исследования структуры и свойств тонких пленок, сформированных двумя вышеописанными методами, на основе оксида титана, модифицированного ниобием, индием и оловом.

Внедрение легирующих примесей происходило в процессе формирования тонких пленок во время напыления. Ниобий добавлялся путем распыления из составной металлической мишени с кусочками ниобия, расположенными в зоне эрозии титановой мишени. Для получения оксидных пленок, полученных разными методами с одинаковым соотношением Ti - Nb, количество кусочков Nb для каждого метода, было подобрано эмпирически. Легирование индием и оловом осуществлялось в режиме перемещения подложки над поверхностью двух других магнетронных источников, в которых располагались тигли, содержащие In и Sn. Таким образом, легирование пленок происходило не только в приповерхностном слое, а на

всю глубину сформированной структуры. Концентрации легирующих примесей ($Nb \approx 10\%$, In и $Sn < 5\%$) были выбраны, основываясь на данных о растворимости данных элементов в титане. Таким образом, было предположено, что формируемая оксидная структура будет гомогенной, без образования отдельных фаз за счет примесей, а все легирующие элементы будут встраиваться в кристаллическую решетку оксида титана либо замещая атомы титана, либо образуя междоузельные точечные дефекты, что должно позволить увеличить проводимость тонкой пленки, за счет увеличения концентрации кислородных вакансий и формирования донорного и акцепторного уровней.

Поверхность металлической пленки титана, модифицированной ниобием, была гладкой и равномерной, аналогичной беспримесному титану, в то время как у пленок, модифицированных помимо ниобия еще индием и/или оловом (рис. 10), наблюдались островковые образования, которые предположительно формировались из In и Sn из-за их высокой скорости распыления и низкой температуры плавления.

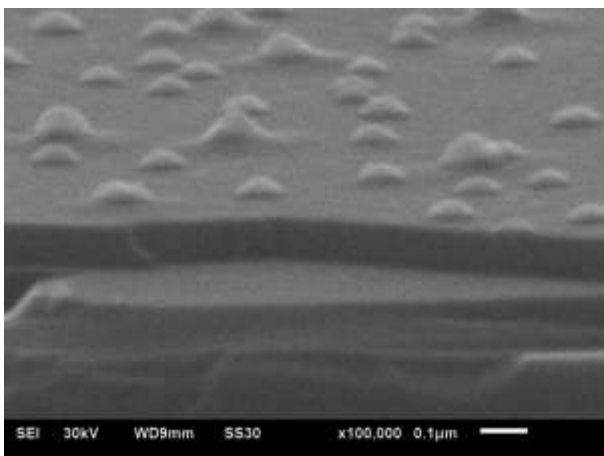


Рис. 10 Микрофотография металлической пленки титана, модифицированной ниобием и индием.

Однако в процессе термического оксидирования в муфельной печи при температуре 823 K происходило уменьшение размеров и количества островков (рис. 11), что объясняется диффузией материала вглубь оксидной пленки в процессе термического воздействия.

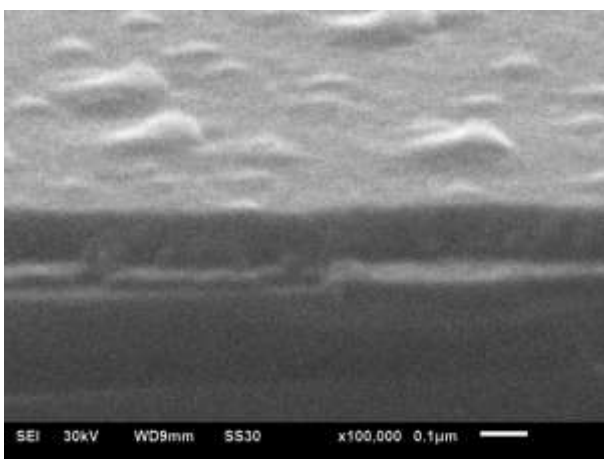


Рис. 11 Микрофотография пленки оксида титана, модифицированной ниобием и индием после оксидирования при температуре 823 K

В отличие от пленок, полученных методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим оксидированием, пленки, полученные реактивным магнетронным распылением, обладали гладкой поверхностью. Исключением был только образец, модифицированный ниобием, индием и оловом одновременно. Результаты изучения элементного состава, полученные методом энергодисперсионного анализа, подтвердили, что концентрации легирующих примесей находятся на уровне, не превышающем предложенные ранее концентрации.

Изучение оксидных пленок методом РФА после термического окисления в муфельной печи показало, что полученные легированные пленки (рис. 12) имеют структуру диоксида титана в модификации рутила. Легирующие примеси предположительно встраиваются в структуру диоксида титана либо в междоузлия кристаллической решетки, не образуя собственных фаз. Отсутствие фаз, образованных за счет легирующих элементов говорит о том, что полученные пленки имеют гомогенную структуру с встроенными по всей глубине примесями в качестве точечных дефектов.

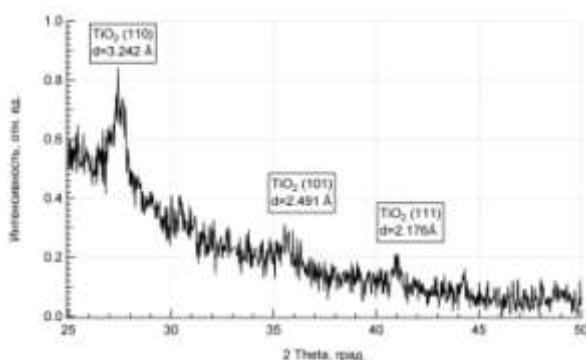


Рис. 12 Дифрактограмма тонкой пленки Nb,In,Sn:TiO₂, полученной методом магнетронного распыления с последующим оксидированием.

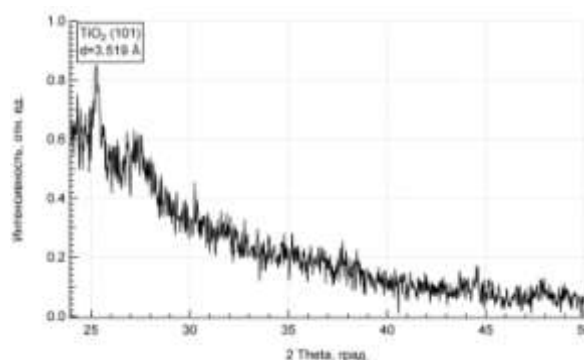


Рис. 13 Дифрактограмма тонкой пленки Nb,Sn:TiO₂, полученной методом реактивного магнетронного распыления.

Исследование фазового состава оксидных пленок, сформированных методом реактивного напыления, показало, что модифицированные пленки оксида титана имеют аморфную структуру. Только пленка Nb,Sn:TiO₂ (рис. 13) имеет ярко выраженное гало, которое дает основание утверждать, что аморфная структура сформированной тонкой пленки близка к диоксиду титана в фазе анатаза.

Изучение оптических свойств, модифицированных тонких пленок, методами абсорбционной спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии (рис. 14 - 15), показало, что коэффициент пропускания тонких пленок, сформированных методом реактивного магнетронного распыления выше, чем у пленок, нанесенных методом магнетронного распыления в среде аргона с последующим термическим оксидированием, что соотносится с результатами, полученными для беспримесных пленок анатаза и рутила.

Разница в положении интерференционных пиков является результатом расхождения в толщине тонких пленок, вызванной за счет легирующих примесей.

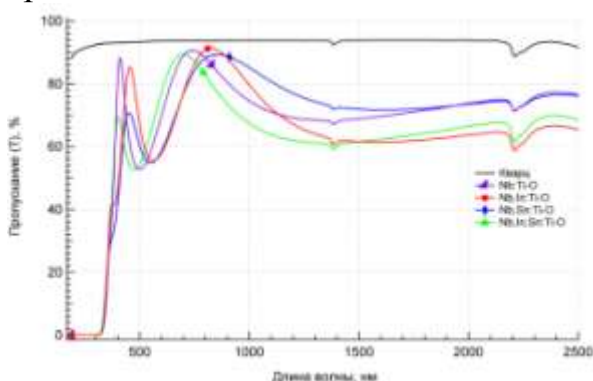


Рис. 14 Спектры пропускания модифицированных оксидных пленок после термического оксидирования температуре 823 К.

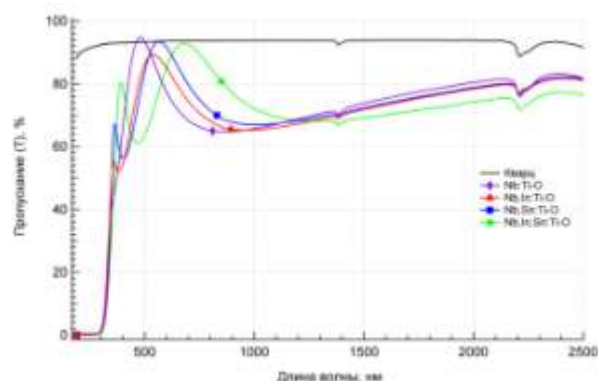


Рис. 15 Спектры пропускания модифицированных оксидных пленок, полученных методом реактивного магнетронного распыления.

Из расчета ширины запрещенной зоны модифицированных пленок диоксида титана, сформированных двумя различными способами (табл. 2), видно, что легированные оксидные пленки титана, полученные магнетронным распылением с последующим оксидированием, обладают шириной запрещенной зоны практически такой же, как у рутила. Разница укладывается в погрешность определения кроме случая легирования ниобием и оловом, где разница немного больше в сторону уменьшения ширины запрещенной зоны. С другой стороны, легированные оксидные пленки, полученные реактивным магнетронным распылением, обладают шириной запрещенной зоны существенно большей, чем для беспримесного анатаза приблизительно на 0,27 эВ, кроме случая, где в качестве примесей добавлены ниобий, индий и олово одновременно, когда ширина запрещенной зоны увеличивается только на 0,13 эВ.

Таблица 2.

Значение ширины запрещенной зоны модифицированных пленок оксида титана

Образец	E_{g2} , эВ (Непрямой разрешенный переход)	
	Магнетронное распыление в среде аргона с оксидированием при 823 К	Реактивное магнетронное распыление
TiO ₂	3,28	3,01
Nb:Ti-O	3,28	3,28
Nb,In:Ti-O	3,25	3,27
Nb,Sn:Ti-O	3,21	3,32
Nb,In,Sn:Ti-O	3,26	3,14

Изучение электрофизических свойств при помощи специализированного вакуумного стенда для измерения электросопротивления показало, что для беспримесных пленок диоксида титана наблюдается собственная проводимость, обладающая экспоненциальным снижением сопротивления (рис. 16) в процессе нагрева до температуры 723 К, характерная для полупроводников без посторонних примесей.

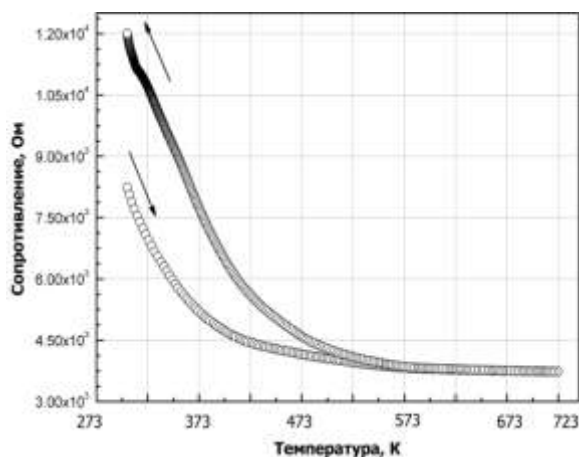


Рис. 16 Зависимость сопротивления беспримесной пленки диоксида титана в модификации анатаза.

Модифицированные оксидные пленки имели несколько линейных областей, где характер зависимости электросопротивления от температуры отличался от экспоненциального (рис. 17), что объясняется примесной проводимостью в зоне низких температур. Возникновение примесной проводимости говорит об образовании донорных либо акцепторных уровней, с малой энергией активации, либо, возможно, за счет увеличения концентрации кислородных вакансий вызванного нарушением кристаллической решетки оксидной структуры. Возникновение донорных уровней вблизи дна зоны проводимости возможно за счет слабо связанных электронов пятивалентного ниобия, связывающегося с четырехвалентным титаном. Аналогично возможно возникновение акцепторного уровня вблизи верхней границы валентной зоны при замещении титана примесным атомом индия. Однако с увеличением температуры происходит истощение как донорных, так и акцепторных уровней с изменением характера проводимости от примесной к собственной.

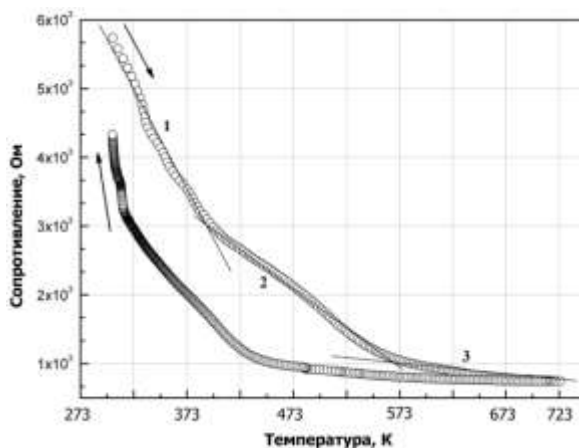


Рис. 17 Зависимость сопротивления тонкой оксидной пленки титана модифицированной индием и ниобием.

Определив тангенс угла наклона линейного участка к оси абсцисс, была определена энергия активации примесной проводимости в низкотемпературной области (табл. 3).

Таблица 3.

Энергия активации проводимости в низкотемпературной области, эВ

Магнетронное распыление в среде аргона с оксидированием при 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	$1,63 \cdot 10^{-3}$

Результаты расчета энергии активации (табл. 3) показали, что величина энергии активации меньше 0,1 эВ, что говорит нам об электронной проводимости. Сравнивая полученные значения энергии активации проводимости с литературными данными для беспримесного диоксида титана, имеющего E_a в диапазоне $47 \cdot 10^{-3}$ - $73 \cdot 10^{-3}$ эВ, можно заметить, что легирующие примеси ниобия, олова и индия позволяют существенно снизить E_a . Это подтверждает утверждение, что модифицированный диоксид титана является перспективным материалом, который может рассматриваться как замена широко распространенным ИТО - структурам в качестве прозрачного проводящего покрытия.

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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. 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.
2. 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.
3. Исследование морфологии поверхности оксидированных пленок систем Ti-Nb / С.В. Зайцев, Ю.В. Герасименко, М.В. Лобанов, А.М. Ховив // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — Т. 16, № 2. — С. 163-167.
4. Синтез и оптические свойства нанокристаллических пленок In₂O₃, осажденных методом магнетронного реактивного распыления / А.М. Ховив, Н.Н. Афонин, В.А. Логачева, Ю.В. Герасименко, А.Н. Лукин, М.В. Лобанов, Ю.Ю. Шамарина // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — Т. 16, № 3. — С. 361-366.
5. 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.
6. Лобанов М.В. Исследование морфологии поверхности оксидированных пленок системы Ti-Nb / М.В. Лобанов, А.М. Ховив, С.В. Зайцев, Ю.В. Герасименко // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по мат. III международной молодежной научной школы-семинара. — Петрозаводск, 2014. — С.36-39.
7. Магнитный блок распылительной системы / Зайцев С.В., Лобанов М.В., Ховив Д.А. // Патент на изобретение № 2528536 RU МПК С23С14/35, Н05Н1/10. Приоритеты: Заявка № 2013100777 от 09.01.2013, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 23.07.2014 г.

Работы №№ 1 - 4 опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК.