

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100268257

Danuta Kaczmarek

Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw TiO_2





Danuta Kaczmarek

Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw TiO_2



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2008

151466

Recenzenci
Jerzy Zdanowski
Olgierd Żogał

Opracowanie redakcyjne i korekta
Alicja Kordas

Projekt okładki
Zofia i Dariusz Godlewscy

Wszelkie prawa zastrzeżone. Opracowanie w całości ani we fragmentach nie może być powielane ani rozpowszechniane za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.



3418554/1

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008

ISBN 978-83-7493-431-2

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 53-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
oficwyd@pwr.wroc.pl

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 917/2008

2009/0982/7

Spis rzeczy

Spis ważniejszych oznaczeń i akronimów	5
1. Wstęp	7
2. Cienkie warstwy TiO_2 i ich zastosowanie.....	11
3. Modyfikacja właściwości cienkich warstw TiO_2 wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego przez zmianę parametrów procesu	21
3.1. Opis sposobów wytwarzania cienkich warstw o nanokrystalicznej strukturze ze zmianą parametrów procesu.....	22
3.1.1. Model strefowy mikrostruktury	24
3.1.2. Rozpylanie wspomagane wiązką jonów (IBAD)	26
3.1.3. Rozpylanie z gorącym targetem (HT)	27
3.1.4. Rozpylanie wysokoenergetyczne (HE).....	29
3.1.5. Analiza wpływu udziału tlenu na tworzenie się nanokrystalicznej struktury TiO_2	33
3.1.6. Przykłady procesów wytwarzania cienkich warstw z zastosowaniem tylko tlenu.....	36
3.2. Właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 modyfikowane przez zmianę parametrów technologicznych.....	40
3.2.1. Porównanie właściwości strukturalnych cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami LP HTRS oraz HE RMS.....	41
3.2.2. Analiza stechiometrii cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami LP HTRS oraz HE RMS	50
3.2.3. Porównanie właściwości optycznych cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami LP HTRS oraz HE RMS.....	56
4. Modyfikacja właściwości cienkich warstw TiO_2 wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego przez wprowadzenie domieszek.....	59
4.1. Sposoby modyfikacji właściwości cienkich warstw TiO_2 przez wprowadzenie domieszek.....	60
4.2. Właściwości cienkich nanokrystalicznych warstw TiO_2 otrzymanych metodą LP HTRS modyfikowane hafnem	64

4.2.1. Właściwości strukturalne i analiza stechiometrii cienkich warstw TiO_2 z różną zawartością hafnu	65
4.2.2. Właściwości optyczne cienkich warstw HfTiO_4	69
4.2.3. Właściwości elektryczne cienkich warstw HfTiO_4	77
4.3. Właściwości cienkich nanokrystalicznych warstw TiO_2 otrzymanych metodą HE RMS modyfikowane przez domieszkowanie terbem	82
4.3.1. Właściwości strukturalne cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem.....	85
4.3.2. Analiza właściwości cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem za pomocą metody spektroskopii fotoelektronów	94
4.3.3. Właściwości optyczne cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem określone na podstawie charakterystyki transmisji światła...	99
4.3.4. Właściwości optyczne cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem określone na podstawie widm fotoluminescencji.....	102
5. Podsumowanie	107
Literatura.....	111

Spis ważniejszych oznaczeń i akronimów

d	– odległość międzypłaszczyznowa
d_{PDF}	– standardowa odległość międzypłaszczyznowa (według karty PDF)
d_{P-T}	– odległość między podłożem a targetem
C	– pojemność
D	– średnica ziarna
E_g	– szerokość przerwy zabronionej
E_g^{opt}	– szerokość optycznej przerwy zabronionej
E_u	– energia Urbacha
E_w	– energia wiązania
G	– konduktancja
I	– natężenie prądu
n	– współczynnik załamania światła
p	– ciśnienie gazu
p_{Ar}	– ciśnienie argonu
T	– temperatura
$TiO_2:Tb$	– skrócony zapis cienkiej warstwy TiO_2 (jako matrycy) domieszkowanej terbem
T_m	– temperatura topnienia materiału
T_λ	– współczynnik transmisji światła
V	– napięcie
Z	– liczba atomowa
ϵ_r	– względna przenikalność dielektryczna
λ	– długość fali promieniowania elektromagnetycznego
$\lambda_{cut\ off}$	– długość fali odcięcia
ν	– częstotliwość
θ	– kąt dyfrakcji (kąt Bragga)
τ	– czas
ω	– częstotliwość kołowa [rad/sec]
sccm	– sccm – $1\text{ cm}^3/\text{min} = 1\text{ ml/min}$ (Standard Cubic Centimeter per Minute)

AFM	– mikroskop sił atomowych (A tom i c F orce M icroscope)
CPE	– element stałofazowy w elektrycznym układzie zastępczym (C onstant P ha- s e E lement)
CTRS	– reaktywne rozpylanie z chłodzonym targetem (C old T arget R eactive S puttering)
CTS	– rozpylanie z chłodzonym targetem (C old T arget S puttering)
EDS	– spektrometria energii dyspersji – mikroanaliza rentgenowska (E nergy D ispersive S pectroscopy)
EM	– metoda obwiedni (E nvelope M ethod)
HE	– rozpylanie z wysoką energią (H igh E nergy)
HE RMS	– wysokoenergetyczna metoda reaktywnego rozpylania magnetronowego (H igh E nergy R eactive M agnetron S puttering)
HT	– gorący target (H ot T arget)
HTS	– rozpylanie z gorącym targetem (H ot T arget S puttering)
IBAD	– rozpylanie magnetronowe wspomagane wiązką jonów (I on B eam A ssisted D eposition)
LP HTRS	– niskociśnieniowa metoda reaktywnego rozpylania magnetronowego z gorącym targetem (L ow P ressure H ot T arget R eactive S puttering)
PDF	– kartoteka z danymi identyfikacyjnymi proszkowego dyfraktometru (P ow- d er D iffraction F iles)
PL	– metoda fotoluminescencji (P hotoluminescence)
RE	– pierwiastki ziem rzadkich (R are E arth), inaczej lantanowce
RMS	– wartość średnia kwadratowa (R oot M ean S quare)
SEM	– skaningowy mikroskop elektronowy (S canning E lectron M icroscope)
SIMS	– spektrometria mas jonów wtórnych (S ecundary I on M ass S pectrometry)
XPS	– rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (X - R ay P hotoelectron S pec- t roscopy)
XRD	– metoda dyfrakcji rentgenowskiej (X - R ay D iffraction)

1. Wstęp

Tlenki metali stanowią bardzo ważną grupę materiałów stosowanych w nowoczesnych technologiach, w tym w nanotechnologii [187, 220]. Od lat są one powszechnie używane w elektronice, a ostatnio także w dynamicznie rozwijanej fotonice. Ze względu na takie właściwości tlenków metali, jak:

- zmieniająca się w szerokim zakresie rezystywność – od małej (np. warstwy InO_2 , SnO_2) do dużej (warstwy dielektryczne, np. HfO_2),
- możliwość uzyskania dużej wartości stałej dielektrycznej [83, 150, 215],
- dobra przezroczystość dla światła [27, 73, 92, 190],

stosowane są one w przemyśle półprzewodnikowym do wytwarzania układów scalonych wielkiej skali integracji. Wprowadzenie domieszek do matrycy tlenkowej daje też możliwość modyfikacji w szerokim zakresie jej właściwości strukturalnych, optycznych, elektrycznych i chemicznych [26, 96, 148, 188, 211–214, 218, 245, 255, 263, 265].

Rozwój technologii elektronowej zawsze był stymulowany dążeniem do osiągnięcia coraz mniejszych rozmiarów produkowanych struktur. Postępująca miniaturyzacja, mająca na celu dążenie do „nanoskali”, wymogła konieczność poszukiwania nowych materiałów i nowych metod ich wytwarzania. Aby jednak było możliwe budowanie nanoprzyrządów z tych nowych nanomateriałów, rozmiary ziaren muszą być przynajmniej dwa rzędy mniejsze od wymiarów samego elementu, który tworzą [131].

Wśród stosowanych we współczesnej technologii materiałów polikrystalicznych można wyróżnić materiały mikrokystaliczne, o krystalitach rzędu mikrometrów, oraz materiały o strukturze nanokrystalicznej.

Przyjmuje się, że struktura nanokrystaliczna to taka, którą tworzą krystality o wymiarach mniejszych niż 100 nm [131, 149, 232]. W ostatnich latach pokazano również, że gdy rozmiary krystalitów są mniejsze niż 30 nm, wówczas można uzyskać materiały o specyficznych właściwościach, bardzo pożądanym ze względu na zastosowania [83, 131, 147, 152, 232]. Takie nowe materiały o zwiększonym stopniu nanokrystaliczności (o mniejszych rozmiarach krystalitów), w tym tlenki metali, mogą występować zarówno w postaci litej, w postaci warstw, jak i proszków. Warstwy cienkie jako pokrycia stosowane są zazwyczaj w celu poprawienia okre-

ślonych właściwości powierzchni materiału litego, na który są nałożone. Najczęściej umożliwiają one zwiększenie odporności na korozję [131, 180], twardości [175, 182], odporności na ścieranie [149] itp. Mogą także pełnić funkcję powłok dekoracyjnych [176].

Nanokrystaliczne tlenki są też coraz częściej stosowane jako warstwy fotokatalitycznie aktywne, powłoki antyrefleksyjne, przezroczyste elektrody, warstwy ochronne w bateriach słonecznych czy też warstwy czujnikowe [27, 73, 89, 92]. Można z nich budować komponenty nie tylko struktur elektronicznych, ale także różnego rodzaju bioczuźników [112, 235], elementów o określonych właściwościach optycznych [149, 176] czy czujników katalitycznych [83]. Katalizatory tlenkowe stosowane są na przykład w przemyśle chemicznym i w ochronie środowiska do kontroli i usuwania zanieczyszczeń [34, 155].

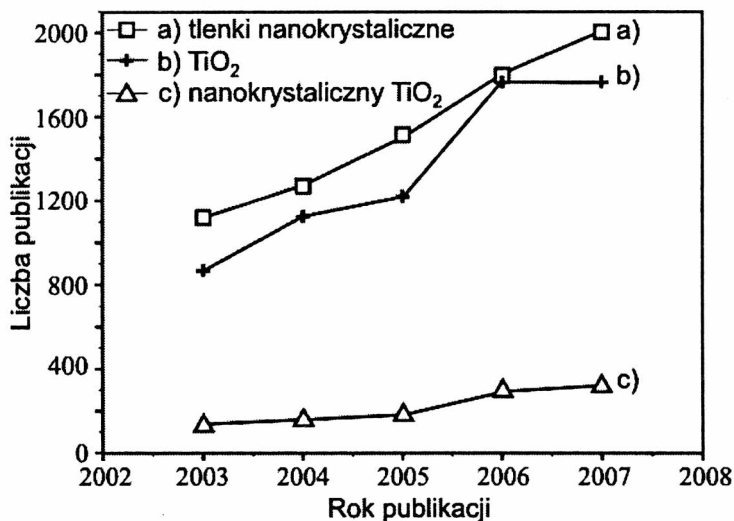
Ważnym wymaganiem stawianym nowoczesnym nanomateriałom jest długoczasowa stabilność termiczna. W materiałach o bardzo drobnym uziarnieniu, podczas oddziaływania dostatecznie wysokiej temperatury, może zachodzić łączenie ziaren (kaolescencja) i tworzenie większych aglomeratów, a to powodowałoby utratę unikatowych właściwości, osiąganych dzięki nanokrystalicznej strukturze. Dlatego tak ważna jest umiejętność wytwarzania nowych materiałów nanokrystalicznych przeznaczonych do zastosowań wysokotemperaturowych.

Wielkość ziaren wpływa także znacząco na właściwości optyczne materiałów nanokrystalicznych. Zmniejszenie rozmiarów ziaren może prowadzić do zmiany przezroczystości, polepszenia właściwości luminescencyjnych oraz pojawienia się nieliniowych właściwości optycznych. Cienkie warstwy o nanokrystalicznej strukturze, gdy wielkość ich ziaren jest znacznie mniejsza od długości fal świetlnych, są zazwyczaj przezroczyste dla światła [27].

O aktualności podjętego tu tematu może świadczyć ogromny, stały wzrost liczby artykułów, które od kilku lat ukazują się w renomowanych czasopismach naukowych. Na rysunku 1.1a przedstawiono liczbę prac, opublikowanych w latach 2003–2007, dotyczących nanokrystalicznych tlenków (wykres opracowano na podstawie bazy danych wydawnictw Elsevier i Springer). Spośród wszystkich publikacji opisujących tlenki aż około 20% dotyczy nanokrystalicznego dwutlenku tytanu (TiO_2) (rys. 1.1c). Na wykresie zaznaczono też liczbę publikacji dotyczących samego TiO_2 (rys. 1.1b). Jak widać, w każdym analizowanym przypadku liczba publikacji w rozważanym okresie podwoiła się.

Widoczne duże zainteresowanie TiO_2 wynika z wielu unikatowych właściwości tego materiału, które decydują o możliwości jego różnorodnego zastosowania. Do podstawowych zalet TiO_2 należy zaliczyć przede wszystkim neutralność dla środowiska oraz dużą odporność chemiczną, termiczną i mechaniczną. W postaci litej TiO_2 wykazuje dobrą przezroczystość dla światła w szerokim zakresie spektralnym od około 320 do około 6000 nm oraz wysoką rezystywność (powyżej $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ w temperaturze pokojowej) [40].

Wymienione, naturalne właściwości TiO_2 sprawiły, że materiał ten jest chętnie stosowany do wytwarzania np. warstw ochronnych [180] czy kondensatorów dużej pojemności [24]. W postaci proszków, ze względu na dużą wartość współczynnika odbicia światła (tzw. biel tytanowa), jest dodawany do farb, lakierów i proszków do prania [176]. Nietoksyczność i bakteriostatyczność TiO_2 (brak oddziaływania na organizmy żywe) sprawiła, że dodawany jest też jako wypełniacz do lekarstw (pasty, pastylki), a także jest stosowany do pokrywania implantów, zmniejsza bowiem ryzyko ich odrzutu [112].



Rys. 1.1. Liczba prac naukowych, opublikowanych w latach 2003–2007, dotyczących: a) tlenków nanokrystalicznych, b) dwutlenku tytanu, c) nanokrystalicznego dwutlenku tytanu. Wykresy sporządzono na podstawie bazy danych wydawnictw Elsevier i Springer

Wyniki prac technologicznych z ostatnich 10 lat pokazały, że istnieje możliwość modyfikowania, w bardzo szerokim zakresie, właściwości cienkich warstw TiO_2 [264, 265, 53, 54, 209], co z kolei pozwala na ich zastosowanie w coraz to nowych dziedzinach. W niniejszej pracy pokazano możliwość takich modyfikacji.

Praca składa się z pięciu rozdziałów. W rozdziale drugim omówiono podstawowe właściwości cienkich warstw TiO_2 oraz przedstawiono możliwości ich zastosowania. Podkreślono konieczność modyfikacji właściwości TiO_2 jako matrycy, ze względu na znaczne zwiększenie obszarów zastosowań takich cienkich warstw o nowych właściwościach. Szczególnie bowiem pożądana jest nanokrystaliczna struktura takich materiałów.

W rozdziale trzecim, na przykładzie metody rozpylania magnetronowego, pokazano w jaki sposób można wpływać na właściwości strukturalne i optyczne cienkich warstw TiO_2 przez odpowiedni dobór parametrów technologicznych podczas procesu nanoszenia. Szczególną uwagę poświęcono tym procesom technologicznym, które pozwalają uzyskiwać nanokrystaliczną strukturę wytwarzanych cienkich warstw tlenków.

W rozdziale czwartym przedstawiono sposoby modyfikacji właściwości matrycy TiO_2 przez wprowadzenie do niej domieszek. Na przykładzie wybranych domieszek – hafnu i terbu – pokazano wpływ rodzaju i ilości domieszek na ostateczną strukturę oraz właściwości elektryczne i optyczne domieszkowanych cienkich warstw TiO_2 .

W rozdziale piątym podsumowano wyniki przedstawione w poszczególnych rozdziałach.

2. Cienkie warstwy TiO_2 i ich zastosowanie

Dwutlenek tytanu to najbardziej rozpowszechniony związek tworzony przez tytan. Tytan należy do grupy metali przejściowych, ma liczbę atomową 22 i w skorupie ziemskiej występuje w ilości 0,6%. Jest on paramagnetykiem, ma stosunkowo niewielką przewodność elektryczną i ciepłą, a jego temperatura topnienia wynosi 1941 K. Najbardziej użyteczne właściwości tytanu to jego duża odporność na korozję (porównywalna z platyną) oraz największy, ze wszystkich pierwiastków, stosunek wytrzymałości mechanicznej do jego ciężaru [70]. To głównie decyduje o powszechnym stosowaniu tytanu np. w przemyśle wojskowym, lotniczym czy medycznym. Na skutek kontaktu tytanu z tlenem na jego powierzchni tworzy się pasywacyjna warstwa tlenku tytanu, która po roku osiąga grubość około 6 nm [74]. Warstwa ta dodatkowo zwiększa jeszcze odporność tytanu na korozję.

Dwutlenek tytanu należy do materiałów, które są powszechnie stosowane ze względu na jego liczne zalety, takie jak np. nietoksyczność; stabilność: chemiczna, termiczna i mechaniczna; duża: twardość, wartość stałej dielektrycznej (dla rutylu $\epsilon \approx 120$), rezystywność ($\rho \approx 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), aktywność fotokatalityczna, wartość współczynnika załamania światła, przezroczystość dla światła [15, 31, 40, 78, 100, 138, 139, 144, 186, 256, 272].

Właściwości fizyczne i chemiczne nanokrystalicznego TiO_2 w dużym stopniu zależą od jego struktury krystalograficznej [15, 83, 106, 144, 176, 187, 122]. Podstawowa, stechiometryczna cząsteczka TiO_2 jest zbudowana z dodatniego jonu Ti^{4+} oraz dwóch ujemnych jonów O^{2-} . Cząsteczki TiO_2 tworzą komórki, które mogą krystalizować w trzech polimorficznych odmianach: romboedrycznej brukitu, tetragonalnej anatazu oraz tetragonalnej rutylu [251].

Brukity jest formą niestabilną termicznie i praktyczne jego wykorzystanie w dzisiejszej technologii jest znikome. Anataz także należy do form termodynamicznie niestabilnych. Wyrzewanie w temperaturze powyżej 970 K powoduje przejście układu krystalograficznego z formy anatazu do stabilnej formy rutylu [40, 83, 105, 116, 141].

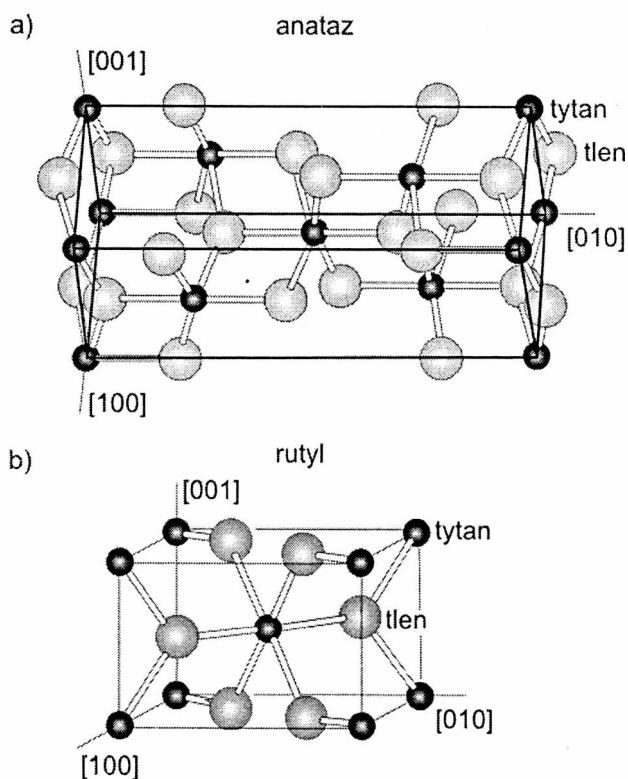
Dotychczas do najczęściej używanych w technice należał dwutlenek tytanu w postaci rutylu [13, 36, 40, 161]. W ostatnich latach jednak, ze względu na specyficzne właściwości, między innymi zwiększoną fotoaktywność, bardzo pożądane stało się

poszukiwanie metod wytwarzania stabilnego termicznie, nanokrystalicznego TiO_2 o strukturze anatazu [92, 187, 243, 254].

Podstawowe właściwości strukturalne anatazu i rutylu zamieszczono w tabeli 2.1. W obu tych strukturach każdy atom tytanu jest otoczony przez 6 atomów tlenu, prawie od niego równo oddalonych (rys. 2.1).

Tabela 2.1. Podstawowe właściwości krystalograficzne TiO_2 [40, 116, 263]

Promień nm	Atomowy	Jonowy
	Ti: 0,146 O: 0,066	Ti^{4+} : 0,074 O^{2-} : 0,140
Typ struktury	anataz	rutyl
Typ sieci	tetragonalna	tetragonalna
Stałe sieciowe, nm		
$a = b$	0,3733	0,4584
c	0,9370	0,2953
Objętość, nm^3	0,131	0,062
Gęstość, kg/m^3	3830	4240
Liczba cząsteczek w komórce	4	2



Rys. 2.1. Pojedyncza komórka elementarna: a) anatazu, b) rutylu

Obie struktury różnią się także ułożeniem cząsteczek TiO_2 w komórce krystalograficznej, co wpływa na ich różną gęstość. W strukturze anatazu, w porównaniu ze strukturą rutylu, występują większe odległości między jonami tworzącymi komórkę elementarną, przez co objętość pojedynczej komórki jest niemal dwukrotnie większa (rys. 2.1).

Komórka elementarna rutylu zawiera dwie cząsteczki TiO_2 , natomiast podstawowa komórka anatazu zawiera cztery takie cząsteczki.

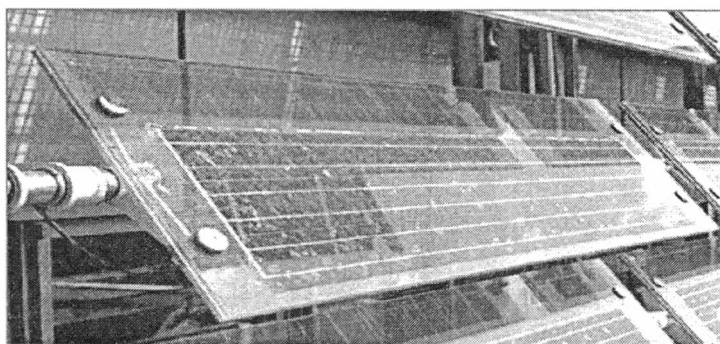
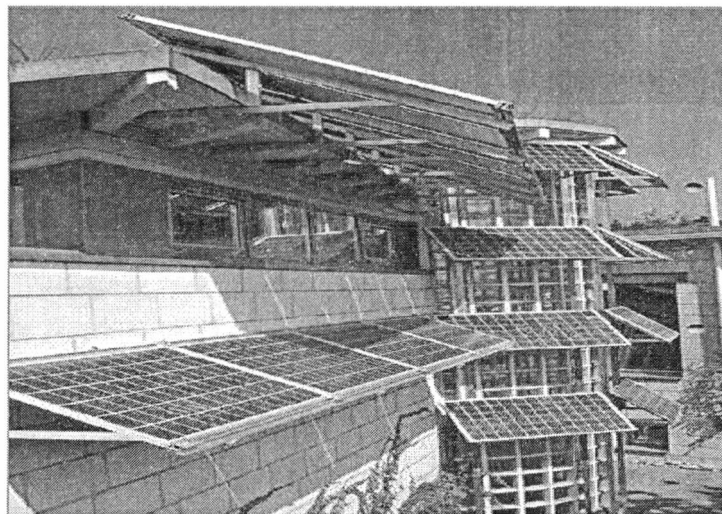
Ze względu na możliwości zastosowania bardzo pożądanym jest dwutlenek tytanu o różnym typie struktury, czyli zarówno anataz, rutyl, jak i układ dwufazowy anatazu i rutylu [86].

Cienkie warstwy o strukturze rutylu są na przykład stosowane jako pokrycia: antyrefleksyjne (rys. 2.2) [269], polaryzacyjne [90], ochronne w bateriach słonecznych (rys. 2.3a) [257] i w ekranach dotykowych (rys. 2.3b), hydrofobowe (rys. 2.4a) [152] czy antybakteryjne [236], a także w narzędziach medycznych [105], jako filtry optyczne [243], czy też w postaci proszków jako dodatek do kosmetyków [176] oraz do farb i tynków [187].

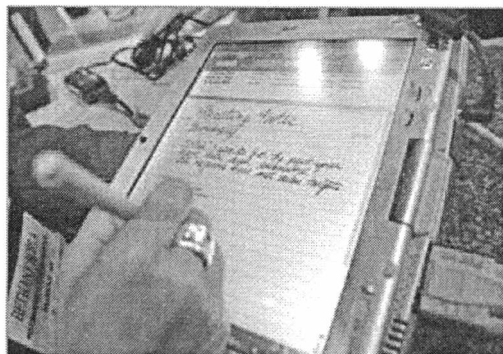
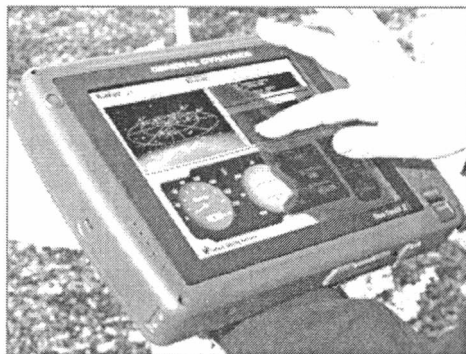


Rys. 2.2. Przykład zastosowania TiO_2 jako warstwy antyrefleksyjnej na środkowej szybie [276]

a)



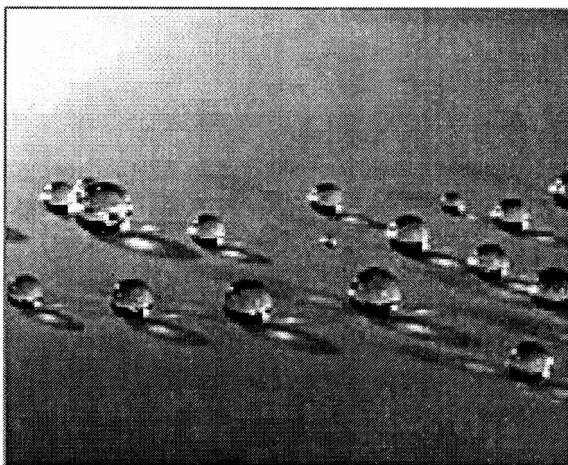
b)



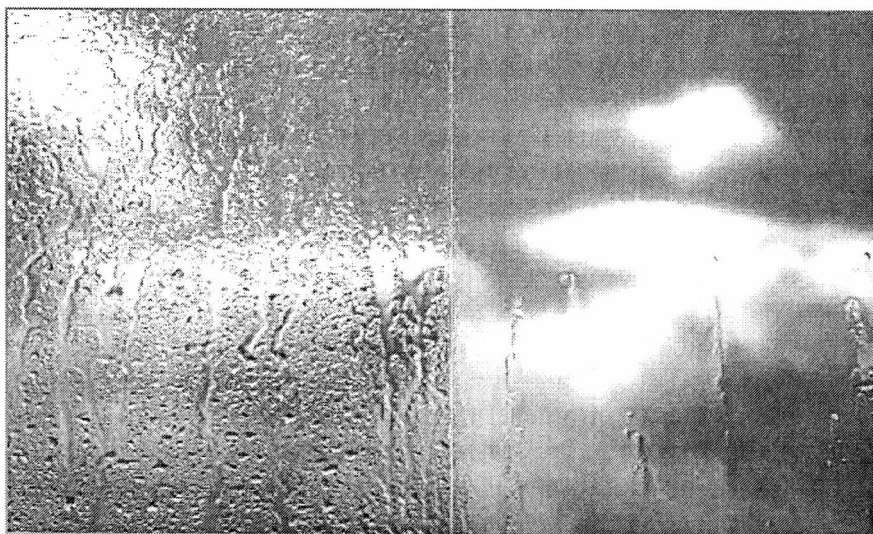
Rys. 2.3. Przykłady zastosowania TiO_2 jako warstw ochronnych:
a) w bateriach słonecznych, b) w ekranach dotykowych [277]

Cienkie warstwy TiO_2 o strukturze anatazu znajdują natomiast zastosowanie jako pokrycia hydrofilowe (rys. 2.4b) [254], samoczyszczące, aktywne fotokatalitycznie (rys. 2.5) [31, 34, 157], przeciwmgłowe [83], antykorozyjne [90], elektrochromowe [95], czujnikowe [35], jako warstwy aktywne w fotochemicznych ogniwach słonecznych [97], a TiO_2 z domieszką lantanowców – w laserach, luminoforach i wyświetlaczach [185, 259, 274].

a)

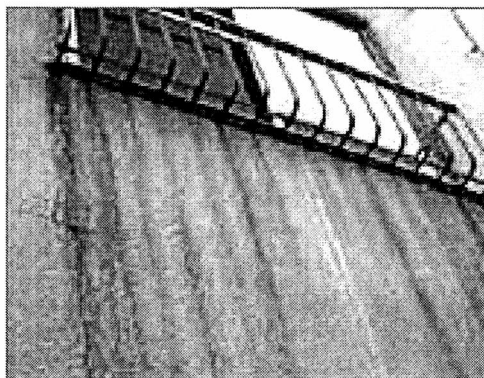


b)

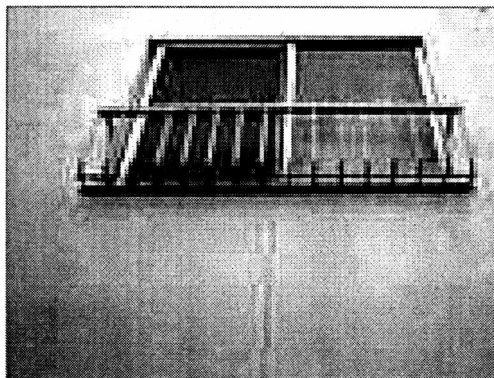


Rys. 2.4. Przykłady zastosowania TiO_2 jako warstw: a) hydrofobowych, b) hydrofilowych (szyba po prawej stronie) [276]

a)



b)



Rys. 2.5. Przykład zastosowania TiO_2 jako warstwy samoczyszczącej, fotokatalitycznie aktywnej:
a) przed zastosowaniem pokrycia, b) 10 miesięcy po zastosowaniu pokrycia [277]

Warstwy, których struktura składa się z układu dwufazowego anatazu i rutylu, znajdują zastosowanie między innymi jako warstwy fotokatalityczne [31, 138] i czujnikowe [27, 35, 92]. Coraz częściej stosuje się je też do wytwarzania elektrofotocemicznych ogniw słonecznych [97].

Badania mikrostrukturalne, wykonane za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz metod mikroskopowych (HREM, TEM, AFM, SEM), opisywane w bogatej literaturze przedmiotu [5, 6, 9, 14, 65, 116, 141, 161, 206, 225, 244], dowodzą, że cienkie warstwy TiO_2 wytwarzane za pomocą różnych standardowych metod, występują zazwyczaj w postaci amorficznej lub polikrystalicznej z ziarnami, których rozmiary mogą się zawierać w przedziale od kilkunastu nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów.

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania cienkimi warstwami dwutlenku tytanu o strukturze nanokrystalicznej [15, 40, 83, 106, 144, 152, 176, 186, 187, 269, 274]. Próby zmniejszenia rozmiarów ziaren w TiO_2 do skali nanometrycznej wymagają wprowadzenia wielu modyfikacji technologii jego wytwarzania i mają na celu rozszerzenie jego obecnych zastosowań [92, 152, 187, 242, 254].

Ściśle powiązane ze strukturą cienkich warstw TiO_2 są ich właściwości optyczne. Duża przezroczystość ($>90\%$) w szerokim zakresie spektralnym (od ≈ 380 nm do ≈ 6 μm) sprawia, że TiO_2 jest chętnie stosowany w przyrządach optycznych [13, 72]. Jest on materiałem o stosunkowo dużej wartości współczynnika załamania światła n (tab. 2.2). W zależności od typu struktury współczynnik n zawiera się w przedziale od około 2,5 (anataz) do około 2,9 (rutyl) [40]. Pokrycia złożone z wielowarstw o różnych współczynnikach załamania światła są używane do budowy przyrządów o kształtowanej charakterystyce odbicia (transmisji światła), np. filtrów optycznych czy modulatorów [242]. Duża przezroczystość TiO_2 , w zakresie widzialnych długości fal

światlnych, oznacza też, że jest on zaliczany do tzw. materiałów szerokopasmowych, o szerokości optycznej przerwy zabronionej $E_g^{\text{opt}} \approx 3 \text{ eV}$ (tab. 2.2).

Tabela 2.2. Podstawowe parametry optyczne TiO_2 o strukturze anatazu i rutylu [40, 263]

Parametr	Anataz	Rutyl
Współczynnik załamania światła n (dla $\lambda = 590 \text{ nm}$)	2,48	2,94
Szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} , eV	3,20	3,02

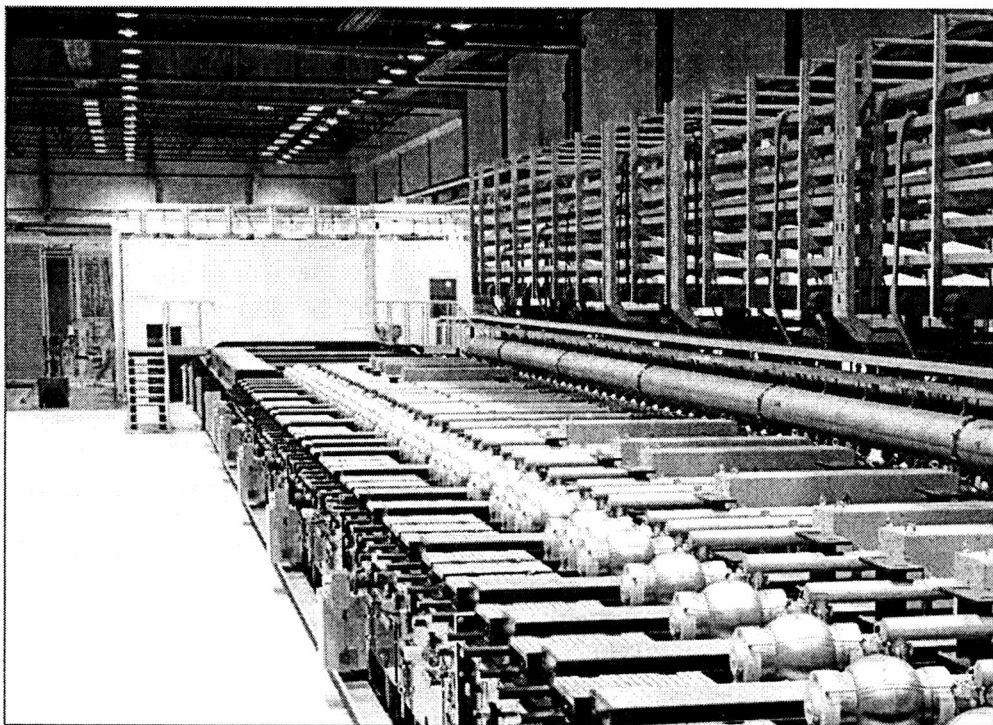
Równocześnie dynamicznie rozwijanym kierunkiem prac badawczych jest modyfikacja właściwości matrycy TiO_2 przez wprowadzanie różnych domieszek (np. złota, srebra, platyny, palladu, kobaltu, miedzi, niobu, wanadu [218]). Tu podstawowym problemem jest zachowanie, w jak największym stopniu, niewątpliwych zalet matrycy. Ze względu na rozszerzenie możliwości zastosowania, najczęściej jako domieszki używane są metale przejściowe oraz lantanowce. Na przykład domieszki chromu, cyny, niobu czy tantalu zwiększają możliwości zastosowania cienkich warstw TiO_2 w czujnikach gazu [35, 265]. Warstwy domieszkowane hafnem są wykorzystywane jako tlenki podbramkowe w strukturach MOS [24, 93, 121, 177, 221], a domieszkowane kobaltiem są stosowane w spintronice [87, 172]. W celu polepszenia właściwości foto-, termo- i elektrochromowych stosuje się między innymi domieszki wanadu [37, 93, 114, 165] oraz wolframu [107, 134, 189]. Lantanowce natomiast stosuje się w warstwach tlenkowych, w celu polepszenia ich właściwości fotokatalitycznych i luminescencyjnych [81, 84, 113, 120, 123, 139, 153, 190, 220, 255, 256, 260, 268, 270, 275].

Domieszki mają wpływ na przezroczystość cienkich warstw. Stwierdzono na przykład, że domieszkowanie TiO_2 wolframem powoduje przesunięcie krawędzi absorpcji optycznej w zakres ultrafioletu [8]. Z kolei wytwarzanie TiO_2 z dodatkiem np. wanadu podwyższa krótkofalowy próg absorpcji [14, 137]. Podobne efekty przesuwania krawędzi absorpcji obserwowano w wypadku kompozytów złożonych np. z $\text{TiO}_2 + \text{Zn/Fe}_2\text{O}_4$ [141] oraz dla kompozytów złożonych z innych tlenków metalicznych, jak np. z $\text{MoO}_3/\text{TeO}_2$ [184]. Stwierdzono ponadto, że wybrane domieszki, jak np. kobalt [10], cyna [218], wanad [4], molibden [156], niob [218], chrom [247, 212], obniżają temperaturę transformacji strukturalnej anatazu w rutyl, natomiast np. europ [245], fluor [148], fosfor [271], neodym [23] umożliwiają stabilizację struktury anatazu podczas wygrzewania w temperaturze nawet do 1000 K.

Od lat prowadzone są też prace mające na celu modyfikację właściwości elektrycznych cienkich warstw TiO_2 . Podejmowane są próby otrzymania na bazie TiO_2 zarówno tlenków o właściwościach półprzewodnikowych [62, 67, 119, 125], jak i tlenków przewodzących [47]. Stwierdzono, że domieszkowanie matrycy TiO_2 metalami przejściowymi powoduje zmianę typu przewodnictwa elektrycznego. Na przy-

kład warstwy domieszkowane palladem i wanadem lub palladem i europem wykazują typ przewodnictwa elektrycznego n [44, 50, 62], natomiast po zastosowaniu domieszki palladu i kobaltu albo palladu i terbu [50, 59] można otrzymać typ przewodnictwa p [47, 41, 50, 59, 62]. Pokazano ponadto, że cienkie warstwy tlenków półprzewodnikowych na bazie TiO_2 mogą tworzyć aktywne elektrycznie i optycznie heterozłącze z krzemem [41, 42, 50, 62, 181, 204].

Dążenie do uzyskania nanokrystalicznych, cienkich warstw na bazie tlenków tytanu o ściśle określonych właściwościach strukturalnych, optycznych czy elektrycznych wymaga modyfikacji istniejących metod lub opracowania całkiem nowych technologii [122, 124]. Stosowane są różne metody otrzymywania cienkich warstw tlenków tytanu. Między innymi są to: rozpylanie magnetronowe (rys. 2.6) [4, 31, 60, 78, 79, 91, 95–97, 100, 111, 114, 144, 164, 206, 227, 230], epitaksja [33, 80, 95, 140, 253], naparowywanie [107, 151, 223], sol-gel [3, 10, 84, 113, 164, 167, 185, 194, 242, 267, 275], pyroliza [148, 155].



Rys. 2.6. Przykład magnetronu przemysłowego do powlekania dużych powierzchni (około 21 m²). Został on zainstalowany w 1981 roku w Niemczech przez firmę Pilkington [278]

Jak pokazano, parametry strukturalne wytwarzanych cienkich warstw, a także możliwość uzyskania unikatowych właściwości optycznych i elektrycznych, determinowane są przede wszystkim przez:

- wybór odpowiedniej metody nanoszenia,
- ustalenie odpowiednich parametrów procesu technologicznego,
- dobór składu materiałowego.

W niniejszej pracy, na wybranych przykładach, rozwinięto właśnie ten aspekt badań. Pokazano tu, za pomocą metody rozpylania magnetronowego, możliwość modyfikowania właściwości cienkich warstw TiO_2 jako matrycy przez:

- a) zmianę parametrów procesu wytwarzania, w tym zarówno podczas nanoszenia warstwy, jak i podczas poprocesowej obróbki,
- b) wprowadzanie do matrycy odpowiednio dobranych domieszek.

3. Modyfikacja właściwości cienkich warstw TiO_2 wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego przez zmianę parametrów procesu

Metoda rozpylania magnetronowego jest powszechnie stosowana w mikroelektronice i należy do najczęściej opisywanych w literaturze metod wytwarzania cienkich warstw tlenków tytanu [31, 42, 78, 91, 144, 195, 230, 263]. Zalicza się ją do najbardziej efektywnych sposobów wytwarzania cienkich warstw [196]. Do niewątpliwych zalet metody rozpylania magnetronowego należy między innymi to, że umożliwia [97, 111, 183, 189, 227, 261]:

- wykonywanie jednorodnych pokryć na dużych powierzchniach,
- nanoszenie warstw na różne podłoża (np. krzem, szkło, kwarc, polimery),
- nanoszenie materiałów trudno topliwych,
- otrzymanie warstw oraz wielowarstw o zróżnicowanym składzie materiałowym,
- uzyskiwanie cienkich warstw o różnych właściwościach strukturalnych, elektrycznych, optycznych i chemicznych,
- wytwarzanie zarówno warstw dielektrycznych, półprzewodnikowych, jak i przewodzących,
- otrzymywanie struktur, które mogą być zintegrowane z klasyczną mikroelektroniką (np. struktury typu tlenek półprzewodnikowy–konwencjonalny półprzewodnik).

Jak już wspomniano wcześniej, w metodzie rozpylania magnetronowego można wpływać na właściwości wytwarzanych materiałów, między innymi przez dobór parametrów procesu technologicznego. Metoda ta umożliwia zwłaszcza modyfikację właściwości cienkich warstw przez [43, 51, 58, 64, 66, 71, 124, 196, 197, 203, 204, 209, 249, 263, 264]:

- dobór parametrów samego procesu wytwarzania, takich jak np. skład i ciśnienie atmosfery gazowej, temperatura podłoża, sposób zasilania magnetronu (wielkość i rodzaj napięcia – p. 3.1), wykorzystanie czynników wspomagających, np. w postaci bombardowania podłoża i nanoszonej na nim warstwy wiązką jonów, pochodzących z odrębnego źródła,

- dobór rodzaju podłoża i sposobu jego ułożenia podczas procesu nanoszenia (p. 3.2),
- dobór parametrów poprocesowej obróbki, takich jak: temperatura, czas wygrzewania i atmosfera gazowa (p. 3.2).

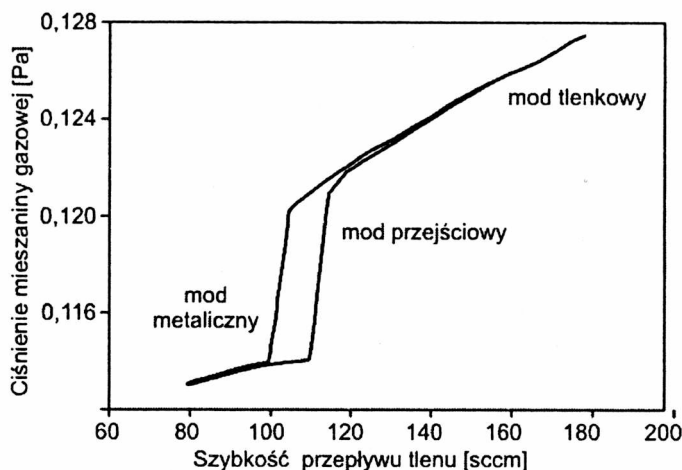
3.1. Opis sposobów wytwarzania cienkich warstw o nanokrystalicznej strukturze ze zmianą parametrów procesu

W tym podrozdziale przedstawiono krótki przegląd metod modyfikacji parametrów samego procesu rozpylania magnetronowego, stosowanych w celu wytwarzania cienkich warstw o pożądanych właściwościach, takich jak np.: struktura bez luk na granicach ziaren [173, 237], stechiometryczny skład [11, 159, 183], nanometryczne wymiary ziaren [45, 48, 61, 62, 68, 123, 124, 174, 182, 207, 248, 263–265]. Ponieważ niniejsza praca dotyczy cienkich warstw tlenków na przykładzie TiO_2 , dlatego też proponuje się zastosowanie istotnego, ze względu na właściwości tych warstw, podziału na procesy z udziałem argonu jako gazu roboczego (p. 3.1.5) oraz procesy z zastosowaniem tylko samego tlenu (p. 3.1.6).

W standardowych procesach rozpylania magnetronowego jako gaz roboczy najczęściej jest stosowany argon. Jako gaz szlachetny nie wchodzi on wprawdzie w reakcję z rozpylanym materiałem, ale wbudowuje się w nanoszoną warstwę, zmienia warunki nukleacji, a także powoduje straty energii rozpylanych cząstek [17, 103, 195].

Aby wytworzyć cienkie warstwy tlenków metali z metalicznych targetów, do komory roboczej doprowadza się mieszaniny gazowe, złożone z gazu reaktywnego (w tym wypadku tlenu) oraz obojętnego gazu szlachetnego (najczęściej argonu), pełniącego rolę gazu roboczego. W procesie nanoszenia, przy zmianie ciśnienia parcjalnego tlenu w mieszaninie gazowej, występują trzy charakterystyczne zakresy. Jak pokazano na rysunku 3.1, właściwości wytwarzanych warstw zmieniają się wtedy od metalicznych (mod metaliczny – warstwy nie zawierają tlenu lub zawierają go bardzo niewiele) do tlenkowych – zwanych w literaturze modem tlenkowym (*oxide mode*) [11, 99, 159, 174, 234, 239] ze znacznym udziałem tlenu. Ponowne przejście od modu tlenkowego do metalicznego występuje w wypadku obniżenia ciśnienia parcjalnego tlenu, ale zazwyczaj przy mniejszej wartości ciśnienia. Histereza, która pojawia się podczas przejścia od jednego modu do drugiego, wyznacza zakres występowania tzw. modu przejściowego (rys. 3.1).

Ze względu na właściwości wytwarzanych cienkich warstw ważne jest więc, aby w procesie nanoszenia ustalić ściśle określone parametry pracy. Na przykład obecność ciężkich jonów gazu szlachetnego umożliwia zwiększenie wydajności procesu rozpylania, a więc ma wpływ na zwiększenie szybkości nakładania cienkiej warstwy, z kolei np. obniżenie ciśnienia w komorze roboczej magnetronu umożliwia otrzymanie warstw o bardziej jednorodnej, drobnoziarnistej strukturze.



Rys. 3.1. Charakterystyczne zakresy występowania różnych modów na wykresie ciśnienia gazu w funkcji szybkości przepływu tlenu [234]

Zasadnicze znaczenie podczas wyboru parametrów procesu ma też zasilanie magnetronu. Stosowane mogą tu być różne układy zasilające. Do najczęściej spotykanych należą układy stałoprądowe (DC) [129, 261] oraz zmiennoprądowe (a.c., r.f.) [183, 234, 246, 261]. Wymagania stawiane wytwarzanym warstwom spowodowały, że do zasilania magnetronów coraz częściej stosuje się specjalne zasilacze impulsowe, pracujące w zakresie średnich częstotliwości [61, 71, 195, 197]. Na przykład zastosowanie takich zasilaczy w reaktywnej atmosferze tlenowej umożliwia podtrzymanie stabilnej plazmy wyładowania. Będzie o tym mowa w podrozdziale 3.1.2.

Jak podano we Wstępie, w ostatnich latach bardzo ważnym celem intensywnie prowadzonych prac badawczych jest wytwarzanie cienkich warstw tlenków o nanokrystalicznej, gęsto upakowanej strukturze. Jest to podyktowane możliwością coraz większego ich zastosowania. W wypadku procesu rozpylania magnetronowego cel ten można osiągnąć między innymi przez:

1. Obniżenie ciśnienia argonu w komorze roboczej oraz obniżenie temperatury podłoża, aby zmniejszyć ruchliwość atomów i zablokować proces tworzenia się większych aglomeratów (zgodnie z modelami Thorntona [237] i Musila [173]) – przy czym w celu uzyskania tlenków w tym wypadku stosuje się target w postaci TiO_{2-x} [174, 182].
2. Zastosowanie rozpylania magnetronowego wspomaganego wiązką jonów (*ion beam assisted deposition* – IBAAD), która może w istotny sposób modyfikować właściwości nanoszonej warstwy [75, 76].
3. Dogrzewanie targetu (a więc stosowanie gorącego targetu – *hot target*) – aby zwiększyć energię rozpylanych cząstek [17], przy jednoczesnym dobraniu odpowiednich proporcji argonu jako gazu roboczego i tlenu jako gazu reaktywnego [159, 239].

4. Zmniejszenie ciśnienia argonu i tlenu, przy jednoczesnym zwiększeniu amplitudy i częstotliwości zmian napięcia zasilającego magnetron – aby zwiększyć energię osadzanych cząstek [117, 118, 183, 186].

3.1.1. Model strefowy mikrostruktury

Mikrostruktura w warstwach nanoszonych z fazy gazowej została po raz pierwszy sklasyfikowana w 1969 r. przez Movchana i Demchishina [171]. W zaproponowanym modelu, odnoszącym się do grubych warstw parowanych wiązką elektronową, uwzględnili wpływ znormalizowanej temperatury wzrostu warstwy T/T_m (gdzie T oznacza temperaturę podłoża, a T_m temperaturę topnienia nanoszonego materiału) na właściwości strukturalne warstw. W modelu uwzględnili trzy strefy różniące się od siebie mikrostruktury: w zakresie małych, średnich i dużych wartości parametru T/T_m (rys. 3.2a).

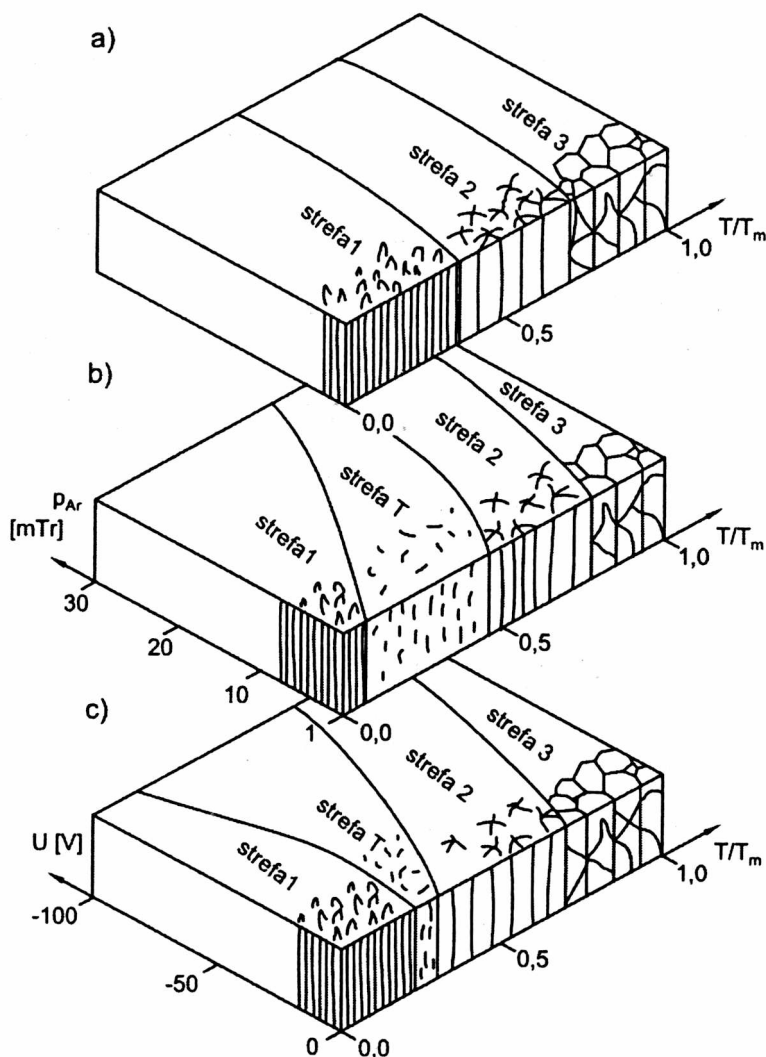
Model Movchana i Demchishina [171] rozwinął w 1974 r. Thornton [237, 238], dodając dodatkową oś, w celu uwzględnienia wpływu ciśnienia gazu podczas procesu rozpylania magnetronowego. Strefowy model Thorntona jest powszechnie stosowany do opisu mikrostruktury cienkich warstw, jako funkcji parametrów nanoszenia: temperatury podłoża T i ciśnienia gazu roboczego p . Istotna jest jednak (jak w modelu Movchana i Demchishina) nie bezwzględna wartość temperatury podłoża, lecz stosunek tej temperatury do temperatury topnienia T_m nanoszonego materiału. Według Thorntona [237] w jego modelu mikrostrukturę, otrzymywaną w wyniku rozpylania magnetronowego, można podzielić na cztery strefy (rys. 3.2b):

- strefę 1. – w zakresie bardzo małych wartości współczynnika T/T_m , gdy warstwy składają się ze stożkowatych krystalitów, oddzielonych lukami,
- strefę T (tzw. strefę przejściową) – w zakresie dużych wartości współczynnika T/T_m , ale przy minimalnych, niezbędnych do podtrzymania procesu, wartościach ciśnienia argonu, gdy luki między ziarnami zaczynają się wypełniać i ziarna tworzą gęsto upakowaną strukturę,
- strefę 2. – w której pojawia się struktura z kolumnowymi, równoosiowo ułożonymi ziarnami,
- strefę 3. – gdy ziarna kolumnowe mogą zostać zrekrytalizowane.

Messier i inni [160] zmodyfikowali w 1984 roku model Thorntona, zamieniając na osi ciśnienie p_{Ar} na napięcie polaryzacji podłoża U (rys. 3.2c). Stwierdzili oni, że ze wzrostem napięcia polaryzacji zmniejsza się zakres minimalnej temperatury, w jakiej można uzyskać warstwy nanostrukturalne o ściśniętych ziarnach i gładkiej powierzchni ze strefy T.

Kolejną modyfikację do modelu Thorntona wprowadził w 1998 roku Musil [173]. Na rysunku 3.3 pokazano, że model Thorntona został rozszerzony do zakresu niskich ciśnień (do 0,01 mTr).

W praktyce procesy plazmowe, w których ciśnienie gazu roboczego jest niższe niż 10^{-1} Pa, należą do tzw. rozpylania niskociśnieniowego (*low pressure sputtering*) [20, 60, 118, 125, 173, 183, 186, 208, 209].



Rys. 3.2. Trzy modele strefowe mikrostruktury:

a) model zaproponowany przez Movchana i Demchishina w 1969 r. [171],

uwzględniający tylko wpływ znormalizowanej temperatury T/T_m ;

b) model zaproponowany przez Thorntona w 1974 [237],

uwzględniający wpływ temperatury T/T_m oraz ciśnienia argonu p_{Ar} ;

c) model zaproponowany przez Messiera i in. [160],

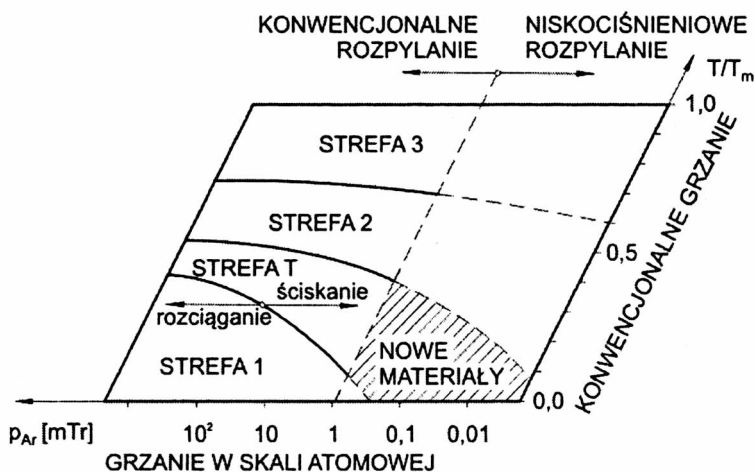
uwzględniający wpływ temperatury T/T_m oraz napięcia polaryzacji podłoża U .

Oznaczenia: T – temperatura podłoża; T_m – temperatura topnienia наносzonego materiału.

Ciśnienie podano w [mTr], zgodnie z oryginalnym modelem [173]

Podstawową właściwością tych procesów jest możliwość wytwarzania cienkich warstw o gęsto upakowanej mikrostrukturze krystalicznej (strefa T w modelu Thorntona [237]). Warstwy takie, jak wynika z literatury, wykazują niezwykle właściwości [173].

Na rysunku 3.3 pokazano, że rozpylanie niskociśnieniowe przesunęło strefę przejściową T w zakres małych wartości temperatury znormalizowanej T/T_m . Wynika stąd, że tzw. nowe materiały mogą być wytwarzane przy relatywnie niskiej temperaturze podłoża. Model na rysunku 3.3 ujmie ponadto jeden z ważnych aspektów rozpylania niskociśnieniowego, a mianowicie fakt, że rozpylanie niskociśnieniowe zamienia konwencjonalne grzanie podłoża i warstwy na grzanie w skali atomowej (*atomic scale heating*) [173]. Grzanie to odbywa się z udziałem energii dostarczanej do wzrastającej warstwy przez kondensujące, bombardujące ją cząstki. Co więcej, dalej pokazano, że aspekt ten występuje w kolejnych etapach rozwoju technologii wytwarzania nanokryształicznych cienkich warstw za pomocą metody rozpylania magnetronowego.



Rys. 3.3. Model strefowy zaproponowany przez Musilę [173] jako rozszerzenie modelu Thorntona do obszaru niskich ciśnień.

Oznaczenia: T – temperatura podłoża, T_m – temperatura topnienia materiału warstwy, p_{Ar} – ciśnienie argonu, w jakim prowadzony jest proces.

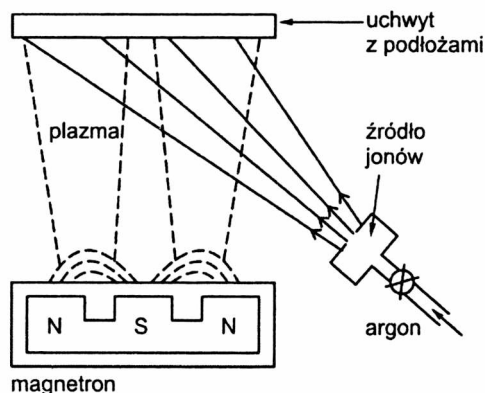
Ciśnienie podano w [mTr], zgodnie z oryginalnym modelem [173]

3.1.2. Rozpylanie wspomagane wiązką jonów (IBAD)

W procesach nanoszenia cienkich warstw metodą rozpylania magnetronowego można wykorzystać czynnik wspomagający w postaci wiązki jonów, padającej z odrębnego źródła pod odpowiednim kątem i z odpowiednio dobraną energią (IBAD), co pokazano na rysunku 3.4 [266].

Taka wiązka jonów może być zastosowana do oczyszczania podłoża przed procesem nanoszenia samej warstwy, może także towarzyszyć procesowi nukleacji i narostu warstwy [75, 76, 266]. W metodzie IBAD wiązka wpływa między innymi na czystość i przyczepność warstwy do podłoża, zmianę temperatury podłoża, ale przede wszystkim na przebieg samego procesu nukleacji [75, 266]. Dzięki temu jest to bardzo dogodne narzędzie do modyfikowania wielkości ziaren w osadzonej war-

stwie, jej gęstości, twardości, czy rodzaju powstających w warstwie naprężeń [76, 266].



Rys. 3.4. Układ do nanoszenia cienkich warstw metodą rozpylania magnetronowego wspomaganego wiązką jonową (metoda IBAD) – na podstawie [266]

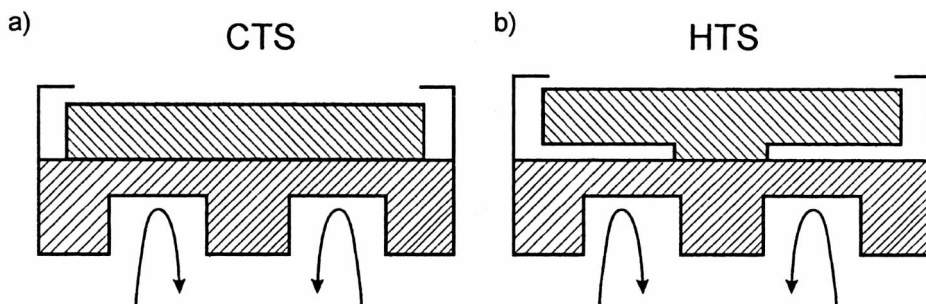
Główne korzyści wynikające ze wspomagania bombardowaniem wiązką jonów procesu rozpylania magnetronowego to między innymi: zdolność wytwarzania nanokrystalicznych cienkich warstw, zachowanie niskiej temperatury podłoża podczas nanoszenia czy dobra przyczepność warstwy do podłoża.

3.1.3. Rozpylanie z gorącym targetem (HT)

W połowie lat 90. ubiegłego wieku podjęto prace mające na celu rozwój technologii rozpylania magnetronowego z gorącym targetem (*hot target sputtering* – HTS) [17, 29]. Modyfikacja procesu dotyczy w tym wypadku przede wszystkim zwiększania temperatury targetu przez ograniczenie jego chłodzenia. Ukazały się publikacje, w których rozpylanie z gorącym targetem (HTS) przeciwstawiane było klasycznemu procesowi rozpylania magnetronowego z chłodzonym targetem (*cold target sputtering* – CTS) [17, 29, 39]. Efekt dodatkowego dogrzewania można uzyskać na przykład przez wprowadzenie szczeliny dyslokacyjnej pomiędzy rozpylanym targetem a chłodzonym wodą magnetronem (rys. 3.5b), w odróżnieniu od typowych metod nanoszenia (rys. 3.5a) [17, 159]. Dzięki takiej modyfikacji procesu możliwe stało się wytwarzanie materiałów o nowych, unikatowych właściwościach, jak np. o nanokrystalicznej strukturze czy o bardziej równomiernym składzie materiałowym [103]. Wykazano ponadto, że wzrost temperatury targetu sprzyja stabilności procesu wyładowania [17].

Przykłady pierwszych procesów rozpylania magnetronowego z gorącym targetem zestawiono w tabeli 3.1 i nie dotyczą one tylko warstwy TiO_2 . Gdy stosowany jest sam argon, do wytwarzania cienkich warstw tlenków wykorzystuje się najczęściej targety w postaci tlenków metali (np. TiO_{2-x}).

W procesach reaktywnych z udziałem argonu i tlenu otrzymuje się zarówno warstwy metaliczne, jak i warstwy tlenków. Ważnym czynnikiem, decydującym o właściwościach cienkiej warstwy jest wzajemna proporcja tlenu i argonu w procesie. Powstało na ten temat wiele prac, przedstawiających zarówno zastosowanie gorącego targetu [29, 39, 159], jak i zastosowanie magnetronu ze standardowym chłodzeniem [11, 174, 223, 239].



Rys. 3.5. Ułożenia metalicznego targetu na chłodzonym wodą magnetronie:

- a) bezpośrednio na magnetronie,
b) z zastosowaniem szczeliny dyslokacyjnej,
ograniczającej odprowadzanie ciepła z rozpylanego targetu

W tabeli 3.1 pokazano, że gorący target zastosowali Ho i inni [103] w standardowym procesie magnetronowego rozpylania targetu TiNi w atmosferze argonu. Badano wpływ temperatury targetu na skład materiałowy wytwarzanych cienkich warstw. Warstwy nakładano na półkoliste podłoże w procesach z chłodzonym i gorącym targetem.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że temperatura targetu znacznie wpływa na kompozycję naniesionych warstw. Zauważono, że w wypadku chłodzonego targetu NiTi (w proporcji Ni do Ti 50:50% atomowych) znaczną zmianę składu warstwy (względem składu targetu) można uzyskać przez zmianę kąta rozpylania. W wypadku natomiast gorącego targetu kąt rozpylania w mniejszym stopniu wpływa na zmiany w składzie warstwy.

Tabela 3.1. Przykłady procesów rozpylania magnetronowego z gorącym targetem

Nazwa metody	HT [103]	HTS [17]	HTR [39]	HT RS [29]
Mod pracy	metaliczny	przejściowy tlenkowy	tlenkowy	tlenkowy
Wytwarzane materiały	NiTi	TiN, TiO ₂	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃	SiO ₂ , Nb ₂ O ₅
Rodzaj atmosfery	Ar	Ar/N, Ar/O ₂	Ar/O ₂	Ar/O ₂

Oznaczenia: HT – hot target (gorący target); HTS – hot target sputtering (rozpylanie z gorącym targetem tlenkowym); HTR – hot target reactive – mode (mod reaktywny z gorącym targetem); HT RS – hot target reactive sputtering (rozpylanie reaktywne z gorącym targetem)

Pionierskie prace nad konstrukcją magnetronu z gorącym targetem prowadził zespół Billarda [17, 159]. W procesie z chłodzeniem targetu uzyskano temperaturę poniżej 350 K, natomiast w procesie z gorącym targetem (przy odpowiednio dobranym prądzie wyładowania) temperatura zwiększała się aż do około 1200 K. W tym wypadku ograniczono kontakt powierzchni targetu z chłodzoną płytą za pomocą miedzianego pierścienia. Porównano właściwości warstw wytwarzanych przy różnych temperaturach targetu: od chłodzonego (CTS) do gorącego (HTS) oraz w różnych atmosferach reaktywnych: Ar i N_2 oraz Ar i O_2 (tab. 3.1). Na podstawie wyników badań stwierdzono, że wzrost temperatury targetu sprzyja stabilności wyładowania oraz pozwala uzyskać prawie stechiometryczne cienkie warstwy (lekko niedotlenione) [17]. Dzięki różnemu ukształtowaniu targetu [159] uzyskano ponadto płynne przejście między modami: metalicznym, przejściowym i tlenkowym – bez pojawiania się histerezy, widocznej na rysunku 3.1.

Z tabeli 3.1 wynika, że Cyviene i inni [39] zastosowali gorący target (HTR) do nanoszenia metodą rozpylania magnetronowego warstw ZrO_2 oraz Y_2O_3 w atmosferze argonowo-tlenowej. Dzięki zastosowaniu termicznej izolacji pomiędzy powierzchnią targetu i katodą magnetronu uzyskano wzrost temperatury podczas wyładowania do 1173 K. Zależność napięcia katody magnetronu od ciśnienia parcjalnego tlenu badano dla chłodzonego i gorącego metalicznego targetu. Podczas rozpylania z gorącym targetem nie zaobserwowano histerezy na wykresie ciśnienia gazu w funkcji szybkości przepływu tlenu (rys. 3.1). Może to świadczyć o tym, że wówczas zjawisko fizycznej absorpcji gazu ma niewielki wpływ na proces wyładowania, gdyż zwiększa się szybkość desorpcji termicznej [39].

Z kolei Chau i inni [29] zastosowali metodę reaktywnego rozpylania z gorącym targetem (*hot target reactive sputtering* – HT RS) do badania wpływu wysokiej temperatury rozpylania targetu krzemowego (1500 K) i niobowego (2310 K) w obecności mieszaniny argonu i tlenu. W celu uzyskania dobrego chłodzenia targetu w procesie reaktywnego rozpylania (CT RS) wykorzystano technikę spajania („bonding” z użyciem galu) do przymocowania targetu do katody chłodzonej wodą. Aby podwyższyć temperaturę targetu, umieszczano go na katodzie bez przymocowania. Dzięki zastosowaniu gorącego targetu, przy zachowaniu stałej mocy wyładowania, Chau i inni [29] zaobserwowali znaczne zwiększenie szybkości nanoszenia, w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla chłodzonego targetu. Stwierdzili ponadto formowanie się lotnych tlenków, niezależnie od wartości prądu wyładowania.

3.1.4. Rozpylanie wysokoenergetyczne (HE)

W celu otrzymania nanokrystalicznej struktury cienkich warstw, jak już pokazano wcześniej, korzystne jest wytworzenie osadzanych cząstek o wysokiej energii. Oprócz zmian w konstrukcji magnetronu, mających na celu ograniczenie chłodzenia gorącego targetu, stosuje się także zwiększanie (różnymi sposobami) mocy zasilania, przy jednoczesnym obniżaniu ciśnienia argonu jako gazu roboczego. Tak zmodyfikowany

proces rozpylania magnetronowego jest nazywany wysokoenergetycznym rozpylaniem (HE) [16, 117, 183]. Zwiększenie energii można uzyskać przez zwiększanie amplitudy napięcia zasilającego czy zastosowanie rozpylania wysokoczęstotliwościowego lub impulsowego [117, 118, 183, 186].

W pracy [183] pokazano, że proces rozpylania wysokoenergetycznego umożliwia otrzymanie warstwy TiO_2 o drobnokrystalicznej strukturze rutylu bezpośrednio po procesie nanoszenia. Okimura [183] porównał właściwości warstw, otrzymanych przy zachowaniu stałej proporcji argonu i tlenu (odpowiednio 50:3 sccm). Podczas rozpylania w procesie standardowym (przy całkowitym ciśnieniu mieszaniny argonu i tlenu równym 2,7 Pa) otrzymywano warstwy o strukturze anatazu. Podczas rozpylania standardowego, ale z obniżonym ciśnieniem do 0,27 Pa (wtedy energia rozpylanych jonów była mniejsza niż 45 eV), uzyskiwano warstwy w formie układu dwufazowego anataz–rutyl. Podczas procesu rozpylania wysokoenergetycznego i przy ciśnieniu obniżonym do 0,27 Pa otrzymywano natomiast bezpośrednio po naniesieniu cienkie warstwy o strukturze rutylu (przy czym ziarna anatazu miały średnicę od ≈ 40 do 60 nm, a warstwy o strukturze rutylu były bardziej drobnokrystaliczne niż warstwy wytworzone za pomocą klasycznego procesu rozpylania). Okimura [183] pokazał, że gdy energia jonów Ar^+ , O^+ oraz Ti^+ jest większa niż 50 eV, dopiero wtedy uzyskuje się drobnokrystaliczny rutyl jako wynik zagęszczenia struktury (densyfikacji). Większa energia jonów powoduje, że mogą one rozbijać aglomeraty tworzącej się już warstwy, co prowadzi do redukcji rozmiarów ziaren i zwiększenia gęstości ich upakowania.

Podobnie, Bilek i McKenzie [16] pokazali, że przy wykorzystaniu wysokoenergetycznych jonów można nanosić znacznie gęstsze i bardziej jednorodne cienkie warstwy oraz że wraz ze wzrostem energii rozpylanych jonów maleją naprężenia wewnątrz warstwy.

W podsumowaniu można stwierdzić, że w metodzie rozpylania magnetronowego do wytwarzania cienkich warstw tlenków metali zazwyczaj stosuje się mieszaniny gazowe, złożone z obojętnego gazu roboczego (najczęściej argonu) oraz dodatku gazu reaktywnego – tlenu, albo też wykorzystuje się targety w postaci odpowiednich tlenków. W celu zaś uzyskania warstw o nanokrystalicznej strukturze, stosuje się:

- obniżanie ciśnienia gazu roboczego,
- zmianę wzajemnej proporcji między gazem roboczym (argonem) i reaktywnym (tlenem),
- podwyższanie energii rozpylanych cząstek przez dogrzewanie targetu (ograniczenie chłodzenia),
- zwiększanie mocy zasilania magnetronu.

Dzięki tym kolejnym modyfikacjom standardowego procesu rozpylania magnetronowego uzyskano możliwość płynnego przechodzenia od modu metalicznego do tlenkowego [11, 159, 174] oraz otrzymano cienkie warstwy tlenków o prawie stechiometrycznym składzie (z niedotlenieniem), przezroczyste dla światła (nawet po zastosowaniu niedużej ilości tlenu jako gazu reaktywnego) [11, 174], z równomiernie upakowanymi ziarnami o wielkości od 20 do 60 nm [175, 182]. Stwierdzono ponadto,

że cienkie warstwy zbudowane z ziaren o rozmiarach poniżej 20 nm mają twardość dwukrotnie większą niż warstwy, które nie są nanokrystaliczne [175, 182].

W rozwijanych ostatnio procesach wysokoenergetycznych [117, 118, 183] uzyskuje się nanokrystaliczną, gęsto upakowaną strukturę o średnicy ziaren poniżej 20 nm. Warunkiem densyfikacji struktury jest jednak zachowanie niskiego ciśnienia mieszanki argonowo-tlenowej.

W obecnie prowadzonych pracach badawczych, dotyczących procesów reaktywnego rozpylania magnetronowego, dąży się do wyeliminowania jonów gazu szlachetnego (argonu). Korzyści wynikające z braku jonów argonu to między innymi: wyeliminowanie kolizji, które na drodze między targetem a podłożem powodują zmianę kierunku poruszania się cząstek rozpylanego materiału, oraz brak efektu wbudowywania się atomów gazu szlachetnego w narastającą warstwę [119, 195, 248]. Do wytwarzania cienkich warstw tlenków stosuje się wtedy tylko tlen, który pełni rolę zarówno gazu reaktywnego, jak i gazu roboczego [58, 65, 186, 206, 239]. Uzyskanie cienkich warstw tlenków o nanokrystalicznej strukturze wymaga, jak pokazano w podrozdziale 3.1.1, stosowania minimalnego ciśnienia parcjalego tlenu (niezbędnego do podtrzymania plazmy wyładowania) [60, 61, 65, 203]. Do zasilania magnetronów stosuje się wówczas specjalne zasilacze impulsowe, pracujące w zakresie średnich częstotliwości [71, 197]. Zastosowanie takich zasilaczy w reaktywnej atmosferze tlenowej umożliwia bowiem podtrzymanie stabilnej plazmy wyładowania, co ze względu na proces utleniania metalicznego targetu jest kłopotliwe w wypadku konwencjonalnych układów [229].

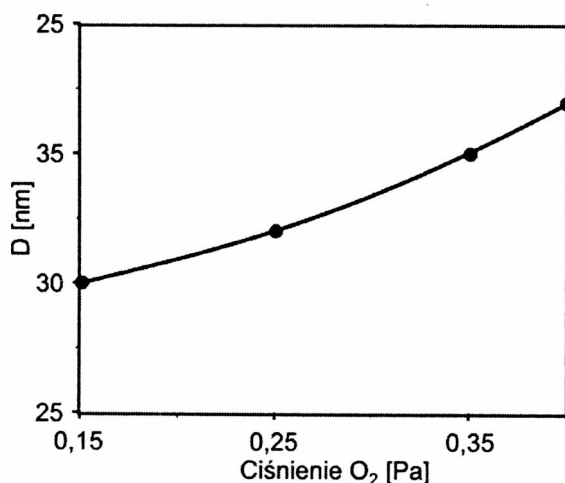
Pierwsze publikacje na ten temat ukazały się w 2002 roku i dotyczyły właściwości cienkich warstw TiO_2 , naniesionych w atmosferze tylko tlenu, w niskociśnieniowym procesie rozpylania magnetronowego [65, 206]. W 2005 roku Pamu i in. [186] oraz w 2008 roku Toku i in. [239] przedstawili analizę porównawczą właściwości cienkich warstw, wytwarzanych w atmosferze argonowo-tlenowej o różnej zawartości tlenu oraz tylko w tlenie [239].

Celem pracy [239] była optymalizacja warunków nanoszenia TiO_2 o strukturze anatazu na podłoże Si(100), z uwzględnieniem wpływu zmiany koncentracji O_2 (od 0 do 100%) w mieszanke argonowo-tlenowej. Jak wcześniej podano, ze względu na rozmiar ziaren istotne jest ciśnienie gazu w komorze roboczej i temperatura podłoża. Przy ustalonych parametrach procesu, takich jak: obniżone ciśnienie ($p = 0,7$ Pa), niska temperatura podłoża (do 150 °C) i duża szybkość nanoszenia warstwy, stwierdzono, że najmniejsze ziarna ($8 \div 11$ nm) można uzyskać przy koncentracji O_2 w mieszanke Ar/ O_2 do 60%. W atmosferze samego tlenu uzyskano natomiast największy rozmiar ziaren (13 nm). Wyniki pokazały, że od udziału tlenu w mieszanke silnie zależy też rodzaj fazy. Gdy udział tlenu nie przekraczał 30%, wówczas nanoszone warstwy miały strukturę anatazu, a po zwiększeniu udziału tlenu powstawał układ dwufazowy anataz-rutyl.

Na rodzaj wytwarzanej fazy ma też wpływ odległość między podłożem i targetem. Stwierdzono, że w wypadku stałej zawartości tlenu, gdy odległość podłoża od targetu

$d_{p-T} = 15$ mm – powstawała faza anatazu, gdy odległość $d_{p-T} = 20$ mm – pojawiał się układ dwufazowy anataz–rutyl, a gdy $d_{p-T} = 25$ mm – struktura amorficzna [239]. Aby wyjaśnić taki rezultat, należałoby prześledzić warunki nukleacji zachodzącej podczas procesu nanoszenia cienkiej warstwy TiO_2 . Gdy odległość między podłożem a targetem jest mała, wówczas w plazmie tworzą się niewielkie zjonizowane klasterki, bez określonej orientacji krystalograficznej, które formują się dopiero na podłożu krzemowym, przyjmując strukturę anatazu. Z kolei przy odpowiednio dużej odległości d_{p-T} powstają większe, zjonizowane klasterki, które mają już określoną orientację krystalograficzną. Na podłożu tworzy się jednak warstwa o strukturze amorficznej, gdyż klasterki te mają zróżnicowane orientacje wzajemne [239].

Bardzo interesujące wyniki, ze względu na wpływ ilości tlenu na rozmiary ziaren, przedstawili w 2005 roku Liu i in. [143]. Wprawdzie ich praca nie dotyczy rozpylania magnetronowego w atmosferze samego tlenu, ale pokazuje wyraźną zależność rozmiarów nukleujących ziaren od ciśnienia parcjalnego tlenu w mieszance Ar/O_2 ($p_{\text{Ar}} = 0,85$ Pa = const.). Na podstawie zaprezentowanych w pracy [143] rezultatów można graficznie przedstawić przebieg takiej zależności (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Zależność rozmiarów ziaren D w cienkiej warstwie TiO_2 od ciśnienia parcjalnego tlenu, przy zachowaniu stałego udziału argonu w mieszaninie argonowo-tlenowej ($p_{\text{Ar}} = 0,85$ Pa) – na podstawie wyników opublikowanych w pracy [143]

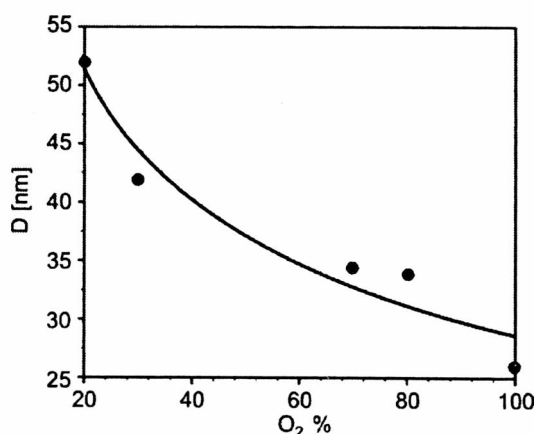
Jak widać, pod wpływem wzrostu ciśnienia tlenu od 0,15 do 0,4 Pa w mieszaninie argonowo-tlenowej rozmiary ziaren w warstwie zwiększyły się odpowiednio od 30 do 37 nm [143]. Taki wniosek sformułowany przez autorów publikacji osłabia jednak fakt, że w ich badaniach ze wzrostem ciśnienia tlenu zwiększało się ciśnienie całkowite z 1 do 1,2 Pa, co mogło także powodować pewien wzrost rozmiaru ziaren.

3.1.5. Analiza wpływu udziału tlenu na tworzenie się nanokrystalicznej struktury TiO_2

Praca Pamu i in. [186] nie potwierdziła wyników opublikowanych przez Liu i in. [144], pokazujących, że przy wzroście zawartości tlenu w mieszance Ar/O_2 zwiększa się średnica ziaren D . Jak wynika z rysunku 3.7, wraz ze wzrostem udziału tlenu od 20 do 100%, rozmiary ziaren D maleją od około 50 do około 25 nm. Warstwy były wytworzone w ustalonych warunkach procesu rozpylania magnetronowego: niskim ciśnieniu gazu w komorze ($p_{\text{całk}} = 0,01 \text{ Pa} = \text{const.}$), typowych gęstościach mocy ($1,0 \div 1,5 \text{ W/cm}^2$), z szybkością nanoszenia warstwy $3 \div 4 \text{ nm/min}$, odległości między podłożem a targetem $d_{\text{p-T}} = 35 \text{ mm}$, bez dogrzewania podłoża (czyli temperaturze podłoża około $80 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Proces ten nazwano wzrostem warstw w temperaturze otoczenia (*ambient temperature growth*) [186].

Wynik pokazany na rysunku 3.7 nie zależał tylko od zastosowanej mocy magnetronu. Stwierdzono, że rozpylanie w samym tlenie pozwoliło uzyskać, bezpośrednio po procesie nanoszenia, nanokrystaliczne cienkie warstwy TiO_2 o strukturze anatazu, przy zastosowaniu mieszanki argonowo-tlenowej, oraz układ dwufazowy anataz-rutyl w atmosferze czystego tlenu.

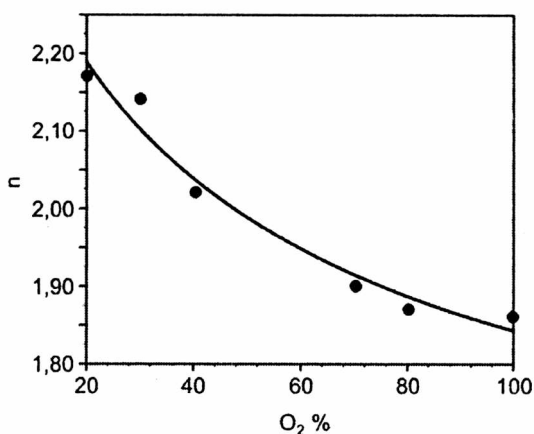
W pracy [186] dodatkowo przedstawiono wpływ składu mieszanki argonowo-tlenowej na właściwości optyczne wytworzonych cienkich warstw TiO_2 . Na rysunku 3.8 pokazano, że ze zwiększeniem udziału tlenu od 20 do 100% w mieszance Ar/O_2 , współczynnik załamania światła n maleje od około 2,2 do około 1,85 i są to wartości dużo mniejsze od wartości n dla warstw wygrzewanych [105].



Rys. 3.7. Zależność rozmiarów ziaren D w cienkiej warstwie TiO_2 od zawartości procentowej O_2 w mieszance argonowo-tlenowej – na podstawie wyników opublikowanych w pracy [186]

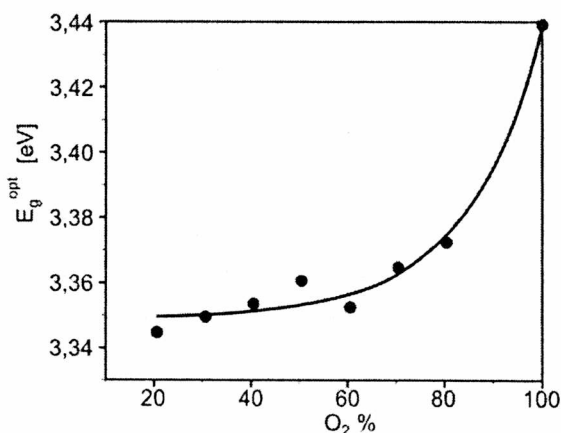
Z porównania wykresów przedstawionych na rysunkach 3.7 oraz 3.8 wynika, że zwiększenie ilości tlenu w czasie procesu rozpylania wpływa w podobny sposób na

zmianę zarówno średniego rozmiaru ziaren D , jak i współczynnika załamania n . Wartości obu tych parametrów wówczas maleją.



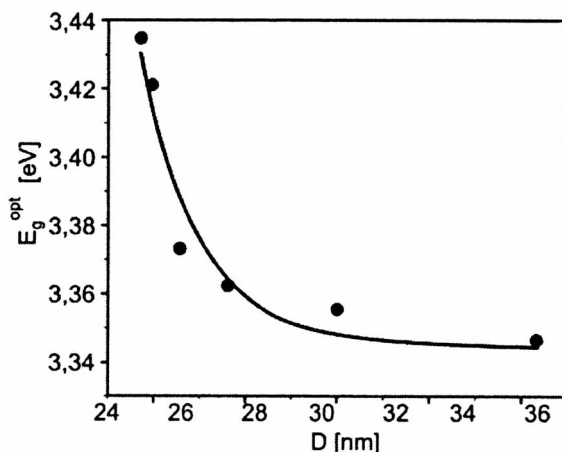
Rys. 3.8. Zależność współczynnika załamania światła n w cienkiej warstwie TiO_2 od zawartości procentowej O_2 w mieszanke argonowo-tlenowej – na podstawie wyników opublikowanych w pracy [186]

Na rysunku 3.9 pokazano ponadto, jak obecność tlenu w atmosferze gazowej wpływa na szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} [186]. Wraz ze wzrostem zawartości O_2 od 20 do 100% szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} zmienia się od 3,35 do 3,44 eV i są to wartości wyższe od typowych (dla litego anatazu $E_g^{\text{opt}} = 3,2$ eV, a dla litego rutylu $E_g^{\text{opt}} = 3,02$ [40]). Widać stąd, że wyniki prezentowane na rysunku 3.9 dotyczą cienkich warstw dobrze dotlenionego tlenku tytanu.



Rys. 3.9. Zależność szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} cienkiej warstwy TiO_2 od zawartości procentowej O_2 w mieszanke argonowo-tlenowej – na podstawie wyników opublikowanych w pracy [186]

Na rysunku 3.10 pokazano, jak rozmiar ziaren wpływa na szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} . Jak widać, wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren od 36 do 25 nm, zwiększyła się wartość E_g^{opt} od 3,35 do 3,44 eV.



Rys. 3.10. Zależność szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} cienkiej warstwy TiO_2 od rozmiarów ziaren D
– na podstawie wyników opublikowanych w pracy [186]

Krzywą na rysunku 3.10 można opisać zależnością $E_g^{\text{opt}} = f(1/D^2)$ [186]. Z literatury wynika, że gdy cienkie warstwy TiO_2 mają strukturę amorficzną, E_g^{opt} osiąga nawet 3,7 eV [166]. Na rysunkach 3.5–3.8 warstwy TiO_2 mają jednak bądź strukturę anatazu, bądź ich strukturę tworzy układ dwufazowy anataz–rutil, a nanoszone były na podłożu bez dodatkowego podgrzewania.

W podsumowaniu zaprezentowanych wyników można stwierdzić, że zarówno rozmiar ziaren D (rys. 3.7), jak i wartość współczynnika załamania światła n (rys. 3.8), maleją wraz ze wzrostem udziału procentowego tlenu w komorze roboczej magnetronu. Wartości parametrów n oraz D są zbliżone do takich, jakie można uzyskać zwykle na podłożu o wysokiej temperaturze. Dodatkowo temu zmniejszaniu wartości n oraz D towarzyszy zwiększenie szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} (rys. 3.9). Poszerzenie szerokości przerwy zabronionej (*band-gap widening*) wraz ze zmniejszeniem rozmiaru ziaren jest często określane w literaturze przedmiotu jako tak zwany efekt wymiarowy (*size effect*).

W warunkach, w których zazwyczaj otrzymuje się warstwy amorficzne, czyli temperaturze podłoża nieprzekraczającej 100 °C [166, 186], otrzymano nanokrystaliczne (w formie anatazu oraz układu dwufazowego anataz–rutil), prawie stechiometryczne

cienkie warstwy TiO_2 . Można by to wyjaśnić wspomaganie procesu nukleacji energią plazmy (*plasma – assisted growth*) [186].

Wydaje się jednak, że kluczową rolę w procesie formowania nanokrystalicznej struktury o stechiometrycznym składzie odgrywają między innymi następujące czynniki [58, 202, 203, 206]:

- zastosowanie tylko samego tlenu,
- utrzymanie bardzo niskiego ciśnienia gazu w komorze roboczej,
- zastosowanie wysokoenergetycznego procesu rozpylania.

3.1.6. Przykłady procesów wytwarzania cienkich warstw z zastosowaniem tylko tlenu

W niniejszej pracy na przykładzie dwóch, opracowanych na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, procesów rozpylania magnetronowego w samym tlenie, przedstawiono możliwość otrzymania nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 (p. 3.2) oraz możliwość modyfikacji właściwości TiO_2 jako matrycy (rozdz. 4).

1. Niskociśnieniowa metoda reaktywnego rozpylania magnetronowego z gorącym targetem (LP HTRS)

Niskociśnieniowa metoda reaktywnego rozpylania magnetronowego z gorącym targetem (*low pressure hot target reactive sputtering* – LP HTRS) została przedstawiona w artykułach [20, 60, 61, 65, 125, 206, 208, 209] oraz zastosowana przez Jarosława Domaradzkiego w pracy doktorskiej na temat *Właściwości cienkich warstw tlenków Ti–V–Pd otrzymanych zmodyfikowaną metodą rozpylania magnetronowego* [42].

Do wytwarzania nanokrystalicznych cienkich warstw na bazie TiO_2 ustalono następujące warunki procesu nanoszenia:

- zamiast typowej mieszanki argonowo-tlenowej stosowano wyłącznie tlen (99,999%), jednocześnie jako gaz roboczy i reaktywny (mod reaktywny – *reactive sputtering RS*),
- ciśnienie tlenu utrzymywane było na możliwie niskim poziomie ($<10^{-1}$ Pa) – niezbędnym do podtrzymania plazmy wyładowania (rozpylanie niskociśnieniowe – *low pressure LP*),
- wprowadzono zmiany w konstrukcji magnetronu, aby uzyskać wzmocnienie grzania powierzchni targetu, przez ograniczenie jego chłodzenia (gorący target – *hot target HT*).

Nazwę metody LP HTRS przyjęto, ze względu na modyfikacje wprowadzone do standardowego procesu rozpylania magnetronowego. W tabeli 3.2 określono zakres wartości parametrów procesu, dobranych doświadczalnie. Magnetron zasilano unipolarnymi impulsami, co pozwoliło uzyskać lepsze wyniki rozpylania przy niskich wartościach prądu elektrycznego. W metodzie LP HTRS magnetron polaryzowano za

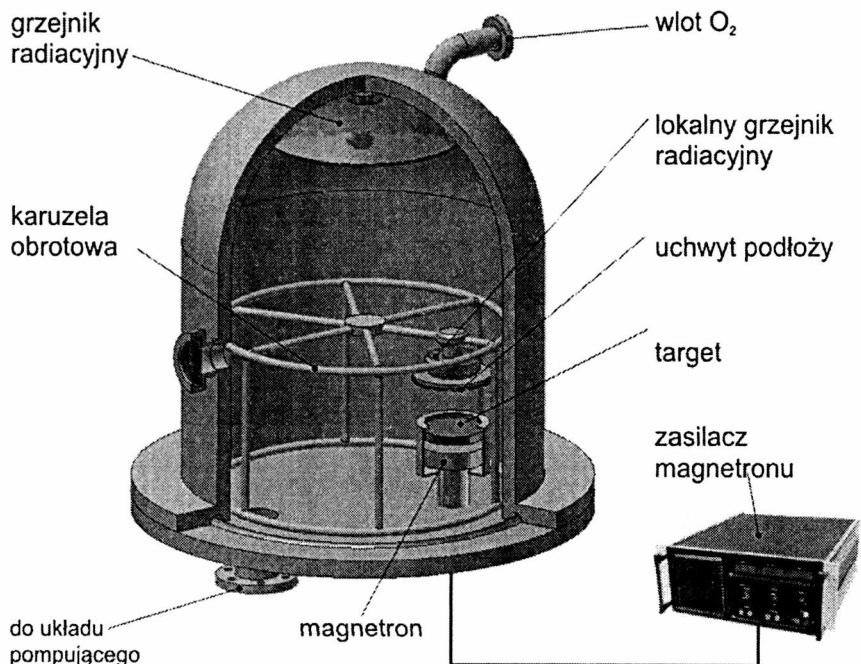
pomocą zasilacza impulsowego firmy Dora Power Systems (DPS) [71, 197], pracującego w modzie unipolarnym z sinusoidalnymi impulsami o częstotliwości 165 kHz. Efektywną moc wydzielaną bezpośrednio w materiale rozpylanym regulowano przez wypełnianie grup impulsów powtarzających się z częstotliwością od 0 Hz do około 1,7 kHz. Zastosowanie impulsowego zasilania magnetronu oraz niskie, odpowiednio dobrane ciśnienie tlenu, zapewniły stabilną plazmę wyładowania.

Tabela 3.2. Zestawienie dobranych warunków procesu wytwarzania cienkich warstw tlenków metali za pomocą metody LP HTRS

Parametr procesu	Warunki procesu LP HTRS
Zasilanie magnetronu	unipolarne impulsy 165 kHz
Ciśnienie tła w komorze	10^{-4} Pa
Rodzaj gazu roboczego	tlen (99,999%) ciśnienie 10^{-1} Pa
Odległość target–podłoże	60 mm; 90 mm
Temperatura podłoża	570 K; 1000 K
Temperatura targetu	873+973 K
Czas nanoszenia	0,5+2 h

Dodatkowo zastosowano statyczne podgrzewanie podłoża za pomocą dwóch grzejników radiacyjnych (rys. 3.11). Umieszczony pod kloszem napylarki grzejnik pozwalał osiągnąć temperaturę podłoża do około 570 K, natomiast umieszczony bezpośrednio nad podłożami grzejnik lokalny – temperaturę do około 1000 K. Ze względów konstrukcyjnych, w zależności od rodzaju stosowanego grzejnika, odległość między targetem a podłożami wynosiła, odpowiednio, 90 oraz 60 mm [42, 60, 61].

Jednoczesne zastosowanie wyłącznie tlenu oraz dodatkowego dogrzewania sprzyja bardziej efektywnemu utlenianiu powierzchni metalicznego targetu, co jest istotnym procesem, zapewniającym optymalne warunki wytwarzania warstw tlenkowych [136]. Cząsteczki tlenków są tworzone i rozpylane bezpośrednio z powierzchni targetu. Dodatkowo, obniżone ciśnienie gazu roboczego (w tym wypadku tlenu) pozwala na wydłużenie średniej drogi swobodnej rozpylanych cząstek, przez co po dotarciu do podłoża mają one większą energię niż w konwencjonalnych procesach rozpylania. Dzięki temu cienkie warstwy są osadzane w warunkach pseudoepitaksjalnych. W porównaniu z procesami konwencjonalnymi, warstwy wytworzone metodą LP HTRS mają gęściej upakowaną, drobnokrystaliczną strukturę. Zastosowanie tylko tlenu jednocześnie jako gazu reaktywnego i roboczego wyeliminowało efekt tworzenia defektów strukturalnych, powodowanych przez wbudowywanie się jonów argonu w osadzanych warstwach. Szczegółowy opis warunków wytwarzania cienkich warstw w procesie LP HTRS przedstawiono w publikacjach [60, 61].



Rys. 3.11. Stanowisko do nanoszenia cienkich warstw w niskociśnieniowym reaktywnym procesie rozpylania magnetronowego z gorącym targetem (LP HTRS)

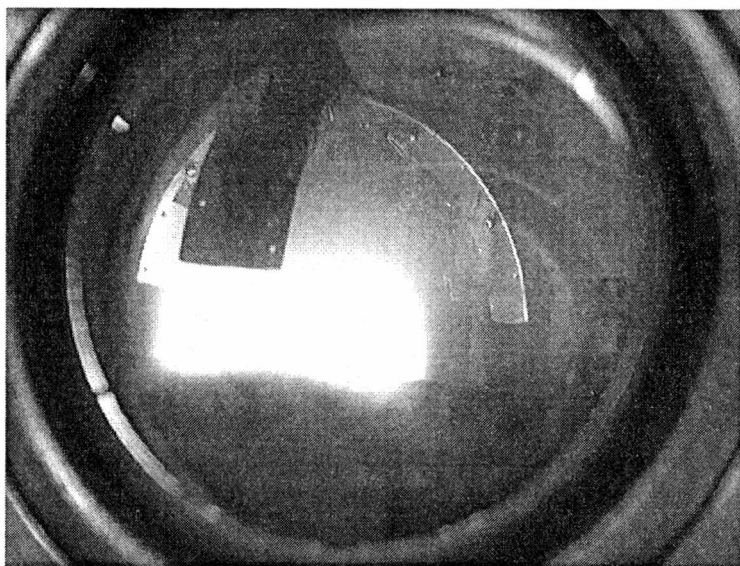
W podrozdziale 3.2 omówiono właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 , które dzięki tej metodzie można było otrzymać. W podrozdziale 4.2 pokazano natomiast, jak domieszkowanie wpłynęło na właściwości cienkich warstw na bazie TiO_2 uzyskanych za pomocą metody LP HTRS.

2. Wysokoenergetyczna metoda reaktywnego rozpylania magnetronowego (HE RMS)

Wprowadzenie istotnych modyfikacji (chronionych zgłoszeniami patentowymi [58, 203]) do metody LP HTRS pozwoliło rozwinąć technologię wytwarzania nanokrystalicznych cienkich warstw o rozmiarach ziaren rzędu pojedynczych nanometrów. Metodę tę nazwano wysokoenergetyczną metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (*high energy reactive magnetron sputtering* – HE RMS) i opisano w artykułach [122, 124, 249]. Została ona też zastosowana przez Agnieszkę Borkowską w pracy doktorskiej na temat *Właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych europem* [18].

W metodzie HE RMS, oprócz modyfikacji wprowadzonych już w LP HTRS, dodatkowo podwyższono do 1800 V amplitudę unipolarnych impulsów napięcia, zasilających magnetron. Umożliwiło to zwiększenie energii zarówno rozpylanych cząsteczek tlenków, jak i jonów tlenu, docierających do podłoża. Na rysunku 3.12

pokazano plazmę tlenową podczas nanoszenia cienkich warstw tlenków tytanu w procesie HE RMS.



Rys. 3.12. Plazma tlenowa podczas nanoszenia cienkich warstw tlenków tytanu w procesie HE RMS. Podłoża umieszczone były na półsferycznych uchwytach, widocznych na zdjęciu

W trakcie procesu nanoszenia cząsteczki tlenków, dochodząc do podłoża, tworzą liczne centra nukleacyjne. Wysokoenergetyczne jony tlenu rozbijają wiązania tworzących się zarodki, przeciwdziałając tworzeniu się większych struktur. W rezultacie metodą HE RMS nanoszona jest cienka warstwa o większym stopniu upakowania (densyfikacja), większej jednorodności, a także o wyraźnie mniejszych rozmiarach ziaren.

W wypadku cienkich warstw na bazie TiO_2 , wytwarzanych konwencjonalnymi metodami rozpylania magnetronowego, bezpośrednio po procesie nanoszenia zazwyczaj nie obserwuje się występowania faz krystalicznych lub obecne są fazy TiO_2 o strukturze anatazu. Uzyskanie termodynamicznie stabilnej formy rutylu wymaga zastosowania dodatkowego, poprocesowego wygrzewania przez kilka godzin w temperaturze co najmniej 800°C . Zaletą metody HE RMS jest możliwość uzyskania stabilnej, drobno-krystalicznej formy TiO_2 o strukturze rutylu, bezpośrednio po procesie nanoszenia. Szczegółowo sposób wytwarzania takich warstw został opisany w zgłoszeniu patentowym [203].

W podrozdziale 3.2 porównano właściwości cienkich warstw TiO_2 otrzymanych zmodyfikowanymi metodami rozpylania magnetronowego LP HTRS oraz HE RMS. W podrozdziale 4.2 pokazano natomiast, jakie właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw uzyskano dzięki wprowadzeniu domieszek do matrycy TiO_2 .

3.2. Właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 modyfikowane przez zmianę parametrów technologicznych

W podrozdziale 3.1 pokazano, w jakich kierunkach następowała, w ciągu ostatnich lat, ewolucja standardowego procesu rozpylania magnetronowego w celu wytwarzania tak zwanych „nowych materiałów” (rys. 3.2) według modelu Thorntona [237] i Musila [173]. Dokładnie prześledzono wpływ różnych parametrów samego procesu rozpylania magnetronowego na możliwość otrzymania cienkich warstw tlenków o nanokrystalicznej strukturze i stechiometrycznej budowie. Z literatury wynika, że analizowane były i dobierane następujące parametry procesu rozpylania magnetronowego:

- temperatura targetu (rys. 3.3), co pokazano na przykładzie prac [17] oraz [29, 39], dotyczących rozpylania z gorącym targetem,
- szybkość przepływu i ciśnienie mieszaniny gazowej, w celu wyboru modu metalicznego, przejściowego czy tlenkowego (rys. 3.1), co pokazano na przykładzie prac [234] oraz [11, 159, 174],
- rodzaj i energia dodatkowej wiązki jonów, zastosowanej w celu wspomagania procesu nukleacji i wzrostu cienkiej warstwy (IBAD) [75, 76],
- napięcie zasilające magnetron, w celu uzyskania densyfikacji wytwarzanej struktury, co pokazano na przykładzie prac [183] oraz [16, 117],
- zawartość tlenu w mieszance gazowej oraz ciśnienie robocze gazu, w celu uzyskania nanokrystalicznych warstw o prawie stechiometrycznym składzie, co pokazano na przykładzie prac [144, 186, 239].

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wpływ parametrów technologicznych na właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 na przykładzie dwóch metod rozpylania: LP HTRS oraz HE RMS. W analizie wyników uwzględniono także wpływ:

- rodzaju podłoża i sposobu jego ułożenia względem targetu podczas procesu nanoszenia cienkich warstw,
- parametrów poprocesowej obróbki, takich jak temperatura i czas wygrzewania.

Obie wybrane metody stanowią przykłady wytwarzania nanokrystalicznych cienkich warstw tlenków tytanu w procesach z zastosowaniem tylko tlenu (p. 3.1). Oprócz tego, jak już podano wcześniej, obejmują i inne modyfikacje, mające na celu uzyskanie stechiometrycznych, nanokrystalicznych cienkich warstw. Wprowadzają one mianowicie zarówno gorący target, niskie ciśnienie gazu, jak i podwyższone napięcie w celu zwiększenia energii rozpylanych cząstek (metoda HE RMS). Należy podkreślić, że obie metody – LP HTRS oraz HE RMS – umożliwiły uzyskanie cienkich warstw tlenków o nanokrystalicznej strukturze i o zadanej fazie krystalicznej: anatazu lub rutylu. Otrzymane obiema metodami fazy te zasadniczo się jednak różniły właściwościami.

3.2.1. Porównanie właściwości strukturalnych cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami LP HTRS oraz HE RMS

Analizę właściwości strukturalnych cienkich warstw TiO_2 wykonano na podstawie badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej (*X-ray diffraction* – XRD) oraz na podstawie obrazów otrzymanych za pomocą mikroskopu sił atomowych (*atomic force microscope* – AFM).

Właściwości strukturalne badano metodą XRD za pomocą dyfraktometru proszkowego typu DRON-2, z zastosowaniem promieniowania $\text{Co K}_{\alpha 1\alpha 2}$ ($\lambda = 0,178897 \text{ nm}$), filtrowanego Fe. Stosowano pomiar metodą rejestracji ciągłej. Skład fazowy identyfikowano przez porównanie odczytanych odległości międzypłaszczyznowych d i intensywności refleksów I z danymi identyfikacyjnymi kartoteki PDF (*powder diffraction files*) [199, 200]. Analizę wykonano metodą skanowania w zakresie kątowym $2\theta \div 36^\circ$ z krokiem $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$. Rozmiar ziaren D określono metodą Scherrera według zależności [130]

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}, \quad (3.1)$$

w której: k – współczynnik zależny od kształtu kryształitu (≈ 1),

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego,

B – szerokość refleksu w połowie jego wysokości (FWHM),

θ – kąt dyfrakcji (kąt Bragga).

Odległość międzypłaszczyznową d (oznaczaną też d_{hkl} , gdzie h, k, l – wskaźniki płaszczyzn krystalograficznych – wskaźniki Millera), wyznaczano z prawa Bragga [130, 240]

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

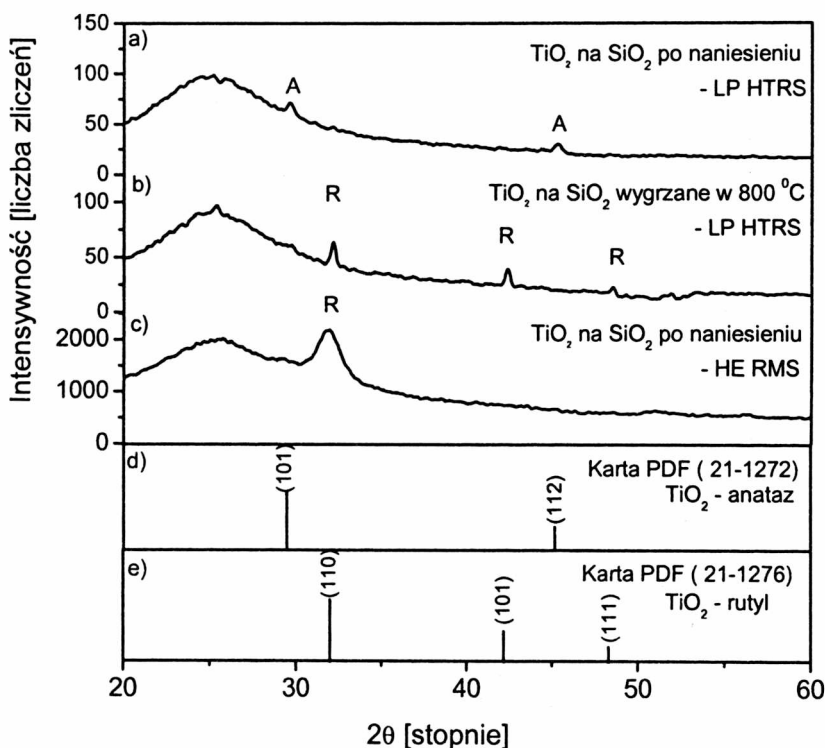
gdzie: n – rząd ugięcia fali, przy czym $n = 1, 2, 3 \dots$

Na rysunku 3.13 przedstawiono dyfraktogramy cienkich warstw TiO_2 naniesionych na podłoża SiO_2 metodami LP HTRS (rys. 3.13a,b) oraz HE RMS (rys. 3.13c). Do dyfraktogramów na rysunku 3.13 włączono dane standardowe identyfikacyjne dyfraktometru proszkowego z karty PDF dla anatazu [199] (rys. 3.13d) i rutylu (rys. 3.13e) [200].

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że cienkie warstwy TiO_2 , wytworzone metodą LP HTRS, mają po naniesieniu strukturę anatazu (rys. 3.13a) o preferowanej orientacji krystalograficznej (101) oraz rozmiarze ziaren około 20 nm. Otrzymanie stabilnej formy rutylu (rys. 3.13b) wymagało w tym wypadku zastosowania dodatkowego poprocesowego wygrzewania w temperaturze 800°C . Dogrzewanie warstw spowodowało też wzrost wielkości ziaren D do około 50 nm oraz ujawnienie się refleksów pochodzących od kolejnych płaszczyzn rutylu.

W wypadku natomiast cienkich warstw naniesionych za pomocą metody HE RMS stabilną fazę rutylu o orientacji (110) otrzymano bezpośrednio po procesie ich nanoszenia. Rozmiar ziaren w tym wypadku nie przekroczył 10 nm – można więc stwierdzić, że wysokoenergetyczna metoda HE RMS umożliwia uzyskanie cienkich warstw o nanokrystalicznych ziarnach rutylu czterokrotnie mniejszych niż metoda z gorącym

targetem LP HTRS. Należy w tym miejscu podkreślić, że w porównaniu z rozmiarami ziaren, uzyskanymi po różnych modyfikacjach parametrów procesu (p. 3.1), metodą HE RMS uzyskano najbardziej nanokrystaliczną warstwę.



Rys. 3.13. Dyfraktogramy cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami:
 a) LP HTRS – bezpośrednio po procesie nanoszenia,
 b) LP HTRS – po dodatkowym poprocesowym wygrzewaniu w $800\text{ }^\circ\text{C}$,
 c) HE RMS. Warstwy naniesiono na podłoża SiO_2 .

Rysunki d) i e) przedstawiają refleksy odczytane na podstawie kart PDF, odpowiednio dla anatazu [199] oraz rutylu [200]

Szczegółowe wyniki uzyskane z badań XRD dla cienkich warstw TiO_2 zamieszczono w tabeli 3.3. Dodatkowo, porównując wyznaczone wartości odległości międzypłaszczyznowych d , można stwierdzić różny charakter naprężeń występujących w badanych warstwach (tab. 3.1). W tym celu zdefiniowano parametr Δd jako względną różnicę odległości międzypłaszczyznowych d , przedstawioną wzorem

$$\Delta d = \frac{(d - d_{\text{PDF}})}{d_{\text{PDF}}} 100\%, \quad (3.3)$$

w którym d_{PDF} – wartość odczytana z kartoteki PDF [199, 200].

Ujemny znak parametru Δd uzyskuje się wtedy, gdy występują naprężenia ściskające, znak dodatni oznacza zaś naprężenia rozciągające.

Tabela 3.3. Zestawienie parametrów strukturalnych cienkich warstw TiO_2 , naniesionych na podłoża z SiO_2 metodami LP HTRS i HE RMS

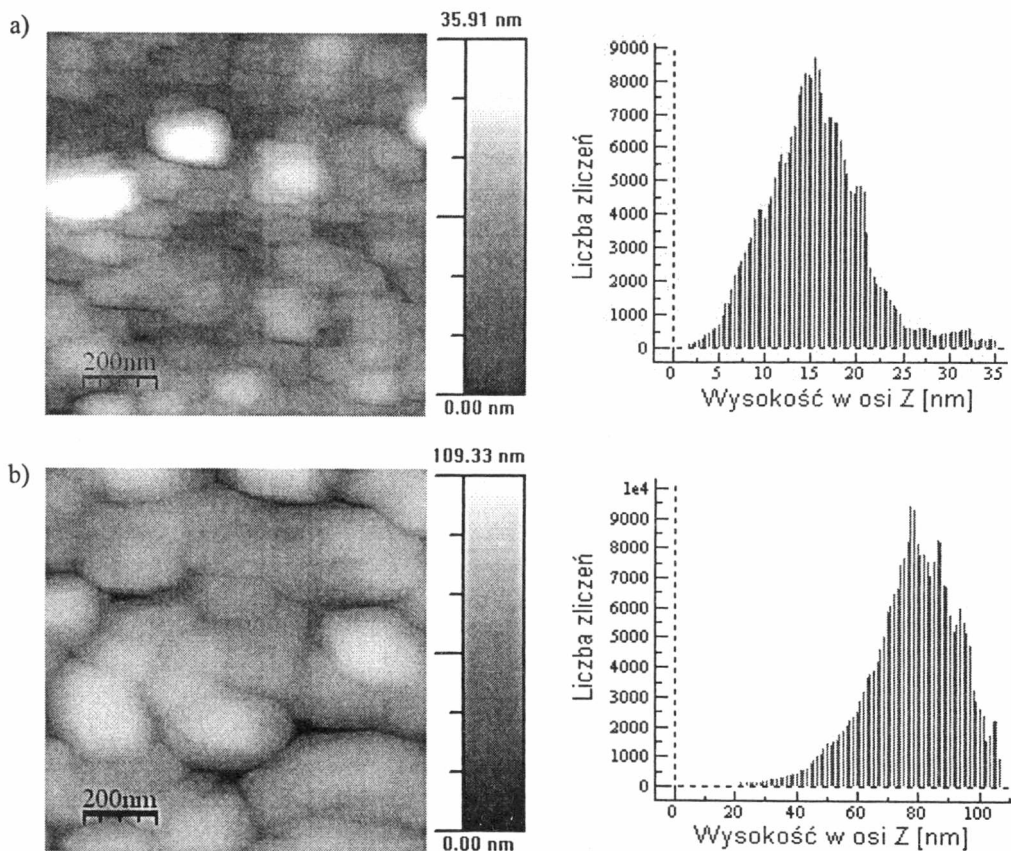
Metoda nanoszenia	Cienka warstwa	Charakterystyka struktury				
		rodzaj fazy	D nm	d nm	Δd %	rodzaj naprężeń
LP HTRS	TiO_2 po naniesieniu	anataz	21,3	0,3504	-0,45	ściskające
LP HTRS	TiO_2 po dodatkowym wygrzewaniu w 800 °C	rutyl	47,4	0,3238	-0,28	ściskające
HE RMS	TiO_2 po naniesieniu	rutyl	8,7	0,3250	+0,09	rozciągające
HE RMS	TiO_2 po dodatkowym wygrzewaniu w 800 °C	rutyl	26,9	0,3250	+0,09	rozciągające
PDF nr 211276	TiO_2	rutyl	–	0,3247	–	–
PDF nr 211272	TiO_2	anataz	–	0,3520	–	–

Oznaczenia: D – rozmiar ziaren, d – odległość międzypłaszczyznowa, Δd – względna różnica odległości międzypłaszczyznowych d

Jak wynika z tabeli 3.3, w wypadku zastosowania metody LP HTRS, w porównaniu z danymi zawartymi w kartotece PDF, otrzymano cienkie warstwy o mniejszej wartości d . Stopień naprężeń ściskających wynosił -45% bezpośrednio po naniesieniu oraz -0,28% po dodatkowym poprocesowym wygrzaniu warstw w temperaturze 800 °C. Z kolei w wypadku warstw nanoszonych metodą HE RMS stwierdzono, że występują w nich naprężenia rozciągające ($\Delta d = +0,09\%$).

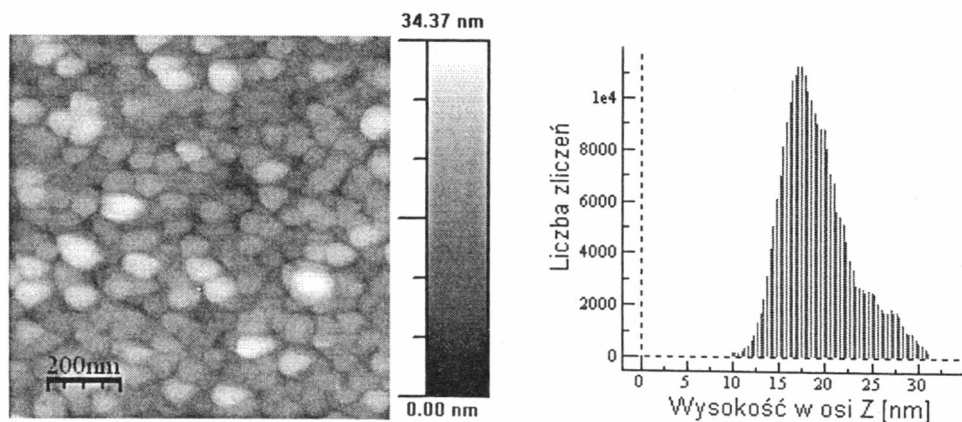
Dodatkowo analizę właściwości strukturalnych cienkich warstw TiO_2 wykonano na podstawie obrazów otrzymanych za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) Veeco typu PicoForce, pracującego w modzie kontaktowym w powietrzu. Do analizy obrazów wykorzystano oprogramowanie WSxM software ver. 4.0 [104].

Na rysunku 3.14 przedstawiono obrazy powierzchni cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodą LP HTRS, a na rysunku 3.15 – metodą HE RMS. Na histogramach obok obrazów pokazany jest rozkład zróżnicowania wysokości ziaren w osi Z. Wykorzystując obrazy AFM, określono następującą gęstość upakowania ziaren: na rysunkach: 3.14a – 115 ziaren/ μm^2 , 3.14b – 50 ziaren/ μm^2 , 3.15 – 300 ziaren/ μm^2 .



Rys. 3.14. Obrazy AFM cienkich warstw TiO_2 wytworzonych w procesie LP HTRS na podłożu Si: a) po naniesieniu, b) po poprocesowym wygrzaniu w temperaturze 800 °C.

Na histogramach pokazany jest rozkład wysokości ziaren na prezentowanych obrazach AFM

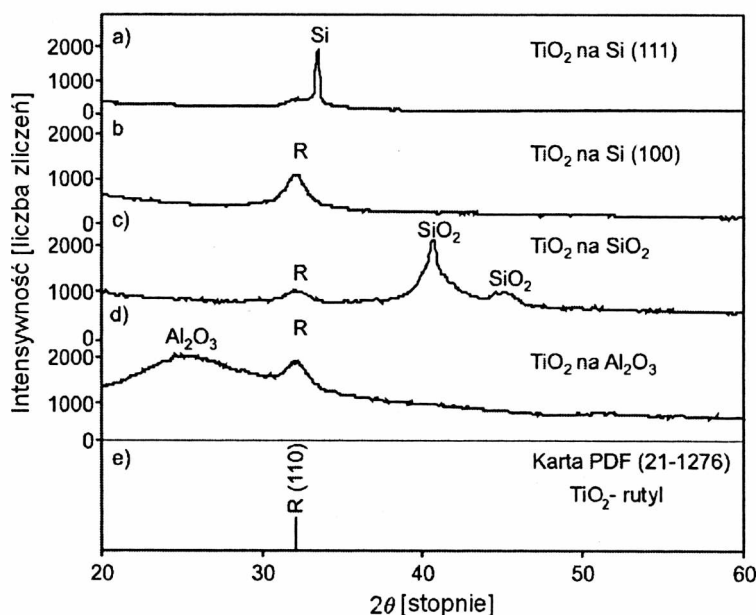


Rys. 3.15. Obraz AFM cienkiej warstw TiO_2 wytworzonej w procesie HE RMS na podłożu Si bezpośrednio po naniesieniu. Na histogramie pokazany jest rozkład wysokości ziaren odnoszący się do obrazu AFM

Stwierdzono, na podstawie wyników otrzymanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz za pomocą mikroskopu sił atomowych, że obiema metodami możliwe jest otrzymanie cienkich nanokrystalicznych warstw TiO_2 o jednorodnej, gęsto upakowanej strukturze. Pokazano ponadto, że z zastosowaniem wysokoenergetycznej metody rozpylania HE RMS możliwe jest uzyskanie termodynamicznie stabilnej fazy TiO_2 –rutylu o kilkunanometrowych ziarnach, bez konieczności dodatkowego, poprocesowego wygrzewania.

Jak już wspomniano wcześniej, w metodzie rozpylania magnetronowego można wpływać na rozmiary nanokrystalicznych ziaren w wytwarzanych cienkich warstwach nie tylko przez dobór odpowiednich parametrów procesu technologicznego, ale także przez dobór rodzaju podłoża i sposobu jego ułożenia podczas procesu nanoszenia cienkich warstw.

Aby określić wpływ rodzaju podłoża na strukturę cienkich warstw, naniesiono w tym samym procesie technologicznym warstwy TiO_2 na podłoża typu: Si (111), Si (100), SiO_2 oraz Al_2O_3 (0001). Na rysunku 3.16 pokazano dyfraktogramy tych warstw otrzymane metodą XRD.



Rys. 3.16. Dyfraktogramy cienkich warstw TiO_2 utworzonych równocześnie w jednym procesie metodą HE RMS bezpośrednio po procesie nanoszenia na różne podłoża: a) Si (111), b) Si (100), c) SiO_2 oraz d) Al_2O_3 (0001); e) refleksy odczytane na podstawie karty PDF dla rutylu [200]

Z rysunku 3.16 wynika, że wszystkie cienkie warstwy TiO_2 utworzone w procesie HE RMS, niezależnie od rodzaju podłoża, mają strukturę rutylu, tylko o różnej

wielkości krystalitów D . Można tę wielkość określić na podstawie połówkowej szerokości charakterystycznych pików pochodzących z fazy rutylu. Jak widać na rysunku 3.16a, zbyt silny refleks od podłoża typu Si (111) uniemożliwił określenie wielkości ziaren.

W tabeli 3.4 zestawiono wyniki uzyskane metodą XRD. Stwierdzono, że w warstwach naniesionych na podłożach SiO_2 oraz Al_2O_3 ziarna mają podobne rozmiary D , natomiast warstwa naniesiona na Si (100) ma od nich około 1,5 raza mniejsze ziarna. Z kolei odległości międzypłaszczyznowe d są bardzo podobne w warstwach SiO_2 i Si, natomiast najmniejsza wartość d występuje w warstwie naniesionej na podłożu Al_2O_3 . Z tabeli 3.4 wynika ponadto, że w warstwach TiO_2 , wytworzonych w procesie HE RMS, niezależnie od rodzaju podłoża, występują naprężenia rozciągające.

Tabela 3.4. Wpływ rodzaju podłoża na parametry strukturalne nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 o strukturze rutylu, nanoszonych w procesie HE RMS [200]

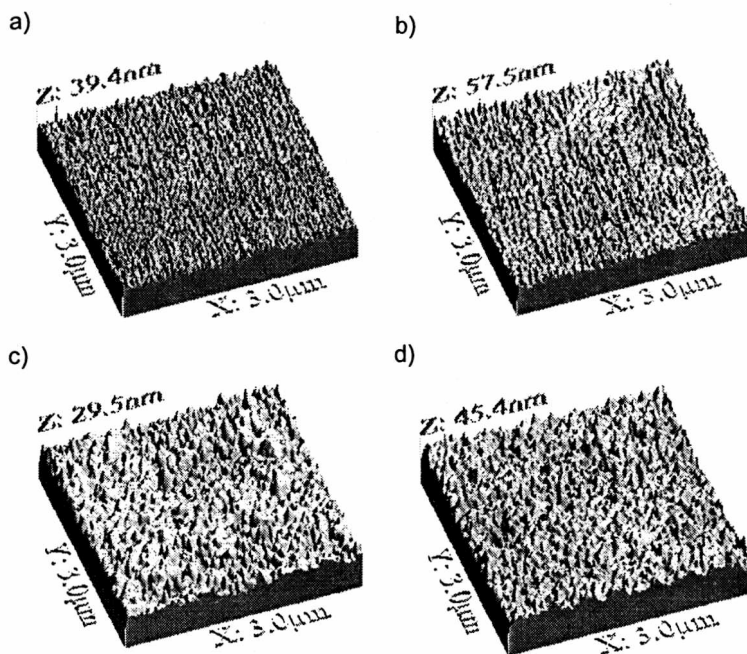
Podłoże	D nm	d nm	d_{PDF} nm	Δd %	Rodzaj naprężeń
Si (100)	5,6	0,3259	0,3247	+0,37	rozciągające
SiO_2	8,3	0,3258		+0,34	rozciągające
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	8,7	0,3250		+0,09	rozciągające

Oznaczenia: D – rozmiar ziaren, d – odległość międzypłaszczyznowa, Δd – względna różnica odległości międzypłaszczyznowych d , d_{PDF} – wartość odczytana z kartoteki PDF

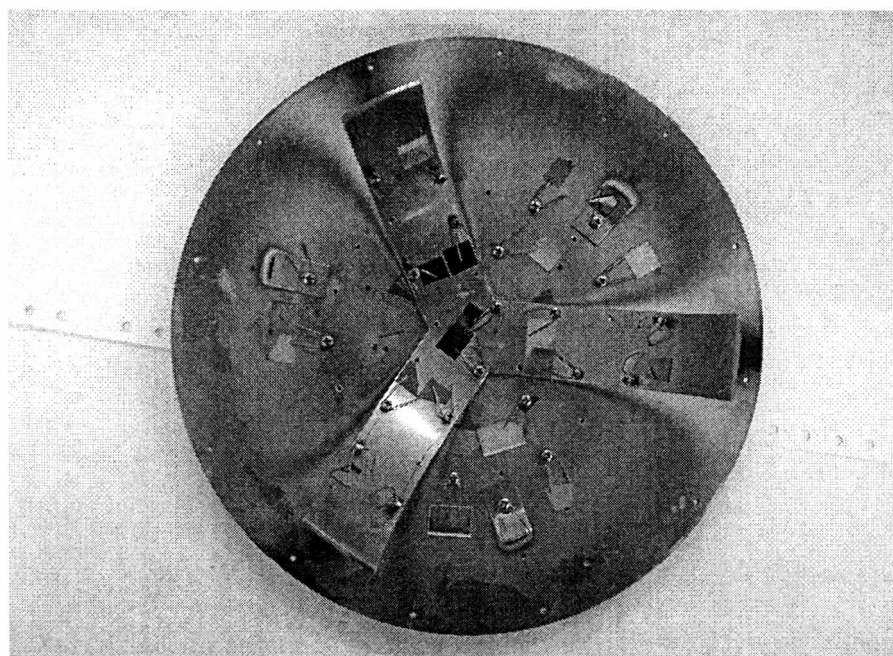
Na rysunku 3.17 porównano dodatkowo obrazy AFM typu 3D powierzchni cienkich warstw TiO_2 naniesionych na podłoża typu: Si (100), Si (111), SiO_2 oraz Al_2O_3 (0001). Potwierdzono, że rodzaj podłoża ma istotny wpływ na wielkość ziaren i że rozmiary ziaren w warstwie TiO_2 naniesionej na podłożu typu Si (111) są podobne jak w warstwie na podłożu Si (100), czego nie udało się stwierdzić za pomocą metody XRD.

Dodatkowo stwierdzono, że na wszystkich obrazach ziarna są rozłożone równomiernie, wykazują wysoki stopień uporządkowania oraz wyraźny, preferowany kierunek wzrostu.

Na przykładzie metody HE RMS, która umożliwia wytwarzanie cienkich warstw o największej nanokrystaliczności, pokazano wpływ na właściwości strukturalne tych warstw sposobu ułożenia podłoża w trakcie procesu rozpylania magnetronowego. Zastosowano, oprócz typowego uchwytu w postaci kołowej płyty, specjalnie zaprojektowany, sferyczny uchwyt złożony z trzech ramion (rys. 3.18).

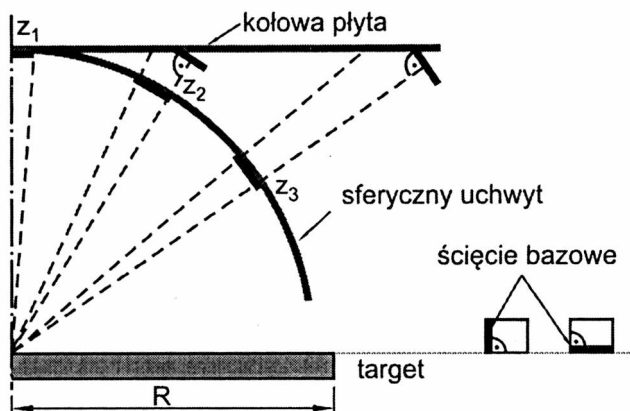


Rys. 3.17. Obrazy AFM cienkich warstw TiO_2 utworzonych w procesie HE RMS na podłożach: a) Si (100), b) Si (111), c) SiO_2 , d) Al_2O_3 (0001) [249]



Rys. 3.18. Kołowa płyta oraz dodatkowy sferyczny uchwyt z rozmieszczonymi podłożami w procesie nanoszenia cienkich warstw TiO_2

Na rysunku 3.19 pokazano sposób ustawienia uchwytu względem targetu z zaznaczonymi strefami Z1, Z2, Z3, odpowiednio: wewnętrzną, pośrednią i zewnętrzną. Strefy te określają miejsce położenia podłoża względem targetu, czyli nad środkiem targetu strefa – wewnętrzną Z1, w połowie długości promienia targetu R – strefa pośrednia Z2 i w największej odległości od środka targetu – strefa zewnętrzna Z3 [124].



Rys. 3.19. Widok z boku kołowej płyty ze sferycznym uchwytem.

Jako Z1, Z2 i Z3 oznaczono trzy strefy, odpowiednio: wewnętrzną, pośrednią, zewnętrzną, i pokazano sposób ułożenia podłoża Si prostopadłe $\perp$ oraz równoległe $\parallel$ ścieżką bazowym względem promienia R wyprowadzonego od środka targetu

W tabeli 3.5 zestawiono, określone metodą XRD, parametry strukturalne, w zależności od ułożenia podłoża w strefach Z1, Z2 i Z3 podczas procesu rozpylania magnetonowego. Wyniki dotyczą cienkich warstw TiO_2 o strukturze rutylu, naniesionych na podłoża ze szkła krzemionkowego (SiO_2) w procesie HE RMS.

Tabela 3.5. Wpływ ułożenia podłoża SiO_2 podczas procesu nanoszenia na parametry strukturalne cienkich warstw TiO_2 [200]

Miejsce ułożenia podłoża	D nm	d nm	d_{PDF} nm	Rodzaj naprężeń
Z1, sferyczny uchwyt	8,7	0,3258	0,3247	rozciągające
Z2, sferyczny uchwyt	8,3	0,3258		
Z3, sferyczny uchwyt	8,7	0,3250		
Z3, płyta kołowa	10,2	0,3257		

Oznaczenia: D – wielkość ziaren, d oraz d_{PDF} odległości międzypłaszczyznowe, wyznaczone z pomiaru i na podstawie karty PDF

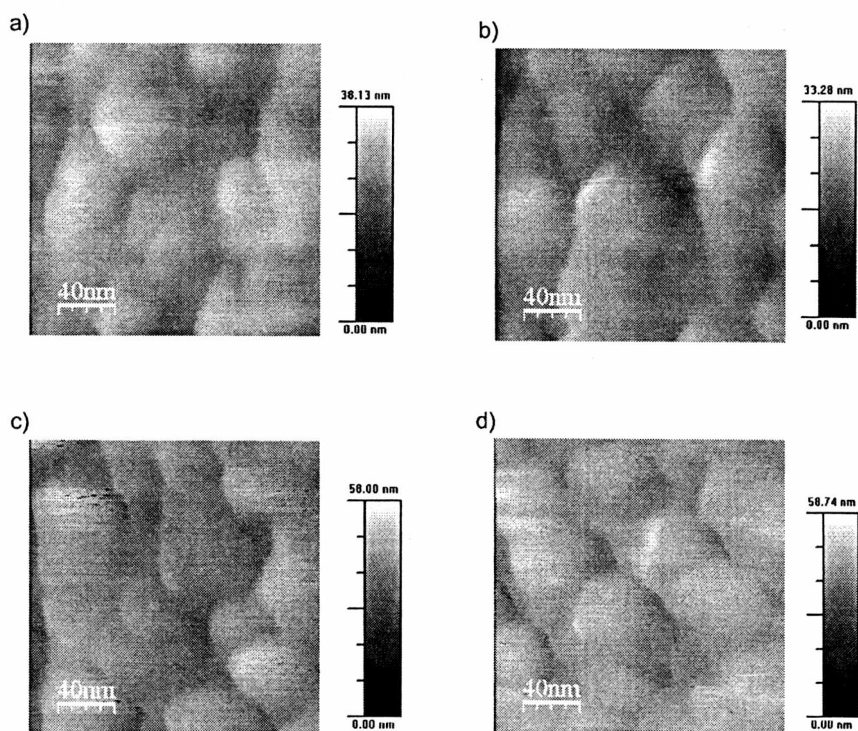
Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 3.5 można stwierdzić, że [124]:

- warstwy naniesione na podłoża umieszczone na sferycznym uchwycie (gdzie odległość od środka targetu jest jednakowa) wykazują w poszczególnych stre-

fach Z niewielkie różnice wielkości ziaren D oraz odległości międzypłaszczyznowych d ,

- warstwy naniesione na podłoża umieszczone w tej samej strefie $Z3$ i nachylone pod tym samym kątem względem targetu, ale znajdujące się w różnej odległości od środka targetu (sferyczny uchwyt, płyta kołowa), mają różne rozmiary ziaren D , przy czym są one większe przy większej odległości od środka targetu (czyli na płycie kołowej – rys. 3.19).

W wypadku podłoży krzemowych wykonano także uzupełniające badania, mające na celu określenie wpływu ułożenia ich prostopadle lub równolegle ścięciem bazowym względem promienia targetu R (rys. 3.19). Na rysunku 3.20 pokazano, że ma również znaczenie orientacja monokrystalicznego krzemu. Warstwy TiO_2 o naprężeniach ściskających pokazano na rysunkach 3.20a,b,c, odpowiednio w wypadku podłoża $\text{Si}(111)$ ułożonych ścięciem bazowym prostopadle i równolegle oraz w wypadku podłoża $\text{Si}(100)$ ułożonych równolegle względem promienia targetu R . Tylko na rysunku 3.20d widać wyraźnie, że w warstwie występują naprężenia rozciągające i jest to warstwa TiO_2 nałożona na podłoże $\text{Si}(100)$ ustawione w procesie nanoszenia prostopadle ścięciem bazowym względem promienia targetu R .



Rys. 3.20. Obrazy AFM cienkich warstw TiO_2 wytworzonych w procesie HE RMS na podłożach Si różnie ustawionych ścięciem bazowym względem promienia targetu R na sferycznym uchwycie w strefie $Z2$ (rys. 3.19): a) $\text{Si}(111) - \parallel$; b) $\text{Si}(111) - \perp$, c) $\text{Si}(100) - \parallel$, d) $\text{Si}(100) - \perp$ [249]

W tabeli 3.6 przedstawiono otrzymane metodą XRD wyniki dotyczące cienkich warstw TiO_2 , naniesionych na monokrystaliczny krzem (100), przy różnym sposobie ułożenia ścienia bazowego płytki krzemowej na uchwycie podczas nanoszenia. Należy tu jednak zaznaczyć, że zwykle w wypadku podłoży krzemowych stosowano prostopadłe ich ułożenie ściem bazowym względem promienia targetu R oraz wszystkie rodzaje podłoży były mocowane w strefie Z2 (rys. 3.19), aby wyeliminować wpływ sposobu ułożenia podłoży na właściwości strukturalne nanokrystalicznych cienkich warstw.

Tabela 3.6. Wpływ różnego ułożenia monokrystalicznego podłoża krzemowego (100) typu p ściem bazowym względem promienia targetu R na parametry strukturalne naniesionej warstwy TiO_2 w procesie nanoszenia metodą HE RMS

Podłoże	Ułożenie ściem bazowym	D nm	d nm	d_{PDF} nm	Rodzaj naprężenia
Si (100)	$\perp$	5,6	0,3259	0,3247	warstwa rozciągnięta
Si (100)	$\parallel$	5,8	0,3242	0,3247	warstwa ściśnięta

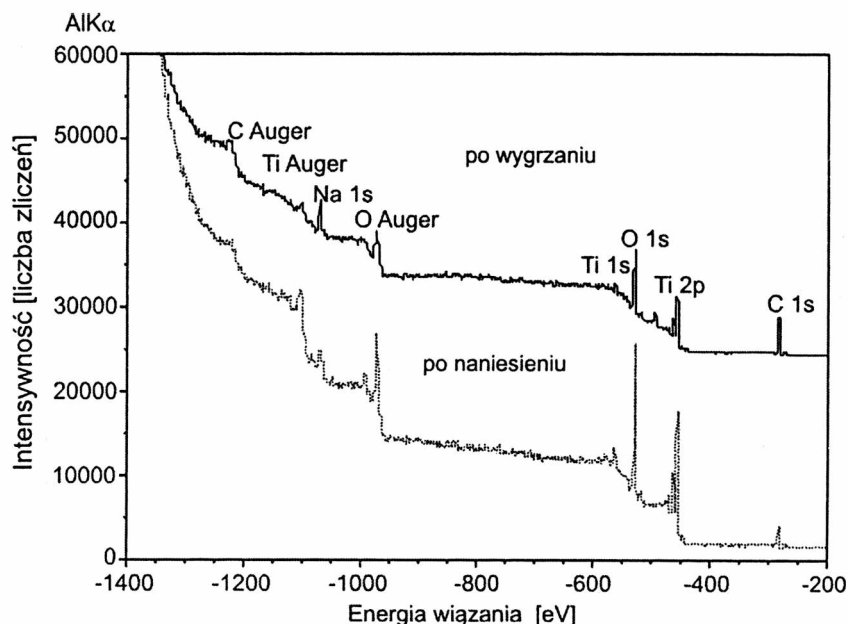
3.2.2. Analiza stechiometrii cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami LP HTRS oraz HE RMS

Nowoczesne spektroskopowe metody badawcze, w połączeniu z technikami komputerowymi, dostarczają ogromnej liczby danych na temat próbki. Metoda rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) umożliwia określenie składu chemicznego powierzchni pierwszych, najbardziej zewnętrznych warstw materiału. Posługując się odpowiednimi wzorcami, można uzyskać ilościowe informacje o rodzaju oraz wzajemnym udziale pierwiastków występujących w cienkich warstwach [213].

W metodzie XPS wykorzystuje się wiązkę promieniowania o energii $1\div 2$ keV, która – skierowana bezpośrednio na badaną próbkę – powoduje wybite fotoelektronów. Fotoelektrony skierowane do analizatora energii zliczane są następnie przez detektor. W ten sposób otrzymuje się spektroskopowe widmo XPS. W celu dokonania jakościowej analizy właściwości badanych próbek konieczna jest obróbka danych pomiarowych i odbywa się ona zazwyczaj na podstawie graficznej interpretacji zarejestrowanych widm. Z kolei analiza ilościowa wymaga zastosowania określonego modelu matematycznego [52].

Metodę XPS zastosowano do określania składu oraz stechiometrii, wytworzonych metodami LP HTRS i HE RMS, cienkich warstw TiO_2 jako czystej matrycy oraz matrycy domieszkowanej różnymi pierwiastkami (p. 4.2). Wszystkie badania wykonano przy wzbudzeniu fotoelektronów promieniowaniem $\text{Al } K_{\alpha}$ (1486,6 eV).

Na rysunku 3.21 pokazano widma spektroskopowe stanów elektronowych cienkich warstw TiO_2 , wytworzonych metodą LP HTRS, zarejestrowane bezpośrednio po ich naniesieniu na podłoże krzemowe i po wygrzewaniu. Obecność pików C 1s oraz Na 1s o energii wiązania 285 eV i 1072 eV wiąże się z zanieczyszczeniem powierzchni.



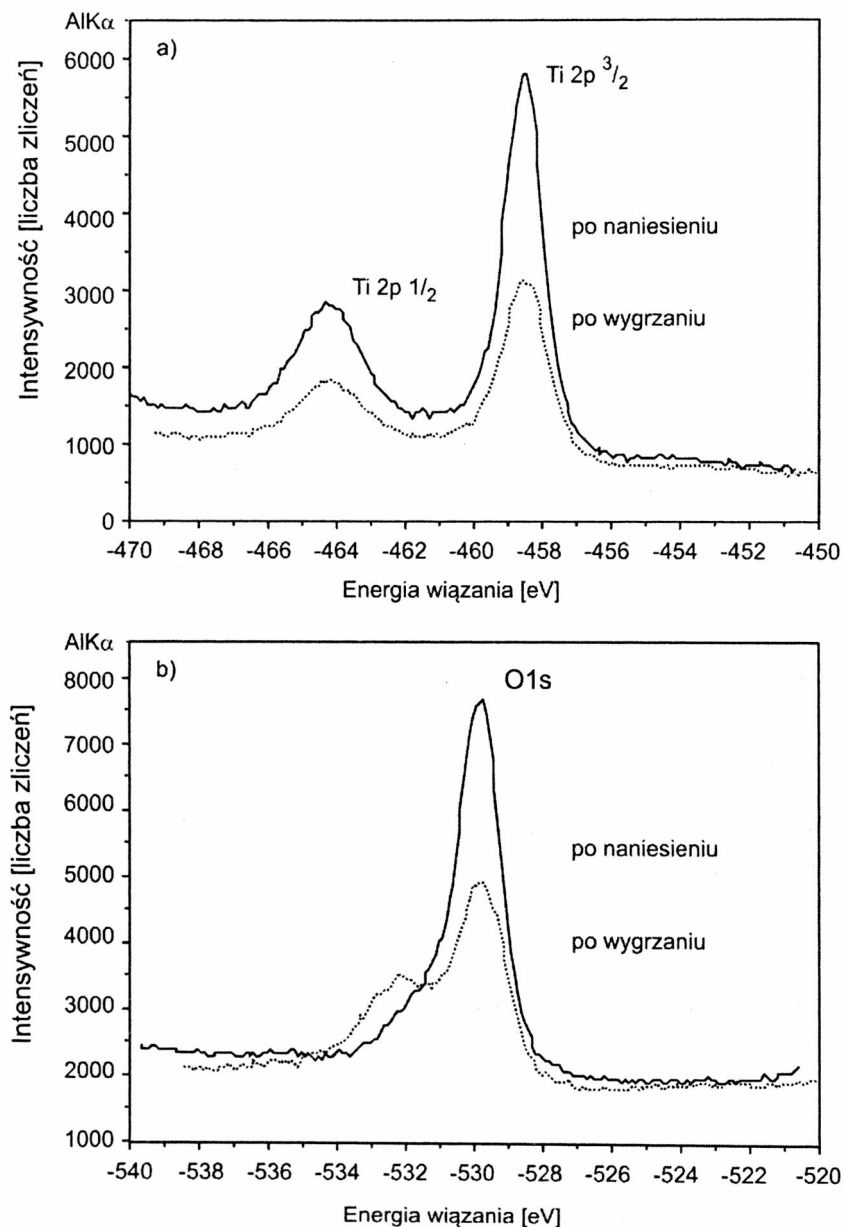
Rys. 3.21. Widma spektroskopowe XPS cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodą LP HTRS po ich naniesieniu na podłoże krzemowe i po wygrzewaniu w temperaturze 1000 K przez 4 godziny w powietrzu

Na rysunku 3.22 pokazano widma spektroskopowe stanów elektronowych $\text{Ti } 2p_{1/2}$, $\text{Ti } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$, zarejestrowanych w cienkich warstwach TiO_2 , a w tabeli 3.7 podano wartości pola powierzchni pod poszczególnymi pikami w wypadku warstw niewygrzewanych o strukturze anatazu i wygrzewanych w temperaturze 1000 K przez 4 godziny w powietrzu – o strukturze rutylu.

Tabela 3.7. Wartości pól powierzchni dla pików $\text{Ti } 2p$ oraz $\text{O } 1s$ stanów elektronowych, na podstawie których określono skład cienkiej warstwy TiO_2 otrzymanej metodą LP HTRS [61]

Stany elektronowe	Wartość wyznaczona			Wartość skorygowana według ASF [170]			Współczynnik atomowy $\text{O } 1s/\text{Ti } 2p_{3/2}$
	$\text{O } 1s$	$\text{Ti } 2p_{1/2}$	$\text{Ti } 2p_{3/2}$	$\text{O } 1s$	$\text{Ti } 2p_{1/2}$	$\text{Ti } 2p_{3/2}$	
TiO_2 po naniesieniu	11 215	10 454	6 980	15 774	5 224	6 345	2,5
TiO_2 po wygrzewaniu	5 232	5 375	3 860	7 369	2 686	3 509	2,1

Biorąc pod uwagę wartości współczynników ASF (*atomic sensitivity factors*) [170], które wynosiły odpowiednio: 1,1 dla $\text{Ti } 2p_{3/2}$ i 0,71 dla $\text{O } 1s$, otrzymane wyniki (tab. 3.7) potwierdzają, że zastosowana technika LP HTRS pozwala uzyskać praktycznie stechiometryczne cienkie warstwy TiO_2 po procesie wygrzewania [61].

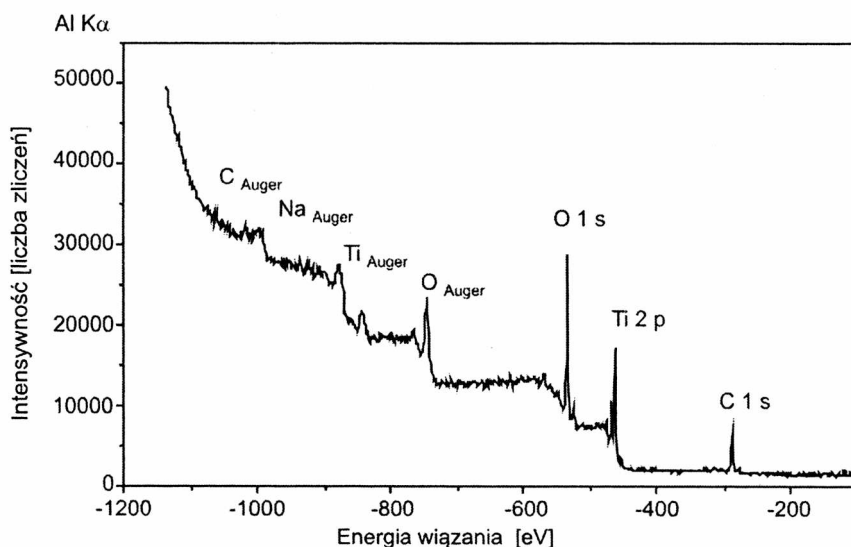


Rys. 3.22. Widma uzyskane metodą XPS dla stanów elektronowych:
a) Ti 2p, b) O 1s w wypadku cienkich warstw TiO_2
wytworzonych metodą LP HTRS na podłożu Si(100) po ich naniesieniu
oraz po wygrzewaniu w temperaturze 1000 K przez 4 godziny w powietrzu

Na rysunku 3.23 przedstawiono spektroskopowe widmo XPS, zarejestrowane dla analizowanych cienkich warstw TiO_2 , naniesionych metodą HE RMS na podłoża krze-

mowe o orientacji (100). Jakościowa analiza widma, na podstawie położenia widocznych pików fotoelektronowych, pozwala na identyfikację kompozycji wytworzonych warstw. Widoczne są maksima, pochodzące od stanów elektronowych Ti 2p, O 1s oraz C 1s, występujące odpowiednio przy energii wiązania około: 529, 457 oraz 284 eV.

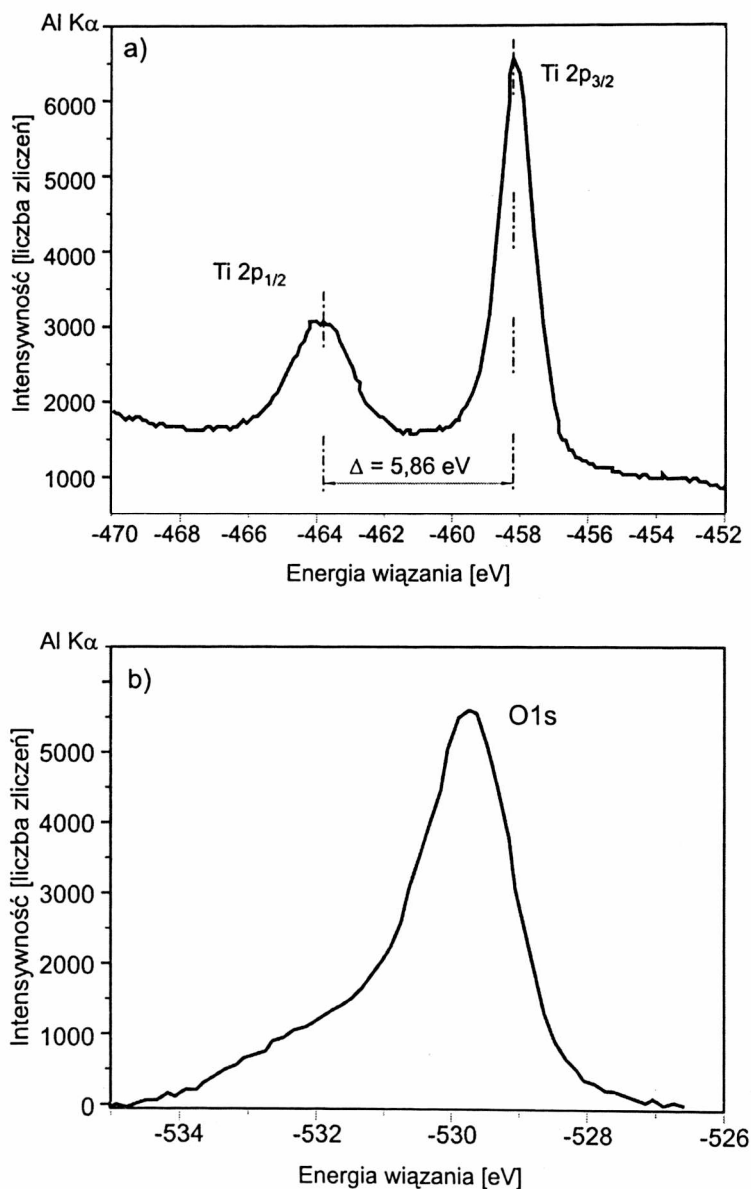
Widmo zawiera ponadto kilka mniej intensywnych pików, które odpowiadają elektronom Augera, pochodzącym od atomów tlenu, tytanu, węgla oraz sodu. Obecność pików pochodzących od węgla oraz sodu wiąże się z zanieczyszczeniami powierzchni próbek.



Rys. 3.23. Widmo XPS cienkiej warstwy TiO_2 wytworzonej metodą HE RMS na podłożu krzemowym

Na rysunku 3.24 przedstawiono wysokorozdzielcze widma stanów elektronowych Ti 2p (rys. 3.24a) oraz O 1s (rys. 3.24b). Na podstawie położenia pików $\text{Ti } 2p_{3/2}$ oraz wzajemnej różnicy energii między położeniem pików dla stanów $\text{Ti } 2p_{3/2}$ i $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ($\Delta E (\text{Ti } 2p) = 5,86 \text{ eV}$) oraz dla stanów $\text{Ti } 2p_{3/2}$ i O 1s ($\Delta E (\text{Ti}-\text{O}) = 71,5 \text{ eV}$) stwierdzono występowanie jonów tytanu na +4 stopniu utlenienia [7].

W wypadku widma stanu elektronowego O 1s (rys. 3.24b) w zakresie wyższych energii wiązania widoczne jest znaczne poszerzenie pików. Sugeruje to występowanie więcej niż tylko stanu elektronowego O^{2-} . Na podstawie danych literaturowych [135] można stwierdzić, że poszerzenie takie może być spowodowane występowaniem na powierzchni badanych próbek jonów wodorotlenowych (OH^-), zaadsorbowanych np. z powietrza.



Rys. 3.24. Widma XPS o wysokiej rozdzielczości stanów elektronowych:
a) Ti 2p oraz b) O 1s cienkiej warstwy TiO₂ wytworzonej metodą HE RMS
na podłożu Si(100)

W takim wypadku w widmach XPS może pojawić się dodatkowe maksimum przy energii wiązania około 531 eV. Do ujawnienia tego dodatkowego maksimum zazwyczaj korzysta się z metod numerycznego modelowania komputerowego z zastosowa-

niem standardowego modelu Gaussa [52]. Wyznaczenie stechiometrii badanych próbek (stosunku jonów O^{2-} do Ti^{4+}) wymaga obliczenia pól powierzchni pod odpowiednimi pikami fotoelektronowymi ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ oraz $\text{O } 1s$) [170]. Z tabeli 3.8 wynika, że obliczona wartość współczynnika $\text{O}^{2-}/\text{Ti } 2p_{3/2}$ wynosi 1,97, co świadczy o stechiometryczności cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodą HE RMS.

Tabela 3.8. Energie wiązania odpowiadające pikom $\text{Ti } 2p$ oraz $\text{O } 1s$ stanów elektronowych, na podstawie których określono skład cienkiej warstwy TiO_2 otrzymanej metodą HE RMS

Stany elektronowe	Energia wiązania, eV					Współczynnik $\text{O}^{2-}/\text{Ti } 2p_{3/2}$
	O^{2-}	$\text{Ti } 2p_{1/2}$	$\text{Ti } 2p_{3/2}$	ΔE ($\text{Ti } 2p$)	ΔE (Ti-O)	
TiO_2 po naniesieniu	-529,72	-464,08	-458,22	5,86	71,50	1,97

Na podstawie przedstawionych wyników doświadczalnych oraz analizy widm spektroskopowych, otrzymanych metodą XPS, można stwierdzić, że wytworzone metodami LP HTRS oraz HE RMS cienkie warstwy TiO_2 są stechiometryczne (w obu wypadkach dla rutylu stosunek atomów tlenu do tytanu wynosi około 2).

Podsumowując dotychczas zaprezentowane wyniki, dotyczące badania struktury i stechiometrii cienkich warstw TiO_2 , wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego w czystym tlenie (LP HTRS oraz HE RMS), należy rozważyć także wyniki innych autorów, którzy dążyli do uzyskania nanokrystalicznej struktury.

Jak pokazano, niskociśnieniowa, wysokoenergetyczna metoda HE RMS pozwala otrzymać ziarna o rozmiarze rzędu pojedynczych nanometrów. Należałoby tu jednak zauważyć, że parametry zastosowane w tej metodzie wcale nie obejmują obszaru tzw. „nowych materiałów” w modelu strefowym zaproponowanym przez J. Musila [173] (rys. 3.3). Wprawdzie HE RMS jest procesem niskociśnieniowym (0,1 Pa) i mieści się w zakresie podanym w modelu J. Thorntona [237], ale jest to niskie ciśnienie tlenu, a nie gazu roboczego – argonu jak na rysunkach 3.2b oraz 3.3. W modelach J. Thorntona i J. Musila drobne ziarna uzyskiwane są przez obniżenie temperatury podłoża, przez co adatomy kondensujące na powierzchni mają ograniczoną energię (a więc i ruchliwość). Zapobiega to zjawisku koalescencji, czyli zlewaniu się drobnych ziaren w większe.

W metodzie HE RMS natomiast cząsteczki docierające do podłoża mają wysoką energię kinetyczną i bombardując nukleujące ziarna, rozbijają je na mniejsze. Przy okazji ubijają warstwę i powodują powstawanie większej liczby zarodki (zjawisko zagęszczenia – densyfikacji [117]). W procesach z argonem, to jego jony odgrywają rolę czynnika „ubijającego” tworzącą się monowarstwę, ale przy okazji wbudowują się w nią i tworzą defekty.

W procesach z czystym tlenem [58, 124, 202, 203, 249], jeśli jony tlenu mają dostatecznie dużą energię [85, 128, 168], to bombardując warstwę tworzącą się na podłożu, wbudowują się w nią i tylko ją dotleniają. W efekcie uzyskuje się warstwę bar-

dziej stechiometryczną. Normalnie procesy z niskociśnieniową plazmą tlenową skutkowałyby tym, że wytworzone warstwy miałyby deficyt tlenu, co pokazałoby badanie metodą XPS. Metodą HE RMS, jak wykazano w tym podrozdziale, otrzymano warstwy stechiometryczne.

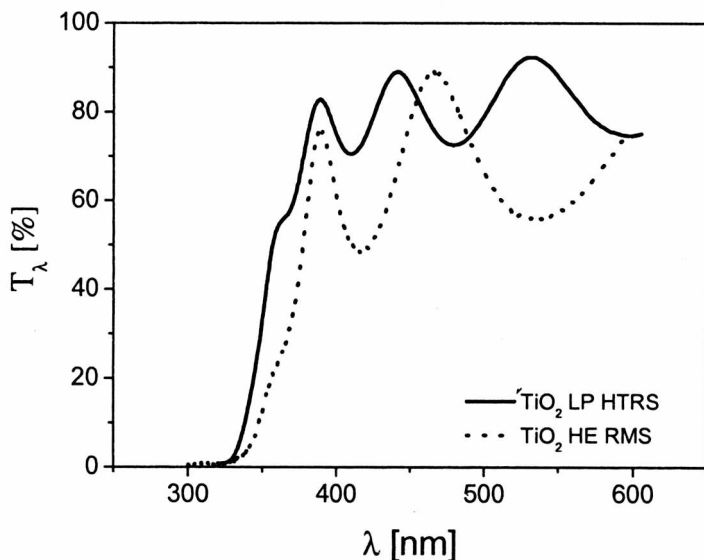
3.2.3. Porównanie właściwości optycznych cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodami LP HTRS oraz HE RMS

Jak podano w rozdziale 2., do podstawowych zalet TiO_2 należą jego bardzo dobre właściwości optyczne, z których najważniejsze to duża przezroczystość w zakresie widzialnych długości fal świetlnych (nawet powyżej 90%) oraz stosunkowo duża wartość współczynnika załamania światła (typowo 2÷2,6) [40]. Na rysunku 3.25 porównano charakterystyki transmisji światła cienkich warstw TiO_2 wytworzonych w procesach LP HTRS i HE RMS. Obie warstwy charakteryzują się dużą przepuszczalnością dla światła, średnio 70÷80%, w zakresie od długości fali odcięcia równej około 330 nm (LP HTRS) [61] i około 350 nm (HE RMS) [249]. W wypadku cienkiej warstwy TiO_2 wytworzonej metodą LP HTRS bezpośrednio po naniesieniu otrzymano strukturę anatazu. W wypadku cienkiej warstwy TiO_2 otrzymanej metodą HE RMS nastąpiło przesunięcie charakterystyki transmisji w stronę dłuższych fal, spowodowane faktem, że bezpośrednio po naniesieniu mamy do czynienia ze strukturą rutylu. Widoczne na charakterystykach maksima i minima są wynikiem interferencji zachodzącej na granicy ośrodków optycznych powietrze–warstwa–podłoże SiO_2 .

Duża przezroczystość potwierdza również wniosek przedstawiony w podrozdziale 3.2.2, że wytworzone warstwy są stechiometryczne. W wypadku tlenków, w których występują odstępstwa od stechiometrii, tj. deficyt jonów tlenowych w pozycji węzłowej w sieci krystalicznej, obserwuje się zwykle zabarwienie warstw [40].

Na podstawie zmierzonych charakterystyk transmisji możliwe jest także określenie takich parametrów optycznych, jak szerokość optycznej przerwy zabronionej (E_g^{opt}) oraz energia Urbacha (E_u) [184]. TiO_2 jest półprzewodnikiem z tzw. skośną przerwą energetyczną $E_{g-\text{sk}}^{\text{opt}}$ i ten rodzaj przejść elektronów jest dominujący. Przejścia proste $E_{g-\text{pr}}^{\text{opt}}$, które są znacznie mniej prawdopodobne, odgrywają z kolei ważną rolę w transferze energii do jonów lantanowców umieszczonych w matrycy TiO_2 . Mechanizm takiego bezpośredniego transferu energii do jonów Tb^{3+} i przykład nietypowej fotoluminescencji obserwowanej w warstwach $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ przedstawiono w podrozdziale 4.2. Dla analizowanych warstw wyznaczono $E_{g-\text{sk}}^{\text{opt}} = 3,34 \text{ eV}$ [61] oraz $3,53 \text{ eV}$ [122], odpowiednio dla warstw wytworzonych w procesach LP HTRS oraz HE RMS. Większa wartość optycznej przerwy zabronionej w wypadku warstwy o strukturze rutylu (w postaci materiału litego $E_{g-\text{sk}}^{\text{opt}}$ wynosi $3,02 \text{ eV}$ – tab. 2.2) od wartości wyznaczonej dla warstwy o strukturze anatazu może być efektem otrzymania, w wyniku zastoso-

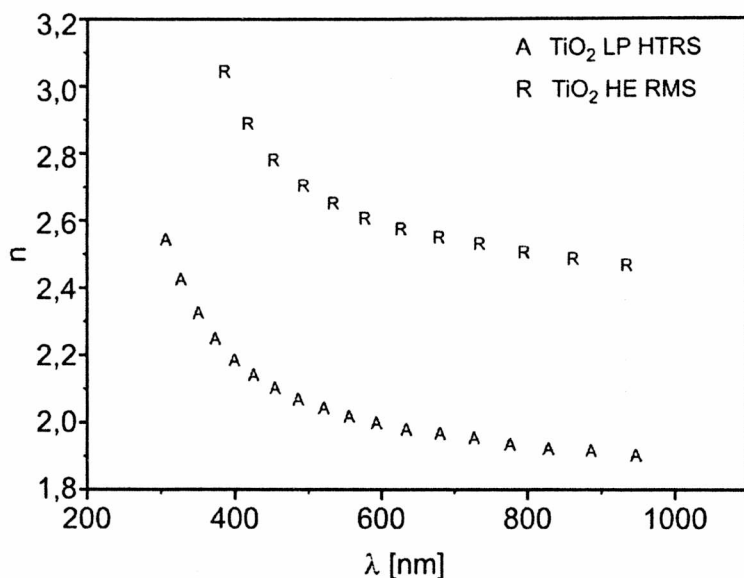
wania wysokoenergetycznego procesu nanoszenia, warstw o nanokrystalicznej, gęsto upakowanej strukturze (rys. 3.15). Efekt poszerzenia pasma wraz ze zmniejszeniem rozmiarów ziaren pokazano na rysunku 3.10.



Rys. 3.25. Charakterystyki transmisji światła przez cienkie warstwy TiO_2 naniesione na podłoża SiO_2 w procesach: a) LP HTRS i b) HE RMS. Grubości warstw – odpowiednio – 522 i 252 nm

Energia Urbacha E_u interpretowana jest zazwyczaj jako wartość, która określa szerokość ogonów gęstości stanów elektronowych. Stwierdzono, że dla warstw wytworzonych w procesach LP HTRS [61] oraz HE RMS [203] wartości E_u wynosiły – odpowiednio – 0,16 eV oraz 0,20 eV. W praktyce interpretacja obliczonych wartości jest trudna. Większą wartość E_u , otrzymaną dla warstw wytworzonych w procesie HE RMS, można wytłumaczyć jedynie szerszym rozkładem dozwolonych energii (obecnością wyraźnie widocznych tzw. ogonów gęstości stanów) na krawędzi pasm ruchliwości TiO_2 . Efekt ten, podobnie jak większa wartość optycznej przerwy zabronionej, jest najprawdopodobniej spowodowany większą liczbą granic ziaren (większa liczba nanokrystalitów na jednostkę powierzchni – rys. 3.15).

Na rysunku 3.26 pokazano z kolei charakterystyki współczynników załamania światła n w funkcji długości fali λ dla tych samych warstw TiO_2 , których charakterystyki transmisji są pokazane na rysunku 3.25. Jak widać, warstwy TiO_2 o strukturze rutylu, wytworzone w wysokoenergetycznym procesie rozpylania magnetronowego (HE RMS) mają znacznie większą gęstość optyczną ($n \approx 2,6$ przy $\lambda = 600$ nm) niż warstwy wytworzone w procesie LP HTRS ($n \approx 2$ przy $\lambda = 600$ nm).



Rys. 3.26. Spektralne charakterystyki współczynnika załamania światła dla cienkich warstw TiO_2 wytworzonych w procesach a) LP HTRS i b) HE RMS. Oznaczenia: A – anataz, R – rutyl

Większa wartość współczynnika załamania światła w tym wypadku spowodowana jest odmienną strukturą obu warstw (anataz i rutyl). Podobne efekty zwiększenia wartości współczynnika załamania światła w wypadku TiO_2 wytworzonego w procesie wysokoenergetycznym obserwowane były jednak także przez Okimurę [183]. Wartości n , opisane w pracy [183] oraz wyznaczone dla warstw wytworzonych metodą HE RMS, są niemal identyczne z wartościami dla litego, monokrystalicznego TiO_2 . Z kolei otrzymane wartości, zarówno dla warstw wytworzonych w procesie LP HTRS, jak i HE RMS są znacznie większe od tych, otrzymanych przez Pamu [186], ale warstwy były wytworzone w 100% plazmie tlenowej.

W kolejnym rozdziale pokazano przykłady modyfikacji matryc TiO_2 otrzymanych metodą LP HTRS (p. 4.2.1) oraz metodą HE RMS (p. 4.2.2) przez wprowadzenie domieszek dobranych odpowiednio do ich zastosowania.

4. Modyfikacja właściwości cienkich warstw TiO_2 wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego przez wprowadzenie domieszek

W rozdziale 3. przedstawiono wyniki badań pokazujące jak przez zmianę parametrów procesu wytwarzania można modyfikować właściwości cienkich warstw TiO_2 . Do dokładniejszej prezentacji wybrano dwie metody, które obejmują wiele procedur zastosowanych w celu uzyskania pożądanych właściwości. Jak pokazano w podrozdziale 3.2, wytworzone metodami LP HTRS oraz HE RMS cienkie warstwy TiO_2 po procesie ich nanoszenia miały stechiometryczny skład, nanokrystaliczną strukturę oraz bardzo dobrą przezroczystość dla światła. Stanowią więc one doskonałą matrycę do wprowadzania domieszek, w celu uzyskania właściwości pożądanych ze względu na zastosowania takich warstw. Najlepiej oczywiście byłoby dobierać takie domieszki, które nie pogarszają parametrów samej matrycy, a jednocześnie pozwalają uzyskać warstwy o całkiem nowych właściwościach. Należałoby tu przypomnieć, że dwutlenek tytanu w sensie przewodnictwa elektrycznego jest na ogół uważany za materiał izolacyjny, a jego zwiększone przewodnictwo elektryczne obserwuje się dopiero w podwyższonej temperaturze (powyżej 1000 K). Poszukuje się metod zwiększenia tego przewodnictwa także w temperaturze pokojowej przez zastosowanie odpowiednich domieszek [126, 213, 223, 264].

W zależności od przeznaczenia warstw w charakterze domieszek używa się bardzo wielu pierwiastków. Na przykład do matrycy TiO_2 wprowadzane są pierwiastki z grupy metali szlachetnych, np.: złoto [206, 248], pallad [125, 204–206]; metali przejściowych, np.: hafn [19, 45, 48, 53, 60, 62, 69, 121], wanad [64], cyrkon [65]; lantanowców, np.: europ [20, 51, 120, 202, 209], neodym [120], terb [21, 120, 123, 252]. Często uzyskanie określonych właściwości, np. elektrycznych czy optycznych, wymaga zastosowania dwóch lub większej liczby pierwiastków jako domieszek.

Różne rodzaje domieszek „lokują” się w różny sposób w matrycy domieszkowanego tlenku. Na przykład w matrycy TiO_2 domieszki mogą:

- wbudowywać się w pozycje węzłowe (np. V [119, 64]) albo w pozycje międzywęzłowe (np. Nb [32, 265]),
- wytrącać się w postaci metalicznych wysp (np. Au [211, 248], Ag [218], Pd [125, 205]),

- wytrącać się w postaci dodatkowej fazy innych tlenków (np. PdO [42, 67]), Eu_2O_3 [146], w tym także tlenków mieszanych (np. Ti–Eu–O [220, 260, 262, 267], Ti–Tb–O [21, 123, 220])),
- tworzyć związki o innej strukturze niż matryca (np. Hf i Zr tworzą, po spełnieniu pewnych warunków, odpowiednio, związki HfTiO_4 [48, 53, 60, 231] oraz ZrTiO_4 [145, 178, 258]).

Wprowadzenie domieszek w różny sposób modyfikuje właściwości strukturalne cienkich warstw TiO_2 jako matrycy. Na przykład odpowiednio dobrany rodzaj oraz ilość domieszki:

- umożliwia uzyskanie zadanej struktury krystalograficznej, takiej jak anataz, układ dwufazowy anataz–rutyl, np. Eu [51] lub Tb [123], mimo że w metodzie HE RMS po procesie naniesienia występuje od razu struktura rutylu, co pokazano w podrozdziale 3.2,
- podwyższa temperaturę transformacji anatazu w rutyl, czyli stabilizuje strukturę anatazu, np. Eu [51, 267] lub Tb [123],
- powoduje obniżenie temperatury transformacji anatazu w rutyl, np. Co [10, 96, 218] lub Fe [25, 108, 259],
- zwiększa nanokrystaliczność cienkich warstw w metodzie HE RMS, np. Tb [21, 123, 252] lub Nd [120].

Metodami LP HTRS lub HE RMS można na przykład otrzymać na bazie TiO_2 cienkie warstwy o właściwościach półprzewodnikowych, o określonym typie przewodnictwa elektrycznego, które tworzą elektrycznie i optycznie aktywne heterozłącza z krzemem. W wypadku zastosowania jako domieszek CoPd [45, 47, 54, 205, 208] lub TbPd [50, 59, 226] można uzyskać dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego w cienkiej warstwie na bazie TiO_2 , natomiast po zastosowaniu jako domieszek VPd [55–57, 63, 119, 204] lub EuPd [44, 46, 49, 50] cienkie warstwy wykazują elektronowy typ przewodnictwa elektrycznego.

4.1. Sposoby modyfikacji właściwości cienkich warstw TiO_2 przez wprowadzenie domieszek

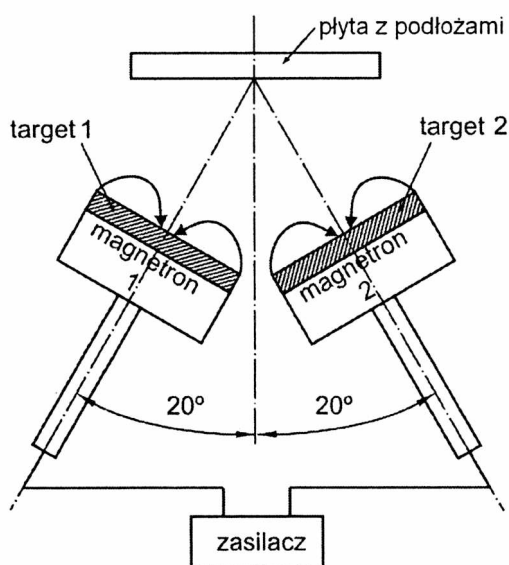
W metodzie rozpylania magnetronowego domieszki mogą być wprowadzane do nanoszonej cienkiej warstwy stanowiącej matrycę:

- z fazy gazowej, np. N [101, 154, 216], O [203],
- przez równoczesne rozpylanie materiałów z dwóch targetów (tzw. *co-sputtering*) [11, 174],
- z różnego rodzaju targetów stopowych [182], mozaikowych [60, 202, 273], proszkowych [28, 210].

W metodzie rozpylania magnetronowego powszechnie stosowanym sposobem wprowadzania domieszek, w celu wytworzenia np. azotków tytanu lub tlenków tytanu, jest nanoszenie warstwy z metalicznego targetu tytanowego w obecności atmosfery

ry – odpowiednio – azotu, mieszanki argonowo-tlenowej lub samego tlenu. Dokładniej ten temat omówiono w podrozdziale 3.1.

W 2005 roku Musil [174] oraz Baroch [11] zaproponowali wytwarzanie cienkich warstw za pomocą podwójnego układu magnetronów. Na rysunku 4.1 pokazano układ dwóch magnetronów o osiach nachylonych pod kątem 40° , pracujących alternatywnie jako anoda i katoda podczas impulsowej pracy zasilacza. Rozwiązanie to pozwala precyzyjnie kontrolować szybkość osadzania cienkiej warstwy oraz jej skład. Podwójny magnetron umożliwia uzyskanie stechiometrycznych warstw nanoszonych z dużą szybkością, o strukturze anatazu, rutyłu lub układu dwufazowego anataz-rutyl [11], a także warstw o składzie płynnie zmieniającym się wraz z grubością [174].



Rys. 4.1. Układ do rozpylania magnetronowego z dwoma targetami
– na podstawie [11, 174]

W wypadku stosowania targetów mozaikowych domieszkowanie polega na jednoczesnym rozpylaniu targetu tytanowego oraz rozłożonych na jego powierzchni dodatków, które stanowią domieszki do matrycy. Na rysunku 4.2 pokazano zdjęcie bazowego targetu tytanowego, na którego powierzchni rozłożone są kliny palladu i wanadu. Dodatki są ułożone w taki sposób, aby nie zmieniały warunków procesu rozpylania.

W procesie rozpylania magnetronowego, jeśli nie korzysta się z gotowych targetów stopowych lub proszkowych o ściśle określonym składzie, należy oszacować ilość domieszki przed procesem rozpylania. W tym celu uwzględnia się „geometryczny” skład targetu mozaikowego, czyli proporcję powierzchni, jaką zajmują domieszki,

w stosunku do targetu bazowego. Oprócz tego zawartość domieszek określa się na podstawie wyskalowanego wcześniej procesu rozpylania magnetronowego dla każdego materiału indywidualnie, z uwzględnieniem warunków rozpylania. Stwierdzono doświadczalnie, że dla targetów typu mozaikowego, w niskociśnieniowych ($< 10^{-1}$ Pa) procesach rozpylania magnetronowego (jak np. LP HTRS czy HE RMS) można założyć, że w rejonie plazmy nie dochodzi do zderzeń rozpylanych cząstek w obszarze między targetem a próbką.



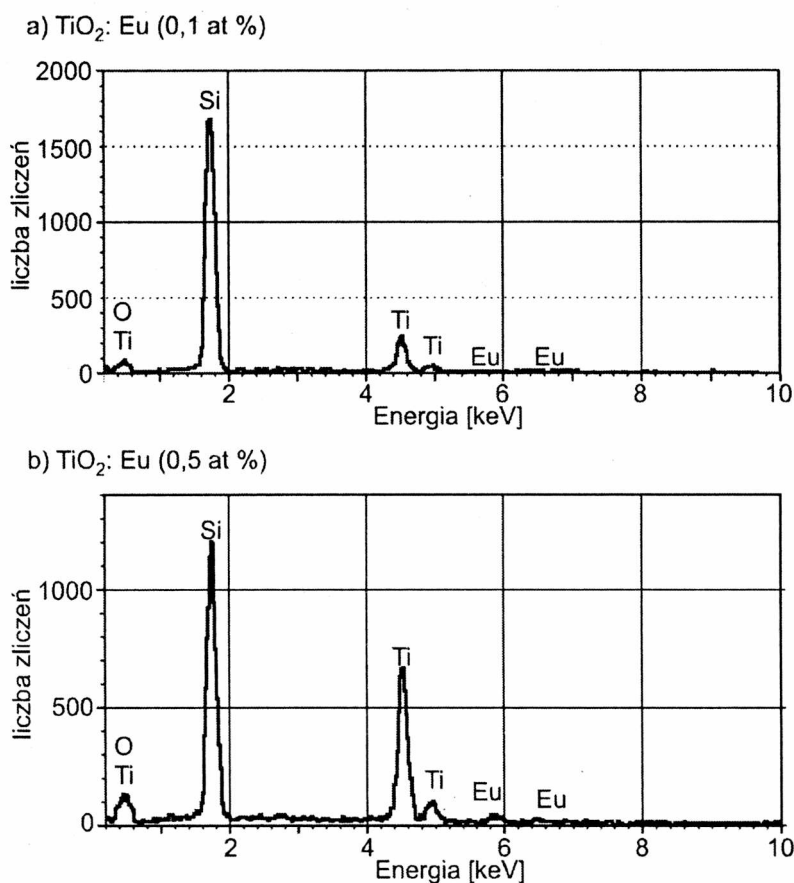
Rys. 4.2. Bazowy target tytanowy,
na którego powierzchni są rozłożone kliny palladu i wanadu

W wypadku materiałów trudno topliwych (o dość niskiej temperaturze podłoża, na którym tworzona jest warstwa – około 570 K) przyjmuje się, że skład materiałów osadzanych z targetu należy obliczać na podstawie proporcji powierzchni, jaką zajmują domieszki, w stosunku do bazowego targetu tytanowego i efektywności rozpylania każdego z materiałów [206, 209]. Skład ten jest na ogół obliczany na podstawie takich danych, jak:

- szybkość rozpylania danego materiału w określonych warunkach zasilania (czyli z uwzględnieniem napięcia i prądu),
- stosunek powierzchni domieszki ułożonej na targecie do powierzchni odsłoniętego targetu,
- parametry procesu rozpylania (ciśnienie, przepływ gazu).

Zawartość domieszki najczęściej jest podawana w procentach atomowych (% at.). Jest to informacja o tym, ile atomów wychodzi ze źródła, czyli jaka jest ich koncentracja. Zakłada się przy tym, że skład atomowy naniesionej warstwy jest taki sam, jak skład materiałów wychodzących z targetu. Po zmianie wzajemnych proporcji rozpylanych materiałów tytanu i domieszek w postaci klinów (i jednoczesnym zachowaniu parametrów procesu rozpylania, jak np. moc, ciśnienie reszkowe, ciśnienie robocze), uzyskuje się cienkie warstwy o różnej zawartości domieszki. Z góry zaplanowany, przed procesem wytwarzania, udział procentowy domieszek w matrycy weryfikuje się za pomocą uznanych metod, np. mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) [119].

Na rysunku 4.3 pokazano wyniki uzyskane w wypadku cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych pierwiastkiem z grupy lantanowców – europem.



Rys. 4.3. Widma EDS cienkich warstw TiO_2 :Eu bezpośrednio po ich naniesieniu na podłoże krzemowe, o zawartości europu: a) 0,1% at. oraz b) 0,5% at.

Dalej stosowany będzie skrócony zapis domieszkowanej matrycy jako np. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$. Ilość domieszek w matrycy TiO_2 określono na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej, za pomocą spektrometru EDS (*energy dispersive spectrometer*) typu S-4700N, Noran Vantage. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej pokazują obecność w matrycy europu w ilości 0,1 oraz 0,5% at. Na rysunkach 4.3a,b widać silny pik Si, ponieważ warstwy położone były na podłożu krzemowym. Należy tu zaznaczyć, że metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) nie można wykryć tak małej ilości domieszki, co przedstawiono w podrozdziale 4.3

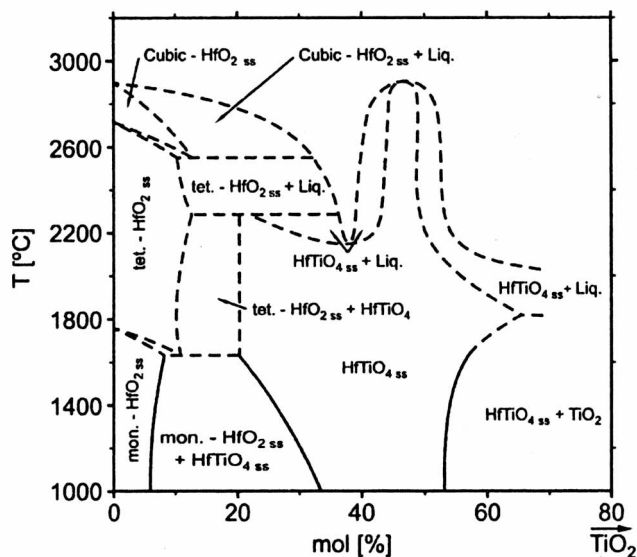
W kolejnych podrozdziałach, na przykładzie wybranych domieszek hafnu (podrozdział 4.2) oraz terbu (podrozdział 4.3), pokazano możliwość modyfikacji właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 jako matrycy.

4.2. Właściwości cienkich nanokrystalicznych warstw TiO_2 otrzymanych metodą LP HTRS modyfikowane hafnem

W podrozdziale tym pokazano, jak za pomocą metody LP HTRS zmodyfikowano właściwości cienkich warstw matrycy TiO_2 różną ilością domieszki hafnu i przeanalizowano ich właściwości strukturalne, optyczne i elektryczne. Wybrano do prezentacji hafn ze względu na jego unikatowe właściwości. W procesie prowadzonym w atmosferze tlenowej mamy do czynienia z udziałem tlenków hafnu w warstwie.

Dwutlenek hafnu (HfO_2) stosowany jest w mikroelektronice między innymi ze względu na bardzo dobre właściwości dielektryczne (szerokość przerwy energetycznej E_g wynosi około 5,5 eV) oraz bardzo dobrą transmisję światła w szerokim zakresie długości fal świetlnych (od około 200 nm) [177]. Ze względu na dużą wartość E_g tlenki hafnu stosuje się przede wszystkim jako warstwy ochronne o modyfikowanych właściwościach optycznych lub w technologii MOS jako materiały o dużej wartości stałej dielektrycznej ϵ_r , czyli tzw. *high-k gate dielectric* ($\epsilon_r = 18\div 25$) [2]. Z literatury wynika, że aby zwiększyć równocześnie przenikalność elektryczną, do takich warstw dodaje się tlenek tytanu ($\epsilon_r = 80\div 110$) [82].

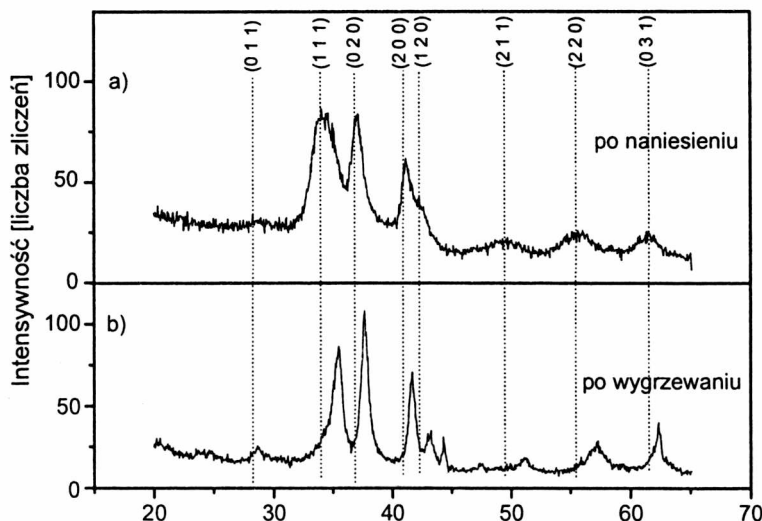
Cienkie warstwy tlenków tytanu z różnym udziałem procentowym tlenków hafnu: 25, 50 i 75% wytwarzano metodą LP HTRS z targetu mozaikowego. Stwierdzono, że w zależności od wzajemnej proporcji obu tlenków występują następujące układy fazowe: HfTiO_4 i TiO_2 , HfTiO_4 , HfTiO_4 i HfO_2 [19, 45, 48, 53, 60, 62, 69, 121]. Pokrywa się to z wynikami, jakie uzyskali Chen i in. oraz Ruh i in. [30, 217]. Na rysunku 4.4 przedstawiono diagram fazowy układów binarnych stopów złożonych z TiO_2 oraz HfO_2 . Na osiach jest temperatura oraz udział molowy procentowy tlenku TiO_2 w stopie z HfO_2 . Na podstawie diagramu, przedstawiającego układ binarny $\text{HfO}_2\text{--TiO}_2$ widać, że w zależności od wzajemnej proporcji tych tlenków występują układy dwufazowe (stechiometrycznego HfTiO_4 i HfO_2 oraz HfTiO_4 i TiO_2). W wypadku jednak ściśle określonej proporcji tych tlenków (33–52%) układ jest jednofazowy w postaci stechiometrycznego związku HfTiO_4 .



Rys. 4.4. Diagram fazowy tlenków HfO_2 - TiO_2 [217]

4.2.1. Właściwości strukturalne i analiza stechiometrii cienkich warstw TiO_2 z różną zawartością hafnu

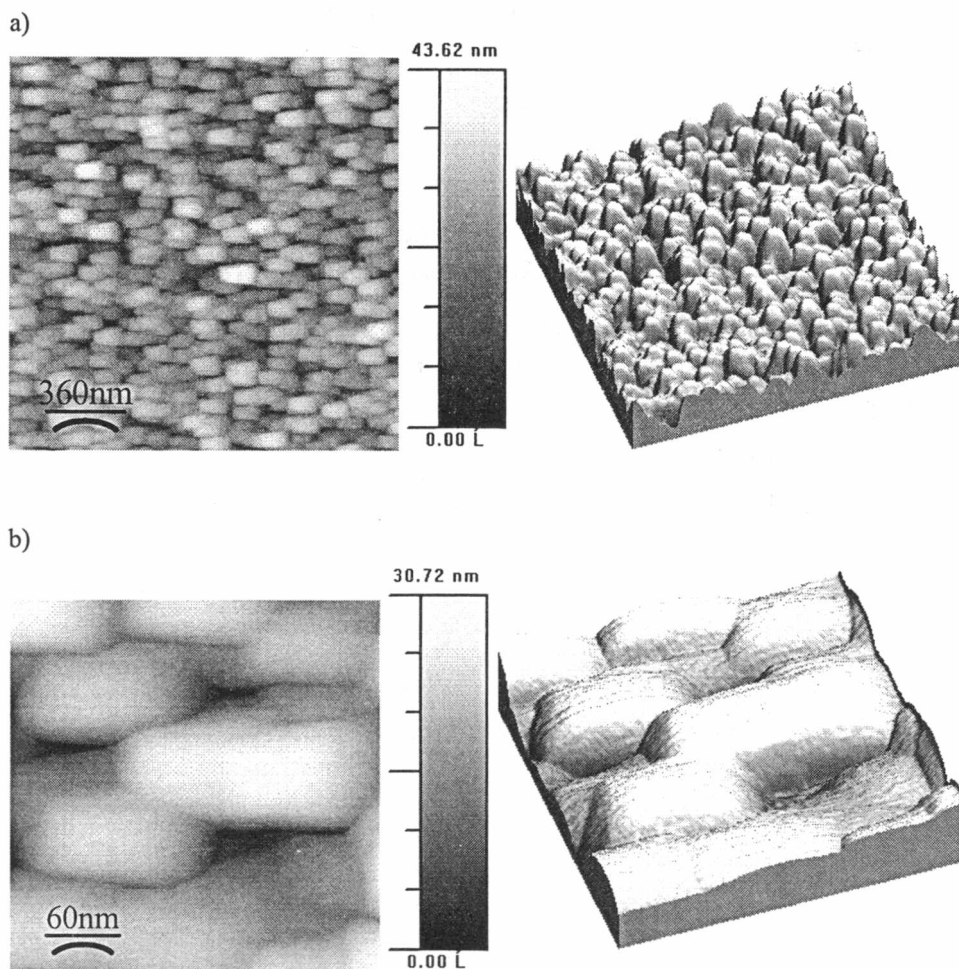
Na rysunku 4.5 porównano dyfraktogramy XRD cienkich warstw HfTiO_4 osadzonych na krzemie po procesie nanoszenia oraz po wygrzewaniu (wzajemna proporcja molowa HfO_2 : $\text{TiO}_2 \approx 50:50\%$).



Rys. 4.5. Dyfraktogramy: a) po procesie nanoszenia, b) po wygrzewaniu cienkich warstw HfTiO_4 wytworzonych na monokrystalicznym podłożu krzemowym (100). Proporcje molowe HfO_2 : $\text{TiO}_2 \approx 50:50\%$

W wypadku warstw badanych po ich naniesieniu na dyfraktogramie (rys. 4.5a) widać silne, szerokie linie dyfrakcyjne HfTiO_4 . Średni rozmiar krystalitów wynosi około 10 nm. Po wygrzaniu linie na wykresie XRD przesuwają się w prawo, piki się wystrzają, zwiększają się rozmiary krystalitów do około 30+40 nm i maleją parametry sieciowe komórki. Następuje odprężenie warstwy [48].

Na rysunku 4.6 przedstawiono obrazy AFM typu 2D oraz 3D przy różnym powiększeniu ziaren matrycy HfTiO_4 po wygrzaniu. Jak widać, uzyskano wysoki stopień uporządkowania oraz wyraźny, preferowany kierunek wzrostu ziaren, przy czym wielkość i rozkład tych ziaren są jednorodne na całej powierzchni próbki.



Rys. 4.6. Obrazy AFM typu 2D oraz 3D przy różnym powiększeniu powierzchni cienkiej warstwy HfTiO_4 o grubości 485 nm, wytworzonej za pomocą metody LP HTRS na podłożu krzemowym (100), po wygrzewaniu przez 4 godziny w powietrzu w temperaturze 1000 K

W tabeli 4.1 porównano właściwości strukturalne cienkich warstw czystych tlenków hafnu oraz HfTiO_4 ze strukturami wzorcowymi. Odległość międzypłaszczyznowa d jest nieco mniejsza od wzorcowych, odczytanych z karty PDF [201], co świadczy o ściśnięciu wytworzonej struktury.

Na podstawie pomiarów metodą XRD możliwe jest ponadto wyznaczenie parametrów komórki elementarnej [23, 38]

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2, \quad (4.1)$$

gdzie:

a, b, c – parametry komórki elementarnej,

h, k, l – wskaźniki Millera.

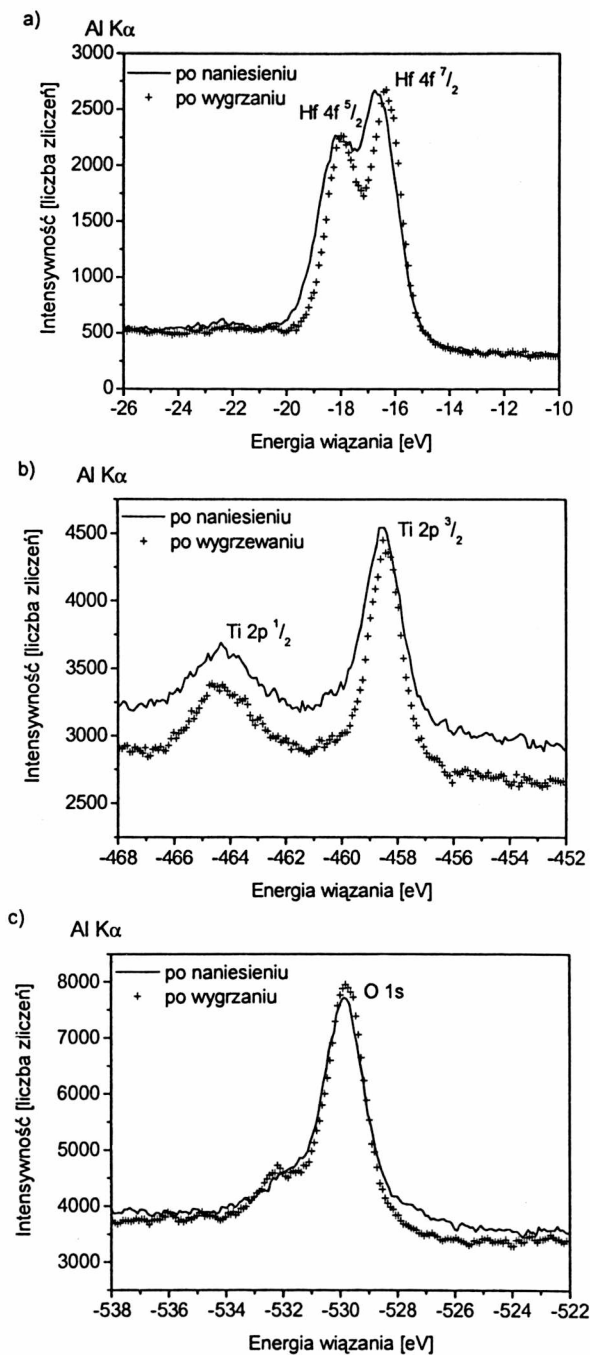
Tabela 4.1. Porównanie właściwości strukturalnych cienkich warstw tlenków hafnu wytworzonych metodą LP HTRS z właściwościami struktur wzorcowych odczytanych z kart PDF

Cienka warstwa	Typ sieci przestrzennej	Odległość międzypłaszczyznowa d nm	Parametry sieci		
			a nm	b nm	C nm
HfO_2	–	0,2932	0,5120	0,5150	0,5280
HfO_2 PDF [201]	regularna	0,2941	0,5125	–	–
HfTiO_4	ortorombowa	0,2773	0,5033	0,5553	0,4742
HfTiO_4 PDF [198]	ortorombowa	0,2786	0,5041	0,5570	0,4741

Jak widać, dla wytworzonych tlenków HfTiO_4 parametry sieciowe komórki są znacznie mniejsze od wzorcowych, odczytanych z karty PDF [198, 201]. Można więc stwierdzić, że metoda LP HTRS pozwala uzyskać warstwy, których parametry sieciowe komórki zbliżają się do wymiarów wzorcowych [48, 53, 60, 62].

Na rysunku 4.7 pokazano widma spektroskopowe, otrzymane metodą XPS, stanów elektronowych dla cienkich warstw HfTiO_4 (wytworzonych przy wzajemnym udziale w targacie mozaikowym $\text{Hf/Ti} \cong 50/50$). Linia ciągłą zaznaczono widma po procesie nanoszenia, natomiast linią przerywaną – po wygrzewaniu.

Na podstawie otrzymanych charakterystyk, biorąc pod uwagę intensywności stanów elektronowych Hf 4f (rys. 4.7a), Ti 2p (rys. 4.7b) oraz O 1s (rys. 4.7c), określono skład kompozycji $\text{Hf}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$, uzyskując odpowiednio: $x = 0,48$; $y = 0,52$ oraz $x = 0,38$; $y = 0,62$ dla warstw po procesie nanoszenia oraz po wygrzewaniu. Świadczy to o tym, że wytworzone metodą LP HTRS tlenki hafnu i tytanu są prawie stechiometryczne po procesie nanoszenia, a wygrzewanie powoduje pewne odstępstwo od stechiometryczności.



Rys. 4.7. Widma uzyskane metodą XPS dla stanów elektronowych:

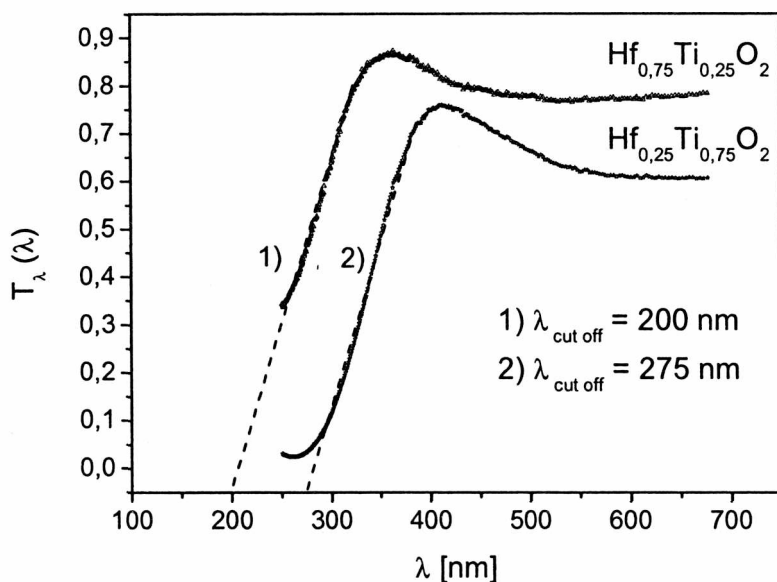
a) Hf 4f, b) Ti 2p, c) O 1s w wypadku cienkich warstw HfTiO₄
po procesie nanoszenia oraz po wygrzewaniu

4.2.2. Właściwości optyczne cienkich warstw HfTiO_4

Jak podano w części wstępnej podrozdziału 4.2, cienkie warstwy TiO_2 z różnym udziałem procentowym tlenków hafnu zostały wytworzone metodą LP HTRS. Udział klinów hafnu określono jako 25, 50 i 75% w stosunku do całkowitej powierzchni rozpylanego mozaikowego targetu i było to zgodne z zawartością procentową molową (rys. 4.4). W zależności od wzajemnej proporcji tlenków TiO_2 oraz HfO_2 otrzymano cienkie warstwy o strukturze dwufazowej (w wypadku 25:75% lub 75:25%) oraz o strukturze jednofazowej (50:50%).

Optyczne właściwości cienkich warstw tlenków $\text{TiO}_2\text{--HfO}_2$ określono na podstawie pomiaru charakterystyk transmisji $T_\lambda = f(\lambda)$ dla światła w zakresie spektralnym 200–1400 nm. Na rysunku 4.8 porównano charakterystyki transmisji tylko cienkich warstw o strukturze dwufazowej i określono położenie krawędzi absorpcji optycznej jako $\lambda_{\text{cut off}} = 200$ nm w wypadku warstw $\text{Hf}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ oraz $\lambda_{\text{cut off}} = 290$ nm w wypadku warstw $\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ [69, 121].

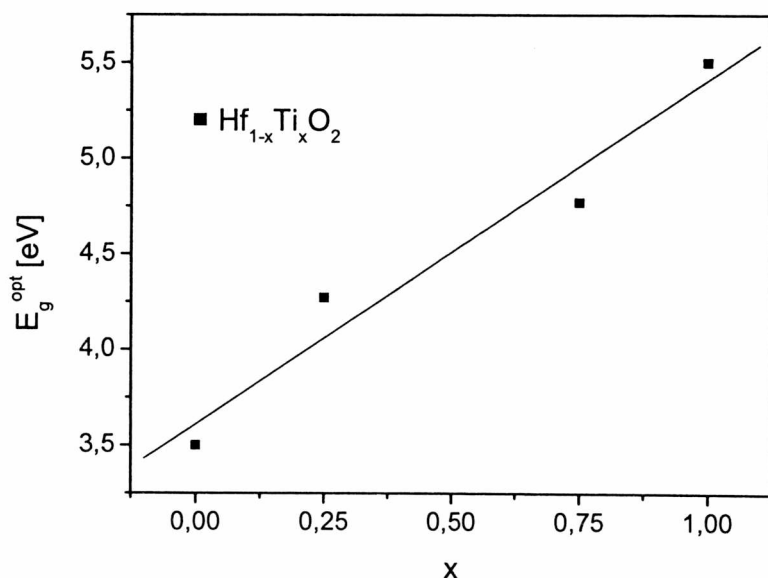
Na podstawie pomiarów transmisji światła wyznaczono szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} dla struktur dwufazowych i porównano je z wartościami E_g^{opt} dla czystych tlenków TiO_2 oraz HfO_2 (tab. 4.2). Zależność szerokości optycznej przerwy zabronionej od wzajemnej proporcji tlenków TiO_2 oraz HfO_2 w wytworzonej cienkiej warstwie pokazano natomiast na rysunku 4.9.



Rys. 4.8. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw $\text{Hf}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ oraz $\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ naniesionych na SiO_2 , wytworzonych metodą LP HTRS

Tabela 4.2. Szerokości optycznej przerwy zabronionej wyznaczone na podstawie pomiarów transmisji światła. W tabeli umieszczono także dane dla czystych tlenków TiO_2 oraz HfO_2

Skład warstwy	E_g^{opt} , eV
TiO_2	3,5 [122]
$(\text{Ti}_{0,75}\text{Hf}_{0,25})\text{O}_2$	4,2
$(\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,75})\text{O}_2$	4,7
HfO_2	5,5 [77]



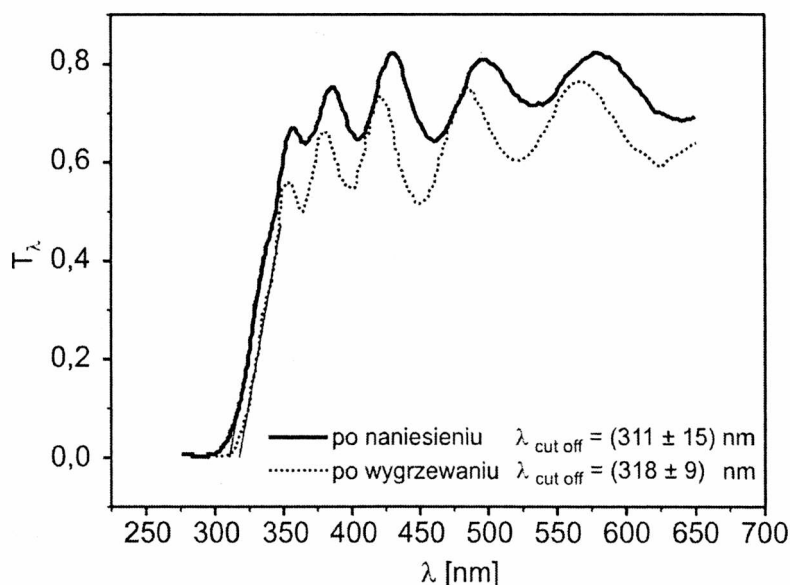
Rys. 4.9. Zależność szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} od wzajemnej proporcji tlenków TiO_2 oraz HfO_2 w wytworzonej cienkiej warstwie [69]

Zgodnie z oczekiwaniami, cienkie warstwy tlenkowe wytworzone na bazie tlenków metali o różnej szerokości przerwy zabronionej umożliwiły otrzymanie materiału o pośredniej wartości E_g^{opt} . Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości HfO_2 zwiększa się wartość E_g^{opt} . Dzięki temu, podobnie jak w wypadku konwencjonalnych

półprzewodników, możliwe jest wytwarzanie cienkich warstw tlenków metali z modyfikowaną szerokością przerwy zabronionej. Wniosek ten jest zgodny z pracami innych autorów, którzy w wyniku wytwarzania kompozytów złożonych z dwóch tlenków o szerokiej oraz wąskiej przerwie energetycznej otrzymywali tlenki metaliczne o pośredniej wartości przerwy zabronionej [94, 169, 184, 271]. Jest to więc przykład prac dotyczących tak zwanej inżynierii przerwy zabronionej [231].

W podrozdziale 4.2.1 pokazano, że przy zachowaniu w wytworzonej cienkiej warstwie wzajemnych proporcji tlenków TiO_2 oraz HfO_2 50:50% można uzyskać układ jednofazowy – stechiometryczny związek HfTiO_4 [53, 60, 62]. Znormalizowane charakterystyki transmisji $T_\lambda = f(\lambda)$ otrzymane dla warstw HfTiO_4 wytworzonych metodą LP HTRS pokazano na rysunku 4.10.

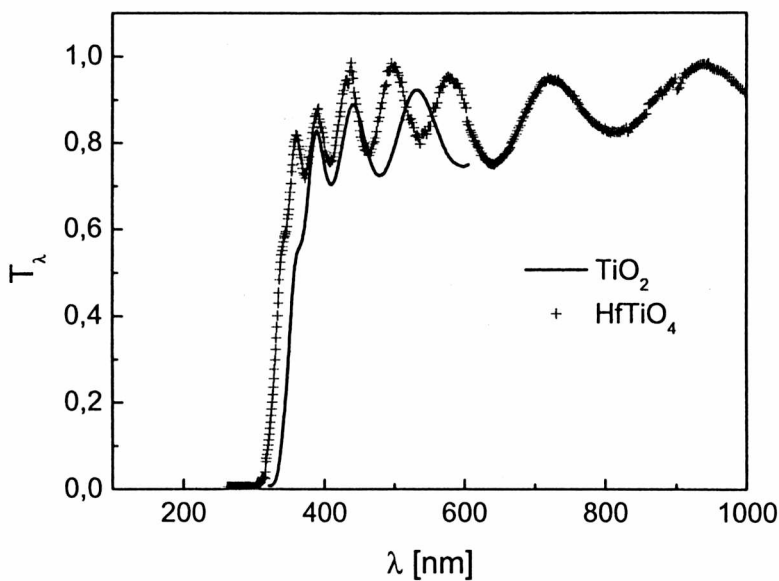
Ekstrapolacja liniowej części charakterystyki transmisji w zakresie krótkich długości fal wyznacza długości fali odcięcia: $\lambda_{\text{cut off}} = 311$ nm dla warstwy bezpośrednio po naniesieniu i $\lambda_{\text{cut off}} = 318$ nm dla warstwy po wygrzewaniu [60]. Poniżej wartości $\lambda_{\text{cut off}}$ cienka warstwa tlenku jest już nieprzepuszczalna dla promieniowania świetlnego. Jak widać, wprowadzenie domieszki hafnu do matrycy TiO_2 spowodowało przesunięcie krawędzi absorpcji optycznej w zakres krótszych długości fal.



Rys. 4.10. Charakterystyka transmisji światła cienkich warstw HfTiO_4 , wytworzonych metodą LP HTRS, bezpośrednio po naniesieniu i po wygrzewaniu. Oznaczenie: T_λ – współczynnik transmisji równy 1, gdy warstwa jest w 100% przezroczysta

Dla porównania charakterystyki $T_\lambda = f(\lambda)$ dla niedomieszkowanej cienkiej warstwy TiO_2 oraz warstwy HfTiO_4 po naniesieniu zestawiono na rysunku 4.11. Na pod-

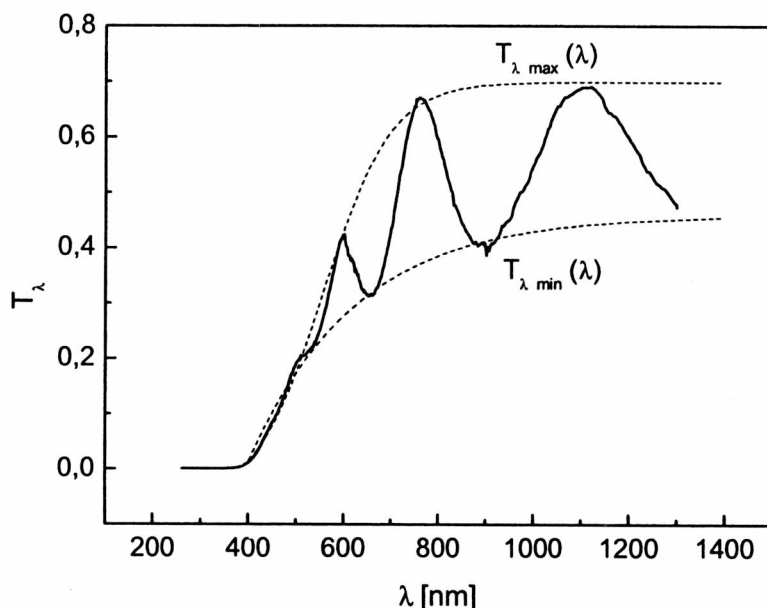
stawie analizy przebiegu obu charakterystyk stwierdzono, że długość fali odcięcia $\lambda_{\text{cut off}}$ dla TiO_2 wynosi 330 nm (rys. 3.25) [61], a dla HfTiO_4 , jak już podano, $\lambda_{\text{cut off}}$ wynosi 311 nm.



Rys. 4.11. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw TiO_2 oraz HfTiO_4 naniesionych na SiO_2 . Warstwy wytworzono metodą LP HTRS

Zazwyczaj wprowadzenie domieszki do matrycy TiO_2 powoduje przesunięcie długości fali odcięcia w stronę dłuższych fal [47, 54, 66, 125], a jeśli domieszki jest niewielka ilość, to $\lambda_{\text{cut off}}$ pozostaje praktycznie niezmienną [20, 21, 120, 209]. Mamy tu do czynienia z wypadkiem, gdy matryca TiO_2 po dodaniu dużej ilości domieszki hafnu staje się bardziej przezroczysta i, jak pokazano na rysunku 4.9, jest to zależność liniowa.

Na podstawie charakterystyki transmisji $T_\lambda = f(\lambda)$ można wyznaczyć inne podstawowe parametry optyczne badanej warstwy, stosując metodę obwiedni (*envelope method*) [8, 184, 253, 263]. Metoda ta może być stosowana, kiedy grubość cienkiej warstwy jest na tyle duża, że na charakterystyce transmisji $T_\lambda = f(\lambda)$ ujawniają się zmiany spowodowane interferencją światła odbijanego od granicy dwóch ośrodków optycznych o różnym współczynniku załamania: powietrze–cienka warstwa oraz cienka warstwa–podłoże. W wypadku cienkich warstw o grubości poniżej 100 nm zazwyczaj nie obserwuje się już interferencji. W metodzie obwiedni wykreśla się, na podstawie charakterystyki transmisji $T_\lambda = f(\lambda)$, linie (obwiednie) przebiegające przez kolejne maksima i minima jako ciągłą funkcję długości fali, co pokazano na rysunku 4.12 [8, 184, 253].



Rys. 4.12. Przykład charakterystyki transmisji światła przez cienką warstwę, na której linią przerywaną zaznaczono obwiednie przechodzące przez powtarzające się w widmie maksima $T_{\lambda \max}(\lambda)$ oraz minima $T_{\lambda \min}(\lambda)$

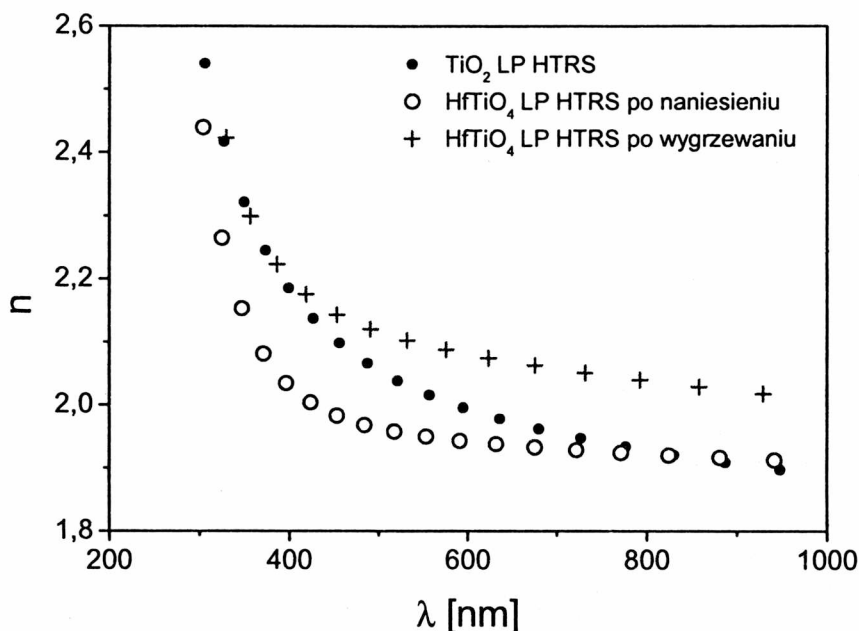
Na podstawie charakterystyki transmisji metodą obwiedni można wyznaczyć między innymi wartości współczynnika załamania światła n oraz współczynnika absorpcji α [184, 253].

Przebiegi charakterystyk współczynników załamania $n = f(\lambda)$ cienkich warstw HfTiO_4 , wytworzonych metodą LP HTRS, bezpośrednio po naniesieniu i po wygrzewaniu, zestawiono na rysunku 4.13. Dodatkowo zamieszczono charakterystykę $n = f(\lambda)$ dla cienkiej warstwy TiO_2 po naniesieniu. Jak widać, powyżej długości fali światła 500 nm współczynnik n przyjmuje w szerokim zakresie długości fal wartość równą około 1,95 dla cienkich warstw HfTiO_4 bezpośrednio po naniesieniu i około 2,05 dla warstw wygrzanych.

Jak widać na rysunku 4.13, wszystkie trzy charakterystyki mają podobny przebieg – wartości współczynników załamania gwałtownie się zwiększają w pobliżu krawędzi absorpcji.

Obserwowany efekt jest spowodowany międzypasmowymi przejściami elektronów, które są odpowiedzialne za absorpcję promieniowania świetlnego w cienkich warstwach. Z tego powodu większość tlenków jest nieprzepuszczalna dla światła widzialnego w zakresie promieniowania krótkofalowego [88].

Znajomość charakterystyk spektralnych współczynnika n jest istotna na przykład podczas projektowania przyrządów optycznych i fonicznych.



Rys. 4.13. Charakterystyki współczynników załamania $n = f(\lambda)$ cienkich warstw HfTiO₄, wytworzonych metodą LP HTRS, bezpośrednio po naniesieniu i po wygrzewaniu, w zestawieniu z przebiegiem zależności $n = f(\lambda)$ dla matrycy TiO₂

Wygrzewanie warstw zazwyczaj, oprócz zwiększenia krystaliczności warstwy i wymiarów ziaren, powoduje zwiększenie wartości współczynnika załamania światła [242]. Dane uzyskane za pomocą pomiarów optycznych dla wygrzewanych warstw HfTiO₄ potwierdzają taką zależność (rys. 4.13).

Jeśli chodzi o współczynnik absorpcji α , to przede wszystkim określa on pochłanianie promieniowania w ośrodku, w którym rozchodzi się światło. Bezpośrednio na podstawie widma transmisji światła (rys. 4.10) wyznacza się charakterystyki absorpcji cienkiej warstwy HfTiO₄ (rys. 4.14), za pomocą uproszczonej zależności [1, 233]

$$\alpha(\lambda) = d^{-1} \ln \left[\frac{1}{T_\lambda} \right], \quad (4.2)$$

w której d – grubość warstwy.

Na podstawie charakterystyk absorpcji światła $\alpha(\lambda)$ można przeprowadzić analizę struktury pasmowej cienkich warstw tlenków HfTiO₄ i określić szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} . Parametr ten wyznacza się za pomocą wzoru Tauc [110, 184, 263]

$$\alpha h\nu = \alpha_1 (h\nu - E_g^{\text{opt}})^\gamma, \quad (4.3)$$

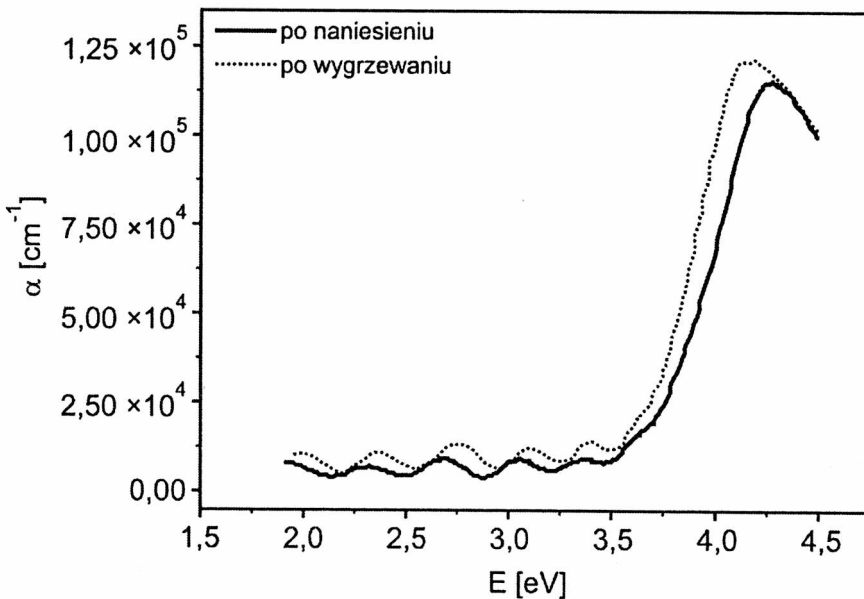
w którym:

h – stała Plancka,

ν – częstotliwość promieniowania,

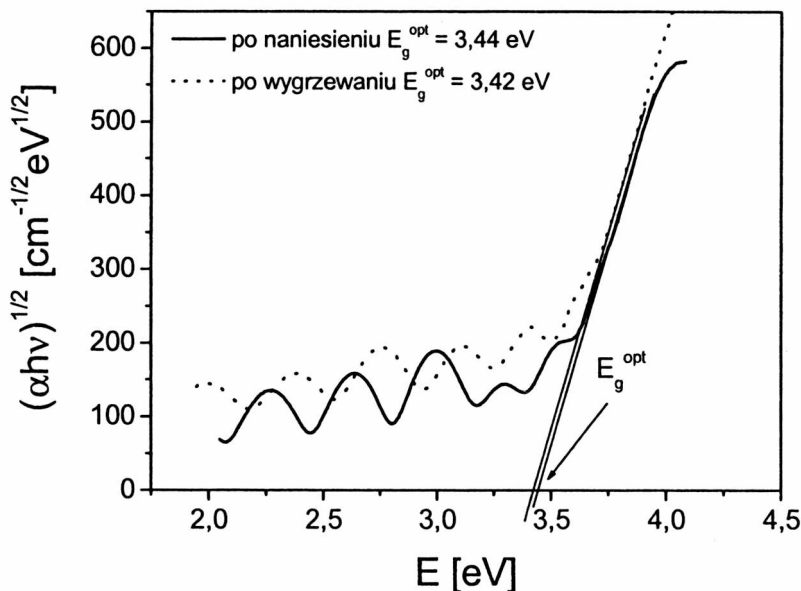
α_1 – współczynnik stały, który dla większości tlenków półprzewodnikowych zawiera się w przedziale 10^5 – $10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{1-\gamma}$,

γ – wykładnik potęgowy zależny od typu dominujących przejść elektronowych, który dla większości materiałów niemetalicznych przyjmuje wartość $\gamma = 2$ (co odpowiada dozwolonym skośnym przejściom elektronów między brzegiem pasma walencyjnego a brzegiem pasma przewodnictwa).



Rys. 4.14. Charakterystyka absorpcji światła cienkich warstw HfTiO_4 , wytworzonych metodą LP HTRS, bezpośrednio po naniesieniu i po wygrzewaniu

Szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} wyznacza się (po wstawieniu $\gamma = 2$ i przekształceniu wzoru (4.3)) na podstawie ekstrapolacji liniowej części charakterystyki $(\alpha h\nu)^{1/2}$ w funkcji energii E (rys. 4.15). Z przecięcia prostej z osią energii dla $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ można określić wartość $E_g^{\text{opt}} = 3,44 \text{ eV}$ dla cienkiej warstwy HfTiO_4 bezpośrednio po naniesieniu oraz $E_g^{\text{opt}} = 3,42 \text{ eV}$ – po wygrzaniu.



Rys. 4.15. Zależność $(\alpha h\nu)^{1/2}$ od energii dla cienkiej warstwy HfTiO_4 , otrzymanej metoda LP HTRS, bezpośrednio po naniesieniu. Na charakterystyce pokazano sposób wyznaczania szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt}

Jak widać, obie te wartości są do siebie podobne, ale znacznie się różnią od szerokości optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} dla czystych tlenków, gdyż w wypadku TiO_2 o strukturze rutylu $E_g^{\text{opt}} = 3,02 \text{ eV}$ [40], natomiast w wypadku HfO_2 w literaturze podawane są wartości $E_g^{\text{opt}} = 5,1 \text{ eV}$ [179] oraz $E_g^{\text{opt}} = 5,5 \text{ eV}$ [77]. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że w wypadku cienkiej warstwy HfTiO_4 wartość $E_g^{\text{opt}} = 3,44 \text{ eV}$ nie wpisuje się w tabeli 4.2 jako liniowa zależność od ilości domieszki, tylko jest bardziej zbliżona do wartości $E_g^{\text{opt}} = 3,5 \text{ eV}$ dla cienkich warstw TiO_2 w formie anatazu [122]. Powodem tego faktu jest zmiana struktury matrycy TiO_2 w strukturę HfTiO_4 [60].

W wypadku nanokrystalicznych tlenków pojęcie przerwy energetycznej ma inne znaczenie niż powszechnie stosowane w odniesieniu do materiałów krystalicznych. W materiałach tlenkowych, podobnie jak w materiałach amorficznych, granice pasma walencyjnego oraz przewodnictwa (stanów rozciąglonych) nie są już tak ostre, jak w innych materiałach krystalicznych. Rozmycie granicy stanów rozciąglonych powoduje pojawienie się tak zwanych ogonów gęstości stanów. Krawędzie rozdzielające obszary stanów zlokalizowanych i rozciąglonych nazywane są krawędziami ruchliwości [94, 163, 192].

Dla większości tlenków metali zależność α od energii E w zakresie wartości współczynnika absorpcji $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ jest określana równaniem [162, 184, 192]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right), \quad (4.4)$$

w którym:

α_0 – współczynnik stały,

E_u – energia Urbacha.

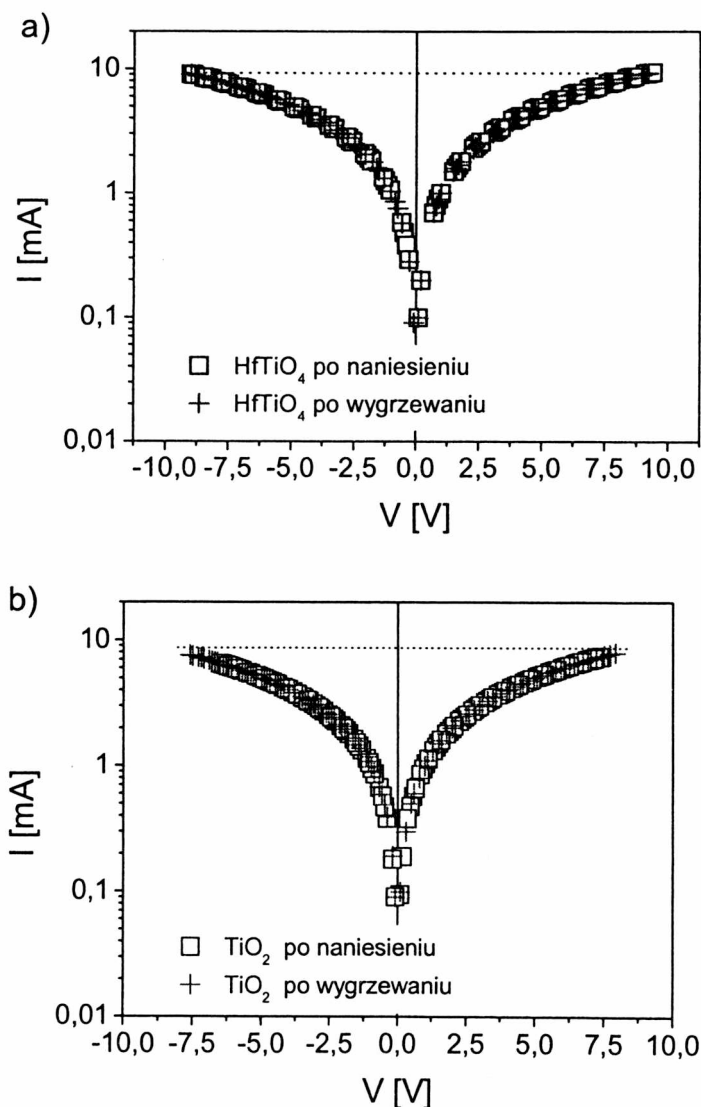
Energia Urbacha E_u jest jednym z najważniejszych parametrów optycznych, charakteryzujących właściwości półprzewodników amorficznych [192]. Wartość E_u (jak już podano wcześniej) bardzo często jest interpretowana jako szerokość ogonów gęstości stanów zlokalizowanych i jest słabo zależna od temperatury [98]. Duża wartość E_u świadczy między innymi o różnych rozmiarach oraz zróżnicowanych kształtach ziaren w warstwie, a także o występowaniu fluktuacji w przestrzennym rozkładzie granic ziaren.

Na podstawie analizy widma absorpcji światła można uzyskać informację dotyczącą szerokości ogonów gęstości stanów zlokalizowanych. Po zlogarytmowaniu wzoru (4.4), opisującego zależność współczynnika absorpcji od energii dla cienkich warstw tlenków, a następnie po ekstrapolacji liniowej części wykresu $\ln \alpha = f(E)$, można określić energię Urbacha E_u . Liniowy przebieg charakterystyki oznacza eksponencjalny wzrost liczby przejść elektronów między zlokalizowanymi poziomami ogonów gęstości stanów a pasmem rozciągniętym [98, 192].

W porównaniu z wartością E_u wyznaczoną dla cienkich warstw niedomieszkowanego TiO_2 , gdzie $E_u = 0,16 \text{ eV}$ [61], wprowadzenie domieszek hafnu do matrycy TiO_2 spowodowało dodatkowe poszerzenie ogonów gęstości stanów, a mianowicie dla HfTiO_4 bezpośrednio po naniesieniu $E_u = 0,265 \text{ eV}$, a po wygrzaniu $E_u = 0,217 \text{ eV}$ [60]. Małe wartości energii Urbacha świadczą o wysokim stopniu uporządkowania struktury krystalograficznej. Fakt ten został potwierdzony na podstawie obrazów otrzymanych za pomocą AFM (rys. 4.6).

4.2.3. Właściwości elektryczne cienkich warstw HfTiO_4

Ze względu na potencjalnie duże możliwości zastosowania w mikroelektronice nanokrystalicznych cienkich warstw tlenków Ti–Hf istotne jest również określenie ich właściwości elektrycznych. Chen i inni stwierdzili, że istnieje możliwość wytwarzania mieszanych tlenków Ti–Hf jako cienkich warstw dielektrycznych stosowanych w strukturach MOS [30]. Zastosowanie mieszanego składu takich dwóch tlenków, jak TiO_2 (o przerwie energetycznej około 3 eV i przenikalności elektrycznej około 80) oraz HfO_2 (o przerwie energetycznej około 5,5 eV i przenikalności elektrycznej około 20), pozwala uzyskać lepsze właściwości elektryczne niż czystych tlenków TiO_2 lub HfO_2 .



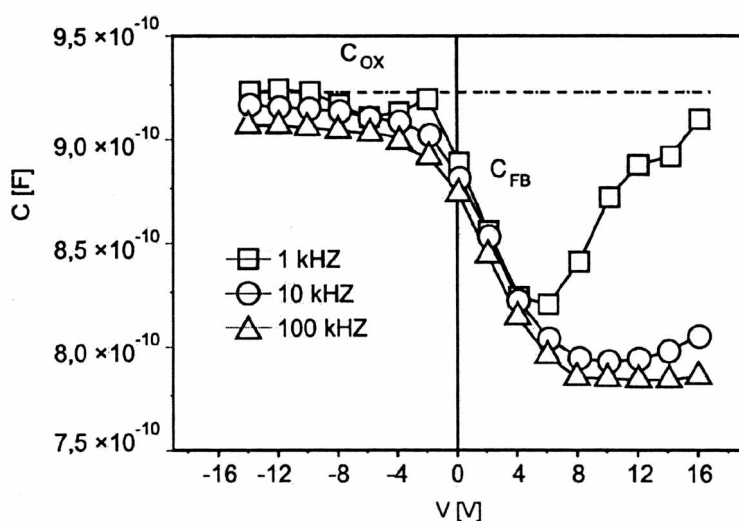
Rys. 4.16. Charakterystyki prądowo-napięciowe struktur MOS z cienkimi warstwami: a) HfTiO_4 , b) TiO_2 , mierzone bezpośrednio po procesie nanoszenia metodą LP HTRS

Zbadano i przeanalizowano właściwości elektryczne struktur MOS z cienkimi warstwami TiO_2 oraz HfTiO_4 , wytworzonymi metodą LP HTRS [53, 62]. Warstwy te naniesiono na standardowe podłoża krzemowe o orientacji (100). Wybrane warstwy poddano dodatkowemu poprocesowemu wygrzewaniu w temperaturze 1000 K przez 2 godziny w powietrzu. W celu wykonania pomiarów elektrycznych, na przygotowane warstwy, o różnym składzie bazowym, naniesiono (przez maskę mechaniczną) kon-

takty o średnicy 3 mm. Właściwości elektryczne zbadano na podstawie pomiarów prądowo-napięciowych (I - V) oraz pojemnościowo-napięciowych (C - V).

Wyniki pomiarów, przedstawione w półlogarytmicznym układzie współrzędnych, pokazano na rysunku 4.16a (dla cienkiej warstwy HfTiO_4) oraz rysunku 4.16b (dla cienkiej warstwy TiO_2). Jak widać, kształt charakterystyk jest podobny do charakterystyk obserwowanych w wypadku klasycznych struktur MOS. Podobna wartość prądu, zarówno w zakresie akumulacji, jak i inwersji, wskazuje na niewielki prąd upływu badanych struktur.

Pomiary C - V wykonano przy wybranych częstotliwościach sygnału pomiarowego. Na rysunku 4.17 pokazano charakterystyki zmierzone dla struktury MOS z wygrzaną cienką warstwą HfTiO_4 .



Rys. 4.17. Eksperymentalne charakterystyki pojemności C w funkcji napięcia polaryzacji V górnej elektrody struktur z cienkimi warstwami tlenków HfTiO_4 przy różnych częstotliwościach sygnału pomiarowego [53]

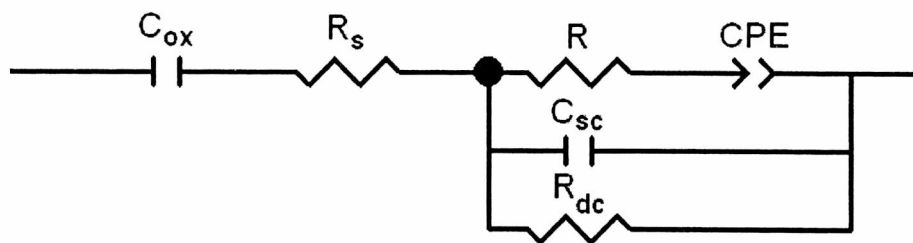
Przebieg pokazanych charakterystyk jest podobny do tych, jakie obserwuje się w wypadku klasycznych struktur MOS. Na rysunku 4.17 widoczne są (w zależności od wartości i kierunku przyłożonego napięcia) trzy typowe zakresy:

- akumulacji,
- zubożenia,
- inwersji.

W zakresie ujemnych wartości napięcia polaryzacji badanej struktury ładunek elektronów na bramce (górnej elektrodzie) kompensowany jest przez dodatni ładunek dziur zgromadzonych przy powierzchni granicznej tlenek-półprzewodnik. W wypad-

ku idealnej struktury MOS wartość pojemności mierzonej w stanie akumulacji odpowiada pojemności samego tlenku C_{ox} . Przełączenie napięcia polaryzacji w zakres dodatni powoduje zubożenie dziurowego ładunku „międzypowierzchni” w ładunek dziur, co prowadzi do powstania dodatkowej pojemności C_{FB} , pochodzącej od warstwy zubożonej. W zakresie niskich częstotliwości zachodzi inwersja i w wypadku silnej inwersji ponownie $C \approx C_{ox}$. Zwiększenie częstotliwości sygnału pomiarowego powoduje, że zmiany ładunku na powierzchni granicznej nie nadążają za zmianami częstotliwości sygnału pomiarowego, dlatego na charakterystykach $C-V$ widoczny jest jedynie stan zubożenia.

W celu wyznaczenia parametrów materiałowych wytworzonych warstw konieczne jest zbudowanie odpowiedniego elektrycznego modelu zastępczego. Istota takiego modelu polega na znalezieniu układu zawierającego elementy RLC, który można by przyporządkować badanej strukturze [132]. Zazwyczaj w elektrycznym układzie zastępczym poszczególnym obszarom próbki można przyporządkować szeregowo połączone równoległe człony RC. Model taki, w wypadku badanych struktur MOS, przedstawiono na rysunku 4.18.



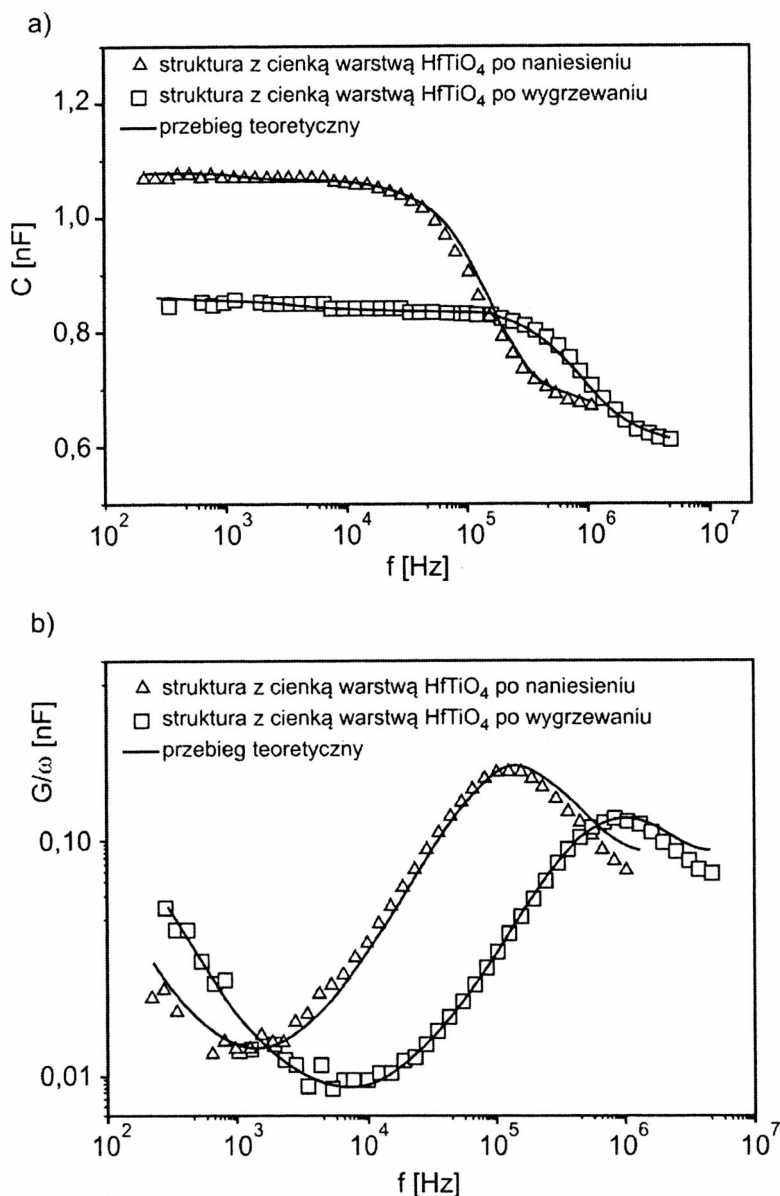
Rys. 4.18. Elektryczny układ zastępczy badanych struktur MOS: C_{ox} – pojemność elektryczna warstwy, C_{sc} – pojemność elektryczna warstwy ładunku przestrzennego, CPE – element stałofazowy, R_s – rezystancja szeregową, R_{dc} – rezystancja stałoprądowa, R – rezystancja [53]

W nieliniowych układach rzeczywistych pojemność C często zastępuje się tzw. elementem stałofazowym CPE (*constant phase element*), który lepiej określa charakterystyki rzeczywiste [228]. Zjawiska związane z doprowadzeniami, jak również rezystancja samej elektrody, reprezentowane są przez szeregowo połączoną rezystancję R_s .

Zastosowanie elektrycznego układu zastępczego umożliwia, na podstawie modelowania, przez dopasowywanie krzywych teoretycznych (nieliniową metodą najmniejszych kwadratów (*nonlinear least square fitting* – NLSSF [53, 55, 63, 133]) do krzywych doświadczalnych, uzyskanie informacji o procesach relaksacji dielektrycznej zachodzących w badanych strukturach. W układzie zastępczym procesy relaksacyjne są reprezentowane przez ładowanie-rozładowywanie pojemności (lub elementów stałofazowych) szeregowo (i (lub) równoległe) połączonych z rezystancją.

Na rysunku 4.19 przedstawiono eksperymentalne charakterystyki pojemności C (rys. 4.19a) oraz konduktancji G/ω (rys. 4.19b) w funkcji częstotliwości f struktur

z cienkimi warstwami tlenków HfTiO_4 na podłożu krzemowym oraz wynik modelowania z zastosowaniem przyjętego układu zastępczego.



Rys. 4.19. Eksperymentalne charakterystyki pojemności C (a), konduktancji G/ω (gdzie ω – częstotliwość kołowa [rad/sec]) (b) w funkcji częstotliwości f struktur z cienkimi warstwami tlenków HfTiO_4 na podłożu krzemowym (linie ciągłe – krzywe teoretyczne dopasowane na podstawie elektrycznego modelu zastępczego)

W tabeli 4.3 zestawiono wartości parametrów elektrycznego układu zastępczego uzyskane na drodze modelowania. Biorąc pod uwagę geometrię badanych struktur MOS, a także wyniki pomiarów charakterystyk pojemności i konduktancji, zmierzonych w zakresie częstotliwości od 5 Hz do 10 MHz, wyznaczono efektywną, względną przenikalność elektryczną, która na przykład dla struktury z cienką warstwą HfTiO_4 bezpośrednio po naniesieniu wynosiła $\epsilon_r \approx 58$, a w wypadku struktury z warstwą wygrzewaną $\epsilon_r \approx 19$. Relatywnie duża wartość przenikalności elektrycznej ($\epsilon_r \approx 58$) świadczy o dużym udziale procesów relaksacji dielektrycznej zachodzących przede wszystkim w obszarach zlokalizowanych na granicach nanokrystalicznych ziaren HfTiO_4 .

Tabela 4.3. Wartości parametrów elektrycznego układu zastępczego (rys. 4.18) wyznaczone metodą NLSSF dla struktur MOS z cienkimi warstwami HfTiO_4

Struktura z HfTiO_4	R_s Ω	C_{ox} nF	R k Ω	CPE		C_{sc} nF	R_{dc} M Ω	τ μs	ϵ_r
				$Q (S \cdot s^n)$	n				
Po naniesieniu	12,4	7,54	2,32	$5,516 \cdot 10^{-10}$	0,99	0,747	22,4	1,246	58,5
Po wygrzewaniu	4,3	2,43	0,43	$5,535 \cdot 10^{-10}$	0,98	0,822	5,6	0,193	18,9

Oznaczenia: τ – czas, CPE – element stałofazowy.

Po wygrzewaniu część aktywnych elektrycznie defektów strukturalnych zanika (potwierdzają to badania XRD oraz XPS – p. 4.2.1), dlatego wartość ϵ_r maleje. Otrzymany wynik potwierdza możliwość wytwarzania dielektrycznych cienkich warstw na bazie Ti–Hf o właściwościach elektrycznych pożądanych w mikroelektronice [19, 45, 53, 62].

Na podstawie wykonanych badań właściwości elektrycznych cienkich nanokrystalicznych warstw, wytworzonych metodą LP HTRS, stwierdzono możliwość ich zastosowania w mikroelektronice jako tlenków podbramkowych w strukturach MOS [53].

4.3. Właściwości cienkich nanokrystalicznych warstw TiO_2 otrzymanych metodą HE RMS modyfikowane przez domieszkowanie terbem

Bardzo znaczące zmiany właściwości cienkich nanokrystalicznych warstw TiO_2 jako matrycy można uzyskać po domieszkowaniu tych warstw pierwiastkami z grupy ziem rzadkich (*rare earth* – RE), inaczej lantanowcami (tab. 4.4). Lantanowce stanowi grupa 15 pierwiastków, należących do szóstego okresu: od lantanu ($Z = 57$) do lutetu ($Z = 71$), (tab. 4.4). Duże podobieństwo chemiczne powoduje, że w przyrodzie często są spotykane niemal wszystkie lantanowce w tych samych minerałach. Do najważniej-

szych źródeł pierwiastków RE należą: monacyt, bastnezyt i ksenotym, gadolinit oraz apatyt [102, 241]. W stanie wolnym są one metalami srebrzystobiałymi, łatwo matowiejącymi na powietrzu.

Tabela 4.4. Wybrane dane na temat lantanowców [74]

Pierwiastek	Liczba atomowa	Stopień utlenienia	Promień atomowy	Promień jonowy	Gęstość 293 K	Temperatura topnienia
			pm		g/cm ³	K
La	57	+3	187,7	122 (3+)	6,145 (298 K)	1194
Ce	58	+3, (+4)	182,5	107 (3+), 94 (4+)	8,240 (298 K)	1072
Pr	59	+3, (+4)	182,8	106 (3+), 92 (4+)	6,773	1204
Nd	60	(+2), +3 (+4)	182,1	104 (3+)	7,007	1294
Pm	61	+3	181	106 (3+)	7,220 (298 K)	1441
Sm	62	(+2), +3	180,2	111 (2+), 100 (3+)	7,520	1350
Eu	63	(+2), +3	204,2	112 (2+), 98 (3+)	5,243	1095
Gd	64	+2, +3	180,2	97 (+3)	7,9004	1586
Tb	65	+3, (+4)	178,2	93 (3+), 81 (4+)	8,229	1629
Dy	66	+2, +3, (+4)	177,3	91 (3+)	8,550	1685
Ho	67	+3	176,6	89 (3+)	8,795	1747
Er	68	+3	175,7	89 (3+)	9,066	1802
Tm	69	(+2), +3	174,6	104 (3+), 94 (4+)	9,321	1818
Yb	70	(+2), +3	194	113 (2+), 86 (3+)	6,965	1097
Lu	71	+3	173,4	85 (3+)	9,840	1936

Większość pierwiastków RE charakteryzuje się siecią krystaliczną heksagonalną o najgęstszym wypełnieniu przestrzennym, tj. strukturą typu A_3 . Lantanowce należą do metali ciężkich. Ich temperatura topnienia leży powyżej 1000 K, a w wypadku lutetu osiąga największą wartość, równą 1936 K. Wszystkie pierwiastki RE są metalami chemicznie aktywnymi. W wysokiej temperaturze rozkładają wodę z wydzielaniem wodoru. Ta reaktywność w stosunku do wody nieznacznie maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej. W podwyższonej temperaturze lantanowce reagują ze wszystkimi pierwiastkami, oprócz gazów szlachetnych. W temperaturze pokojowej

lżejsze lantanowce reagują z tlenem w sposób gwałtowny. W ogrzanym powietrzu zapalają się poniżej temperatury 473 K. Wszystkie jony lantanowców występują na +3 stopniu utlenienia. Dla lantanu, gadolinu i lutetu jest to jedyny stopień utlenienia. Z pozostałych lantanowców: cer, prazeodym, neodym, terb i dysproz występują ponadto na +4 stopniu utlenienia, a neodym, samar, europ, tul i iterb na +2 stopniu utlenienia.

W literaturze przedmiotu można znaleźć liczne przykłady zastosowania lantanowców w laserach, wyświetlaczach, czujnikach, pamięciach optycznych czy w innych urządzeniach optoelektronicznych [81, 127, 185, 235]. Najczęściej lantanowce stosuje się do modyfikacji właściwości optycznych różnych matryc. W literaturze opisywane są na przykład właściwości emisyjne jonów:

- Er w matrycach GaN [115] oraz w $\text{TiO}_2\text{--HfO}_2$ [3],
- Sm w matrycach AlN [250] oraz w TiO_2 [84],
- Ce w matrycach TiO_2 [113, 153],
- Nd w matrycach SiO_2 [219] oraz w TiO_2 [84, **120**, 270]
- Eu w matrycach $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ [262], AlN [250], GaN [115] oraz w TiO_2 [**20**, 84, **120**, **209**],
- Tb w matrycach $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ [109], AlN [250], GaN [193] oraz w TiO_2 [84, 113, **120**].

Dużo mniej publikacji dotyczy modyfikacji właściwości strukturalnych matrycy TiO_2 przez wprowadzenie do niej pierwiastków z grupy lantanowców.

Istnieje na przykład możliwość stabilizacji struktury anatazu w temperaturze powyżej 800 °C w wypadku zastosowania określonej ilości domieszki, np.: europu [**51**, **58**, 267], neodymu [23] lub terbu [**123**, **252**].

W niniejszym podrozdziale pokazano, jak metodą HE RMS zmodyfikowano właściwości cienkich warstw matrycy TiO_2 różną ilością domieszki terbu. Jako domieszkę wybrano pierwiastek z grupy lantanowców, ze względu na możliwość znacznego rozszerzenia obszarów zastosowań takiego domieszkowanego TiO_2 .

Tabela 4.5. Zestawienie wybranych parametrów terbu oraz tytanu jako pierwiastków [12, 22]

Pierwiastek		Tb	Ti
Liczba atomowa		65	22
Konfiguracja elektronowa		$4f^9 6s^2$	$3d^2 4s^2$
Stopień utlenienia		+3 (+4)	(+2,+3) +4
Promień	atomowy nm	178,2	146
	jonowy nm	93 (Tb^{3+})	64 (Ti^{4+})
Gęstość w 293 K g/cm^3		8,229	4,540
Temperatura topnienia K		1629	1933
Struktura krystalograficzna pm		heksagonalna ($a = 360,10$; $c = 569,36$)	heksagonalna ($a = 295,11$; $c = 468,43$)

Terb i tytan – jako pierwiastki – różnią się od siebie wieloma parametrami (tab. 4.5). Gęstość terbu jest prawie dwukrotnie większa niż tytanu, a temperatura topnienia terbu jest o 300 stopni niższa niż tytanu. Z kolei promienie jonowe obu pierwiastków różnią się o około 30% (dla $\text{Tb}^{3+} = 93$ nm, a dla $\text{Ti}^{4+} = 64$ nm). Ze względu na dużą różnicę w wartościach promieni jonowych, podstawienie jonów tytanu przez jony terbu czy wbudowanie terbu w sieć TiO_2 jest mało prawdopodobne [123].

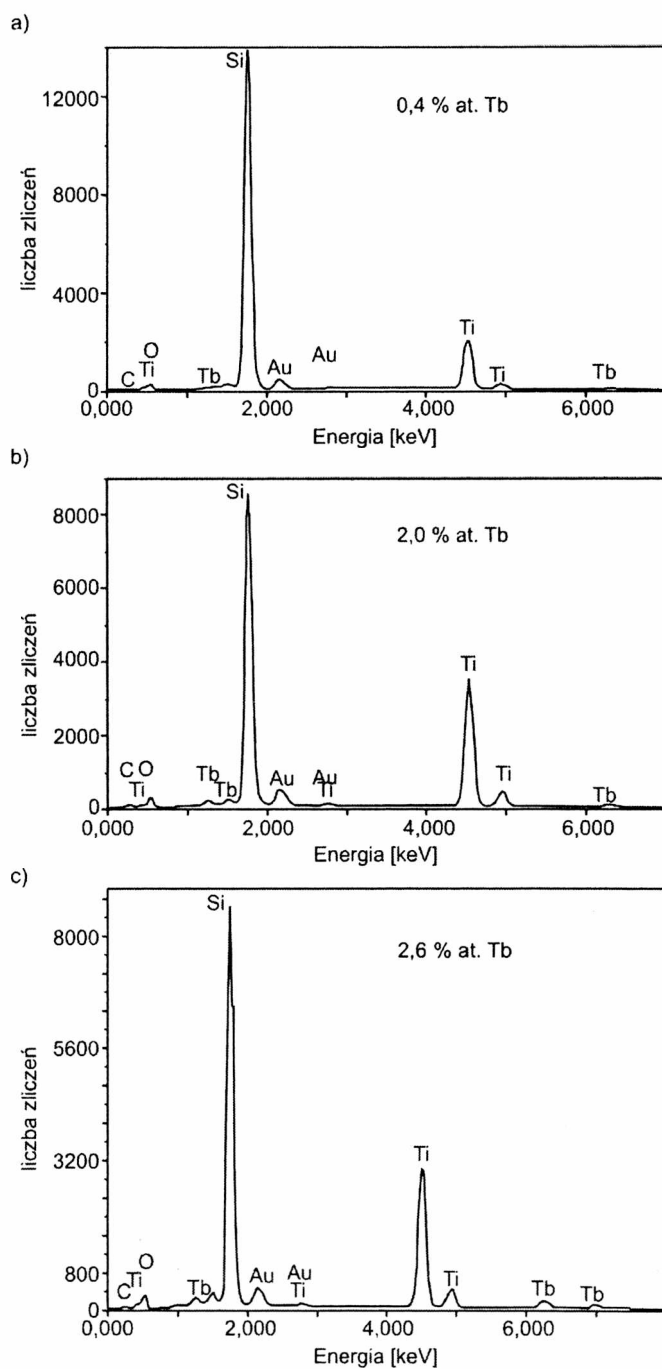
W kolejnych podrozdziałach przeanalizowano następujące właściwości wytworzonych cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$: strukturalne (p. 4.3.1), stechiometrię (p. 4.3.2), optyczne na podstawie wyników uzyskanych metodą transmisji światła (p. 4.3.3), a także właściwości fotoluminescencyjne (p. 4.3.4).

4.3.1. Właściwości strukturalne cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem

Jak pokazano w rozdziale 2., istnieje potrzeba wytwarzania cienkich warstw TiO_2 zarówno o strukturze krystalograficznej anatazu, jak i rutylu, czy też układu dwufazowego anataz–rutyl. Pożądaną strukturę można uzyskać między innymi dzięki zastosowaniu odpowiedniej domieszki w ściśle określonej ilości. Pokazano to na przykładzie terbu, który został wprowadzony do matrycy TiO_2 z targetu mozaikowego w procesie HE RMS [21, 123].

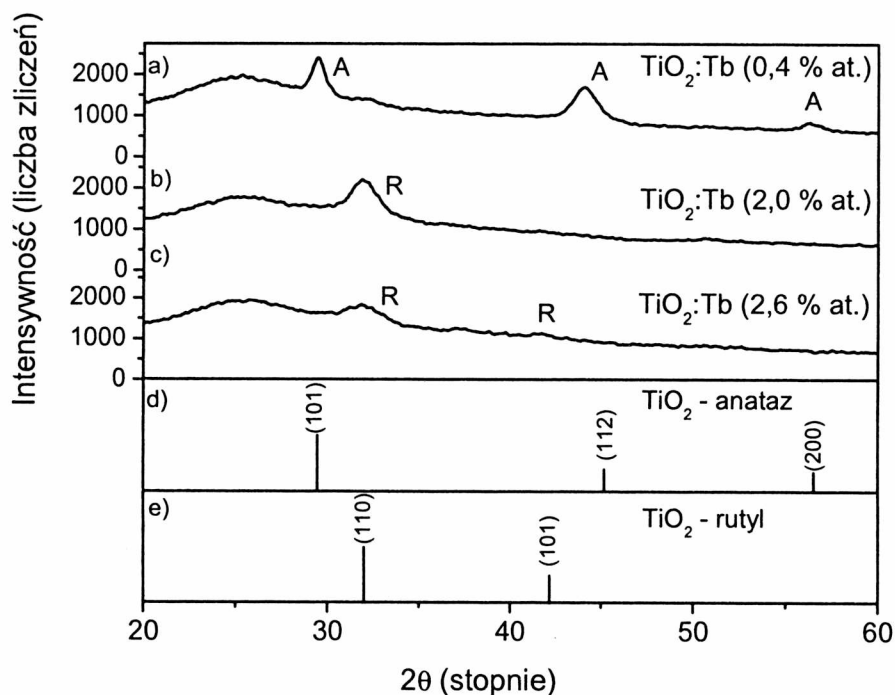
Skład wytworzonych cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ zweryfikowano za pomocą metody mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Do analizy wybrano cienkie warstwy, w których zawartość terbu określono w procentach atomowych. Na rysunku 4.20 pokazano widma EDS trzech warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$, w których określono obecność terbu na poziomie: 0,4, 2,0 oraz 2,6%. Na wszystkich przebiegach widać dominujący pik Si, ponieważ warstwy położone były na podłożu krzemowym, a także obecność złota, którym pokrywa się badane powierzchnie przed analizą. Należy tu zaznaczyć, że metoda XRD nie pokazała obecności domieszki terbu, natomiast metoda XPS (p. 4.3.2) ujawniła obecność terbu, ale tylko w wypadku warstwy o największej jego zawartości, czyli 2,6% at.

Właściwości strukturalne wytworzonych cienkich warstw określono za pomocą metody XRD. Dyfraktogramy cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ naniesionych na podłożu SiO_2 metodą HE RMS pokazano na rysunku 4.21. Do dyfraktogramów na rysunku 4.21 dołączono identyfikacyjne dane standardowe dyfraktometru proszkowego z karty PDF dla anatazu (rys. 4.21d) [199] i rutylu (rys. 4.21e) [200]. Badania wykonane metodą XRD pokazały, że zmieniając w określonym zakresie ilość domieszki terbu, można wpływać na rodzaj struktury cienkiej warstwy TiO_2 , jaka występuje bezpośrednio po procesie nanoszenia. Należy tu podkreślić, że w metodzie HE RMS z zastosowaniem targetu tytanowego bezpośrednio po nanoszeniu otrzymywane są cienkie warstwy TiO_2 o strukturze rutylu (p. 3.2.1). Domieszka terbu spełnia tu zatem bardzo ważną rolę, umożliwiając otrzymanie metodą HE RMS poprocesowego anatazu (rys. 4.21a). Znacznie rozszerza to obszar zastosowań tej metody w praktyce, gdzie są pożądane różne formy krystalograficzne: anataz, rutyl i układ dwufazowy anataz–rutyl (co przedstawiono w rozdz. 2.).



Rys. 4.20. Widma EDS cienkich warstw $\text{TiO}_2:\text{Tb}$, wytworzonych metodą HE RMS, naniesionych na podłoże Si o zawartości domieszki terbu:

a) 0,4% at., b) 2,0% at., c) 2,6% at.



Rys. 4.21. Dyfraktogramy XRD cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych różną ilością terbu, wytworzonych na podłożu SiO_2 metodą HE RMS, bezpośrednio po procesie ich naniesienia:

a) $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (Tb 0,4% at.), b) $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (Tb 2% at.), c) $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (Tb 2,6% at.)

oraz refleksy odczytane na podstawie kart PDF, odpowiednio dla: d) anatazu [199] oraz e) rutylu [200]

Jak widać na rysunku 4.21a, zastosowanie domieszki terbu w ilości 0,4% at. zablokowało tworzenie się struktury rutylu bezpośrednio po procesie nanoszenia cienkich warstw. Z kolei, gdy ilość domieszki terbu zwiększono do 2,0% at. (rys. 4.21b) oraz do 2,6% at. (rys. 4.21c), otrzymano bezpośrednio po procesie nanoszenia cienkich warstw strukturę rutylu, tak jak to było w wypadku niedomieszkowanej matrycy TiO_2 wytwarzanej metodą HE RMS (rys. 3.13). Dyfraktogramy XRD nie wykazały natomiast występowania faz związanych z samym terbem ani jego tlenkami w żadnej z wytworzonych warstw [123].

W tabeli 4.6 zestawiono wyniki badania cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$, uzyskane metodą XRD. Dodatkowo, na podstawie wzoru (3.3), określono charakter naprężeń występujących w warstwach. Dodatni znak parametru Δd , zdefiniowanego jako względna różnica odległości międzypłaszczyznowych ($d - d_{\text{PDF}}$), świadczy o tym, że we wszystkich warstwach występują naprężenia rozciągające, podobnie jak w wypadku matrycy niedomieszkowanego TiO_2 , wytworzonej w procesie HE RMS (tab. 3.3).

Tabela 4.6. Zestawienie parametrów strukturalnych cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$, wytworzonych metodą HE RMS, bezpośrednio po ich naniesieniu na podłoża z SiO_2

Cienka warstwa	Rodzaj struktury	D nm	d nm	Δd %	Rodzaj naprężeń
$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.)	anataz	11,7	0,3522	+0,057	rozciągające
$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,0% at.)	rutyl	6,6	0,3265	+0,058	rozciągające
$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.)	rutyl	6,6	0,3248	+0,031	rozciągające
PDF nr 211272 TiO_2	anataz	–	0,3520	–	–
PDF nr 211276 TiO_2	rutyl	–	0,3247	–	–

Oznaczenia: D – rozmiar ziaren, d – odległość międzypłaszczyznowa, Δd – względna różnica odległości międzypłaszczyznowych d oraz d_{PDF}

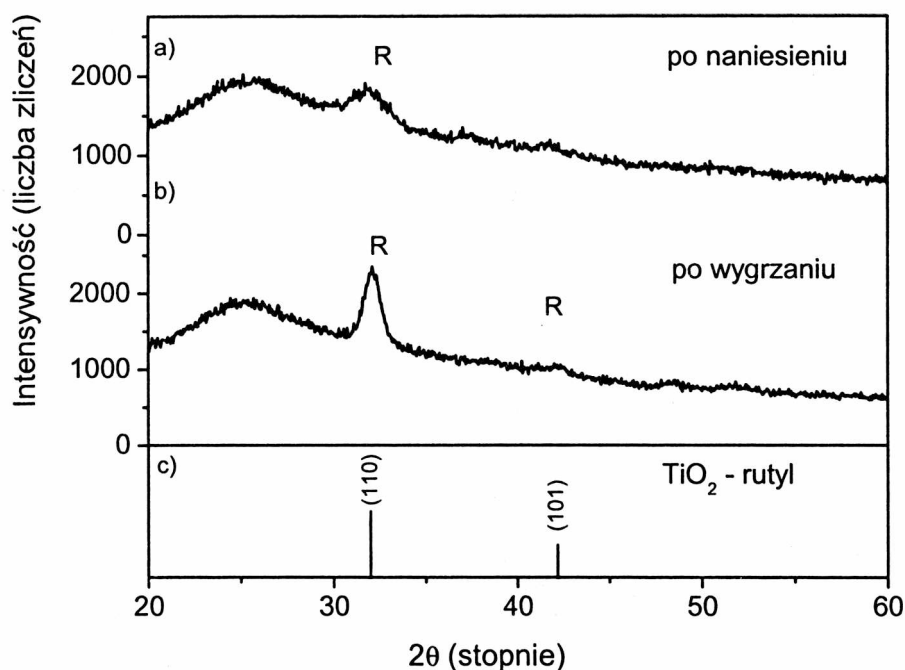
Jak wynika z tabeli 4.6, metodą HE RMS uzyskano cienkie warstwy o strukturze anatazu, w których średnia wielkość ziaren była prawie dwukrotnie mniejsza niż w wypadku metody LP HTRS (odpowiednio: 11,7 nm i 21,3 nm – tab. 4.7). Podobny efekt zaobserwowano w wypadku rutyli, gdyż średni rozmiar ziaren rutyli bezpośrednio po naniesieniu w domieszkowanych cienkich warstwach $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,0% at.) oraz $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) wyniósł 6,6 nm, czyli o 30% mniej niż w wypadku matrycy TiO_2 , otrzymanej również metodą HE RMS (8,7 nm – tab. 4.7). Można więc stwierdzić, że domieszkowanie odpowiednią ilością terbu w metodzie HE RMS powoduje zwiększenie nanokrystaliczności struktury cienkich warstw. Fakt ten potwierdzają jeszcze bardziej dobitnie wyniki pokazane na rysunku 4.22. Za pomocą metody XRD porównano właściwości strukturalne $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) po naniesieniu i po wygrzaniu w temperaturze 800 °C, a wyniki zestawiono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Porównanie wyników XRD uzyskanych dla cienkiej warstwy TiO_2 (na podstawie tab. 3.3), dla cienkiej warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (na podstawie tab. 4.6) oraz wyników przedstawionych na rysunku 4.22 dla cienkiej warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ wygrzanej

Metoda nanoszenia	Cienka warstwa	Rodzaj struktury	D nm	Rodzaj naprężeń
LP HTRS po naniesieniu	TiO_2	anataz	21,3	ściskające
HE RMS po naniesieniu	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.)	anataz	11,7	rozciągające
HE RMS po naniesieniu	TiO_2	rutyl	8,7	rozciągające
HE RMS po wygrzaniu w temperaturze 800 °C	TiO_2	rutyl	26,9	rozciągające
HE RMS po naniesieniu	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.)	rutyl	6,6	rozciągające
HE RMS po wygrzaniu w temperaturze 800 °C	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.)	rutyl	10,2	ściskające

Okazuje się, że w obecności terbu w matrycy o strukturze rutylu średni rozmiar ziaren zwiększył się, przy wzroście temperatury do $800\text{ }^\circ\text{C}$, z 6,6 do zaledwie 10,2 nm, podczas gdy w matrycy TiO_2 bez domieszki terbu ten wzrost był trzykrotny (odpowiednio z 8,7 do 26,9 nm).

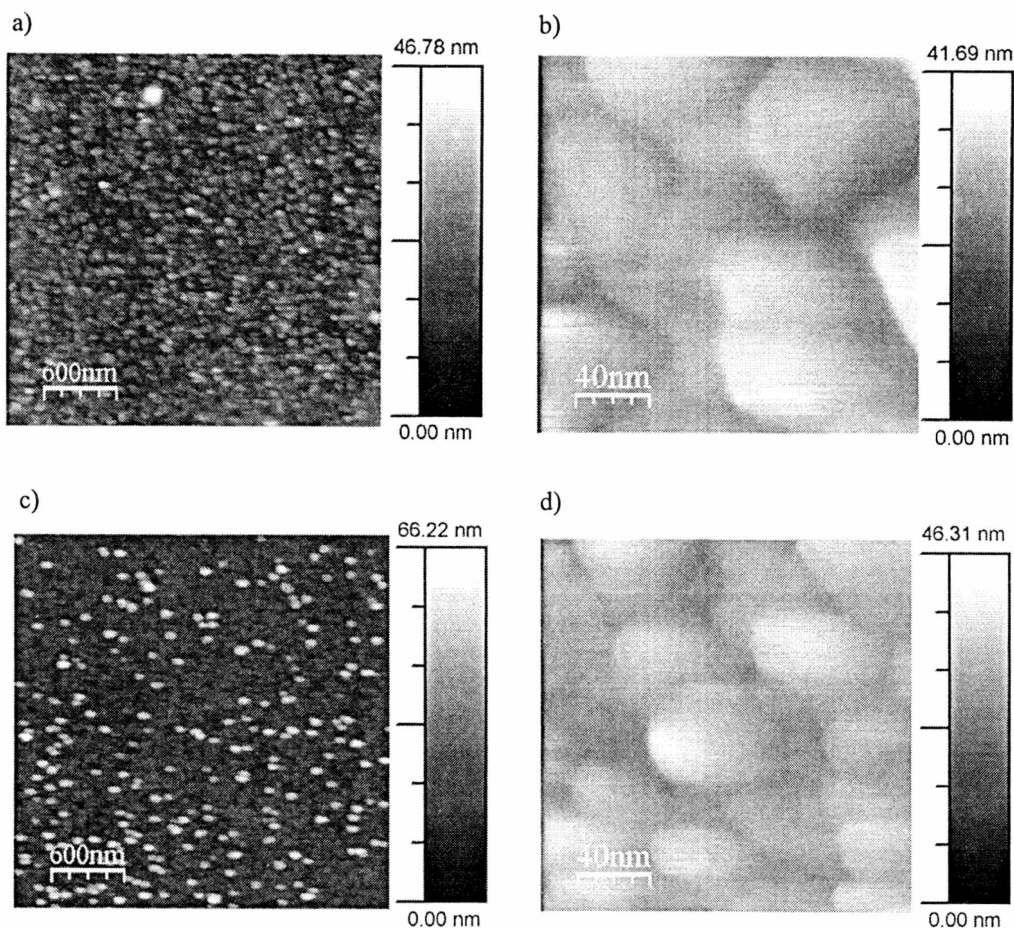
Na podstawie zaprezentowanych wyników można zatem stwierdzić, że dzięki odpowiednio dobranej ilości domieszki terbu podczas wytwarzania cienkich warstw metodą HE RMS można utrzymać nanokrystaliczność struktury, nawet przy wysokotemperaturowych zastosowaniach tych warstw. Podobny wpływ na strukturę matrycy TiO_2 stwierdzono także w wypadku innych lantanowców [20, 51, 58, 122].



Rys. 4.22. Dyfraktogramy XRD cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.), wytworzonych na podłożu SiO_2 metodą HE RMS: a) bezpośrednio po procesie ich naniesienia oraz b) po wygrzaniu w temperaturze $800\text{ }^\circ\text{C}$, c) refleksy odczytane na podstawie karty PDF [200]

Na rysunku 4.23 porównano obrazy AFM ziaren na powierzchni cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ o zawartości domieszki terbu 0,4% at. (rys. 4.23a,b) oraz 2,0% at. (rys. 4.23c,d). Jak widać, uzyskano wysoki stopień uporządkowania ziaren, dużą gęstość ich upakowania oraz wyraźny, preferowany kierunek wzrostu ziaren. Wielkość i rozkład ziaren są jednorodne na całej powierzchni próbki. Widać ponadto, że ziarna struktury anatazu bezpośrednio po naniesieniu są znacznie większe (rys. 4.23b) niż ziarna struktury rutylu bezpośrednio po naniesieniu (rys. 4.23d). W standardowych

procesach rozpylania jest odwrotnie, gdyż strukturę rutylu uzyskuje się dopiero po wygrzaniu warstwy w temperaturze przynajmniej 700 °C, a wtedy ziarna znacznie się powiększają.



Rys. 4.23. Obrazy AFM typu przy różnym powiększeniu powierzchni cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ o różnej zawartości Tb, wytworzonych za pomocą metody HE RMS na podłożu SiO_2 , bezpośrednio po ich naniesieniu: a), b) 0,4% at., c), d) 2,0% at.

Cienkie warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.), które po naniesieniu miały strukturę anatazu (tab. 4.6) dodatkowo wygrzano, w celu zaobserwowania temperatury przejścia anatazu w rutyl. Zazwyczaj przejście fazowe anatazu do stabilnej formy rutylu zachodzi w temperaturze około 700 °C [40, 263]. Wygrzewanie cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) przeprowadzono w temperaturze 800 °C przez dwie godziny w powietrzu.

Na rysunku 4.24 przedstawiono dyfraktogramy XRD cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) naniesionych na podłoża SiO_2 (rys. 4.24a,b) oraz Si (100) (rys. 4.24cd). Na podstawie wyników badań stwierdzono, że nawet w temperaturze 800 °C nie zachodzi całkowita transformacja anatazu w rutyl (rys. 4.24 bd), ale pojawia się już układ dwufazowy anataz–rutyl ze znaczną przewagą anatazu (niezależnie od rodzaju podłoża).

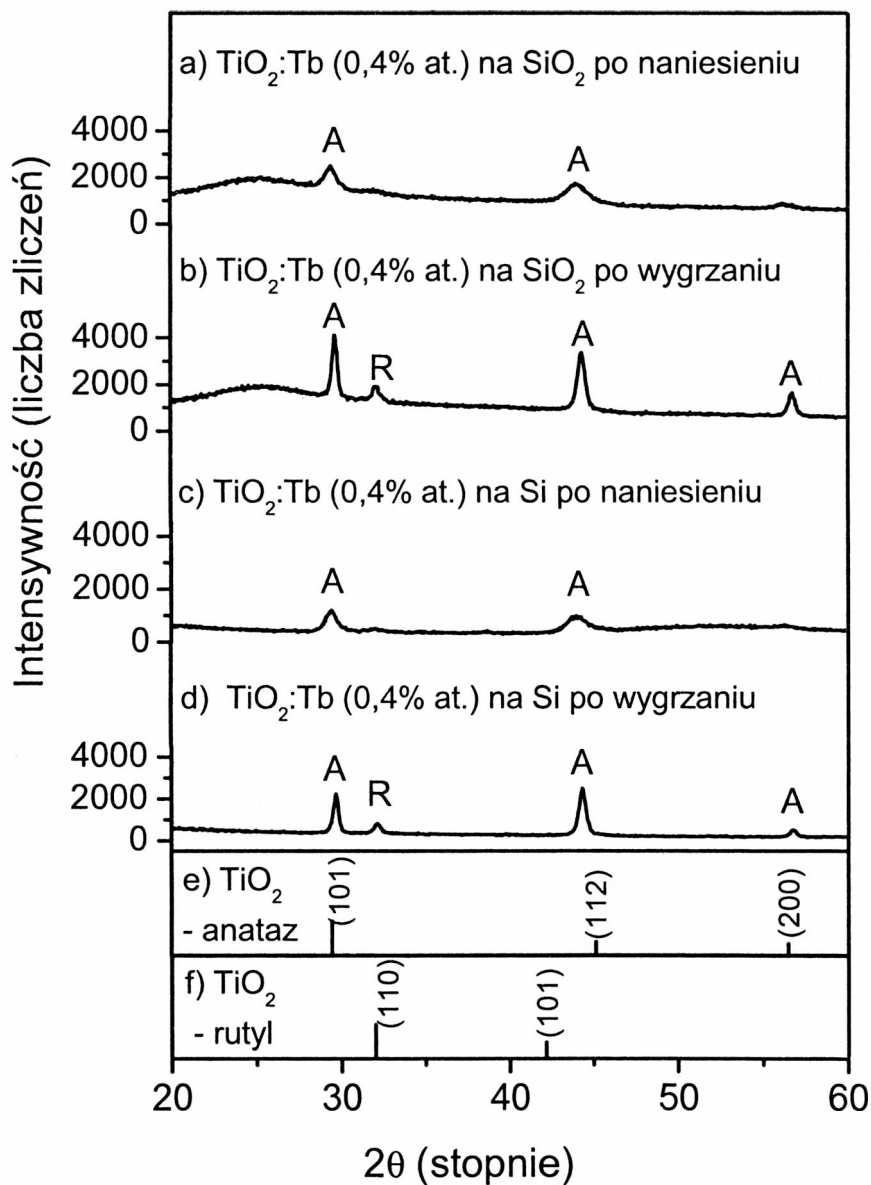
Przedstawione wyniki dowodzą, że domieszka terbu, oprócz blokowania procesu tworzenia się rutylu podczas nanoszenia warstw metodą HE RMS (tab. 4.6) oraz zwiększania nanokrystaliczności warstwy (tab. 4.7), spełnia jeszcze jedną niezwykle ważną funkcję. Jak pokazano na rysunku 4.24 oraz w tabeli 4.8, terb stabilizuje strukturę anatazu powyżej temperatury przejścia anatazu w formę rutylu, czyli w temperaturze 800 °C.

Na rysunku 4.25 porównano obrazy AFM ziaren na powierzchni cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ o zawartości domieszki terbu 0,4% at. bezpośrednio po ich naniesieniu oraz po wygrzaniu w temperaturze 800 °C. Jak widać na rysunku 4.25b, ziarna po wygrzaniu są ściśnięte i mają różne rozmiary, jako stanowiące układ dwufazowy anataz–rutyl.

Tabela 4.8. Zestawienie parametrów strukturalnych cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) naniesionych na podłoża z SiO_2 oraz Si (100) metodą HE RMS

Rodzaj podłoża	Cienka warstwa	Charakteryzacja struktury				
		rodzaj fazy	D nm	d nm	Δd %	rodzaj naprężeń
SiO_2	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) po naniesieniu	anataz	11,7	0,3522	+0,06	rozciągające
	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) po wygrzaniu w temperaturze 800 °C	anataz (76%)	28,2	0,3495	−0,71	ściskające
		rutyl (24%)	18,2	0,3239	−0,25	ściskające
Si (100)	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) po naniesieniu	anataz	13,1	0,3519	−0,03	ściskające
	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) po wygrzaniu w temperaturze 800 °C	anataz (88%)	28	0,3494	−0,74	ściskające
		Rutyl (12%)	23,4	0,3232	−0,46	ściskające
PDF [200]	TiO_2	rutyl	–	0,3247	–	–
PDF [199]	TiO_2	anataz	–	0,3520	–	–

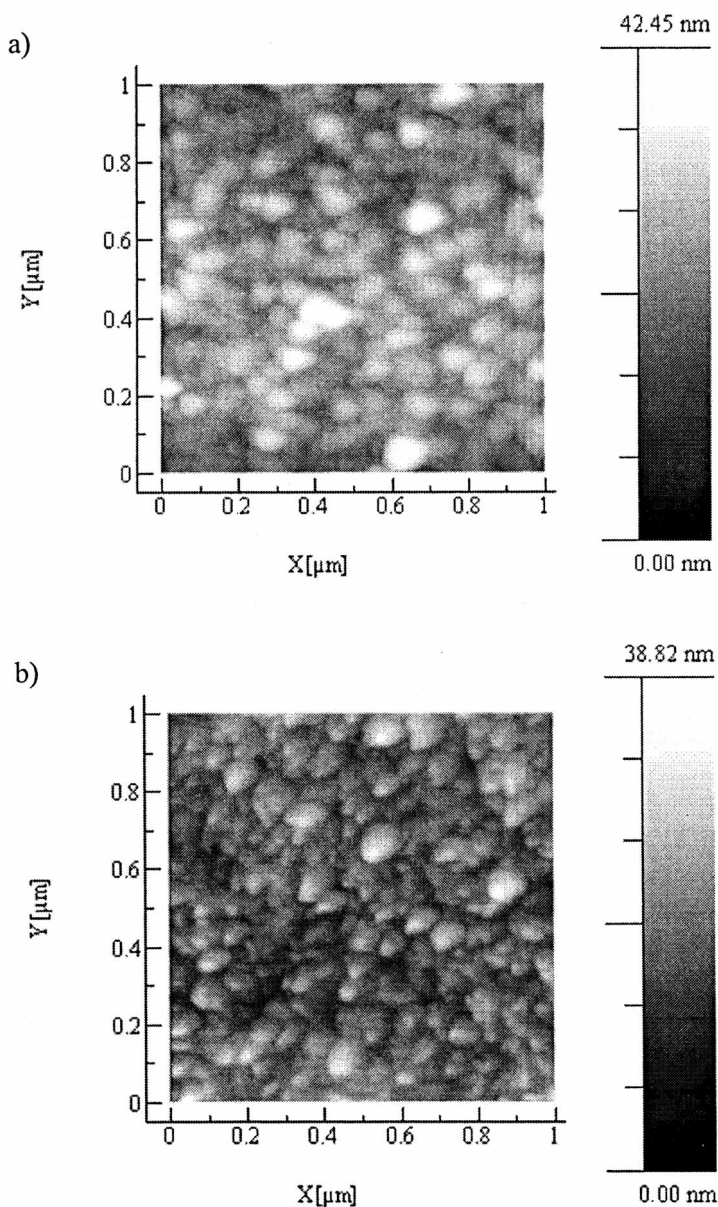
Oznaczenia: D – rozmiar ziaren, d – odległość międzypłaszczyznowa, Δd – względna różnica odległości międzypłaszczyzynowych d oraz d_{PDF}



Rys. 4.24. Dyfraktogramy XRD cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.)

wytworzonych metodą HE RMS na podłożach:

a), b) SiO_2 i c), d) Si (100) porównane po ich naniesieniu i wygrzaniu przez 2 godziny w powietrzu w temperaturze 800 °C oraz refleksy odczytane na podstawie kart PDF, odpowiednio dla: e) anatazu [199] oraz f) rutylu [200]



Rys. 4.25. Obrazy AFM ziaren na powierzchni cienkich warstw TiO_2 :Tb o zawartości domieszki terbu 0,4% at., wytworzonych metodą HE RMS na Si (100): a) bezpośrednio po ich naniesieniu, b) po wygrzaniu w temperaturze 800 °C przez dwie godziny w powietrzu

Jak już podano przy omawianiu tabeli 4.5, ze względu na dużą różnicę w wartościach promieni jonowych, podstawienie jonów tytanu przez jony terbu w sieci TiO_2 jest mało prawdopodobne [123]. Dzięki temu jednak, że lantanowce charakteryzują się silnym powinowactwem do tlenu, na powierzchni nanokrystalitów TiO_2 mogą się utworzyć wiązania pierwiastków z grupy RE typu RE–O–Ti. Jak stwierdzają niektórzy autorzy publikacji dotyczących stabilizacji struktury anatazu przez domieszkowanie matrycy TiO_2 europem [51, 58, 220, 267], istnienie takich wiązań umożliwia zachowanie struktury anatazu podczas wygrzewania w temperaturze nawet powyżej 800 °C [58]. Taka stabilizacja struktury anatazu jest szczególnie pożądana między innymi ze względu na częste zastosowania w warstwach o właściwościach fotokatalitycznych [23, 152, 222], a także odgrywających rolę przezroczystych elektrod [32].

Zjawisko stabilizacji struktury anatazu w wysokich temperaturach za pomocą terbu można by wyjaśnić, przez analogię do europu, w następujący sposób:

W wypadku cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych bardzo małą ilością terbu (0,4% at.) jony Tb^{3+} mogą na powierzchni nanokrystalitów TiO_2 utworzyć wiązania Tb–O–Ti [220], podobnie jak wtedy, gdy zastosowany jest jako domieszka europ w ilości 0,1% at. [51, 220, 267]. Powstanie tych wiązań powoduje, że zahamowana jest transformacja fazowa anatazu w rutyl aż do temperatury 800 °C. W temperaturze 800 °C powstaje układ dwufazowy ze znaczną przewagą anatazu względem rutylu (co pokazano w tabeli 4.8).

Przy większej jednak ilości terbu (2,6% at.) nie występują już wiązania Tb–O–Ti, ale terb tworzy własne tlenki i wbudowuje się w sieć TiO_2 . Powyższy wniosek potwierdza fakt, że rozmiary komórek $\text{TiO}_2\text{:Tb}$, określone na podstawie badania metodą XRD ($a = 459,33$ pm, $c = 295,92$ pm), są większe od standardowych rozmiarów komórek matrycy TiO_2 ($a = 458,4$ pm, $c = 295,3$ pm – tab. 2.1). Dowodzi to, że jony terbu wbudowują się w nanokrystality w pozycje międzywęzłowe.

Jak pokazano w podrozdziale 4.3.4, przy ilości terbu 2,6% at. uzyskano dodatkowo efekt fotoluminescencji z jonów terbu. Jest to kolejna, bardzo ważna rola, jaką odgrywa domieszka terbu w matrycy TiO_2 , oprócz wymienionych już wcześniej w tym podrozdziale takich funkcji, jak: stabilizacja struktury anatazu w wysokich temperaturach, blokowanie powstawania rutylu w procesie HE RMS bezpośrednio po procesie nanoszenia cienkich warstw (przy odpowiednio dobranej ilości domieszki) [21, 123, 252], zmniejszenie rozmiarów ziaren, czyli powodowanie wzrostu nanokrystaliczności warstw.

4.3.2. Analiza właściwości cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem za pomocą metody spektroskopii fotoelektronów

Obecność wiązań jonowych, o których była mowa w podrozdziale 4.3.1, ma znaczny wpływ na właściwości fizykochemiczne powierzchni tlenków – dużo większy niż w wypadku metali czy klasycznych półprzewodników [7, 191]. Analizę składu mate-

riałowego cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$, wytworzonych metodą HE RMS na krzemie, wykonano metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Wybrano do prezentacji dwie warstwy o różnej strukturze: $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) o strukturze anatazu – w celu pokazania wpływu temperatury, oraz $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) o strukturze rutylu – w celu pokazania wpływu ilości domieszki.

Na rysunku 4.26 porównano widma XPS stanów elektronowych Ti 2p oraz O 1s dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) bezpośrednio po ich naniesieniu oraz po wygrzaniu w temperaturze 800 °C. Z kolei na rysunku 4.27 pokazano widma XPS stanów elektronowych Ti 2p oraz O 1s dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.),

W tabeli 4.9 zamieszczono zarejestrowane wartości energii wiązania dla pików Ti 2p oraz O 1s, a także wzajemną różnicę energii wiązania między położeniem pików dla stanów $\text{Ti } 2p_{1/2}$ – $\text{Ti } 2p_{3/2}$ (ΔE (Ti 2p)) oraz $\text{Ti } 2p_{3/2}$ – O^{2-} (ΔE (Ti–O)). Stwierdzono, że wartości te są zgodne z danymi prezentowanymi w literaturze [7, 142, 267], dlatego też można przyjąć, że jony tytanu występują na +4 stopniu utlenienia we wszystkich badanych próbkach. Nic jednak nie wskazuje na występowanie jonów Ti^{3+} , które mogłyby się pojawić przy niższych wartościach energii wiązania dla stanu Ti 2p.

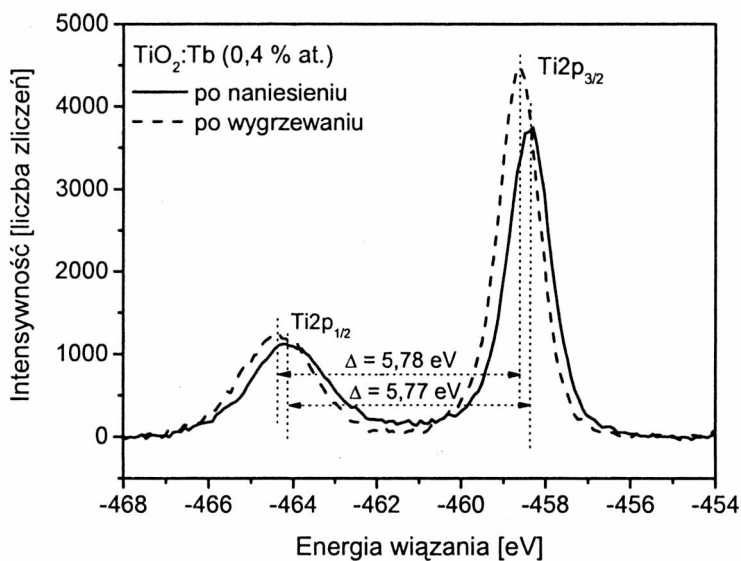
W wypadku widma stanu elektronowego O 1s w zakresie wyższych energii wiązania widoczne jest znaczne poszerzenie piku (rys. 4.26b). Sugeruje to występowanie więcej niż tylko jednego stanu elektronowego O^{2-} . Na podstawie danych literaturowych [135, 191] można stwierdzić, iż poszerzenie takie może być spowodowane występowaniem na powierzchni badanych próbek jonów wodorotlenowych (OH^-), zaadsorbowanych na przykład z powietrza. W takim wypadku w widmach XPS może pojawić się dodatkowe maksimum przy energii E około –531 eV. Otrzymany wynik pokazuje dużą aktywność chemiczną powierzchni wytworzonych warstw, co mogłoby być użyteczne między innymi w procesach fotoelektrokatalizy [220, 255, 259, 275].

Jak można zauważyć w tabeli 4.9, wraz ze wzrostem ilości domieszki terbu maleje wartość ΔE (Ti2p) i zwiększa się wartość ΔE (Ti–O). Zwiększanie ilości terbu w warstwie powoduje też przesunięcie pików Ti 2p oraz O 1s w zakres mniejszych wartości E . Widoczny efekt dowodzi tworzenia się wiązań Tb^{3+} – O^{2-} .

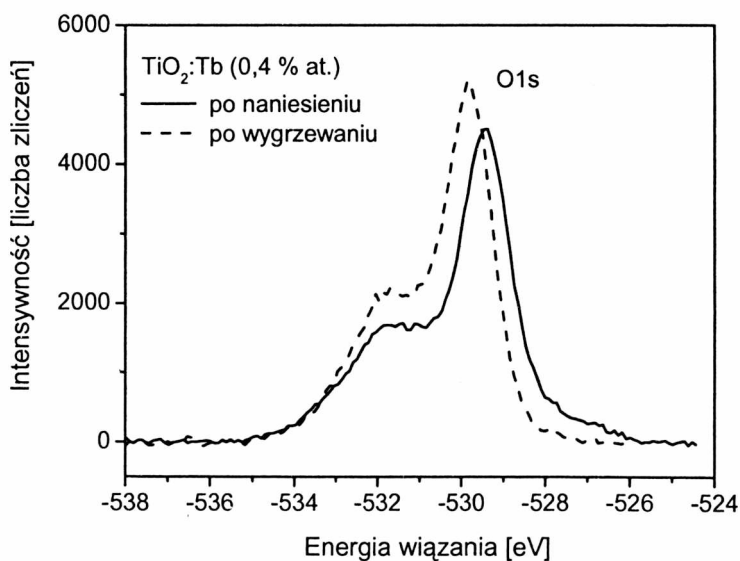
Tabela 4.9. Zestawienie parametrów określających stechiometrię cienkiej warstwy TiO_2 domieszkowanej Tb w ilości 0,4 i 2,6% at., na podłożu Si, wyznaczonych na podstawie widm XPS

Parametr		Cienka warstwa TiO_2 domieszkowana Tb		
		po naniesieniu	po wygrzaniu w temperaturze 800 °C	po naniesieniu
Ilość domieszki, % at.		0,4	0,4	2,6
Energia wiązania eV	O^{2-}	– 529,45	– 529,83	– 529,02
	Ti $2p_{1/2}$	– 464,17	– 464,38	– 463,41
	Ti $2p_{3/2}$	– 458,40	– 458,60	– 457,68
	ΔE (Ti 2p)	5,77	5,78	5,73
	ΔE (Ti–O)	71,05	71,22	71,34

a)



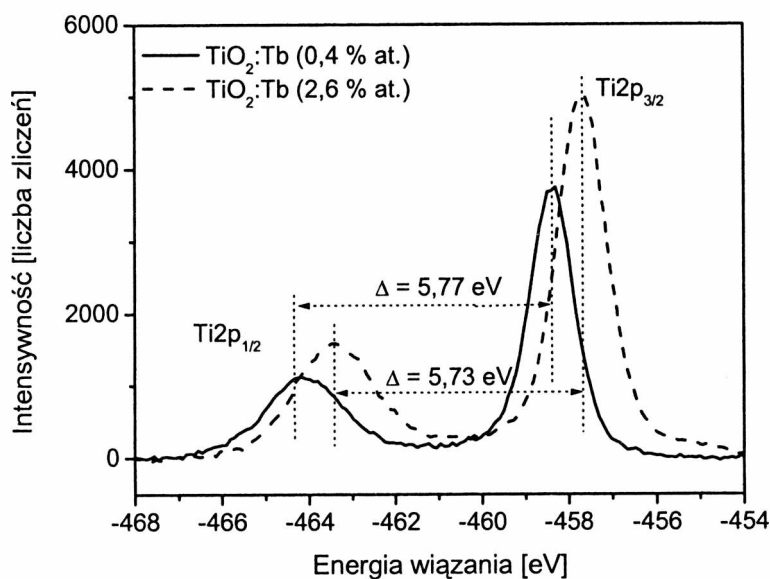
b)



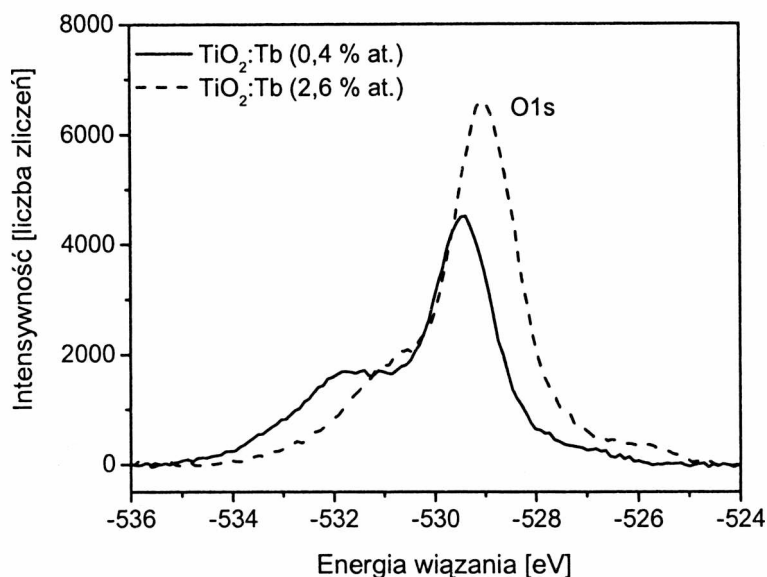
Rys. 4.26. Wysokorozdzielcze widma uzyskane metodą XPS dla stanów elektronowych:

a) Ti 2p, b) O 1s dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.),
 wytworzonych metodą HE RMS na podłożu Si (100), po ich naniesieniu
 oraz po wygrzewaniu w temperaturze 800 °C przez 2 godziny w powietrzu

a)



b)



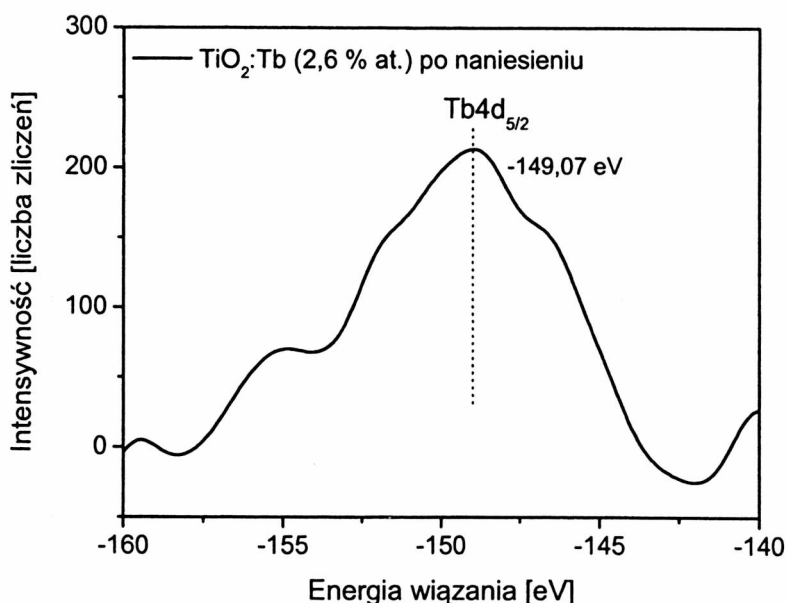
4.27. Wysokorozdzielcze widma XPS stanów elektronowych:

a) Ti 2p oraz b) O 1s dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.)
 wytworzonych metodą HE RMS na podłożu Si (100),
 bezpośrednio po ich naniesieniu

W zmierzonych widmach XPS cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) nie zaobserwowano jednak obecności pików fotoelektronowych pochodzących od terbu. Przyczyną tego faktu jest prawdopodobnie zbyt mała koncentracja domieszki terbu, aby mogła być wykryta metodą XPS. Zwykle wymagana ilość domieszki wynosi co najmniej kilka procentów atomowych.

Wyrzewanie cienkiej warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) spowodowało, że na otrzymanych widmach XPS nastąpiło zwiększenie wartości ΔE (Ti 2p) i ΔE (Ti–O), (rys. 4.26). Jak sugerują Zeng i współautorzy, efekt ten potwierdza tworzenie się wiązań Eu–O–Ti na powierzchni nanokrystalitów TiO_2 , dzięki czemu zachodzi stabilizacja struktury anatazu [267]. W wypadku cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ wystarczyło zaledwie 2,6% at. terbu, aby takie piki fotoelektronowe się ujawniły:

Na rysunku 4.28 przedstawiono widmo XPS stanu elektronowego Tb $4d_{5/2}$, ujawnionego w warstwie $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.).



Rys. 4.28. Wysokorozdzielcze widma XPS stanów elektronowych Tb $4d_{5/2}$ dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) wytworzonych metodą HE RMS na podłożu Si (100)

W wypadku zastosowania większej ilości terbu tworzy on swoje tlenki zamiast wiązań typu Tb–O–Ti. Powstanie odrębnej fazy Tb_2O_3 tłumaczy, dlaczego nie zachodzi stabilizacja anatazu. Jednocześnie jedynie w cienkich warstwach o największej zawartości terbu (2,6% at.) stwierdzono występowanie zjawiska fotoluminescencji (p. 4.3.4).

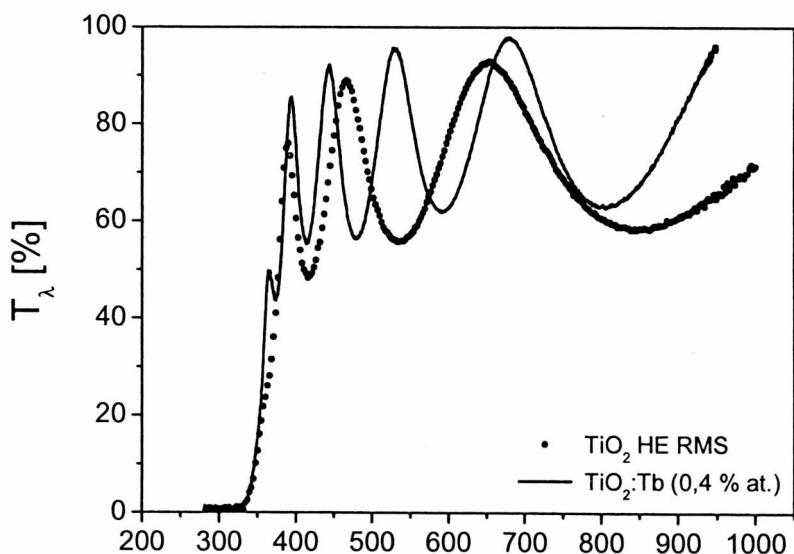
4.3.3. Właściwości optyczne cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem określone na podstawie charakterystyki transmisji światła

Jak pokazano w podrozdziale 4.3.1, dzięki dobieraniu odpowiedniej ilości domieszki oraz odpowiedniego sposobu obróbki poprocesowej w wysokoenergetycznej metodzie HE RMS można uzyskać warstwy TiO_2 o różnym typie struktury, to jest:

- anataz,
- rutyl,
- układ dwufazowy anataz–rutyl.

Ze względu na zastosowania, oprócz właściwości strukturalnych, bardzo istotne są właściwości optyczne cienkich warstw, takie jak na przykład przezroczystość dla światła.

Na rysunku 4.29, jako przykład, przedstawiono wpływ domieszki terbu w ilości 0,4% at. na widmo transmisji światła cienkiej warstwy w zestawieniu z matrycą TiO_2 .

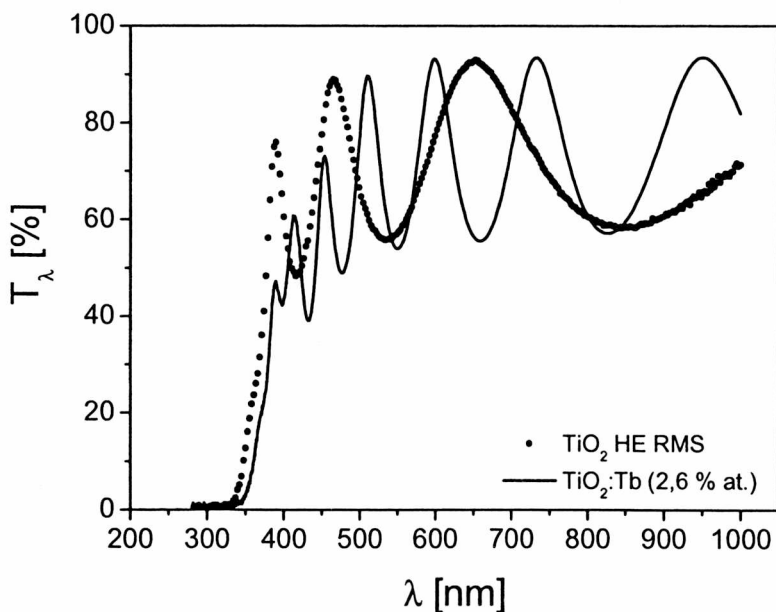


Rys. 4.29. Charakterystyki transmisji cienkich warstw TiO_2 o strukturze rutylu oraz $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) o strukturze anatazu, wytworzonych metodą HE RMS, bezpośrednio po procesie ich nanoszenia. Grubości warstw wynoszą odpowiednio: 252 oraz 420 nm. Oznaczenia: T_λ – współczynnik transmisji, λ – długość fali

Obie porównywane charakterystyki dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) oraz matrycy TiO_2 dotyczą warstw wytworzonych w procesie HE RMS. Należy tu zazna-

czyć, że warstwy te mają różną strukturę – odpowiednio – anatazu i rutylu. Jak widać, domieszkowanie wytwarzanych cienkich warstw TiO_2 nie powoduje pogorszenia przezroczystości, określonej przez współczynnik transmisji T_λ w funkcji długości fali λ . Można natomiast zauważyć nieznaczne przesunięcie krawędzi absorpcji optycznej w stronę krótszych długości fal, co – jak wspomniano – jest związane z różnym rodzajem porównywanych struktur. Jak pokazano bowiem w tabeli 2.2, anataz ma większą optyczną przerwę zabronioną niż rutyl. Natomiast współczynnik transmisji T_λ cienkiej warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) praktycznie pozostał na niezmienionym poziomie w stosunku do matrycy TiO_2 i wynosi około 80% [21].

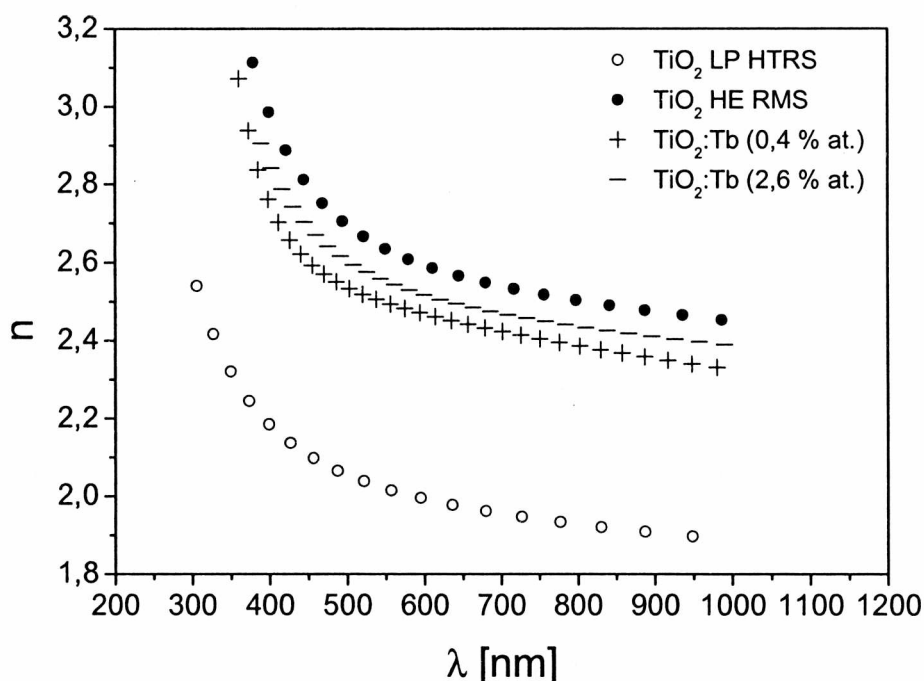
Z kolei na rysunku 4.30 porównano charakterystyki transmisji dla cienkich warstw $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) oraz matrycy TiO_2 .



Rys. 4.30. Charakterystyki transmisji cienkich warstw: TiO_2 oraz $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.), wytworzonych metodą HE RMS, bezpośrednio po ich nanoszeniu. Grubości warstw wynoszą odpowiednio: 252 oraz 558 nm. Oznaczenia: T_λ – współczynnik transmisji, λ – długość fali

Obie porównywane charakterystyki dotyczą warstw o strukturze rutylu, wytworzonych w procesie HE RMS. Charakterystyka transmisji cienkiej warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) jest nieco przesunięta w stronę większych długości fal względem charakterystyki czystej matrycy TiO_2 , a współczynnik transmisji T_λ domieszkowanej terbem cienkiej warstwy TiO_2 ma dla obu warstw podobną wartość.

Na rysunku 4.31 zestawiono charakterystyki współczynników załamania światła $n = f(\lambda)$ dla trzech, otrzymanych metodą HE RMS, cienkich warstw, takich jak: TiO_2 o strukturze rutylu, $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) o strukturze anatazu oraz $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) o strukturze rutylu. Dodatkowo, dla porównania, załączono charakterystykę $n = f(\lambda)$ niedomieszkowanej cienkiej warstwy TiO_2 o strukturze anatazu, otrzymanej metodą LP HTRS.



Rys. 4.31. Charakterystyki współczynnika załamania światła $n = f(\lambda)$ cienkich warstw: TiO_2 o strukturze rutylu, $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) o strukturze anatazu, $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.) o strukturze rutylu, wytworzonych metodą HE RMS, zestawione z charakterystyką $n = f(\lambda)$ cienkich warstw TiO_2 , wytworzonych metodą LP HTRS.
Wszystkie warstwy badano bezpośrednio po ich naniesieniu

Należy zwrócić uwagę, że charakterystyka $n = f(\lambda)$ w wypadku cienkiej warstwy $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.) o strukturze anatazu przebiega tylko nieznacznie poniżej charakterystyk warstw o strukturze rutylu: TiO_2 oraz $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.). Zaprezentowane na rysunku 4.31 wyniki dowodzą, że dzięki zastosowaniu domieszki terbu w procesie HE RMS, możliwe jest uzyskanie cienkich warstw o gęsto upakowanej strukturze, nie tylko w postaci rutylu, ale także o zagęszczonej strukturze anatazu. Rola domieszki terbu, jak już podano wcześniej, jest tu zatem znacząca, gdyż niedomieszkowane

cienne warstwy TiO_2 , otrzymywane bezpośrednio po procesie HE RMS, zawsze mają strukturę rutylu.

W tabeli 4.10 dodatkowo porównano parametry optyczne wyznaczone na podstawie charakterystyk transmisji światła, za pomocą metody obwiedni [233]. Z porównania wartości współczynników załamania n dla różnych warstw wynika, że zgęszczenie struktury (densyfikacja), otrzymane metodą HE RMS, wpłynęło na znaczne zwiększenie wartości (o około 23%) współczynnika n w porównaniu z warstwą wytworzoną metodą LP HTRS. Jak wynika natomiast z tabeli 4.10, warstwy otrzymane metodą HE RMS mają wartości n różniące się między sobą zaledwie o 3÷5%, a więc słabo zależą od typu struktury [21].

Tabela 4.10. Zestawienie parametrów optycznych wyznaczonych na podstawie pomiarów metodą transmisji światła dla cienkich warstw TiO_2 , wytworzonych metodą LP HTRS oraz TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.), $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.), wytworzonych metodą HE RMS

Metoda nanoszenia	Cienka warstwa	Rodzaj struktury	Grubość nm	n ($\lambda = 600$)	E_g^{opt} eV
HE RMS po naniesieniu	TiO_2	rutyl	252	2,6	3,53 [21]
HE RMS po naniesieniu	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (0,4% at.)	anataz	420	2,47	3,20 [21]
HE RMS po naniesieniu	$\text{TiO}_2\text{:Tb}$ (2,6% at.)	rutyl	558	2,52	3,06
LP HTRS po naniesieniu	TiO_2	anataz	522	1,99	3,34 [61]

4.3.4. Właściwości optyczne cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych terbem określone na podstawie widm fotoluminescencji

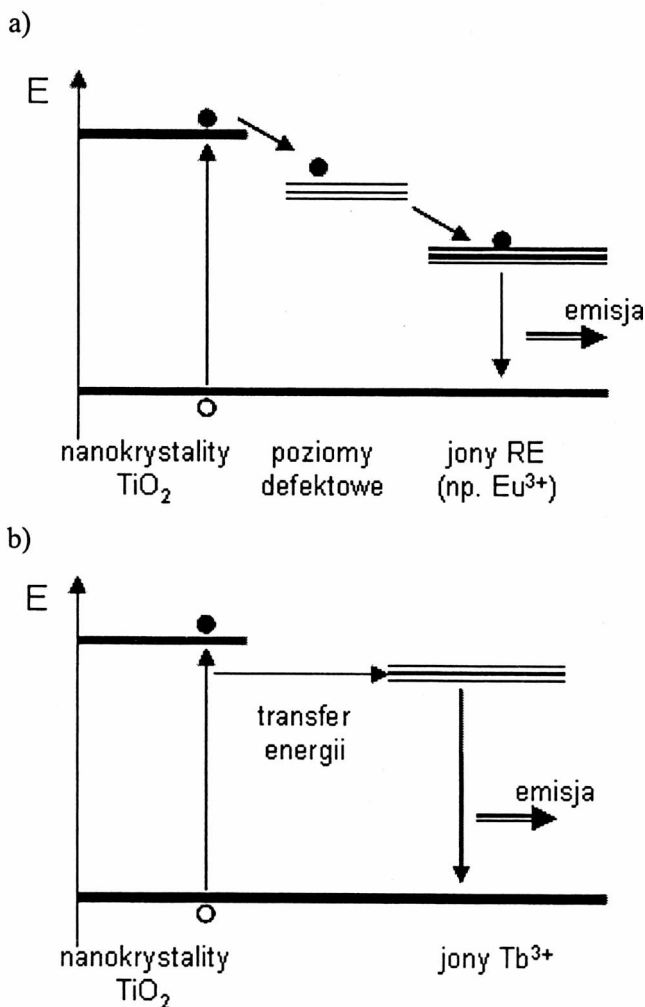
Domieszkowanie TiO_2 jonami lantanowców – jak już wspomniano – jest powszechnie stosowane w celu uzyskania efektu luminescencji pod wpływem oświetlenia promieniowaniem UV (fotoluminescencja – PL), wiązką elektronową lub w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez warstwę (elektroluminescencja – EL). Warstwy takie znajdują zastosowanie na przykład jako luminofory w ekranach wizyjnych [185, 259, 274].

Luminescencję w zakresie widzialnych długości fal świetlnych oraz w bliskiej podczerwieni, obserwuje się dla jonów takich pierwiastków umieszczonych w matrycy TiO_2 , jak: europ [20, 58, 120, 144, 202, 209, 260, 267,], samar [84], neodym [120, 270] oraz cer [113, 153]. W wymienionych wypadkach efekt rekombinacji promienistej jest uzyskiwany w wyniku pobudzania jonów pierwiastków ziem rzadkich przez pośredni transfer energii [113, 84].

Wygenerowane wysokoenergetycznym promieniowaniem nośniki ładunku (elektrony w paśmie przewodnictwa TiO_2) przechwytywane są wpierw przez poziomy energetyczne stanów defektowych, leżące w przerwie zabronionej TiO_2 .

Do najistotniejszych defektów biorących udział w transferze energii w nanokrystalicznej matrycy należą granice ziaren.

Schemat możliwych przebiegów transferu energii pokazano na rysunku 4.32. W wypadku pośredniego transferu energii E (rys. 4.32a) warunkiem uzyskania emisji jest, aby w skali energii poziom wzbudzenia jonów pierwiastków ziem rzadkich leżał poniżej poziomów defektowych matrycy.



Rys. 4.32. Schemat mechanizmów wzbudzenia jonów pierwiastków ziem rzadkich (RE) umieszczonych w matrycy TiO_2 :
a) pośredni przez stany defektowe (na podstawie [84, 113], b) bezpośredni

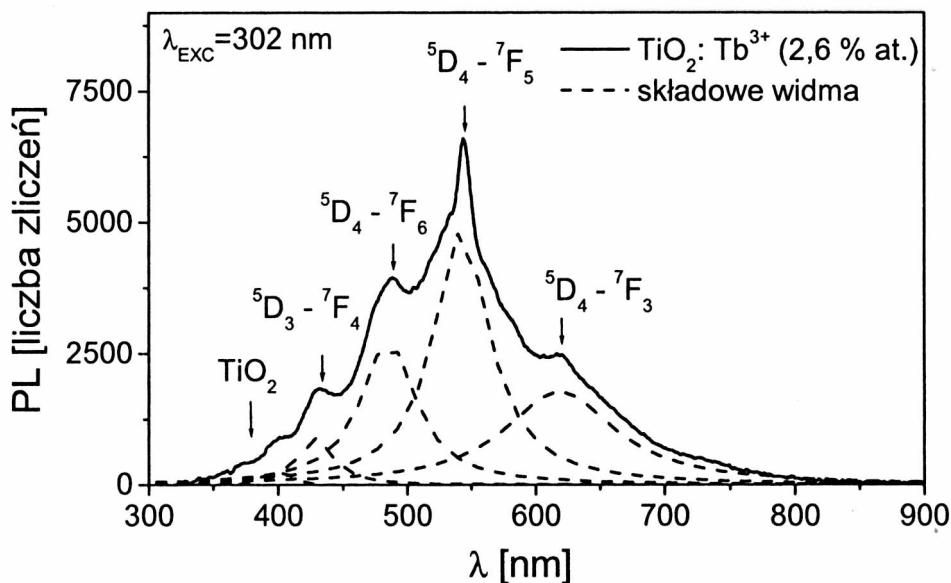
Przedstawiony na rysunku 4.32a schemat transferu energii jest typowy dla takich jonów RE, jak: europ, samar, neodym, cer [84, 113, 267, 268, 270]. Nieliczne doniesienia literaturowe świadczą o tym, że w wypadku jonów terbu uzyskanie efektywnej fotoluminescencji należy do rzadkości. Jak piszą Frindell i inni [84], jony Tb^{3+} wymagają energii wzbudzenia większej od energii emitowanej z poziomów defektowych. Aby zaszła emisja w tym wypadku, transfer energii musi zachodzić bezpośrednio z matrycy TiO_2 , bez pośrednictwa poziomów defektowych (rys. 4.32b). Przykłady prezentowane w literaturze [113, 167] dotyczą emisji jonów terbu umieszczonych w matrycy TiO_2 o strukturze anatazu lub w matrycy amorficznej. Publikacje te świadczą także o tym, że opisany bezpośredni transfer energii jest bardziej efektywny w wypadku matrycy zbudowanej z ziaren o wymiarach kilku–kilkunastu nanometrów lub amorficznej. Nie było dotychczas informacji w literaturze o emisji jonów terbu w matrycy TiO_2 w formie rutylu.

Dzięki zastosowaniu metody HE RMS udało się więc wytworzyć cienkie warstwy $TiO_2:Tb$ o nanokrystalicznej strukturze, co wpłynęło na uzyskanie fotoluminescencji jonów terbu w matrycy TiO_2 [21, 120, 252].

Na podstawie badania wpływu ilości domieszki na fotoluminescencję cienkich warstw TiO_2 wytworzonych metodą HE RMS stwierdzono, że tylko w wypadku $TiO_2:Tb$ (2,6% at.) naniesionego na SiO_2 występuje wyraźna emisja jonów terbu. Potwierdza to wywód przedstawiony powyżej, dotyczący możliwości efektywnego bezpośredniego transferu energii w nanokrystalicznej strukturze.

Z przedstawionej w podrozdziale 4.3.1 analizy XRD wynika bowiem, że najmniejsze rozmiary ziaren D po naniesieniu miały warstwy o strukturze rutylu – $TiO_2:Tb$ (2,0% at.) oraz $TiO_2:Tb$ (2,6% at.) i w obu wypadkach $D = 6,6$ nm (tab. 4.6). Jednak, jak już podano, tylko w warstwie o większej zawartości domieszki terbu (2,6% at.) zaobserwowano emisję jonów terbu (rys. 4.33) [120].

W wyniku pobudzenia matrycy za pomocą lasera argonowego, emitującego promieniowanie o długości fali 302 nm, uzyskano widma fotoluminescencji o szerokim spektrum emisji w zakresie od około 350 do około 750 nm. Przedstawione na rysunku 4.33 widmo jest superpozycją zaznaczonych emisji światła o różnej długości fali (431, 491, 545 i 619 nm), odpowiadających rekombinacji promienistej nośników przechodzących z różnych poziomów energetycznych. W wypadku jonów terbu są to przejścia między poziomami, odpowiednio: $^5D_3-^7F_4$, $^5D_4-^7F_6$, $^5D_4-^7F_5$, $^5D_4-^7F_3$ [113, 167]. Z kolei, widoczne na rysunku maksimum przy długości fali około 370 nm odpowiada emisji światła, jaka zachodzi w wyniku przejść prostych z pasma przewodnictwa nanokrystalitów TiO_2 . Obserwowana emisja terbu jest możliwa dzięki temu, że jony Tb^{3+} wbudowane są w komórki nanokrystalitów TiO_2 , co pokazała analiza właściwości strukturalnych (p. 4.3.1). Możliwy jest wówczas bezpośredni transfer energii z matrycy do jonów terbu (rys. 4.32b).



Rys. 4.33. Widmo fotoluminescencji cienkiej warstwy TiO_2 domieszkowanej terbem w ilości 2,6% at.
Widmo uzyskano przy pobudzeniu za pomocą lasera argonowego

W wypadku cienkich warstw TiO_2 o strukturze anatazu z mniejszą zawartością domieszki terbu (0,4% at.) nie zaobserwowano efektu luminescencji. Prawdopodobną przyczyną tego faktu jest to, że – jak już wspomniano w podrozdziałach 4.3.1 i 4.3.2 – przy mniejszej koncentracji jony Tb^{3+} pozostają w otoczeniu nanokrystalitów TiO_2 , w przestrzeniach międzyziarnowych, energia ze wzbudzonych nanokrystalitów przechwytywana jest zaś przez stany powierzchniowe.

5. PODSUMOWANIE

W ostatnich latach szczególnie ważna, ze względu na zastosowania, stała się możliwość wpływania na właściwości strukturalne wytwarzanych materiałów. Dotyczy to w szczególności cienkich warstw tlenków tytanu. Właśnie ze względu na zastosowania najbardziej pożądana jest struktura nanokrystaliczna (rozdz. 2.), której wytwarzanie stało się jednym z najważniejszych celów rozwijającej się dynamicznie nanotechnologii.

W pierwszej części pracy (rozdz. 3.) pokazano, w jaki sposób można otrzymywać nanokrystaliczną strukturę, wpływając na parametry procesu rozpylania magnetronowego. Na podstawie analizy bardzo bogatej literatury przedmiotu pokazano wpływ tych najbardziej istotnych parametrów procesu wytwarzania, które decydują o wielkości ziaren w otrzymywanych cienkich warstwach TiO_2 . Do szczegółowej analizy wpływu parametrów technologicznych na właściwości cienkich warstw TiO_2 wybrano dwie metody rozpylania: LP HTRS oraz HE RMS. Obie te metody stanowią przykłady wytwarzania nanokrystalicznych cienkich warstw tlenków tytanu w procesach z zastosowaniem między innymi tylko tlenu, niskiego ciśnienia w komorze roboczej i gorącego targetu (p. 3.1).

W pracy pokazano także, że można modyfikować właściwości strukturalne (p. 4.2.1 i 4.3.1), optyczne (p. 4.2.2, 4.3.3 i 4.3.4, elektryczne (p. 4.2.3) oraz chemiczne (p. 4.3.2) cienkich warstw TiO_2 jako matrycy, w zależności od rodzaju i ilości domieszki. Domieszki mogą się „lokować” w różny sposób w matrycy TiO_2 , a mianowicie:

- wbudowywać się w pozycje węzłowe albo w pozycje międzywęzłowe (p. 4.2.1 i 4.3.2),
- wytrącać się w postaci metalicznych wosp,
- wytrącać się w postaci innych tlenków (p. 4.2.1 i 4.3.2), w tym również tlenków mieszanych (p. 4.3.1),
- tworzyć związki o innej strukturze niż matryca (p. 4.2.1 i 4.3.2).

Na przykładzie dwóch specjalnie dobranych domieszek pokazano duże możliwości wpływania na bardzo wiele parametrów cienkich warstw TiO_2 jako matrycy. Jednym z wybranych jako domieszka pierwiastków był **hafn** (p. 4.2), należący do grupy metali przejściowych. Wybrano go do prezentacji między innymi dlatego, że jako jeden

z nielicznych pierwiastków wbudowuje się w matrycę TiO_2 , tworząc jednofazowy układ HfTiO_4 . To decyduje o unikatowych właściwościach zmodyfikowanej cienkiej warstwy. Należy zaznaczyć, że jednofazowy układ HfTiO_4 powstaje przy zachowaniu odpowiednich proporcji ilościowych tlenków HfO_2 i TiO_2 , co pokazano na wykresie fazowym (rys. 4.4).

Na podstawie przedstawionych w niniejszej pracy wyników badań można stwierdzić, że dzięki spełnieniu dwóch warunków, a mianowicie zastosowaniu: hafnu jako domieszki wprowadzonej do matrycy TiO_2 oraz metody LP HTRS, uzyskano następujące unikatowe właściwości cienkiej warstwy HfTiO_4 :

- stechiometryczny skład, nanokrystaliczną strukturę, w której parametry sieciowe komórki zbliżają się do wymiarów wzorcowych, średni rozmiar ziaren wynosi zaledwie 10 nm (p. 4.2.1), a ich rozkład jest jednorodny na całej powierzchni (rys. 4.6),
- większą wartość przenikalności elektrycznej ($\epsilon_r = 58$) w porównaniu z wartością dla HfO_2 ($\epsilon_{r\text{HfO}_2} = 18 \div 25$),
- przezroczystość lepszą niż niedomieszkowanej matrycy TiO_2 (rys. 4.11),
- wartość współczynnika załamania światła mniejszą niż dla TiO_2 w zakresie długości fal od 300 do 600 nm (rys. 4.13),
- szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g^{opt} zbliżoną do E_g^{opt} matrycy TiO_2 (rys. 4.15).

Dzięki zmianie wzajemnej proporcji tlenków HfO_2 oraz TiO_2 (zgodnie z wykresem fazowym na rys. 4.4) przedstawiono możliwość wpływania na wartość E_g^{opt} w bardzo szerokim zakresie (od 5,5 do 3,5 eV – rys. 4.9). W ten sposób pokazano, że – podobnie jak w wypadku konwencjonalnych półprzewodników – możliwe jest wytwarzanie cienkich warstw tlenków metali z modyfikowaną szerokością przerwy zabronionej (p. 4.2.2).

Drugim z pierwiastków wybranych jako domieszka był **terb** (p. 4.3), należący do grupy lantanowców. Wybrano go do prezentacji między innymi dlatego, że modyfikuje właściwości strukturalne i optyczne matrycy TiO_2 w bardzo szerokim zakresie, podobnie zresztą jak inny pierwiastek z tej grupy – europ. Praktycznie jednak nie spotyka się w literaturze informacji na temat emisji światła z jonów terbu w matrycy TiO_2 – do tego musi być spełnionych wiele warunków. W niniejszej pracy pokazano (p. 4.3.4), jakie warunki należy spełnić, aby uzyskać efekt fotoluminescencji jonów terbu w matrycy TiO_2 .

Cały podrozdział 4.3 w zasadzie dotyczy uzasadnienia ważnej roli domieszki terbu w modyfikacji właściwości strukturalnych i optycznych cienkich warstw TiO_2 jako matrycy. Problem w tym, że matryca o zwiększonej nanokrystaliczności (wielkość ziaren około 9 nm – tab. 3.3) otrzymywana jest za pomocą wysokoenergetycznej metody HE RMS, która umożliwia uzyskiwanie bezpośrednio po procesie nanoszenia niedomieszkowanych cienkich warstw TiO_2 tylko o strukturze rutylu.

Znalezienie sposobu blokowania tworzenia się poprocesowego rutylu mogłoby zatem być celem samym w sobie, ze względu na potrzebę stosowania cienkich warstw o różnej strukturze (anatazu, rutylu czy w postaci układu dwufazowego – rozdz. 2.). Domieszkowanie terbem okazało się jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu. W niniejszej pracy pokazano, że modyfikowanie matrycy TiO_2 przez domieszkowanie terbem umożliwiło otrzymywanie cienkich warstw:

- o zadanej strukturze krystalograficznej bezpośrednio po procesie nanoszenia, zależnej od ilości domieszki (p. 4.3.1),
- o podwyższonej temperaturze transformacji anatazu w rutyl, czyli uzyskiwanie stabilizacji struktury anatazu (p. 4.3.1),
- o zwiększonej nanokrystaliczności (ziarna o średnim rozmiarze około 6,5 nm – p. 4.3.1) oraz zagęszczeniu (densyfikacji) struktury (rys. 4.23),
- o zwiększonej wartości współczynnika załamania światła i przezroczystości nie gorszej niż matryca TiO_2 (p. 4.3.3),
- o właściwościach fotoluminescencyjnych jonów Tb w matrycy TiO_2 (p. 4.3.4).

Na podstawie przedstawionych w niniejszej pracy zagadnień można jeszcze raz podkreślić, że o właściwościach nanokrystalicznych cienkich warstw w zasadzie decyduje struktura. Intensywnie prowadzone na świecie prace pod hasłem nanotechnologii wykazują, że istnieje konieczność poszukiwania nowych materiałów i nowych metod ich wytwarzania. Coraz więcej publikacji dotyczy warstw o prawdziwie nanometrycznych rozmiarach ziaren, czyli mniejszych niż 10 nm. Celem tej pracy było między innymi pokazanie sposobów otrzymywania takich nanokrystalicznych cienkich warstw na bazie TiO_2 dzięki wprowadzeniu odpowiednich zmian parametrów procesu technologicznego lub odpowiednio dobranych domieszek.

LITERATURA

- [1] Aarik J., Aida A., Mandar H., Sammelseg V., Uustare T., *Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition*, J. Crystal Growth, Vol. 220, 2000, s. 105–113.
- [2] Afanasev V.V., Stesman A., *Injection induced charging of HfO_2 insulators on Si*, Mat. Sci. Eng. B, Vol. 109, 2004, s. 74–77.
- [3] Afify N.D., Grisenti R., Dalba G., Armellini C., Ferrari M., Larcheri S., Rocca F., Kuzmin A., *Short-range order around Er^{3+} in silica waveguides containing aluminium, titanium and hafnium*, Optical Materials 28, 2006, s. 864–870.
- [4] Alessandri I., Comini E., Bontempi E., Sberveglieri G., Depero L.E., *Structural characterization of $\text{V}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ thin films deposited by RF sputtering from a titanium target with vanadium insets*, Sensors and Actuators B, Vol. 109, 2005, s. 47–51.
- [5] Alvisi M., Scaglione S., Martelli S., Rizzo A., Vaseanelli L., *Structural and optical modification in hafnium oxide thin films related to the momentum parameter transferred by ion beam assistance*, Thin Solid Films, Vol. 354, 1999, s. 19–23.
- [6] Amor S.B., Baud G., Besse J.P., Jacquet M., *Structural and optical properties of sputtered titania films*, Materials and Engineering, Vol. B47, 1997, s. 110–118.
- [7] Atuchin V.V., Kesler V.G., Pervukhina N.V., Zhang Z., *Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 152, 2006, s. 18–24.
- [8] Badawy W.A., *Preparation, electrochemical, photoelectrochemical and solid-state characteristics of indium-incorporated TiO_2 thin films for solar cell fabrication*, J. Mat. Sci., Vol. 32, 1997, s. 4979–4984.
- [9] Bao D., Wu X., Zhang L., Yao X., *Preparation, electrical and optical properties $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films using a modified sol-gel technique*, Thin Solids Films, Vol. 350, 1999, s. 30–37.
- [10] Barakat M.A., Hayes G., Shah S.I., *Effect of Cobalt Doping on the Phase Transformation of TiO_2 Nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5, 2005, s. 759–765.
- [11] Baroch P., Musil J., Vlcek J., Nam K.H., Han J.G., *Reactive magnetron sputtering of TiO_2 film*, Surf. Coat. Technol., Vol. 193, 2005, s. 107–111.
- [12] Barycka I., Skudlarski K., *Podstawy chemii*, PWN, Warszawa 1981.

- [13] Bendavid A., Martin P.J., Jamting A., Takikawa H., *Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition*, Thin Solid Films, Vol. 355–356, 1999, s. 6–11.
- [14] Berg A.H. van den, Lisowski W., Smithers M., *SEM and AES depth profile studies of thin titanium and titanium oxide films covered by nanoscale evaporated Au layers*, Fres. J. Anal. Chem., Vol. 365, 1999, s. 231–235.
- [15] Bieber H., Gilliot P., Gallart M., Keller N., Keller V., Begin-Colin S., Pighini C., Millot N., *Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders*, Catalysis Today, Vol. 122, 2007, s. 101–108.
- [16] Bilek M.M., McKenzie D.R., *A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions*, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, 2006, s. 4345–4354.
- [17] Billard A., Mercs D., Perry F., Frantz C., *Influence of the target temperature on a reactive sputtering process*, Surface & Coatings Technology, Vol. 116–119, 1999, s. 721–726.
- [18] Borkowska A., *Właściwości nanokrystalicznych cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych europem*, WEMiF, Politechnika Wrocławska, 2008.
- [19] Borkowska A., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Characterization of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ transparent thin films for microelectronics applications*, 2006 International Students and Young Scientists Workshop “Photonics and Microsystems”, Szklarska Poręba, 2006, IEEE 06EX1379, s. 5–8.
- [20] Borkowska A., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Influence of Eu dopant on optical properties of TiO_2 thin films fabricated by low pressure hot target reactive sputtering*, Opt. Appl., Vol. XXXVII, No. 1–2, 2007, s. 117–122.
- [21] Borkowska A., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Wojcieszak D., *The Study of structural and optical properties of $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ thin films*, Opt. Appl., Vol. XXXVII, No. 4, 2007, s. 335–340.
- [22] Brzyska W., *Lantanowce i aktynowce*, WNT, Warszawa 2001.
- [23] Burns A., Hayes G., Li W., Hirvonen J., Demaree J.D., Shah I., *Neodymium ion dopant effects on the phase transformation in sol-gel derived titania nanostructures*, Materials Science and Engineering B, Vol. 111, 2004, s. 150–155.
- [24] Campbell S.A., Kim H.S., Gilmer D.C., He B., Ma T., Gladfelter W.L., *Titanium dioxide (TiO_2)-based gate insulators*, IBM J. Res. Develop. Vol. 43, 1999, s. 383–392.
- [25] Carneiro J.O., Portinha A., Coutinho P., *Photocatalytic TiO_2 coatings for self-cleaning applications*, Materials Science and Engineering B, Vol. 137, 2006, s. 80–84.
- [26] Carneiro J.O., Teixeira V., Portinha A., Magalhaes A., Coutinho P., Tavares C.J., Newton R., *Iron-doped photocatalytic TiO_2 sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications*, Materials Science and Engineering B, Vol. 138, 2007, s. 144–150.
- [27] Chandra R., Taneja P., Ayyub P., *Optical properties of transparent nanocrystalline Cu_2O thin films synthesized by high pressure gas sputtering*, NanoStructured Materials, Vol. 11, 1999, s. 505–512.
- [28] Chang C., Mao D., *Long lasting phosphorescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ thin films by magnetron sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 460, 2004, s. 48–52.
- [29] Chau R.Y., Ho W.S., Wolfe J.C., Licon D.L., *Effect of target temperature on the reactive d.c.-sputtering of silicon and niobium oxides*, Thin Solid Films, Vol. 287, 1996, s. 57–64.

- [30] Chen F., Bin X., Hella C., Shi X., Gladfelter W.L., Campbell S.A., *A study of mixtures of HfO_2 and TiO_2 as high- k gate dielectrics*, Microelectronic Engineering, Vol. 72, 2004, s. 263–266.
- [31] Chen L., Graham M.E., Li G., Gray K.A., *Fabricating highly active mixed phase TiO_2 photocatalysts by reactive DC magnetron sputter deposition*, Thin Solid Films, Vol. 515, 2006, s. 1176–1181.
- [32] Chen T.L., Furubayashi Y., Hirose Y., Hitosugi T., Shimada T., Hasegawa T., *Anatase phase stability and doping concentration dependent refractivity in codoped transparent conducting TiO_2 films*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 40, 2007, s. 5961–5964.
- [33] Cheung S.H., Nachimuthu P., Joly A.G., Engelhard M.H., Bowman M.K., Chambers S.A., *N incorporation and electronic structure in N-doped $\text{TiO}_2(110)$ rutile*, Surface Science, Vol. 601, 2007, s. 1754–1762.
- [34] Choi W., *Pure and modified TiO_2 photocatalysts and their environmental applications*, Catalysis Surveys from Asia, Vol. 10, 2006, s. 16–28.
- [35] Comini E., Ferroni M., Guidi V., Vomiero A., Merli P.G., Morandi V., Sacerdoti M., Della Mea G., Sberveglieri G., *Effects of Ta/Nb-doping on titania-based thin films for gas-sensing*, Sensors and Actuators B, Vol. 108, 2005, s. 21–28.
- [36] Cronmeyer D.C., *Electrical and optical properties of rutile single crystal*, Physical Review, Vol. 87, No. 5, 1952, s. 879–886.
- [37] Cui H.N., Teixeira V., Meng L.J., Wang R., Gao J.Y., Fortunato E., *Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 516, 2007, s. 1484–1488.
- [38] Cullity B., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Menlo Park, CA, 1978.
- [39] Cyviene J. et al., *Synthesis of $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ by combined arc and magnetron sputtering technique*, Surf. Coat. Technol., Vol. 180–181, 2004, s. 53–58.
- [40] Diebold U., *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, Vol. 48, 2003, s. 53–229.
- [41] Domaradzki J., *Photoelectrical properties of heterojunction devices based on transparent oxide semiconductors on silicon*, J. Non-Crystall. Solids, Vol. 352, No. 23–25, 2006, s. 2328–2331.
- [42] Domaradzki J., *Właściwości cienkich warstw tlenków Ti-V-Pd otrzymanych zmodyfikowaną metodą rozpylania magnetronowego*, rozprawa doktorska, WEMiF, Politechnika Wrocławska, 2004.
- [43] Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Podhorodecki A., Misiewicz J., *Influence of post annealing on optical and structural properties of Eu and Pd-doped TiO_2 thin films*, Opt. Appl., Vol. XXXVII, No. 1–2, 2007, s. 52–56.
- [44] Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Prociów E., *Investigations of electrical properties of Eu and Pd-doped titanium dioxide thin films on silicon*, Opt. Appl., Vol. XXXVII, No. 1–2, 2007, s. 133–137.
- [45] Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, *Transparent thin films based on titanium oxides for photonic applications*, 2005 International Students and Young Scientists Workshop “Photonics and Microsystems”, Germany, Dresden, 7–8 July 2005, IEEE 05EX1073, s. 17–19.

- [46] Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, *Photoluminescence and electrical characterization of transparent Eu and Pd-doped TiO₂ thin films*, VI International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM '06, IEEE 06EX1383, 2006, s. 63–66.
- [47] Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Prociów E., *Transparent oxide semiconductors based on TiO₂ doped with V, Co and Pd elements*, J. Non-Crystall. Solids, Vol. 352, No. 23–25, 2006, s. 2324–2327.
- [48] Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Prociów E.L., Wasielewski R., Ciszewski A., *On the microstructure of TiHfOx thin films*, Opt. Appl., Vol. XXXV, No. 3, 2005, s. 431–435.
- [49] Domaradzki J., Borkowska A., Prociów E., **Kaczmarek D.**, *Studies of electrical and optical properties of thin films of Ti-Pd-Eu oxides prepared by magnetron sputtering*, 29th International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE 2006, Germany, St. Marien-thal, 10–14 May 2006, IEEE 06EX1493C, s. 121–125.
- [50] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Borkowska A., *Electrical and optical properties of transparent oxide semiconductors (TOSs) based on Eu Pd- and Tb, Pd-doped TiO₂*, Phys. Phys. Status Solidi A, Vol. 205, No. 8, 2008, s. 1967–1970.
- [51] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Borkowska A., Schmeisser D., Mueller S., Wasielewski R., Ciszewski A., *Influence of annealing on structure and stoichiometry of europium doped titanium dioxide thin films*, Vacuum, Vol. 82, No. 10, 2008, s. 1007–1012.
- [52] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Borkowska A., Wojcieszak D., Rosińska R., Sieradzka K., *Zastosowanie numerycznych metod modelowania komputerowego do analizy widm spektroskopowych cienkich warstw tlenków*, XIV krajowa konferencja „Komputerowe wspomaganie badań naukowych” KOWBAN '07, Szklarska Poręba, 24–26 października 2007, s. 111–116.
- [53] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Borkowska A., Wołczyr M., Paszkiewicz B., *Electrical properties of nanocrystalline HfTiO₄ gate insulator*, Phys. Status Solidi A, Vol. 203, No. 9, 2006, s. 2215–2218.
- [54] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Electrical and optical properties of TOS-S heterojunction devices*, EMRS 2006, Francja, Thin Solid Films, Vol. 516, No. 7, 2008, s. 1473–1475.
- [55] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Nitsch K., Prociów E., *Analysis of electrical characteristics of metal-semiconducting oxide-semiconductor structures over a wide range of temperature*, XXVIII International Conference of IMAPS Poland Chapter, Wrocław, 26–29 September, 2004, s. 195–198.
- [56] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Optical beam injection methods as a tool for analysis of semiconductor structures*, Opt. Appl., Vol. XXXV, No. 1, 2005, s. 129–137.
- [57] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Photoelectrical properties of heterojunction based on transparent semiconducting oxide-semiconductor for photonics application*, V International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM '04, Smolenice Castle, Slovakia, 17–21 October, IEEE 04EX867, 2004, s. 195–198.
- [58] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Prociów E.L., *Sposób wytwarzania cienkiej warstwy TiO₂ domieszkowanej Eu i cienka warstwa TiO₂ domieszkowana Eu*, zgłoszenie patentowe nr P 379 687, 2006.

- [59] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Prociów E.L., Borkowska A., Berlicki T., Sieradzka K., *Optical and electrical properties of TiO₂ doped with Tb and Pd*, Materials Science – Poland, Vol. 26, No. 1, 2008, s. 143–147.
- [60] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Prociów E.L., Borkowska A., Kudrawiec R., Misiewicz J., Schmeisser D., Beuckert G., *Characterization of nanocrystalline TiO₂-HfO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol., Vol. 200, 2006, s. 6283–6287.
- [61] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Prociów E.L., Borkowska A., Schmeisser D., Beuckert G., *Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 513, No. 1–2, 2006, s. 269–274.
- [62] Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline TiO₂ – HfO₂ thin films*, VI International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM '06, IEEE 06EX1383, 2006, s. 67–70.
- [63] Domaradzki J., Nitsch K., Prociów E., **Kaczmarek D.**, Paszkiewicz B., *Electrical characterization of structures consisting of Ti-V-Pd thin film oxide on silicon by impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, Vol. 176, No. 25–28, 2005, s. 2175–2178.
- [64] Domaradzki J., Prociów E.L., **Kaczmarek D.**, *Sposób wytwarzania cienkiej warstwy z efektem termorezystancyjnym oraz cienka warstwa z efektem termorezystancyjnym, zgłoszenie patentowe nr P 384 433*, 2008.
- [65] Domaradzki J., Prociów E., **Kaczmarek D.**, *Ti Zr dielectric layers deposited by hot target reactive magnetron sputtering*, Proc. of IV International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM '02, Slovakia, IEEE 02EX531, 2002, s. 47–50.
- [66] Domaradzki J., Prociów E., **Kaczmarek D.**, Berlicki T., Kudrawiec R., Misiewicz J., Mielcarek W., *Structural, optical and electrical characterization of Co-Pd doped TiO₂ semiconducting thin films sputtered on silicon*, Opt. Appl., Vol. XXXIII, No. 4, 2003, s. 661–668.
- [67] Domaradzki J., Prociów E., **Kaczmarek D.**, Berlicki T., Podhorodecki A., Kudrawiec R., Misiewicz J., *X-ray, optical and electrical characterization of doped nanocrystalline titanium oxide thin films*, Mat. Sci. Eng. B, Vol. 109, No. 1–3, 2004, s. 250–252.
- [68] Domaradzki J., Prociów E., **Kaczmarek D.**, Mielcarek W., *Microstructure of nanocrystalline titanium dioxide thin films deposited on silicon*, V International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM '04, Smolenice Castle, Slovakia, 17–21 October, IEEE 04EX867, 2004, s. 119–122.
- [69] Domaradzki J., Prociów E., **Kaczmarek D.**, Mulak A., *Strukturalne i optyczne właściwości cienkich warstw tlenków tytanu modyfikowanych przez domieszkowanie hafnem*, Elektronika, nr 2–3, 2005, s. 24–25.
- [70] Donachie M.J., *Titanium: A Technical Guide*, Metals Park, OH: ASM International, ISBN 0-87170-309-2, 1988.
- [71] Dora J., Polish patent nr PL 178285.
- [72] Dubrovsky L.S., Dubrovskaja N.A., Swamy V., Muscat J., Harrison N.M., Ahuja R., Holm B., Johansson B., *The hardest known oxide*, Nature, Vol. 410, 2001, s. 653–654.
- [73] Edelstein A.S., Cammaratra R.C. (Eds.), *Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, ISBN 0-7503-0358-1, Bristol 1996.

- [74] Emsley J., *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, ISBN 0-19- 850341-5, 2001, s. 451–453.
- [75] Esinger W., *Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, Vol. 127–128, 1997, s. 796–808.
- [76] Esinger W., *On the mechanism of crystal growth orientation of ion beam assisted deposited thin films*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, Vol. 106, 1995, s. 142–146.
- [77] Esplandiu M.J., Avasile L.B., Macagno V.A., *Characterization of hafnium oxide films modified by Pt doping*, Electrochimica Acta, Vol. 40, No. 16, 1995, s. 2587–2593.
- [78] Eufinger K., Poelman D., Poelman H., Gryse R. De, Marin G.B., *Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films*, Applied Surface Science, Vol. 254, 2007, s. 148–152.
- [79] Exarhos G.J., Zhou X.D., *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, s. 7025–7052.
- [80] Fabreguette F., Guillot J., Cardoso L.P., Marcon R., Imhoff L., Lucas de M.M.C., Sibillot P., Bourgeois S., Dufour P., Sacilotti M., *Structural characterization of TiN_xO_y/TiO₂ single crystalline and nanometric multilayers grown by LP-MOCVD on (110)TiO₂*, Thin Solid Films, Vol. 400, 2001, s. 125–129.
- [81] Falcomer D., Daldosso M., Cannas C., Musinu A., Lasio B., Enzo S., Speghini A., Bettinelli M., *A one-step solvothermal route for the synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ doped with lanthanide ions*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, 2006, s. 2452–2457.
- [82] Fang Q., Zhang J.Y., Wang Z.M., Wu J.X., O'Sullivan B.J., Hurley P.K., Leedham T.L., Davies H., Audier M.A., Jimenez C., Senateur J.P., Boyd I.W., *Investigation of TiO₂-doped HfO₂ thin films deposited by photo-CVD*, Thin Solid Films, Vol. 428, 2003, s. 263–268.
- [83] Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Hanson J.C., Rodriguez J.A., *Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties*, Chem. Rev., Vol. 104, 2004, s. 4063–4104.
- [84] Frindell K.L., Bartl M.H., Robinson M.R., Bazan G.C., Popitsch A., Stucky G.D., *Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls*, J. Solid State Chem. Vol. 172, 2003, s. 81–88.
- [85] Fujii K., Horino Y., Tsubouchi N., Enders B., Chayahara A., Kinomura A., *Ion-beam deposition with positive and negative ions*, Surf. Coat. Technol., Vol. 84, 1996, s. 544–549.
- [86] Ganduglia-Pirovano M.V., Hofmann A., Sauer J., *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*, Surface Science Reports, Vol. 62, 2007, s. 219–270.
- [87] Gent W.T., Kim K.S., *Structural electronic and magnetic properties of ferromagnetic semiconductor: Co-doped TiO₂ rutile*, Phys. Rev. B, Vol. 68, No. 12, 2003, s. 543–557.
- [88] Gervais F., *Optical conductivity of oxides*, Mat. Sci. Eng. B, Vol. 39, 2002, s. 29–92.
- [89] Gogotsi Y. (Ed.), *Nanomaterials handbook*, Taylor & Francis CRC Press, ISBN 0-8493-2308-8, 2006.
- [90] Goh G.K.L., Liew C.P.K., Kim J., White T.J., *Structure and optical properties of solution deposited TiO₂ films*, Journal of Crystal Growth, Vol. 291, 2006, s. 94–99.

- [91] Gomez M., Rodriguez J., Lindquist S.E., Granqvist C.G., *Photoelectrochemical studies of dye-sensitized polycrystalline titanium oxide thin films prepared by sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 342, 1999, s. 148–152.
- [92] Granqvist C.G., Azens A., Heszler P., Kish L.B., Osterlund L., *Nanomaterials for benign indoor environments: Electrochromics for “smart windows”, sensors for air quality, and photo-catalysts for air cleaning*, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, 2007, s. 355–365.
- [93] Granqvist C.G., *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review*, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, 2007, s. 1529–1598.
- [94] Gu G., He Z., Tao Y., Li Y., Li J., Yin H., Li W., Zhao Y., *Conductivity of nanometer TiO_2 thin films by magnetron sputtering*, Science Direct, Vol. 70, 2003, s. 17–20.
- [95] Guo Y., Zhang X.W., Weng W.H., Han G.R., *Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, s. 7117–7121.
- [96] Han G.C., Luo P., Guo Z.B., Nahar F.U., Tay M., Wu Y.H., Wang S.J., *Co-doped TiO_2 epitaxial thin films grown by sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 505, 2006, s. 137–140.
- [97] He C., Li X.Z., Graham N., Wang Y., *Preparation of TiO_2/ITO and TiO_2/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application*, Applied Catalysis A: General, Vol. 305, 2006, s. 54–63.
- [98] Hegab N.A., Bekheet M.A., Afifi El-Shazly A.A., *Effect of annealing on the optical properties of In_2Te_3 thin films*, Appl. Phys. A, Vol. 66, 1998, s. 235–240.
- [99] Heister U., Krempel-Hesse J., Szczyrkowski J., Teschner G., Bruch J., Brauer G., *Twin Mag II: improving an advanced sputtering tool*, Vacuum, Vol. 59, 2000, s. 424–430.
- [100] Heo C.H., Lee S.B., Boo J.H., *Deposition of TiO_2 thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics*, Thin Solid Films, Vol. 475, 2005, s. 183–188.
- [101] Herman D., Sicha J., Musil J., *Magnetron sputtering of TiO_xN_y films*, Vacuum, Vol. 81, 2006, s. 285–290.
- [102] Heslop R.B., Robinson P.L., *Chemia nieorganiczna*, WNT, Warszawa 1964.
- [103] Ho K.K., Mohanchandra K.P., Carman G.P., *Examination of the sputtering profile of NiTi under target heating conditions*, Thin Solid Films, Vol. 413, 2002, s. 1–7.
- [104] Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A.M., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. Vol. 78, 2007, s. 013705–013708.
- [105] Hou Y.Q., Zhuang D.M., Zhang G., Zhao M., Wu M.S., *Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film*, Applied Surface Science, Vol. 218, 2003, s. 97–105.
- [106] Hreniak A., Nyk M., Hreniak D., Stręk W., Kępiński L., Misiewicz J., Maruszewski K., *Optical properties of Eu(III) doped nanocrystalline films of TiO_2* , Materials Science – Poland, Vol. 22, 2004, s. 227–234.
- [107] Hsu C.S., Lin C.K., Chan C.C., Chang C.C., Tsay C.Y., *Preparation and characterization of nanocrystalline porous TiO_2/WO_3 composite thin films*, Thin Solid Films, Vol. 494, 2006, s. 228–233.

- [108] Iacomi F., Mardare D., Grecu M.N., Macovei D., Vida-Simiti J., *The influence of the substrate nature on the iron repartition in the titania matrix*, Surface Science, Vol. 601, 2007, s. 2692–2695.
- [109] Ismail A., Abboudi M., Holloway P., El-Shall H., *Photoluminescence from terbium doped silica-titania prepared by a sol-gel method*, Materials Research Bulletin, Vol. 42, 2007, s. 137–142.
- [110] Ivanova T., Harizanova A., *Characterization of TiO₂ and TiO₂-MnO oxides prepared by sol-gel method*, Solid State Ionics, Vol. 138, 2001, s. 227–232.
- [111] Izumi T., Teraji T., Ito T., *Room-temperature growth of single-crystalline TiO₂ thin films on nanometer-scaled substrates by dc magnetron sputtering deposition*, Journal of Crystal Growth, Vol. 299, 2007, s. 349–357.
- [112] Jackson M.J., Ahmed W., *Titanium dioxide coatings in medical device applications*, Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices, doi. 10.1007/978-0-387-27028-9-3.
- [113] Jia C., Xie E., Peng A., Jiang R., Ye F., Lin H., Xu T., *Photoluminescence and energy transfer of terbium doped titania film*, Thin Solid Films, Vol. 496, 2006, s. 555–559.
- [114] Jin P., Yoshimura K., Tanemura S., *Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO₂ epitaxial films*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, 1997, s. 1113–1117.
- [115] Jones R., *Structure and electrical activity of rare-earth dopants in semiconductors*, Optical Materials, Vol. 28, 2006, s. 718–722.
- [116] Jung C.K., Lee S.B., Boo J.H., Ku S.J., Yu K.S., Lee J.W., *Characterisation of growth behaviour and structural properties of TiO₂ thin films grown on Si(1 0 0) and Si (1 1 1) substrates*, Surface and Coatings Technology, Vol. 174–175, 2003, s. 296–302.
- [117] Jung M.J., Chung Y.M., Houska J., Baroch P., Vlcek J., Musil J., Nam K.H., Han J.G., *A study on the energy distribution for grid-assisting magnetron sputtering*, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, 2005, s. 421–424.
- [118] Jung Y.S., Lee D.W., Jeon Du.Y., *Influence of dc magnetron sputtering parameters on surface morphology of indium tin oxide thin films*, Applied Surface Science, Vol. 221, 2004, s. 136–142.
- [119] Kaczmarek D., Domaradzki J., Borkowska A., *Microanalysis of Pd and V-doped TiO₂ thin films prepared by sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, s. 6347–6349.
- [120] Kaczmarek D., Domaradzki J., Borkowska A., Podhorodecki A., Misiewicz J., Sieradzka K., *Optical emission from Eu, Tb, Nd luminescence centers in TiO₂ prepared by magnetron sputtering*, Opt. Appl., Vol. XXXVII, No. 4, 2007, s. 433–438.
- [121] Kaczmarek D., Domaradzki J., Prociów E., Mulak A., *Structural and optical properties of titanium oxide films modified by hafnium*, VIII krajowa konferencja Technologia elektronowa, ELTE 2004, Stare Jabłonki, 19–22 kwietnia 2004, s. 94–95.
- [122] Kaczmarek D., Domaradzki J., Wojcieszak D., Górnicka B., *XRD and AFM studies of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by modified magnetron sputtering*, 31st International Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2008, Budapeszt, 7–11 maja 2008, s. 161–164.

- [123] Kaczmarek D., Domaradzki J., Wojcieszak D., Wasilewski R., Borkowska A., Prociów E.L., Ciszewski A., *Structural investigations of $\text{TiO}_2\text{:Tb}$ thin films by X-ray diffraction and atomic force microscopy*, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, s. 4303–4307.
- [124] Kaczmarek D., Prociów E., Domaradzki J., Borkowska A., Mielcarek W., Wojcieszak D., *Influence of substrate type and its placement on structural properties of TiO_2 thin films prepared by high energy reactive magnetron sputtering method*, Materials Science – Poland, Vol. 26, No. 1, 2008, s. 113–117.
- [125] Kaczmarek D., Prociów E.L., Domaradzki J., Berlicki T., Borkowska A., Wojcieszak D., *Properties of Pd-doped TiO_2 thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering*, XXXI International Conference IMAPS – Poland 2007, Rzeszów–Krasieczyn, 23–26 September 2007, s. 171–174.
- [126] Kamiya T., Hosono H., *Electronic structures and device applications of transparent oxide semiconductors: What is the real merit of oxide semiconductors?*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 2, No. 4, 2005, s. 285–294.
- [127] Kenyon A.J., *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*, Progress in Quantum Electronics, Vol. 26, 2002, s. 225–284.
- [128] Kim D., Kim S., *Effect of secondary ion beam energy and oxygen partial pressure on the structural, morphological and optical properties of ITO films prepared by DMIBD technique*, Surface and Coatings Technology, Vol. 154, 2002, s. 204–208.
- [129] Kim S.H., Choi Y.L., Song Y.S., Lee D.Y., Lee S.J., *Influence of sputtering parameters on microstructure and morphology of TiO_2 thin films*, Materials Letters, Vol. 57, 2002, s. 343–348.
- [130] Klug H., Alexander L., *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York 1974, s. 635–642.
- [131] Koch C.C., *Structural nanocrystalline materials: an overview*, J. Mater. Sci., Vol. 42, 2007, s. 1403–1414.
- [132] Kochowski S., *Analiza powierzchniowych procesów elektronowych w strukturze metal- SiO_2 -GaAs*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, nr 1509, Matematyka–Fizyka, z. 88, Gliwice 2001.
- [133] Kochowski S., Nitsch K., *Description of the frequency behaviour of metal- SiO_2 -GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element*, Thin Solid Films, Vol. 4154, 2002, s. 133–137.
- [134] Krasovec U.O., Topic M., Georg A., Georg A., Drazic G., *Preparation and Characterisation of Nano-Structured WO_3 - TiO_2 Layers for Photoelectrochromic Devices*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 36, 2005, s. 45–52.
- [135] Kumar P.M., Badrinarayanan S., Sastry M., *Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states*, Thin Solid Films, Vol. 358, 2000, s. 122–130.
- [136] Kushiya K., *Improvement of electrical yield in the fabrication of CIGS-based thin-film modules*, Thin Solid Films, Vol. 387, 2001, s. 257–261.
- [137] Laird J.S., Hirao T., Morbi H., Onoda S., Kamiya T., Itoh H., *Development of a new data collection system and chamber for microbeam and laser investigations of single event phenomena*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. 181, 2001, s. 87–94.

- [138] Li G., Chen L., Graham M.E., Gray K.A., *A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 275, 2007, s. 30–35.
- [139] Li G., Liu C., Liu Y., *Different effects of cerium ions doping on properties of anatase and rutile TiO₂*, Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, s. 2481–2486.
- [140] Li W., Wang Y., Lin H., Shah S.I., Huang C.P., Doren D.J., Rykov S.A., Chen J.G., Barteau M.A., *Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles*, Applied Physics Letters, Vol. 83, 2003, s. 4143–4145.
- [141] Li G.H., Yang L., Jin Y.X., Zhang L.D., *Structural and optical properties of TiO₂ thin film and TiO₂ + 2 wt. % ZnFe₂O₄ composite film prepared by r.f. sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 368, 2000, s. 163–167.
- [142] Liu B., Zhao X., Zhao Q., He X., Feng J., *Effect of heat treatment on the UV-vis-NIR and PL spectra of TiO₂ films*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 148, 2005, s. 158–163.
- [143] Liu B., Zhao X., Zhao Q., Li C., He X., *The effect of O₂ partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO₂ films prepared by sputtering*, Mater. Chem. Phys., Vol. 90, 2005, s. 207–212.
- [144] Liu F.M., Wang T.M., *Surface and optical properties of nanocrystalline anatase titania films grown by radio frequency reactive magnetron sputtering*, Applied Surface Science, Vol. 195, 2002, s. 284–290.
- [145] Liu S., Wang Y., Xiu Z., Lu M., Yu C., *Preparation and photocatalytic properties of La-doped TiO₂/ZrTiO₄ heterogeneous thin films*, J. of Alloys and Compounds, Vol. 425, 2006, s. 274–277.
- [146] Liu Z., Hang J., Han B., Du J., Mu T., Wang Y., Sun Z., *Solvothermal synthesis of mesoporous Eu₂O₃-TiO₂ composites*, Microporous and Mesoporous Material, Vol. 81, 2005, s. 169–174.
- [147] Lokhande C.D., Sankapal B.R., Mane R.S., Pathan H.M., Muller M., Giersig M., Ganesan V., *XRD, SEM, AFM, HRTEM, EDAX and RBS studies of chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ thin films*, Applied Surface Science, Vol. 193, 2002, s. 1–10.
- [148] Lokshin E.P., Sedneva T.A., *On Stabilization of Anatase with the Fluoride Ion*, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 79, 2006, s. 1220–1224.
- [149] Lu K., *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties*, Materials Science and Engineering, Vol. R16, 1996, s. 161–221.
- [150] Lucovsky G., *Correlations between electronic structure of transition metal atoms and performance of high-k gate dielectrics in advanced Si devices*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 303, 2002, s. 40–49.
- [151] MacDonald A.N., Hryciw A., Li Q., Meldrum A., *Luminescence of Nd-enriched silicon nanoparticle glasses*, Optical Materials, Vol. 28, 2006, s. 820–824.
- [152] Mane R.S., Joo O.S., Min S.K., Lokhande C.D., Han S.H., *A simple and low temperature process for super-hydrophilic rutile TiO₂ thin films growth*, Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, s. 581–58.

- [153] Mardare D., Hones P., *Optical dispersion analysis of TiO₂ thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements*, Materials Science and Engineering B, Vol. 68, 1999, s. 42–47.
- [154] Martin N., Banakh O., Santo A.M., Springer S., Sanjines R., Takadoum J., Levy F., *Correlation between processing and properties of TiO_xN_y thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique*, Applied Surface Science, Vol. 185, 2001, s. 123–133.
- [155] Martinez A.I., Acosta D.R., Cedillo G., *Effect of SnO₂ on the photocatalytic properties of TiO₂ films*, Thin Solid Films, Vol. 490, 2005, s. 118–123.
- [156] Matteucci F., Cruciani G., Dongi M., Raimondo M., *The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments Part 1. Crystal structure and phase transformations*, Ceramics International, Vol. 32, 2006, s. 385–392.
- [157] Mellott N.P., Durucan C., Pantano C.G., Guglielmi M., *Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability*, Thin Solid Films, Vol. 502, 2006, s. 112–120.
- [158] Melnyk V., Shymanovska V., Puchkovska G., Bezrodna T., Klishevich G., *Low-temperature luminescence of different TiO₂ modifications*, J. of Molecular Structure, Vol. 744–747, 2005, s. 573–576.
- [159] Meres D., Perry F., Billard A., *Hot target sputtering: A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films*, Surf. Coat. Technol., Vol. 201, 2006, s. 2276–2281.
- [160] Messier R., Giri A.P., Roy R.A., *Revised structure zone model for thin film physical structure*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, Vol. 2, No. 2, 1984, s. 500–503.
- [161] Miao L., Jin P., Kaneko K., Terai A., Nabatova-Gabin N., Tenemura S., *Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci., Vol. 212–213, 2003, s. 255–263.
- [162] Milovzorov D.E., Ali A.M., Inokuma T., Kurata Y., Suzuki T., Hasegawa S., *Optical properties of silicon nanocrystallites in polycrystalline silicon films prepared at low temperature by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, Vol. 382, 2001, s. 47–55.
- [163] Misiewicz J., *Podstawy optyki ciała stałego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.
- [164] Mitu B., Vizireanu S., Birjega R., Dinescu M., Somacescu S., Osiceanu P., Părvulescu V., Dinescu G., *Comparative properties of ternary oxides of ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃ obtained by laser ablation, magnetron sputtering and sol-gel techniques*, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, s. 6484–6488.
- [165] Miyazaki H., Yasui I., *Effect of buffer layer on VO_x film fabrication by reactive RF sputtering*, Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, s. 8367–8370.
- [166] Mohan S., Ghanashyam K.M., *A review of ion beam assisted deposition of optical thin films*, Vacuum, Vol. 46, 1995, s. 645–659.
- [167] Moon B.K., Jeong J.H., Yi S., Kim S.C., Choi H., Kim J.H., *Anomalous Tb³⁺ luminous spectrum in the TiO₂ nanocrystals*, Optical Materials, Vol. 28, 2006, s. 676–680.
- [168] Morgan D.V., Salehi A., Aliyu Y.H., Bunce R.W., Diskett D., *Radiation damage in indium tin oxide (ITO) layers*, Thin Solid Films, Vol. 258, 1995, s. 283–285.

- [169] Mosaddeq-ur-Rahman Md., Murali Krishna K., Miki T., Soga T., Igarashi K., Tanemura S., Umeno M., *Investigation of solid state Pb doped TiO₂ solar cell*, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 48, 1997, s. 123–130.
- [170] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, J. Chastain (Ed.), Eden Prairie 1992.
- [171] Movchan B.A., Demchishin A.V., *Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide*, Fiz. Metal. Metalloved, Vol. 28, 1969, s. 653–660.
- [172] Murugan P., Belosludov R.V., Mizuseki H., Nishimatsu T., Fukumura T., Kawasaki M., Kawazoe Y., *TiO₂ (rutile) doped with double impurities for fabrication spintronic devices*, Meas. Sci. Technol., Vol. 16, 2005, s. 242–247.
- [173] Musil J., *Low-pressure magnetron sputtering*, Vacuum, Vol. 50, No. 3–4, 1998, s. 363–372.
- [174] Musil J., Baroch P., Vlcek J., Nam K.H., Han J.G., *Reactive magnetron sputtering of thin films: present and trends*, Thin Solid Films, Vol. 475, 2005, s. 208–218.
- [175] Musil J., Vlcek J., *Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties*, Surf. Coat. Technol., Vol. 142–144, 2001, s. 557–566.
- [176] Nag M., Basak P., Manorama S.V., *Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: Time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity*, Materials Research Bulletin, Vol. 42, 2007, s. 1691–1704.
- [177] Nam S.W., Yoo J.H., Nam S., Choi H.J., Lee D., Ko D.H., Moon J.H., Ku J.H., Choi S., *Influence of annealing condition on the properties of sputtered hafnium oxide*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 303, 2002, s. 139–143.
- [178] Navio J.A., Colon G., Herrmann J.M., *Photoconductive and photocatalytic properties of ZrTiO₄. Comparison with the parent oxides TiO₂ and ZrO₂*, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 108, 1997, s. 179–185.
- [179] Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M., *Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO₂ films*, Thin Solid Films, Vol. 371, 2000, s. 61–65.
- [180] Niu Z., Jia X., Zhang W., Chen W., Qian K.Y., *Reactive sputtering TiO₂ films for surface coating of poly(dimethylsiloxane)*, Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, s. 2259–2264.
- [181] Ohsaki H., Kanai N., Fukunaga Y., Suzuki M., Watanabe T., Hashimoto K., *Photocatalytic properties of SnO₂/TiO₂ multilayers*, Thin Solid Films, Vol. 502, 2006, s. 138–142.
- [182] Ohsaki H., Tachibana Y., Mitsui A., Hayashi Y., Hayashi Z., *High rate sputter deposition of TiO₂ from TiO_{2-x} target*, Thin Solid Films, Vol. 351, 1999, s. 57–60.
- [183] Okimura K., *Low temperature growth of rutile TiO₂ films in modified rf magnetron sputtering*, Surface & Coatings Technology, Vol. 135, 2001, s. 286–290.
- [184] Pal M., Tsujigami Y., Yoshikado A., Sakata H., *Electrical and optical properties of MoO₃-TeO₂ amorphous films prepared by PVD method*, Phys. Stat Sol (a), Vol. 182, 2000, s. 727–736.
- [185] Palomino-Merino R., Conde-Gallardo A., Garcia-Rocha M., Hernandez-Calderon I., Castano V., Rodriguez R., *Photoluminescence of TiO : Eu³⁺ thin films obtained by sol-gel on Si and Corning glass substrates*, Thin Solid Films, Vol. 401, 2001, s. 118–123.

- [186] Pamu D., Krishna M.G., Raju K.C.J., Bhatnagar A.K., *Ambient temperature growth of nanocrystalline titanium dioxide thin films*, Solid State Communications, Vol. 135, 2005, s. 7–10.
- [187] Park B., *Current and Future Applications of Nanotechnology*, Issues in Environmental Science and Technology, No. 24, The Royal Society of Chemistry, 2007, s. 1–18.
- [188] Parlog C., Gartner M., Osiceanu P., Teodorescu V., Moise F., Ianculescu A., *Optical and Microstructural Properties of $\text{TiO}_2(\text{Ni}^{2+})$ Thin Films*, Ceramics International, Vol. 22, 1996, s. 95–99.
- [189] Patil P.S., Mujawar S.H., Inamdar A.I., Shinde P.S., Deshmukh H.P., Sadale S.B., *Structural, electrical and optical properties of TiO_2 doped WO_3 thin films*, Applied Surface Science, Vol. 252, 2005, s. 1643–1650.
- [190] Peng A., Xie E., Jia C., Jiang R., Lin H., *Photoluminescence properties of TiO_2 : Eu^{3+} thin films deposited on different substrates*, Materials Letters, Vol. 59, 2005, s. 3866–3869.
- [191] Perron H., Vandenborre J., Domain C., Drot R., Roques J., Simoni E., Ehrhardt J.J., Catalette H., *Combined investigation of water sorption on TiO_2 rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT*, Surface Science, Vol. 601, 2007, s. 518–527.
- [192] Pisarkiewicz T., *Amorphous silicon-carbon and silicon-germanium alloys as new optoelectronic materials*, seria: Rozprawy – Monografie, Wydawnictwa AGH, Kraków 1996.
- [193] Podhorodecki A., Nyk M., Misiewicz J., Strek W., *Optical investigation of the emission lines for Eu^{3+} and Tb^{3+} ions in the GaN powder host*, J. of Luminescence, Vol. 126, 2007, s. 219–224.
- [194] Porkodi K., Arokiamary S.D., *Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst*, Materials Characterization, Vol. 58, 2007, s. 495–503.
- [195] Posadowski W.M., *Niekonwencjonalne układy magnetronowe do próżniowego nanoszenia cienkich warstw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [196] Posadowski W.M., *Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds*, Thin Solid Films, Vol. 343–344, 1999, s. 85–89.
- [197] Posadowski W.M., Wiatrowski A., Dora J., Radzimski Z.J., *Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter*, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, s. 4478–4482.
- [198] Powder Diffraction File, (PDF-2) Database, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1997, Card 40-0794, ICDD – karta PDF dla HfTiO_4 .
- [199] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 21-1272 – karta PDF dla anatazu.
- [200] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 21-1276 – karta PDF dla rutylu.
- [201] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 21-904, – karta PDF dla HfO_2 .
- [202] Prociów E.L., Domaradzki J., Kaczmarek D., Berlicki T., *Sposób wytwarzania cienkich warstw TiO_2 :Eu*, zgłoszenie patentowe nr P 379 365, 2006.

- [203] Prociów E.L., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Berlicki T., *Sposób wytwarzania cienkich warstw TiO_2 i target tytanowy*, zgłoszenie patentowe nr P 382 163, 2007.
- [204] Prociów E., Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Berlicki T., *Evaluation of electrical properties of thin film oxides manufactured by PVD method*, XXX International Conference of IMAPS Poland Chapter, Kraków, 24–27 September 2006, s. 201–204.
- [205] Prociów E., Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Berlicki T., Adamiak B., Sieradzka K., *Wpływ składu materiałowego na przewodnictwo elektryczne cienkich warstw otrzymanych na bazie TiO_2* , Elektronika, nr 1, 2008, s. 32–34.
- [206] Prociów E., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Investigations of structural and electronic properties of TiO_2 – doped layers deposited by hot target reactive magnetron sputtering method*, Proc. of IV International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM '02, Slovakia, IEEE 02EX531, 2002, s. 51–54.
- [207] Prociów E., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, *Studies of the d.c. conductivity and thermoelectrical properties of nanocrystalline $(\text{Ti}, \text{V})\text{O}_2$:Pd thin films*, XXVIII International Conference of IMAPS Poland Chapter, Wrocław, 26–29 September 2004, s. 351–354.
- [208] Prociów E.L., Domaradzki J., **Kaczmarek D.**, Berlicki T., Borkowska A., Sieradzka K., *Studies of electrical and optical properties of TiO_2 :(Co, Pd) thin films prepared by LP HTRS method*, XXXI International Conference IMAPS – Poland 2007, Rzeszów–Kraczyń, 23–26 September 2007, s. 167–170.
- [209] Prociów E.L., Domaradzki J., Podhorodecki A., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Misiewicz J., *Photoluminescence of Eu-doped TiO_2 thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, s. 6344–6346.
- [210] Qi J., Matsumoto T., Tanaka M., Masumoto Y., *Europium silicate thin films on Si substrates fabricated by a radio frequency sputtering method*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 33, 2000, s. 2074–2078.
- [211] Radecka M., Gorzkowska-Sobaś A., Zakrzewska K., Sobaś P., *Nanocermet TiO_2 :Au thin film electrodes for wet electrochemical solar cells*, Opto-Electronics Review, Vol. 12, 2004, s. 53–56.
- [212] Radecka M., Zakrzewska K., Wierzbicka M., Gorzkowska A., Komornicki S., *Study of the TiO_2 – Cr_2O_3 system for photoelectrolytic decomposition of water*, Solid State Ionics, Vol. 157, 2003, s. 379–386.
- [213] Rahman M.M., Krishna K.M., Soga T., Jimbo T., Umeno M., *Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO_2 thin films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 60, 1999, s. 201–210.
- [214] Reddy K.M., Baruwati B., Jayalakshmi M., Rao M.M., Manorama S.V., *S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, 2005, s. 3352–358.
- [215] Robertson J., Xiong K., Clark S.J., *Band gaps and defect levels in functional oxides*, Thin Solid Films, Vol. 496, 2006, s. 1–7.
- [216] Rousselot C., Martin N., *Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process*, Surface and Coatings Technology, Vol. 142–144, 2001, s. 206–210.
- [217] Ruh R., Hollenberg G.W., Charles F.G., Patel V.A., *Phase relations and thermal expansion in the system HfO_2 – TiO_2* , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 59, No. 11–12, 1976, s. 495–499.

- [218] Ruiz A.M., Cornet A., Shimanoe K., Morante J.R., Yamazoe N., *Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO₂ nanocrystals obtained from hydrothermal treatments*, Sensors and Actuators B, Vol. 108, 2005, s. 34–40.
- [219] Sahu J., Biswas A., Acharya H., *Photoluminescence study of Nd-doped sol-gel silica glasses*, Materials Letters, Vol. 28, 1996, s. 347–351.
- [220] Saif M., Abdel-Mottaleb M.S.A., *Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications*, Inorganica Chimica Acta, Vol. 360, 2007, s. 2863–2874.
- [221] Scarel G., Spiga S., Wiemer C., Tallarida G., Ferrari S., Fanciulli M., *Trends of structural and electrical properties in atomic layer deposited HfO₂ films*, Materials Science and Engineering B, Vol. 109, 2004, s. 11–16.
- [222] Setiawati E., Kawano K., *Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 451, 2008, s. 293–296.
- [223] Shen Y., Yu H., Yao J., Shao S., Fan Z., He H., Shao J., *Investigation on properties of TiO₂ thin films deposited at different oxygen pressures*, Optics and Laser Technology, Vol. 40, 2008, s. 550–554.
- [224] Sheppard L., Bak T., Nowotny J., Sorrell C.C., Kumar S., Gerson A.R., Barnes M.C., Ball C., *Effect of niobium on the structure of titanium dioxide thin films*, Thin Solid Films, Vol. 510, 2006, s. 119–124.
- [225] Shin Y.J., Park M.H., Kwak J.H., Namgoong H., Han O.H., *Ionic conduction properties of layer-type oxides Na_xM_{x/2}^{II}Ti_{1-x/2}^{IV}O₂ (M=Ni, Co; 0.60 ≤ x ≤ 1.0)*, Solid State Ionics, Vol. 150, 2002, s. 363–372.
- [226] Sieradzka K., Domaradzki J., Borkowska A., Wojcieszak D., **Kaczmarek D.**, *Modelowanie mechanizmów przewodnictwa w strukturach z cienkimi warstwami tlenków półprzewodnikowych*, XIV krajowa konferencja KOWBAN '07, Szklarska Poręba, 24–26 października 2007, s. 221–226.
- [227] Sirghi L., Aoki T., Hatanaka Y., *Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition*, Thin Solid Films, Vol. 422, 2002, s. 55–61.
- [228] Song S.H., Wang X., Xiao P., *Effect of microstructural features on the electrical properties of TiO₂*, Mat. Sci. Eng., Vol. B94, 2002, s. 40–47.
- [229] Song Y., Sakurai T., Maruta K., Matusita A., Matsumoto S., Saisho S., Kikuchi K., *Optical and structural properties of dense SiO₂, Ta₂O₅ and Nb₂O₅ thin-films deposited by indirectly reactive sputtering technique*, Vacuum, Vol. 59, 2000, s. 755–763.
- [230] Stamate M.D., *On the non-linear I–V characteristics of dc magnetron sputtered TiO₂ thin films*, Applied Surface Science, Vol. 205, 2003, s. 353–357.
- [231] Studenyak I.P., Nahusko O.T., Kranjcec, *Compositional variation of refractive index and absorption edge parameters in Hf_{1-x}Ti_xO₂ thin films*, Vacuum, Vol. 82, 2008, s. 35–38.
- [232] Sun C.Q., *Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency*, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 35, 2007, s. 1–159.
- [233] Swanepoel R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, 1983, s. 1214–1222.

- [234] Szczyrkowski J., Brauer G., Ruske M., Bartella J., Schroder J., Zmely A., *Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering*, Surface & Coatings Technology, Vol. 112, 1999, s. 261–266.
- [235] Tan M., Wang G., Ye Z., Yuan J., *Synthesis and characterization of titania-based mono-disperse fluorescent europium nanoparticles for biolabeling*, Journal of Luminescence Vol. 117, 2006, s. 20–28.
- [236] Tayade R.J., Suroliaa P.K., Kulkarni R.G., Jasra R.V., *Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂*, Science and Technology of Advanced Materials, Vol. 8, 2007, s. 455–462.
- [237] Thornton J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, 1974, s. 666–670.
- [238] Thornton J.A., *Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 12, 1975, s. 830–835.
- [239] Toku H., Pessoa R.S., Maciel H.S., Massi M., Mengui U.A., *The effect of oxygen concentration on the low temperature deposition of TiO₂ thin films*, Surf. Coat. Technol., Vol. 202, 2008, s. 2126–2131.
- [240] Trzaska Durski Z., Trzaska Durska H., *Podstawy krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [241] Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, WTN, Warszawa 1965.
- [242] Verma A., Basu A., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A., *Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: annealing effects*, Solid State Ionics, Vol. 176, 2005, s. 2285–2295.
- [243] Verma A., Samanta S.B., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A., *Effect of stabilizer on structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived spin coated TiO₂ films*, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 88, 2005, s. 47–64.
- [244] Viseu T.M.R., Ferreira M.I.C., *Morphological characterization of TiO₂ thin films*, Vacuum, Vol. 52, 1999, s. 115–120.
- [245] Wang S.F., Hsu Y.F., Lee Y.S., *Microstructural evolution and optical properties of doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering*, Ceramics International, Vol. 32, 2006, s. 121–125.
- [246] Wang T.M., Zheng S.K., Hao W.C., Wang C., *Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method*, Surface and Coatings Technology, Vol. 155, 2002, s. 141–145.
- [247] Wang Y.Q., Yu X.J., Sun D.Z., *Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x nanocatalyst*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 144, 2007, s. 328–333.
- [248] Wasielewski R., Domaradzki J., Borkowska A., **Kaczmarek D.**, Ciszewski A., *Structural investigations of thin oxide films based on titanium dioxide*, XXX International Conference of IMAPS Poland Chapter, Kraków, 24–27 September 2006, s. 217–220.
- [249] Wasielewski R., Domaradzki J., Wojcieszak D., **Kaczmarek D.**, Borkowska A., Prociów E.L., Ciszewski A., *Surface characterization of TiO₂ thin films obtained by high-energy reactive magnetron sputtering*, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, s. 4396–4400.

- [250] Weingartner R., Erlenbach O., Winnacker A., Welte A., Brauer I., Mendel H., Strunk H., Ribeiro C., Zanatta A., *Thermal activation, cathodo- and photoluminescence measurements of rare earth doped (Tm, Tb, Dy, Eu, Sm, Yb) amorphous/nanocrystalline AlN thin films prepared by reactive rf-sputtering*, Optical Materials, Vol. 28, 2006, s. 790–793.
- [251] Wells A.F., *Strukturalna chemia nieorganiczna*, WNT, Warszawa 1993.
- [252] Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., Borkowska A., *Structural properties of transparent Tb-doped TiO₂ thin films*, 2007 International Students and Young Scientists Workshop „Photonics and Microsystems”, Niemcy, Drezno, 8–10 lipca 2007, IEEE 07EX1824, s. 87–89.
- [253] Won D.J., Wang, C.H. Jang H.K., Choi D.J., *Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties*, Appl. Phys. A, Vol. 73, 2001, s. 595–600.
- [254] Wu K.R., Wang J.J., Liu W.C., Chen Z.S., Wu J.K., *Deposition of graded TiO₂ films featured both hydrophobic and photo-induced hydrophilic properties*, Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, s. 5829–5838.
- [255] Xiaohong W., Wei Q., Xianbo D., Weidong H., Zhaohua J., *Dopant influence on the photo-catalytic activity of TiO₂ films prepared by micro-plasma oxidation method*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 268, 2007, s. 257–263.
- [256] Xie Y., Yuan C., *Transparent TiO₂ sol nanocrystallites mediated homogeneous-like photocatalytic reaction and hydrosol recycling process*, Journal of Materials Science, Vol. 40, 2005, s. 6375–6383.
- [257] Xie Z., Henry B.M., Kirov K.R., Smith H.E., Barkhouse A., Grovenor C.R., Assender H.E., Briggs G.A., Webster G.R., Burn P.L., Kano M., Tsukahara Y., *Study of the effect of changing the microstructure of titania layers on composite solar cell performance*, Thin Solid Films, Vol. 511–512, 2006, s. 523–528.
- [258] Yang K.C., Shen P., Gan D., *On the reorientation of ZrTiO₄ particles during reactive sintering of TiO₂–ZrO₂*, J. of the European Ceramic Society, Vol. 28, 2008, s. 1169–1176.
- [259] Yang P., Lu C., Hua N., Du Y., *Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis*, Materials Letters, Vol. 57, 2002, s. 794–801.
- [260] Yi S., Bae J.S., Moon B.K., Jeong J.H., Kim J.H., *Highly enhanced luminescence of nanocrystalline TiO₂:Eu³⁺ phosphors*, Optical Materials, Vol. 28, 2006, s. 610–614.
- [261] Yoon Y.S., Kim J.S., Choi S.H., *Structural and electrochemical properties of vanadium oxide thin films grown by d.c. and r.f. reactive sputtering at room temperature*, Thin Solid Films 460, 2004, s. 41–47.
- [262] You H., Nogami M., *Optical Properties and Local Structure of Eu³⁺ Ions in Sol-Gel TiO₂-SiO₂ Glasses*, J. Phys. Chem. B, Vol. 108, 2004, s. 12003–12008.
- [263] Zakrzewska K., *Titanium dioxide thin film for gas sensors and photonic applications*, seria Rozprawy – Monografie, Wydawnictwa AGH, Kraków 2003.
- [264] Zakrzewska K., Brudnik A., Radecka M., Posadowski W., *Reactively sputtered TiO_{2-y} thin films with plasma-emission-controlled departure from stoichiometry*, Thin Solid Films, Vol. 313–344, 1999, s. 152–155.

- [265] Zakrzewska K., Radecka M., Rękas M., *Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films*, Thin Solid Films, Vol. 310, 1997, s. 161–166.
- [266] Zdanowski J., Oleszkiewicz W., *Rola jonów w procesach nanoszenia warstw cienkich z fazy gazowej*, Proc. of XII International Special Summer School Kołobrzeg 8–12.05. 2000, Koszalin 2000, s. 75–136.
- [267] Zeng Q.G., Ding Z.J., Zhang Z.M., *Synthesis, structure and optical properties of Eu³⁺/TiO₂ nanocrystals at room temperature*, J. Lumin., Vol. 118, 2006, s. 301–307.
- [268] Zeng Q.G., Zhang Z.M., Ding Z.J., Wang Y., Sheng Y.Q., *Strong photoluminescence emission of Eu:TiO₂ nanotubes*, Scripta Materialia, Vol. 57, 2007, s. 897–900.
- [269] Zhang J.Y., Boyd I.W., O'Sullivan B.J., Hurley P.K., Kelly P.V., Senateur J.P., *Nanocrystalline TiO₂ films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 303, 2002, s. 134–138.
- [270] Zhao D., Peng T., Xiao J., Yan C., Ke X., *Preparation, characterization and photocatalytic performance of Nd³⁺-doped titania nanoparticles with mesostructure*, Materials Letters, Vol. 61, 2007, s. 105–110.
- [271] Zhao G., Kozuka H., Lin H., Yoko T., *Sol-gel preparation of Ti_x-V_xO₂ solid solution film electrodes with conspicuous photoresponse in the visible region*, Thin Solid Films, Vol. 339, 1999, s. 123–128.
- [272] Zhao L., Han M., Lian J., *Photocatalytic activity of TiO₂ films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, s. 3394–3398.
- [273] Zhao W., Fanghua M., Dong Y., Li G., *Al_xTi_{1-x}N hard coatings synthesized by rective sputtering using mosaic target*, J. of Materials Processing Technology, Vol. 176, 2006, s. 179–182.
- [274] Zhao Z., Zeng Q.G., Zhang Z.M., Ding Z.J., *Optical properties of Eu³⁺-doped TiO₂ nanocrystalline under high pressure*, Journal of Luminescence, Vol. 122–123, 2007, s. 862–865.
- [275] Zhou W., Zheng Y., Wu G., *Novel luminescent RE/TiO₂ (RE = Eu, Gd) catalysts prepared by in-situation sol-gel approach construction of multi-functional precursors and their photo or photocatalytic oxidation properties*, Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, s. 1387–1392.
- [276] www.sfc.fr/Material/hrst.mit.edu
- [277] www.gizmag.com/go/7156
- [278] www.pilkington.com/resources/gib7final.pdf





W pracy omówiono podstawowe właściwości TiO_2 oraz przedstawiono możliwości ich zastosowania. Pokazano konieczność modyfikacji właściwości TiO_2 jako matrycy, ze względu na znaczne zwiększenie obszarów zastosowań takich cienkich warstw o nowych właściwościach. Szczególnie bowiem pożądana jest nanokrystaliczna struktura takich materiałów. Na przykładzie metody rozpylania magnetronego pokazano w jaki sposób można wpływać na właściwości strukturalne i optyczne cienkich warstw TiO_2 przez odpowiedni dobór parametrów technologicznych podczas procesu nanoszenia. Szczególną uwagę poświęcono tym procesom technologicznym, które pozwalają uzyskiwać nanokrystaliczną strukturę wytwarzanych cienkich warstw tlenków. Oprócz tego przedstawiono sposoby modyfikacji właściwości matrycy TiO_2 przez wprowadzenie do niej domieszek. Na przykładzie wybranych domieszek – hafnu i terbu – pokazano wpływ rodzaju i ilości domieszek na ostateczną strukturę oraz właściwości elektryczne i optyczne domieszkowanych cienkich warstw TiO_2 .



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni „Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. 071 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISBN 978-83-7493-431-2