

Синтез тонких пленок рутила с проводимостью *p*-типа

© В.М. Иевлев^{*+}, С.Б. Куцев⁺, О.В. Овчинников^{*}, М.П. Сумец^{*}, А.Н. Латышев^{*}, М.Н. Безрядин^{*},
Л.Ю. Леонова^{*¶}, С.В. Канныкин^{*+}, А.М. Возгорьков^{*}, М.С. Смирнов^{*}

^{*} Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

⁺ Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 28 февраля 2013 г. Принята к печати 26 марта 2013 г.)

Исследованы структура, электрофизические и оптические свойства гетероструктур, образующихся в процессах термической обработки и импульсной фотонной обработки в атмосфере кислорода, воздуха и азота пленок Ti на поверхности монокристаллических пластин кремния. Показано, что на воздухе при термической обработке формируется гетероструктура TiO₂/Ti₅Si₃/Si-*p*, а при фотонной обработке — TiO₂/TiSi₂/Si-*p*. Установлено, что термическая обработка в кислороде пленок Ti, легированных Ni, приводит к формированию пленок рутила с ярко выраженной проводимостью *n*-типа. Термический отжиг пленок Ti на воздухе с последующей фотонной обработкой в среде азота приводит к формированию пленок рутила с проводимостью *p*-типа.

1. Введение

Разработке материалов и устройств фотовольтаики, в том числе высокоярких излучателей, уделяется большое внимание [1–3]. Наиболее перспективными и экологически чистыми признаются керамические тонкопленочные материалы. В литературе известны сообщения о создании излучающих структур на основе TiO₂ [4,5]. Чаще всего TiO₂ выбирается в качестве компоненты *n*-типа проводимости в многослойной системе излучателя. Усиление *n*-типа проводимости и введение примеси, обеспечивающей *p*-тип проводимости, является одной из фундаментальных проблем в создании *n*–*p*-перехода на основе TiO₂. В настоящее время отсутствует общий подход к решению этой проблемы, а имеются только отдельные работы по подбору легирующей примеси [6–13]. Обнаружено, что атомы N и Ni могут служить одними из таких допантов. Однако до сих пор сохраняется неоднозначность в действии указанных примесей на проводимость пленок TiO₂. Не отработаны и технологические приемы получения пленок с заданными электрофизическими характеристиками, важным является и выбор способа их получения. Анализ опубликованных работ свидетельствует об интенсивных исследованиях закономерностей роста пленок в относительно низкотемпературных процессах: ХГФО с различными прекурсорами [14], магнетронное распыление [15], лазерная абляция [16]. Снизить температурную нагрузку позволяет фотонная активация процессов [17,18].

В работах [19,20] приведены результаты исследований оптических свойств пленок TiO₂, синтезированных термическим отжигом (ТО) и импульсной фотонной обработкой (ФО). При исследовании спектров поглощения и люминесценции пленок TiO₂, полученных термическим окислением в кислороде, на воздухе и в избытке азота, а также в присутствии Ni, выявлены следующие особенности [19,20]. Допирование азотом

приводило к изменению края поглощения и люминесцентных свойств, обусловленному перестройкой электронной структуры образца и системой локализованных состояний. При этом генерация кислородных вакансий при окислении на воздухе более эффективна, чем в чистом кислороде. Легирование никелем приводит к большему сдвигу края поглощения в противоположную сторону, чем при легировании азотом. Наблюдаемый эффект допирования TiO₂ азотом не только согласуется с данными работ [11–13], но и уточняет результаты этих работ. Поскольку пленки TiO₂, полученные методом ТО и ИФО, легированные азотом и никелем, заметно отличаются по оптическим свойствам, можно предположить, что они будут иметь и различные электрические свойства. Поэтому в данной работе было проведено исследование возможности синтеза пленок TiO₂ с проводимостью *p*-типа.

2. Методика синтеза пленок TiO₂ и методы исследования

Пленки TiO₂ синтезировали окислением пленки Ti, нанесенной на поверхность ненагретых пластин кремния КДБ-10 (111) методом магнетронного распыления из мишени титана марки ВТ-1-00 в атмосфере аргона (*p* = 0.5 Па) на установке „Оратория-29“ при мощности магнетрона 2 кВт. Исходный вакуум ($7 \cdot 10^{-4}$ Па) достигался использованием криогенных средств откачки. Толщину пленок задавали скоростью движения пластины по конвейеру под магнетроном. Часть исходных пленок Ti легировали атомами Ni (концентрация примеси составляла ~ 1–4 ат%) в процессе совместного электронно-лучевого испарения Ti и термического испарения Ni. В случае магнетронного распыления поверхность пластин Si перед помещением в вакуумную установку обрабатывали в перекисно-аммиачной смеси H₂O₂ : NH₄OH = 6 : 1 и промывали в деионизированной

¶ E-mail: liana.leonova@mail.ru

воде с последующей сушкой на центрифуге, в случае совместного электронно-лучевого и термического испарения — очищали химическим травлением в растворе плавиковой кислоты, а затем промывали в дистиллированной воде. Измерение толщины полученных пленок Ti проводили на микроинтерферометре МИИ-4, а также на автоматическом профилометре Alpha Step-200.

Синтез пленок оксида титана проводили термическим отжигом в течение 10 мин при 600°C в разных средах (кислород, воздух или азот) или импульсной фотонной обработкой излучением ксеноновых ламп в среде воздуха, кислорода и азота. ФО проводили в атмосфере воздуха или в среде азота в течение 2.0 с, при этом энергия поступающего на поверхность образца излучения $E_{\text{и}} = 220 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$. Используемые режимы ТО и ФО были отработаны ранее в [19–21] для формирования пленок рутила толщиной до 1 мкм. Фазовый состав пленок исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (СУР-01 „РЕНОМ“, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), морфологию поверхности и структуру оксидов титана — на растровом электронно-ионном микроскопе Quanta 3D и просвечивающем электронном микроскопе Philips EM-430 ST.¹ Морфологию поверхности исследовали также методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47.

Спектры поглощения тонких пленок TiO_2 на кремниевой подложке в видимой и ближней УФ областях исследовали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой зеркального отражения. Толщину и показатель преломления пленок TiO_2 контролировали на эллипсометрах ЛЭФ-3 и ЛЭФ-754.

Электрофизические свойства гетероструктур изучали методами вольт-амперных и вольт-фарадных (на частоте 100 kHz) характеристик при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

1 Фазовый состав, структура и морфология синтезированных гетероструктур

Анализ дифрактограмм показал, что исходные пленки Ti имеют нанокристаллическую зеренную структуру с сильно выраженной текстурой $\langle 0001 \rangle$, параметры кристаллической решетки соответствуют содержанию до 16% кислорода. ТО в атмосфере воздуха приводило к образованию двухслойных гетероструктур, содержащих оксид $\text{TiO}_2(\text{P})$ и силицид Ti_5Si_3 . ФО на воздухе приводила к образованию гетероструктур, состоящих из слоя, содержащего смесь оксидов титана: $\text{TiO}_2(\text{P})$, $\text{TiO}_2(\text{A})$ и TiO , и слоя из двух модификаций конечной фазы силицида титана $\text{TiSi}_2(\text{C49})$ и $\text{TiSi}_2(\text{C54})$. В случае ФО из кристаллических фаз преобладают $\text{TiO}_2(\text{P})$ и $\text{TiSi}_2(\text{C54})$. В обоих вариантах на дифрактограммах в области малых углов наблюдается увеличение фона, свидетельствующее о содержании аморфной фазы.

¹ Исследование методами ПЭМ cross section образцов выполнено в ООО „Системы для микроскопии и анализа“, г. Москва.

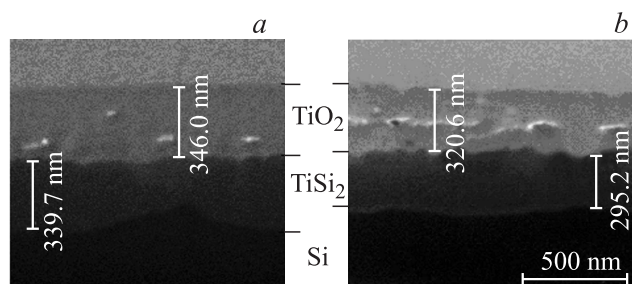


Рис. 1. РЭМ-изображение в отраженном ионном пучке поперечного среза гетероструктур, образующихся при ТО (a) и ФО (b) на воздухе пленок Ti на Si.

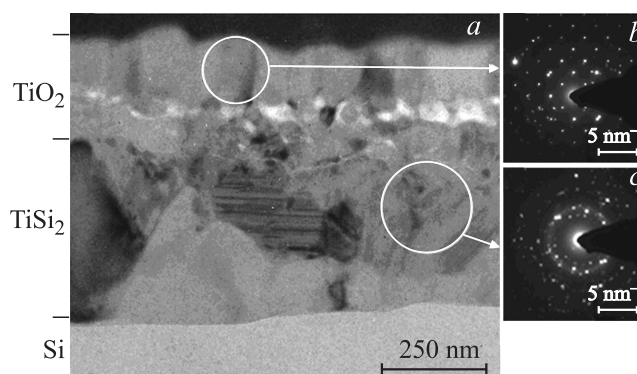


Рис. 2. ПЭМ-изображение (a) и микроэлектроннограммы (b, c) cross section образца гетероструктуры, синтезированной в результате ФО на воздухе.

Образование двухслойной гетероструктуры подтверждается исследованием методом РЭМ поперечного среза в отраженном ионном пучке (рис. 1). Морфология фронта роста пленок оксидов, полученных методами ТО и ФО, различается.

Формирование слоя оксида приводит к изменению шероховатости поверхности гетероструктур. Для исходной гетероструктуры шероховатость поверхности составляла 24 нм, после ТО — 13 нм, а после ФО — 45 нм.

Видно, что она состоит из трех слоев: верхний слой имеет столбчатую структуру, ниже идет слой оксида с более дисперсной структурой, причем на границе этих слоев, как и в случае РЭМ, выявляются поры. Анализ картин микродифракции (рис. 2, b и c) выделенных областей гетероструктуры показал, что слой оксида образован рутилом, а слой под оксидом — двухфазный силицид из $\text{TiSi}_2(\text{C49})$ и $\text{TiSi}_2(\text{C54})$. Часть зерен силицида содержат микродвойники, образование которых свойственно для $\text{TiSi}_2(\text{C49})$ [22].

2 Свойства исследуемых образцов

Исследование вольт-амперной характеристики (ВАХ) гетероструктур $\text{Al}/\text{TiO}_2(\text{P})/\text{Ti}_5\text{Si}_3/p\text{-Si}$ и $\text{Al}/\text{TiO}_2(\text{P}) + \text{TiO}_2(\text{A}) + \text{TiO}/\text{TiSi}_2(\text{C54}) + \text{TiSi}_2(\text{C49})/p\text{-Si}$ проводи-

Таблица 1. Удельное сопротивление синтезируемых структур и максимальный ток, протекающий через гетероструктуру

Исходная гетероструктура	Способ обработки	Условия синтеза			$\rho \cdot 10^8$, Ом · м	J, А
		T, °C	E, Дж · см ⁻²	Среда обработки		
Ti/Si	ТО	600	—	Воздух	50	$10^{-8} - 10^{-7}$
	— " —	800	—	— " —	24	
	— " —	600	—	Кислород	2	
Ti(Ni)/Si	ТО	— " —	—	Воздух	3	$10^{-7} - 10^{-6}$
	— " —	— " —	—	Кислород	0.5	$10^{-6} \cdot 10^{-5}$
	— " —	— " —	—	Кислород	0.5	$10^{-5} - 10^{-4}$
Ti/Si	ΦО	—	220	Воздух	0.0125	$10^{-5} - 10^{-4}$
	ТО + ΦО	600	220	Воздух, Азот	0.000025	$10^{-3} - 10^{-2}$

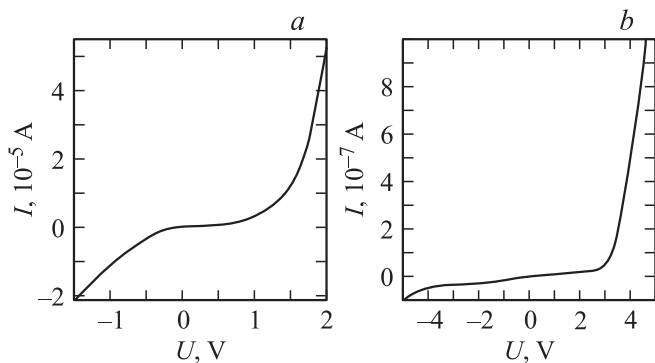


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетероструктур, синтезированных в результате ТО в кислороде (a) и на воздухе (b) легированных никелем пленок Ti.

ли при двух полярностях потенциала на металле в режиме обогащения (отрицательный потенциал на алюминии) и обеднения Si подложки (положительный потенциал на алюминии). Из рис. 3 видно, что ВАХ гетероструктур, сформировавшихся в процессе ТО нелегированных и легированных никелем пленок Ti в кислороде и на воздухе, характерны для гетероструктур с потенциальным барьером в переходной области.

При площади контакта 1 мм² эти токи соответствуют величине удельного сопротивления $3 \cdot 10^8$ Ом · м (см. табл. 1), свойственной диэлектрику.

Одним из наиболее эффективных инструментов для описания электрических свойств гетероструктур является построение энергетических диаграмм. Рассмотрим на примере гетероструктуры Al/TiO₂(P)/TiSi₂(C54)/p-Si возможную энергетическую диаграмму для исследованных гетероструктур (рис. 4).

При построении диаграммы мы полагали, что слой TiO₂ имеет проводимость n-типа, а разрывы зон, возникающие при образовании гетеропереходов, описываются общепринятой моделью Андерсона [22], основанной на понятии электронного средства. Учитывая, что, согласно имеющимся данным, слой силицида (Ti₅Si₃, TiSi₂(C49) или TiSi₂(C54)) имеет гораздо большую проводимость

(как правило, металлическую), чем остальные материалы гетероструктуры, его присутствие можно заменить в энергетической диаграмме наличием металлизированных граничных состояний на границе раздела Si/TiO₂. В результате упрощенная энергетическая диаграмма гетероструктуры Al/TiO₂(P)/TiSi₂(C54)/p-Si приведена на рис. 5, a.

На рис. 5 J_{p1} и J_{e1} — надбарьерные токи дырок и электронов соответственно, тогда как J_{p2} и J_{e2} — соответствующие токи рекомбинации. Из диаграммы следует, что высота энергетического барьера для дырок гораздо больше, чем для электронов, поэтому током J_{p1} можно

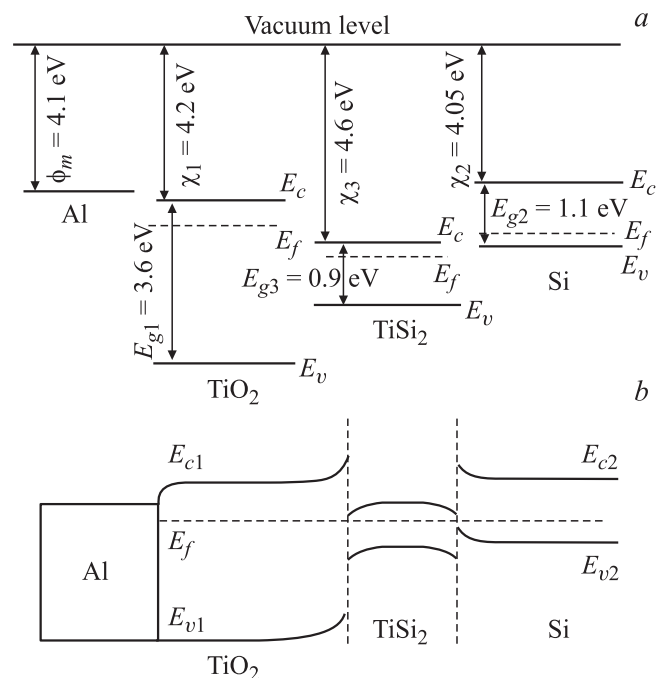


Рис. 4. Энергетическая диаграмма гетероструктуры Al/TiO₂(P)/TiSi₂(C54)/p-Si: a — материалы до контакта, b — после установления равновесия. На рисунке ϕ_m — работа выхода электронов из металла; χ , E_g , E_c и E_v — электронное средство, ширина запрещенной зоны, дно зоны проводимости и потолок валентной зоны соответствующего материала.

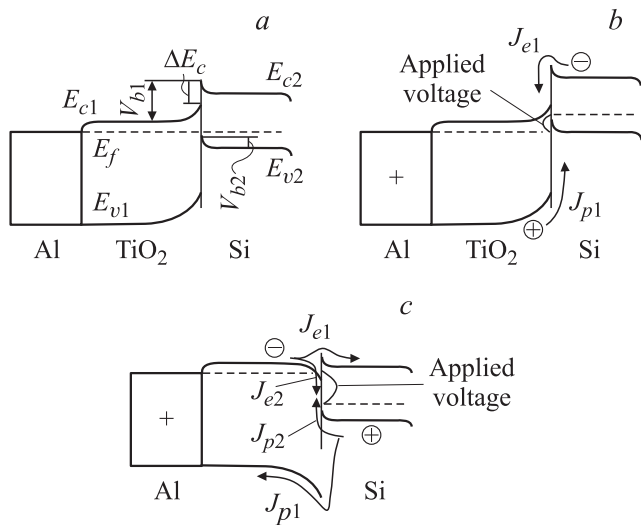


Рис. 5. Упрощенная энергетическая диаграмма гетероструктуры Al/TiO₂(P)/TiSi₂(C54)/p-Si при нулевом (a), прямом (b) и обратном (c) смещении; V_{b1} , V_{b2} — высоты потенциальных барьеров по обе стороны гетероперехода, ΔE_c и ΔE_v — разрывы зон проводимости и валентных зон.

пренебречь по сравнению с током электронов J_{e1} . Кроме того, при большой плотности граничных состояний, обусловленных свойствами слоя TiSi₂, возможно преобладание токов рекомбинации через рекомбинационные центры на границе раздела, которые состоят из потока дырок J_{p2} из правой части и электронов J_{e2} из левой части (рис. 5, c). Выяснить какой из механизмов преобладает в данном случае не представляется возможным на основе имеющихся данных, поскольку отсутствует информация относительно положения уровня Ферми в слое TiO₂ а также параметров центров рекомбинации. Экспоненциальный рост прямого тока («+» на Al) может быть объяснен тем, что он обусловлен эмиссией электронов сквозь барьер высотой V_{b1} со стороны кремния. Что касается обратного тока, то, как видно из рис. 5, c, он должен насыщаться, поскольку лимитирован потенциальным барьером для электронов, высота которого равна величине разрыва зон проводимости ΔE_c , что и наблюдается на экспериментальных ВАХ. В то же время, если предположить, что основной вклад в обратный ток вносят токи рекомбинации через граничные состояния, насыщение обратного тока обусловлено ограничением скорости рекомбинации. В любом случае наши рассуждения носят качественный характер, поскольку для количественной интерпретации ВАХ требуются дополнительные исследования, и это, несомненно, может стать предметом отдельного изучения.

Полученные результаты свидетельствуют также о том (табл. 2), что ТО на воздухе приводит к увеличению проводимости пленок TiO₂ при легировании Ni. Это согласуется с данными оптических исследований и указывает на то, что действие никеля в присутствии азота повышает проводимость n-типа за счет формирования

дополнительной концентрации донорных уровней при таком легировании.

Низкая проводимость пленок TiO₂, легированных никелем полученных ТО на воздухе, объясняется нарушением стехиометрического состава формируемых пленок, а также присутствием азота в формах, дающих изменение концентрации локализованных состояний вблизи валентной зоны — акцепторных уровней и глубоких уровней — центров безызлучательной рекомбинации. Эта гипотеза не противоречит данным [11,24] и подтверждается результатами исследования оптических и фотоэлектрических свойств полученных образцов гетероструктур, которые приведены далее.

Для гетероструктур, синтезируемых в результате импульсной ФО на воздухе и ТО на воздухе с последующей импульсной ФО в среде азота, ВАХ являются симметричными относительно координат при разных полярностях напряжений (т.е. p-n-переход отсутствует), и ток, протекающий через гетероструктуры, изменялся от 10⁻⁵ до 10⁻⁴ А и от 10⁻³ до 10⁻² А соответственно (рис. 6).

Такое поведение обусловлено образованием пленок, содержащих фазы TiO₂ и оксинитридов титана при данных условиях формирования. Литературные данные свидетельствуют о том, что легирование азотом приводит к образованию акцепторных уровней вблизи потолка

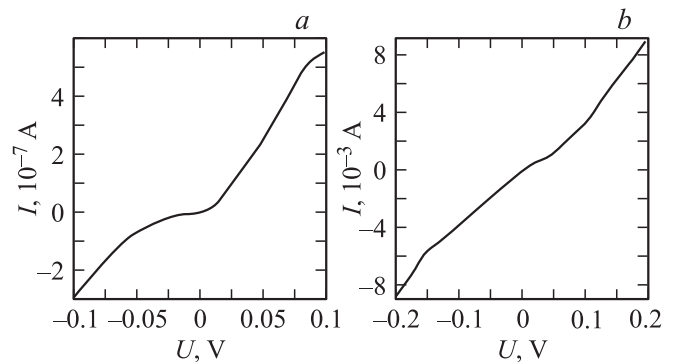


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики гетероструктур Ti/p-Si, прошедших ТО на воздухе (a) и ТО на воздухе с последующей ФО в азоте (b).

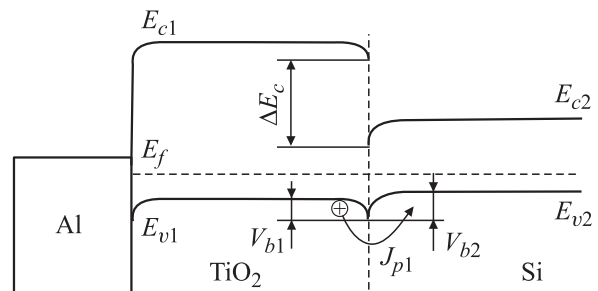


Рис. 7. Упрощенная энергетическая диаграмма гетероструктуры Al/TiO₂(P)/TiSi₂(C54)/p-Si, синтезируемых в результате ФО на воздухе и ТО на воздухе с последующей ФО в среде азота.

Таблица 2. Экспериментальные значения краев поглощения исследуемых образцов

№ п.п	Метод синтеза	Условия синтеза		Край поглощения для пленок TiO ₂	
		$T, ^\circ\text{C};$ $E, \text{Дж} \cdot \text{см}^{-2}$	Среда обработки	на Si, эВ	на фторфлогопите, эВ
1	ТО	600	Воздух	3.1–3.3	2.85–3.4 [20, 23]
2	ФО	220	Воздух	2.9–3.1	2.95–3.15
3	ТО + ФО	600 220	Воздух, N ₂	2.9–3.1	2.8–3.1

валентной зоны TiO₂, что может привести к компенсации донорной примеси и в результате даже к смене типа проводимости с *n*- на *p*-тип. В этом случае энергетическая диаграмма гетероструктуры TiO₂(P)/силицид Ti/*p*-Si может иметь вид, представленный на рис 7.

Из диаграммы следует, что токоперенос будет осуществляться основными носителями — дырками и обусловлен надбарьерной эмиссией. В том случае, если высота барьеров V_{b1} и V_{b2} по обе стороны гетероперехода одинакова, ВАХ будет симметрична при обоих полярностях приложенного напряжения, что и наблюдается в нашем случае. Также следует отметить, что, поскольку токоперенос в этом случае осуществляется основными носителями заряда, величины протекающих через гетероструктуру токов на несколько порядков выше, чем в гетероструктурах, полученных в отсутствие азота. Обнаруживаемые закономерности указывают на то, что наиболее вероятным способом создания технологических приемов легирования рутила к проводимости *p*-типа является оксидирование в азоте.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения краев поглощения пленок TiO₂, синтезированных при ТО и ИФО гетероструктур Ti/Si в различных условиях (кислород, воздух, азот). Спектры поглощения этих образцов получены соответствующей обработкой спектров зеркального отражения. Значение края полосы поглощения исследуемых образцов сопоставлялось с аналогичными данными, полученными для ориентированных пленок рутила на фторфлогопите [19,20].

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что общая тенденция в поведении спектров поглощения образцов, синтезированных на фторфлогопите и на кремнии (*p*-типа проводимости) в зависимости от условий синтеза, сохраняется:

- край полосы фундаментального поглощения для нелегированных Ni пленок TiO₂, приготовленных на воздухе, заметно сдвинут в красную область относительно края пленок, выращенных в чистом кислороде (табл. 2);

- легирование Ni пленок TiO₂, оксидированных в чистом кислороде, обнаруживает синий сдвиг края поглощения в пределах 0.1 эВ, по сравнению с нелегированными образцами, приготовленными в кислороде;

- легирование Ni пленок TiO₂, оксидированных на воздухе, обнаруживает больший синий сдвиг края по-

глощения, до 0.4 эВ, по сравнению с нелегированными образцами, приготовленными на воздухе.

Качественные изменения свойств края поглощения рассматриваемых образцов диоксида титана практически не содержат в себе ярко выраженных полос примесного поглощения, обусловленного переходами между локальными состояниями и зонами кристалла. Поэтому дополнительно были проведены исследования спектрального распределения токов фотодеполяризации, возникающих при разрушении фотоэлектретных состояний в пленках диоксида титана. Исследования проводились на гетероструктурах эпитаксиальная пленка TiO₂/фторфлогопит, полученных по методике, представленной в работе [19]. Для измерений использован стандартный измерительный конденсатор и источник получения деполяризующих квантов в области 0.6–3.2 эВ [25,26]. Фотоэлектретное состояние достигалось действием постоянного электрического поля напряженностью 10⁴ В/см² во время УФ возбуждения TiO₂ в течение 15 с. Темновая пауза составляла 15 с, а затем включалось фотодеполяризующее излучение и измерялась электросумма в течение 10 с.

Рис. 8 характеризует спектры локализованных состояний тонких нелегированных и легированных никелем пленок TiO₂ (рутил), синтезированных методом ТО в кислороде и на воздухе пленок Ti на фторфлогопите.

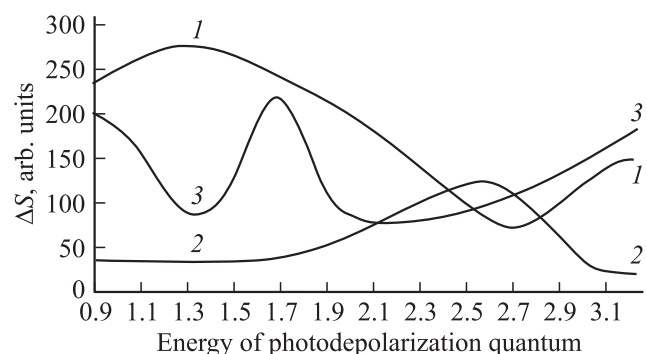


Рис. 8. Спектральное распределение токов фотодеполяризации для эпитаксиальных пленок TiO₂ (рутил) на фторфлогопите, полученных из разностей спектров образцов, оксидированных на воздухе и в чистом кислороде (1); образцов, нелегированных и легированных Ni, оксидированных в чистом кислороде (2); образцов, нелегированных и легированных Ni, оксидированных на воздухе (3).

Структура и оптические свойства этих пленок подробно описаны в работах [19,20].

В результате анализа распределения токов фотодеполяризации установлены следующие закономерности:

– примесь азота воздуха сильно изменяет спектр локализованных состояний по всей области сканирования. Среди них есть как глубокие состояния — центры прилипания носителей заряда (с энергией ионизации 0.9–2.5 эВ) и их безызлучательной рекомбинации, так и центры, отстоящие от краев зон на величину энергии 0.1–0.4 эВ, которые могут иметь как донорные, так и акцепторные свойства (рис. 8, кривая 1) (к сожалению, эта методика не разделяет эти свойства);

– при окислении TiO_2 в кислороде действие Ni проявляется в уменьшении концентрации глубоких ловушек (2.0–2.9 эВ) — центров прилипания носителей заряда и их безызлучательной рекомбинации (рис. 8, кривая 2);

– при окислении TiO_2 на воздухе действие Ni проявляется в формировании дополнительной концентрации ловушек с энергиями фотоионизации 0.9–1.2, 1.5–1.9 и 2.7–3.2 эВ (рис. 8, кривая 3).

Таким образом, различия оптических характеристик пленок рутила, синтезированных в атмосфере кислорода и в атмосфере воздуха, связаны с перестройкой их атомной структуры, изменением концентрации локализованных состояний и их спектрального распределения. Полученные данные находятся в согласии с электрофизическими свойствами исследованных образцов. Действие никеля в присутствии азота усиливает проводимость n -типа, что указывает на формирование дополнительной концентрации донорных уровней при таком легировании. В то же время снижения проводимости n -типа и вероятной компенсации или даже обращения к p -типу можно добиваться окислением в присутствии азота воздуха.

4. Заключение

Проведены исследования структуры, электрофизических и оптических свойств гетероструктур, образующихся в процессах ТО и ФО в атмосфере кислорода, воздуха и азота.

Установлено, что при ТО на воздухе пленок Ti на поверхности монокристаллических пластин кремния формируется гетероструктура $\text{TiO}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Si}$ - p , а при ФО на воздухе — $\text{TiO}_2/\text{TiSi}_2/\text{Si}$ - p .

При этом показано:

– ТО в кислороде легированных никелем пленок Ti приводит к формированию пленок рутила с ярко выраженной проводимостью n -типа;

– ТО в атмосфере воздуха и ТО в атмосфере воздуха с последующей ФО в среде азота пленок Ti приводит к формированию пленок рутила с проводимостью p -типа;

– различия оптических характеристик пленок рутила, синтезированных в атмосфере кислорода и в атмосфере

воздуха, связаны с изменением концентрации локализованных состояний и их спектрального распределения.

Таким образом, показана возможность создания p - n -перехода керамических гетероструктур на основе диоксида титана.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (11-03-12140-офи-м-2011).

Список литературы

- [1] G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrenner, D. Meertens, W. Jägeret. *Semicond. Sci Technol.*, **11**, 1525 (1996).
- [2] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish, M. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2996 (2003).
- [3] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. *ФТП*, **38** (8), 937 (2004).
- [4] A. Das, Y. Kotsar, E. Monroy, G.P. Dimitrakopoulos, A. Lotsari, T. Kehagias, P. Komninou. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 201911 (2011).
- [5] S.A. Haque, S. Koops, N. Tokmoldin, J.R. Durrant, J. Huang, D.D.C. Bradley, E. Palomares. *Adv. Mater.*, **19**, 683 (2007).
- [6] S. Das et al. *Mat. Chem. Phys. Lett.*, **127**, 887 (2011).
- [7] L.C.-K. Liao, C.C. Lin. *Thin Sol. Films*, **516**, 1998 (2008).
- [8] T. Umabayashi et al. *J. Phys. Chem. Sol.*, **63**, 1909 (2002).
- [9] D.J. Mowbray, J.M. Martinez, J.M. Garcia-Lastra, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12301 (2009).
- [10] H. Gao, J. Zhou, D. Dai, Y. Qu. *Chem. Enh. Technol.*, **32**, 867 (2009).
- [11] Z. Zhao, Q. Liu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 025105 (2008).
- [12] L.K. Randeniya, A. Bendavid, P.J. Martin, E.W. Preston. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18334 (2007).
- [13] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 026103 (2006).
- [14] L. Moro, A. Paul, D.C. Lorents. *J. Appl. Phys.*, **81** (9), 6140 (1997).
- [15] A. Ordine et al. *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 583 (2000).
- [16] M. Diegel et al. *Appl. Phys.: A*, **66** (2), 183 (1998).
- [17] F. Huisken et al. *J. Nanoparticle Res.*, **293** (1999).
- [18] M. Losurdo et al. *Phys. Status Solidi A*, **203** (7), 1607 (2009).
- [19] В.М. Иевлев, С.Б. Куцев, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Л.Ю. Леонова, М.С. Смирнов, А.А. Синельников, А.М. Возгорьков, М.А. Ивкова. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **14** (2), 141 (2012).
- [20] В.М. Иевлев, С.Б. Куцев, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Л.Ю. Леонова, М.С. Смирнов, А.А. Синельников, А.М. Возгорьков, М.А. Ивкова. *Материаловедение*, **2**, 31 (2013).
- [21] В.М. Иевлев, С.В. Канныкин, С.Б. Куцев, А.А. Синельников, С.А. Солдатенко. *Физика и химия обработки материалов*, **14**, 5 (2011).
- [22] В.М. Иевлев, С.Б. Куцев, В.И. Рубцов, С.А. Солдатенко, В.Н. Сарыкалин. *Физика и химия обраб. материалов*, **4**, 62 (1987).
- [23] R.L. Anderson. *Sol. St. Electron*, **5**, 341 (1962).
- [24] F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang, J. Yang. *J. Sol. St. Chem.*, **181**, 130 (2008).
- [25] В.М. Фридкин, И.С. Желудев. *Фотоэлектреты и электрофотографический процесс* (М., Л., Изд-во АН СССР, 1960).
- [26] В.И. Бугриенко. *ФТТ*, **6** (5) 1314 (1964).

Редактор Т.А. Полянская

Synthesis of thin films of rutile with *p*-type conductivity

V.M. Ievlev^{*,+}, *S.B. Kushev*^{*,+}, *O.V. Ovchinnikov*^{*},
M.P. Sumez^{*}, *A.N. Latyshev*^{*}, *M.N. Bezryadin*^{*},
L.Yu. Leonov^{*}, *S.V. Kannykin*^{*,+}, *A.M. Vozgorkov*^{*},
M.S. Smirnov^{*}

* Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

+ Voronezh Technical University
394026 Voronezh, Russia

Abstract The structure, electrical and optical properties of heterostructures formed during thermal processing and pulsed photon processing Ti films on the surface of single-crystal silicon wafers in an atmosphere of oxygen, air and nitrogen. It is shown that during the heat treatment in air $\text{TiO}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Si-}p$ heterostructure is formed, and the photon processing in air formed $\text{TiO}_2/\text{TiSi}_2/\text{Si-}p$ heterostructure. Found that the heat treatment in oxygen films Ti, alloy Ni, leads to the formation of rutile films with a strong *n*-type. Heat treatment of Ti films in air with followed photon processing in nitrogen leads to the formation of rutile films with *p*-type conductivity.