

## Глубокие центры в структурах $\text{TiO}_2\text{—Si}$

© В.М. Калыгина<sup>¶</sup>, Ю.С. Петрова, И.А. Прудаев, О.П. Толбанов, С.Ю. Цугий

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

(Получена 11 ноября 2014 г. Принята к печати 22 декабря 2014 г.)

Изучено влияние термического отжига и воздействия кислородной плазмы на электрические и фотоэлектрические характеристики структур металл— $\text{TiO}_2\text{—Si}$ . Пленки  $\text{TiO}_2$  получали магнетронным высокочастотным распылением мишени оксида титана на ненагретые подложки  $n\text{-Si}$ . Прямые и обратные токи структур после отжига в аргоне при  $500^\circ\text{C}$  были меньше, чем после отжига при  $750^\circ\text{C}$ . Обработка пленок диоксида титана в кислородной плазме приводила к снижению токов независимо от температуры отжига. Предполагается, что вольт-амперные характеристики структур  $\text{TiO}_2\text{—Si}$  могут быть описаны в рамках модели токов, ограниченных пространственным зарядом. Фотоэлектрические характеристики образцов исследовали, используя свет с длиной волны  $\lambda = 400\text{ нм}$ . В структурах  $\text{TiO}_2\text{—Si}$  после отжига при  $500^\circ\text{C}$  без экспозиции в кислородной плазме обнаружена замороженная фотопроводимость. Время релаксации составляет  $(23 \pm 2)$  мин.

### 1. Введение

Дефекты в  $\text{TiO}_2$  являются важным фактором, определяющим физические и химические свойства оксида титана. В настоящее время нет единого мнения по поводу природы и конкретной роли точечных дефектов в диоксиде титана. Считается, что вакансии кислорода играют роль донорных центров, которым соответствуют мелкие энергетические уровни вблизи дна зоны проводимости. С другой стороны, кислородные вакансии, захватив один или два электрона, становятся спиновыми конфигурациями с магнитными моментами на  $\text{Ti}^{3+}$  [1]. Катионы  $\text{Ti}^{3+}$  образуются в результате перехода электронов с решеточных ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и создают глубокие ловушки для электронов с большим временем жизни [2]. В работе [3] описаны два основных механизма формирования  $\text{Ti}^{3+}$ -центров: межзонная генерация электронодырочных пар под действием высокоэнергетического излучения (ультрафиолетовое излучение, поток электронов,  $\gamma$ -излучение и т.д.) и образование катионов  $\text{Ti}^{3+}$  за счет кислородных вакансий. Показана связь роста концентрации  $\text{Ti}^{3+}$  с повышением числа вакансий кислорода при отжиге порошка оксида титана в водороде.

Фотоиндуцированные центры  $\text{Ti}^{3+}$  химически активны и обладают большим временем жизни [4]. Эти центры играют важную роль в процессах фотокатализа [5], определяют гидрофильные свойства пленок оксида титана [6–8], фотохромные эффекты [9], особенности спектров поглощения после воздействия высокоэнергетического излучения [10]. Многообразие широко используемых на практике явлений, в которых в той или иной степени участвуют ловушечные центры, требует более глубокого понимания их роли в различных процессах, включая механизм проводимости.

Поведение электронов в зоне проводимости в  $\text{TiO}_2$  и других металлооксидных материалах определяет возможности их применения. Анализ полученных к настоящему времени экспериментальных данных обнару-

живает противоречивые факты. Из оптических и спин-резонансных методов изучения следует существование поляронов малого радиуса, в то время как результаты измерений электрических характеристик предполагают достаточно высокую подвижность носителей заряда, что может быть связано только с существованием делокализованных свободных электронов [11].

Накопление экспериментальных результатов по изучению свойств пленок  $\text{TiO}_2$  представляется достаточно интересным и полезным в связи с неоднозначными данными относительно природы дефектов в диоксиде титана. В данном сообщении представлены результаты исследований электрических характеристик структур  $\text{TiO}_2\text{—}n\text{-Si}$  без освещения (темновые характеристики) и при освещении с длиной волны  $\lambda = 400\text{ нм}$ .

### 2. Методика эксперимента

Пленки  $\text{TiO}_2$  толщиной 90–100 нм получали на эпитаксиальных слоях кремния с концентрацией доноров  $N_d = 1.5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления. Далее кремниевую подложку с пленкой  $\text{TiO}_2$  делили на две части: одну половину отжигали в аргоне при  $500^\circ\text{C}$  (первая партия), вторую — при  $750^\circ\text{C}$  (вторая партия) в течение 30 мин. Часть образцов из каждой партии перед отжигом обрабатывали в кислородной плазме при  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 мин.

Для проведения измерений электрических характеристик на поверхность  $\text{TiO}_2$  и тыльную сторону кремниевой подложки образцов обеих партий электроннолучевым испарением наносили Ni/V-электроды: к кремнию сплошной электрод, а на поверхность оксида титана электроды напыляли через маски. Диаметр электрода к  $\text{TiO}_2$  (затвор) составлял 1.15 мм, площадь  $S = 1.04 \cdot 10^{-2}\text{ см}^2$ .

После завершения всех запланированных обработок кремниевые подложки разрезали на отдельные чипы. Более подробно методика изготовления образцов, а также результаты рентгеновского дифракционного анализа

<sup>¶</sup> E-mail: Kalygina@ngs.ru

Параметры ВАХ

Партия, температура отжига в аргоне	Обработка в кислородной плазме	Прямой ток $I_{\text{for}}$ , А	Обратный ток $I_{\text{rev}}$ , А	Коэффициент выпрямления $K$ при $U = \pm 1$ В
Первая, 500°С	Без обработки 20 мин	$3.03 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	2.49
		$4.81 \cdot 10^{-5}$	$2.71 \cdot 10^{-9}$	$1.77 \cdot 10^4$
Вторая, 750°С	Без обработки 20 мин	$2.72 \cdot 10^{-4}$	$4.66 \cdot 10^{-7}$	$5.84 \cdot 10^2$
		$7.35 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$	$5.79 \cdot 10^3$

(РДА) и данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) полученных пленок оксида титана описаны в работе [12].

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), темновых и при освещении с  $\lambda = 520$  нм, использовали автоматизированный комплекс, позволяющий измерять токи в пределах  $10^{-9}$ – $10^{-2}$  А в интервале напряжений  $\pm 30$  В. При исследовании фотоэлектрических характеристик использовали светодиод с длиной волны излучения  $\lambda = 400$  нм. Структуры освещали со стороны пленки TiO<sub>2</sub>. Мощность излучения  $P$  варьировали, изменяя ток светодиода.

### 3. Результаты эксперимента

В зависимости от режима обработки структуры Ni/V-Si-TiO<sub>2</sub>-V/Ni (структуры металл-диэлектрик-полупроводник, МДП) имеют ВАХ с разной степенью симметрии относительно полярности потенциала на управляющем электроде. Прямым токам соответствует положительный потенциал  $U$  на затворе, а обратные токи регистрируются при отрицательных потенциалах.

В таблице приведены значения прямых ( $I_{\text{for}}$ ) и обратных ( $I_{\text{rev}}$ ) токов при напряжениях  $U = \pm 1$  В для структур после отжига при 500 и 750°С без обработки в кислородной плазме и после воздействия плазмы в течение 20 мин. Коэффициент выпрямления  $K$  оказывается наименьшим для структур после отжига в аргоне при 500°С и без обработки в плазме.

МДП структуры с аморфно-кристаллической пленкой (без обработки в кислороде, отжиг в аргоне при 500°С) имеют более низкие прямые токи по сравнению с образцами с пленкой TiO<sub>2</sub> после отжига при 750°С [2]. Характерной особенностью таких структур является слабая зависимость темновых токов от знака потенциала на затворе в области напряжений  $0 \leq |U| \leq 4$  В (см. таблицу).

Симметричные ВАХ относительно знака потенциала на затворе в интервале напряжений  $\pm 2$  В наблюдались для структур Al-TiO<sub>2</sub>-p-Si и Pd-TiO<sub>2</sub>-n-Si [13–15].

Отжиг пленок оксида титана в аргоне при 750°С приводит к росту прямых токов, в то время как после обработки в кислородной плазме токи снижаются независимо от температуры отжига (рис. 1).

Наиболее заметное влияние кислородная плазма оказывает на обратные ВАХ. На рис. 2 для сравнения

приведены обратные вольт-амперные характеристики нескольких образцов после отжига в аргоне при 500°С без обработки (рис. 2, а) и с обработкой в кислородной плазме перед отжигом (рис. 2, б).

Из данных рис. 2 и таблицы следует, что обработка в кислородной плазме приводит к резкому снижению обратных токов для образцов после отжига при 500°С, в то время как прямой ток в интервале  $U \leq 5$  В изменяется незначительно. В результате для этих образцов  $K$  резко возрастает (см. таблицу).

Существенно меньше влияет обработка в кислородной плазме на структуры, подвергнутые отжигу при 750°С. Как прямые, так и обратные токи снижаются на порядок, коэффициент выпрямления повышается в  $\sim 10$  раз (см. таблицу).

Воздействие света с  $\lambda = 400$  нм (энергия фотона  $h\nu = 3.1$  эВ) практически не изменяет прямые токи структур металл-TiO<sub>2</sub>-n-Si при всех обработках, использованных в данной работе; фототок отсутствует при положительных потенциалах на затворе, ВАХ при воздействии света практически не отличаются от соответствующих темновых вольт-амперных характеристик.

При освещении с  $\lambda = 400$  нм и отрицательных потенциалах на затворе в структурах возникает фототок, величина которого определяется оптической мощностью, значением напряжения и режимом обработки.

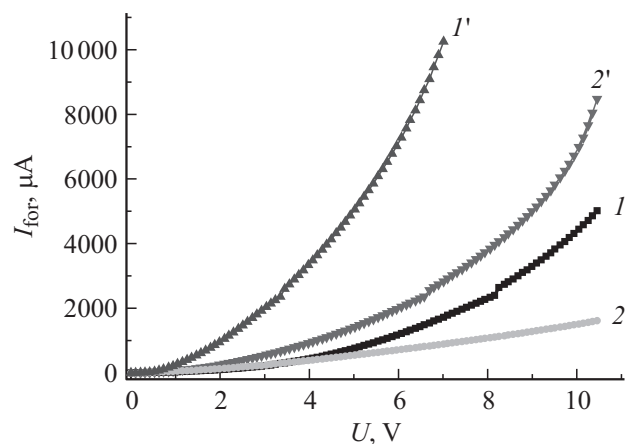
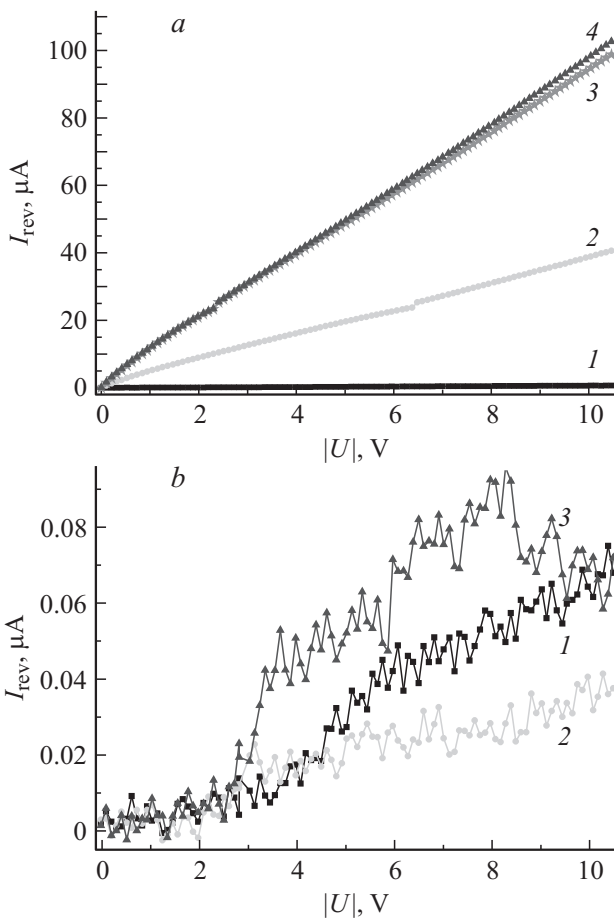


Рис. 1. Влияние кислородной плазмы на прямые ВАХ структур Ni/V-Si-TiO<sub>2</sub>-V/Ni после отжига в аргоне при 500 ( $I$ , 2) и 750°С ( $I'$ , 2') без предварительной обработки ( $I$ ,  $I'$ ) и с обработкой в кислородной плазме ( $2$ ,  $2'$ ).

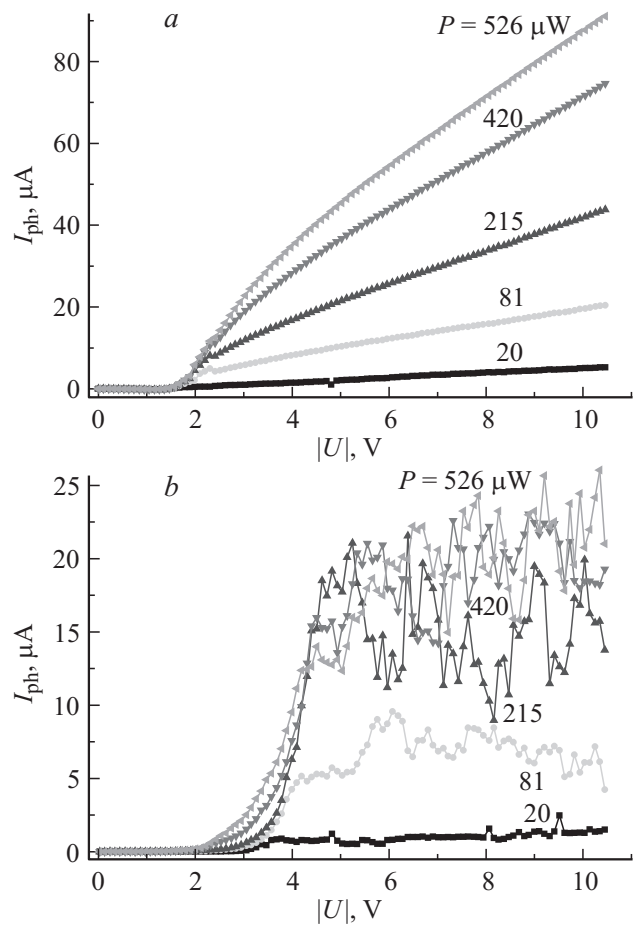


**Рис. 2.** Обратные токи для нескольких структур (1–4) без обработки (а) и с обработкой в кислородной плазме (b) перед отжигом в аргоне при 500°С.

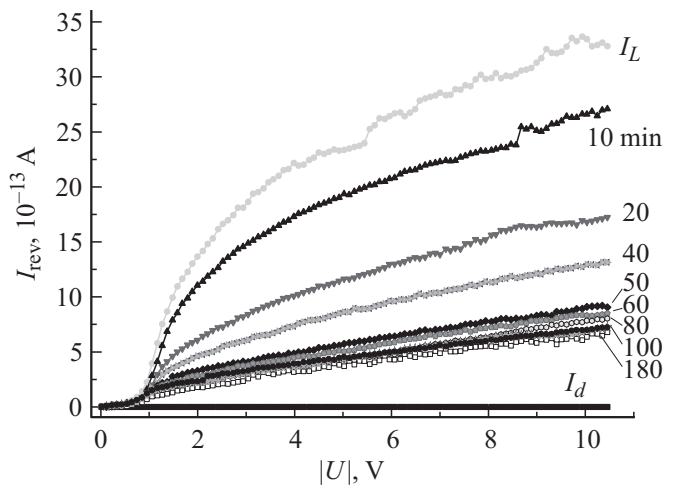
Фототок ( $I_{ph}$ ) структур, отожженных при 500°С без предварительной обработки в кислородной плазме, не зависит от оптической мощности и напряжения в интервале  $0 \leq |U| \leq 2$  В, и при этих напряжениях имеет предельно малые значения. В координатах  $I_{ph}(U)$  фототок возрастает начиная с  $|U| = 2$  В по сублинейному закону (рис. 3, а).

В структурах, обработанных в кислородной плазме, характер зависимости  $I_{ph}(|U|)$  опри малых напряжениях ( $|U| \leq 2$  В) не изменяется; с повышением напряжения фототок резко возрастает, начиная с  $|U| = 3-4$  В, и стремится к насыщению при  $|U| \geq 5$  В. С увеличением оптической мощности фототок возрастает (рис. 3, b), однако значения  $I_{ph}$  для образцов данного типа меньше, чем для структур без обработки в кислородной плазме.

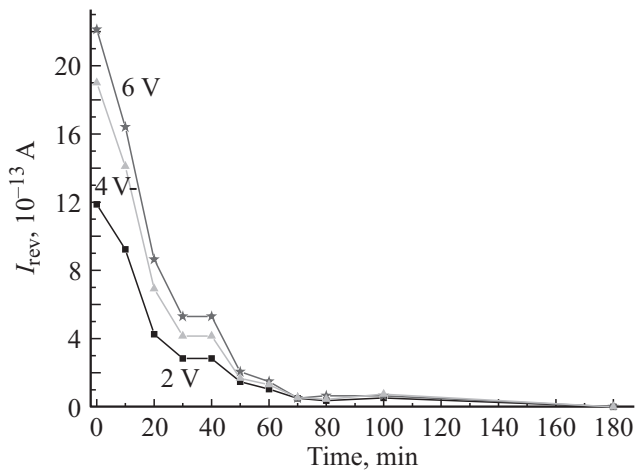
Характерной особенностью влияния света с  $\lambda = 400$  нм на структуры Ni/V–Si–TiO<sub>2</sub>–V/Ni, отожженные при 500°С с предварительной обработкой в плазме в течение 20 мин, является медленное снижение обратных токов после прекращения засветки. На рис. 4 числа около кривых соответствуют времени после выключения освещения с  $P = 520$  мкВт;  $I_L$  — ток при  $P = 520$  мкВт;  $I_d$  — исходный темновой ток до освещения. Даже через



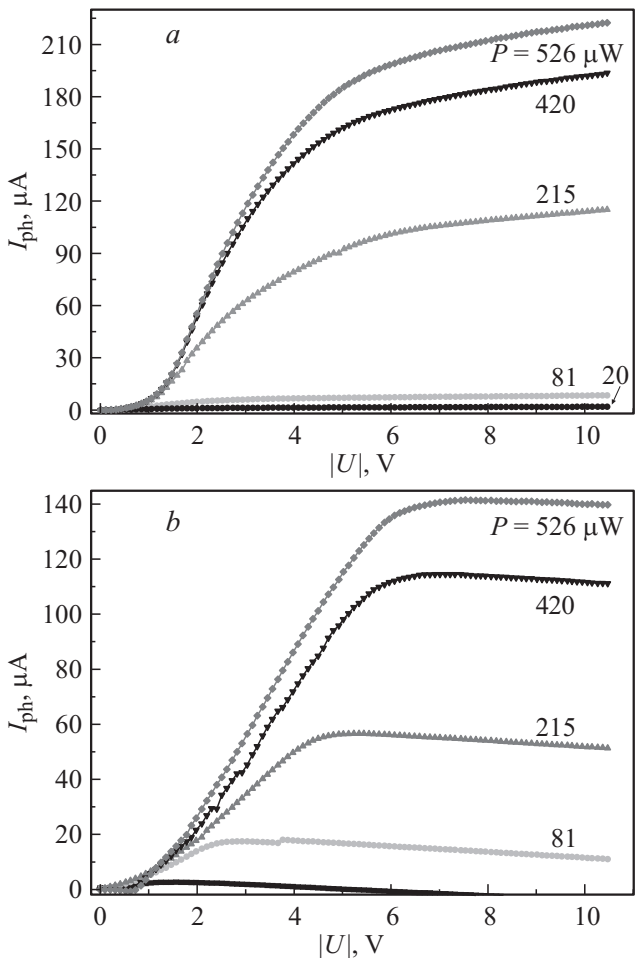
**Рис. 3.** Зависимость фототока от напряжения для образцов после отжига в аргоне при 500°С без обработки (а) и с обработкой в кислородной плазме перед отжигом (b).



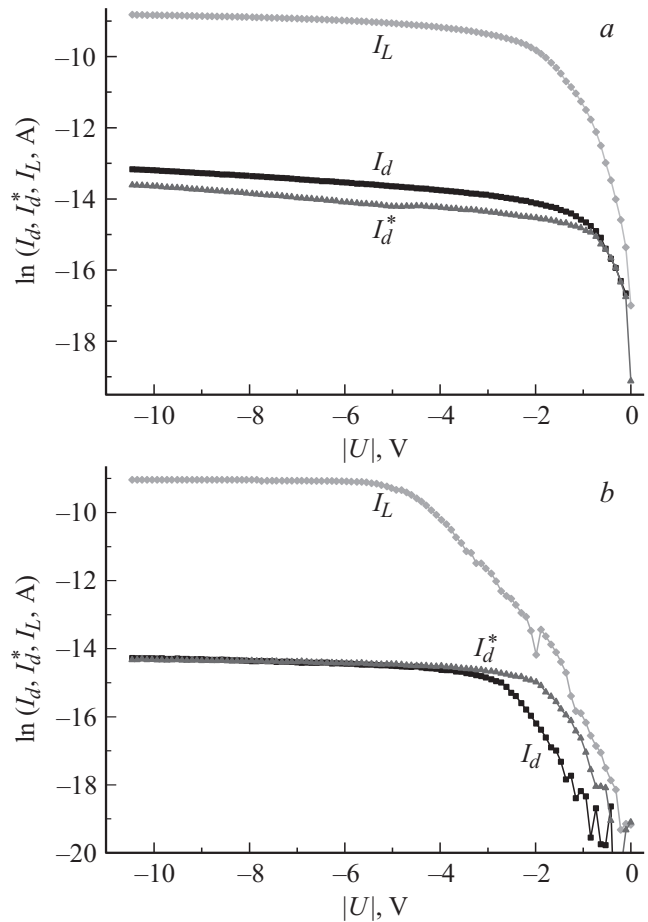
**Рис. 4.** Зависимость обратного темнового тока от напряжения как функция времени для образца после отжига в аргоне при 500° с обработкой в кислородной плазме перед отжигом.  $I_L$  — ток при освещении,  $I_d$  — темновой ток.



**Рис. 5.** Временная зависимость темного тока при фиксированном напряжении после выключения света (значения напряжения указаны).



**Рис. 6.** Зависимость фототока от напряжения для образцов после отжига в аргоне при 750°C без обработки (a) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (b).



**Рис. 7.** Обратные ВАХ образцов после отжига в аргоне при 750°C без (a) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (b).  $I_L$  — ток при освещении с  $P = 526$  мкВт;  $I_d$  и  $I_d^*$  — темновые токи до и после освещения соответственно.

3 ч темновая ВАХ не возвращается к исходной кривой (нижняя кривая на рис. 4) и темновой обратный ток после освещения с  $\lambda = 400$  нм остается больше начального значения. На рис. 5 приведены зависимости изменения обратного тока от времени после выключения света при нескольких значениях обратного напряжения на образце. Характер кривых не зависит от  $|U|$ .

После отжига при 750°C практически в 2 раза снижается напряжение, начиная с которого резко возрастает фототок с повышением  $|U|$ , увеличиваются его значения по сравнению с образцами, отожженными при 500°C (рис. 6, a, b). Таким образом, независимо от температуры отжига существует пороговое напряжение  $U_l$ , начиная с которого в структурах Ni/V-Si-TiO<sub>2</sub>-V/Ni появляется фототок при отрицательных потенциалах на затворе. Для образцов с пленкой TiO<sub>2</sub> в фазе рутила значения  $U_l$  в 2 раза меньше, чем для структур с TiO<sub>2</sub> в фазе анатаза.

После выключения света обратный ток снижается безынерционно, но для структур без обработки в кислородной плазме после отжига в аргоне при 750°C

обратные токи оказываются меньше, чем исходные перед освещением с  $\lambda = 400$  нм, в 2 раза (рис. 7, *a*). Эффект наблюдается для всех исследованных образцов и может найти практическое применение как способ снижения токов утечки в структурах металл–Si–TiO<sub>2</sub>–металл.

Обработка в кислородной плазме не изменяла зависимость  $I_{ph}(|U|)$  образцов, отожженных при 750°C, но, как и в образцах первой партии, фототок оказывался меньше, чем в образцах без воздействия плазмы (рис. 6). После прекращения освещения обратный темновой ток либо оказывался выше начального значения, либо возвращался к исходным значениям (рис. 7, *b*).

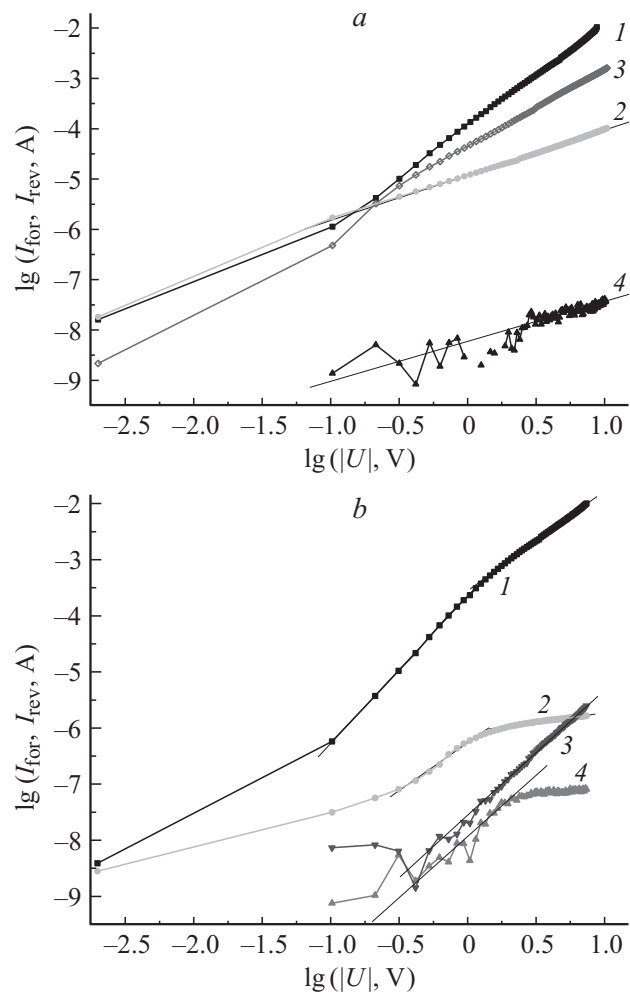
#### 4. Обсуждение результатов

Особенности поведения электрических и фотоэлектрических характеристик исследованных образцов определяются структурой и фазовым составом пленки TiO<sub>2</sub> на поверхности кремниевой подложки [2].

Воздействие кислородной плазмой на структуры TiO<sub>2</sub>–Si проявляется в основном в двух эффектах. Во-первых, при внедрении кислородных ионов и атомов в пленку оксида титана происходит „залечивание“ вакансий кислорода, которые играют роль донорных центров; в результате снижается электропроводность TiO<sub>2</sub>. Во-вторых, следствием обработки пленки TiO<sub>2</sub> в кислородной плазме оказывается появление слоя SiO<sub>2</sub> на границе TiO<sub>2</sub>–Si [2,16]. Толщина слоев SiO<sub>2</sub> ( $d_{SiO_2}$ ) в структурах после отжига при 500 и 750°C составляет 5.2 и 4.1 нм соответственно [2]. Меньшая толщина SiO<sub>2</sub> в образцах, отожженных при 750°C, объясняется более плотной упаковкой атомов в кристаллах рутила, который превосходит анатаз по стабильности, плотности, микротвердости, показателю преломления и значению диэлектрической проницаемости. В фазе анатаза плотность пленок TiO<sub>2</sub> равна 3.84–3.9, а в фазе рутила 4.25–4.26 г/см<sup>3</sup> [17].

Оба вышеназванных эффекта определяют вольт-амперные характеристики структур. Этот вывод следует на основе снижения обратных токов ( $I_{rev}$ ) почти на 3 порядка и увеличения коэффициента выпрямления (см. таблицу). В результате резкого роста сопротивления пленок TiO<sub>2</sub> (после воздействия кислородной плазмы) большая часть напряжения  $|U|$  падает на оксиде титана, а существенно меньшая — на кремнии. Этот факт объясняет отсутствие фототока при  $|U| < 2$  В. С повышением  $|U|$  возрастает падение напряжения на Si, увеличивается ширина области пространственного заряда (ОПЗ) и наблюдается рост фототока.

Для анализа механизма протекания тока через исследованные структуры темновые ВАХ представлены в двойном логарифмическом масштабе. При малых положительных потенциалах на затворе ВАХ образцов после отжига при 500°C изображаются отрезками прямых с тангенсом угла наклона к оси напряжений  $\text{tg } \alpha = 1$ ; с повышением напряжения  $\text{tg } \alpha$  увеличивается до 1.5 и 2.0 (рис. 8, *a*, кривые 1, 3). Обратные ВАХ в интервале



**Рис. 8.** Темновые ВАХ образцов после отжига в аргоне при 500 (*a*) и 750°C (*b*). 1, 3 — прямые, 2, 4 — обратные ВАХ; 1, 2 — без обработки, 3, 4 — с обработкой в кислородной плазме.

$0 \leq |U| \leq 10$  В описываются линейной зависимостью тока от напряжения (рис. 8, *a*, кривые 2, 4).

Вольт-амперные характеристики структур, отожженных при 750°C без обработки в кислородной плазме, в двойном логарифмическом масштабе изображаются отрезками прямых с  $\text{tg } \alpha = 1.2–2.6$  (рис. 8, *b*, кривые 1, 3).

Обработка структур в кислородной плазме приводит к снижению токов при положительных и отрицательных потенциалах на затворе, но характер зависимости токов от напряжения практически не изменяется. Снижение прямых и обратных токов после обработки в кислородной плазме объясняется появлением слоя SiO<sub>2</sub> и снижением электропроводности пленок оксида титана.

Совокупность представленных экспериментальных данных позволяет предположить, что темновые ВАХ определяются ТОПЗ (токами, ограниченными пространственным зарядом) в пленке TiO<sub>2</sub>. Наиболее ярко этот эффект проявляется в структурах с пленкой TiO<sub>2</sub> в фазе анатаза (рис. 8, *a*). При положительных смещениях

начальные участки ВАХ определяются переносом электронов в зоне проводимости. С повышением напряжения на ВАХ появляются участки степенной зависимости тока от напряжения  $I_{\text{for}} \propto |U|^n$  с  $n = 2$  (рис. 8, а, кривая 1) и  $n = 1.5$  (рис. 8, а, кривая 3), обусловленные захватом электронов на ловушечные центры. Полученных результатов недостаточно, чтобы характеризовать распределение ловушек по энергии.

На обратных ВАХ при отсутствии освещения наблюдается только линейная зависимость тока от напряжения. При отрицательных смещениях на затворе напряжение распределяется между пленкой TiO<sub>2</sub> и ОПЗ в кремнии, и падения напряжения на оксиде титана недостаточно, чтобы наблюдать влияние на вольт-амперные характеристики заряда, захваченного на ловушки.

Фотоэлектрические характеристики структур TiO<sub>2</sub>–Si в основном определяются поглощением света с длиной волны  $\lambda = 400$  нм в кремнии и возбуждением электронов с глубоких центров в оксиде титана. Отсутствие обратного тока и фотоэдс при положительных смещениях на затворе во время воздействия излучения объясняется предельно низкими значениями высоты потенциального барьера на границе TiO<sub>2</sub>–Si. Последнее связано с достаточно близкими значениями электронного сродства оксида титана ( $\chi_{\text{TiO}_2} = 4.5$  эВ) и кремния ( $\chi_{\text{Si}} = 4.05$  эВ) с учетом положения уровня Ферми  $F$  в  $n$ -Si с  $N_d = 3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> относительно дна зоны проводимости  $E_c$  ( $E_c - F = 0.25$  эВ).

Энергия кванта падающего света  $h\nu = 3.1$  эВ, в то время как ширина запрещенной зоны оксида титана в фазе анатаза  $E_g = (3.2 \pm 0.1)$  эВ. Поэтому в TiO<sub>2</sub> свет с  $\lambda = 400$  нм может вызывать преимущественно возбуждение электронов с глубоких центров. При отрицательных потенциалах на затворе ( $|U| > 2$  В) ОПЗ в кремнии становится достаточно широкой, в ней генерируются электронно-дырочные пары и фототок начинает расти с повышением напряжения (рис. 3).

Электроны под действием внешнего электрического поля уходят в глубь полупроводника, а дырки захватываются на поверхностные состояния (ПС) на границах SiO<sub>2</sub>–Si и SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>. Переход дырок из валентной зоны кремния в TiO<sub>2</sub> затруднен наличием большого барьера [18]. После снятия отрицательного потенциала изгиб в Si резко уменьшается и электроны под действием градиента концентрации диффундируют к границе SiO<sub>2</sub>–Si. Часть из них переходит на ПС, а часть туннелирует в TiO<sub>2</sub> и захватывается на глубокие ловушки. Если на затвор вновь подать отрицательный потенциал, то при достижении достаточно высоких электрических полей электроны выбрасываются с глубоких центров в зону проводимости TiO<sub>2</sub>, обуславливая повышенные обратные токи. По мере хранения образцов захваченные на глубокие ловушки электроны рекомбинируют с дырками в валентной зоне и темновая избыточная проводимость снижается.

В образцах второй партии (отжиг при 750°С) энергия кванта падающего света  $h\nu = 3.1$  эВ сравнима с шириной запрещенной зоны оксида титана в фазе рутила

( $E_g = 3.0$  эВ). Это значит, что в структурах с пленкой рутила помимо генерации электронов с глубоких центров имеет место биполярная генерация электронно-дырочных пар. Проводимость пленок оксида титана возрастает, и увеличивается падение напряжения на ОПЗ в кремнии. В результате генерация электронно-дырочных пар в ОПЗ кремния начинается при меньших напряжениях, чем в случае отжига при 500°С. В отличие от работы [1], в структурах с пленкой оксида титана в фазе рутила фототок всегда был больше по сравнению с образцами первой партии.

Низкие значения фототока в структурах TiO<sub>2</sub>–Si объясняются недостаточной прозрачностью пленок оксида титана. В работе [19] показано, что после отжига пленок TiO<sub>2</sub> в кислородной среде в течение 7.5 ч при 450°С коэффициент пропускания на длине волны 400 нм не превышает 20% и возрастает до 50% с повышением температуры отжига до 750°С (2 ч).

Явление остаточного обратного тока после выключения освещения известно как эффект замороженной фотопроводимости. Спад тока во времени ( $t$ ) при фиксированном обратном напряжении описывается уравнением

$$I(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B,$$

где  $A$  и  $B$  — некоторые константы,  $\tau$  — постоянная спада. В соответствии с рис. 5, независимо от напряжения в диапазоне  $U \geq 2$  В, время релаксации  $\tau = (23 \pm 2)$  мин.

Как отмечалось выше, в образцах, подвергнутых отжигу при 750°С, пороговое напряжение  $U_t$ , соответствующее появлению фототока, снижается в 2 раза по сравнению со структурами, отожженными при 500°С. Эффект связан с большей проводимостью TiO<sub>2</sub> в фазе рутила и меньшим падением напряжения на диэлектрике. В результате фототок появляется при более низких обратных напряжениях на образце.

## 5. Заключение

Проведен ряд исследований, направленных на более детальное изучение электрических и фотоэлектрических свойств структур V/Ni–TiO<sub>2</sub>–Si–V/Ni. На основании эксперимента сформулированы следующие выводы.

— Установлена связь электрических и фотоэлектрических характеристик структур металл–TiO<sub>2</sub>–Si на постоянном сигнале со структурой и фазовым составом пленок TiO<sub>2</sub>.

— Показано, что независимо от температуры отжига обработка в кислородной плазме приводит к росту пленки SiO<sub>2</sub> на границе раздела полупроводник–диэлектрик; появление пленки SiO<sub>2</sub> способствует уменьшению обратных токов. При одинаковых условиях воздействия плазмы толщина оксида кремния в структурах TiO<sub>2</sub>–Si с пленкой TiO<sub>2</sub> в фазе анатаза больше, чем с TiO<sub>2</sub> в фазе рутила, что объясняется меньшей плотностью анатаза.

– Предполагается, что механизм проводимости структур V/Ni–TiO<sub>2</sub>–Si–V/Ni определяется токами, ограниченными пространственным зарядом, в пленке диэлектрика с ловушками.

– В структурах V/Ni–TiO<sub>2</sub>–Si–V/Ni фототок обусловлен генерацией электронно-дырочных пар в кремнии; отсутствие фототока при напряжениях до 2 В связано с низкой прозрачностью пленок TiO<sub>2</sub> для падающего света и слабым поглощением в пленке оксида титана.

– В структурах, изготовленных по использованной технологии, наблюдается эффект замороженной фотопроводимости после их отжига при 500°C и предварительной обработки в кислородной плазме.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (госзадание № 3.1206.2014/К).

## Список литературы

- [1] A. Janotti, C. Franchini, J.B. Varley, G. Kresse, C.G. Van de Walle. *Phys. Status Solidi RRL*, **7** (3), 199 (2013).
- [2] A.I. Kuznetsov, O. Kameneva, A. Alexandrov, N. Bityurin, Ph. Marteau, K. Chhor, C. Sanchez, A. Kanaev. *Phys. Rev. E*, **71** (2), 021 403 (2005).
- [3] L.-B. Xiong, J.-L. Li, B. Yang, Y. Yu. *J. Nanomater.*, **2012**, 831 524 (2012).
- [4] A.I. Kuznetsov, O. Kameneva, A. Alexandrov, N. Bityurin, K. Chhor, A. Kanaev. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 435 (2006).
- [5] A. Sirisuk, E. Klansorn, P. Praserttham. *Catal. Commun.*, **9** (9), 1810 (2008).
- [6] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. *Langmuir*, **14** (20), 5918 (1998).
- [7] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B*, **105** (15), 3023 (2001).
- [8] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B*, **107** (4), 1028 (2003).
- [9] N. Bityurin, A.I. Kuznetsov, A. Kanaev. *Appl. Surf. Sci.*, **248** (1–4), 86 (2005).
- [10] J. Huang, M. Wang, J. Zhao, N. Gao, Y. Li. *Appl. Radiation Isotopes*, **54** (3), 475 (2001).
- [11] E. Yagi, R.R. Hasiguti, M. Aono. *Phys. Rev. B*, **54**, 7945 (1996).
- [12] В.М. Калыгина, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, Е.В. Черников, С.Ю. Цупий, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **47** (7), 989 (2014).
- [13] M. Chandra Sekhar, P. Kondaiah, S.V. Jagadeesh Chandra et al. *Surf. Interface Anal.*, **44**, 1299 (2012).
- [14] K. Shubham, R.U. Khan. *J. Nano- and Electronic Physics*, **5** (1), 01 021 (2013).
- [15] P. Kondaiah1, M. Chandra Sekhar, S.V. Jagadeesh Chandra, R. Martins, S. Uthanna1, E. Elangovan. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin.*, **30**, 012 005 (2012).
- [16] B.S. Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg et al. *Proc. 28th IEEE PVSC* (Anchorage, 2000) p. 5.
- [17] S. Springer. *Physicien diplômé*. (Institut de Physique de la Matière Complexe, Lausanne, EPFL, 2004.)
- [18] Yu.S. Milovanov, I.V. Gavrilchenko, V.Ya. Gayvoronsky, A.I. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky. *Ukr. J. Phys.*, **57** (5), 545 (2012).
- [19] Ю.В. Герасименко, В.А. Логачёва, А.М. Ховив. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **12** (2), 113 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

## Deep centers in TiO<sub>2</sub>–Si structures

V.M. Kalygina, Yu. Petrova, I.A. Prudaev, O.P. Tolbanov, S.Yu. Tsupiy

National Research Tomsk University,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The effects of thermal annealing and exposure to oxygen plasma on electrical and photoelectrical characteristics of metal–TiO<sub>2</sub>–Si structures were studied. TiO<sub>2</sub> films were deposited of non-heated *n*-Si substrates by RF magnetron sputtering of oxide titan target. Forward and reverse currents of the structures after annealing in argon at 500°C were lower than after annealing at 750°C. The treatment of dioxide titanium films in oxygen plasma resulted to decrease of currents irrespective of annealing temperature. It is supposed that current–voltage characteristics of TiO<sub>2</sub>–Si structures can be described in the frame of space charge limited currents. Photoelectrical characteristics of the samples were investigated using light with wavelength  $\lambda = 400$  nm. In TiO<sub>2</sub>–Si structures persistent photo-conductance was observed after annealing at 500°C without exposition in oxygen plasma. Relaxation time was  $(23 \pm 2)$  min.