

Формирование транспортных слоев диоксида титана с фрактально-перколяционной структурой

© Е.Н. Муратова¹, А.Ю. Гагарина¹, В.П. Безверхний^{1,¶}, В.А. Мошников¹, А.И. Максимов¹, Д.А. Козодаев, И.А. Врублевский², Н.В. Лушпа²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

¶ E-mail: vlad150897@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.

Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Предложен и реализован способ формирования наноструктурированного слоя диоксида титана путем окисления двухслойного покрытия Al/Ti методом электрохимического анодирования. Особенностью слоя является сохранение проводящих (перколяционных) свойств при фрактализации структуры. Сочетание фрактальной структуры транспортного слоя, препятствующей деградации рабочего слоя солнечного элемента, и возникновения перколяционных проводящих каналов на интерфейсе образующихся оксидных фаз титана и алюминия перспективно для развития межслоевого дизайна. Для анализа наноархитектоники слоев применены методики атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: наноархитектоника, электрохимическое окисление, интерфейс Al–Ti, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62439.8062k-25

1. Введение

Наноструктурированные материалы представляют собой широкий класс материалов, применяемых в различных областях науки и техники [1]. Это обусловлено тем, что слои с наноразмерными особенностями структуры обладают отличными от объемных материалов свойствами.

Одним из наиболее перспективных наноструктурированных полупроводниковых материалов является диоксид титана (TiO₂). Так, в работе [2] предполагается, что при нанесении слоя TiO₂ методом молекулярного наслаивания (atomic layer deposition) на подложку Si пленка диоксида титана является источником кислорода для окисления кремния. Это объясняется тем, что оксид титана является полупроводником n-типа из-за избыточных собственных дефектов в подрешетке кислорода — донорных кислородных вакансий.

В последнее время стало рассматриваться применение пленок TiO₂ в качестве транспортного слоя в солнечных элементах. Так, в работах [3,4] показано, что двухслойные окисленные структуры титана на алюминии могут использоваться как n-транспортные слои в перовскитовых солнечных элементах. Проведенные исследования показали, что в таких пленках возникает локальная проводимость из-за перераспределения носителей заряда на границе раздела двух оксидов. При этом проводимость из-за перколяционных эффектов растет на несколько порядков [5,6].

Целью настоящей работы являлось создание эффективной технологии, обеспечивающей фрактальную нанозернистость смешанных частиц из первоначальных слоев алюминия и титана. При этом на интерфейсе Al–Ti будут образовываться оксидные слои. А в результате различного сродства к электрону, подобно эффекту, обнаруженному в работе [5], будут возникать высокопроводящие перколяционные каналы, необходимые для транспортного слоя. Кроме того, наноструктурирование является эффективным способом снижения деградации из-за диффузии ионов [7,8].

В качестве методик эффективного контроля обозначенных свойств авторами предложено использовать методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) — в частности, такие методы, как метод растекания тока и измерения топологии, с последующим анализом фрактальной размерности Хаусдорфа–Безиковича структурированных покрытий.

2. Получение пленок

Пленки Al толщиной 100 nm и Ti толщиной 50–60 nm наносились на подложки из кремния методом магнетронного распыления в среде аргона на установке Atis 500 (Izovac, Белоруссия). Для нанесения пленок алюминия использовались следующие режимы: мощность источника 1.5 kW, напряжение разряда — 380 V, ток разряда — 3.7 A, давление аргона — $6 \cdot 10^{-2}$ Pa, остаточное давление в камере — 10^{-3} Pa, скорость

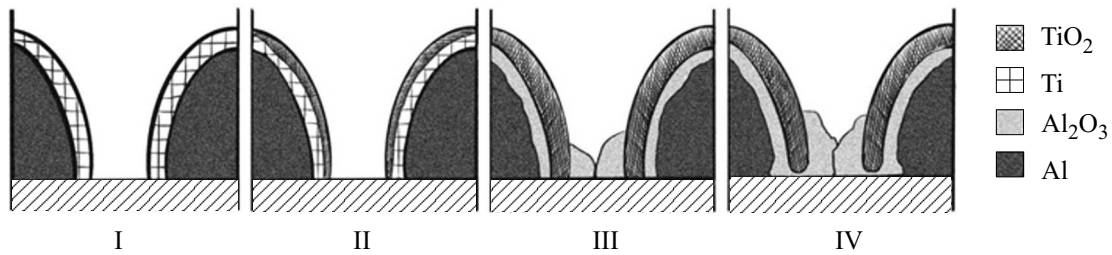


Рис. 1. Схема формирования оксидного слоя TiO_2 при электрохимическом окислении.

нанесения пленки — $2.8 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Режимы нанесения пленок Ti были следующими: мощность источника 1.0 kW , напряжение разряда 310 V , ток разряда 3.0 A , давление аргона $2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, остаточное давление в камере 10^{-3} Pa , скорость осаждения пленки $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, температура подложки комнатная, расстояние между мишенью и подложкой 11 cm .

Электрохимическое окисление пленок Ti проводили в электролите на основе смеси 2% водного раствора щавелевой кислоты и 1% водного раствора сульфаминовой кислоты (по массе). Применялась двух-электродная ячейка анодирования с анодом из титана (образец с пленкой Ti) и катодом из графита. Электрохимическое окисление Ti проводилось в электролите при напряжениях в диапазоне $5\text{--}50 \text{ V}$ и последующей выдержкой до спада тока анодирования на уровень 10% от изначального. После этого образцы подвергались отжигу при температуре 140°C .

3. Исследование морфологии поверхности

Анодные оксидные пленки образуются на металлах при анодной поляризации в растворах электролитов и по многим физическим свойствам сходны с оксидными пленками, образующимися при термическом окислении, но в то же время отличаются структурой. В результате анодирования на металле образуется двухслойная оксидная пленка, у которой внутренний слой, примыкающий к металлу, состоит из стехиометрического оксида, а внешний слой оксида, граничащий с электролитом, содержит остатки анионов кислоты, используемой при анодировании. Схематичное изображение формирования анодированной структуры представлено на рис. 1.

Первый этап на рис. 1 соответствует пленкам Ti , нанесенным на Al . На втором этапе в результате электрохимического травления окисляется титан, образуя пленку оксида титана. На третьем этапе после окисления всего титана начинает окисляться алюминий. Оксид алюминия обладает меньшей плотностью, поэтому его образование приводит к зарастанию пор. Наконец, на четвертом этапе в результате продолжительного электрохимического травления можно наблюдать значительное зарастание пор.

Фрактальные размерности D_0 полученных пленок TiO_2

$U_{\text{anode}}, \text{ V}$	D_0 (кубы)	D_0 (триангуляция)
10	2.473	2.585
20	2.507	2.602
30	2.465	2.548
40	2.472	2.568
50	2.420	2.542

Полученные слои были исследованы методом АСМ в полуконтактном режиме (зонд NSG01) на установке NTEGRA PRIMA (ООО „НОВА СПБ“). На рис. 2 представлены АСМ-изображения топографии слоя пленок TiO_2 , полученных при разных напряжениях анодирования.

Анализ топографий образцов показал, что пористость слоя оксида титана является следствием пористости исходного слоя металлического титана. Неоднородность топографии анодированных образцов уменьшается при увеличении напряжения вследствие увеличения объема материалов слоев при окислении.

Для полученных топографий в программе NovaSPM 4.0 были построены статистики распределения высот, представленные на рис. 3.

При повышении напряжения до 20 V глубина пор, которую мы определяли по максимуму распределения высот, увеличивается. Дальнейшее повышение напряжения анодирования, наоборот, уменьшает глубину пор. При этом чем больше напряжение, тем меньше глубина.

Для АСМ-изображений морфологии исследованных пленок была оценена фрактальная размерность D_0 по методу кубов и методу триангуляции в программе Gwyddion 2.62 [9] (размер АСМ-изображений $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$). Результаты расчетов представлены в таблице.

Фрактальная размерность, близкая к 2.5, говорит о развитой поверхности пористой структуры, близкой к броуновской поверхности. Фрактальная размерность образцов почти не изменяется при различных напряжениях анодирования, что свидетельствует о сохранении общей морфологической структуры. Тем не менее, небольшие изменения фрактальной размерности при изменении

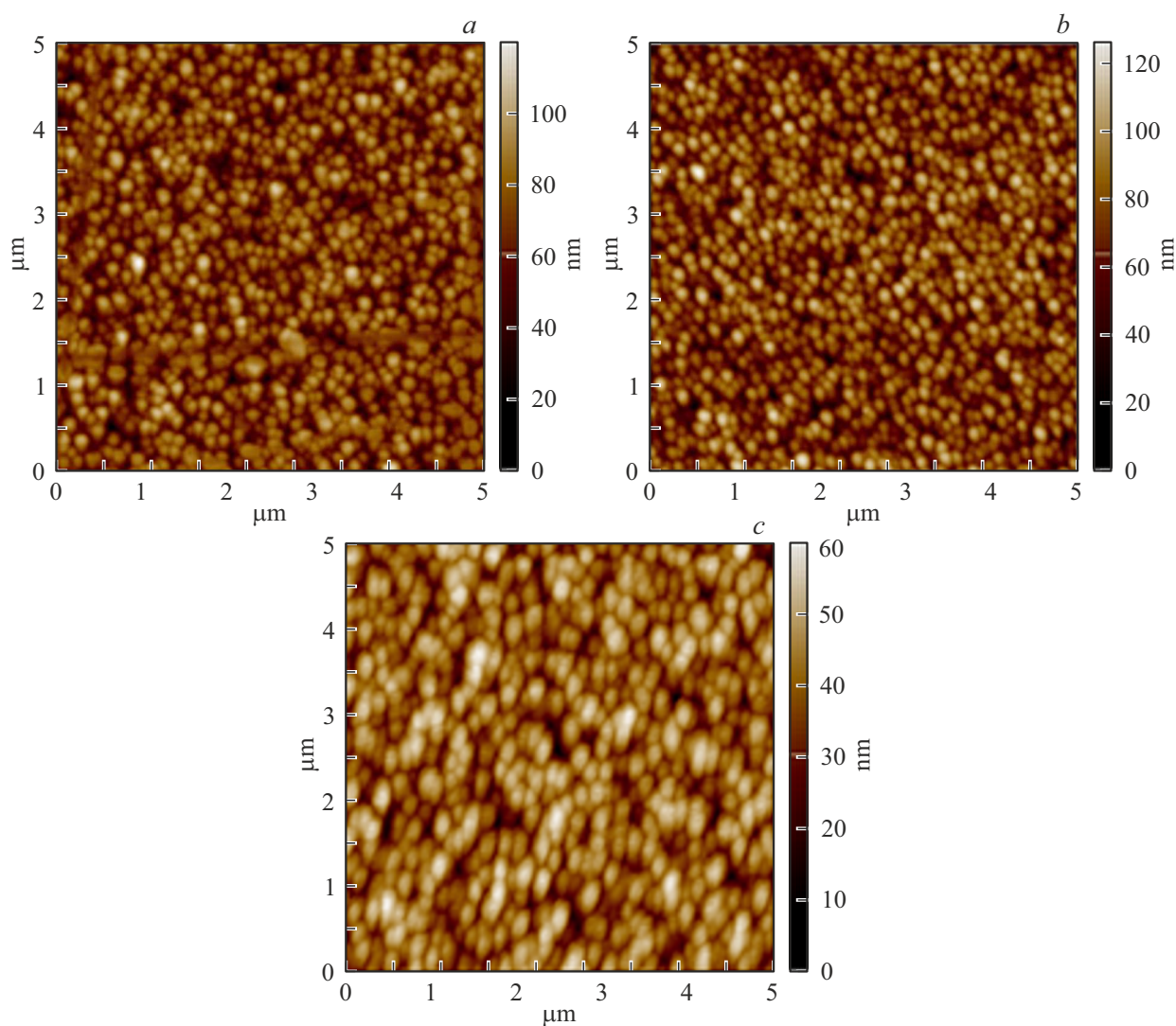


Рис. 2. АСМ-изображения слоев TiO_2 при различном токе анодирования: а) 10 V, б) 20 V, в) 50 V.

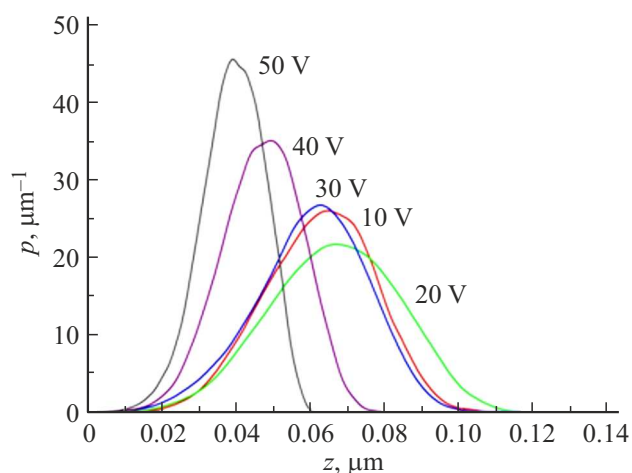


Рис. 3. p — отношение количества точек на высоте z к значению этой высоты, для пленок TiO_2 , полученных при разном напряжении анодирования.

напряжения анодирования имеют общие тенденции при расчете обоими методами. Так, уменьшение фрактальной размерности в значительной мере связано с зарастанием пор. Таким образом, данный метод позволяет осуществлять технологический контроль процесса анодирования.

4. Исследование электрофизических свойств

Образование фрактальной поверхности сопровождается изменением электрофизических свойств. Информативным методом для подтверждения этих закономерностей является метод сканирующей микроскопии растекания тока. На рис. 4 представлены карты сопротивления растекания, подтверждающие справедливость предложенной модели. Измерения осуществлялись при отрицательном напряжении смещения (-7 V). Напряжение подавали на образец, а зонд был заземлен. При

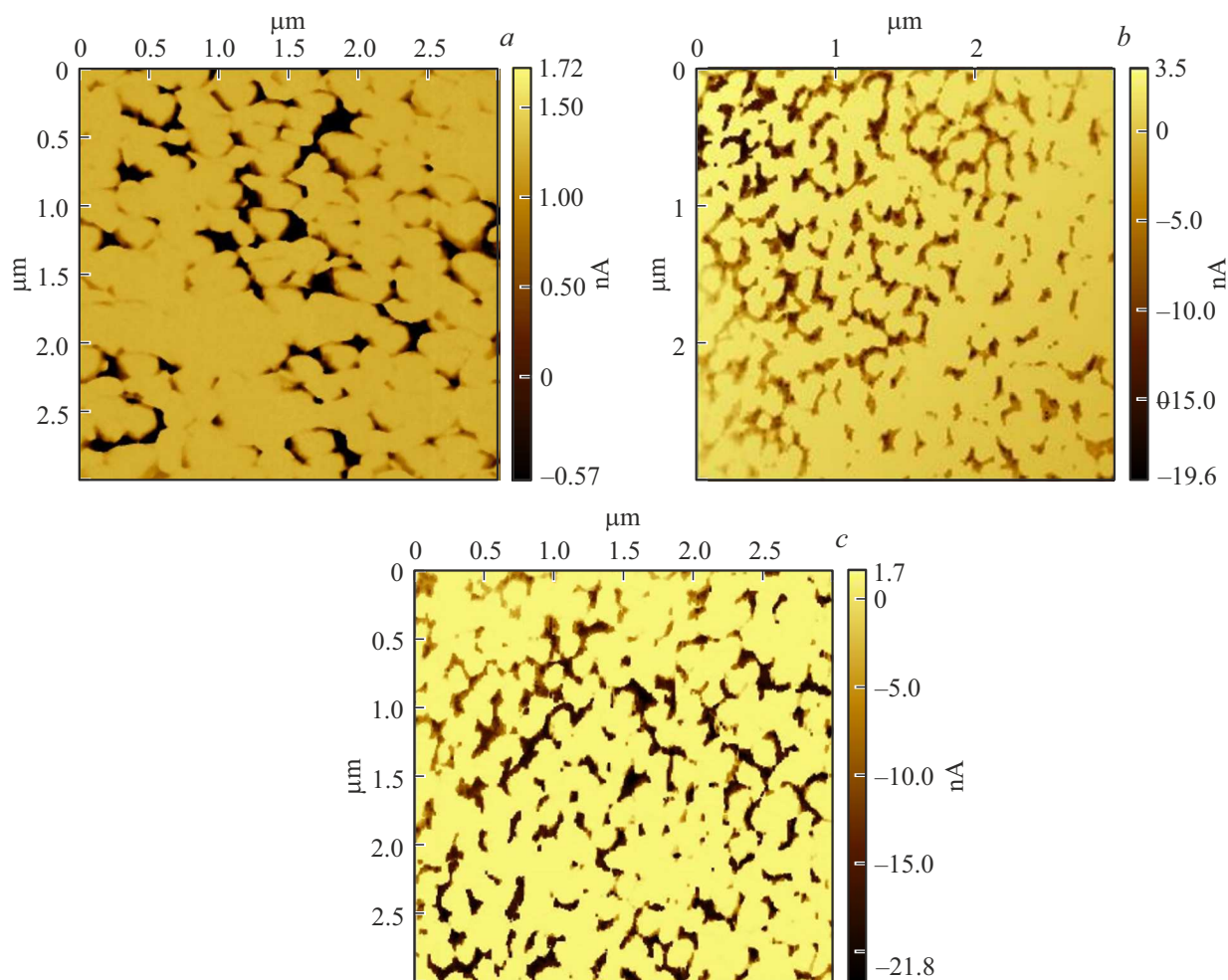


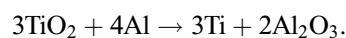
Рис. 4. Карты микроскопии сопротивления растекания для пленок, полученных при различных напряжениях анодирования: а) 10 V, б) 20 V, в) 50 V.

положительном смещении ток не регистрировался. В системе регистрации тока фиксировалось смещение нуля на уровне 1.5–1.25 nA.

Применяемые методики АСМ позволяют заключить, что в процессе анодирования до 30 V наблюдается окисление только титана с образованием пленки TiO_2 . Оксид титана обладает меньшей плотностью и растет вверх, что увеличивает глубину пор (рис. 3, рис. 1, II). При больших напряжениях начинает окисляться алюминий до Al_2O_3 . В первую очередь окисление Al идет между зернами титана (т.е. в местах контакта алюминия с электролитом), что приводит к зарастанию пор, т.к. Al_2O_3 обладает меньшей плотностью, чем Al. Следует отметить, что алюминий начинает окисляться после полного окисления титана под пленкой TiO_2 (рис. 2, рис. 1, III и IV).

Второй процесс, влияющий на электрофизические свойства оксидных слоев, начинается при термообработке полученных двухслойных структур и, следовательно, протекает независимо от процесса анодирования. При этом часть алюминия, контактирующего с оксидом ти-

тана, начинает забирать на себя кислород, образуя вакансии в слое оксида титана, и восстанавливать чистый титан из его оксида:



Результат протекания данного процесса хорошо заметен на АСМ-изображениях микроскопии токов растекания в глубине пор и между зернами, т.к. там контакт TiO_2 и Al выходит на поверхность образца. В результате в порах между зернами наблюдаются проводящие области, как показано на рис. 4, связанные с изменением проводимости поверхности и границ раздела в зернах TiO_2 . Сопротивление возникающих проводящих областей не зависит от напряжения анодирования при травлении, а значит, описанный процесс протекал для всех образцов. Предложенный здесь механизм важен для понимания природы появления донорных центров в анодном оксиде титана. Данные, представленные на рис. 4, показывают высокое сопротивление на зернах сформированных пленок, а ток в данных пленках протекает по межзеренному интерфейсу.

5. Заключение

Показано, что электрохимическая обработка предварительно нанесенных наноразмерных слоев алюминия и титана приводит к образованию фрактальной нанозернистой структуры, сохраняющей высокую проводимость за счет интерфейсного эффекта $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. Это обеспечивает повышение устойчивости к деградиационным процессам из-за наноструктурирования. Разработанные методики атомно-силовой микроскопии на основе растекания тока обеспечили установление закономерностей перколяционного протекания тока по границам зерен.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Ben Slama, F. Saadallah, T. Fiorido, M. Grich, F. Krout, M. Bendahan, W. Dimassi, M. Bouaicha. *Silicon* **16**, 15, 5637 (2024). <https://doi.org/10.1007/s12633-024-03100-x>
- [2] R. Methaapanon, S.F. Bent. *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 23, 10498 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp1013303>
- [3] V. Moshnikov, E. Muratova, A. Aleshin, A. Maksimov, G. Nenashev, I. Vrublevsky, N. Lushpa, A. Tuchkovsky, A. Zhilenkov, O. Kichigina. *Crystals* **14**, 4, 376 (2024). <https://doi.org/10.3390/cryst14040376>
- [4] А.Ю. Гагарина, В.П. Безверхний, Е.Н. Муратова, В.А. Мошников, И.А. Врублевский, А.К. Тучковский, Н.В. Лушпа. *ФТП* **58**, 11, 591 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59480.6580A
- [5] А.А. Рябко, Д.С. Мазинг, А.А. Бобков, А.И. Максимов, В.С. Левицкий, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТТ* **64**, 11, 1681 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.11.53320.408> [A.A. Ryabko, D.S. Mazing, A.A. Bobkov, A.I. Maximov, V.S. Levitskii, E.F. Lazneva, A.S. Komolov, V.A. Moshnikov, E.I. Terukov. *Phys. Solid State* **64**, 11, 1657 (2022).]
- [6] Д.А. Козодаев, А.А. Яковлева, А.А. Бобков, А.А. Рябков, В.А. Мошников, О.А. Корепанов. Патент на изобретение RU 2825297 C1, 23.08.2024. Заявка № 2023129274 от 13.11.2023
- [7] Z. Huang, L. Feng, X. Xia, J. Zhao, P. Qi, Y. Wang, J. Zhou, L. Shen, S. Zhang, X. Zhang. *Nanoscale* **16**, 2078 (2024). <https://doi.org/10.1039/D3NR05461F>
- [8] B. Ng, X. Peng, E. Faegh, W.E. Mustain. *J. Mater. Chem. A* **8**, 5, 2712 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA11708C>
- [9] <https://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/fractal-analysis.html>. Дата обращения 23.06.2025.

Редактор Е.В. Толстякова