

04,07,08

Оптические свойства тонких слоев TiO_2 , выращенных методом атомно-слоевого осаждения

© Л.М. Порцель¹, А.А. Рябко¹, А.И. Максимов², А.А. Бобков², В.О. Большаков¹, А.Н. Лодыгин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leonid.portsel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 7 мая 2026 г.

В окончательной редакции 12 мая 2026 г.

Принята к публикации 15 мая 2026 г.

Исследованы изменения морфологии и оптических свойств тонких слоев диоксида титана (TiO_2) в процессе отжига при температурах 350 и 500 °C. Слои толщиной 20 и 40 nm наносились на n -Si методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Топография слоев изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Оптические константы TiO_2 определялись методом спектральной эллипсометрии. Отжиг образцов при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ приводил к изменению как морфологии слоев, так и спектральных зависимостей показателя преломления n и коэффициента экстинкции k материала. Указанные изменения связаны с образованием в аморфном слое TiO_2 включений кристаллической фазы, предположительно анатаза. Ширина оптической запрещенной зоны E_g определялась методом анализа спектральной зависимости производной от логарифма коэффициента поглощения. Было установлено, что E_g слоев TiO_2 толщиной 40 и 20 nm составляет 3.5 и 3.6 eV соответственно. Обсуждался вопрос о применении графиков Тауца для определения ширины запрещенной зоны в тонких слоях TiO_2 . Рассматривалась возможность использования метода ALD для получения тонких слоев TiO_2 в качестве электронно-транспортного слоя перовскитных солнечных элементов.

Ключевые слова: диоксид титана, метод ALD, атомно-силовая микроскопия, спектральная эллипсометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63445.9817

1. Введение

Диоксид титана (TiO_2) является одним из наиболее изученных материалов среди других оксидов металлов. TiO_2 широко применяется в различных областях науки и техники благодаря своим уникальным свойствам, таким как фотокаталитическая активность, высокий показатель преломления, химическая стабильность и адгезионные свойства. TiO_2 является одним из основных материалов, которые используются в качестве электронно-транспортного слоя (electron transport layer, ETL) в солнечных элементах на основе гибридных галогенидных перовскитных материалов (PSCs) [1]. Такие устройства обычно состоят из стеклянной подложки с прозрачным проводящим слоем (transparent conductive oxide glass, TCO), электронно-транспортного слоя, светопоглощающего слоя гибридного перовскита, дырочно-транспортного слоя и электрода. ETL обеспечивает перенос электронов между поглощающим свет слоем перовскита и TCO.

Для достижения высокой эффективности преобразователей ETL должен отвечать определенным требованиям, таким как прозрачность в видимом диапазоне длин волн, относительно высокая подвижность электронов, низкие рекомбинационные потери на границе TiO_2 — перовскитный слой, химическая и термическая стабильность. Обычно используются полиморфные фазы

диоксида титана — анатаз и рутил. Брукит практически не применяется как ETL.

Существуют различные способы изготовления ETL TiO_2 : получение пленок из раствора в процессе золь-гель (sol-gel process) [2], магнетронное распыление [3,4], химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition) [5] и другие. Эффективным способом нанесения тонких слоев диоксида титана является также низкотемпературный метод атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD) [6,7]. ALD имеет преимущества перед другими методами осаждения тонких пленок: обеспечивает точный контроль толщины слоя на нанометровом уровне, высокую однородность и стабильность покрытия. Слои TiO_2 могут быть получены как в аморфном состоянии, так и в различных кристаллических или смешанных формах. Основными факторами, определяющими структуру TiO_2 , являются температура осаждения, материал подложки и последующая обработка.

Особый интерес представляют тонкие слои TiO_2 , толщиной 10–20 nm, которые незначительно влияют на коэффициент пропускания ETL. Такие слои формируются при температуре подложки $< 200^\circ\text{C}$ в виде аморфной фазы. В результате получается однородное, без микроскопических отверстий (pinhole-free) покрытие, что особенно важно для обеспечения необходимых электрических характеристик приборов. Увеличение эффектив-

ности работы солнечных элементов с аморфным ETL, полученным методом ALD (ALD TiO_2), может быть достигнуто путем дополнительной обработки слоев. Применяются различные технологии: обработка ультрафиолетовым излучением с генерацией озона, плазменная обработка CF_4 , термический отжиг на воздухе [8–10]. Поверхностная обработка тонких аморфных слоев снижает рекомбинацию носителей заряда на интерфейсе с перовскитным слоем и улучшает адгезию перовскитного слоя, однако не увеличивает проводимость пленки. Термическая обработка может приводить к перекристаллизации аморфной фазы в кристаллическую фазу анатаза, обладающую большей подвижностью электронов. Отжиг аморфных слоев в воздушной атмосфере также может приводить к изменению стехиометрического состава TiO_2 : изменению концентраций собственных точечных дефектов или остаточных примесей. Вопрос о возможности перекристаллизации аморфной фазы и о влиянии отжига на морфологию слоев является малоизученным. Исследование отжига тонких слоев ALD TiO_2 , таким образом, представляет значительный интерес для их использования в перовскитных солнечных элементах.

В работе исследуются изменения оптических и морфологических свойств тонких пленок диоксида титана после отжига при температурах 350 и 500 °C. Слои наносились на кремниевые подложки методом ALD. Показатель преломления и коэффициент экстинкции определялись методами спектральной эллипсометрии. Измерение поверхностного рельефа пленок проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

2. Технология изготовления образцов

Тонкие слои оксида титана 40 и 20 нм наносились на полированную поверхность подложек кремния (КЭФ-4.5) на установке TFS 200 (Beneq, Финляндия) для ALD. Подложки были предварительно очищены в ацетоне, изопропиловом спирте и деионизованной воде в ультразвуковой ванне для удаления возможных загрязнений. В качестве прекурсоров использовались изопропоксид титана $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ и пары воды H_2O при остаточном давлении около 1 bar. В качестве газоносителя и для продувки реактора после каждого импульса реагента использовался азот чистоты 99.999 %. Для формирования слоев оксида титана 40 и 20 нм производилось 1354 и 680 циклов ALD-процесса при температуре реактора 160 °C и температуре источников прекурсоров 70 и 22 °C для $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ и H_2O соответственно. Время импульсов $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ и H_2O — 1.5 и 0.2 s, время импульса продувки азотом после каждого импульса реагента — 2 s. Для исследования влияния отжига на морфологические и оптические свойства тонких пленок оксида титана часть образцов отжигалась в муфельной печи в течение 10 min при температуре 350 и 500 °C.

3. Топография слоев

Для определения рельефа поверхности слоев TiO_2 использовалась атомно-силовая микроскопия на зондовой нанолаборатории Интегра Терма (НТ-МДТ, Россия) в режиме полуконтактного сканирования. Изображения анализировались с помощью статистического модуля программы Gwyddion путем расчета двух параметров: среднеквадратичной шероховатости Sq (root mean square roughness, RMS) и максимальной высоты поверхностных неоднородностей Sz (maximum height) [11].

На рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности образцов до и после термической обработки при 350 и 500 °C в течение 10 min. Изображения получены для образцов с толщиной слоя $d = 20$ и 40 нм. Область сканирования составляла $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Значения Sq и Sz указаны в подписях к изображениям.

Слои ALD TiO_2 имеют однородную морфологию, характерную для аморфной фазы материала. Среднеквадратичная шероховатость слоя толщиной 20 нм составляет $Sq \approx 0.39$ нм, что несколько больше, чем для 40-нм ALD-слоя — $Sq \approx 0.25$ нм. Максимальная высота шероховатостей 20 нм $Sz \approx 5.4$ нм также больше у 40-нм слоя: $Sz \approx 3.5$ нм. Большая шероховатость 20-нм слоя обусловлена наличием отдельных более крупных наночастиц (с характерными размерами $\sim 3\text{--}4$ нм). Исключая из рассмотрения отдельные наночастицы, можно заметить, что увеличение длительности формирования слоев и, соответственно, их толщины с 20 до 40 нм приводит к увеличению размеров зерен.

В процессе ALD может наблюдаться дополнительный механизм роста наночастиц, связанный с процессом диффузии хемосорбированных молекул. Это сопровождается образованием кластеров, которые в конечном итоге становятся более крупными наночастицами и приводят к отклонению от линейной зависимости среднего размера наночастиц от числа циклов ALD и полидисперсности [12]. Можно предположить, что на начальных стадиях осаждения слоев диоксида титана скорость диффузии, зародышеобразования (nucleation) и роста наночастиц могут существенно изменяться в зависимости от состояния исходной поверхности кремния и толщины слоя. Например, для 20-нм слоя такие процессы могут приводить к появлению более крупных наночастиц и началу следующего этапа роста. Слой толщиной 40 нм, очевидно, состоит уже из более крупных зерен. Тем не менее, морфология слоев разной толщины изменяется незначительно: размеры зерен на уровне единиц нанометров и шероховатость ~ 0.25 нм.

Похожие пленки диоксида титана получают в ALD-процессах с температурой реактора 100–200 °C [13,14]. Исследования образцов методами XRD (X-Ray diffraction) и GIXRD (grazing-incidence X-Ray diffraction) показали, что такие слои имеют аморфную структуру $\alpha\text{-TiO}_2$.

Отжиг образцов при температуре 350 °C в течение 10 min не привел к существенным изменениям рельефа

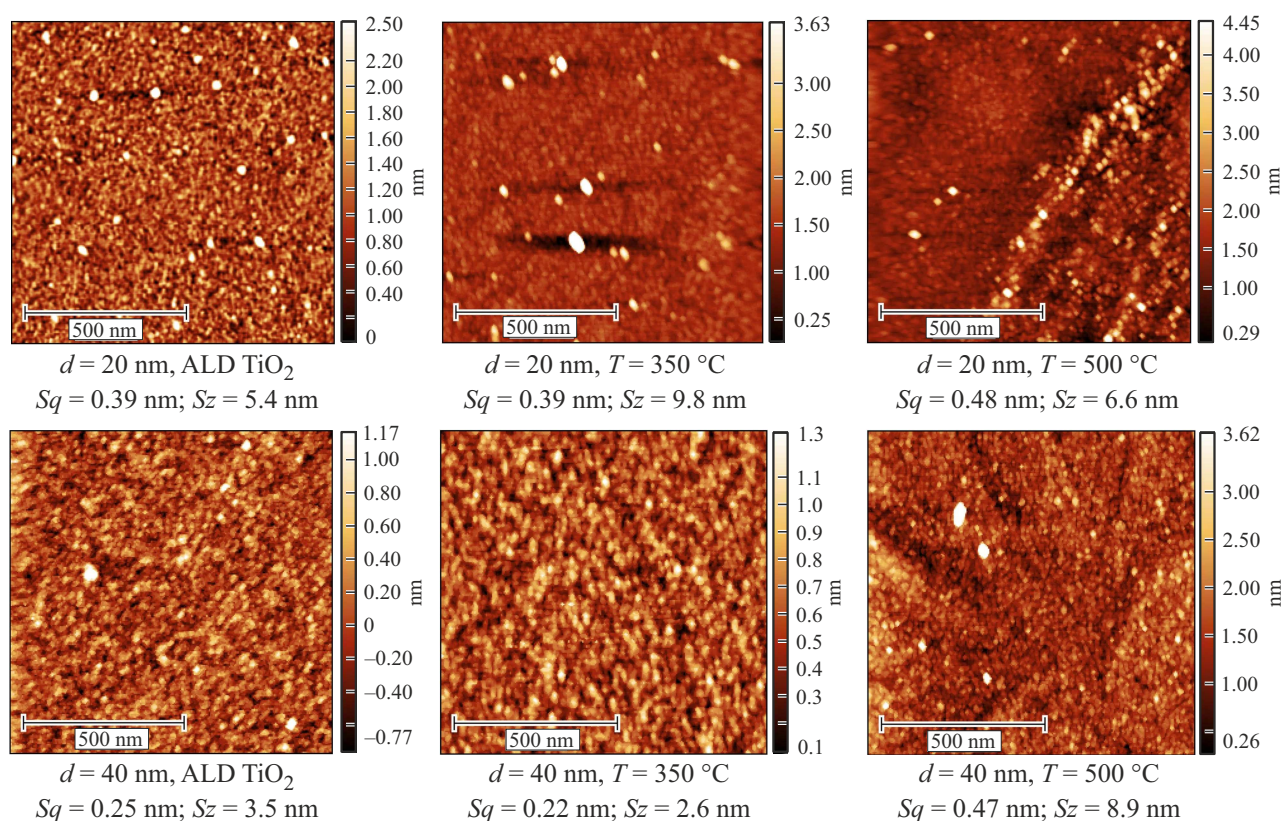


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности слоев толщиной $d = 20$ и 40 nm. Изображения соответствуют ALD TiO_2 и образцам, отожженным при температурах 350 и 500°C . Область сканирования составляет $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

поверхности слоев толщиной 20 и 40 nm: значения шероховатости практически не меняются. Для слоя толщиной 20 nm наблюдается небольшое увеличение размера отдельных наночастиц на поверхности, которое, вероятно, связано с тенденцией к агрегации в процессе термического отжига. Отжиг аморфных слоев при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ вызвал значительное изменение топографии поверхности: изображения 20 и 40 nm существенно различаются. Такие изменения более отчетливо видны при увеличении области атомно-силового сканирования.

АСМ-изображения с площадью сканирования $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ поверхности 500°C слоев TiO_2 показаны на рис. 2, *a* и *b*. Изображение слоя 20 nm имеет сложную структуру. Наблюдается протяженный объект в виде трещины глубиной ~ 2 nm и область с более однородной поверхностью с шероховатостью ~ 0.48 nm. В этой части изображения присутствуют мало контрастные пространственно неоднородные образования с перепадом высот около 0.5 nm. Рельеф поверхности слоя толщиной 40 nm (рис. 2, *b*) более однороден и состоит из граничащих друг с другом областей из разнонаправленных лучей. Высота неровностей составляет около 1 nm.

Как показано в ряде публикаций [15,16], отжиг аморфных слоев ALD TiO_2 при температурах 350 – 500°C

приводит к образованию включений, состоящих из кристаллических полиморфных фаз диоксида титана. Анализ методом GIXRD показал, что количественное соотношение фаз аморфной, анатаза и рутила зависит от температуры процесса ALD и состава прекурсора, которые применялись при осаждении слоев [17].

Формирование протяженных неоднородных структур, таким образом, может быть связано с образованием кристаллических фаз, которые имеют более высокую плотность по сравнению с $\alpha\text{-TiO}_2$. Изменение объема вещества в локальных областях пленки при термообработке и охлаждении образцов может вызывать деформационные напряжения и способствовать нарушению локальной однородности материала. Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что морфология слоев TiO_2 , прошедших обработку при температуре 500°C , в значительной степени определяется толщиной и объемом материала в образце.

4. Методика эксперимента и результаты измерений

Для определения оптических свойств слоев TiO_2 использовался метод спектральной эллипсометрии (SE). Изменение поляризации света при отражении от поверхности образца характеризуется комплексным отно-

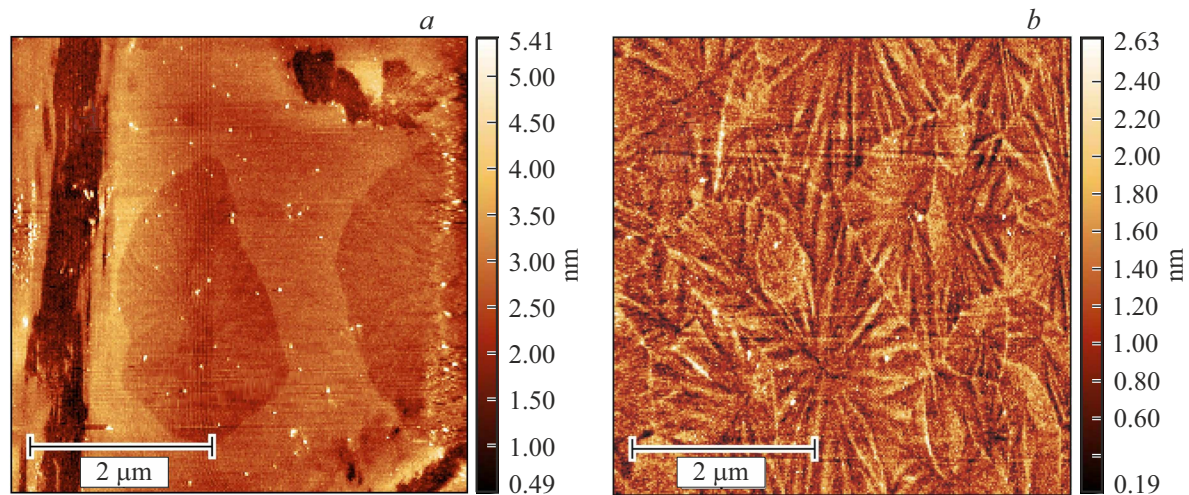


Рис. 2. АСМ-изображения слоев TiO_2 толщиной $a — d = 20 \text{ nm}$ и $b — 40 \text{ nm}$ после отжига при температуре $T = 500^\circ\text{C}$. Область сканирования составляет $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

сительным коэффициентом отражения [18]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta),$$

где R_p, R_s — комплексные коэффициенты отражения с параллельной и перпендикулярной к плоскости падения поляризации, соответственно, Ψ и Δ эллипсометрические углы.

Измерения проводились с помощью спектрального эллипсометра SE2000 (Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co, Ltd.). Одновременно определялись два спектра эллипсометрических углов Ψ и Δ в диапазоне энергий квантов света $E = 1.5–5.0 \text{ eV}$ при угле падения $\varphi_0 = 70^\circ$.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные SE, измеренные для образцов с разной толщиной слоев TiO_2 . Символами показаны значения Ψ и Δ , соответствующие исходным слоям ALD TiO_2 и слоям 20 и 40 nm, прошедшим термическую обработку при температуре 500°C .

В случае образца с толщиной слоя $\sim 40 \text{ nm}$ наблюдается характерное для диэлектриков резкое изменение фазы отраженного света при энергии квантов $\sim 3.5 \text{ eV}$. В спектре образца 20 nm происходит плавное изменение значения угла Δ с увеличением энергии квантов света. По-видимому, при такой толщине слоя начинает сказываться влияние на отражение проводящей кремниевой подложки. Отжиг образцов приводит к изменению спектральных зависимостей эллипсометрических углов, но основные особенности спектров сохраняются.

Для определения оптических констант диоксида титана экспериментальные спектры Ψ и Δ сравнивались с расчетными зависимостями, которые были получены в оптической модели поверхностного слоя. Модель состояла из слоя TiO_2 , слоя оксида кремния SiO_2 и подложки из кремния Si. Для Si и SiO_2 использовались известные диэлектрические функции. Комплексная

диэлектрическая функция материала TiO_2 определялась с помощью дисперсионной модели осцилляторов Таус–Лоренца [19,20].

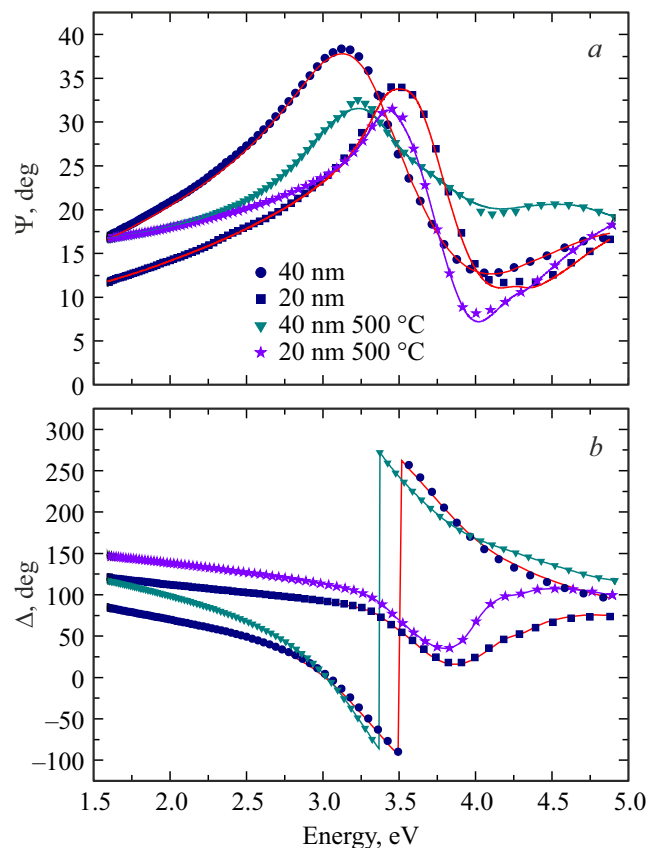


Рис. 3. Спектральные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ , измеренные для образцов с разной толщиной слоев TiO_2 . Символы соответствуют экспериментальным данным. Сплошными линиями показаны расчетные зависимости, полученные в модели слоя TiO_2 .

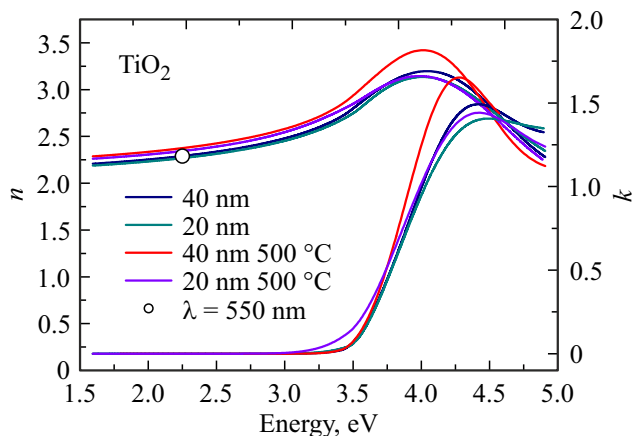


Рис. 4. Зависимости показателя преломления n и коэффициента экстинкции k от энергии квантов света, измеренные для исходных и отожженных пленок TiO_2 толщиной 40 и 20 nm.

Данные SE обрабатывались с помощью программного обеспечения эллипсометра (SEA WinElli 3). Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей достигалось путем изменения параметров модели. Для минимизации ошибки при подгонке использовались различные алгоритмы программного обеспечения. В результате были определены параметры модели Таус-Лорентца и комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon = \varepsilon_1 - i \cdot \varepsilon_2$ диоксида титана. Получены также толщины слоев TiO_2 и оксида кремния. Слой SiO_2 для обоих образцов равен 1 nm. На графике рис. 3 расчетные спектральные зависимости Ψ и Δ показаны сплошными линиями.

Показатель преломления (refractive index) n и коэффициент экстинкции (extinction coefficient) k рассчитывались для TiO_2 на основе значений комплексной диэлектрической функции этого материала [18]. На рис. 4 представлены спектральные зависимости n и k , полученные для исходных слоев ALD TiO_2 толщиной 20 и 40 nm, а также для слоев, прошедших термообработку при 500 °C. Спектральные зависимости оптических констант исходных 20- и 40-nm слоев не демонстрируют существенных различий между собой. Как было отмечено выше, толщина слоев определялась количеством циклов ALD, причем материал всех слоев был идентичным. Температура реактора составляла 160 °C, в таком процессе формируются аморфные слои $\alpha\text{-TiO}_2$. Значение показателя преломления при энергии кванта света 2.25 eV (длина волны 550 nm) для 20- и 40-nm исходных слоев ALD TiO_2 составляет $n \approx 2.27$ и отмечено на рис. 4 кружочком. Согласно литературным данным, значения показателя преломления аморфных слоев, измеренные на длине волны 550 nm, находятся в диапазоне $n = 2.0\text{--}2.38$ в зависимости от метода нанесения пленок [21,22].

Отжиг образцов при $T = 500\text{ °C}$ в течение 10 min привел к значительному изменению спектральных за-

висимостей оптических констант. Наибольшие изменения произошли в слоях толщиной 40 nm: увеличились абсолютные значения констант, край поглощения коэффициента k сместился в область меньших энергий. Спектральные зависимости 20-nm слоев, прошедших термообработку, незначительно отличаются от исходных образцов в основной области поглощения. В спектральной области $\sim 3.0\text{--}3.5\text{ eV}$ наблюдается размытие края поглощения коэффициента k .

Значение показателя преломления на длине волны 550 nm в отожженных образцах увеличились по сравнению с исходными ($n = 2.27$) до примерно одинаковой величины для 20- и 40-nm пленок: $\sim 2.34\text{--}2.37$ (рис. 4). В работах [23–25] сообщалось о корреляции между оптическими свойствами TiO_2 и плотностью слоя, которая определяется соотношением аморфной и кристаллических фаз. Увеличение плотности приводило к увеличению показателя преломления. Изменения показателя преломления в отожженных слоях указывает на частичную кристаллизацию $\alpha\text{-TiO}_2$, поскольку полученные значения оказались ниже характерных для кристаллических фаз величин (анатаз — 2.52, рутил — 2.75).

5. Обсуждение результатов

Результаты анализа АСМ находятся в соответствии с данными спектральной эллипсометрии. Отжиг аморфных слоев приводит к формированию пространственных структур (рис. 2), связанных с возникновением кристаллических включений полиморфных фаз диоксида титана (предположительно анатаза) в аморфной матрице. Это, в свою очередь, вызывает изменение оптических констант TiO_2 , поскольку анатаз обладает более высокими значениями плотности и показателя преломления по сравнению с аморфной фазой.

Спектральная зависимость мнимой части комплексного показателя преломления k позволяет определить коэффициент поглощения $\alpha = 4\pi k/\lambda$ (λ — длина волны) и ширину оптической запрещенной зоны E_g .

Зависимость коэффициента поглощения α от энергии кванта света (фотона) в полупроводниках имеет вид [26]

$$\alpha \cdot hv = A \cdot (hv - E_g)^m, \quad (1)$$

где A — константа, m — коэффициент, значение которого зависит от типа оптических переходов. В кристаллических полупроводниках $m = 1/2$ для разрешенных прямых переходов (direct allowed transitions) и $m = 2$ — для разрешенных непрямых переходов (indirect allowed transitions).

В аморфных полупроводниках, в отличие от кристаллических, дальний порядок отсутствует, что приводит к частичной пространственной локализации волновых функций электронов и нарушению закона сохранения квазиимпульса при межзонных переходах [27,28]. Закон

сохранения энергии при этом выполняется, однако поглощения или испускания фононов не требуется. Отсутствует разделение на прямые и непрямые переходы: все оптические переходы рассматриваются как „прямые переходы без сохранения квазиимпульса“ [26]. Показатель степени в уравнении (1), полученный в [27,28] для аморфных материалов, равен 2 в предположении о квадратичном характере распределения плотности состояний на краях зон.

Для экспериментального определения энергии E_g используется метод графического представления степенной зависимости коэффициента поглощения $(\alpha \cdot hv)^{1/m}$ от энергии квантов света. Значение E_g определяется путем линейной экстраполяции этой зависимости к $\alpha = 0$ (метод графика Тауца [27,29]). Этот метод первоначально был разработан для определения ширины оптической запрещенной зоны аморфных полупроводников, таких как аморфный германий или кремний. В последнее время метод графика Тауца стал широко применяться для анализа различных поликристаллических твердых тел [30].

Важно отметить, что физические и оптические характеристики тонких пленок отличаются от объемных свойств соответствующего материала, поскольку, как правило, пленки имеют поликристаллическую структуру с включением различных фаз. Поэтому при использовании метода графика Тауца необходимо знать тип оптических переходов в материале.

В работе [31] предложен метод, который позволяет определять не только ширину запрещенной зоны, но и тип оптических переходов. Метод основан на изучении спектральной зависимости производной от логарифма коэффициента поглощения $\ln(\alpha)$. После логарифмирования выражения (1) производная по энергии кванта света принимает следующий вид:

$$\frac{d(\ln(\alpha))}{d(hv)} = -\frac{1}{hv} + \frac{m}{(hv - E_g)}. \quad (2)$$

Из этого уравнения следует, что при значении $hv = E_g$ знаменатель дроби обращается в ноль, что приводит к расходимости. На графике зависимости производной от энергии кванта света будет наблюдаться максимум, положение которого соответствует ширине запрещенной зоны. Значение коэффициента m можно определить как наклон прямолинейного участка на графике $\log(\alpha \cdot hv)$ от $\log(hv - E_g)$.

На рис. 5, *a* показана производная логарифма коэффициента поглощения как функция энергии кванта света. Производная по энергии аппроксимировалась центральной разностной схемой.

Для исходных 40-нм слоев максимум производной (2) наблюдается при $E_g \approx 3.5$ эВ. Это значение соответствует точке на графике зависимости $\ln(\alpha)$ от энергии фотона, в которой происходит переход от линии фундаментального поглощения к экспоненциальному краю поглощения Урбаха.

Максимуму зависимости (2), полученной для 20-нм слоя, соответствует энергии $E_g \approx 3.6$ эВ. Несмотря на

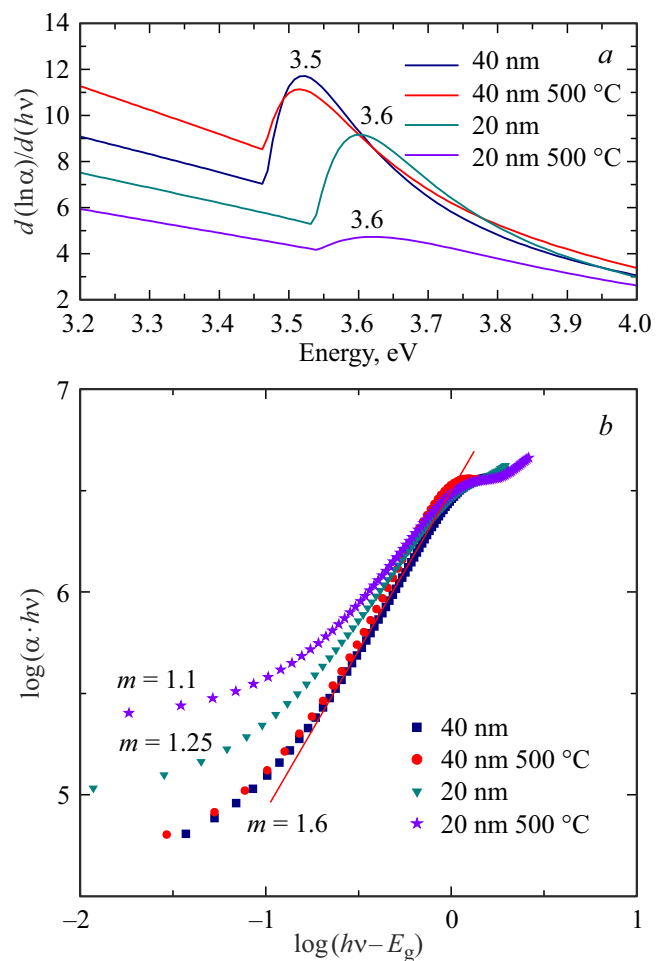


Рис. 5. *a* — зависимость производной $\ln(\alpha)$ от энергии кванта света; *b* — график $\log(\alpha \cdot hv)$ от $\log(hv - E_g)$. Наклон прямолинейного участка графиков соответствует значению показателя степени m в уравнении (1).

то, что слои были изготовлены из одного и того же материала, условия их нанесения, по-видимому, несколько различались, что привело к изменению величины E_g .

В слоях, прошедших термообработку, значение E_g оставалось таким же, как у исходных образцов; уменьшалась лишь относительная амплитуда максимума. Особенно такое изменение заметно для 20-нм слоя. Указанное поведение, вероятно, связано с влиянием дефектов и неоднородностей в материале (рис. 2, *a*), которые приводят к размытию края поглощения коэффициента k .

На рис. 5, *b* показан график $\log(\alpha \cdot hv)$ от $\log(hv - E_g)$. Наклон прямой, соответствующий линейному участку зависимости, определяет значение коэффициента m . Для исходных и отожженных 40 нм слоев показатель степени равен 1.6. Слой толщиной 20 нм имеет значение 1.25 для исходного состояния и 1.1 — после отжига.

Как видно из графика, значение показателя степени m в уравнении (1), наиболее близкое к 2, составляет $m = 1.6$ и наблюдается как в исходных, так и в отожженных 40-нм слоях. По-видимому, образование

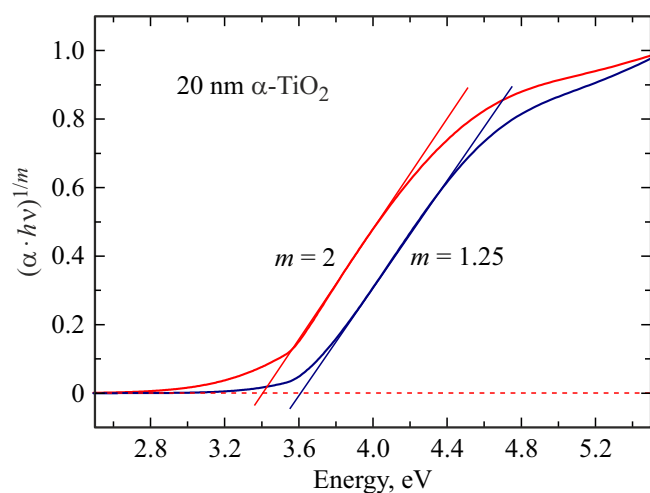


Рис. 6. Графическое представление зависимостей $(\alpha \cdot h\nu)^{1/m}$ от энергии кванта света для различных показателей степени m . Значения по оси ординат нормированы к единице.

кристаллических включений полиморфных фаз TiO_2 в образцах, прошедших обработку при температуре 500°C не приводит к существенным изменениям структуры аморфного слоя.

В исходных 20-нм слоях имеет место не только увеличение E_g по сравнению с 40-нм образцами, но и другое значение показателя степени — $m = 1.25$. Толщина слоя, вероятно, влияет на структуру $\alpha\text{-TiO}_2$. В образцах, прошедших термообработку, происходят значительные изменения, связанные не только с уменьшением амплитуды максимума производной (рис. 5, а), но и с изменением показателя степени $m = 1.1$.

Приведенные выше соображения и результаты экспериментов, представленные на графиках рис. 5, показывают, что предположение о квадратичной зависимости коэффициента поглощения в аморфных материалах выполняется не всегда. Это особенно заметно для пленок $\alpha\text{-TiO}_2$ толщиной 20 нм. Наличие дефектной структуры в 20-нм слое, прошедшем термообработку, также приводит к отклонению от предполагаемой зависимости. Поэтому использовать метод графика Тауца для определения E_g в тонких слоях материала следует с большой осторожностью.

Для примера на рис. 6 показана спектральная зависимость $(\alpha \cdot h\nu)^{1/m}$ для исходного слоя толщиной 20 нм, показатель степени которого составлял $m = 1.25$. Экстраполяция касательной к $\alpha = 0$ дает $E_g = 3.6\text{ eV}$, что соответствует значению, определенному из анализа уравнения (2) (рис. 5, а). Та же зависимость коэффициента поглощения, построенная в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$, при аппроксимации линейного участка показывают $E_g = 3.4\text{ eV}$. Следует отметить, что это значение находится в пределах разброса данных, опубликованных разными авторами для ширины оптической запрещенной зоны $\alpha\text{-TiO}_2$ $E_g = 3.2\text{--}3.5\text{ eV}$ [32].

6. Заключение

В работе изучалось изменение оптических свойств слоев TiO_2 толщиной 20 и 40 нм, которые прошли отжиг при температурах $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Слои наносились на кремниевую подложку методом атомно-слоевого осаждения при температуре процесса 160°C . Исследования проводились с помощью атомно-силовой микроскопии и спектральной эллипсометрии.

Результаты экспериментов показали, что отжиг аморфных слоев TiO_2 при температуре 500°C приводил к существенной модификации как морфологии, так и оптических констант материала. При этом слои оставались сплошными. Увеличение шероховатости слоев TiO_2 при отжиге обусловлено формированием пространственных структур, которые различаются для слоев толщиной 20 и 40 нм. Данные АСМ и SE показали, что наблюдаемые изменения связаны с локальной перекристаллизацией аморфной фазы в кристаллическую, вероятно анатаза, фазу. Процессы перекристаллизации аморфных слоев $\alpha\text{-TiO}_2$ существенно зависят от толщины исходных пленок.

Ширина оптической запрещенной зоны E_g была определена методом анализа спектральной зависимости производной логарифма коэффициента поглощения [31]. Показано, что $E_g \approx 3.5\text{ eV}$ в исходных и отожженных 40 нм слоях, и $\sim 3.6\text{ eV}$ в 20-нм слоях. Проведено сравнение с результатами обработки экспериментальных данных методом графика Тауца, основанном на экстраполяции линейного участка спектральной зависимости $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ к $\alpha = 0$. Полученное значение составляет $E_g \approx 3.4\text{ eV}$ и отличается от энергии, определенной вышеописанным методом [31].

Результаты работы показывают, что атомно-слоевое осаждение может быть использовано для получения тонких аморфных слоев, а термическая обработка обеспечивает их модификацию с сохранением однородности. Результаты представляют значительный интерес для использования в перовскитных солнечных элементах в качестве электронно-транспортного слоя. Полученные данные дополняют современные представления о процессах перекристаллизации аморфных пленок $\alpha\text{-TiO}_2$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.В. Андреевой (СПбГЭТУ „ЛЭТИ“), НИЛ „Нейроморфная электроника и вычисления в памяти“ (НИЛ НМЭВП), А.И. Максимова за АСМ-исследования топографии при частичной поддержке гранта РНФ, проект № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029/>) от 20.12.2022, и В.А. Толмачеву за помощь в проведении эллипсометрических экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Fatima, A.A. Haidry, H. Zhang, A. El Jery, M. Aldrery. *Mater. Today Sustainability* **27**, 100857 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100857>
- [2] R. Singh, I. Ryua, H. Yadav, J. Park, J.W. Jo, S. Yimb, J.-J. Lee. *Solar Energy* **185**, 307 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.066>
- [3] C. Chen, Y. Cheng, Q. Dai, H. Song. *Sci. Rep.* **5**, 1, 1 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep17684>
- [4] S.S. Mali, C.K. Hong, A.I. Inamdar, H. Im, S.E. Shim. *Nanoscale* **9**, 9, 3095 (2017). <https://doi.org/10.1039/c6nr09032j>
- [5] H. Lee, M.Y. Song, J. Jurng, Y.-K. Park. *Powder Technology* **214**, 1, 64 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.07.036>
- [6] R.L. Puurunen. *J. Appl. Phys.* **97**, 12, 121301 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- [7] S.M. George. *Chem. Rev.* **110**, 1, 111 (2010). <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- [8] A.E. Shalan, S. Narra, T. Oshikiri, K. Ueno, X. Shi, H. Wu, M.M. Elshanawany, E.W.-G. Diau, H. Misawa. *Sustainable Energy Fuels* **1**, 7, 1533 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7se00220c>
- [9] V. Zardetto, F. di Giacomo, H. Lifka, M.A. Verheijen, C.H.L. Weijtens, L.E. Black, S. Veenstra, W.M.M. Kessels, R. Andriessen, M. Creatore. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 9, 1701456 (2018). <https://doi.org/10.1002/admi.201701456>
- [10] I.S. Kim, R.T. Haasch, D.H. Cao, O.K. Farha, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, A.B.F. Martinson. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 37, 24310 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07658>
- [11] D. Nečas, P. Klapetek. *Centr. Eur. J. Phys.* **10**, 1, 181 (2012). <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>
- [12] N.E. Richey, C. de Paula, S.F. Bent. *J. Chem. Phys.* **152**, 4, 040902 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5133390>
- [13] I.K. Piltaver, R. Peter, I. Šarić, K. Salamon, I.J. Badovinac, K. Koshmak, S. Nannarone, I.D. Marion, M. Petravić. *Appl. Surf. Sci.* **419**, 564 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.146>
- [14] H.K. Chung, S.O. Won, Y. Park, J.-S. Kim, T.J. Park, S.K. Kim. *Appl. Surf. Sci.* **550**, 149381 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149381>
- [15] S. Sugapriya, R. Sriram, S. Lakshmi. *Optik* **124**, 21, 4971 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.03.040>
- [16] R. Khan, H. Ali-Löytty, J. Saari, M. Valden, A. Tukiainen, K. Lahtonen, N.V. Tkachenko. *Nanomater.* **10**, 8, 1567 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10081567>
- [17] J. Saari, H. Ali-Löytty, K. Lahtonen, M. Hannula, L. Palmolahti, A. Tukiainen, M. Valden, J. Phys. Chem. C **126**, 36, 15357 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04905>
- [18] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет. Мир, М. (1981). [R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam–NY–Oxford (1977).]
- [19] A.R. Forouhi, I. Bloomer. *Phys. Rev. B* **38**, 3, 1865 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1865>
- [20] G.E. Jellison Jr, F.A. Modine. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3, 371 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.118064>
- [21] W. Shimizu, S. Nakamura, T. Sato, Y. Murakami. *Langmuir* **28**, 33, 12245 (2012). <https://doi.org/10.1021/la3015139>
- [22] A. Jolivet, et al. *Appl. Surf. Sci.* **608**, 155214 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155214>
- [23] C.R. Ottermann, K. Bange. *Thin Solid Films* **286**, 1–2, 32 (1996). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08848-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08848-7)
- [24] M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, O. Anderson, K. Bange. *Nucl. Instrum. & Meth. Phys. Res. B* **113**, 1–4, 288 (1996). [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01331-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01331-8)
- [25] A. Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa. *Thin Solid Films* **360**, 1–2, 241 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00937-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00937-2)
- [26] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир (1974). [N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon-Press, Oxford (1971).]
- [27] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Physica Status Solidi* **15**, 2, 627 (1966). <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- [28] E. Davis, N. Mott. *Philos. Mag.: J. Theor. Experiment. Appl. Phys.* **22**, 179, 0903 (1970). <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>
- [29] B.D. Vezbicke, S. Patel, B.E. Davis, D.P. Birnie III. *Physica Status Solidi B* **252**, 8, 1700 (2015). <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- [30] J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, G. Bacher. *Adv. Funct. Mater.* **33**, 47, 2304523 (2023). <https://doi.org/10.1002/adfm.202304523>
- [31] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal. *Vacuum* **43**, 4, 313 (1992). [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90163-Q](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90163-Q)
- [32] M. Landmann, T. Köhler, S. Köppen, E. Rauls, T. Frauenheim, W.G. Schmidt. *Phys. Rev. B* **86**, 6, 064201 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064201>

Редактор Е.В. Толстякова