



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

Karol Kulinowski

Własności transportowe cienkich warstw półprzewodników szerokopasmowych

Promotor: **dr hab. inż. Bartłomiej J. Spisak**

Drugi promotor: **prof. dr hab. inż. Marta Radecka**

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

Kraków, wrzesień 2022

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

Pragnę szczerze podziękować dr hab. inż. Bartłomiejowi J. Spisakowi i prof. dr hab. inż. Marcie Radeckiej za cenne uwagi, porady oraz materiały przydatne w trakcie prac nad doktoratem oraz redagowania rozprawy doktorskiej.

Składam również serdeczne podziękowania całemu zespołowi prof. dr hab. Katarzyny Zakrzewskiej za przygotowanie i charakterystykę próbek do prowadzonych badań.

Chciałbym także gorąco podziękować dr inż. Julianowi Leszczyńskiemu za pomoc przy zaprojektowaniu stanowiska badawczego do pomiarów elektrycznych, dr hab. inż. Maciejowi Wołoszynowi za wsparcie i porady przy pisaniu oprogramowania do symulacji oraz Annie Kot za pomoc przy analizie wyników pomiarów optycznych.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Spis treści

Spis rysunków	6
Spis tabel	10
Wstęp	15
1 Wybrane własności strukturalne i elektronowe w dwutlenku tytanu	18
1.1 Model granic międzyziarnowych	24
2 Modele przewodnictwa elektrycznego w dwutlenku tytanu	28
2.1 Transport hoppingowy	33
2.1.1 Wyprowadzenie uogólnionego prawa Motta dla D-wymiarów	37
2.1.2 Przypadek oddziałujących elektronów – przewodnictwo hoppingowe Efrosa-Shklovskii’ego	39
2.1.3 Kryteria stosowania modeli <i>VRH</i>	40
2.1.4 Wpływ zmiany długości lokalizacji na temperaturę charakterystycz- ną i przewodnictwo w obszarze Motta	42
2.1.5 Wpływ mieszania faz anatazu i rutylu na temperaturę charaktery- styczną w obszarze ES	44
2.2 Wpływ granic międzyziarnowych na przewodnictwo elektryczne	47
3 Wyniki eksperymentalne	50
3.1 Metodyka badań otrzymanych materiałów	50
3.1.1 Analiza rentgenograficzna: dyfraktometria GID	51
3.1.2 Obserwacje mikrostruktury metodą skaningowej mikroskopii elek- tronowej SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)	51
3.1.3 Pomiary grubości cienkich warstw	52
3.1.4 Pomiary spektrofotometryczne	52
3.1.5 Pomiary elektryczne	55
3.2 Wyniki pomiarów GID	59
3.3 Wyniki pomiarów SEM	62
3.4 Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych	65

3.5	Wyniki pomiarów elektrycznych	67
3.5.1	Modele hoppingowe w niskich i wysokich temperaturach.	71
3.5.2	Model granic międzyziarnowych	83
3.5.3	Wyniki dla długości lokalizacji równej efektywnemu promieniowi Bohra	85
	Podsumowanie	89
A	Wyprowadzenie równania Motta, poprzez analizę zmienności parametrów hoppingowych	92
B	Fenomenologiczny model Millera-Abrahamsa	95
C	Algorytm do liczenia pochodnej dla przypadku niejednorodnej siatki	98
	Bibliografia	100

Spis rysunków

1.1	Struktura krystaliczna rutylu, anatazu i brukitu.	19
1.2	Zmiana entalpii trzech odmian TiO_2 jako funkcji rozmiaru ziaren [1]. Wstawka: wykres entalpii w zależności od powierzchni właściwej ziaren [2, 3]. . .	20
1.3	Struktura elektronowa anatazu i rutylu, rozłożona na wkłady od poszczególnych atomów [4]	21
1.4	Gęstość stanów dla różnego odstępstwa od stechiometrii [5]	22
1.5	Schemat obrazujący (a) strukturę krystalitu, (b) rozkład ładunku, oraz (c) struktura pasmowa.	25
1.6	Zależność wysokości bariery V_b w funkcji koncentracji domieszek N_d dla obu przypadków.	27
2.1	Efektywny promień Bohra a_B i energia stanu podstawowego ϵ_1 domieszki przy zmieniającej się zawartości fazy rutylu V_R	31
2.2	Położenie poziomu Fermiego E_F (na rysunku μ) w stosunku do poziomu domieszkowego w funkcji stopnia Kompensacji K [6]	32
2.3	Schemat struktury energetycznej i gęstości stanów oraz przykładowe przeskoki między stanami zlokalizowanymi.	35
2.4	Mapy parametrów hoppingowych dla modelu VRH Motta 3D jako funkcji temperatur T i T_M . Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$	41
2.5	Mapy parametrów hoppingowych dla modelu VRH ES jako funkcji temperatur T i T_{ES} . Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$	41
2.6	Zmiana temperatury charakterystycznej \tilde{T}_0 i przewodnictwa σ w funkcji rosnącej długości lokalizacji ξ . Pionowe linie wyznaczają punkty przecięć krzywych $\tilde{T}_0(\Delta\xi)$	43
2.7	Zmiana temperatury charakterystycznej \tilde{T}_0 i przewodnictwa σ w funkcji malejącej długości lokalizacji ξ	44
2.8	Zmiana temperatury charakterystycznej T_{ES} w funkcji przenikalności elektrycznej, gdzie $\Delta\epsilon = 0$ odpowiada $\epsilon = \epsilon_A$, a dla $\Delta\epsilon = 1.82$ otrzymamy $\epsilon = \epsilon_R$	45

2.9	Zmiana energetycznej przerwy kulombowskiej w funkcji przenikalności elektrycznej ϵ i gęstości stanów $N(E_F)$. Biała przerywana linia wyznacza punkty gdzie $\Delta_C = 1$ meV.	46
2.10	Mapa przedstawiająca zmianę ilorazu $2L_D/L$ w funkcji temperatury T i wysokości bariery E_b . Biała przerywana linia wyznacza miejsce gdzie $2L_D/L = 1$	49
3.1	Spektralna zależność współczynników transmisji T_{opt} i odbicia R_{opt} dla cienkiej warstwy TiO_2 o grubości 500 nm, otrzymanej przy 20% O_2	52
3.2	Transmisja i odbicie światła w cienkiej warstwie [7].	53
3.3	Współczynnik absorpcji α w funkcji energii fotonu $h\nu$ dla cienkiej warstwy TiO_2 (a). Przykład analizy danych eksperymentalnych (b).	55
3.4	Zależność oporu w funkcji temperatury dla dwóch cykli chłodzenie-grzanie dla warstwy TiO_2 o grubości 360 nm otrzymanej przy 10% tlenu. Wstawki zawierają wykresy charakterystyki I-V dla kilku temperatur, oraz wykresy zmian prądu i temperatury w czasie dla 30 K.	56
3.5	Zdjęcie uchwytu do pomiarów elektrycznych cienkich warstw.	57
3.6	Schemat układu do pomiarów elektrycznych. A – amperomierz; HI – wysoki potencjał; LO – niski potencjał; $R(T)$ – termometr oporowy; H – grzałka.	58
3.7	Dyfraktogramy dla serii cienkich warstw otrzymanych przy różnej ilości tlenu. Linie przerywane i kropkowane wskazują położenie refleksów pochodzącego odpowiednio od fazy rutylu i anatazu.	59
3.8	Dyfraktogramy dla serii cienkich warstw o różnej grubości.	60
3.9	Zdjęcia SEM powierzchni i przełamów dla serii cienkich warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu.	63
3.10	Zdjęcia SEM powierzchni i przełamów dla serii cienkich warstw o różnej grubości, otrzymane przy zawartości tlenu w mieszance argon/tlen wynoszącej 15%.	64
3.11	Współczynnik transmisji T_{opt} i odbicia R_{opt} w funkcji długości fali dla cienkich warstw o różnej grubości nanoszonych w atmosferze o zawartości 15% O_2	65
3.12	Zależność wartości optycznej przerwy wzbronionej E_{opt} i wielkości krystalitów L_{XRD} od zawartości tlenu w mieszaninie argon/tlen, gdzie A – anataz, R – rutyl. Gradient kolorów obrazuje zmianę udziału fazy rutylu.	66
3.13	Zmiana przewodności σ i parametru x w funkcji zawartości tlenu w mieszance O_2/Ar w procesie nanoszenia cienkich warstw. Gradient kolorów obrazuje zmianę udziału fazy rutylu.	67
3.14	Zmiana przewodności oraz energii aktywacji w funkcji temperatury dla serii cienkich warstw naniesionych przy różnej zawartości tlenu.	68

3.15	Zmiana przewodności oraz energii aktywacji w funkcji temperatury dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O ₂ .	68
3.16	Zależność temperaturowa $\ln \sigma(1/k_B T)$ w wysokich i niskich temperaturach wraz z wyliczonymi energiami aktywacji dla cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu w mieszanecz argon/tlen.	70
3.17	Zależność temperaturowa $\ln \sigma(1/k_B T)$ w wysokich i niskich temperaturach wraz z wyliczonymi energiami aktywacji dla cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O ₂ .	70
3.18	Zależność $\ln(\sigma T^{1/2})(T^{-1/4})$ i $\ln(\sigma T)(T^{-1/2})$, dla serii cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu.	72
3.19	Zależność $\ln(\sigma T^{1/2})(T^{-1/4})$ i $\ln(\sigma T)(T^{-1/2})$, dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O ₂ .	72
3.20	Metoda wyznaczania temperatury przejścia T_x , na przykładzie warstwy o grubości 110 nm otrzymanej przy 15% zawartości tlenu.	73
3.21	Zmiana temperatury charakterystycznej w funkcji zawartości tlenu.	75
3.22	Zmiana temperatury charakterystycznej w funkcji grubości warstw.	76
3.23	Zestawienie wyników eksperymentalnych z zależnością $\sigma(T)$ obliczoną dla parametrów otrzymanych z dopasowań dla cienkiej warstwy o grubości 110 nm i otrzymanej przy 15% O ₂ .	78
3.24	Zależność przewodności od temperatury obliczona dla parametrów otrzymanych z dopasowań dla różnych modeli przewodnictwa i warstw o różnej grubości.	78
3.25	Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru Motta z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.	79
3.26	Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru ES z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.	79
3.27	Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru Motta z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw o różnej grubości. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.	80
3.28	Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru ES z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw o różnej grubości. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.	81
3.29	Zależność między energią aktywacji a wysokością bariery.	85

3.30	Zmiana długości lokalizacji, przerwy kulombowskiej i gęstości stanów na poziomie Fermiego w funkcji zawartości tlenu w mieszanecz argon/tlen dla $\xi = a_B^*$. Rozrózniono dwa przypadki dla połączenia równoległego i szeregowego.	87
3.31	Zmiana długości lokalizacji, przerwy kulombowskiej, gęstości stanów na poziomie Fermiego i współczynnika kompensacji w funkcji grubości warstw dla $\xi = a_B^*$	88
3.32	Temperaturowa zależność przewodności i energii aktywacji dla tlenku miedzi.	91
A.1	Zależność $W'(R')$ z prostymi wyznaczającymi granice $W' = B'$ i $R' = a'$. Prosta wytyczona przez \mathcal{R} ma nachylenie równe -1.	93
A.2	Dwa różne obszary całowania wytyczone przez granice (linie przerywane) oraz prostą wytyczoną przez \mathcal{R} . Przypadek (a): $\mathcal{R} \leq B' + a'$, przypadek (b): $\mathcal{R} \geq B' + a'$	93
B.1	Sieć rezystorów łączących losowo rozmieszczone donory. Na rysunku węzły sieci, czyli donory, i oraz j „połączone są” opornikiem którego opór określony jest barierą energetyczną, którą elektron musi pokonać w trakcie przeskoku.	95
C.1	Pochodna logarytmiczna dla danych wejściowych obarczonych różnym szumem, gdzie $\sigma_N = 0.01$ dla wykresów po lewej a $\sigma_N = 0.03$ po prawej. Czerwona linia to pochodna obliczona dla okna o szerokości $d_W = 4$ punktów, natomiast czarna dla $d_W = 8$	99

Spis tabel

1.1	Parametry sieci odmian TiO_2 , gdzie a , b i c są stałymi sieci [8, 9, 10, 11].	18
1.2	Własności optyczne TiO_2 [12, 13]	24
2.1	Przykładowe wartości efektywnego promienia Bohra a_B^* i energii centrum donorowego w stanie podstawowym ϵ_1 dla rutylu i anatazu.	30
3.1	Seria cienkich warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu w procesie nanoszenia: d – grubość, V_R/V_A – udział wagowy fazy rutylu/anatazu, L_{XRD} – średni rozmiar krystalitów, L_{SEM} – średni rozmiar ziaren, R – rutyl, A – anataz	61
3.2	Wykaz cienkich warstw w serii o różnej grubości d otrzymanych przy zawartości tlenu 15%. Podana jest tu zarówno wielkość krystalitów L_{XRD} jak i wielkość ziaren L_{SEM}	62
3.3	Wartości względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r , masy efektywnej m^*/m_0 i efektywnego promienia Bohra a_B^* dla serii cienkich warstw TiO_{2-x} nanoszonych przy różnej zawartości tlenu.	71
3.4	Wyniki dopasowania modelu VRH Motta 3D ($s = 1/4$) i 2D ($s = 1/3$) do danych dla cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, a r_p to współczynnik korelacji Pearsona.	73
3.5	Wyniki dopasowania modelu $VRH-ES$ ($s = 1/2$) do danych dla cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu gdzie T_{ES} jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, r_p to współczynnik korelacji Pearsona, a T_X jest temperaturą przejścia między obszarem wysoko i niskotemperaturowym. Średnia wartość T_x wyniosła 116 K.	74
3.6	Wyniki dopasowania modelu VRH Motta 3D ($s = 1/4$) i 2D ($s = 1/3$) do danych dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O_2 gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, a r_p to współczynnik korelacji Pearsona.	74

3.7	Wyniki dopasowania modelu <i>VRH-ES</i> ($s = 1/2$) do danych dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O ₂ gdzie T_{ES} jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, r_p to współczynnik korelacji Pearsona, a T_X jest temperaturą przejścia między obszarem wysoko i niskotemperaturowym. Średnia wartość T_x wyniosła 102 K.	75
3.8	Obliczone wartości parametrów dla warstw o strukturze rutylu, otrzymanych przy różnej zawartości tlenu, gdzie ξ to długość lokalizacji, N_F i N_F^{2D} to odpowiednio trójwymiarowa i dwuwymiarowa gęstość stanów na poziomie Fermiego, a Δ_C to energetyczna przerwa kulombowska.	76
3.9	Obliczone wartości parametrów dla serii warstw o rosnącej grubości, gdzie ξ to długość lokalizacji, N_F i N_F^{2D} to odpowiednio trójwymiarowa i dwuwymiarowa gęstość stanów na poziomie Fermiego, a Δ_C to energetyczna przerwa kulombowska.	77
3.10	Odległość i energia przeskoku obliczone dla serii cienkich warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu. Parametry zostały obliczone w temperaturach 230 i 40 K dla obszaru Motta i ES odpowiednio.	82
3.11	Odległość i energia przeskoku obliczone dla serii cienkich warstw o różnej grubości. Parametry zostały obliczone w temperaturach 230 i 40 K dla obszaru Motta i ES odpowiednio.	82
3.12	Wyniki dla modelu granic międzyziarnowych dla serii warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu, gdzie: L – średni rozmiar krystalitów, $L_D @ \text{RT}$ – długość ekranowania Debye’a w temperaturze pokojowej, $K = N_A/N_D$ – współczynnik kompensacji ładunku, gdzie N_A i N_D są odpowiednio koncentracją akceptorów i donorów, a r_D jest średnią odległością między donorami.	83
3.13	Wyniki dla modelu granic międzyziarnowych dla serii warstw o różnej grubości, gdzie E_b jest wysokością bariery energetycznej, L_{XRD} to średni rozmiar krystalitów, $L_D @ \text{RT}$ to długość ekranowania Debye’a w temperaturze pokojowej, $K = N_A/N_D$ jest współczynnikiem kompensacji ładunku (gdzie N_A i N_D są odpowiednio koncentracją akceptorów i donorów), a r_D jest średnią odległością między donorami.	84
3.14	Wartości parametrów dla długości lokalizacji ξ równej efektywnemu promieniowi Bohra a_B^* , dla serii cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu. W obliczeniach przyjęto przenikalność elektryczną ϵ dla połączenia równoległego	86

3.15	Wartości parametrów dla długości lokalizacji ξ równej efektywnemu promieniowi Bohra a_B^* , dla serii cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu. W obliczeniach przyjęto przenikalność elektryczną ε dla połączenia szeregowego	86
3.16	Wartości parametrów dla długości lokalizacji równej efektywnemu promieniowi Bohra, $\xi = a_B^*$, dla serii cienkich warstw o różnej grubości.	87
3.17	Wyniki dopasowania modeli <i>VRH</i> Motta 3D, <i>NNH</i> i <i>GBM</i> dla cienkich warstw tlenku miedzi, gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną, E_A to energia aktywacji, E_b jest wysokością bariery energetycznej na granicy krystalitów a r_p to współczynnik korelacji Pearsona.	91
C.1	Wyniki testów pochodnej logarytmicznej, gdzie σ_N jest odchyleniem standardowym szumu, d_W to szerokość okna przyjętego przy liczeniu pochodnej oraz a , b , i r_p są parametrami dopasowania liniowego.	99

Lista najważniejszych symboli

σ, ρ	przewodność, rezystywność,
R, G	opór, konduktancja,
$\varepsilon, \varepsilon_r$	przenikalność elektryczna, względna przenikalność elektryczna
T	temperatura,
E, ϵ	energia,
E_g, E_F	przerwa wzbroniona, poziom Fermiego,
E_A, E_b	energia aktywacji, wysokość bariery,
E_{CB}, E_{VB}	minimum pasma przewodnictwa, maksimum pasma walencyjnego,
q	ładunek elektryczny,
m, m^*	masa, masa efektywna elektronów,
n_n, n_e	koncentracja nośników, koncentracja elektronów,
N_d	koncentracja domieszki,
N_D, N_A	koncentracja: D – donorów, A – akceptorów,
r_D	średnia odległość między donorami,
K	współczynnik kompensacji,
N, N_F	gęstość stanów, gęstość stanów na poziomie Fermiego
μ	ruchliwość,
D_{hop}	współczynnik dyfuzji,
a_B^*, a_B	efektywny promień Bohra, promień pierwszej orbity atomu wodoru,
ϵ_l	energia l -tego poziomu w atomie wodoru,
R_{opt}, T_{opt}	współczynnik odbicia i transmisji,
α	współczynnik absorpcji,
\tilde{n}	zespolony współczynnik załamania,
n, n_s	współczynnik załamania warstwy i podłoża,

T_0, T_M, T_{ES}	temperatura charakterystyczna, odpowiednio: ogólnie, w obszarze Motta i w obszarze Efrosa-Shklovskii'ego,
σ_0	współczynnik liczbowy w wyrażeniu na przewodność,
s	wykładnik definiujący typ przewodnictwa hoppingowego,
ξ, β	długość lokalizacji, odwrotność długości lokalizacji,
V_R	udział wagowy fazy rutylu w materiale,
R_{hop}	odległość przeskoku w modelu <i>VRH</i> ,
Δ_{hop}	energia przeskoku w modelu <i>VRH</i> ,
Δ_C	energetyczna przerwa kulombowska,
L, L_{XRD}	rozmiar krystalitu, średni rozmiar krystalitów określony z pomiarów XRD,
L_{SEM}	średni rozmiar ziaren na podstawie pomiarów SEM,
L_D	długość ekranowania Debye'a,
d	grubość warstwy,
D	wymiarowość,
Q_t	liczba stanów pułapkowych na granicy między krystalitami,
V, V_b	potencjał, bariera potencjału na granicy międzyziarnowej,
ρ	gęstość.

Wybrane akronimy

<i>NNH</i>	przeskoki między najbliższymi sąsiadami (<i>Nearest Neighbour Hopping</i>),
<i>VRH</i>	przeskoki o zmiennej odległości (<i>Variable Range Hopping</i>),
<i>GBM</i>	model granic międzyziarnowych (<i>Grain Boundary Model</i>).

Wybrane stałe

$e = 1.602 \times 10^{-19}$ C	ładunek elementarny,
$k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K	stała Boltzmanna,
$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg	masa spoczynkowa elektronu,
$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Fm ⁻¹	przenikalność elektryczna próżni,

Wstęp

Poszukiwanie i projektowanie materiałów o właściwościach pożądanych dla zastosowań w nowoczesnych gałęziach gospodarki stanowi jeden z najważniejszych kierunków obecnie prowadzonych badań w zakresie inżynierii materiałowej, chemii oraz fizyki. Rozwój metod badawczych w tych dyscyplinach dał początek nanotechnologii, która obecnie jest jednym z kluczowych obszarów działalności naukowej i decyduje o postępie technologicznym sprzyjającym rozwojowi współczesnego społeczeństwa [14, 8]. Obecnie część badań prowadzonych w zakresie nanotechnologii jest nie tylko skoncentrowana na metodach wytwarzania materiałów w skali nanometrowej, ale również obejmuje analizę ich właściwości fizykochemicznych, bowiem te zależą zarówno od rozmiarów, kształtu, jak i sposobu ich wytworzenia [2]. To pozwala uzmysłowić sobie fakt, że ten sam materiał może mieć różne właściwości, w zależności od wyżej wymienionych czynników.

Zatem podstawowa charakterystyka fizykochemiczna rozpatrywanego materiału wymaga prowadzenia dość wszechstronnych badań obejmujących prace eksperymentalne oraz teoretyczne w tym symulacje komputerowe. Wydaje się bowiem, że dopiero takie kompleksowe podejście do badań materiałów w pełni umożliwia prześledzenie ewolucji ich właściwości fizykochemicznych wraz ze zmieniającymi się parametrami geometrycznymi czy technologicznymi.

Dobrym przykładem materiału wpisującego się w przedstawiony wyżej schemat badawczy jest dwutlenek tytanu, który należy do najszerzej badanych tlenków metali przejściowych i uważany może być za materiał modelowy. Z punktu widzenia klasyfikacji ciał stałych, materiał ten należy do grupy półprzewodników szerokopasmowych, dla których przerwa energetyczna ma wartość równą co najmniej 3 eV w zależności od odmiany polimorficznej. Naukowe i aplikacyjne znaczenie TiO_2 jest związane z jego wieloma niezwykle ciekawymi cechami, które czynią z niego doskonałego kandydata do różnorodnych zastosowań. Powłoki optyczne, pigmenty, kondensatory, warystory, sensory gazów, fotoelektrody w ogniwach fotowoltaicznych i fotoelektrochemicznych, fotokalizatory do rozkładu zanieczyszczeń w fazie gazowej lub ciekłej czy nieliniowe elementy optyczne stanowią szerokie spektrum urządzeń wykorzystujących TiO_2 w formie materiałów ceramicznych, cienkich warstw czy nanomateriałów.

W prezentowanej pracy zostały przedstawione wyniki badań własności transportowych cienkich warstw dwutlenku tytanu o różnym składzie fazowym oraz odstępstwie od składu

stechiometrycznego. Stechiometryczny dwutlenek tytanu charakteryzuje się bardzo wysokim oporem elektrycznym co powoduje, że badania własności elektrycznych w niskich temperaturach wymagają zastosowania nowatorskich rozwiązań.

Zasadniczym celem pracy było zbadanie wpływu wielkości ziaren, składu fazowego, grubości cienkich warstw dwutlenku tytanu, otrzymywanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego w systemie r.f.¹ w atmosferze Ar+O₂ o różnym składzie, na przewodnictwo elektryczne w zakresie temperatur od 16 do 300 K. W ramach realizacji tego celu zaprojektowano nowe stanowisko eksperymentalne do niskotemperaturowych badań materiałów o wysokim oporze oraz opracowano metodykę prowadzenia takich badań. Ponadto przygotowano oprogramowanie w środowisku LabView umożliwiające automatyzację takich badań. Uzyskane wyniki eksperymentalne zostały opracowane w oparciu o model hoppingowy przewodnictwa elektrycznego. Wykazano, że model ten może być z powodzeniem stosowany do opisu transportu ładunku w dwutlenku tytanu. Pracę uzupełniono o analizę optyczną cienkich warstw. W tym celu przygotowano program w języku python do analizy współczynnika absorpcji oraz przeprowadzono analizę wyników eksperymentalnych. W ramach prac przeprowadzono także symulacje komputerowe mające na celu określenie wpływu rozpraszania wewnątrz struktury oraz kontaktów na transport elektronów w układach półprzewodnikowych [15, 16, 17, 18, 19].

Praca składa się z wstępu, trzech rozdziałów, podsumowania, oraz trzech dodatków i spisu literatury. Ponadto w pracy znajduje się spis rysunków i tabel, a także zamieszczono wykaz stosowanych symboli. Praca została przygotowana i zredagowana za pomocą oprogramowania do składania i formatowania tekstów L^AT_EX, struktura poszczególnych rozdziałów wygląda następująco.

Rozdział pierwszy ma charakter przeglądowy i zaprezentowano w nim podstawowe właściwości fizykochemiczne dwutlenku tytanu obejmujące m.in. informacje o strukturze krystalicznej i elektronowej. Oprócz tego, omówiony został też model granic międzyziarnowych, który pozwolił uwzględnić polikrystaliczny charakter warstw w opisie przewodnictwa elektrycznego.

Rozdział drugi ma charakter teoretyczny, omówiono w nim szczegółowo model hoppingowy przewodnictwa elektrycznego. W szczególności, w podrozdziale 2.1.1 zostało wyprowadzone ogólne wyrażenie na D -wymiarowe przewodnictwo elektryczne w modelu hoppingowym Motta, a następnie przeprowadzono analizę modelu Efrosa-Shklovskiego pozwalającego uwzględnić wpływ oddziaływania międzyelektronowego na przewodnictwo elektryczne w modelu hoppingowym. Kolejne podrozdziały, tj. 2.1.3 – 2.1.5 zawierają szczegółową analizę wpływu parametrów modelu hoppingowego na podstawowe wielkości charakteryzujące własności transportowe układu dwufazowego (temperaturę charakterystyczną, energię aktywacji, przewodnictwo elektryczne) i założeniu, że wybrane parametry

¹r.f. – *radio frequency*

są wielkościami addytywnymi i podlegają regule Vegarda. Analiza ta jest przeprowadzona w oparciu o udział faz rutil-anataz i w odniesieniu do danych wynikających z przeprowadzonych pomiarów. W ostatnim podrozdziale przeprowadzono dyskusję wpływu typu granic międzyziarnowych na przewodnictwo elektryczne.

Rozdział trzeci ma charakter eksperymentalny i bezpośrednio nawiązuje do przeprowadzonych pomiarów oraz zawiera analizę ilościową wyników na podstawie teorii opracowanej w poprzednim podrozdziale. W tym rozdziale opisano także wyniki badań strukturalnych, mikrostrukturalnych, optycznych i elektrycznych cienkich warstw.

W dodatkach zamieszczono kolejno: alternatywne wyprowadzenie równania Motta na przewodnictwo elektryczne w modelu hoppingowym, dyskusję fenomenologicznego modelu przewodnictwa elektrycznego w układach silnie nieuporządkowanych opracowaną przez Abrahamsa i Millera, wreszcie w ostatnim dodatku zamieszczono wyniki testów obliczania pochodnej logarytmicznej. Ostatni rozdział zawiera podsumowanie wyników pracy, najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań a także wskazane są dalsze kierunki badań.

Rozdział 1

Wybrane własności strukturalne i elektronowe w dwutlenku tytanu

Dwutlenek tytanu występuje w trzech odmianach polimorficznych: rutil i anataz o strukturze tetragonalnej, oraz brukit o strukturze rombowej [20, 21]. Termodynamicznie najbardziej stabilną formą jest rutil, pozostałe dwie uznawane są za metastabilne. W temperaturach 400-1200°C anataz i brukit przechodzą monotropowo w rutil. Temperatura przejścia między stabilnymi fazami zależy od składu atmosfery wygrzewania, obecności jonów domieszek w sieci krystalicznej czy defektów punktowych [8]. Znanych jest również pięć odmian wysokociśnieniowych [8].

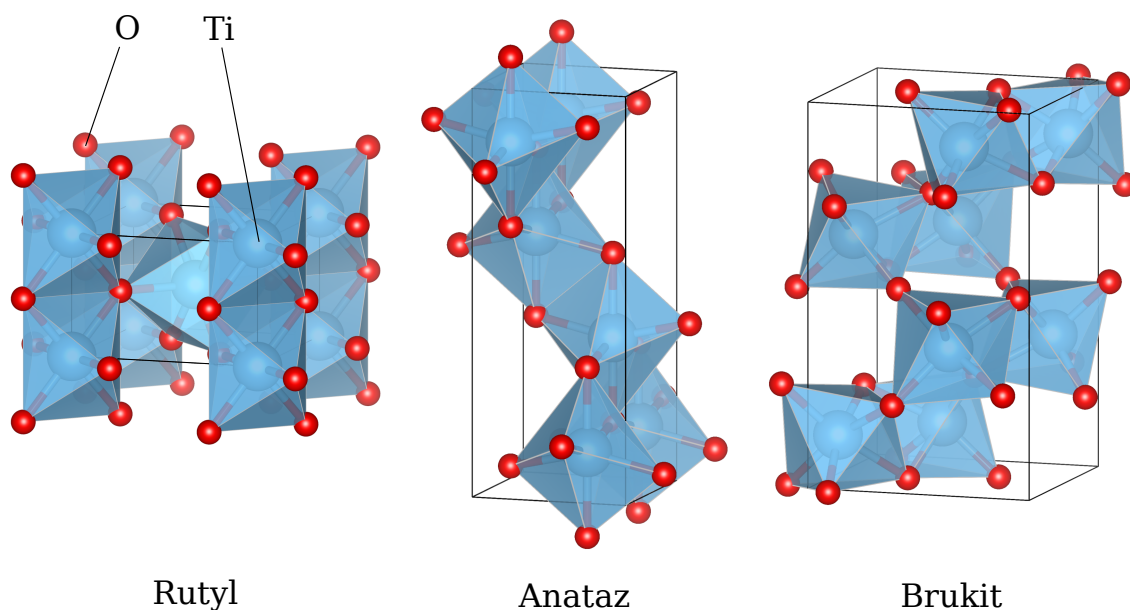
Podstawowym elementem struktury krystalicznej anatazu, rutilu i brukitu jest oktaedr, w centrum którego znajduje się jon tytanu Ti^{4+} otoczony przez sześć jonów tlenu O^{2-} zajmujących naroża [2, 20, 22, 10]. Sposób połączenia oktaedrów w komórce elementarnej poszczególnych odmian polimorficznych został przedstawiony na rysunku 1.1 wartości parametrów komórki zestawiono w tabeli 1.1.

Zarówno rutil i anataz mają lekko zniekształconą strukturę oktaedru, przy czym symetria w strukturze anatazu jest niższa niż w przypadku rutilu. W strukturze anatazu oktaedry połączone są jedynie krawędziami natomiast dla rutilu każdy oktaedr TiO_6 łączy się z kolejnymi poprzez dwie krawędzie a pozostałe narożniki są wspólne z dwoma innymi. W strukturze brukitu trzy krawędzie są współdzielone z sąsiednimi oktaedra-

Tabela 1.1: Parametry sieci odmian TiO_2 , gdzie a , b i c są stałymi sieci [8, 9, 10, 11].

Odmiana	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Gęstość [g/cm ³]	Parametry sieci		
				a [Å]	b [Å]	c [Å]
Rutil	Tetragonalny	$P4_2/mnm$	4.24	4.593	4.593	2.959
Anataz	Tetragonalny	$I4_1/amd$	3.83	3.785	3.785	9.513
Brukite	Rombowy	$Pbca$	4.17	9.181	5.455	5.142

mi. W wyniku tego występują różnice w gęstości, oraz strukturze pasmowej dla różnych odmian TiO_2 [2, 10].



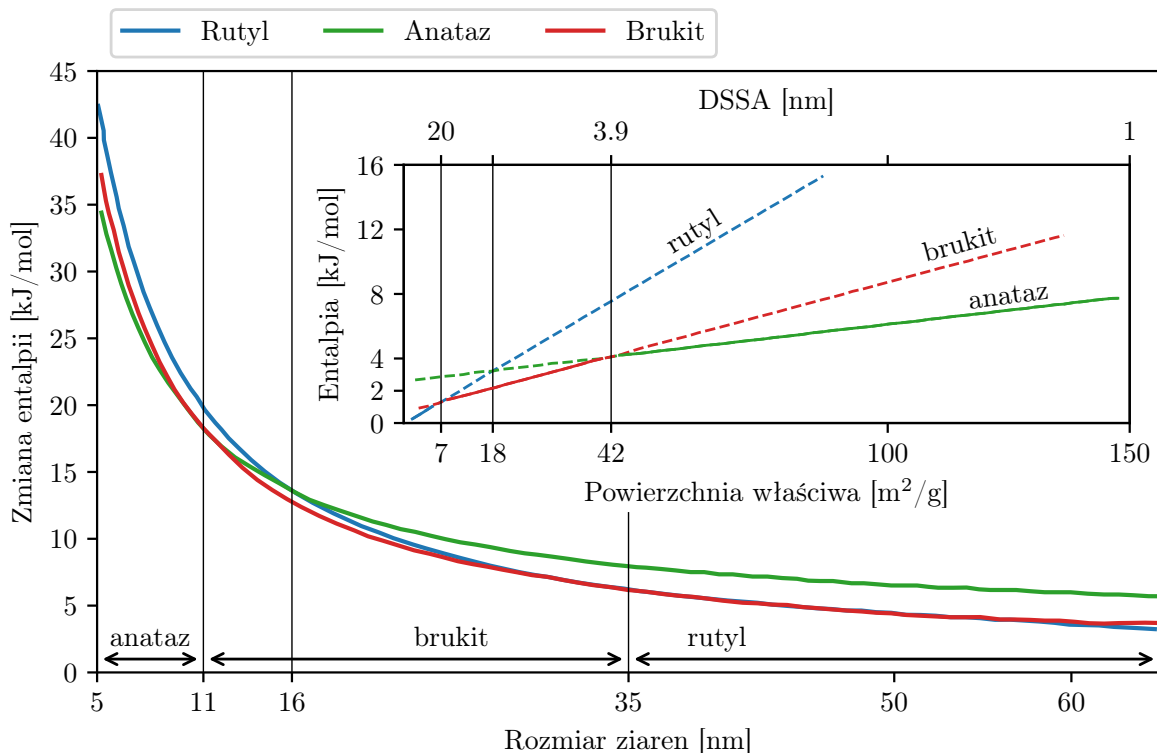
Rysunek 1.1: Struktura krystaliczna rutylu, anatazu i brukitu.

W przypadku nanomateriałów stabilność faz TiO_2 zależy od rozmiaru ziarna, jego kształtu czy powierzchni właściwej materiału. Dla niewielkich nanocząstek TiO_2 , anataz i brukity są bardziej stabilnymi odmianami. Jednak w miarę wzrostu wielkości ziaren, wraz z temperaturą, po przekroczeniu konkretnego rozmiaru zachodzi przemiana w bardziej stabilny rutyl [2, 23]. Proces ten ma naturę rekonstrukcyjną, co oznacza, że wiązania są zrywane a następnie tworzone na nowo [8].

W trakcie ogrzewania obserwowane są następujące przemiany: *anataz* \rightarrow *brukity* \rightarrow *rutyl*, *brukity* \rightarrow *anataz* \rightarrow *rutyl*, *anataz* \rightarrow *rutyl* i *brukity* \rightarrow *rutyl*. Sekwencja tych przemian może być spowodowana niewielkimi różnicami w energii powierzchniowej. Renade i in. [3] na podstawie zmiany entalpii swobodnej w funkcji powierzchni właściwej dla poszczególnych odmian polimorficznych TiO_2 (wstawka na rysunku 1.2) zaproponowali następujące zakresy trwałości: rutyl jest stabilny dla TiO_2 o powierzchni właściwej poniżej $7 \text{ m}^2/\text{g}$, natomiast anataz powyżej $40 \text{ m}^2/\text{g}$, pomiędzy tymi wartościami stabilną fazą jest brukity [2]. Na rysunku podano również wartości tzw „ekwiwalentnej średnicy cząstek” DSSA, która została określona na podstawie wielkości powierzchni właściwej SSA oraz gęstości materiału (odmiany fazowej) ρ , przy założeniu, że składa się on z kulistych ziaren: $\text{DSSA} = 6 / (\text{SSA} \cdot \rho)$. Dla gęstości przyjętych z tabeli 1.1 odmiana rutylu występuje tylko dla ziaren większych od 10 nm, natomiast anatazu dla nanocząstek mniejszych od 3.9 nm.

Rysunek 1.2 przedstawia wpływ rozmiarów cząstek na zmianę entalpii powierzchniowej, a co za tym idzie spodziewane przejścia fazowe między odmianami. Wyróżniono trzy wielkości ziaren: 11 nm, 16 nm i 35 nm. Anataz występuje dla ziaren mniejszych od 11 nm,

w zakresie 11 – 35 nm to brukit jest stabilną termodynamicznie fazą, natomiast powyżej 35 nm najtrwalszą odmianą jest rutyl [1]. Jako granicę odwrótności pomiędzy anatazem i rutylem wskazano wielkość 16 nm.

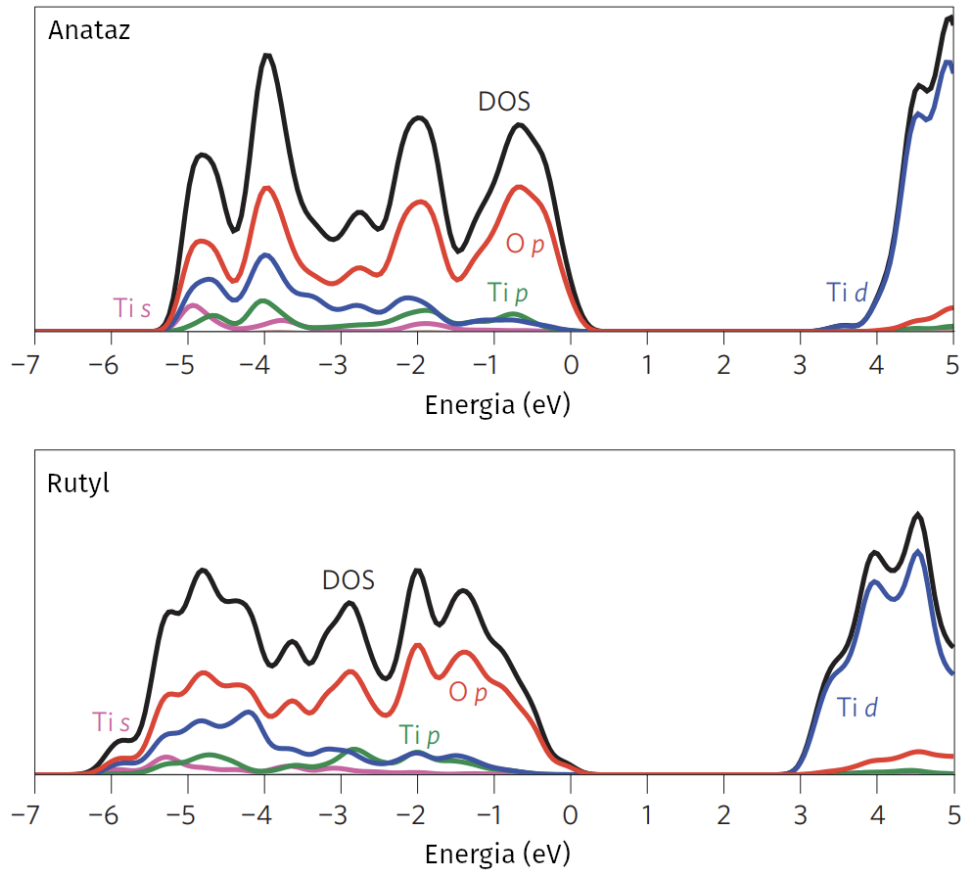


Rysunek 1.2: Zmiana entalpii trzech odmian TiO_2 jako funkcji rozmiaru ziaren [1]. Wstawka: wykres entalpii w zależności od powierzchni właściwej ziaren [2, 3].

Występowanie faz anatazu i rutylu w cienkich warstwach dwutlenku tytanu zależy w znacznym stopniu od sposobu i warunków procesu osadzania [24, 25, 26]. W literaturze dostępne są diagramy składu fazowego cienkich warstw TiO_2 , określające warunki doświadczalne, w których dominuje forma anatazu lub rutylu. Diagram zaproponowany przez Pawlewicza [24] wskazuje, że skład fazowy jest kontrolowany przez temperaturę podłoża i ciśnienie cząstkowe tlenu. Zarówno anataz, jak i rutyl występują przy zastosowaniu temperatury podłoża 370 K – 770 K a zawartość rutylu wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego O_2 . Przy niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu warstwy o strukturze rutylu uzyskuje się w temperaturach poniżej 370 K i powyżej 770 K.

Zgodnie ze schematem przedstawionym przez Löbla [25], to temperatura podłoża i energia cząstek uderzających w podłoże, a nie bezpośrednio ciśnienie parcjalne tlenu, są parametrami, które determinują skład fazowy warstw TiO_2 . Niska energia procesu nanoszenia i temperatura podłoża sprzyjają tworzeniu fazy amorficznej w warstwach TiO_2 . Nukleacja rutylu występuje przy wzrastającym transferze energii do osadzonej warstwy oraz obecności Ti w fazie gazowej. Faza anatazu o mniejszej gęstości tworzy się przy udziale cząstek o niższej energii, w ograniczonym zakresie temperatur podłoża. Zakres

występowania anatazu, rutylu lub ich mieszaniny w zależności od zawartości tlenu oraz ciśnienia całkowitego w trakcie reaktywnego rozpylania magnetonowego zaproponowano w pracy [26]. Warstwy o strukturze rutylu otrzymano przy niższych ciśnieniach całkowitych w przeciwieństwie do fazy anatazu, która powstawała przy wyższych wartościach ciśnienia.



Rysunek 1.3: Struktura elektronowa anatazu i rutylu, rozłożona na wkłady od poszczególnych atomów [4]

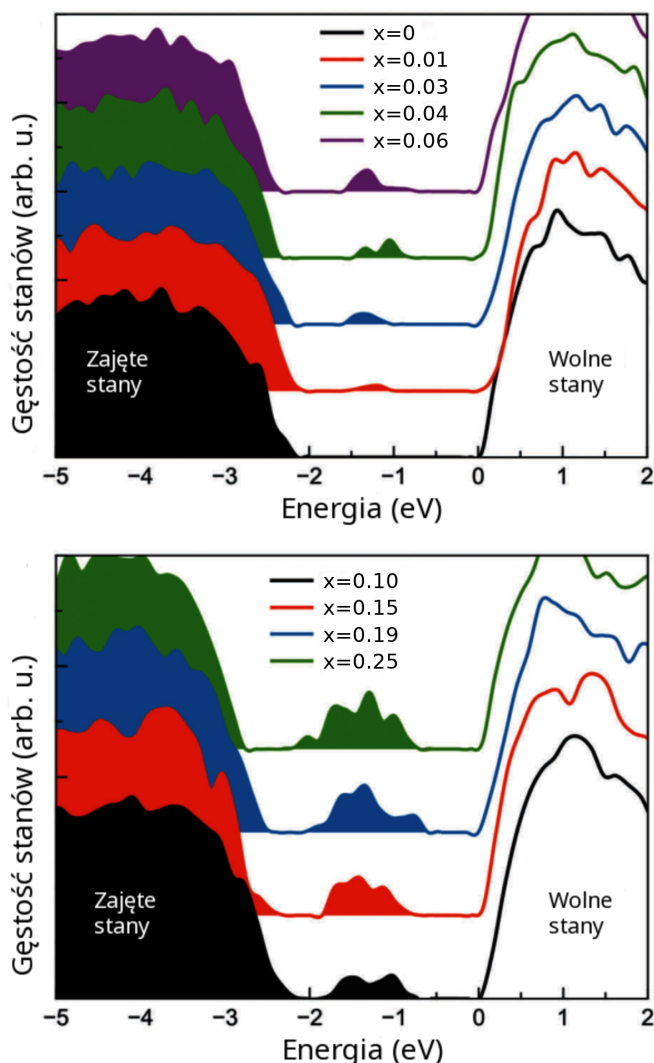
Wnioski przedstawione w oparciu o analizę prac [25, 24, 26] nie są jednak uniwersalne. Ich empiryczny charakter sprawia, że mogą one być pomocne przy wstępnym doborze parametrów procesu otrzymywania cienkich warstw TiO_2 . Znaczenie parametrów technologicznych zależy bowiem od zastosowanej techniki nanoszenia cienkich warstw. Warunki wzrostu anatazu i rutylu powinny więc być określone dla każdego konkretnego przypadku. Do niedawna naukowe zainteresowanie cienkimi warstwami o strukturze brukitu wydawało się raczej marginalne. Wynikało to z faktu, że tej polimorficznej postaci TiO_2 nie można było zaobserwować w cienkich warstwach. Obecnie jednak obserwowany jest wzrost prac dotyczących cienkich warstw o strukturze brukitu, zwłaszcza otrzymywanych techniką zol-żel [14, 2, 10, 3, 11, 27]. W ramach tej pracy brukit nie będzie rozważany, ponieważ nie występował w cienkich warstwach osadzonych za pomocą metody rozpylania magnetonowego.

Do najważniejszych parametrów charakteryzujących strukturę pasmową półprzewodnika należy zaliczyć wartość przerwy wzbronionej, zdefiniowaną jako minimalna odległość między maksimum pasma walencyjnego (*valence band VB*) a minimum pasma przewodnictwa (*conduction band CB*). Wartość przerwy energetycznej E_g określa nie tylko spektralny zakres przezroczystości półprzewodnika, ale decyduje również o przewodnictwie właściwym w temperaturze pokojowej. Struktura zarówno pasma walencyjnego jak i przewodnictwa w przypadku TiO_2 jest złożona (rysunek 1.3). Dostępne w literaturze [28, 29, 30, 31, 32, 33, 27, 34] schematy struktury pasmowej różnią się szczegółami, ale ogólny opis jest taki sam. Górne pasmo walencyjne utworzone jest przez zhybrydyzowane orbitale 2p tlenu z orbitalami 3d tytanu.

Pasmo przewodnictwa TiO_2 składa się w większości ze stanów 3d tytanu z niewielkim udziałem stanów 2p tlenu. Ma to znaczący wpływ na wartość efektywnej masy elektronów przewodnictwa, a także na właściwości transportowego tego tlenku. Duża krzywizna pasma przewodnictwa („szerokie pasmo przewodnictwa”) anatazu jest przyczyną niskiej masy efektywnej elektronów i ich dużej ruchliwości w porównaniu do rutylu o wąskim CB. Położenie maksimum VB dla wszystkich odmian polimorficznych TiO_2 jest stałe, w przeciwieństwie do zmieniającego się położenia minimum CB, konsekwencją czego są różne wartości przerwy wzbronionej: anataz - 3.2 eV, rutyl - 3.0 eV [2, 8, 1, 22, 35, 36, 11, 37].

W czystym TiO_2 przerwa wzbroniona jest zupełnie pusta, ale pod wpływem zmian wartości parametru x , który jest miarą niestechiometrii, w otoczeniu środka przerwy pojawiają się stany zlokalizowane związane z defektami (rysunek 1.4). Będą one źródłem transportu elektronów związanego z niestechiometrią i defektami, w szczególności w niskich temperaturach gdzie elektrony nie są wzbudzone do pasma przewodnictwa.

Własności optyczne związane są ze strukturą elektronową i charakterem przejść optycz-



Rysunek 1.4: Gęstość stanów dla różnego odstępstwa od stechiometrii [5]

nych w TiO_2 . Dla przejść prostych dozwolonych, które występują dla rutylu i brukitu, nie następuje zmiana wektora falowego podczas przejścia elektronu do pasma przewodnictwa. W przypadku anatazu przejścia optyczne odbywają się pomiędzy różnymi wektorami falowymi co związane jest ze zmianą pędu elektronu i noszą nazwę przejść skośnych.

Niedomieszkowany, stechiometryczny dwutlenek tytanu w temperaturze pokojowej jest izolatorem. W atmosferze redukującej w podwyższonych temperaturach w wyniku samorzutnej utraty tlenu staje się on tlenkiem niestechiometrycznym TiO_{2-x} . Utworzenie TiO_{2-x} , którego opór właściwy w temperaturze pokojowej jest o $10^6 - 10^8$ niższy od TiO_2 , można przedstawić następującym równaniem reakcji



gdzie x jest odstępstwem od składu stechiometrycznego. Jest ono związane z występowaniem samoistnych jonowych defektów punktowych w postaci podwójnie/pojedynczo zjonizowanych wakancji tlenowych V_{O} lub międzywęzłowych jonów tytanu (+3/+4) [13, 38, 39, 40, 41].

W literaturze można też spotkać opinię, że za odstępstwo od składu stechiometrycznego odpowiedzialne są struktury ścinania [42, 43, 44]. Przyczyną powstawania krystalograficznych struktur ścinania jest oddziaływanie pomiędzy defektami punktowymi, łączenie ich w klastry a następnie tworzenie krystalograficznych płaszczyzn ścinania CSP (*Crystallographic Shear Planes*).

Maksymalne odstępstwo od składu stechiometrycznego $x_{max} = 0.01$ dla rutylu można osiągnąć w temperaturze 1273 K, co w porównaniu z 0.01% dla innych tlenków jest wysoką wartością. W przypadku TiO_{2-x} w formie cienkich warstw odstępstwo od składu stechiometrycznego można uzyskać poprzez zmianę składu atmosfery gazowej w procesie osadzania [45, 46, 35, 47].

Zakres przezroczystości TiO_2 jest ograniczony przez krawędź absorpcji podstawowej λ_g . Dla stechiometrycznego rutylu zakres ten rozciąga się od $\lambda_g = 400$ nm, natomiast ze względu na większą wartość przerwy energetycznej wynoszącą około 3.2 eV, anataz pozostaje przezroczysty dla nieco wyższych energii fotonów niż rutyl. Krawędź absorpcji podstawowej dla tej odmiany polimorficznej występuje przy około $\lambda_g = 385$ nm. Odstępstwo od składu stechiometrycznego w TiO_2 wprowadza dodatkowe poziomy absorpcyjne w zakresie światła widzialnego, które w przypadku wysokich wartości odstępstwa x mogą tworzyć poziomy energetyczne w obszarze energii przerwy wzbronionej.

TiO_2 o strukturze rutylu jest jednoosiowym monokryształem anizotropowym o osi optycznej równoległej do krawędzi c [13]. Anizotropia jest szczególnie silnie widoczna w spektralnej zależności współczynnika odbicia dla polaryzacji światła o wektorze prostopadłym i równoległym do osi c [13]. Współczynniki załamania światła zwyczajny, n_{ord} , i nadzwyczajny, n_{ext} , wykazują dyspersję normalną a różnica pomiędzy tymi współczynnikami osiąga wartość $\Delta n = n_{ext} - n_{ord} = 0.3$ w zakresie światła widzialnego. Duże różnice

współczynników załamania obserwowane w zakresie długofalowym $3 \mu\text{m}$ są zgodne ze statycznymi stałymi elektrycznymi $\varepsilon_{\perp} = 89$ i $\varepsilon_{\parallel} = 180$. Kryształ anatazu również wykazuje własności dwójłomne, o ujemnej różnicy pomiędzy współczynnikami załamania zwyczajnym n_{ord} i nadzwyczajnym n_{ext} , $\Delta n = -0.073$, jednak rutyl charakteryzuje się wyższą średnią stałą elektryczną i współczynnikiem załamania światła.

Tabela 1.2: Własności optyczne TiO_2 [12, 13]

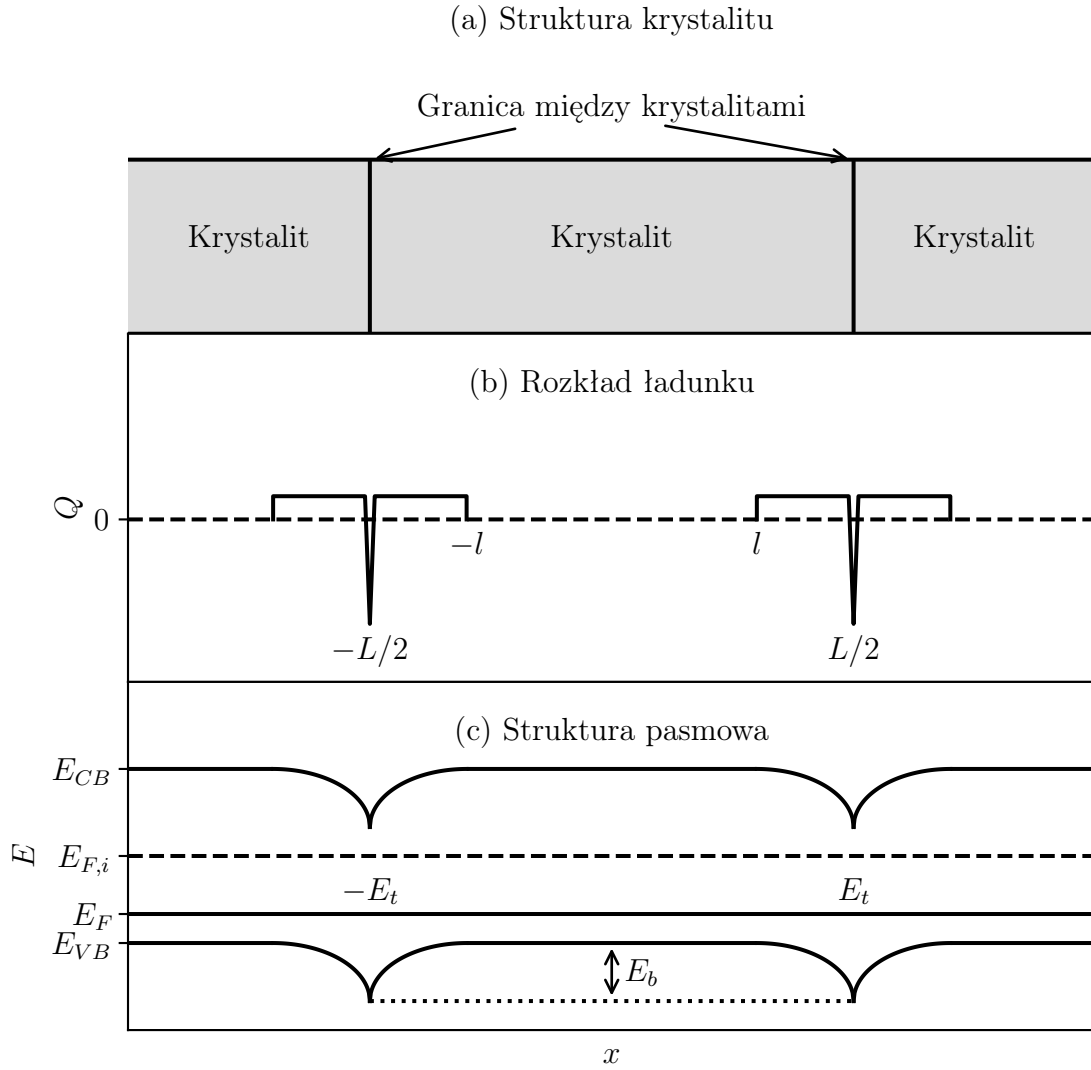
	Anataz	Rutyl
Względna przenikalność elektryczna	$\varepsilon_{av} = 48$	$\varepsilon_{av} = 110 - 127$ $\varepsilon_{\perp} = 89$ $\varepsilon_{\parallel} = 180$
Współczynnik załamania światła (300 K, $\lambda = 589.3 \text{ nm}$)	$n_{ord} = 2.5612$ $n_{ext} = 2.4880$	$n_{ord} = 2.6124$ $n_{ext} = 2.8993$
Wartość przerwy wzbronionej E_g [eV]	3.2	3.0
Krawędź absorpcji podstawowej λ_g [nm]	385	400

1.1 Model granic międzyziarnowych

Efektom stosowanego procesu nanoszenia cienkich warstw są materiały mające postać polikrystaliczną. Materiał polikrystaliczny składa się z niewielkich krystalitów o rozmiarach rzędu do kilkudziesięciu nanometrów połączonych granicami międzyziarnowymi. Struktura wewnątrz krystalitów jest uporządkowana w sposób periodyczny, jak w małych kryształach. Granica międzyziarnowa natomiast jest obszarem o rozmiarach nawet kilku warstw atomowych o charakterze nieuporządkowanym.

Konsekwencją braku porządku w strukturze atomowej przy granicy między ziarnami jest znaczna ilość defektów związana z niewysyconymi wiązaniami. W efekcie powstają tam stany pułapkowe, które wiążąc elektrony lokalizują je, jednocześnie redukując liczbę nośników biorących udział w przewodnictwie. Wiążąc nośniki, stany pułapkowe tworzą obszar zgromadzonego ładunku przestrzennego i co za tym idzie prowadzi to do powstania bariery potencjału na granicy międzyziarnowej, co zmniejsza ruchliwość nośników [48, 49, 50].

W rzeczywistości krystality mają różny rozmiar i kształt, ale dla uproszczenia modelu przyjmuje się, że ziarna są jednakowych rozmiarów i mają średnicę równą L . Zakłada się też, że są obecne domieszki tylko jednego typu, oraz że są one w pełni zjonizowane



Rysunek 1.5: Schemat obrazujący (a) strukturę krystalitu, (b) rozkład ładunku, oraz (c) struktura pasmowa.

i jednorodnie rozmieszczone ze stałą koncentracją N_d . Szerokość granicy w porównaniu z rozmiarami krystalitów jest zanedbywalna i zawiera Q_t stanów pułapkowych o energii E_t w odniesieniu do energii Fermiego. Początkowo stany te są neutralne ładunkowo ale stają się naładowane poprzez wiązanie się z wolnymi elektronami.

Rysunek 1.5 obrazuje powstawanie obszaru zubożonego wokół granicy międzyziarnej, oraz barier w miejscu gdzie gromadzą się ładunki ujemne. Wszystkie ładunki w odległości $L/2 - l$ są związane przez stany pułapkowe.

W celu uproszczenia układ zostanie potraktowany jako jednowymiarowy. W takim przypadku równanie Poissona przyjmie postać

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{qN_d}{\epsilon}, \quad (1.2)$$

gdzie ϵ jest przenikalnością elektryczną, oraz $l < x < L/2$, przy czym L jest rozmiarem

krystalitu. Przyjmując warunki brzegowe postaci $dV/dx|_l = 0$, rozwiązanie równania (1.2) będzie miało postać

$$V(x) = \frac{qN_d}{2\varepsilon}(x-l)^2 + V_{v0}, \quad (1.3)$$

w rozpatrywanym przedziale, przy czym V_{v0} jest potencjałem pasma walencyjnego w środku krystalitu.

Dla danej wielkości krystalitu L , koncentracji domieszkowania N_d i liczby stanów pułapkowych Q_t można rozważyć dwa przypadki.

Przypadek (a): $LN_d < Q_t$

W tym wypadku krystalit nie zawiera nośników, wtedy $l = 0$ i rozwiązanie (1.3) będzie wyglądać następująco

$$V(x) = V_{v0} + \frac{qN_d}{2\varepsilon}x^2, \quad (1.4)$$

przy czym $|x| \leq L/2$. Korzystając z wyrażenia (1.4), można obliczyć wysokość bariery potencjału V_b , będącą różnicą między potencjałem w punktach $x = 0$ i $x = L/2$. W rezultacie uzyskuje się wyrażenie dane wzorem.

$$V_b = \frac{qN_d}{8\varepsilon}L^2, \quad (1.5)$$

Należy zauważyć, że wysokość bariery zależy w sposób liniowy od koncentracji domieszek. W oparciu o rozkład Boltzmanna można pokazać, że równanie opisujące koncentrację ruchomych nośników ma postać [50]

$$n_n(x) = N \exp \left\{ -\frac{qV(x) - E_F}{k_B T} \right\}, \quad (1.6)$$

gdzie N jest gęstością stanów, a E_F jest energią Fermiego. Średnią koncentrację nośników n_a można otrzymać całkując (1.6) w granicach od $-L/2$ do $L/2$, a następnie dzieląc przez średni rozmiar krystalitu L . Wykonanie tych działań prowadzi do następującego wyrażenia

$$n_a = \frac{n_i}{Lq} \left(\frac{\pi 2\varepsilon k_B T}{N_d} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{E_b + E_F}{k_B T} \right] \operatorname{erf} \left[\frac{qL}{2} \left(\frac{N}{2\varepsilon k_B T} \right)^{1/2} \right], \quad (1.7)$$

gdzie $E_b = qV_b$, $n_i = N \exp(-E_g/2k_B T)$ jest samoistną koncentracją dziur a $\operatorname{erf}(\cdot)$ jest funkcją błędu Gaussa [51, 52, 53].

Poziom Fermiego można wyznaczyć przyrównując liczbę zlokalizowanych nośników do liczby zajętych stanów, tzn.

$$LN_d = \frac{Q_t}{2 \exp[(E_t - E_F)/k_B T] + 1}, \quad (1.8)$$

i wtedy

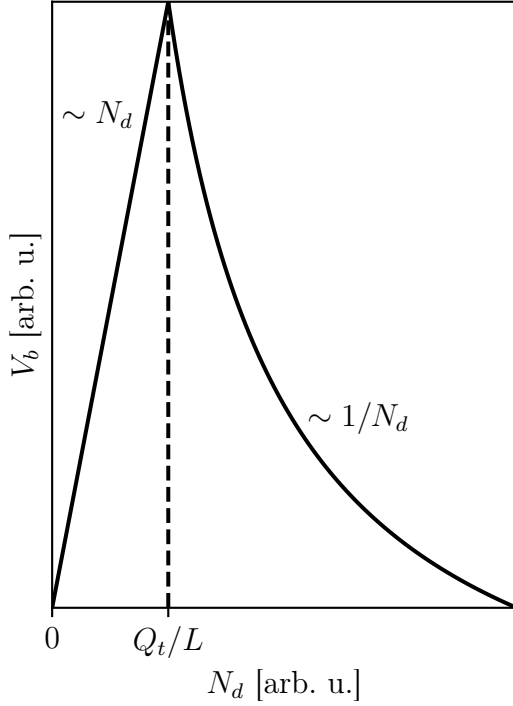
$$E_F = E_t - k_B T \ln \left[\frac{1}{2} \frac{Q_t}{LN_d - 1} \right]. \quad (1.9)$$

Znając N_d , L , oraz Q_t można, na podstawie równań (1.7) i (1.9), obliczyć koncentrację nośników.

Przypadek (b): $LN_d > Q_t$

Jeśli $LN_d > Q_t$ to tylko część krystalitu jest zubożona i $l > 0$. Z rozwiązania (1.3) można wyprowadzić wtedy wyrażenie na wysokość bariery w postaci

$$V_b = \frac{q}{8\varepsilon N} Q_t^2. \quad (1.10)$$



Rysunek 1.6: Zależność wysokości bariery V_b w funkcji koncentracji domieszek N_d dla obu przypadków.

Stosując otrzymane wzory na wysokość bariery V_b , tzn. (1.5) i (1.10), można narysować przybliżony wykres zmian wysokości bariery w funkcji koncentracji nośników (jak to zostało pokazane na rysunku 1.6). W zakresie od 0 do $N_d = Q_t/L$ wysokość bariery rośnie liniowo do osiągnięcia maksimum. Jest to związane z powstawaniem warstwy zubożonej na skutek wprowadzanie domieszek i zapełniania powstałych stanów pułapkowych przez nośniki.

Po przekroczeniu maksimum i zapełnieniu stanów wysokość bariery spada w tempie proporcjonalnym do $1/N_d$. Wtedy wszystkie stany są już zapełnione, ładunek pozostaje taki sam ale szerokość warstwy oraz wysokość bariery zaczynają maleć.

Średnią koncentrację nośników, n_a , da się uzyskać w sposób analogiczny jak w poprzednim przypadku, tzn. całkując po długości całego krystalitu. Koncentracja nośników w obszarze niezubożonym, dla materiału niezdegenerowanego, będzie równa

$$n_b = N_v \exp \left[-\frac{E_{v0} - E_F}{k_B T} \right], \quad (1.11)$$

przy czym koncentracja nośników w obszarze zubożonym dana jest wyrażeniem (1.6). W konsekwencji prowadzi to do następującego wyrażenia na średnią koncentrację nośników

$$n_a = n_b \left\{ 1 - \frac{Q_t}{LN_d} + \frac{1}{qL} \left(\frac{2\varepsilon k_B T \pi}{N_d} \right)^{1/2} \operatorname{erf} \left[\frac{qQ_t}{2} \left(\frac{1}{2\varepsilon k_B T N_d} \right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (1.12)$$

Rozdział 2

Modele przewodnictwa elektrycznego w dwutlenku tytanu

Wstępna klasyfikacja krystalicznych ciał stałych oparta na strukturze pasmowej pozwala stosunkowo prosto odróżnić metale od izolatorów w zależności od sposobu wypełnienia pasm energetycznych w temperaturze zera bezwzględnego [54]. Jednak taki podział nie do końca daje się utrzymać w niezerowych temperaturach, bowiem można wyróżnić pośrednią klasę materiałów nazywanych półprzewodnikami. Z tego też powodu, odwołując się do zero-temperaturowej klasyfikacji ciał stałych, półprzewodniki są określane jako izolatory o szerokości przerwy energetycznej zmieniającej się w otoczeniu 3 eV. Z punktu widzenia własności transportowych, czyste półprzewodniki charakteryzują się brakiem przewodnictwa elektrycznego w temperaturze zera bezwzględnego, natomiast w temperaturach różnych od zera ich przewodnictwo elektryczne staje się skończone, jednakże jest ono dużo mniejsze niż w czystych metalach. Z drugiej strony, przewodnictwo elektryczne czystych metali może zostać znacząco obniżone poprzez zdefektowanie ich struktury krystalicznej wskutek intencjonalnego domieszkowania, bądź też poprzez proces ich wytworzenia. Jednocześnie należy też zauważyć, że intencjonalne domieszkowanie bądź zdefektowanie czystych półprzewodników (izolatorów) może spowodować znaczący wzrost ich przewodnictwa elektrycznego.

Z przedstawionego opisu wynika, że w odróżnieniu od krystalicznych ciał stałych, własności transportowe rzeczywistych materiałów mogą zmieniać się w zależności od temperatury, domieszkowania, stopnia zdefektowania struktury, a także fazy termodynamicznej, wymiarowości (warstwa, układ lity), czy w końcu od sposobu ich wytworzenia. Wszystko to sprawia, że charakterystyka rzeczywistych ciał stałych ze względu na ich własności fizyczne jest o wiele bardziej skomplikowana niżby to wynikało ze wstępnej analizy modelu struktury pasmowej ciał krystalicznych. W takiej sytuacji, opis teoretyczny wymaga uogólnienia dotychczasowych modeli matematycznych wykorzystywanych w obliczeniach *ab initio*, jak również daje impuls do konstruowania efektywnych modeli fenomenologicznych pozwalających na wytłumaczenie własności fizycznych tych materiałów.

Ze statystycznej teorii transportu wynika, że ilościowy opis własności transportowych ciał stałych jest oparty na współczynnikach kinetycznych wyrażających reakcję materiału na zewnętrzne zaburzenie. W przypadku działania pola elektrycznego na materiał, odpowiedź jest wyrażona, w ramach teorii liniowej odpowiedzi [55], przez przewodność elektryczną. Wielkość ta jest stałą materiałową charakteryzującą w sposób ilościowy własności transportowe materiału w ramach wspomnianego wyżej przybliżenia. Opierając się na półklasycznym modelu Drudego-Lorentza, przewodność elektryczną można wyrazić wzorem [54, 56]

$$\sigma = n_n e \mu, \quad (2.1)$$

gdzie e jest ładunkiem elektronu, n_n jest koncentracją nośników, natomiast μ jest ich ruchliwością. Ta ostatnia wielkość uwzględnia mechanizmy rozpraszania nośników ładunku, $\mu = e\tau/m^*$, bowiem jawnie zależy ona od czasu relaksacji τ [57].

Wyrażenie dane wzorem (2.1) jest szczególnie przydatne do wstępnej (jakościowej) analizy wpływu temperatury na przewodność materiału, bowiem na jego podstawie można wnioskować, że zależność temperaturowa przewodności elektrycznej może wynikać jedynie ze zmian temperaturowych koncentracji nośników lub ich ruchliwości.

W przypadku układów metalicznych, koncentracja elektronów zmienia się nieznacznie z temperaturą, tak że zależność temperaturowa przewodności będzie zdeterminowana głównie przez ruchliwość nośników. Z kolei w przypadku półprzewodników sytuacja wygląda inaczej, mianowicie tutaj koncentracja elektronów zmienia się znacząco ze wzrostem temperatury, a w mniejszym stopniu zależy od ich ruchliwości. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest wykładniczy charakter zmian temperaturowych koncentracji i potęgowy charakter zmian temperaturowych ruchliwości w półprzewodnikach [56]. W gruncie rzeczy, ta obserwacja leży u podstaw stwierdzenia, że w układach metalicznych wzrost temperatury skutkuje zmniejszeniem przewodności elektrycznej, natomiast w półprzewodnikach wzrostowi temperatury towarzyszy wzrost przewodnictwa [54, 56].

Z przeprowadzonej dyskusji wynika, że kluczową rolę w opisie właściwości transportowych półprzewodników odgrywa koncentracja nośników, bowiem to właśnie za pomocą tejże wielkości można modyfikować przewodnictwo elektryczne w dość szerokim zakresie co jest istotnym czynnikiem dla zastosowań półprzewodników.

Jednymi z podstawowych mechanizmów prowadzących do zmiany koncentracji nośników w półprzewodnikach jest domieszkowanie bądź też zdefektowanie ich struktury krystalicznej. Niezależnie od wskazanych wyżej przyczyn, defekt struktury krystalicznej można scharakteryzować za pomocą poziomu bądź poziomów energetycznych ulokowanych w obszarze przerwy energetycznej. Energie odpowiadające takim poziomom są interpretowane jako energie wiążące nośnik ładunku w otoczeniu rozpatrywanego defektu. Jeżeli odległości tych poziomów od dna pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego są rzędu $10^{-1} - 10^{-3}$ eV, to wówczas są one nazywane poziomami płytkimi, natomiast gdy leżą

one głębiej w przerwie energetycznej, tj. $10^{-1} - 1$ eV, to mamy do czynienia ze stanami głębokimi. W szczególności płytkie poziomy energetyczne leżące w pobliżu dna pasma przewodnictwa są nazywane płytkami poziomami donorowymi, z kolei płytkie poziomy energetyczne leżące w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego są nazywane płytkami poziomami akceptorowymi. W pierwszym przypadku mamy do czynienia ze związaniem elektronu w obszarze dodatniego centrum ładunkowego, a w drugim przypadku z dziurą zlokalizowaną w obszarze ujemnego centrum ładunkowego. W ogólności, płytkie poziomy energetyczne pochodzące od defektów punktowych można dość dobrze opisać za pomocą modelu atomu wodoropodobnego. Odnosząc taki opis do płytek poziomów donorowych, energia wiązania elektronu w l -tym stanie jest wyrażona wzorem

$$\epsilon_l = \frac{m^* e^4}{2(4\pi\epsilon\hbar)^2} \frac{1}{l}, \quad (2.2)$$

gdzie m^* jest masą efektywną elektronów pasma przewodnictwa, ϵ jest przenikalnością elektryczną materiału. Z drugiej strony, odnosząc się do tego modelu, najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od centrum donorowego ($l = 1$) jest wyrażona przez efektywny promień Bohra, dany wzorem

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m^*e^2}. \quad (2.3)$$

Powyższy opis można stosować w przypadku, gdy efektywny promień Bohra jest dużo większy od stałej sieciowej. Spełnienie tego warunku uzasadnia posługiwanie się przybliżeniem masy efektywnej i pojęciem przenikalności elektrycznej ośrodka [58].

Zastosowanie przedstawionego podejścia do modelowania wakancji w niestechiometrycznym dwutlenku tytanu pozwala oszacować wartości energii poziomów donorowych i efektywne promienie Bohra dla fazy rutylu i anatazu. Wyniki są zebrane w tabeli 2.1.

Odmiana	ϵ_r	m^*/m_e	a_B^* [nm]	ϵ_1 [meV]
Rutyl	127	20	0.34	16.87
Anataz	45	1	2.38	6.72

Tabela 2.1: Przykładowe wartości efektywnego promienia Bohra a_B^* i energii centrum donorowego w stanie podstawowym ϵ_1 dla rutylu i anatazu.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że zarówno w fazie rutylu jak i anatazu elektron jest stosunkowo słabo związany z centrum donorowym i porusza się w odległości obejmującej setki atomów matrycy, co uzasadnia opis oddziaływania elektronu z tymi atomami przy pomocy przenikalności elektrycznej.

W przypadku, gdy mamy do czynienia z układem dwufazowym (anataz, rutyl), zmiany energii wiązania jak i efektywnego promienia Bohra będą zależały od udziału tych faz

oraz mikrostruktury materiału. Analizę zmian energii wiązania czy efektywnego promienia Bohra można przeprowadzić w oparciu o wzory (2.2) oraz (2.3), bowiem zależą one jawnie od masy efektywnej elektronu oraz przenikalności elektrycznej. W celu zbadania tych zmian, potraktowano masę efektywną jako wielkość addytywną, podlegającą regule Vegarda [59]

$$m^* = V_R m_R^* + (1 - V_R) m_A^*, \quad (2.4)$$

gdzie V_R jest wagowym udziałem fazy rutylu, oraz $m_R^*/m_0 = 20$ i $m_A^*/m_0 = 1$ są masami efektywnymi odpowiednio dla rutylu i anatazu, przy czym m_0 jest masą spoczynkową elektronu. Natomiast dla przenikalności elektrycznej rozważono dwa przypadki, w zależności od sposobu połączeń krystalitów, mianowicie

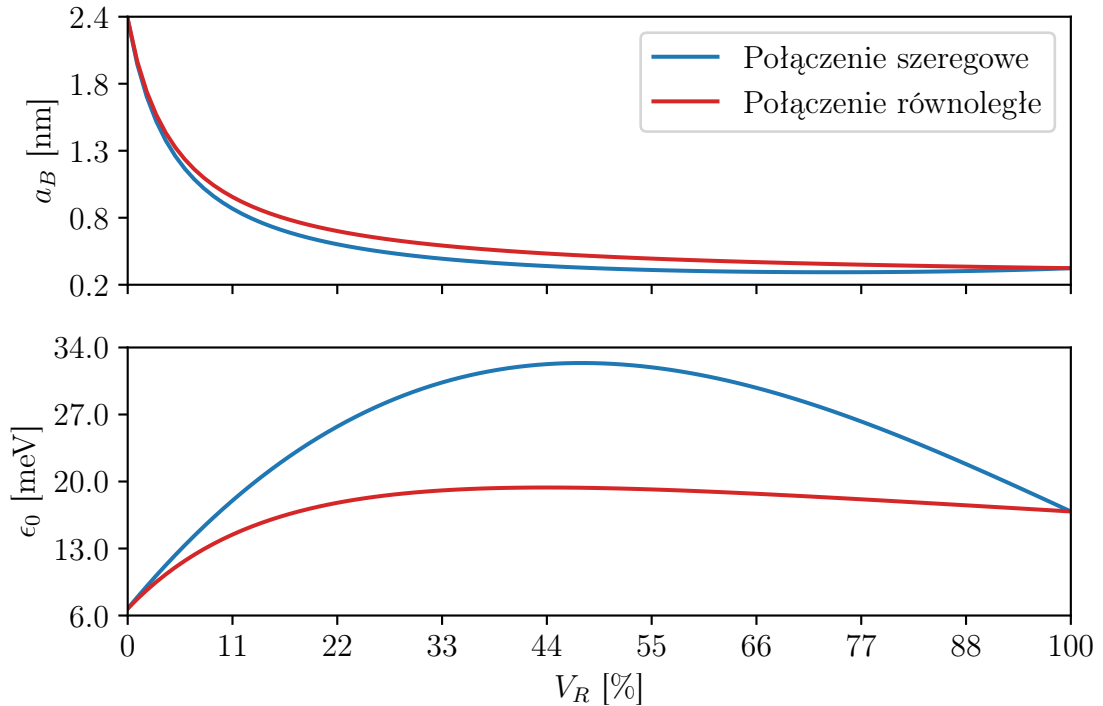
a) połączenie szeregowe

$$1/\varepsilon = V_R/\varepsilon_R + (1 - V_R)/\varepsilon_A, \quad (2.5)$$

b) połączenie równoległe

$$\varepsilon = V_R \varepsilon_R + (1 - V_R) \varepsilon_A, \quad (2.6)$$

gdzie ε_R i ε_A są przenikalnościami odpowiednio dla rutylu i anatazu.

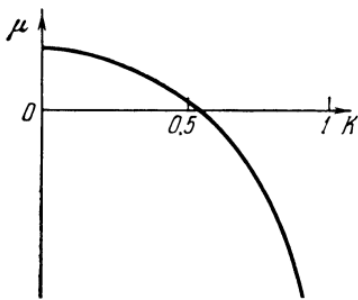


Rysunek 2.1: Efektywny promień Bohra a_B i energia stanu podstawowego ϵ_1 domieszki przy zmieniającej się zawartości fazy rutylu V_R .

Wyniki przeprowadzonej analizy przedstawiono na rysunku 2.1. Na jego podstawie można wnioskować, że skoro efektywny promień Bohra zmienia się w zakresie od 0.34 nm dla czystego rutylu, do 2.4 nm dla anatazu, to w materiałach zawierających więcej fazy

rutylu efektywny promień Bohra jest mniejszy, a co za tym idzie funkcje falowe dla elektronów są silniej zlokalizowane. Otrzymane wartości efektywnego promienia Bohra dla TiO_2 są w przybliżeniu zgodne z wartościami długości lokalizacji dla innych materiałów, podanymi w literaturze [31, 60, 61, 62]. Uzasadnia to jego zastosowanie w analizie pomiarów elektrycznych dla cienkich warstw o wyjątkowo dużym oporze oraz pozwala na zbadanie wpływu składu fazowego cienkich warstw na przewodnictwo elektryczne.

Należy też zauważyć, że wzrost liczby defektów donorowych generuje w obszarze przerwy energetycznej tzw. pasmo donorowe stanowiące swego rodzaju rezerwuar gazu elektronów quasi-związanych. W momencie jego powstania zachodzi możliwość pojawienia się nowego mechanizmu przewodnictwa, który odbywa się między stanami silnie zlokalizowanymi. Mianowicie, elektrony o energii zbliżonej do energii Fermiego, będą mogły się przemieszczać między dostępnymi stanami zlokalizowanymi, pokonując barierę potencjału na drodze tunelowania, tak jak jest to pokazane na rysunku 2.3 w podrozdziale 2.1.



Rysunek 2.2: Położenie poziomu Fermiego E_F (na rysunku μ) w stosunku do poziomu domieszkowego w funkcji stopnia Kompensacji K [6]

Warto w tym miejscu wprowadzić też pojęcie stosunku domieszek mniejszościowych do większościowych. Zauważmy bowiem, że wraz z centrami donorowymi w układzie mogą też pojawić się w rozpatrywanym układzie centra akceptorowe. Przykładowo, dla półprzewodnika typu n należy przyjąć, że między całkowitą liczbą centrów donorowych N_D i akceptorowych N_A zachodzi nierówność $N_A < N_D$. W rozpatrywanym przypadku, stosunek $N_A/N_D := K$ jest nazywany współczynnikiem kompensacji i można go traktować jako miarę ilości centrów mniejszościowych [63, 6]. Wprowadzenie do rozważań współczynnika kompensacji K pozwala rozróżnić obszar słabej, $K \ll 1$, oraz silnej, $1 - K \ll 1$, kompensacji. W szczególności, analizując zależność między współczynnikiem kompensacji, a energią Fermiego (por. rysunek 2.2) można stwierdzić, że dla małych K poziom Fermiego jest blisko maksimum

pasma, natomiast dla $K \rightarrow 0$ będzie dążyć do skończonej wartości. Z kolei, dla $K \rightarrow 1$ większość centrów będzie zjonizowana, a położenie energii Fermiego będzie opisane relacją $E_F \propto (1 - K)^{-1/3}$ [6]. W obszarze słabej kompensacji wszystkie centra mniejszościowe są zjonizowane, a ich koncentracja jest równa liczbie niezajętych stanów centrów większościowych [63].

Przesuwają one wtedy poziom Fermiego w kierunku nowo utworzonego pasma, powstaje więc możliwość wzbudzenia nośników z nowo powstałego pasma donorowego. Mówimy wtedy o półprzewodniku, który po wpływie domieszkowania zyskuje niezerowe przewodnictwo.

Półprzewodnik jest słabo skompensowany jeżeli przekrycie między funkcjami falowymi elektronów stanów domieszkowych jest niewielkie. Oznacza to, że średnia odległość między

defektami jest znacznie większa od długości lokalizacji, to znaczy $N_d \xi^3 \ll 1$, gdzie N_d jest koncentracją defektów [6]. W tym obszarze większość donorów zachowuje elektrony, a tylko niewielka część ulega jonizacji.

2.1 Transport hoppingowy

Z danych doświadczalnych wynika, że w materiałach półprzewodnikowych zawierających liczne defekty strukturalne, przewodnictwo elektryczne rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Taki aktywacyjny charakter przewodnictwa elektrycznego w silnie zdefektowanych materiałach półprzewodnikowych daje się wytłumaczyć za pomocą mechanizmu hoppingowego transportu nośników ładunku między stanami zlokalizowanymi [63].

Transport hoppingowy, to potoczna nazwa związana z mechanizmem transportu ładunku opartego na zjawisku tunelowania cząstki naładowanej przez barierę potencjału między stanami o silnie zlokalizowanej funkcji falowej. Temu zjawisku może towarzyszyć emisja lub absorpcja fononu [63, 6]. Przyjmując taki model transportu nośników ładunku można wnioskować, że mechanizm hoppingowy będzie odgrywał istotną rolę w opisie własności transportowych układów silnie zdefektowanych i w obecności gazu fononowego. Pierwsze wzmianki na temat zastosowania mechanizmu hoppingowego do opisu własności transportowych układów silnie nieuporządkowanych pojawiły się pod koniec lat 60-tych i w latach 70-tych za sprawą Motta i innych [64, 65, 66, 67, 68]. Przewodnictwo elektryczne oparte na mechanizmie hoppingowym w ogólnym przypadku jest wyrażone następującym wzorem [69, 6, 70]

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^p \exp[-(T_0/T)^s], \quad (2.7)$$

gdzie σ_0 jest współczynnikiem liczbowym, T_0 jest temperaturą charakterystyczną, nazywaną także temperaturą hoppingu, natomiast s i p są wykładnikami częściowo zależnymi od wymiaru przestrzennego D rozpatrywanego układu i określającymi typ przewodnictwa.

Zgodnie z danymi podanymi w literaturze [71, 72, 73, 63, 6], wykładnik s może przyjmować następujące wartości: $s = 1$ i $p = 0$ dla aktywowanego termicznie przewodnictwa hoppingowego między najbliższymi sąsiadami (*NNH* – *Nearest Neighbour Hopping*), $s = 1/4$ i $s = 1/3$ odpowiednio dla przewodnictwa hoppingowego o zmiennej odległości (*VRH* – *Variable Range Hopping*) w 3D i 2D modelu Motta [67], oraz $s = 1/2$ dla przewodnictwa hoppingowego w modelu Efrosa-Shklovskii'ego (ES). Przy czym ta ostatnia wartość jest niezależna od wymiarowości układu [65], oraz dla modeli typu *VRH* wykładnik p ma ogólną postać $p = -2s$. W przypadku modelu granic międzyziarnowych (*GBM* – *Grain Boundary Model*) $s = 1$ podobnie jak dla *NNH*, jednakże wykładnik występujący przed eksponentą jest równy $p = -1/2$. W tym miejscu wartym podkreślenia jest też, że dla modeli *NNH* i *GBM* zamiast temperatury charakterystycznej w eksponencie pojawia się odpowiednio energia aktywacji (równa średniej energii przeskoku) E_A i wysokość

bariery E_b .

Przedstawiona powyżej jakościowa dyskusja przewodnictwa elektrycznego pozwala przyjąć następujące założenie dotyczące mechanizmu hoppingowego. Prawdopodobieństwo przeskoku między zlokalizowanymi stanami jest malejącą funkcją temperatury, co z kolei można powiązać z ograniczoną liczbą dostępnych sąsiednich stanów znajdujących się w otoczeniu wybranego stanu. W rezultacie można spodziewać się, że w temperaturach bliskich 0 K przewodnictwo elektryczne będzie zanikało, co w praktyce laboratoryjnej czyni w wielu przypadkach pomiary elektryczne bardzo trudnym zadaniem.

Rozwiązanie problemów związanych z opisem silnie zdefektowanych materiałów oferuje model przeskoków o zmiennej odległości, nazywany też modelem hoppingowym Motta [67]. W modelu tym zakładamy, że stany zlokalizowane są rozmieszczone przypadkowo (zarówno w skali przestrzennej jak i w skali energii), z jednorodnym rozkładem będącym gęstością stanów określonym na poziomie energii Fermiego $N(E_F)$. Jednakże w pracach [74, 6] pokazano, że założenie to nie jest konieczne do wyprowadzenia poprawnych równań opisujących przewodnictwo. Należy też pamiętać, że model hoppingowy Motta jest modelem elektronów nieoddziałujących. Uwzględnienie oddziaływań między elektronami zostało zaproponowane w modelu Efrosa-Shklovskii'ego i pokazano, że prowadzi ono do wystąpienia przerwy kulombowskiej w gęstości stanów [65].

Oprócz opisanych powyżej modeli przewodnictwa hoppingowego został też wprowadzony tzw. model sieci oporników. Model ten został zaproponowany przez Millera i Abrahamsa [75] i dostarcza uproszczonego ale intuicyjnego obrazu transportu hoppingowego. U podstaw tego modelu leży założenie, że przez sieć jonów połączonych opornikami przepływa prąd, a opór, każdego z nich jest odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa przeskoku między węzłami sieci. Dokładniejszy opis modelu sieci oporników znajduje się w dodatku B.

Bazując na statystycznym podejściu do opisu dynamiki elektronów w układach nieuporządkowanych można pokazać, że prawdopodobieństwo przejścia elektronu między stanami dane jest wyrażeniem [76, 75, 67, 66, 63, 6, 77]

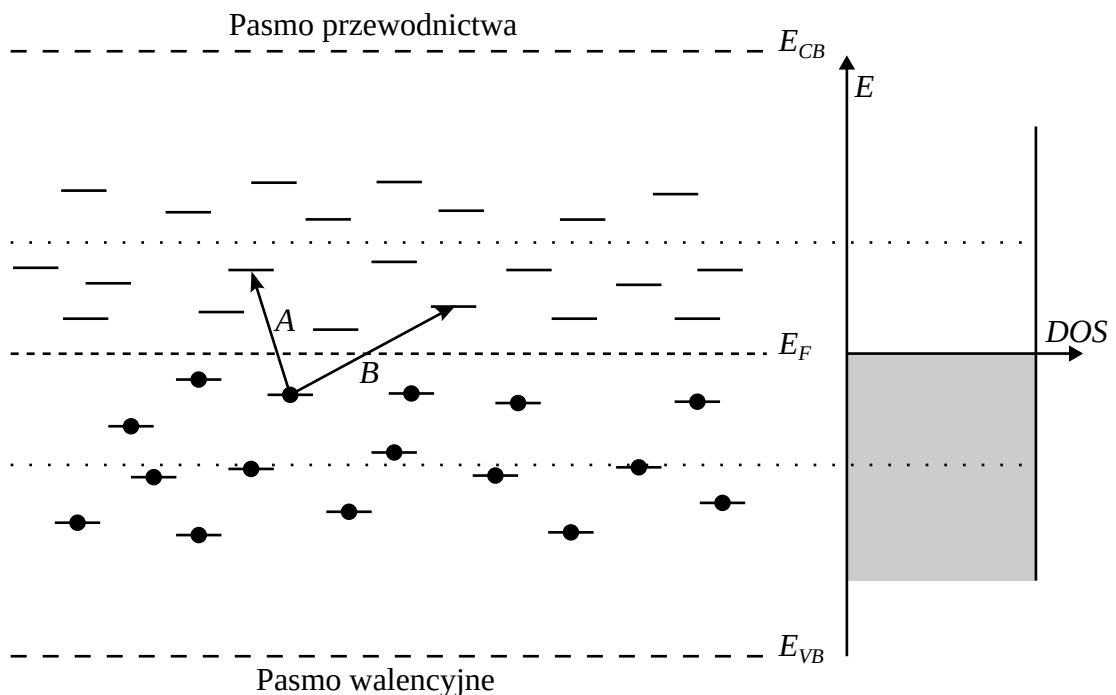
$$p \propto \exp(-2\beta r) \exp(-W/k_B T), \quad (2.8)$$

gdzie czynnik $\exp(-2\beta r)$ jest związany z prawdopodobieństwem znalezienia elektronu w odległości r od położenia początkowego, parametr $\beta = \xi^{-1}$ jest odwrotnością długości lokalizacji ξ opisującej eksponencjalny zanik funkcji falowej zlokalizowanych elektronów, natomiast czynnik $\exp(-W/k_B T)$, nazywany współczynnikiem Boltzmana, jest związany z różnicą energii W między stanem zajęтым i dostępnym [73, 6, 78].

Dla dalszej analizy warto wprowadzić bezwymiarowy parametr \mathcal{R} , nazywany zasięgiem. Jest on dany wzorem [76]

$$\mathcal{R} = 2\beta r + W/k_B T, \quad (2.9)$$

i należy go interpretować jako miarę przeskoku elektronu o energii W na odległość r w temperaturze T . Przy takim podejściu, każdy ze stanów można opisać jako punkt $D + 1$ -wymiarowej przestrzeni, gdzie D to liczba współrzędnych przestrzennych, a jeden jest współrzędną energetyczną. Przybliżone wyrażenie na prawdopodobieństwo przeskoku elektronu można przedstawić w postaci $p_{hop} \propto \exp\{-\mathcal{R}\}$, z którego wynika, że czym **mniejsza** jest odległość między stanami \mathcal{R} , tym **większe** jest prawdopodobieństwo przeskoku. Z kolei, zasięg \mathcal{R} jest odwrotnie proporcjonalny do ξ i T , skąd wynika, że dla silnie zlokalizowanych elektronów, $\xi \rightarrow 0$ lub temperatur bliskich 0 K, prawdopodobieństwo przeskoku wyniesie 0.



Rysunek 2.3: Schemat struktury energetycznej i gęstości stanów oraz przykładowe przeskoki między stanami zlokalizowanymi.

Na rysunku 2.3 przedstawiono przykładowe przeskoki między stanami zlokalizowanymi w przerwie energetycznej. Przez A został oznaczony przeskok wymagający większej energii, ale na mniejszą odległość w sensie przestrzennym, natomiast B reprezentuje przeskok o mniejszej energii na większą odległość. Prawdopodobieństwa obydwóch przeskoków wynoszą odpowiednio $p_{hop}(A)$ i $p_{hop}(B)$. Wraz z malejącą temperaturą prawdopodobieństwa tych przeskoków będą maleć, co wynika bezpośrednio z wyrażenia danego wzorem (2.9). Należy jednak przypuszczać, że $p_{hop}(A)$ będzie maleć szybciej niż $p_{hop}(B)$, ponieważ przeskok A wymaga większej energii. Do określenia wartości energii przeskoku elektronu W należy rozważyć liczbę stanów \mathcal{N} w wąskim przedziale $E + \Delta E$ wewnątrz sfery o promieniu R . Wielkość ta jest dana wzorem

$$\mathcal{N} = \frac{4\pi}{3} R^3 N(E) \Delta E, \quad (2.10)$$

gdzie $N(E)$ jest gęstością stanów. Zauważmy jednak, że do przeskoków dochodzi w pobliżu energii Fermiego E_F , wobec tego można przyjąć, że gęstość stanów będzie równa $N(E) = N(E_F)$. Wobec tego średnia energia przeskoku elektronu jest wtedy równa [78]

$$W = \frac{\Delta E}{\frac{4\pi}{3}R^3N(E_F)\Delta E} = \frac{3}{4\pi r^3N(E_F)}. \quad (2.11)$$

Tym samym na podstawie wzoru (2.9) można wnioskować, że odległość między stanami przyjmie postać

$$\mathcal{R} = 2\beta r + \frac{3}{4\pi R^3N(E_F)}. \quad (2.12)$$

Żeby uwzględnić tylko najbardziej prawdopodobne przeskoki należy przeprowadzić minimalizację zasięgu \mathcal{R} ze względu na odległość r , czyli rozwiązać równanie typu $\partial\mathcal{R}/\partial r = 0$. Jego rozwiązanie prowadzi do wyrażenia na r w następującej postaci

$$r = \left(\frac{8^3}{9\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{\beta^3}{N(E_F)k_B}\right)^{1/4}. \quad (2.13)$$

W celu uzyskania jawnego wyrażenia na przewodność elektryczną w ramach rozpatrywanego podejścia należy zastosować ogólne wyrażenie na przewodnictwo elektryczne w modelu Drudego-Lorentza dane wzorem (2.1), przy czym ruchliwość można wyrazić przy pomocy wyrażenia na współczynnik dyfuzji [79, 78]

$$D_{hop} \approx p_{hop}r^2/6, \quad (2.14)$$

oraz stosując relację Einsteina

$$\mu = eD_{hop}/k_B T. \quad (2.15)$$

Z kolei koncentracja elektronów biorących udział w przewodnictwie n_e będzie wynosiła

$$n_e \approx N(E_F)k_B T. \quad (2.16)$$

Uwzględniając powyższe wyrażenia we wzorze (2.1) można wyrazić przewodnictwo elektryczne za pomocą wzoru

$$\sigma \approx \frac{1}{6}e^2 p_{hop}r^2 N(E_F), \quad (2.17)$$

Po zastosowaniu uzyskanych wcześniej wyrażeń na odległość r oraz prawdopodobieństwo p można przekształcić równanie dane wzorem (2.17) do następującej postaci

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(T_M/T)^{1/4}\right], \quad (2.18)$$

gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną w obszarze Motta [67].

Uzyskane wyrażenie na hoppingowe przewodnictwo elektryczne ma zastosowanie do układów 3D. Wyprowadzenie to, pomimo iż daje poprawny wynik zostało oparte na intuicyjnym, założeniu Motta wyrażonym wzorem (2.11). W następnym podrozdziale zostaną przedstawione oryginalne rachunki pozwalające uogólnić ten wynik na przypadek układów o dowolnej wymiarowości D , mianowicie $\sigma \propto \exp[-T^{-1/(D+1)}]$.

Jak to było wspomniane na początku rozdziału przewodnictwo hoppingowe może też być opisane za pomocą modelu przeskoków między najbliższymi sąsiadami NNH . W modelu tym, w przeciwieństwie do VRH , energia przeskoku jest stała $W(T) = const$, a dodatkowo przyjmuje się, że odległość przeskoku jest tego samego rzędu co średnia odległości między domieszkami, $r \approx r_D$ [6]. W takim przypadku, wyrażenie na przewodnictwo NNH można więc otrzymać podstawiając $r = r_D$ w wyrażeniu danym wzorem (2.8) oraz stosując wzór (2.17) co w rezultacie prowadzi do następującego wzoru na przewodnictwo [80, 81, 82, 83]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_A}{k_B T} \right], \quad (2.19)$$

przy czym $E_A = W$. Przewodnictwa typu NNH w danej temperaturze można oczekiwać tylko jeśli spełniony jest warunek [73, 79]

$$r_{NNH}/a_B^* \gg 1, \quad (2.20)$$

gdzie $r_{NNH} = r_D$ jest średnią odległością między najbliższymi sąsiadami. Na podstawie wyrażenia (2.19) można wyznaczyć energię aktywacji, zgodnie ze wzorem [84, 80]

$$E_A = -\frac{d \ln \sigma(T)}{d(1/k_B T)}. \quad (2.21)$$

Występująca w tym wzorze pochodna logarytmiczna jest wyznaczana metodą opisaną przez Möbiusa [85]. Znaczenie tej metody wynika stąd, że umożliwia ona obliczenie pochodnej dla nieregularnej siatki oraz redukcję szumu poprzez dostosowanie odpowiednich parametrów. Więcej na ten temat można znaleźć w dodatku C). Warto jeszcze zwrócić uwagę, że w niektórych pracach [85, 86, 79, 87, 88] do analizy stosuje się zredukowaną energię aktywacji, wyrażoną wzorem

$$w(T) = \frac{d \ln \sigma(T)}{d \ln T} = \frac{E_A}{k_B T}. \quad (2.22)$$

2.1.1 Wyprowadzenie uogólnionego prawa Motta dla D-wymiarów

W celu uzyskania uogólnionego wyrażenia na przewodnictwo hoppingowe należy w pierwszej kolejności wprowadzić wyrażenie na liczbę stanów wewnątrz D -wymiarowej hipersfery zgodnie ze wzorem

$$\mathcal{N} = V_D(r)N(E)\Delta E = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)} r^D N(E)\Delta E = A_D r^D \Delta E, \quad (2.23)$$

gdzie $V_D(r)$ jest objętością D -wymiarowej hiperkuli [52, 53], $N(E)\Delta E$ jest gęstością stanów w przedziale energii ΔE , $\Gamma(\cdot)$ jest funkcją gamma Eulera [89], a A_D jest stałą zależną od wymiaru D wprowadzoną na potrzeby wyprowadzenia. Średnia energia przeskoku elektronu może zostać obliczona według następującego wzoru

$$W = \frac{\Delta E}{A_D r^D \Delta E} = \frac{1}{A_D r^D}. \quad (2.24)$$

Następnie wielkość tę należy podstawić do wzoru na zasięg \mathcal{R} wyrażony wzorem (2.9) i w rezultacie dostajemy

$$\mathcal{R} = 2\beta r + \frac{r^{-D}}{A_D k_B T}. \quad (2.25)$$

Minimalizacja powyższego wyrażenia ze względu na r doprowadzi do wyrażenia zależnego tylko od temperatury T i wymiarowości D , tzn.

$$r = \left(\frac{2\beta A_D k_B T}{D} \right)^{-1/(D+1)}. \quad (2.26)$$

Wobec tego, zasięg między stanami wyniesie

$$\mathcal{R} = \left[(2\beta D^{1/D})^{D/(D+1)} + \left(\frac{2\beta}{D} \right)^{D/(D+1)} \right] (A_D k_B T)^{-1/(D+1)}. \quad (2.27)$$

Po podstawieniu wyrażen (2.26) i \mathcal{R} do równania danego wzorem (2.17) dostaniemy wzór opisujący przewodnictwo elektryczne w modelu hoppingowym dla układu D -wymiarowego.

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{e^2}{6} \left(\frac{2\beta A_D k_B}{D} \right)^{-2/(D+1)} T^{-2/(D+1)} \\ &\times \exp \left\{ - \left[(2\beta d^{1/D})^{D/(D+1)} + \left(\frac{2\beta}{D} \right)^{D/(D+1)} \right] (A_D k_B)^{-1/(D+1)} T^{-1/(D+1)} \right\} \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$= T^{-2/(D+1)} \exp \{ -(T_0/T)^{1/(D+1)} \}. \quad (2.29)$$

Na podstawie którego można wnioskować, że współczynnik σ_0 ma postać

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{6} \left(\frac{2\beta A_D k_B}{D} \right)^{-2/(D+1)}, \quad (2.30)$$

natomiast temperatura charakterystyczna jest wyrażona wzorem

$$T_0 = \left[(2\beta d^{1/D})^{D/(D+1)} + \left(\frac{2\beta}{D} \right)^{D/(D+1)} \right] (A_D k_B)^{-1/(D+1)}. \quad (2.31)$$

W wyprowadzonym wyrażeniu, należy zwrócić uwagę, że występowanie dodatkowego multiplikatywnego czynnika potęgowego zależnego od temperatury i wymiarowości przestrzeni, mianowicie $T^{-2/(D+1)}$.

Temperatura charakterystyczna T_0 będzie miała różną postać w zależności od charakteru przewodnictwa. Dla modelu *VRH* Motta będzie ona miała postać [63]

$$T_M = \frac{\beta_M \beta^D}{k_B N_F^D}, \quad (2.32)$$

gdzie N_F^D jest D -wymiarową gęstością stanów na poziomie Fermiego, a β_M jest współczynnikiem liczbowym zależnym od wymiarowości. Zastosowanie modelu perkolacyjnego umożliwia wyznaczenie wartości tego parametru, mianowicie dla 3-wymiarów będzie on równy 18.1 [70], a dla 2-wymiarów wyniesie 13.8 [6]. W dalszej części, zostaną wprowadzone pomocnicze oznaczenia: T_M^{2D} i $N^{2D}(E_F) = N_F^{2D}$ odpowiednio dla dwuwymiarowej temperatury charakterystycznej i dwuwymiarowej gęstości stanów.

2.1.2 Przypadek oddziałujących elektronów – przewodnictwo hoppingowe Efrosa-Shklovskii’ego

Jednym z uproszczeń w modelu Motta jest brak oddziaływań między elektronami. W latach 70-tych Efros zaproponował [65] nieco ogólniejszy model transportu hoppingowego w ramach którego uwzględnione zostało oddziaływanie elektron-elektron. Uwzględnienie w opisie teoretycznym oddziaływania między elektronami prowadzi do powstania tzw. przerwy kulombowskiej w gęstości stanów na poziomie Fermiego [65, 72, 6]. Wyrażenie na przewodność elektryczną w modelu *VRH-ES* można wyprowadzić, opierając się na wyrażeniu na D -wymiarową gęstość stanów dla oddziałujących elektronów, która jest wyrażona wzorem [63]

$$N(E) = \frac{D}{\pi} |E|^{D-1}, \quad (2.33)$$

gdzie energia E jest mierzona względem poziomu Fermiego [63, 6]. Na tej podstawie można wyznaczyć średnią odległość między najbliższymi sąsiadami

$$r = \left[\int_0^E N(E) dE \right]^{-1/D} \propto E^{-1}, \quad (2.34)$$

gdzie całka równa jest koncentracji stanów o energii mniejszej niż E . Podstawienie wyrażenia danego wzorem (2.34) do wzoru (B.10) na opór w modelu sieci oporników Abrahamsa-Millera (por. dodatek B) doprowadzi do wyrażenia w postaci

$$\ln R \propto \frac{E}{k_B T} + \frac{2}{\xi E}, \quad (2.35)$$

które po przeprowadzeniu minimalizacji ze względu na energię E pozwoli wyznaczyć wartość E zgodnie ze wzorem

$$E = \left(\frac{2k_B T}{\xi} \right)^{1/2}. \quad (2.36)$$

Podstawienie uzyskanego wyniku (2.36) do wzoru (2.35) prowadzi do wyrażenia określającego logarytm naturalny z całkowitego oporu sieci w obszarze ES, mianowicie

$$\ln R \propto \frac{1}{k_B T} \left(\frac{2k_B T}{\xi} \right)^{1/2} + \frac{2}{\xi} \left(\frac{2k_B T}{\xi} \right)^{-1/2} \propto T^{-1/2}, \quad (2.37)$$

Z postaci tego wyrażenia należy wnioskować, że $\ln R$ jest proporcjonalny do $T^{1/2}$ niezależnie od wymiaru D .

Ostatecznie przewodnictwo elektryczne w modelu hoppingowym Efrosa-Shklovskii’ego będzie dane wyrażeniem

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (2.38)$$

gdzie temperatura charakterystyczna T_{ES} jest wyrażona wzorem

$$T_{ES} = \frac{\beta_{ES} e^2}{\varepsilon \xi}, \quad (2.39)$$

przy czym wartość parametru β_{ES} można wyznaczyć numerycznie wykorzystując do tego celu model perkolacji. Odpowiednie obliczenia komputerowe oparte na symulacjach Monte Carlo [63] pozwoliły wyznaczyć wartość tego parametru równą $\beta_{ES} = 2.8$.

2.1.3 Kryteria stosowania modeli *VRH*

W celu określenia zakresu stosowalności modeli typu *VRH* należy sprawdzić, czy parametry hoppingowe spełniają ustalone warunki. Wyżej wspomnianymi parametrami są odległość przeskoku R_{hop} oraz energia przeskoku Δ_{hop} , które dla obszarów ES oraz Motta 3D są dane wzorami [60, 70]

$$R_{hop,ES} = \frac{1}{4}\xi \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2}, \quad (2.40a)$$

$$\Delta_{hop,ES} = \frac{1}{2}k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2}, \quad (2.40b)$$

$$R_{hop,M} = \frac{3}{8}\xi \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4}, \quad (2.41a)$$

$$\Delta_{hop,M} = \frac{1}{4}k_B T \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4}. \quad (2.41b)$$

Ponadto w przypadku układów trójwymiarowych dla energii i długości przeskoku można dodatkowo sprawdzić warunki [90, 70, 79]

$$R_{hop}/\xi > 1, \quad (2.42a)$$

$$\Delta_{hop}/k_B T > 1, \quad (2.42b)$$

$$d > R_{hop}. \quad (2.42c)$$

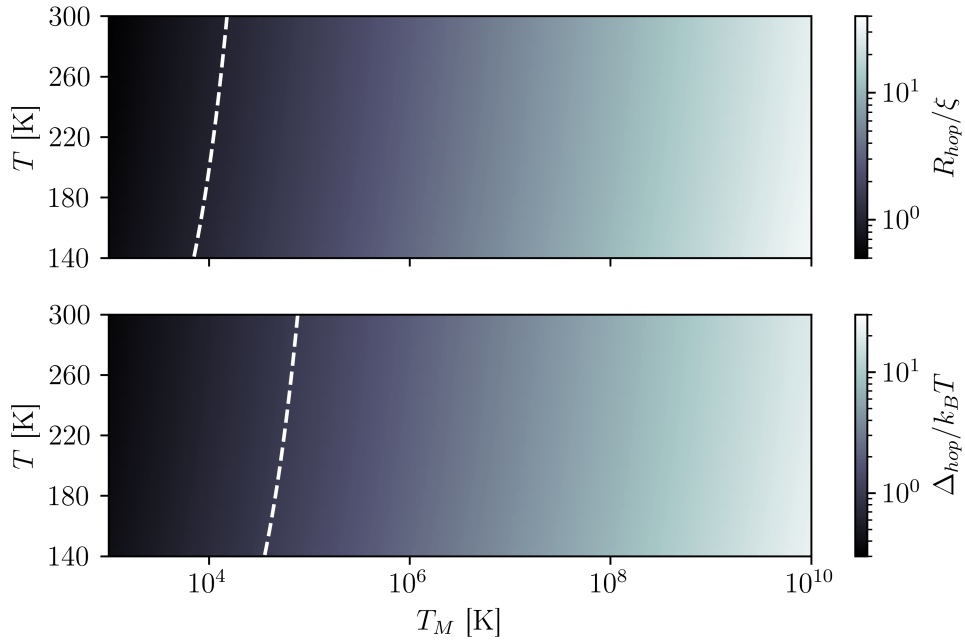
Należy też zauważyć, że dzięki znajomości gęstości stanów na poziomie Fermiego można także wyznaczyć wartości przerwy kulombowskiej, gdyż jej wartość jest określona wzorem

$$\Delta_C = e^3 N (E_F)^{1/2} / \epsilon^{3/2}, \quad (2.43)$$

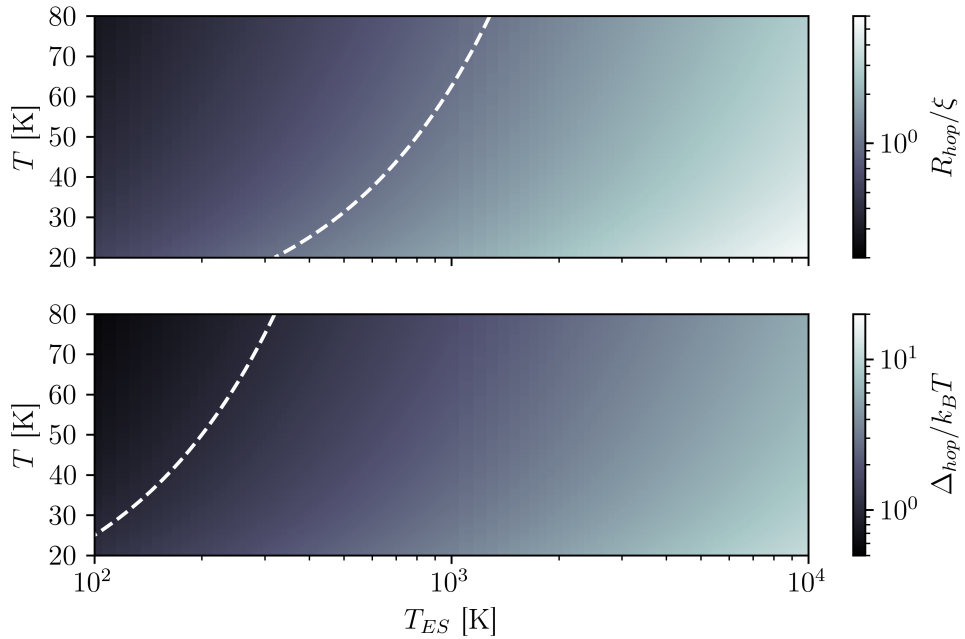
dla której z kolei musi być spełniony warunek [91]

$$\Delta_C > \Delta_{hop}. \quad (2.44)$$

Opierając się na kryteriach wyrażonych wzorami (2.40a), (2.40b), (2.41a) i (2.41b) wykonano mapy zmian parametrów hoppingowych w funkcji temperatur T i T_0 . Uzyskane wyniki zostały przedstawione na rysunkach 2.4 i 2.5. Na podstawie przedstawionych map można przeprowadzić analizę warunków stosowalności omawianych modeli hoppingowych w pełnym zakresie temperatur, co ułatwi analizę przyszłych wyników eksperymentalnych.



Rysunek 2.4: Mapy parametrów hoppingowych dla modelu *VRH* Motta 3D jako funkcji temperatur T i T_M . Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.



Rysunek 2.5: Mapy parametrów hoppingowych dla modelu *VRH* ES jako funkcji temperatur T i T_{ES} . Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 2.4 można wnioskować, że w obszarze Motta 3D warunki dla odległości i energii przeskoku są spełnione w bardzo szerokim zakresie temperatur. Co więcej w niższych temperaturach T linie $R_{hop}/\xi = 1$ i $\Delta_{hop}/k_B T = 1$ przesuną się ku niższym temperaturom charakterystycznym, zatem zakres

ten ulegnie poszerzeniu. W oparciu o obie mapy można wyciągnąć wniosek, że dla temperatury $T_M \approx 10^5$ K oba warunki będą spełnione w zakresie temperatur $T < 300$ K. Z kolei w przypadku wyników odpowiadających modelowi *VRH-ES*, które są przedstawione na rysunku 2.5 rozważane zakresy temperatur są zauważalnie węższe, a ich szerokość silnie zależy od temperatury T . Warunki (2.40a) i (2.40b) będą więc zdecydowanie silniejsze od tych dla *VRH Motta 3D* a ich spełnienie będzie mocno zależeć od przyjętego zakresu temperatur.

2.1.4 Wpływ zmiany długości lokalizacji na temperaturę charakterystyczną i przewodnictwo w obszarze Motta

W celu zbadania wpływu zmian długości lokalizacji na własności transportowe badanych układów można zastąpić długość lokalizacji ξ występującą jawnie we wzorach na temperaturę charakterystyczną i przewodnictwo, pewną typową wartością ξ_0 zmienioną o zaburzenie $\delta\xi$. Do dalszej analizy, wygodnie jest wprowadzić względną zmianę długości lokalizacji $\Delta\xi = \delta\xi/\xi_0$ i wówczas

$$\xi = \xi_0 + \delta\xi = \xi_0(1 + \Delta\xi). \quad (2.45)$$

Wpływ zmiany długości lokalizacji na temperaturę charakterystyczną \tilde{T}_0 można zapisać w postaci ilorazu początkowej temperatury T_0 i czynnika $(1 + \Delta\xi)^3$, mianowicie

$$\tilde{T}_0 = \frac{18}{N(E_F)k_B\xi_0^3(1 + \Delta\xi)^3} = \frac{T_0}{(1 + \Delta\xi)^3}, \quad (2.46)$$

gdzie T_0 jest temperaturą charakterystyczną dla $\xi = \xi_0$.

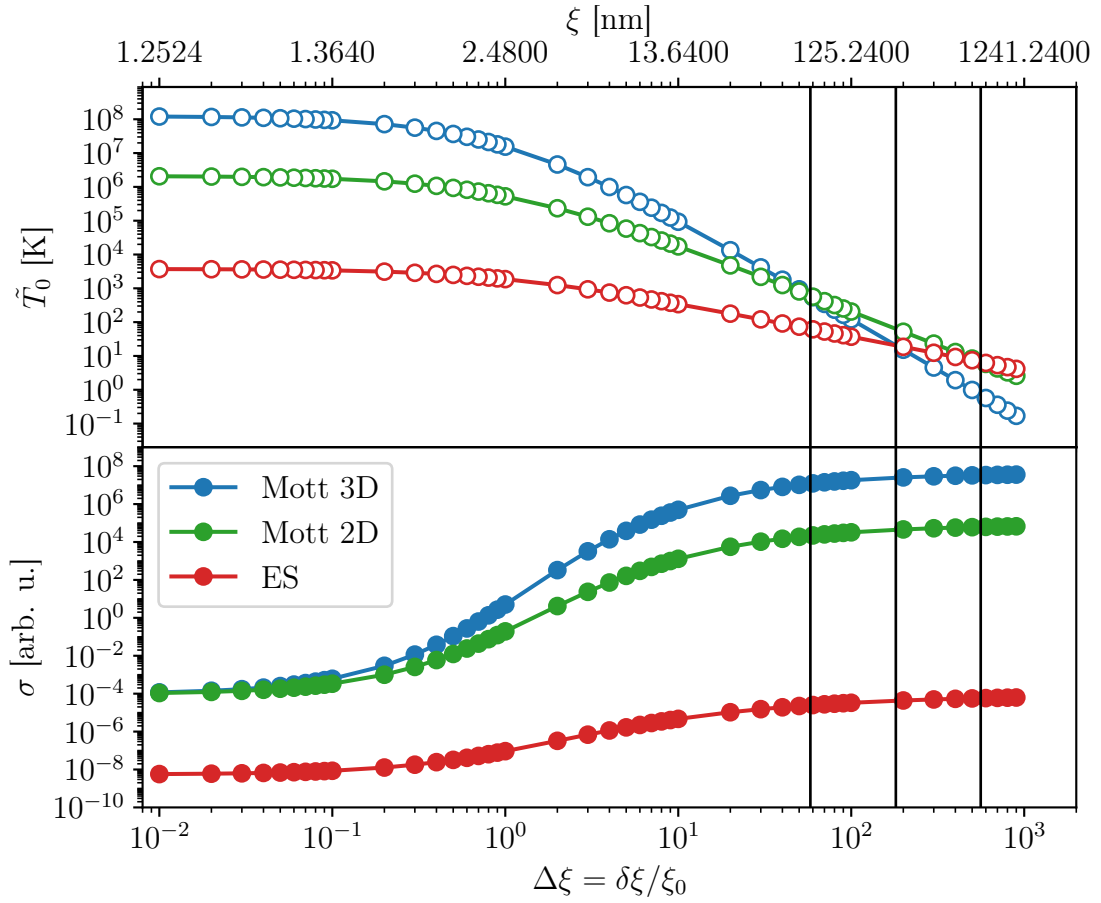
Analogicznie można postąpić dla pozostałych modeli *VRH*, tzn. zmianę temperatury charakterystycznej można zapisać ogólnym wyrażeniem w postaci

$$\tilde{T}_0 = T_0(1 + \Delta\xi)^{-c}, \quad (2.47)$$

gdzie wykładnik c przyjmie wartość 3, 2 lub 1 odpowiednio dla *VRH Motta 3D*, *2D* oraz *VRH-ES*. Wzór ten można następnie podstawić do równania opisującego przewodnictwo w modelu *VRH* wyrażonego wzorem (2.7), otrzymując tym samym wzór na przewodnictwo elektryczne w następującej postaci

$$\sigma = \sigma_0 T^{-2s} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} (1 + \Delta\xi)^{-c} \right)^s \right]. \quad (2.48)$$

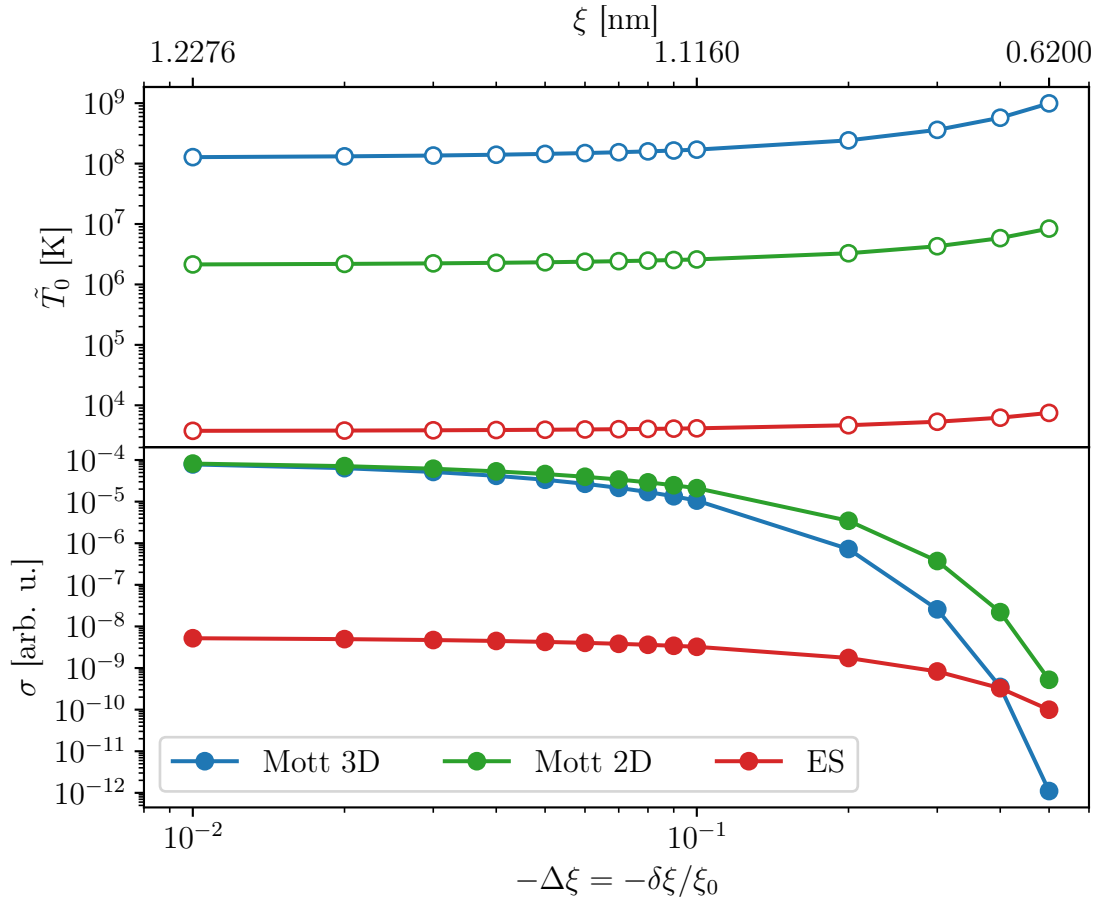
Opierając się na wzorach (2.47) i (2.48) wykonano rysunki 2.6 i 2.7 przedstawiające wpływ zmiany względnej długości lokalizacji $\Delta\xi$ na temperaturę charakterystyczną \tilde{T}_0 i przewodność elektryczną σ . Do sporządzenia tych wykresów przyjęto dane dla cienkiej warstwy otrzymanej przy 15% tlenu o grubości 400 nm. Odpowiednie wartości podane są w tabelach 3.4, 3.5 i 3.8 w podrozdziale 3.5.1. Przewodność elektryczna została także wyznaczona dla temperatury 240 i 40 K odpowiednio dla *VRH Motta* i *ES*.



Rysunek 2.6: Zmiana temperatury charakterystycznej \tilde{T}_0 i przewodnictwa σ w funkcji rosnącej długości lokalizacji ξ . Pionowe linie wyznaczają punkty przecięć krzywych $\tilde{T}_0(\Delta\xi)$.

Rysunki 2.6 i 2.7 przedstawiają odpowiednio wpływ zmian długości lokalizacji na temperaturę charakterystyczną i przewodnictwo elektryczne. Dla dodatnich wartości $\Delta\xi$ poniżej 0.1 temperatura charakterystyczna pozostaje w przybliżeniu stała. W zakresie od 0.1 do około 2 można zaobserwować przejście do obszaru, gdzie \tilde{T}_0 maleje w sposób liniowy. Proste w tym zakresie mają różne nachylenia, \tilde{T}_0 , mianowicie dla *VRH Motta 3D* współczynnik nachylenia jest największy, wolniej zmienia się on dla *VRH Motta 2D* a najmniejsze wartości współczynnika nachylenia obserwuje się dla *VRH-ES*. Konsekwencją tego są trzy różne punkty przecięć: $\Delta\xi = 58.1$, $\Delta\xi = 181.1$ i $\Delta\xi = 560.5$, przy czym w dwóch punktach obserwuje się także zmianę maksymalnej wartości \tilde{T}_0 . Zakres nieliniowych zmian \tilde{T}_0 dla wartości $\Delta\xi$ od 0.1 do 2 przekłada się na znaczny wzrost przewodnictwa aż o kilkanaście rzędów wielkości. W zakresie liniowym natomiast przewodnictwo ulega wysyceniu, co odpowiada sytuacji $\sigma_{T_0 \rightarrow 0} = \sigma_0 T^{-2s}$.

W przypadku ujemnej zmiany $\Delta\xi$ (rysunek 2.7) rozważono wartości zmieniające się w zakresie od $\Delta\xi = 0.01$ do $\Delta\xi = 0.5$, co przekłada się na zmianę wartości ξ od 1.2 nm do 0.6 nm. Nawet dla tak niewielkich zmian długości lokalizacji obserwuje się znaczące zmiany w przewodności elektrycznej σ . Co zaskakujące, niewielka zmiana temperatury charakterystycznej \tilde{T}_0 przekłada się, w niektórych przypadkach, na zmianę przewodności



Rysunek 2.7: Zmiana temperatury charakterystycznej \tilde{T}_0 i przewodnictwa σ w funkcji malejącej długości lokalizacji ξ .

o nawet sześć rzędów wielkości. Oznacza to, że nawet niewielka zmiana długości lokalizacji może być źródłem bardzo dużych zmian w przewodnictwie elektrycznym i należy zwrócić szczególną uwagę na różnice w długości lokalizacji przy analizie wyników pomiarów elektrycznych.

2.1.5 Wpływ mieszania faz anatazu i rutylu na temperaturę charakterystyczną w obszarze ES

Analiza wpływu zmiany wartości względnej przenikalności elektrycznej dla rutylu i anatazu pozwala na zbadanie wpływu udziału fazy rutylu na własności przewodzące cienkich warstw. W tym celu należy przekształcić wyrażenia na przenikalność elektryczną, określone wzorami (2.5) i (2.6), w taki sposób aby uzyskać funkcję postaci $\varepsilon(\Delta\varepsilon)$, gdzie $\Delta\varepsilon = \delta\varepsilon/\varepsilon_A$ jest względną zmianą przenikalności elektrycznej, przy czym $\delta\varepsilon = V_R(\varepsilon_R - \varepsilon_A)$ jest zmianą przenikalności elektrycznej będącą liniową funkcją wagowego udziału fazy rutylu V_R . Wychodząc z wyrażenia danego wzorem (2.6) dla połączenia równoległego można przekształcić go do postaci

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \delta\varepsilon, \quad (2.49)$$

a po uwzględnieniu wzoru na względną zmianę przenikalności elektrycznej można go przedstawić w następującej postaci

$$\varepsilon = \varepsilon_A(1 + \Delta\varepsilon), \quad (2.50)$$

gdzie $\Delta\varepsilon$ przyjmuje wartości w zakresie od 0 do 1.82. Podobnie można postąpić w przypadku połączenia szeregowego, najpierw należy przekształcić wyrażenie dane wzorem (2.5) do postaci

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_A \varepsilon_R}{(1 - V_R)\varepsilon_R + V_R \varepsilon_A} = \frac{\varepsilon_A \varepsilon_R}{\varepsilon_R + V_R(\varepsilon_A - \varepsilon_R)}, \quad (2.51)$$

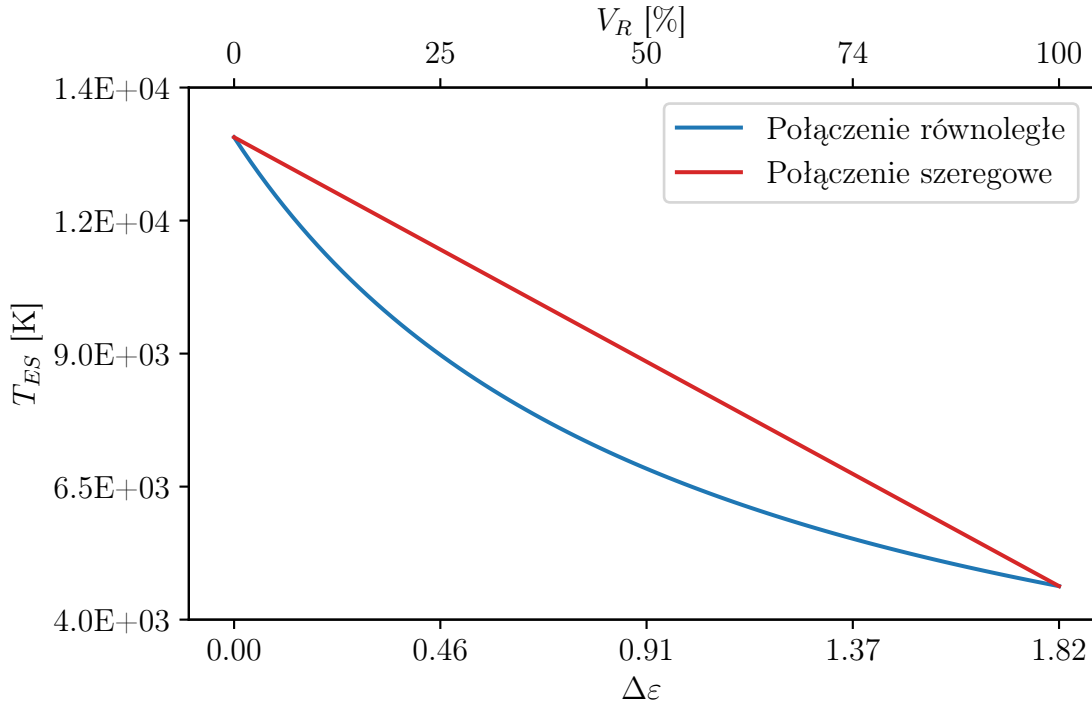
a następnie wyrazić go przez względną zmianę przenikalności elektrycznej $\Delta\varepsilon$. Dzięki temu przenikalność elektryczna dla połączenia szeregowego przyjmie postać daną wzorem

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_A \varepsilon_R}{\varepsilon_R - \delta\varepsilon} = \frac{\varepsilon_A}{1 - \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_R} \Delta\varepsilon}. \quad (2.52)$$

Podstawienie wzoru (2.50) do wyrażenia na temperaturę charakterystyczną T_{ES} daną wzorem (2.39) prowadzi do następującej zależności

$$T_{ES} = \frac{T_{ES}^A}{1 + \Delta\varepsilon}, \quad (2.53)$$

gdzie T_{ES}^A jest temperaturą charakterystyczną dla $\varepsilon = \varepsilon_A$.

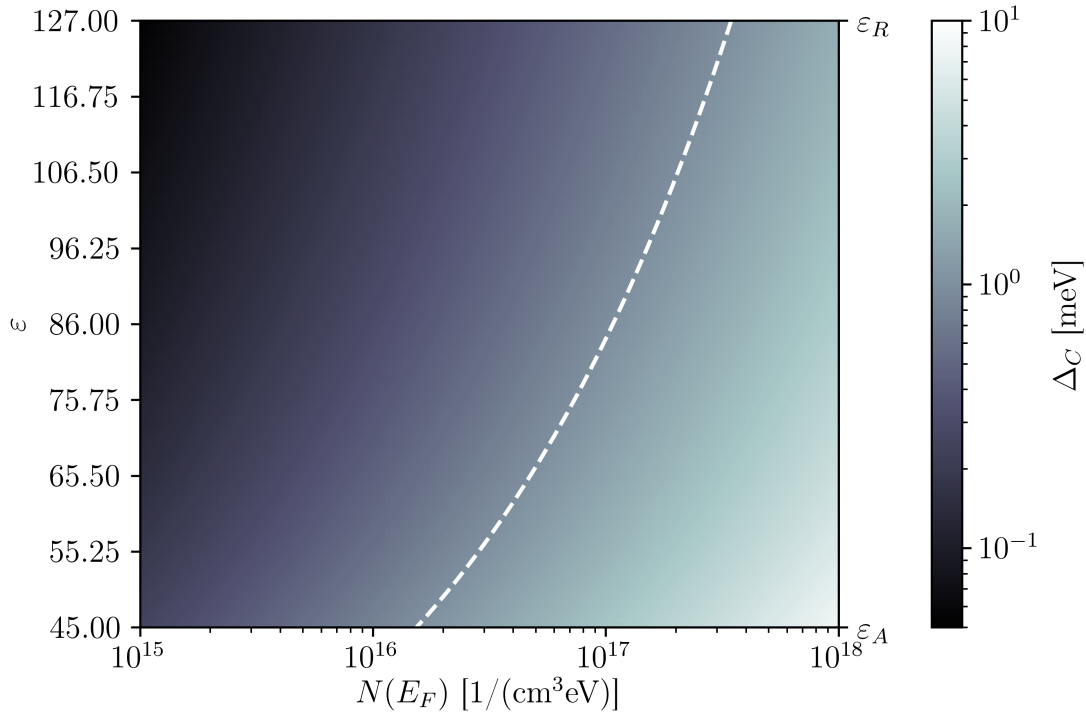


Rysunek 2.8: Zmiana temperatury charakterystycznej T_{ES} w funkcji przenikalności elektrycznej, gdzie $\Delta\varepsilon = 0$ odpowiada $\varepsilon = \varepsilon_A$, a dla $\Delta\varepsilon = 1.82$ otrzymamy $\varepsilon = \varepsilon_R$.

Rysunek 2.8 przedstawia zmianę temperatury charakterystycznej T_{ES} w funkcji przenikalności elektrycznej. Do wyznaczenia tych zmian przyjęto, że $\xi = 1$ nm. Z rysunku 2.8 wynika, że zmiana od $V_R = 0\%$ do $V_R = 100\%$ przekłada się na niemal trzykrotną zmianę

temperatury charakterystycznej T_{ES} , a co więcej kształt tych funkcji znacznie się różni w zależności od typu połączenia. Oznacza to, że można uwzględnić skład fazowy warstwy w obliczeniach w sposób jawny przez wartość przenikalności elektrycznej i co więcej sam wybór sposobu „mieszania” faz nie jest bez znaczenia.

Oprócz zbadania wpływu zmian przenikalności na temperaturę charakterystyczną wykonano także analizę wpływu przenikalności elektrycznej i gęstości stanów na poziomie Fermiego na wartość przerwy kulombowskiej Δ_C . Wyniki tej analizy są przedstawione na rysunku 2.9. Na ich podstawie można wnioskować, że wartość przerwy kulombowskiej Δ_C maleje w miarę przechodzenia od fazy anatazu do rutylu i rośnie wraz ze wzrostem gęstości stanów na poziomie Fermiego. Dla większości rozważanych wartości Δ_C jest mniejsza od 1 meV a wartość 10 meV osiągnie jedynie dla czystego anatazu i wartości $N(E_F)$ rzędu $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Oznacza to, że dla temperatur powyżej 150 K przerwa kulombowska będzie zdecydowanie mniejsza od energii termicznej, gdzie dla $T = 150 \text{ K}$, dostajemy $k_B T \approx 13 \text{ meV}$. Na tej podstawie można wnioskować, że przerwa kulombowska nie będzie miała zasadniczego wpływu na przewodnictwo elektryczne.



Rysunek 2.9: Zmiana energetycznej przerwy kulombowskiej w funkcji przenikalności elektrycznej ε i gęstości stanów $N(E_F)$. Biała przerywana linia wyznacza punkty gdzie $\Delta_C = 1 \text{ meV}$.

2.2 Wpływ granic międzyziarnowych na przewodnictwo elektryczne

Transport elektronów przez granicę między krystalitami może zachodzić przez wzbudzenia termiczne lub tunelowanie. Jeżeli elektronów jest wystarczająco dużo to mogą one przechodzić nad barierą umiejscowioną na granicy międzyziarnowej, w przeciwnym wypadku należy spodziewać się, że część elektronów przekroczy barierę na drodze tunelowania. Jednakże tunelowanie elektronów będzie miało znaczący wkład do przewodnictwa elektrycznego (porównywalny z tym pochodzącym od wzbudzeń termicznych) jedynie wtedy, gdy bariera w obszarze międzyziarnowym będzie wystarczająco wąska.

Przy zaniedbaniu zderzeń wewnątrz obszaru zubożonego i wpływu prądu na koncentrację elektronów wewnątrz krystalitu, gęstość prądu elektronów wzbudzonych termicznie będzie dana wzorem [50]

$$J_{th} = qn_a \left(\frac{k_B T}{2m^* \pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{qV_b}{k_B T} \right] \left\{ \exp \left[\frac{qV_a}{k_B T} \right] - 1 \right\}, \quad (2.54)$$

gdzie m^* jest masą efektywną nośników, a V_a przyłożoną różnicą potencjałów. Jeśli napięcie jest wystarczająco małe, tzn. $qV_a \ll k_B T$, to gęstość prądu wyrażona wzorem (2.54) może zostać zlinearyzowana do postaci

$$J_{th} = q^2 n_a (2\pi m^* k_B T)^{-1/2} \exp \left[-\frac{qV_b}{k_B T} \right] V_a, \quad (2.55)$$

co oznacza, że między napięciem a gęstością prądu jest liniowa zależność. Na tej podstawie można wnioskować, że przewodnictwo elektryczne materiału polikrystalicznego jest wyrażone wzorem

$$\sigma = Lq^2 n_a (2\pi m^* k_B T)^{-1/2} \exp \left[-\frac{qV_b}{k_B T} \right], \quad (2.56)$$

dla znanego rozmiaru krystalitów L . Stosując wyrażenia na średnią koncentrację elektronów (1.7) i (1.11) oraz wzór (2.56) na przewodnictwo elektryczne uzyskamy następujące zależności

$$\sigma \propto \exp \left[-(E_g/2 - E_F)/k_B T \right], \quad \text{jeśli } LN_d < Q_t, \quad (2.57a)$$

$$\sigma \propto T^{-1/2} \exp \left[-E_b/k_B T \right], \quad \text{jeśli } LN_d > Q_t. \quad (2.57b)$$

Na podstawie których można wnioskować, że zależność $\ln(\sigma)$ od $(1/k_B T)$ powinna wyznaczyć linię prostą o nachyleniu $-E_b$ dla $LN_d < Q_t$, lub $-(E_g/2 - E_F)$ dla $LN_d > Q_t$. Co więcej, używając ogólnego wyrażenia na przewodnictwo elektryczne $\sigma = qn_n \mu$ można, po skorzystaniu z wyrażenia danego wzorem (2.56), wprowadzić ruchliwość efektywną zgodnie ze wzorem

$$\mu_{eff} = Lq(2\pi m^* k_B T)^{-1/2} \exp \left[-\frac{E_b}{k_B T} \right]. \quad (2.58)$$

Ponieważ obserwujemy maksimum na wykresie $V_b(N_d)$ (rysunek 1.6), w oparciu o równanie (2.58) możemy stwierdzić, że zależność ruchliwości od koncentracji domieszki będzie mieć ekstremum w $LN_d = Q_t$.

Średni rozmiar krystalitów L można wyznaczyć z analizy dyfraktogramów XRD, a liczbę stanów pułapkowych Q_t można uzyskać przekształcając równanie (1.10). Z kolei energię E_t da się obliczyć z wyrażenia (1.9), znając energię Fermiego E_F , liczbę stanów pułapkowych Q_t , średni rozmiar krystalitów L oraz koncentrację domieszki N_d [92].

Znając średni rozmiar krystalitów L można wyznaczyć koncentrację donorów N_D , korzystając z zależności

$$E_b = \frac{L^2 e^2 N_D}{8\varepsilon}, \quad (2.59)$$

gdzie ε to przenikalność elektryczna, oraz E_b jest wysokością bariery energetycznej na granicy krystalitów. W celu zweryfikowania stosowalności modelu należy porównać rozmiar krystalitów z długością ekranowania Debye'a daną wzorem [77]

$$L_D = \sqrt{\frac{k_B T \varepsilon}{e^2 N_D}}. \quad (2.60)$$

Jeżeli spełniony jest warunek

$$L_D < L/2, \quad (2.61)$$

to bariera na granicy ziaren istnieje jako efekt znajdujących się tam stanów pułapkowych. Jeśli natomiast $L_D > L/2$, to pasmo przewodnictwa jest płaskie a elektrony przemieszczają się bez rozpraszania. Znając wartość koncentracji donorów N_D , gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ oraz długości lokalizacji ξ można także wyznaczyć średnią energię przeskoaku elektronu w modelu NNH na podstawie wzoru [77]

$$W = \frac{0.99 e^2 N_D^{1/3}}{4\pi\varepsilon}, \quad (2.62)$$

oraz koncentrację akceptorów

$$N_A = \frac{N(E_F) e^2}{2\varepsilon} N_D^{1/3}, \quad (2.63)$$

Dzięki temu można także wyznaczyć współczynnik kompensacji ładunku $K = N_A/N_D$. Z kolei średnią odległość między donorami można obliczyć na podstawie wzoru [82, 79]

$$r_D = \left(\frac{4}{3}\pi N_D\right)^{-1/3}. \quad (2.64)$$

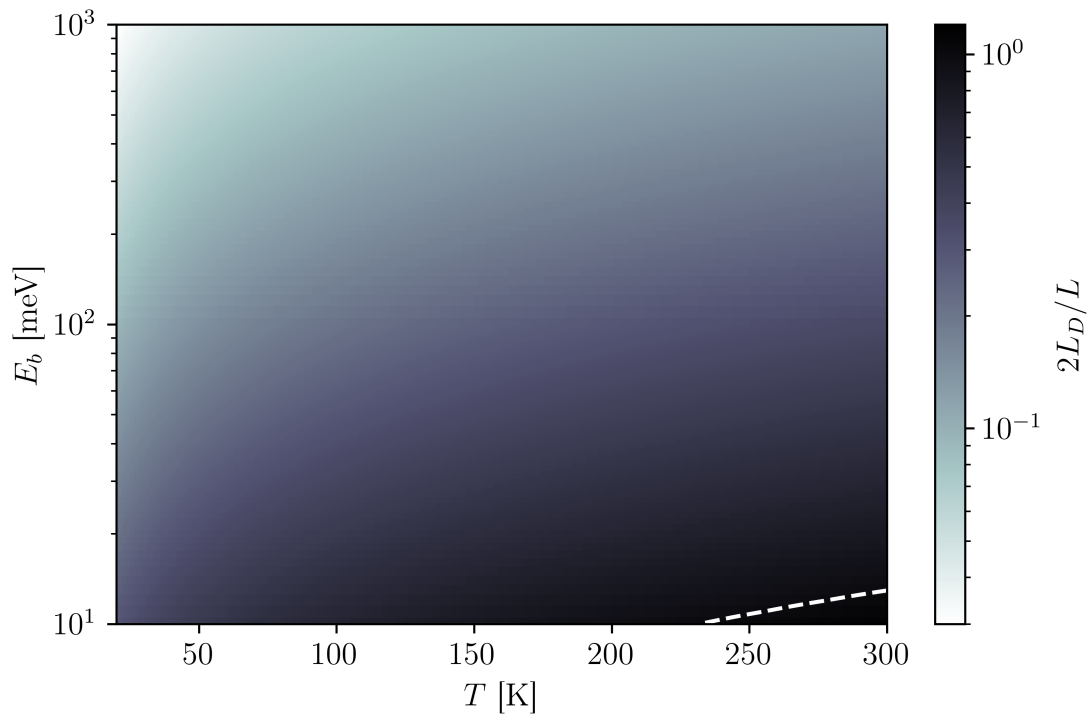
Zauważmy także, że stosując wyrażenia na długość ekranowania Debye'a L_D oraz wysokość bariery E_b można wyprowadzić wyrażenie na iloraz L_D/L , gdzie L jest średnią wielkością krystalitu. Wyrażenie to okazuje się zależeć jedynie od wysokości bariery i temperatury w następujący sposób

$$\frac{L_D}{L} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{2E_b}}. \quad (2.65)$$

Bariera potencjału na granicy krystalitów będzie istnieć tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek (2.61), co w połączeniu ze wzorem (2.65) pozwala otrzymać nowy warunek na istnienie barier na granicy krystalitów w następującej postaci

$$E_b > \frac{1}{2}k_B T. \quad (2.66)$$

Na rysunku 2.10 przedstawiono mapę zmian $2L_D/L$ w funkcji temperatury T i wysokości bariery E_b . Na jej podstawie można wnioskować, że w rozważanym zakresie wysokotem-



Rysunek 2.10: Mapa przedstawiająca zmianę ilorazu $2L_D/L$ w funkcji temperatury T i wysokości bariery E_b . Biała przerywana linia wyznacza miejsce gdzie $2L_D/L = 1$.

peraturowym ($T > 150$ K) warunek (2.66) nie będzie spełniony tylko dla małych wartości E_b , tzn. poniżej 20 meV. Jednakże w tym obszarze większość nośników będzie wzbudzana termicznie ponad barierą.

Rozdział 3

Wyniki eksperymentalne

Do otrzymania cienkich warstw TiO_2 zastosowano metodę reaktywnego rozpylania magnetonowego w systemie r.f. Metoda ta pozwala otrzymywać warstwy o powtarzalnych i kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych, dużej czystości i jednorodności. W procesie reaktywnego rozpylania zastosowanym w tej pracy wykorzystuje się tarcze metaliczne o średnicy 2 cali (Ti o czystości 99.995% Kurt J. Lesker), a proces prowadzi się w mieszance reaktywnej $\text{Ar}+\text{O}_2$ o kontrolowanym składzie. Układ do nanoszenia cienkich warstw firmy PREVAC, który znajduje się w Zintegrowanym Laboratorium Nanostruktur Sensorowych, Instytut Elektroniki, Wydział IEiT, zapewnia ultra wysoką próżnię (UHV). Przed osadzaniem każdej warstwy przeprowadzono dwuetapowe rozpylanie wstępne tarczy oraz czyszczenie jonowe podłoża. Najpierw przez 10 min. w atmosferze argonu i przy mocy 100 W, a następnie przez kolejne 20 min. w przepływie $\text{Ar}+\text{O}_2$ i przy mocy 200 W. Ciśnienie wstępne wynosiło $10^{-7} - 10^{-8}$ mbar, a ciśnienie robocze w trakcie procesu rozpylania $6 - 7 \times 10^{-3}$ mbar. Warstwy z układu Ti-O otrzymywano przy różnych składach mieszanki O_2+Ar . Przepływ tlenu η_{O_2} zmieniano w stosunku do przepływu argonu η_{Ar} przy zachowaniu całkowitego przepływu 40 sccm¹.

Warstwy nanoszono na różne podłoża, w zależności od wymagań stawianych przez wykorzystywane techniki pomiarowe. Warstwy przeznaczone do pomiarów optycznych, pomiaru grubości oraz badań właściwości elektrycznych nanoszono na optyczne szkło kwarcowe firmy Heraeus. Warstwy do pomiarów mikrostruktury nanoszono na blachę tytanową o grubości 0.127 mm (99.7% Ti, Sigma Aldrich). Pomiar strukturalne XRD były wykonywane zarówno dla warstw nanoszonych na podłoża szklane jak i krzemowe.

3.1 Metodyka badań otrzymanych materiałów

Zastosowane metody badawcze pozwoliły na określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych: struktury krystalograficznej, mikrostruktury, właściwości optycznych oraz

¹ *standard cubic centimeters per minute*

elektrycznych.

3.1.1 Analiza rentgenograficzna: dyfraktometria GID

Badania struktury krystalograficznej oraz składu fazowego cienkich warstw TiO_2 wykonano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego X w geometrii niskokątowej GID (ang. Grazing Incidence Diffraction). Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane w standardowej konfiguracji Bragg-Brentano oprócz refleksów pochodzących od materiału warstwy zawierają także sygnał pochodzący od podłoża. Jeżeli podłoże jest amorficzne, to obserwuje się znaczne podniesienie tła. Efekty te są widoczne zwłaszcza w przypadku warstw o grubości około 100 nm. W metodzie GID uzyskuje się znaczne wydłużenie drogi wiązki pierwotnej przez materiał warstwy poprzez zastosowanie stałego, niewielkiego kąta padania wiązki pierwotnej w stosunku do płaszczyzny próbki. Zakres kąta padania wynosi od kilku stopni do poniżej jednego stopnia. Ponieważ ilość analizowanego materiału nie zmienia się w czasie, wartości względnych intensywności refleksów uzyskanych metodą GID odpowiadają wartościom zebranych w tablicach JCPDS (ang. *Joint Committee for Powder Diffraction Standards*). Rozdzielczość dyfraktogramów uzyskanych metodą GID jest mniejsza niż przy stosowaniu geometrii Bragg-Brentano. Jednak w przypadku materiałów nanokrystalicznych nie wprowadza to istotnych błędów, gdyż za poszerzanie linii dyfrakcyjnych odpowiedzialne są rozmiary kryształitów rzędu 10-100 nm. Ułamek wagowy anatazu V_A wyznaczono w oparciu o wyrażenie fenomenologiczne [93]

$$V_A = \frac{1}{1 + 1.265 I_R / I_A}, \quad (3.1)$$

gdzie I_R oznacza intensywność najsilniejszego refleksu rutyłu (110), a I_A intensywność najsilniejszego refleksu anatazu (101). Średnią wielkość kryształitów L_{XRD} określono na podstawie szerokości połówkowej refleksów, zgodnie ze wzorem

$$L_{\text{XRD}} = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\Theta_B)}, \quad (3.2)$$

gdzie λ – długość promieniowania X, B szerokość połówkowa refleksu, Θ_B – kąt dyfrakcji.

3.1.2 Obserwacje mikrostruktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

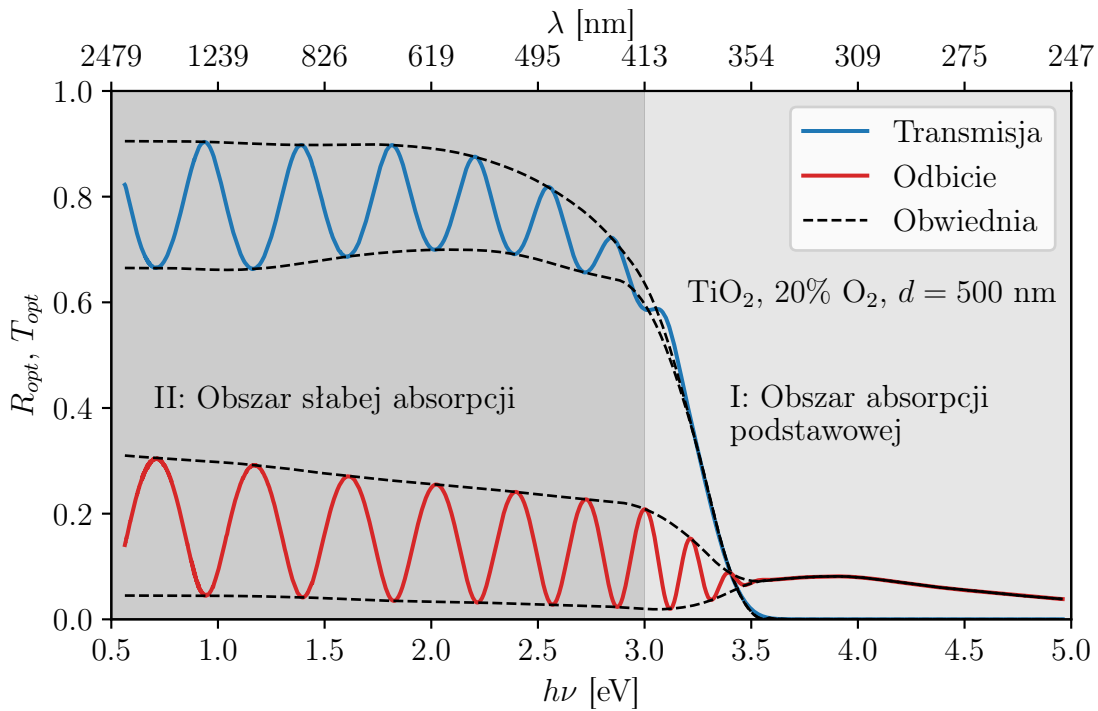
Skaningowy mikroskop elektronowy pozwala na obserwację morfologii i topografii powierzchni jak również przełamów cienkich warstw. Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego firmy JEOL JSM-5400 wraz z przystawką do analizy składu metodą EDS firmy Oxford Instruments.

3.1.3 Pomiary grubości cienkich warstw

Grubość cienkich warstw TiO_2 wyznaczano za pomocą profilometru TALYSTEP. Błąd pomiaru grubości nie przekraczał ± 10 nm.

3.1.4 Pomiary spektrofotometryczne

Właściwości optyczne cienkich warstw określono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych wykonanych przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru LAMBDA 19 Perkin Elmer (190 – 2500 nm). W oparciu o spektralną zależność współczynników transmisji T_{opt} i odbicia R_{opt} , wyznaczono współczynnik absorpcji światła α . Na rysunku 3.1 przed-



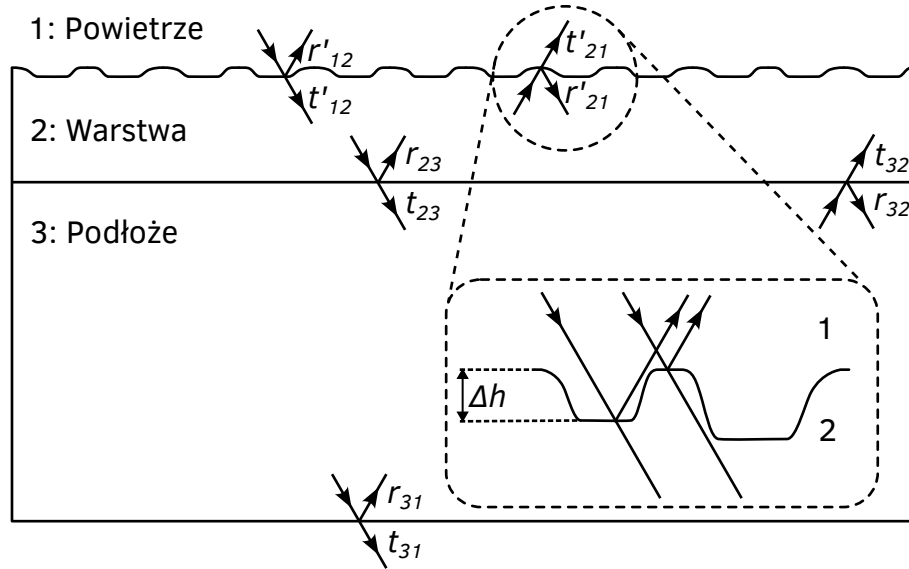
Rysunek 3.1: Spektralna zależność współczynników transmisji T_{opt} i odbicia R_{opt} dla cienkiej warstwy TiO_2 o grubości 500 nm, otrzymanej przy 20% O_2 .

stawiono przykładową zależność współczynników T_{opt} i R_{opt} od energii padającego fotonu $h\nu$ dla warstwy TiO_2 o grubości 500 nm. Można wyróżnić dwa obszary: I – w zakresie energii od 3 do 5 eV obszar absorpcji podstawowej oraz II – obszar słabej absorpcji. W obszarze I zachodzi międzypasmowa absorpcja fotonu i wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Z analizy współczynnika absorpcji w funkcji energii fotonu w tym obszarze zostaje wyznaczona wartość optycznej przerwy wzbronionej E_{opt} na podstawie dopasowania kształtu krawędzi absorpcji podstawowej w oparciu o metodę McLeana [94], opisującą zależność współczynnika absorpcji α od energii fotonu $h\nu$ zgodnie ze wzorem

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{opt})^y, \quad (3.3)$$

gdzie: E_{opt} – wartość optycznej przerwy wzbronionej, A – stała zależna od rodzaju przejścia optycznego. Wykładnik potęgowy y przyjmuje wartości $1/2$, $3/2$, 2 lub 3 odpowiednio dla przejść prostych dozwolonych, prostych wzbronionych, skośnych dozwolonych i skośnych wzbronionych. Dla warstw amorficznych i słabo skryształizowanych stosuje się metodę Tauca, dopasowując zależność $(\alpha h\nu)^{1/2}$ od $h\nu$ [95]. W obszarze II współczynnik transmisji przyjmuje bardzo duże wartości, zaś widoczne oscylacje T_{opt} i R_{opt} spowodowane są zjawiskiem interferencji światła.

Wiązka światła padająca na próbkę może ulec odbiciu, transmisji lub absorpcji. Jeżeli natężenie przechodzącego światła jest równe natężeniu światła padającego to możemy wtedy mówić o idealnie przezroczystym materiale, dla którego współczynnik transmisji T_{opt} jest równy 1. Z odwrotną sytuacją mamy do czynienia kiedy natężenie światła po przejściu przez próbkę wynosi 0, wtedy całe padające światło ulega odbiciu lub zaabsorbowaniu przez próbkę. W rzeczywistości światło padające ulega wszystkim trzem efektom, a wartości współczynników będą zależeć od materiału próbki oraz energii padającego światła, przy czym suma współczynników dla wszystkich trzech zjawisk powinna wynosić 1.



Rysunek 3.2: Transmisja i odbicie światła w cienkiej warstwie [7].

Przy założeniu, że powierzchnia próbki jest idealnie gładka, a warstwa jest optycznie jednorodna, współczynnik transmisji T_{opt} , oraz odbicia R_{opt} dla światła padającego na cienką warstwę na nie absorbującym podłożu będą miały postać

$$T_{opt} = n_s \left| \frac{t_{12}t_{23} \exp(-i\phi)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(-2i\phi)} \right|^2, \quad (3.4a)$$

$$R_{opt} = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2i\phi)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(-2i\phi)} \right|^2, \quad (3.4b)$$

gdzie t_{kl} , oraz r_{kl} są współczynnikami Fresnela odpowiednio transmisji i odbicia, dla światła przechodzącego z ośrodka k do l . Współczynnik ϕ w powyższym równaniu dany jest

wzorem

$$\phi = (2\pi/\lambda)\tilde{n}d, \quad (3.5)$$

gdzie λ jest długością padającego światła a $\tilde{n} = n - i\kappa$ jest zespolonym współczynnikiem załamania, z kolei n i κ są odpowiednio współczynnikiem załamania światła i współczynnikiem ekstynkcji, związanym ze współczynnikiem absorpcji następującym równaniem [96]

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda. \quad (3.6)$$

W rzeczywistości tak jednak nie jest, powierzchnia otrzymywanych próbek jest chropowata, co pokazano schematycznie na rysunku 3.2. W celu uwzględnienia tego, można przyjąć, że odstępstwa Δh , będące miarą nierówności powierzchni, są rozmieszczone na całej powierzchni warstwy z rozkładem normalnym o wartości średniej 0 i odchyleniu standardowym $\sigma_{rms} < \lambda$. Współczynnik odbicia dla materiału o chropowatej powierzchni R_{opt}^r można więc zapisać następująco [97, 98]

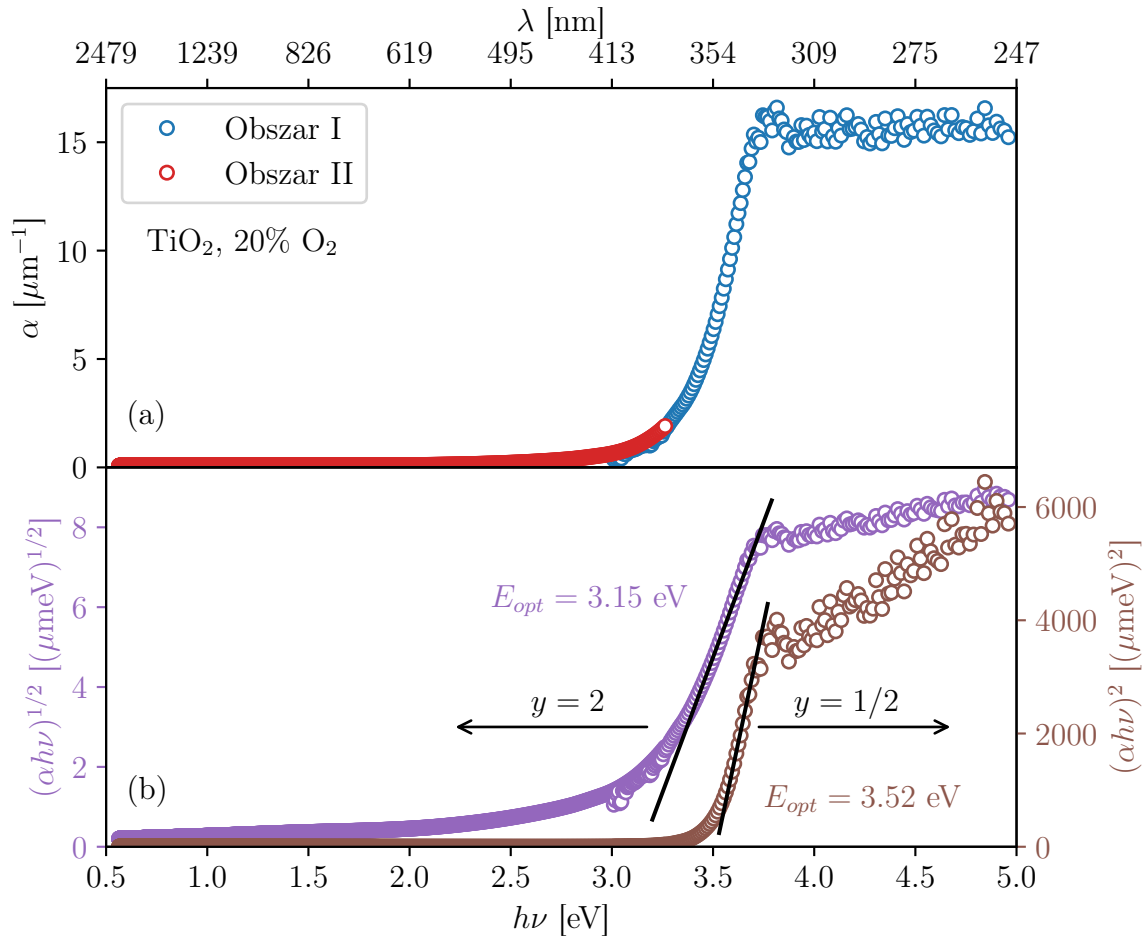
$$R_{opt}^r = \tilde{R}_{opt} \exp \left[- \left(\frac{4\pi\sigma_{rms} \cos \Theta}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (3.7)$$

gdzie \tilde{R}_{opt} jest współczynnikiem odbicia dla materiału o idealnie gładkiej powierzchni, a Θ jest kątem padania.

W przyjętym modelu zastosowano następujące założenia: równoległe powierzchnie styku warstwa-podłoże i warstwa-powietrze; materiał ma jednorodny skład chemiczny i fazowy; stała grubość warstwy przy czym jest ona znacznie mniejsza od grubości podłoża; odstępstwa powierzchni od idealnej gładkości zostały uwzględnione przez parametr $S_{rms} = 2\pi\sigma_{rms}$.

Na kształt widm $T_{opt}(\lambda)$ i $R_{opt}(\lambda)$ wpływa bardzo wiele parametrów, jednakże najbardziej zauważalny jest wpływ grubości cienkiej warstwy. Dla warstw o odpowiedniej grubości w obszarze słabej absorpcji można zaobserwować oscylacyjne zachowanie, gdzie ekstrema można połączyć krzywymi tworząc obwiednie [99, 100, 96, 101, 98] (rysunek 3.1). Obwiednie są ciągłymi funkcjami λ zatem można uzyskać cztery wartości R_{opt} i T_{opt} dla każdej długości fali, po jednej dla minimum i maksimum, co z kolei daje możliwość obliczenia współczynników załamania cienkiej warstwy n , współczynnika absorpcji α , oraz parametru chropowatości S_{rms} w funkcji λ .

W celu wyznaczenia wartości współczynnika absorpcji α (rysunek 3.3), a następnie optycznej przerwy wzbronionej E_{opt} , przygotowano programy napisane w języku python. Funkcją pierwszego było utworzenie obwiedni, rysunek 3.1, które następnie były zapisywane w pliku wyjściowym. Kolejno dane te były odczytywane przez dwa osobne programy w celu obliczenia współczynnika absorpcji w obszarach I i II. Spektralne zależności współczynnika absorpcji α dla wybranych przejść optycznych umożliwiły wyznaczenie wartości E_{opt} , co wykazano na rysunku 3.3. Przykłady dopasowań zależności (3.3) do danych eksperymentalnych przedstawiono na rysunku 3.3b, a zależność E_{opt} od zawartości O_2 w procesie nanoszenia pokazano na rysunku 3.12.

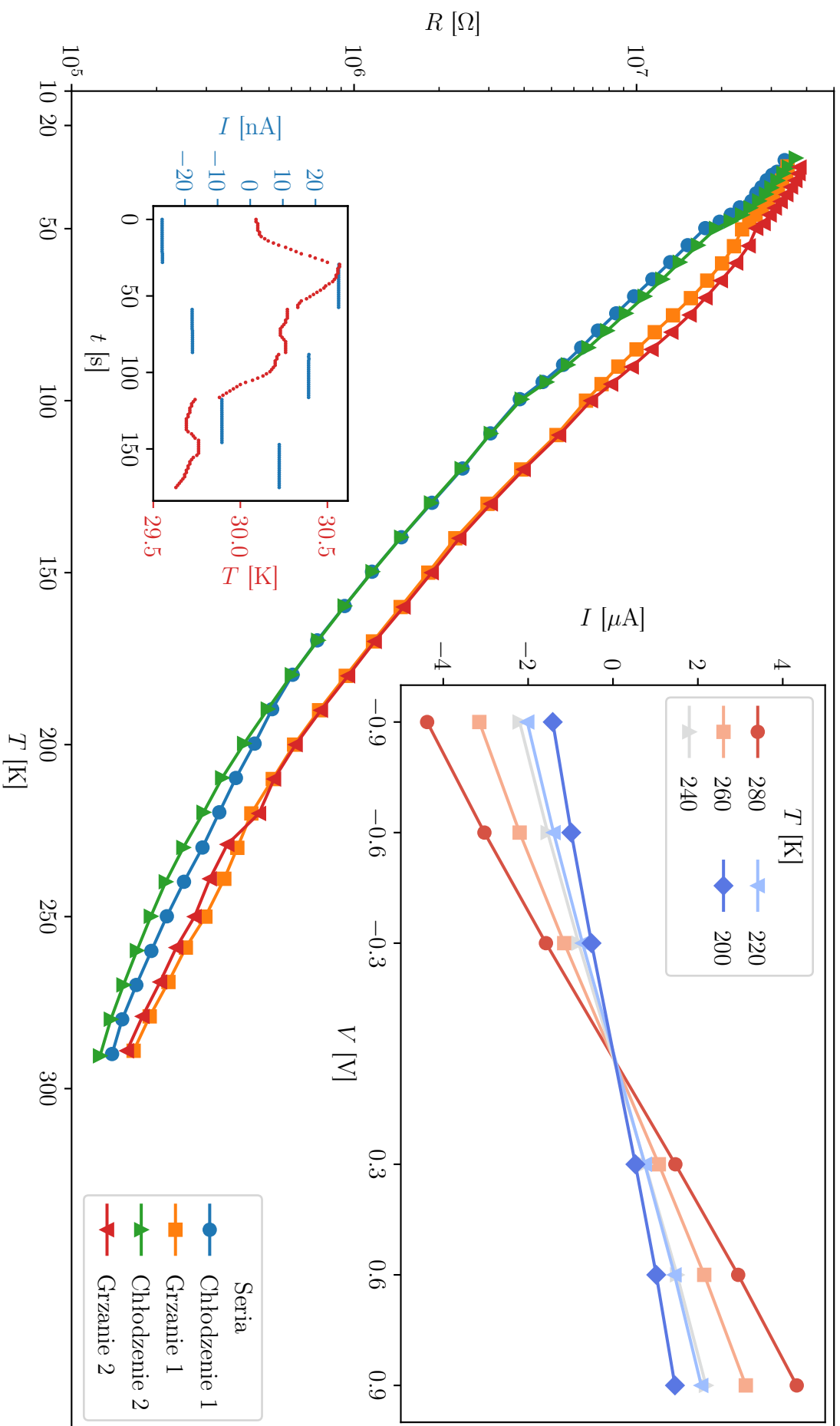


Rysunek 3.3: Współczynnik absorpcji α w funkcji energii fotonu $h\nu$ dla cienkiej warstwy TiO_2 (a). Przykład analizy danych eksperymentalnych (b).

3.1.5 Pomiary elektryczne

Badania elektryczne cienkich warstw z układu Ti-O polegały na przeprowadzeniu serii pomiarów oporu w funkcji temperatury oraz analizie otrzymanej zależności oporu od temperatury $R(T)$ pod kątem różnych modeli przewodnictwa. Dla każdej z próbek były przeprowadzane 2 lub 3 cykle chłodzenie-grzanie, a następnie do analizy była brana jedna z krzywych. Metoda pozwalała na potwierdzenie poprawności pomiarów poprzez powtarzalność, dostrzeżenie potencjalnych błędów w eksperymencie oraz obliczenie błędu pomiaru w danej temperaturze jako odchylenia standardowego otrzymanych punktów. Na rysunku 3.4 można zaobserwować zauważalną różnicę między krzywymi grzania i chłodzenia, wynikającą z różnych odczytów temperatury podczas obu procesów. W celu wyeliminowania wpływu tego efektu, do analizy brano konsekwentnie krzywą chłodzenia.

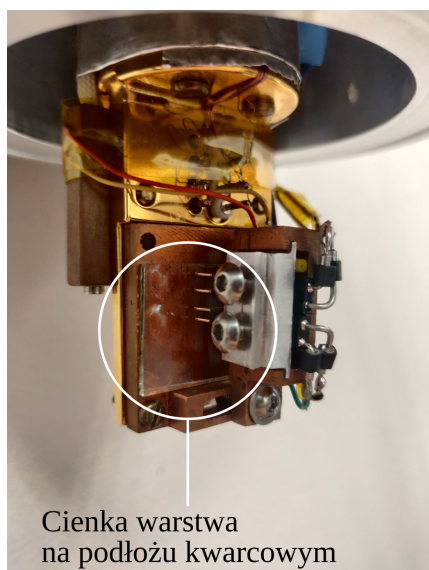
Temperatura poniżej temperatury pokojowej zmieniana była poprzez zastosowanie kompresora helowego oraz grzałki, a ich praca była kontrolowana automatycznie za pomocą regulatora firmy Oxford. Wszystkie pomiary wykonywane były w temperaturach nie przekraczających temperatury pokojowej, od 20 do 300 K. Krok temperaturowy różnił się w zależności od zakresu, wynosił on odpowiednio: 2 K dla zakresu 20 – 50 K, 5 K



Rysunek 3.4: Zależność oporu w funkcji temperatury dla dwóch cykli chłodzenie-grzanie dla warstwy TiO_2 o grubości 360 nm otrzymanej przy 10% tlenu. Wstawki zawierają wykresy charakterystyki I-V dla kilku temperatur, oraz wykresy zmian prądu i temperatury w czasie dla 30 K.

w 50 – 100 K, oraz 10 K w obszarze 100 – 300 K. Wybór ten wynika ze znacznej różnicy w tempie zmian oporu w niskich i wysokich temperaturach.

Opór w ustalonej temperaturze obliczony był jako odwrotność współczynnika nachylenia charakterystyki I-V w stałej temperaturze (rysunek 3.4). Każda charakterystyka składała się z 6 punktów w zakresie od -0.9 do 0.9 V, rozłożonych symetrycznie wokół zera. Żeby wyeliminować efekt związany z polaryzacją cienkiej warstwy napięcia przykładane były na przemian od wartości większych do mniejszych (wstawka na rysunku 3.4). Dla cienkich warstw o szczególnie wysokim oporze sięgającym 10^{12} Ω , zakres napięć rozciągał się od -9 do 9 V. Miało to na celu podwyższenie mierzonego prądu, oraz umożliwienie pomiarów w niższych temperaturach i zminimalizowanie wpływu szumów na mierzony prąd. W celu upewnienia się, że nie ma dodatkowego wpływu pochodzącego od wyższego napięcia mierzone były dwie charakterystyki w temperaturze pokojowej, po jednej dla obu zakresów. Każdy z punktów charakterystyki był średnią z 20 kolejnych pomiarów, otrzymanych po czasie 3 minut od przyłożenia napięcia w danej temperaturze, lub pomiar był przerywany jeśli względne odchylenie standardowe kolejnych 10 średnich nie przekraczało 2%. Przy pomiarach zaniebano takie czynniki jak wpływ światła, wymianę ciepła z otoczeniem, czy opór przewodów łączących kontakty z multimetrem.



Rysunek 3.5: Zdjęcie uchwytu do pomiarów elektrycznych cienkich warstw.

Prąd mierzony był dwusondowo między dwiema elektrodami wykonanymi ze stopu miedzi przyłożonymi do powierzchni próbki (rysunek 3.5). Elektrody te umieszczone były na specjalnych sprężynkach w celu wyeliminowania zakłóceń związanych z pracą kompresora. Wartość prądu zmieniała się w bardzo szerokim zakresie, od 10^{-5} A do nawet 10^{-14} A w zależności od struktury cienkiej warstwy, przyłożonego napięcia czy temperatury. Do pomiarów prądu wykorzystano multimetr firmy Keithley.

Cienkie warstwy umieszczane były w specjalnym uchwycie (rysunek 3.5) wewnątrz kriostatu firmy Oxford. Przed rozpoczęciem procesu schładzania, wewnątrz kriostatu wytwarzana była wysoka próżnia rzędu 10^{-4} mBar. W przeciwnym razie mogłoby dochodzić do skraplania się zanieczyszczeń w niskich temperaturach lub niechcianej wymiany ciepła. Wysoka próżnia otrzymywana była za pomocą pompy turbomolekularnej firmy Pfeiffer. Schemat układu pomiarowego został przedstawiony na rysunku 3.6.

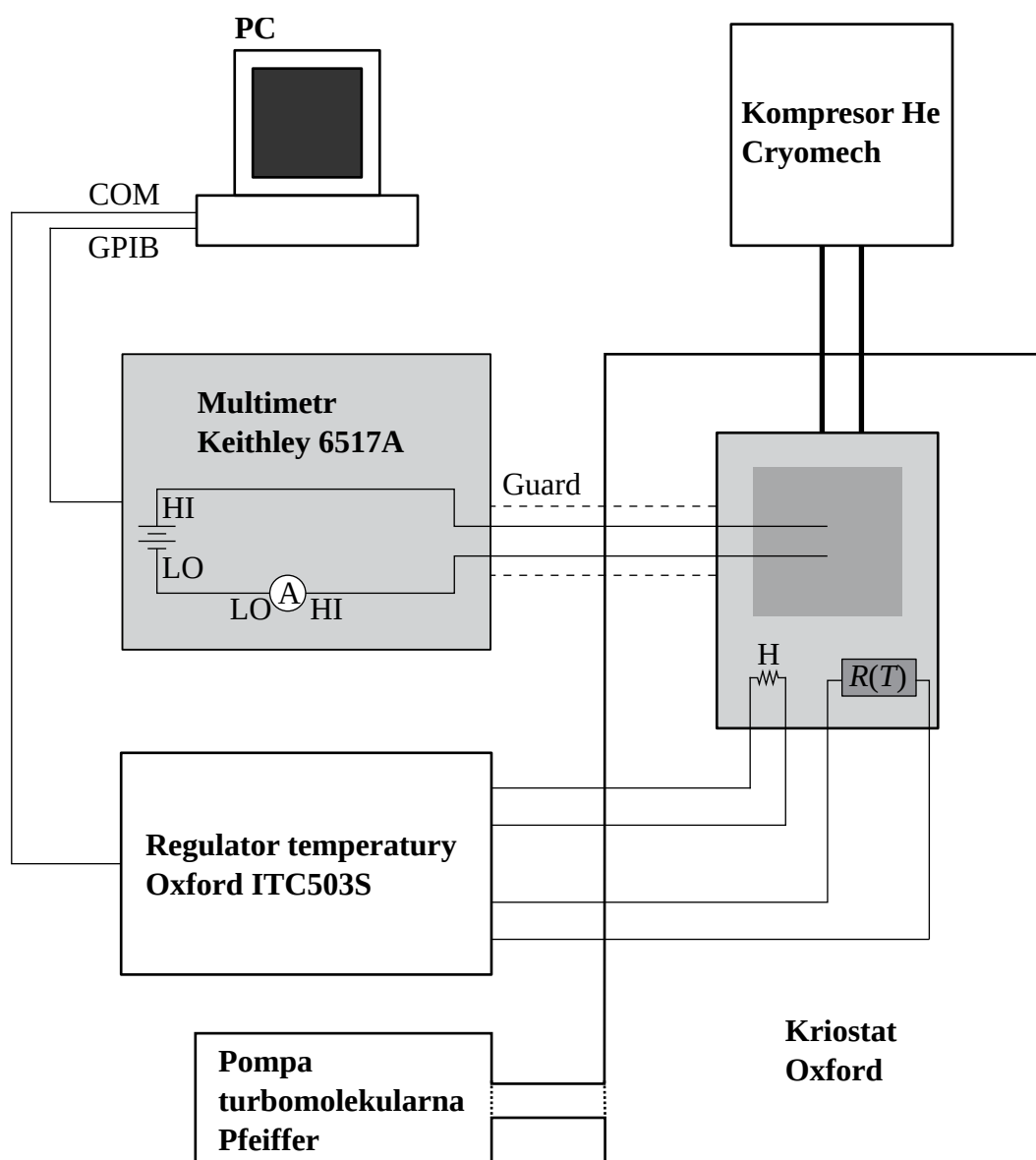
W celu automatyzacji pomiarów został napisany program w LabView, gdzie jako szablon wykorzystano oprogramowanie dostarczone przez firmę Keithley.

Konduktancja $G = 1/R$ jest powiązana z przewodnością σ zależnością,

$$\sigma = G \frac{l}{S} = G \frac{l}{hd}, \quad (3.8)$$

uwzględniającą wymiary obiektu przewodzącego prąd, gdzie l jest odległością między elektrodami, a $S = hd$ jest polem przekroju. Z kolei h i d są wymiarami poprzecznymi, z których d jest grubością cienkiej warstwy. Przyjmując, że iloraz l/h jest stały dla wszystkich warstw można przedstawić wpływ grubości na przewodnictwo przez przybliżone wyrażenie

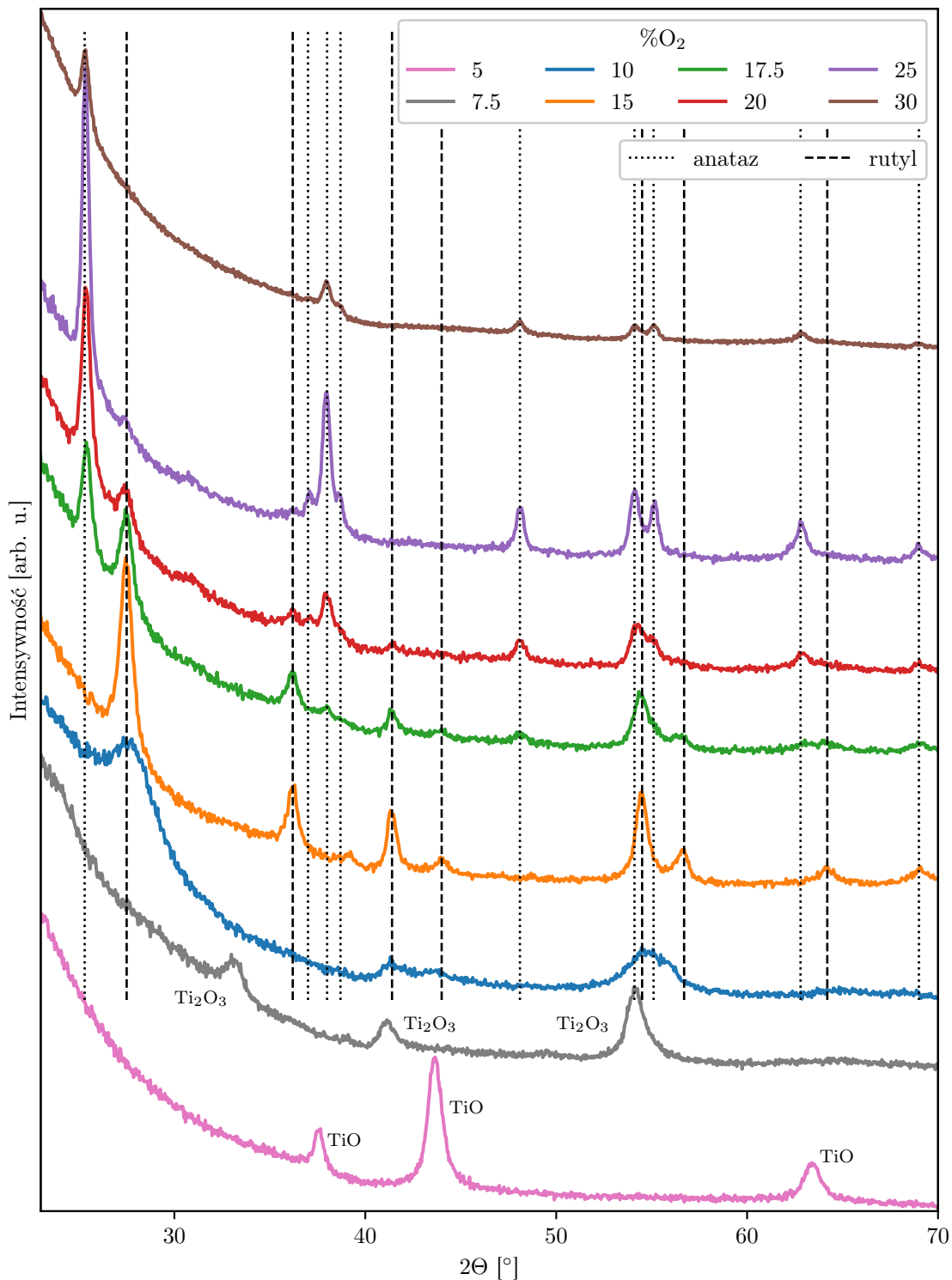
$$\sigma \approx \frac{G}{d}. \quad (3.9)$$



Rysunek 3.6: Schemat układu do pomiarów elektrycznych. A – amperomierz; HI – wysoki potencjał; LO – niski potencjał; $R(T)$ – termometr oporowy; H – grzałka.

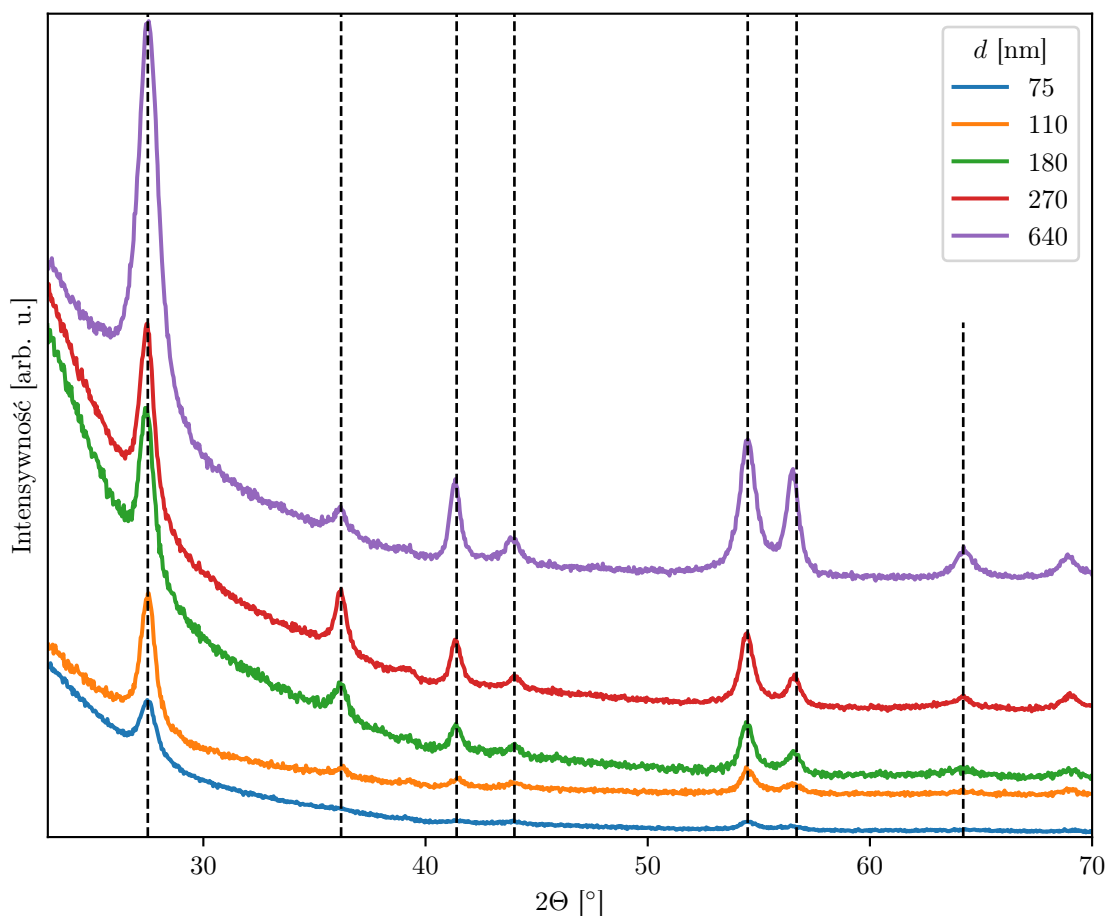
3.2 Wyniki pomiarów GID

W procesie nanoszenia cienkich warstw skład atmosfery gazowej modyfikowano poprzez zmianę ilości tlenu w stosunku do argonu, przy zachowanym stałym przepływie całkowite-



Rysunek 3.7: Dyfraktogramy dla serii cienkich warstw otrzymanych przy różnej ilości tlenu. Linie przerywane i kropkowane wskazują położenie refleksów pochodzącego odpowiednio od fazy rutylu i anatazu.

go (40 sccm). Ilość tlenu wyrażona jako $[\eta_{O_2}/(\eta_{O_2} + \eta_{Ar})] \cdot 100\%$ zmieniała się w granicach od 5 do 30%. W przypadku warstw otrzymanych metodą reaktywnego rozpylania obserwuje się wyraźną zależność pomiędzy składem atmosfery gazowej a składem fazowym tych warstw. Na rysunku 3.7 przedstawiono dyfraktogramy cienkich warstw nanoszonych w temperaturze 350°C w atmosferze o różnej zawartości tlenu. Warstwy otrzymane przy najniższych zawartościach tlenu w gazie roboczym wykazują strukturę niższych tlenków tytanu, tj. TiO i Ti₂O₃ odpowiednio dla 5 i 7.5% tlenu. Ze wzrostem ilości tlenu pojawia się dwutlenek tytanu, warstwy krystalizują w strukturze rutyłu i/lub anatazu. Zastosowanie mieszanki o zawartości 10 lub 15% tlenu pozwala na otrzymanie fazy rutyłu, jednak warstwy, nanoszone przy wyższej ilości tlenu, tj. 15% są lepiej skryształizowane o czym świadczy znaczne zmniejszenie szerokości połówkowej refleksów. Warstwy, których proces wzrostu prowadzono w atmosferze zawierającej tlen od 17.5 do 25% są mieszaniną anatazu i rutyłu. W oparciu o refleksy o największej intensywności pochodzące od faz anatazu (101) i rutyłu (110), zgodnie z wyrażeniem (3.1), określono udział wagowy anatazu, który zmieniał od 41 do 90%. Dalszy wzrost ilości tlenu (30%) prowadzi do otrzymania tylko fazy anatazu. W tabeli 3.1 zebrano informacje o składzie fazowym warstw (V_A) oraz średniej wielkości krystalitów, które zostały określone na podstawie wzoru (3.2).



Rysunek 3.8: Dyfraktogramy dla serii cienkich warstw o różnej grubości.

Rysunek 3.8 ilustruje dyfraktogramy GID dla warstw nanoszonych w różnym czasie w mieszance argon/tlen o zawartości 15% tlenu. Grubość warstw zmieniała się od 75 nm do 640 nm. Warstwy o grubości 75 nm wykazują obecność jedynie dobrze wykształconego refleksu rutylu (110). Ze wzrostem grubości następuje wzrost ilości refleksów pochodzących od fazy rutylu.

Tabela 3.1: Seria cienkich warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu w procesie nanoszenia: d – grubość, V_R/V_A – udział wagowy fazy rutylu/anatazu, L_{XRD} – średni rozmiar kryształitów, L_{SEM} – średni rozmiar ziaren, R – rutyl, A – anataz

$\% \text{O}_2 = \frac{\eta_{\text{O}_2}}{\eta_{\text{O}_2} + \eta_{\text{Ar}}} 100\%$	Grubość d [nm]	Skład fazowy	L_{XRD} [nm]	L_{SEM} [nm]
5	280	TiO	-	22
7.5	280	Ti ₂ O ₃	-	38
10	360	Drobnokrystaliczny TiO ₂ o strukturze rutylu	4.3 (R)	35
15	400	TiO ₂ o strukturze rutylu	9.9 (R)	70
17.5	320 – 340	TiO ₂ $V_R = 59\%$, $V_A = 41\%$	10.8 (R), 14.3 (A)	60
20	320	TiO ₂ $V_A = 74\%$, $V_R = 26\%$	12.1 (R), 14.8 (A)	55
25	360	TiO ₂ $V_A = 90\%$, $V_R = 10\%$	19.3 (R), 18.5 (A)	57
30	230	TiO ₂ o strukturze anatazu	15.9 (A)	42

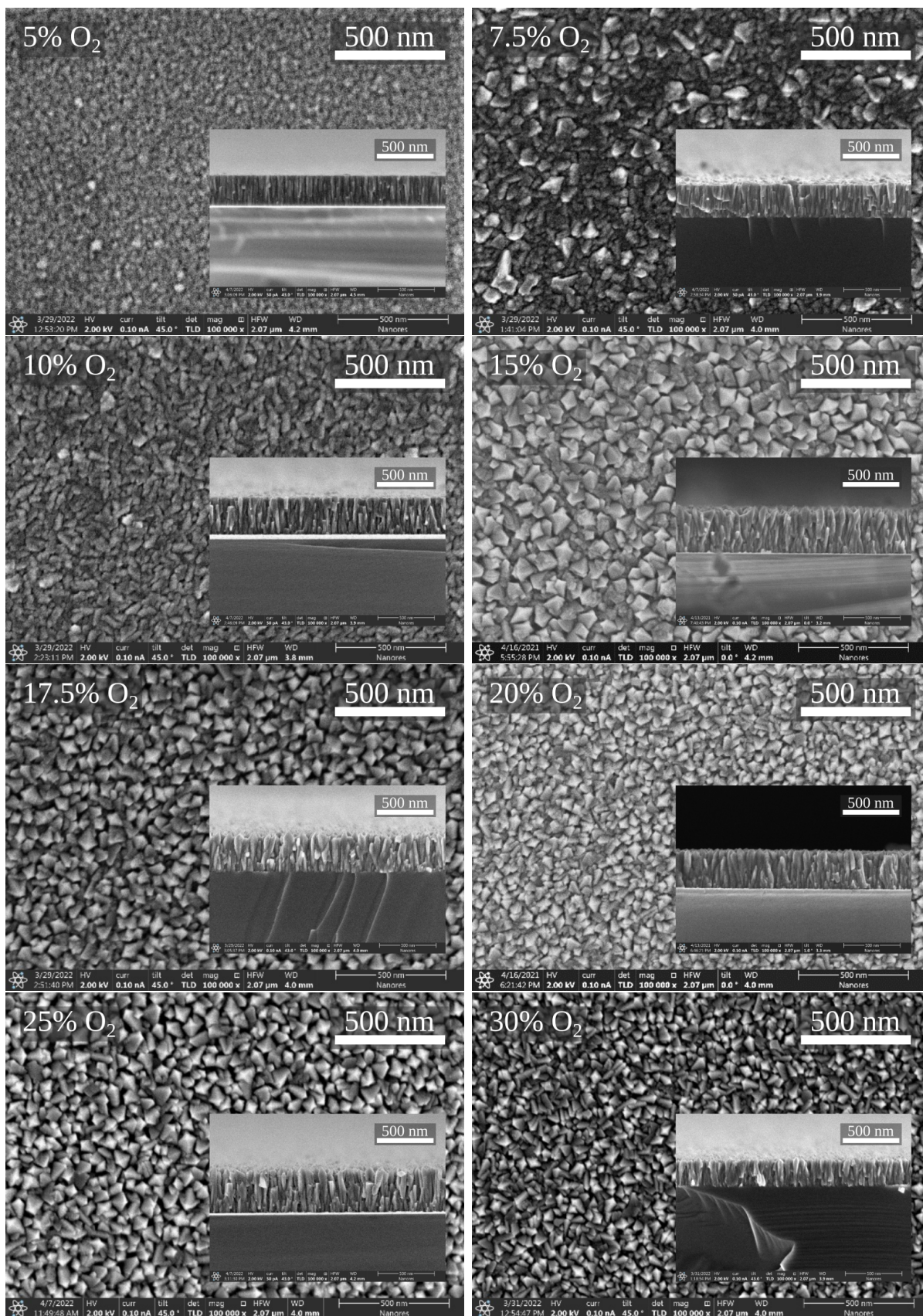
Tabela 3.2: Wykaz cienkich warstw w serii o różnej grubości d otrzymanych przy zawartości tlenu 15%. Podana jest tu zarówno wielkość kryształitów L_{XRD} jak i wielkość ziaren L_{SEM} .

d [nm]	Skład fazowy	Rozmiar kryształitów L_{XRD} [nm]	Rozmiar ziaren L_{SEM} [nm]
75	Rutyl	10	17
110	Rutyl	10	25
180	Rutyl	13	45
270	Rutyl	13	60
640	Rutyl	13	100

3.3 Wyniki pomiarów SEM

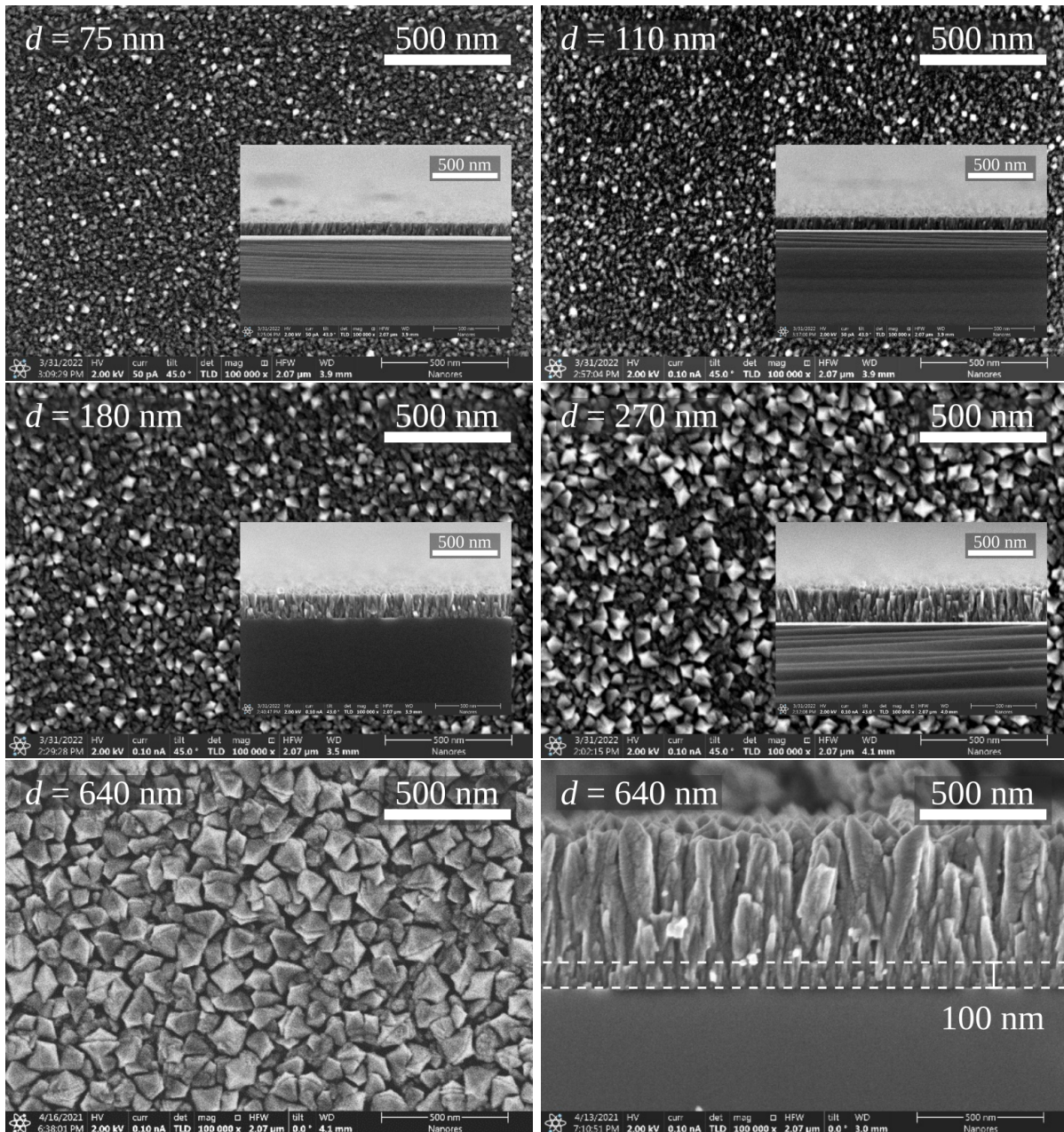
Obraz powierzchni cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu w procesie rozpylania katodowego, otrzymany metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przedstawiają rysunki 3.9 – 3.10. Ze zmianą składu fazowego (rysunek 3.7) następuje zmiana morfologii cienkich warstw. Jak pokazano na rysunku 3.9, wszystkie warstwy są równomiernie osadzone na podłożu i składają się z kolumn o różnym kształcie wierzchołków, płaskim lub piramidalnym. Średnica ziarna L_{SEM} została określona na podstawie obrazów powierzchni. Dla 5% O_2 można zaobserwować bardzo gładką i jednolitą warstwę ziaren TiO o małej średnicy, w większości o wielkości od 10 do 30 nm. Powierzchnia zaczyna być bardziej szorstka dla warstw otrzymanych w atmosferze zawierającej 7.5% O_2 i składających się z dwóch rodzajów ziaren Ti_2O_3 , małych regularnych i dużych wydłużonych. Warstwy o strukturze rutylu są drobnokryształiczne w przypadku zastosowania 10% O_2 , natomiast wzrost ilości tlenu powoduje że warstwy są dobrze skryształizowane, rozmiar ziaren wzrasta do 70 nm, a na powierzchni obserwuje się tworzenie struktur piramidalnych. W miarę wzrostu ilości tlenu i dominacji fazy anatazu w mieszaninie anataz-rutyl, średnia wielkość ziarna maleje, a warstwy wydają się bardziej gęste i mniej szorstkie.

Na rysunkach 3.10 przedstawione są zdjęcia SEM powierzchni oraz przełamów dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymanych przy 15% O_2 . Wraz ze wzrostem grubości warstwy rośnie rozmiar ziaren, który w zależności od grubości zmienia się od 17 do 100 nm (tabela 3.2). Dla dwóch najcieńszych warstw rozmiar ziaren jest porównywalny z rozmiarem kryształitów L_{XRD} otrzymanym z pomiarów GID (rysunek 3.8), niewielki rozmiar ziaren oraz granice między nimi mogą mieć więc istotny wpływ na przewodnictwo. Powierzchnia w przypadku tych próbek jest też zauważalnie gładsza. W przypadku warstw o grubości 180 nm lub większej można dostrzec bardzo silny wzrost wielkości ziaren oraz szorstkości powierzchni. Na zdjęciach przełamów (wstawki na rysunku 3.10) widać, że warstwy mają budowę kolumnową, która dla cieńszych warstw jest gęsto upakowana a



Rysunek 3.9: Zdjęcia SEM powierzchni i przełamów dla serii cienkich warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu.

kolumny mają regularny kształt. W miarę wzrostu grubości warstw kształt kolumn ulega modyfikacji, dla grubszych warstw można zaobserwować, że kolumny przyjmują kształt litery „V” a ich przekrój poprzeczny rośnie wraz ze wzrostem grubości warstw.

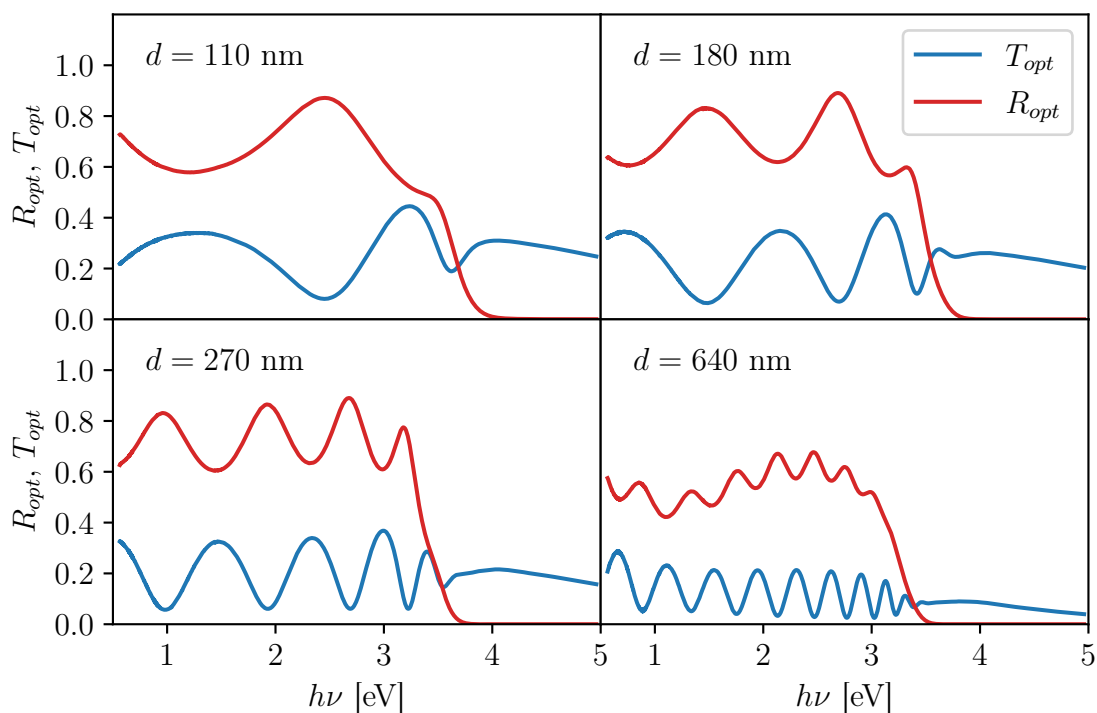


Rysunek 3.10: Zdjęcia SEM powierzchni i przełamów dla serii cienkich warstw o różnej grubości, otrzymane przy zawartości tlenu w mieszance argon/tlen wynoszącej 15%.

Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej GID oraz elektronowej mikroskopii skaningowej SEM pozwalają na obserwację ewolucji mikrostruktury cienkich warstw TiO_2 w kolejnych etapach wzrostu. Warstwy o grubości do 110 nm mają gładką powierzchnię i charakteryzują się budową drobnoziarnistą o szerokości kolumn około 17 – 25 nm. W następnych etapach wzrostu, czyli dla warstw o większej grubości następuje wzrost szorstkości powierzchni, co jest konsekwencją zmiany kształtu i szerokości kolumn.

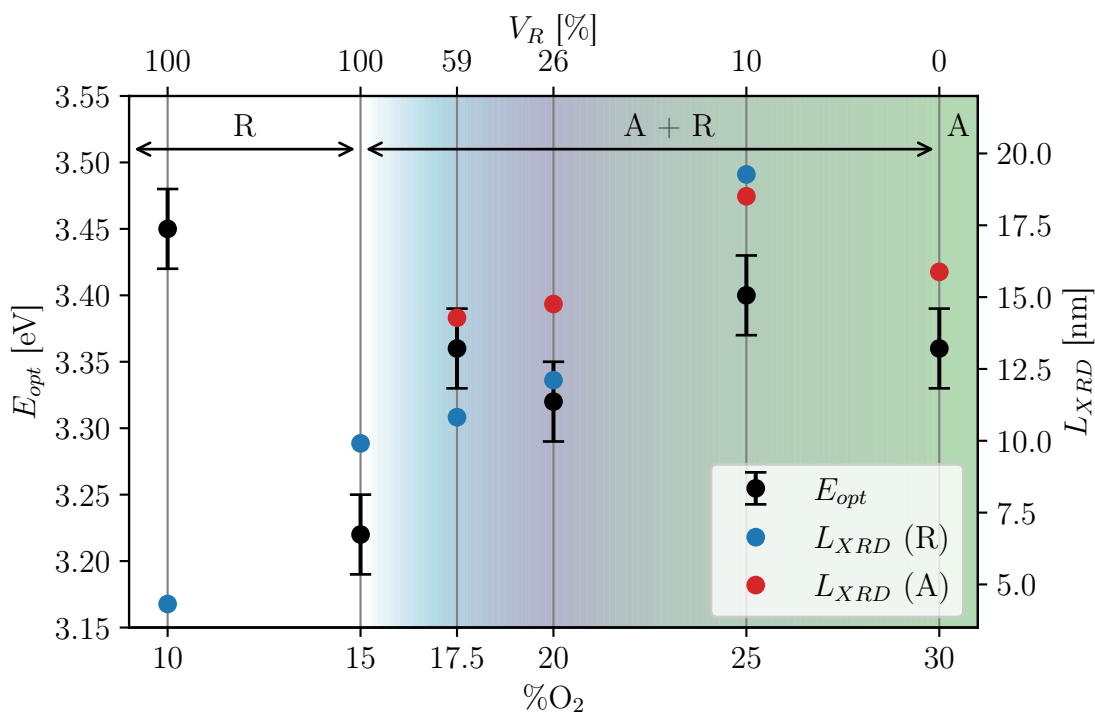
3.4 Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych

Rysunek 3.11 przedstawia spektralne zależności współczynników transmisji i odbicia cienkich warstw TiO_2 otrzymywanych w tych samych warunkach (15% O_2) ale przy różnym czasie nanoszenia. Wzrost grubości warstw znajduje znaczące odzwierciedlenie w przebiegu $T_{opt}(h\nu)$ i $R_{opt}(h\nu)$. Wpływ grubości uwidacznia się wyraźnie w zakresie słabej absorpcji, ze wzrostem grubości d zwiększa się ilość interferencji we współczynnikach T_{opt} i R_{opt} . W przypadku TiO_2 , który charakteryzuje się wysokim współczynnikiem załamania, występowanie interferencji w zakresie słabej absorpcji spowodowane jest wielokrotnym odbiciem od granicy warstwa-powietrze i warstwa-podłoże (rysunek 3.2). Metoda obwiedni (podrozdział 3.1.4) wymaga odpowiedniej ilości maksimumów i minimumów interferencyjnych na wykresach $T_{opt}(h\nu)$ i $R_{opt}(h\nu)$ dla danego materiału, co oznacza że zastosowanie tej metody jest możliwe dla warstw o grubości $d > 200$ nm.



Rysunek 3.11: Współczynnik transmisji T_{opt} i odbicia R_{opt} w funkcji długości fali dla cienkich warstw o różnej grubości nanoszonych w atmosferze o zawartości 15% O_2 .

Cienkie warstwy TiO_2 o grubościach do 270 nm charakteryzują się wysokimi wartościami współczynników T_{opt} i R_{opt} w zakresie słabej absorpcji. Jednak dla energii fotonów światła mniejszych od 2 eV występuje obniżenie maksymalnej wartości współczynników T_{opt} i R_{opt} . Dla warstw o największej grubości 640 nm widoczna jest silna modyfikacja właściwości optycznych w obszarze słabej absorpcji. Zmniejszenie wartości współczynników T_{opt} i R_{opt} w zakresie widzialnym spowodowane jest wzrostem współczynnika absorpcji światła. Warstwy otrzymywane przy obniżonej ilości tlenu w stosunku do argonu wykazują znaczne odstępstwo od składu stechiometrycznego (rysunek 3.13).



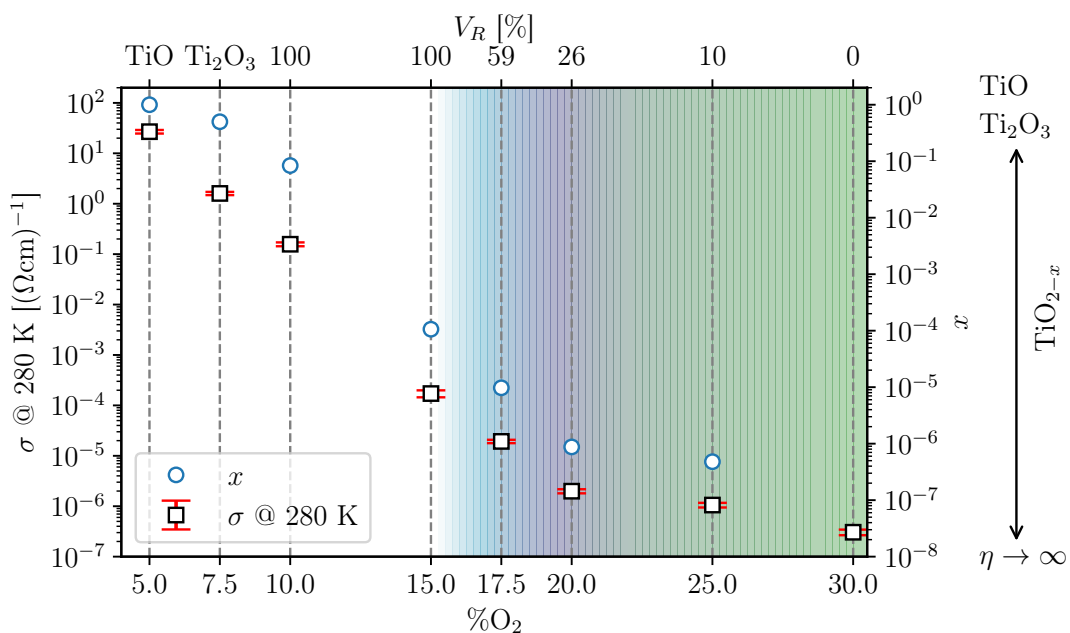
Rysunek 3.12: Zależność wartości optycznej przerwy wzbronionej E_{opt} i wielkości krystalitów L_{XRD} od zawartości tlenu w mieszaninie argon/tlen, gdzie A – anataz, R – rutył. Gradient kolorów obrazuje zmianę udziału fazy rutyłu.

Wpływ składu fazowego warstw TiO_{2-x} otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu na wartość optycznej przerwy wzbronionej przedstawiono na rysunku 3.12. Umieszczono na nim również wielkość krystalitów określoną w oparciu o szerokość połówkową refleksów GID (tabela 3.1). Najwyższą wartość $E_{opt} = 3.45$ eV uzyskano dla warstwy o strukturze rutyłu i wielkości krystalitów L_{XRD} około 4.5 nm. W przypadku warstw rutyłu otrzymywanych w atmosferze 15% O₂ o dwukrotnie większych krystalitach obserwuje się znaczny spadek przerwy optycznej (3.22 eV). Warstwy TiO_{2-x} nanoszone przy wyższej ilości tlenu, 17.5 – 25%, są mieszaniną fazy anatazu i rutyłu o wartości optycznej E_{opt} 3.37 – 3.40 eV, natomiast dla TiO_{2-x} w formie anatazu i krystalitach 16 nm, E_{opt} wynosi 3.36 eV. Wartości przerwy wzbronionej dla słabo skrytalizowanych lub krystalicznych cienkich warstw są wyższe od wartości przerwy wzbronionej uzyskanych dla materiałów monokrystalicznych czy polikrystalicznych, które wynoszą 3.0 eV i 3.2 eV odpowiednio dla TiO_2 w formie rutyłu i anatazu [102, 103, 104, 35]. Przesunięcie krawędzi absorpcji podstawowej w kierunku ultrafioletu związane jest z występowaniem tzw. rozmiarowego efektu kwantowego w nanomateriałach [105].

3.5 Wyniki pomiarów elektrycznych

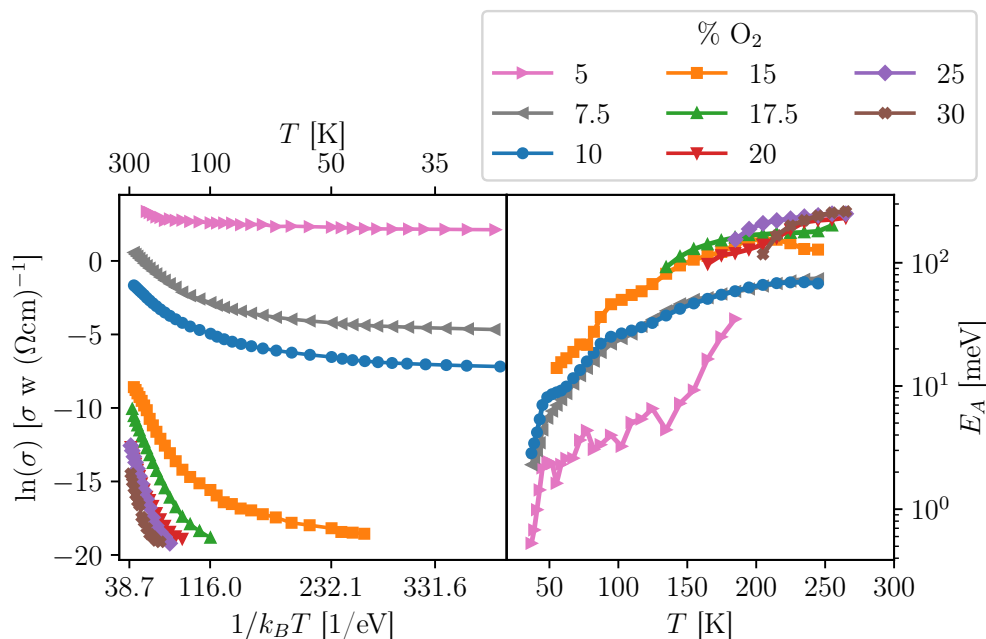
Na rysunku 3.13 pokazano zależność przewodności σ w temperaturze 280 K od udziału procentowego O_2 w mieszance $Ar+O_2$, przy którym otrzymywano warstwy. W przypadku serii warstw różniących się składem fazowym obserwuje się znaczny spadek przewodności ze zmianą zawartości tlenu w procesie nanoszenia. Największe zmiany przewodności (7 rzędów wielkości) występują dla tlenków tytanu otrzymywanych w atmosferze zawierającej od 5 do 20% O_2 . Na rysunku 3.13 umieszczono również wartość odstępstwa od składu stechiometrycznego dla tlenków TiO , Ti_2O_3 i TiO_{2-x} .

Tlenki tytanu można opisać wspólną formułą $Ti_\eta O_{2\eta-1}$, gdzie dla $\eta = 1$ otrzymujemy TiO , dla $\eta = 2$ Ti_2O_3 , a gdy $\eta \rightarrow \infty$ TiO_2 . Wartość parametru x wyznaczono w oparciu o zależność $x = f(\sigma@280\text{ K})$ przyjmując $x = 1$ dla TiO , $x = 0.5$ dla Ti_2O_3 oraz $x = 0$ dla stechiometrycznego tlenku tytanu TiO_2 wykazującego najmniejszą wartość σ . W przypadku TiO_{2-x} zmiany przewodnictwa są związane z różną ilością defektów punktowych w postaci wakancji tlenowych [106, 107].

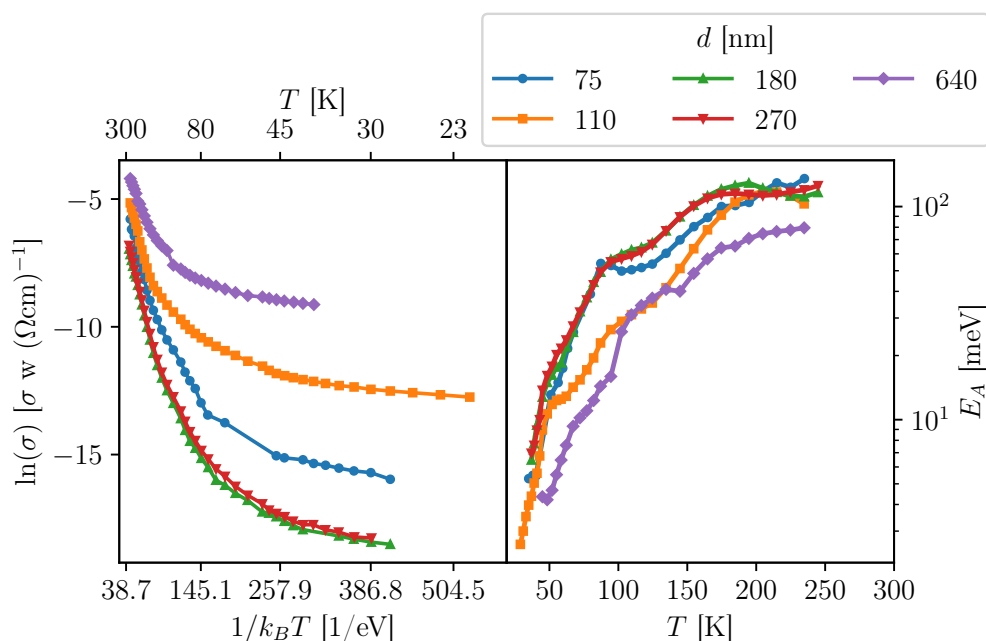


Rysunek 3.13: Zmiana przewodności σ i parametru x w funkcji zawartości tlenu w mieszance O_2/Ar w procesie nanoszenia cienkich warstw. Gradient kolorów obrazuje zmianę udziału fazy rutylu.

Konsekwencją wpływu odstępstwa od stechiometrii na σ dla warstw TiO_{2-x} otrzymywanych w atmosferze o zawartości O_2 powyżej 15% jest występowanie znacznego oporu warstw w niskich temperaturach, w następstwie czego przeprowadzenie niskotemperaturowych pomiarów elektrycznych było niemożliwe. Wpływ grubości warstw na własności elektryczne badano więc dla warstw otrzymanych przy 15% O_2 dla których możliwy był pomiar przewodnictwa w pełnym zakresie temperatur (rysunek 3.15).



Rysunek 3.14: Zmiana przewodności oraz energii aktywacji w funkcji temperatury dla serii cienkich warstw naniesionych przy różnej zawartości tlenu.



Rysunek 3.15: Zmiana przewodności oraz energii aktywacji w funkcji temperatury dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O_2 .

Rysunki 3.14 i 3.15 przedstawiają wykresy przewodności σ oraz energii aktywacji E_A w funkcji temperatury uzyskane dla dwóch serii cienkich warstw różniących się składem fazowym w wyniku zmiany zawartości tlenu w mieszaninie O_2/Ar oraz grubością. Dla każdej serii pomiarów można zaobserwować wyraźny wzrost przewodności z temperaturą oraz istnienie dwóch zakresów temperatur, gdzie przewodność zmienia się w sposób liniowy. W wysokich temperaturach jest ona szybkozmienną funkcją temperatury, a z kolei w obszarze niskich temperatur zmienia się bardzo nieznacznie.

Na wykresach przedstawiających energię aktywacji obliczoną jako pochodną postaci $d \ln \sigma / d(1/k_B T)$ obserwuje się odwrotną zależność, w wysokich temperaturach E_A zmienia się nieznacznie w zakresie od 100 do 120 meV, w niskich temperaturach natomiast szybko zanika. Zachowanie to wskazuje na istnienie dwóch różnych mechanizmów przewodnictwa w niskich i wysokich temperaturach [60, 83, 108], gdzie zakres temperatur 100 – 150 K jest obszarem zmian, w którym dochodzi do zmiany charakteru przewodnictwa.

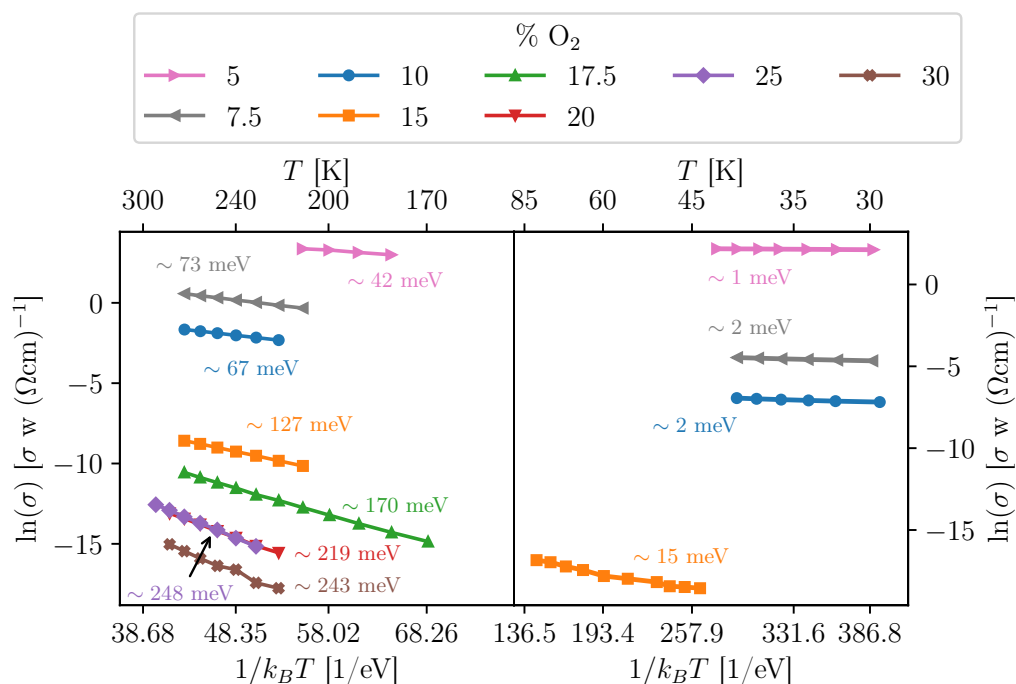
Brak zmian wartości energii aktywacji w wysokich temperaturach może wskazywać na przewodnictwo w postaci przeskoków między najbliższymi sąsiadami (*NNH* – *Nearest Neighbour Hopping*). W modelu tym energia aktywacji jest niezależna od temperatury, a przeskoki zachodzą na stałą odległość. W niskich temperaturach natomiast dochodzi do zmiany natury przewodnictwa elektrycznego, można więc rozważyć przejście *NNH* \rightarrow *VRH* Motta (*VRH* – *Variable Range Hopping*) i zmianę natury przeskoków. W prezentowanej pracy rozważono sytuację, gdzie w wysokich temperaturach transport elektronów zachodzi poprzez przeskoki o stałej (*NNH*) lub zmiennej odległości (*VRH*) bez oddziaływania elektron-elektron. W obszarze niskich temperatur natomiast przewodnictwo elektryczne zachodzić będzie na drodze przeskoków o zmiennej odległości z uwzględnieniem oddziaływania elektron-elektron (*VRH-ES*). To skłoniło nas do rozważenia więc przejść postaci (*NNH*, *VRH*) \rightarrow *VRH-ES* [72, 70]. Dodatkowo w zakresie wysokich temperatur uwzględniono powstawanie barier energetycznych na granicy krystalitów (*GBM*), obniżających ruchliwość nośników [48, 50].

Na rysunkach 3.16 i 3.17 zaprezentowane są wykresy przewodności odpowiednio w wysokich i niskich temperaturach wraz z dopasowanymi prostymi i otrzymanymi energiami aktywacji wyliczonymi jako współczynnik nachylenia funkcji $\ln \sigma \propto 1/k_B T$. Porównując wartości E_A można zauważyć, że energia aktywacji jest z dobrym przybliżeniem stała (110 – 120 meV) dla warstw otrzymanych w tych samych warunkach ale o różnej grubości warstwy oraz, że wyraźnie zależy od zawartości tlenu w procesie nanoszeniu warstw. Wyjątkiem jest warstwa o największej grubości 640 nm, dla której obserwuje się znaczny spadek wartości E_A w wysokich temperaturach. Dla wszystkich warstw, za wyjątkiem próbki otrzymanej przy 15% O₂ energia aktywacji w niskich temperaturach przyjmuje wartości poniżej 10 meV. Dla warstw różniących się składem fazowym i odstępstwem od stechiometrii, E_A przyjmuje wartości od 42 do 243 meV w zakresie wysokich temperatur.

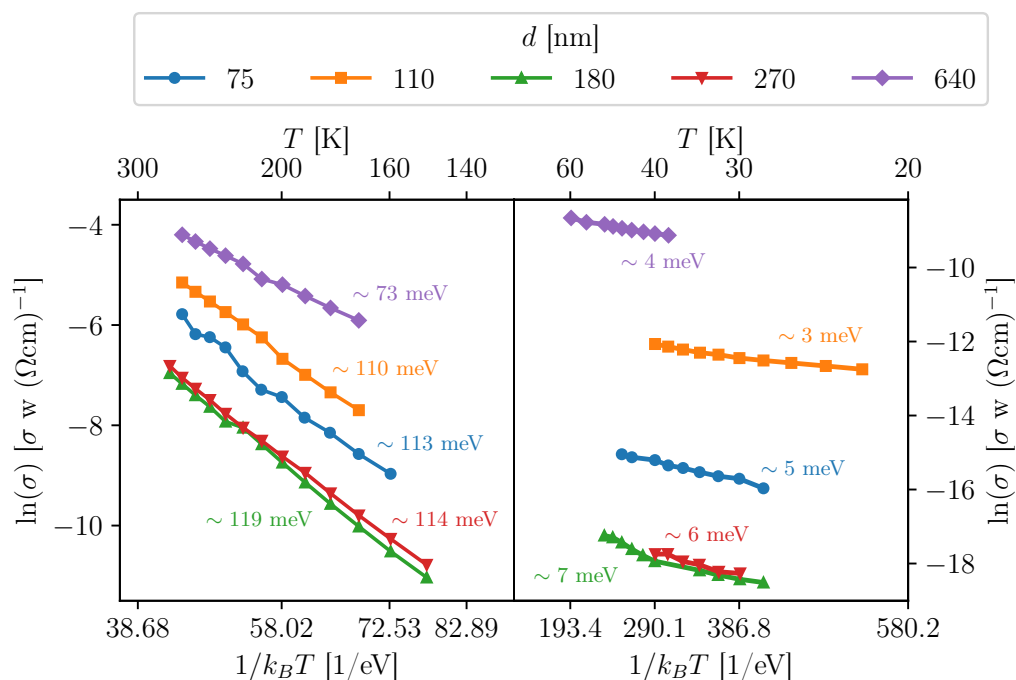
W ogólnym przypadku energia aktywacji może być traktowana jako suma entalpii tworzenia nośników i energii aktywacji ruchliwości. Obserwowany spadek w tym zakresie temperatur ze wzrostem odstępstwa od stechiometrii jest związany ze wzrostem koncentracji donorów których źródłem są defekty punktowe.

W tabeli 3.3 przedstawiono wartości względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r , masy efektywnej m^*/m_0 i efektywnego promienia Bohra a_B^* (równanie (2.3) w rozdziale 2) dla serii warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu. W oparciu o wyniki pomiarów GID (rysunek 3.7) określono udział fazy rutylu w warstwach otrzymywanych w mieszaninach

Ar/O₂ od 10% do 30% O₂. Próbki otrzymane przy 10, 15 i 30% są jednofazowe, dlatego parametry mają taką samą wartość.



Rysunek 3.16: Zależność temperaturowa $\ln \sigma(1/k_B T)$ w wysokich i niskich temperaturach wraz z wyliczonymi energiami aktywacji dla cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu w mieszanke argon/tlen.



Rysunek 3.17: Zależność temperaturowa $\ln \sigma(1/k_B T)$ w wysokich i niskich temperaturach wraz z wyliczonymi energiami aktywacji dla cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O₂.

W przypadku warstw nanoszonych przy zawartości tlenu od 17.5 do 30% obserwuje się zmianę udziału wagowego fazy rutylu. Związana z tym jest znaczna zmiana względnej

przenikalności elektrycznej, masy efektywnej i efektywnego promienia Bohra. Rozważono dwa przypadki połączenia krystalitów/ziaren: równoległego i szeregowego, gdzie dla fazy rutylu i anatazu parametry są takie same, a różnice pojawiają się w przypadku mieszanin anataz-rutyl.

Tabela 3.3: Wartości względnej przenikalności elektrycznej ε_r , masy efektywnej m^*/m_0 i efektywnego promienia Bohra a_B^* dla serii cienkich warstw TiO_{2-x} nanoszonych przy różnej zawartości tlenu.

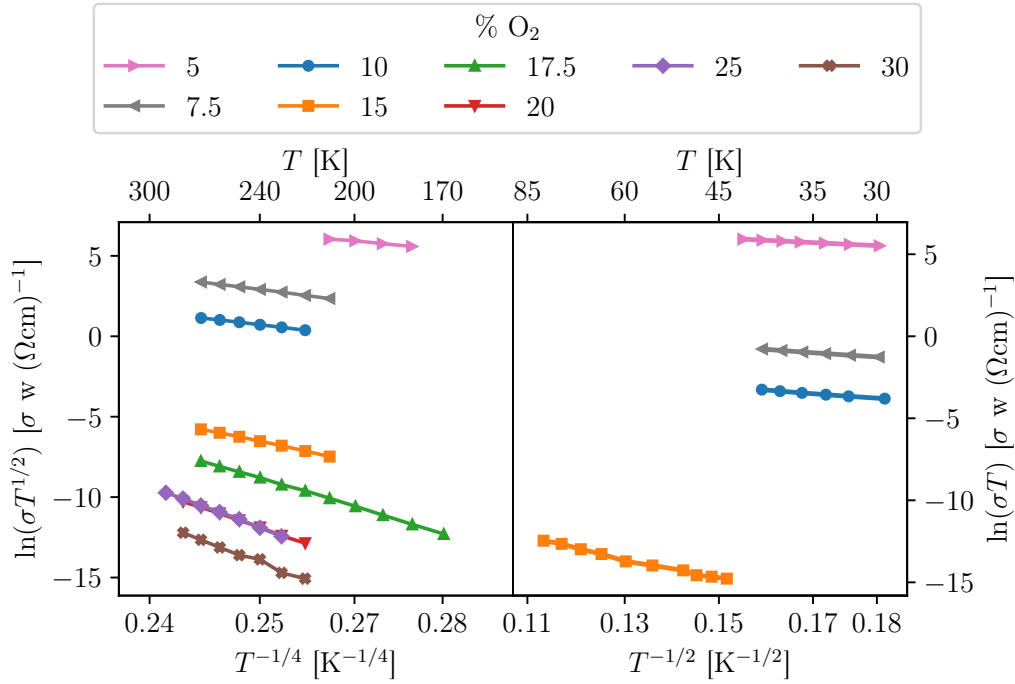
O_2 [%]	V_R	Połączenie równoległe		Połączenie szeregowe		m^*/m_0
		ε_r	a_B^* [nm]	ε_r	a_B^* [nm]	
10	1	127	0.34	127	0.34	20
15	1	127	0.34	127	0.34	20
17.5	0.6	94.2	0.41	73.5	0.32	12.4
20	0.3	69.6	0.59	55.8	0.48	6.7
25	0.1	53.2	0.97	48.1	0.88	2.9
30	0	45	2.38	45	2.38	1

3.5.1 Modele hoppingowe w niskich i wysokich temperaturach.

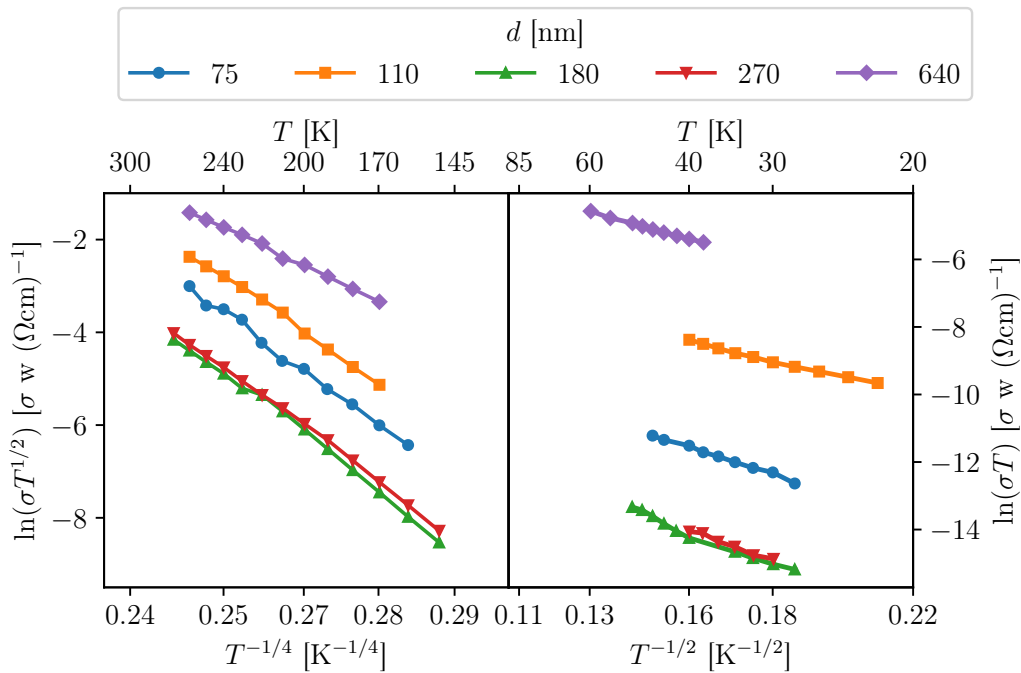
Rysunki 3.18 i 3.19 przedstawiają przewodność σ w funkcji temperatury w wysokich i niskich temperaturach, odpowiednio jako $\ln(\sigma T^{1/2})$ vs $(T^{-1/4})$ i $\ln(\sigma T)$ vs $(T^{-1/2})$. W tabelach 3.4 – 3.7 zostały podane otrzymane wartości temperatury charakterystycznej T_0 i współczynnika σ_0 dla obu serii próbek. Otrzymano je na drodze dopasowania w wysokich lub niskich temperaturach odpowiednio dla *VRH* Motta i *VRH-ES*. Wartości T_0 zostały także przedstawione na rysunkach 3.21 i 3.22.

Jako wyznacznik jakości dopasowania zastosowano współczynnik korelacji Pearsona r_p , a zakresy obszarów wysoko i niskotemperaturowych wyznaczono maksymalizując wartość r_p . Dobrane zakresy temperatur zostały podane w tabelach 3.4 – 3.7, dla każdej z próbek obliczono także temperaturę przejścia T_x między obszarem wysoko i niskotemperaturowym. Uzyskano ją jako punkt przecięcia prostych dopasowanych do funkcji $\ln(\sigma)(1/k_B T)$ w zakresie wysoko i niskotemperaturowym (rysunek 3.20). Wartość temperatury T_x przyjmowała wartości między 90 a 142 K, jej średnia wartość wyniosła 109 K. Nie zaobserwowano zależności między T_x a składem fazowym, odstępstwem od stechiometrii czy grubością warstwy.

Wartości temperatury charakterystycznej w modelu *VRH* Motta 3D zmieniały się w zakresie od 10^6 do 10^9 , z kolei dla *VRH* Motta 2D i *VRH-ES* wartości T_0 były od-

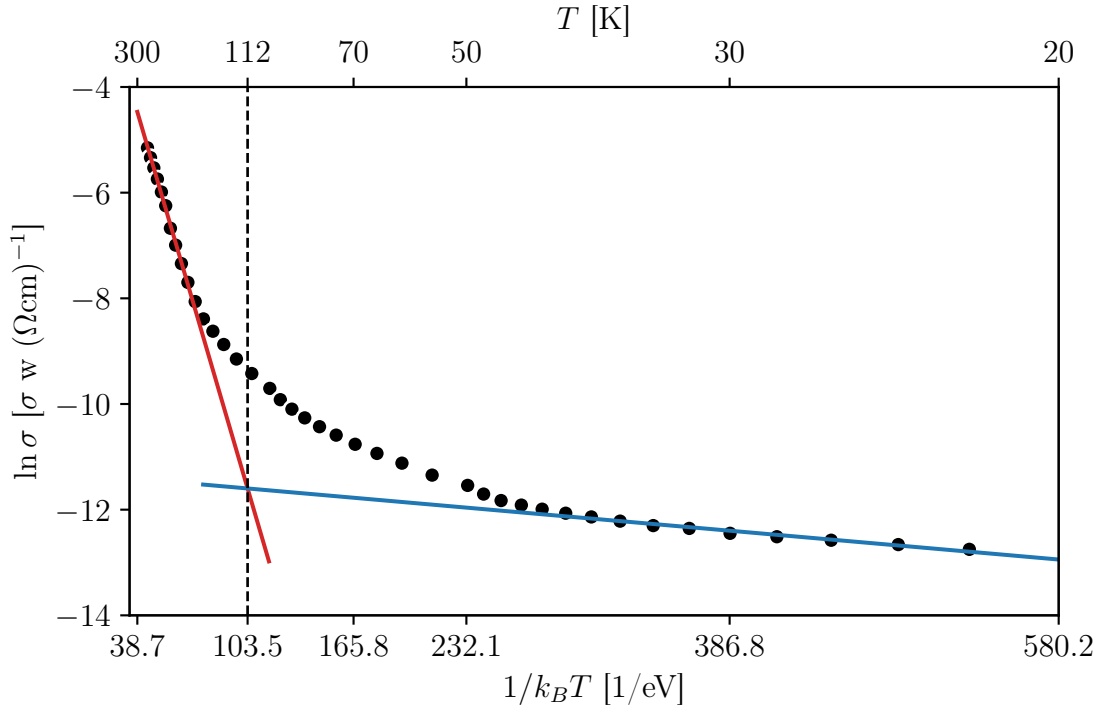


Rysunek 3.18: Zależność $\ln(\sigma T^{1/2})(T^{-1/4})$ i $\ln(\sigma T)(T^{-1/2})$, dla serii cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu.



Rysunek 3.19: Zależność $\ln(\sigma T^{1/2})(T^{-1/4})$ i $\ln(\sigma T)(T^{-1/2})$, dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O_2 .

powiednio w przybliżeniu dwa i sześć rzędów mniejsze. Dla wszystkich cienkich warstw współczynnik Pearsona jest większy od 0.99, co wskazuje na znaczną liniowość danych oraz uzasadnia stosowanie modeli hoppingowych w rozważanych zakresach.



Rysunek 3.20: Metoda wyznaczania temperatury przejścia T_x , na przykładzie warstwy o grubości 110 nm otrzymanej przy 15% zawartości tlenu.

Tabela 3.4: Wyniki dopasowania modelu *VRH* Motta 3D ($s = 1/4$) i 2D ($s = 1/3$) do danych dla cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, a r_p to współczynnik korelacji Pearsona.

O_2 [%]	$s = 1/4$			$s = 1/3$			T [K]
	T_M [K]	σ_0	r_p	T_M^{2D} [K]	σ_0	r_p	
5	4.0×10^6	5.4×10^7	0.99597	1.7×10^5	1.1×10^6	0.99653	180 – 210
7.5	1.7×10^7	2.1×10^8	0.99978	4.9×10^5	1.5×10^7	0.99985	210 – 270
10	1.2×10^7	6.1×10^6	0.99974	3.8×10^5	6.1×10^6	0.99981	220 – 270
15	1.2×10^8	6.5×10^8	0.99945	2.1×10^6	3.2×10^5	0.99957	210 – 270
17.5	5.0×10^8	4.7×10^{12}	0.99971	5.7×10^6	1.1×10^{10}	0.99982	170 – 270
20	8.6×10^8	5.0×10^{13}	0.99962	8.8×10^6	4.4×10^{10}	0.99967	220 – 280
25	1.2×10^9	3.0×10^{15}	0.99962	1.2×10^7	1.1×10^{10}	0.99970	230 – 290
30	1.3×10^9	5.5×10^{14}	0.99531	1.2×10^7	1.5×10^7	0.99543	220 – 280

Tabela 3.5: Wyniki dopasowania modelu *VRH-ES* ($s = 1/2$) do danych dla cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu gdzie T_{ES} jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, r_p to współczynnik korelacji Pearsona, a T_X jest temperaturą przejścia między obszarem wysoko i niskotemperaturowym. Średnia wartość T_x wyniosła 116 K.

O_2 [%]	T_{ES} [K]	σ_0	r_p	T [K]	T_X [K]
5	1.9×10^2	3.2×10^3	0.99982	30 – 42	142
7.5	3.9×10^2	1.0×10^1	0.99945	30 – 40	108
10	4.4×10^2	1.1×10^0	0.99885	30 – 40	100
15	3.7×10^3	3.5×10^{-3}	0.99573	44 – 80	112

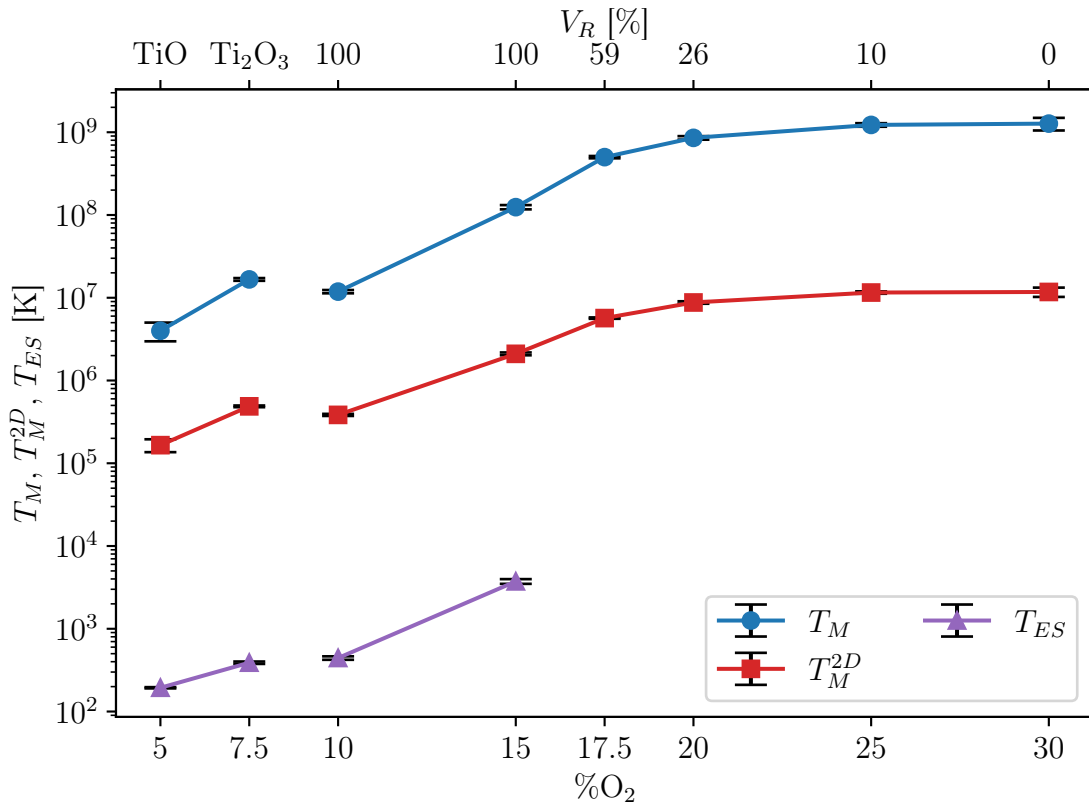
Tabela 3.6: Wyniki dopasowania modelu *VRH* Motta 3D ($s = 1/4$) i 2D ($s = 1/3$) do danych dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O_2 gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, a r_p to współczynnik korelacji Pearsona.

d [nm]	$s = 1/4$			$s = 1/3$			T [K]
	T_M [K]	σ_0	r_p	T_M^{2D} [K]	σ_0	r_p	
75	1.2×10^8	1.4×10^{10}	0.99750	2.0×10^6	4.6×10^7	0.99754	160 – 260
110	1.0×10^8	7.5×10^9	0.99819	1.8×10^6	4.1×10^7	0.99849	170 – 260
180	1.5×10^8	1.5×10^{10}	0.99787	2.3×10^6	3.7×10^7	0.99835	150 – 270
270	1.3×10^8	6.3×10^9	0.99917	2.1×10^6	2.0×10^7	0.99945	150 – 270
640	2.3×10^7	9.5×10^6	0.99879	5.9×10^5	4.1×10^5	0.99893	170 – 260

Na rysunkach 3.21 i 3.22 przedstawiających wykresy temperatury T_0 w funkcji zawartości tlenu w procesie nanoszenia oraz grubości warstw (przy stałym % O_2) dla trzech modeli przewodnictwa *VRH* widać, że kształt zmiany T_0 w funkcji zawartości tlenu lub grubości warstwy jest identyczny dla wszystkich typów przewodnictwa. Dla serii warstw różniących się składem fazowym można zaobserwować wzrost wartości temperatury T_0 z minimum lokalnym dla wartości 10% O_2 , które zanika dla *VRH-ES* gdzie $T_{ES}[7.5\%O_2] \approx T_{ES}[10\%O_2]$. Istnienie tej zmiany trendu związane jest ze zmianą odstępstwa od stechiometrii badanego materiału. Monotoniczny wzrost T_0 obserwuje się dla warstw TiO_{2-x} , gdzie największy przyrost temperatury T_0 występuje dla warstw otrzymanych przy 10-20% O_2 , które charakteryzują się największą zmianą odstępstwa x (rysunek 3.21).

Tabela 3.7: Wyniki dopasowania modelu $VRH-ES$ ($s = 1/2$) do danych dla serii cienkich warstw o różnej grubości otrzymywanych przy zawartości 15% O_2 gdzie T_{ES} jest temperaturą charakterystyczną, σ_0 to współczynnik liczbowy o wymiarze $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{2s}$, r_p to współczynnik korelacji Pearsona, a T_X jest temperaturą przejścia między obszarem wysoko i niskotemperaturowym. Średnia wartość T_x wyniosła 102 K.

d [nm]	T_{ES} [K]	σ_0 $[(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}]$	r_p	Zakres T [K]	T_x
75	1.1×10^3	1.8×10^{-3}	0.99716	28 – 46	97
110	5.3×10^2	8.3×10^{-3}	0.99650	22 – 40	112
180	1.6×10^3	4.0×10^{-4}	0.98980	28 – 50	94
270	1.3×10^3	2.3×10^{-4}	0.99012	30 – 40	90
640	7.8×10^2	4.8×10^{-1}	0.99860	38 – 60	115

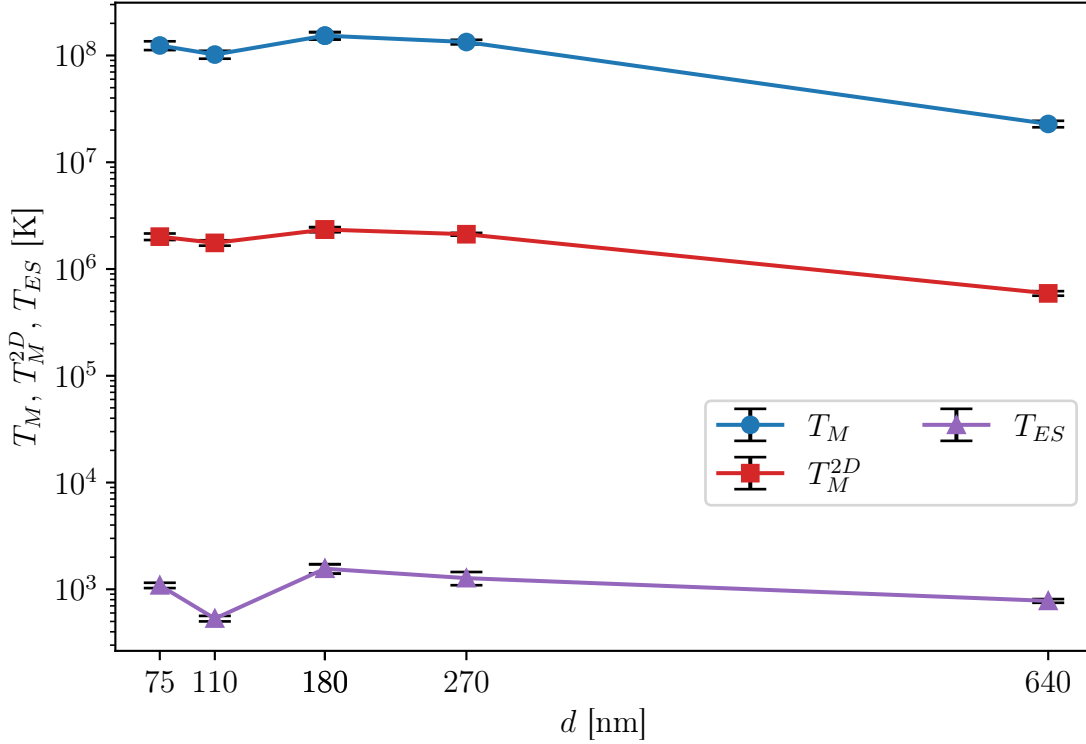


Rysunek 3.21: Zmiana temperatury charakterystycznej w funkcji zawartości tlenu.

Cienkie warstwy o różnej grubości były nanoszone przy zawartości tlenu 15% zawierają tylko fazę rutylu. Zmiany temperatury charakterystycznej T_0 w tym przypadku nie są już tak duże. Na rysunku 3.22 można zaobserwować istnienie minimum dla $d = 110$ nm związane ze wzrostem rozmiaru krystalitów między warstwami o grubości 110 i 180 nm.

W tabelach 3.8 i 3.9 zawarte są wyniki obliczeń opartych na modelu hoppingowym o zmiennej odległości dla warstw o strukturze rutylu. W przypadku warstw nanoszonych

przy różnej zawartości tlenu widać znaczną różnicę w wartościach między warstwami otrzymywanymi przy 10 i 15% O₂. Różnica ta wynika może wynikać z zastosowania różnych zakresów niskotemperaturowych, czego konsekwencją z kolei są różne wartości T_{ES} . Znaczna zmiana w wartości parametrów może także być związana z różnymi rozmiarami krystalitów dla tych materiałów.



Rysunek 3.22: Zmiana temperatury charakterystycznej w funkcji grubości warstw.

Tabela 3.8: Obliczone wartości parametrów dla warstw o strukturze rutylu, otrzymanych przy różnej zawartości tlenu, gdzie ξ to długość lokalizacji, N_F i N_F^{2D} to odpowiednio trójwymiarowa i dwuwymiarowa gęstość stanów na poziomie Fermiego, a Δ_C to energetyczna przerwa kulombowska.

O ₂ [%]	ξ [nm]	N_F [cm ⁻³ eV ⁻¹]	Δ_C [meV]	N_F^{2D} [cm ⁻² eV ⁻¹]
10	10.5	1.5×10^{16}	0.21	3.8×10^{11}
15	1.2	8.8×10^{17}	1.60	5.0×10^{12}

W przypadku serii warstw o różnej grubości dla większości warstw długość lokalizacji zmienia się w zakresie 3 – 6 nm, trzy- i dwu- wymiarowa gęstość stanów jest rzędu odpowiednio 10^{16} i 10^{11} cm⁻³eV⁻¹, a wartość przerwy kulombowskiej zmienia się od 0.2 do 0.4 meV (tabela 3.9). Wyjątkiem jest warstwa o grubości 110 nm, która wyraźnie odbiega od pozostałych. Gęstość stanów jest aż o rząd wielkości mniejsza niż dla pozostałych próbek, wartość przerwy Δ_C jest trzykrotnie mniejsza, a długość lokalizacji jest

równa prawie 10 nm. Jest to efekt dużo mniejszej temperatury charakterystycznej T_{ES} (tabela 3.7 i rysunek 3.22), co z kolei jest związane z mniejszym nieporządkiem niż w pozostałych warstwach. Objawia się to wyraźnie wyższym przewodnictwem w stosunku do cieńszych warstw (rysunek 3.17).

Tabela 3.9: Obliczone wartości parametrów dla serii warstw o rosnącej grubości, gdzie ξ to długość lokalizacji, N_F i N_F^{2D} to odpowiednio trójwymiarowa i dwuwymiarowa gęstość stanów na poziomie Fermiego, a Δ_C to energetyczna przerwa kulombowska.

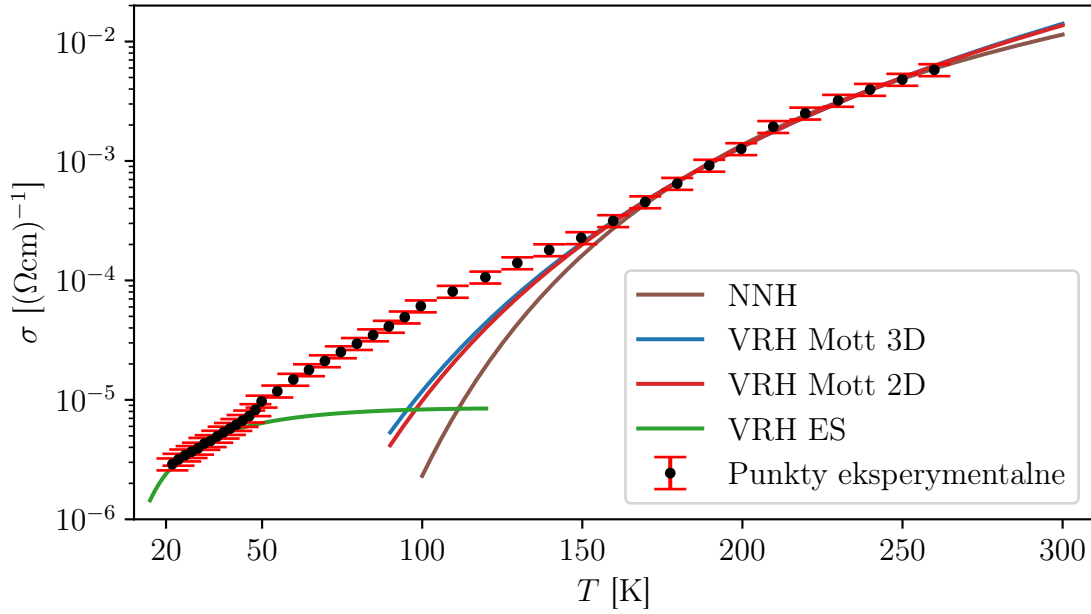
d [nm]	ξ [nm]	N_F [$\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$]	Δ_C [meV]	N_F^{2D} [$\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$]
75	4.3	2.2×10^{16}	0.25	4.41×10^{11}
110	8.7	3.1×10^{15}	0.10	1.20×10^{11}
180	3.0	5.2×10^{16}	0.39	7.76×10^{12}
270	3.6	3.3×10^{16}	0.31	5.71×10^{11}
640	5.9	4.4×10^{16}	0.36	7.67×10^{11}

Dla wszystkich warstw wartość przerwy kulombowskiej jest mniejsza od 1.6 meV, oraz w konsekwencji $\Delta_C < k_B T$. Co więcej, jak będzie to później pokazane, dla wszystkich warstw spełniony jest warunek $\Delta_{hop,ES} > k_B T$. Wartość przerwy kulombowskiej będzie więc zdecydowanie mniejsza od średniej odległości przeskoku $\Delta_{hop,ES}$, co jest to związane z dużą wartością przenikalności dielektrycznej w TiO_2 . Jednakże przejścia typu VRH Motta $\rightarrow VRH-ES$ są także obserwowane w układach z małą przerwą kulombowską [70].

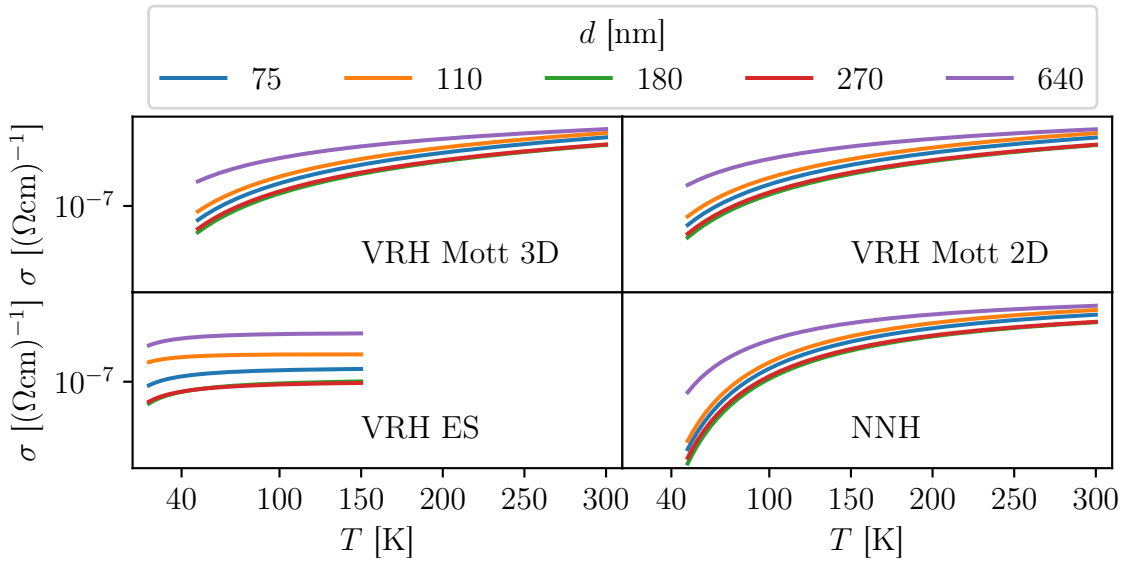
W ramach modeli hoppingowych przeprowadzono kilka serii dopasowań w niskich oraz wysokich temperaturach. Rysunek 3.23 przedstawia wykresy przewodności otrzymane dla każdego z tych modeli wraz z nałożonymi punktami eksperymentalnymi. Widać na nim, że żaden model nie opisuje dobrze przewodnictwa w pełnym zakresie temperatur. Co więcej, występuje znaczna różnica w niskich temperaturach między modelami VRH (2D i 3D) a NNH , będącym przewodnictwem aktywowanym termicznie. Różnica ta jest związana z brakiem termicznych drgań sieci umożliwiających transport nośników w modelu NNH .

Rysunek ten dobrze obrazuje także fakt, że w zakresie wysokotemperaturowym wszystkie trzy modele (VRH 3D/2D i NNH) równie dobrze opisują przewodnictwo. Nie jest więc możliwym określenie, który z modeli jest tym dominującym, na podstawie samych wykresów przewodnictwa. W tym celu należy zastosować warunki dla parametrów hoppingowych opisane wzorami (2.42) (podrozdział 2.1.3).

Na rysunku 3.24 przedstawiono wykresy przewodnictwa dla serii warstw o różnej grubości otrzymanych przy 15% tlenu. Widać na nich, że kształty wykresów przewodności w funkcji temperatury otrzymanych z różnych modeli pozostaje w przybliżeniu stały między warstwami. Można więc się spodziewać, że rysunek 3.23 będzie miał podobną postać dla pozostałych warstw.

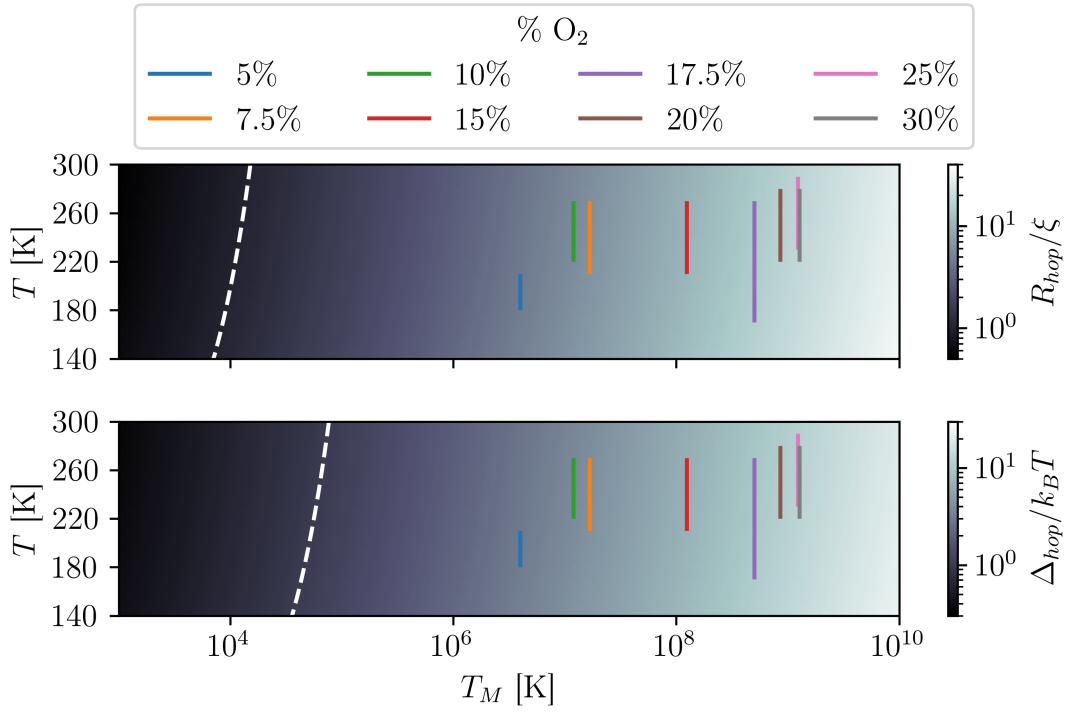


Rysunek 3.23: Zestawienie wyników eksperymentalnych z zależnością $\sigma(T)$ obliczoną dla parametrów otrzymanych z dopasowań dla cienkiej warstwy o grubości 110 nm i otrzymanej przy 15% O_2 .

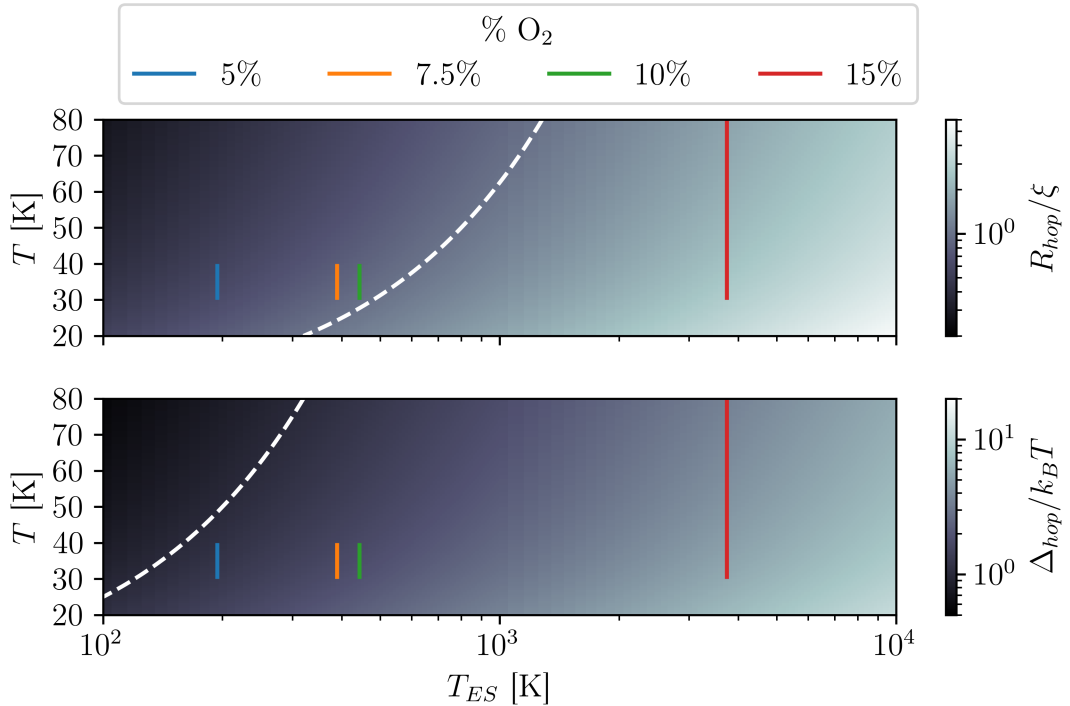


Rysunek 3.24: Zależność przewodności od temperatury obliczona dla parametrów otrzymanych z dopasowań dla różnych modeli przewodnictwa i warstw o różnej grubości.

Dla obu serii cienkich warstw zostały wykonane mapy parametrów hoppingowych, na które naniesiono wartości otrzymane dla każdej z próbek. Korzystając tych map można zweryfikować stosowalność modeli *VRH* dla badanych warstw. Modele *VRH* Motta 3D i ES można stosować w danym zakresie temperatur jeżeli odległość przeskoków R_{hop} jest większa od długości lokalizacji ξ , a energia przeskoku Δ_{hop} jest większa od energii termicznej $k_B T$ (rozdział 2.1.3).

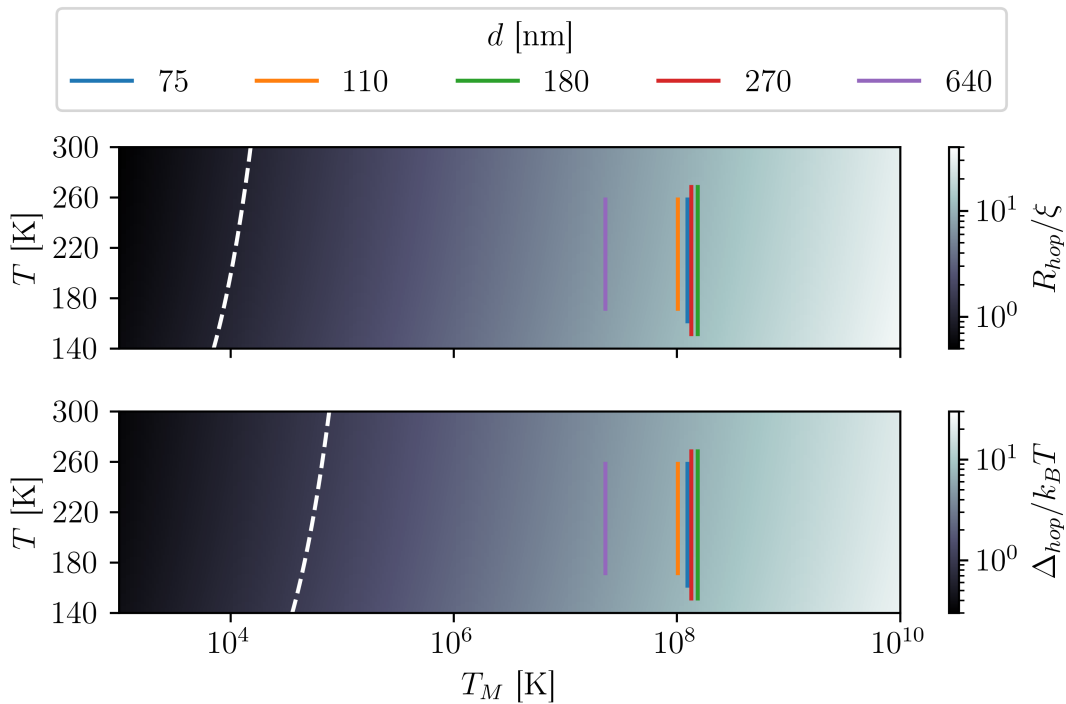


Rysunek 3.25: Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru Motta z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.



Rysunek 3.26: Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru ES z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.

W przypadku serii warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu w mieszance argon/tlen, odległość i energia przeskoku są znacznie większe od odpowiednio długości lokalizacji i energii termicznej. Ze względu na wysoki opór cienkich warstw, warunki dla *VRH-ES* zostały sprawdzone tylko dla warstw nanoszonych przy zawartości 5 – 15% tlenu. Dla wszystkich próbek spełniony jest warunek dla ilorazu $\Delta_{hop}/k_B T$, jednakże tylko dla próbki tej serii uzyskanej przy zawartości 15% O₂ jest spełniony warunek $R_{hop} > \xi$, co z kolei może być związane ze znaczną długością lokalizacji (tabela 3.8). Jej wartość dla tych próbek przekracza 10 nm, co jest wartością znacznie większą od typowej wartości otrzymywanej dla półprzewodników szerokopasmowych [109, 60, 61, 110, 111, 62, 107, 70, 79], co z kolei jest związane z małą wartością temperatury charakterystycznej T_{ES} otrzymaną z dopasowań.

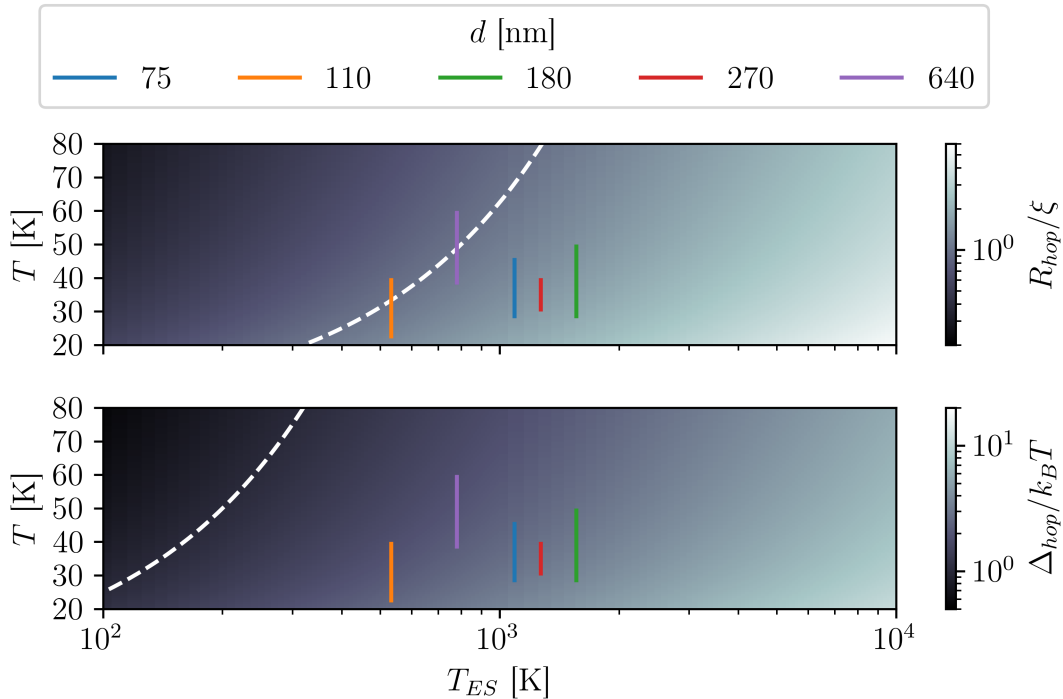


Rysunek 3.27: Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru Motta z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw o różnej grubości. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.

Dla serii cienkich warstw o różnej grubości, Δ_{hop} jest zdecydowanie większe od $k_B T$ dla obu obszarów, podobnie spełniony jest warunek $R_{hop} > \xi$ w modelu *VRH* Motta. Jednakże iloraz R_{hop}/ξ dla warstw o grubości 110 i 640 nm nie spełnia warunków w pełnym zakresie temperatur. Powyżej 35 K i 50 K odpowiednio dla 110 nm i dla 640 nm, długość przeskoku jest mniejsza od długości lokalizacji. Podobnie jak w przypadku poprzedniej serii może to być spowodowane wyjątkowo dużą wartością ξ , która dla tych próbek wyniosła 8.70 i 5.94 nm.

Dla serii cienkich warstw o różnej grubości, Δ_{hop} jest zdecydowanie większe od $k_B T$ dla obu obszarów, podobnie spełniony jest warunek $R_{hop} > \xi$ w modelu *VRH* Motta. Jednakże

iloraz R_{hop}/ξ dla warstw o grubości 110 i 640 nm nie spełnia warunków w pełnym zakresie temperatur. Powyżej 35 K i 50 K odpowiednio dla 110 nm i dla 640 nm, długość przeskoku jest mniejsza od długości lokalizacji. Podobnie jak w przypadku poprzedniej serii może to być spowodowane wyjątkowo dużą wartością ξ , która dla tych próbek wyniosła 8.70 i 5.94 nm.



Rysunek 3.28: Mapy parametrów hoppingowych dla obszaru ES z naniesionymi wartościami dla serii cienkich warstw o różnej grubości. Białe przerywane linie wytyczają miejsca, gdzie $R_{hop}/\xi = 1$ oraz $\Delta_{hop}/k_B T = 1$.

W tabelach 3.10 i 3.11 podane zostały wartości długości i energii hoppingu dla obszarów Motta i ES. Wartości te zostały obliczone odpowiednio dla temperatur 230 i 40 K. W przypadku serii warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu można zaobserwować zauważalny spadek średniej odległości R_{hop} oraz wzrost średniej energii Δ_{hop} zarówno dla obszaru Motta jak i ES. Wynika stąd, że w miarę zwiększania zawartości tlenu przy nanoszeniu próbek będą preferowane przeskoki na mniejszą odległość ale między stanami bardziej oddalonymi energetycznie.

Jak pokazano na rysunku 3.13, warstwy otrzymywane przy większej zawartości O_2 wykazują niższą przewodność. Oznacza to, że w materiałach niestechiometrycznych w miarę zwiększania przewodności transport elektronów będzie zachodzić średnio między stanami bliższymi w przestrzeni, ale bardziej oddalonymi energetycznie. Objawia się to także brakiem wyników niskotemperaturowych dla warstw nanoszonych przy zawartości tlenu powyżej 17.5% (tabela 3.10).

Z kolei dla serii warstw o różnej grubości odległość przeskoku pozostaje w przybliżeniu stała, za wyjątkiem warstwy o grubości 110 nm, gdzie widać wyraźne maksimum dla obu

obszarów. Dla dwóch najcieńszych warstw o grubości 75 i 110 nm odległość $R_{hop,M}$ jest porównywalna z grubością warstw. W przypadku pozostałych próbek, pomimo wzrostu grubości warstw od 180 do 640 nm, $R_{hop,M}$ przyjmuje wartości z zakresu 31.8 – 39.6 nm.

Tabela 3.10: Odległość i energia przeskoku obliczone dla serii cienkich warstw otrzymanych przy różnej zawartości tlenu. Parametry zostały obliczone w temperaturach 230 i 40 K dla obszaru Motta i ES odpowiednio.

% O ₂	$R_{hop,M}$ @ 230 K [nm]	$\Delta_{hop,M}$ @ 230 K [meV]	$R_{hop,ES}$ @ 40 K [nm]	$\Delta_{hop,ES}$ @ 40 K [meV]
5	102.9	56.9	13.2	3.8
7.5	73.2	81.3	9.3	5.4
10	59.0	74.7	8.7	5.7
15	12.6	134.4	3.0	16.7
17.5		190.3		
20		217.6		
25		238.1		
30		240.0		

Tabela 3.11: Odległość i energia przeskoku obliczone dla serii cienkich warstw o różnej grubości. Parametry zostały obliczone w temperaturach 230 i 40 K dla obszaru Motta i ES odpowiednio.

d [nm]	$R_{hop,M}$ @ 230 K [nm]	$\Delta_{hop,M}$ @ 230 K [meV]	$R_{hop,ES}$ @ 40 K [nm]	$\Delta_{hop,ES}$ @ 40 K [meV]
75	43.2	134.3	5.5	9.0
110	84.2	127.9	7.9	6.3
180	31.8	141.6	4.6	10.8
270	37.7	136.8	5.1	9.7
640	39.6	88.0	6.6	7.6

3.5.2 Model granic międzyziarnowych

Dla obu serii próbek przeprowadzono także analizę w ramach modelu granic międzyziarnowych. Pozwala ona na uwzględnienie rozmiaru krystalitów w analizie w sposób jawny, a także na obliczenie koncentracji donorów N_D , średniej odległości między donorami r_D , kompensacji ładunku K i długości ekranowania Debye'a L_D , wyniki zawarto w tabelach 3.12 – 3.13.

W przypadku warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu zarówno średnia wielkość krystalitów L i wysokość bariery E_b rośnie w przedziale od 10 do 25% O₂ a następnie maleje dla próbki uzyskanej przy 30% O₂. Długość ekranowania Debye'a przyjmuje najmniejszą wartość dla drobnokrystalicznej warstwy rutylu (10% O₂) Koncentracja donorów zależy od odstępstwa od stechiometrii, ze spadkiem wartości parametru x następuje obniżenie koncentracji N_D , a co za tym idzie rośnie także średnia odległość między donorami. Spadek koncentracji donorów tłumaczy zanik przewodności w tej serii. Powolnemu wzrostowi odległości r_D towarzyszy wyraźny skok wartości efektywnego promienia Bohra (tabela 3.3), czego skutkiem jest przekroczenie granicy stosowalności modelu NNH , gdzie dla warstwy otrzymanej przy 30% O₂ $a_B^* \approx r_D$ i warunek (2.20) przestaje być spełniony.

Tabela 3.12: Wyniki dla modelu granic międzyziarnowych dla serii warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu, gdzie: L – średni rozmiar krystalitów, $L_D @ RT$ – długość ekranowania Debye'a w temperaturze pokojowej, $K = N_A/N_D$ – współczynnik kompensacji ładunku, gdzie N_A i N_D są odpowiednio koncentracją akceptorów i donorów, a r_D jest średnią odległością między donorami.

% O ₂	L_{XRD} [nm]	E_b [meV]	$L_D @ RT$ [nm]	K	Poł. równoległe		Poł. szeregowe	
					N_D [cm ⁻³]	r_D [nm]	N_D [cm ⁻³]	r_D [nm]
10	4.3	77.8	0.9	2.9×10^{-6}	2.3×10^{20}	1.0	2.3×10^{20}	1.0
15	9.9	137.6	1.5	3.4×10^{-4}	7.9×10^{19}	1.5	7.9×10^{19}	1.5
17.5	12.6	179.3	1.7		4.7×10^{19}	1.7	3.7×10^{19}	1.9
20	13.4	229.8	1.6		3.7×10^{19}	1.9	3.0×10^{19}	2.0
25	18.9	259.3	2.1		1.7×10^{19}	2.4	1.6×10^{19}	2.5
30	15.9	253.6	1.8		2.0×10^{19}	2.3	2.0×10^{19}	2.3

W przypadku serii cienkich warstw o różnej grubości (tabela 3.13) obserwuje się obniżenie koncentracji donorów N_D , z jednoczesnym wzrostem średniej odległości r_D , oraz wzrostem długości ekranowania Debye'a wraz ze wzrostem grubości warstw. Wysokość bariery na granicy krystalitów dla warstw o grubości 75 – 270 nm pozostaje w przybliżeniu stała i przyjmuje wartość między 118 i 127 meV, a następnie znacząco spada dla

najgrubszej warstwy.

W obu seriach współczynnik kompensacji K jest dużo mniejszy od 1. Jest to związane z dużą koncentracją donorów $N_D > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ we wszystkich próbkach, przy czym funkcję domieszki donorowej w TiO_2 pełnią wakancje tlenowe. Na podstawie tego można wnioskować, że wszystkie badane materiały są półprzewodnikami typu n.

Średnia odległość między donorami r_D w obu seriach nie przekracza 10 nm, co więcej dla większości przypadków jest ona mniejsza od 3 nm. Oznacza to, że dla większości próbek $r_D \geq \xi$ i może dochodzić do częściowego przekrycia funkcji falowych elektronów. Co więcej, jest to wartość znacznie większa od wielkości stałych sieciowych dla badanego materiału (tabela 1.1).

Tabela 3.13: Wyniki dla modelu granic międzyziarnowych dla serii warstw o różnej grubości, gdzie E_b jest wysokością bariery energetycznej, L_{XRD} to średni rozmiar krystalitów, $L_D @ \text{RT}$ to długość ekranowania Debye'a w temperaturze pokojowej, $K = N_A/N_D$ jest współczynnikiem kompensacji ładunku (gdzie N_A i N_D są odpowiednio koncentracją akceptorów i donorów), a r_D jest średnią odległością między donorami.

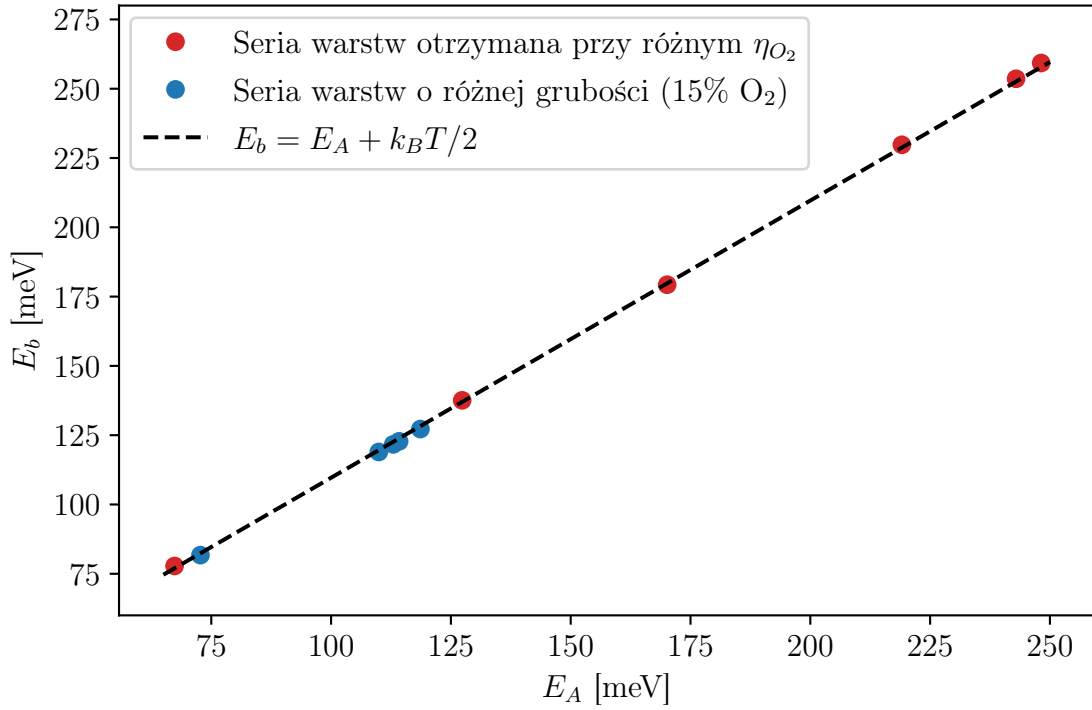
d [nm]	E_b [meV]	L_{XRD} [nm]	$L_D @ \text{RT}$ [nm]	N_D [cm^{-3}]	K	r_D [nm]
75	121.7	10	1.6	6.8×10^{19}	9.4×10^{-6}	1.5
110	119.0	10	1.7	6.7×10^{19}	1.4×10^{-6}	1.5
180	127.2	13	2.1	4.2×10^{19}	3.1×10^{-5}	1.8
270	122.8	13	2.1	4.1×10^{19}	2.0×10^{-5}	1.8
640	81.7	13	2.6	2.7×10^{19}	3.4×10^{-5}	2.1

W podrozdziale 2.2 pokazano, że warunek na istnienie barier jest spełniony w bardzo szerokim zakresie temperatur T i wysokości bariery E_b . W przypadku obu serii warstw wartość E_b znacznie przekracza wartość 20 meV można więc przyjąć, że we wszystkich rozważanych materiałach jest spełniony warunek $L_D/L < 1/2$ i bariera na granicy krystalitów jest wystarczająco duża aby wpłynąć na przewodnictwo.

Można pokazać, że wysokość bariery jest związana z energią aktywacji następującą relacją

$$E_b = E_A + k_B T/2. \quad (3.10)$$

W celu zobrazowania tej zależności wykonano rysunek 3.29 gdzie wykorzystano wyniki dla obu serii cienkich warstw. Znając wartości E_A oraz E_b wyznaczono temperaturę T dla relacji (3.10), której wartość wahała się w zakresie 199 – 258 K. Czarna przerywana linia została wykonana dla wartości E_A z zakresu 67 – 248 meV, oraz średniej temperatury $T = 224 \text{ K}$.



Rysunek 3.29: Zależność między energią aktywacji a wysokością bariery.

3.5.3 Wyniki dla długości lokalizacji równej efektywnemu promieniowi Bohra

Jednym ze sposobów uzyskania informacji o długości lokalizacji dla badanego układu jest przeprowadzenie pomiarów niskotemperaturowych, a następnie zastosowanie modelu hoppingowego ES, który umożliwia obliczenie wartości ξ , stosując do tego temperaturę charakterystyczną T_{ES} otrzymaną z opisaną wcześniej procedurą dopasowywania. Jednakże, dla części warstw z serii otrzymywanych przy różnej zawartości O_2 zastosowanie tej metody nie było możliwe ze względu na bardzo wysoki opór w niskich temperaturach. Dlatego przeprowadzono drugą analizę, gdzie jako długość lokalizacji przyjęto efektywny promień Bohra.

Efektywny promień Bohra obliczony dla badanych warstw jest znacznie mniejszy od wartości ξ uzyskanej z analizy *VRH-ES*. Na rysunkach 3.30 i 3.31 oraz w tabelach 3.14 – 3.16 przedstawiono tylko parametry zależne w sposób jawny od długości lokalizacji, które ulegną zmianie po podstawieniu $\xi = a_B^*$.

Dla serii warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu rozważono przypadki połączenia szeregowego i równoległego. Jak już to pokazano wcześniej (rysunki 2.1 i 2.8) wybór typu połączenia ma znaczenie w przypadku materiałów będących mieszaniną faz anatazu i rutyłu. W serii tej obserwuje się znaczny spadek wartości wszystkich parametrów wraz ze wzrostem długości lokalizacji (rysunek 3.30). Gęstość stanów i kompensacja ładunku w obu wariantach maleje odpowiednio o 4 i 3 rzędy różnicy, podobnie znacz-

Tabela 3.14: Wartości parametrów dla długości lokalizacji ξ równej efektywnemu promieniowi Bohra a_B^* , dla serii cienkich warstw otrzymywanych przy różnej zawartości tlenu. W obliczeniach przyjęto przenikalność elektryczną ε dla połączenia **równoległego**.

% O ₂	a_B^* [nm]	N_F [cm ⁻³ eV ⁻¹]	N_F^{2D} [cm ⁻² eV ⁻¹]	Δ_C [meV]	K
10	0.34	4.6×10^{20}	1.2×10^{13}	36.6	8.7×10^{-2}
15	0.34	4.4×10^{19}	1.1×10^{12}	11.3	1.7×10^{-2}
17.5	0.40	6.3×10^{18}	2.0×10^{11}	6.8	4.7×10^{-3}
20	0.59	1.2×10^{18}	5.4×10^{10}	4.9	1.5×10^{-3}
25	0.97	1.9×10^{17}	1.4×10^{10}	2.7	4.8×10^{-4}
30	2.38	1.2×10^{16}	2.2×10^9	0.9	3.3×10^{-5}

nemu zmniejszeniu ulega szerokość przerwy kulombowskiej. Dla połączenia szeregowego dla warstwy otrzymanej przy zawartości 17.5% O₂ na wykresie długości lokalizacji, równej efektywnemu promieniowi Bohra, można zaobserwować istnienie minimum lokalnego, będące źródłem maksimum lokalnego na wykresie przerwy kulombowskiej Δ_C .

Tabela 3.15: Wartości parametrów dla długości lokalizacji ξ równej efektywnemu promieniowi Bohra a_B^* , dla serii cienkich warstw nanoszonych przy różnej zawartości tlenu. W obliczeniach przyjęto przenikalność elektryczną ε dla połączenia **szeregowego**.

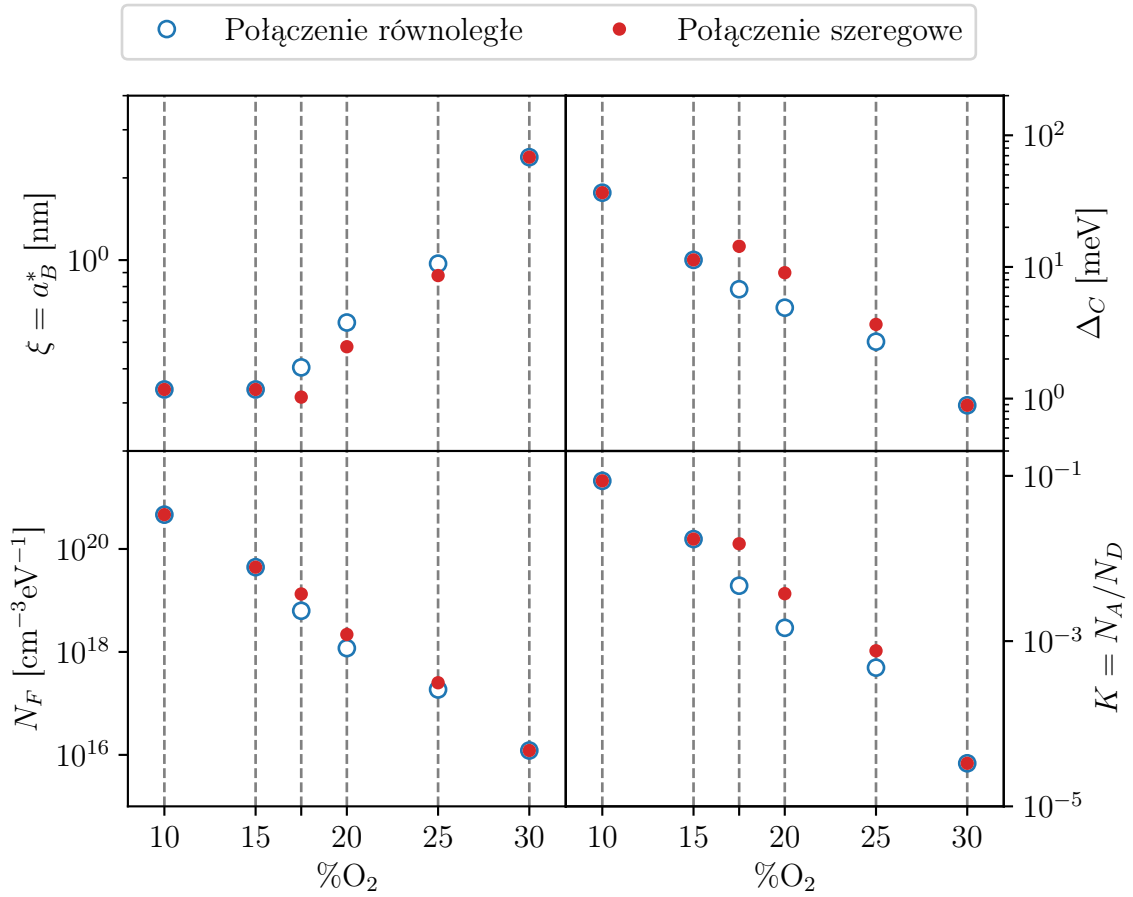
% O ₂	a_B^* [nm]	N_F [cm ⁻³ eV ⁻¹]	N_F^{2D} [cm ⁻² eV ⁻¹]	Δ_C [meV]	K
10	0.34	4.6×10^{20}	1.2×10^{13}	36.6	8.7×10^{-2}
15	0.34	4.4×10^{19}	1.1×10^{12}	11.3	1.7×10^{-2}
17.5	0.32	1.3×10^{19}	3.2×10^{11}	14.4	1.5×10^{-2}
20	0.48	2.2×10^{18}	8.1×10^{10}	9.05	3.8×10^{-3}
25	0.88	2.5×10^{17}	1.7×10^{10}	3.7	7.6×10^{-4}
30	2.38	1.2×10^{16}	2.2×10^9	0.9	3.3×10^{-5}

W przypadku serii warstw o różnej grubości długość lokalizacji równa efektywnemu promieniowi Bohra będzie stała, ponieważ wszystkie warstwy zawierają tylko fazę rutylu. Wartość ξ dla wszystkich warstw z tej serii jest aż o rząd mniejsza od tej wyznaczonej z modelu *VRH-ES*. Zarówno wartość gęstości stanów jak i przerwy kulombowskiej dla najgrubszej warstwy ($d = 640$ nm) zdecydowanie różni się od pozostałych, przy czym parametry te zmieniają się nieznacznie dla warstw o grubości od 75 do 270 nm. Można także zaobserwować wzrost wartości K , w szczególności dla warstwy o grubości 640 nm, gdzie jej wartość rośnie aż o rząd wielkości. Wartość przerwy kulombowskiej dla większości próbek jest porównywalna z wartością energii przeskoku Δ_{hop} w obszarze niskich temperatur, co

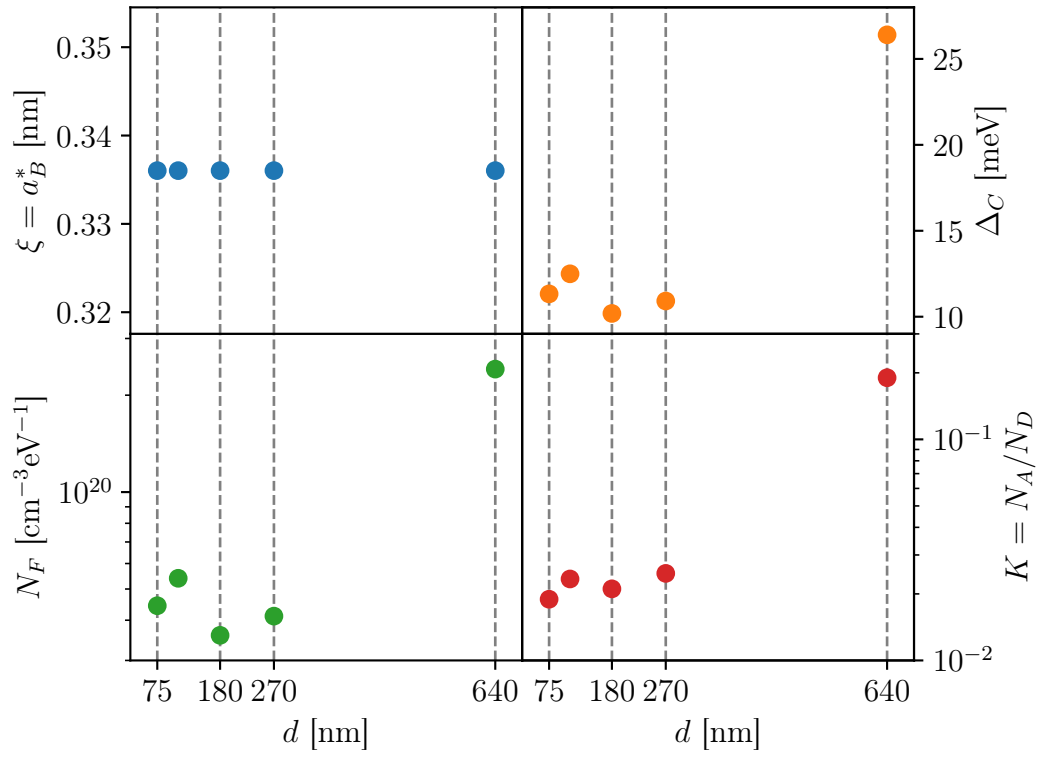
wskazuje na duży wkład oddziaływania elektron-elektron w przewodnictwo.

Tabela 3.16: Wartości parametrów dla długości lokalizacji równej efektywnemu promieniowi Bohra, $\xi = a_B^*$, dla serii cienkich warstw o różnej grubości.

d [nm]	a_B^* [nm]	N_F [$\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$]	N_F^{2D} [$\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$]	Δ_C [meV]	K
75	0.34	4.4×10^{19}	7.1×10^{13}	11.3	1.9×10^{-2}
110	0.34	5.4×10^{19}	8.1×10^{13}	12.5	2.3×10^{-2}
180	0.34	3.6×10^{19}	6.1×10^{13}	10.2	2.1×10^{-2}
300	0.34	4.1×10^{19}	6.7×10^{13}	10.9	2.5×10^{-2}
640	0.34	2.4×10^{20}	2.4×10^{14}	26.4	1.9×10^{-1}



Rysunek 3.30: Zmiana długości lokalizacji, przerwy kulombowskiej i gęstości stanów na poziomie Fermiego w funkcji zawartości tlenu w mieszanecz argon/tlen dla $\xi = a_B^*$. Rozróżniono dwa przypadki dla połączenia równoległego i szeregowego.



Rysunek 3.31: Zmiana długości lokalizacji, przerwy kulombowskiej, gęstości stanów na poziomie Fermiego i współczynnika kompensacji w funkcji grubości warstw dla $\xi = a_B^*$.

Podsumowanie

Celem pracy doktorskiej było określenie własności transportowych cienkich warstw tlenków tytanu o różnym składzie, grubości i rozmiarze kryształitów w zakresie temperatur od 16 do 300 K. Do analizy uzyskanych wyników zaproponowano użycie modeli: hoppingowych (przeskoków o zmiennej odległości Motta i Efrosa-Shklovskii'ego oraz przeskoków między najbliższymi sąsiadami) oraz granic międzyziarnowych do opisu przewodnictwa elektrycznego.

Przedmiotem badań były cienkie warstwy tlenków tytanu otrzymane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego. Poprzez zmianę składu mieszanki argon-tlen uzyskano warstwy o różnym stosunku Ti/O: TiO, Ti₂O₃ i TiO_{2-x}. W przypadku TiO_{2-x} ze zmianą odstępstwa od składu stechiometrycznego x obserwuje się zmianę składu fazowego. Na podstawie badań strukturalnych, stwierdzono że odmiana polimorficzna anatazu dominuje dla stechiometrycznych warstw TiO₂. Wartość optycznej przerwy wzbronionej TiO_{2-x} zależy od składu fazowego oraz wielkości kryształitów. Wykazano, że morfologia warstw również zdeterminowana jest składem atmosfery gazowej w procesie nanoszenia.

W ramach realizacji pracy zaprojektowano układ eksperymentalny do badań własności elektrycznych cienkich warstw w temperaturach w zakresie od 16 do 300 K oraz przygotowano oprogramowanie umożliwiające komunikację z aparaturą, oraz pełną automatyzację pomiarów elektrycznych. Pozwoliło to na przeprowadzenie szczegółowej analizy modelu hoppingowego przewodnictwa elektrycznego oraz modelu granic międzyziarnowych.

Zastosowanie wyżej wspomnianych modeli do analizy otrzymanych wyników eksperymentalnych dla cienkich warstw z układu Ti-O umożliwiło zbadanie wpływu mikrostruktury na przewodnictwo elektryczne w cienkich warstwach. W tym celu przeprowadzono badania dla dwóch serii cienkich warstw różniących się strukturą fazową oraz grubością. W oparciu o przeprowadzoną analizę wyznaczono zakresy stosowalności modeli przewodnictwa elektrycznego oraz temperatury przejścia między modelami hoppingowymi Motta i Efrosa-Shklovskii'ego.

Wysoki opór warstw o małym odstępstwie od stechiometrii przekraczający, $10^{12} \Omega$, uniemożliwił analizę niskotemperaturową tych materiałów, która jest konieczna do wyznaczenia wartości długości lokalizacji oraz dalszej analizy z wykorzystaniem modelu przeskoków. Rozważono więc przypadek, w którym przyjęto długość lokalizacji równą efektywnemu promieniowi Bohra.

Poprzez analizę warunków stosowalności użytych modeli hoppingowych do opisu przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw tlenków tytanu: TiO , Ti_2O_3 i TiO_{2-x} zaproponowano nową metodę ich weryfikacji na podstawie map obrazujących zakresy parametrów charakteryzujących te modele. W szczególności pokazano, że konsekwentne użycie tych map pozwala w sposób jednoznaczny określić wymiarowość badanych cienkich warstw. Tego typu podejście jest oryginalnym rozwiązaniem i nie ma swojego odpowiednika w literaturze przedmiotu.

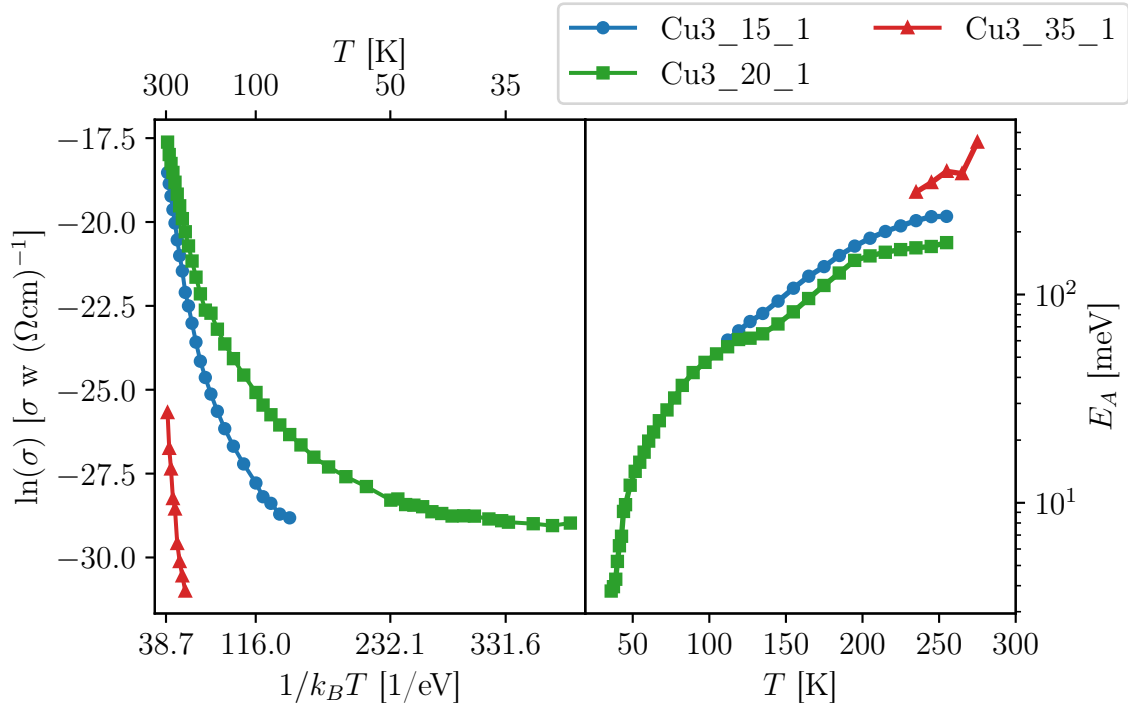
W efekcie przeprowadzonych badań oraz analizy modeli przewodnictwa pokazano, że dobierając odpowiednio warunki nanoszenia cienkich warstw można w kontrolowany sposób zmieniać poziom zdefektowania, a co za tym idzie właściwości przewodzące cienkich warstw tlenków tytanu. Zaobserwowano znaczący wzrost oporu elektrycznego towarzyszący wzrostowi zawartości tlenu przy nanoszeniu cienkich warstw. Związane jest to z obniżeniem odstępstwa od stechiometrii co z kolei przekłada się na mniejszą koncentrację domieszek donorowych.

Analiza temperaturowej zmiany przewodności pozwoliła stwierdzić, że charakter przewodnictwa hoppingowego ulega zmianie w rozpatrywanych materiałach, przy czym temperatura przejścia między obszarem wysoko i niskotemperaturowym waha się między 90 a 142 K. W niskich temperaturach (do ok. 80 K) opis przewodnictwa elektrycznego wymaga uwzględnienia oddziaływania między elektronami, co w ramach przewodnictwa hoppingowego pozwala zastosować znany z literatury model Efrosa-Shklovskii'ego [65]. Przy czym ze względu na rygorystyczne warunki stosowalności tego modelu oraz małą przerwę kulombowską w badanych materiałach, nie zawsze użycie tego modelu jest w pełni uzasadnione. Źródłem tego stanu rzeczy jest duża wartość przenikalności elektrycznej w TiO_2 (tabela 2.1). Z drugiej strony w wyższych temperaturach (powyżej ok. 150 K) pokazano, że przewodnictwo może być opisane przy pomocy modelu przeskoków między najbliższymi sąsiadami lub modelu przeskoków o zmiennej odległości Motta [67], w którym oddziaływanie między elektronami nie odgrywa znaczącej roli. Badania te pozwoliły na wyznaczenie temperatur charakterystycznych i co za tym idzie wartości długości lokalizacji oraz gęstości stanów na poziomie Fermiego, których wartości są zgodne z podanymi w literaturze [109, 60, 61, 110, 111, 62, 107, 70, 79].

Pokazano także możliwość stosowania modelu granic międzyziarnowych do opisu przewodnictwa elektrycznego, który stanowi uzupełnienie modelu hoppingowego pozwalając na bardziej dogłębną analizę oraz umożliwia uwzględnienie średniego rozmiaru krystalitów (ziaren). Badając próbki o podobnym składzie, ale różnym średnim rozmiarze krystalitów zaobserwowano wyraźny wpływ mikrostruktury na przewodnictwo elektryczne. Analiza z wykorzystaniem wysokości bariery energetycznej na granicy między krystalitami pozwoliła na wyznaczenie wartości koncentracji domieszek donorowych, współczynnika kompensacji oraz długości ekranowania Debye'a.

Kontynuacja badań

Układ eksperymentalny zaprojektowany w trakcie studiów doktoranckich umożliwi badanie własności innych wysokooporowych cienkich warstw. Opisane w pracy modele można także zaimplementować do opisu przewodnictwa elektrycznego innych materiałów. Między innymi w planach jest zastosowanie ich do analizy wyników pomiarów elektrycznych dla materiałów na bazie tlenku miedzi (rysunek 3.32 i tabela 3.17).



Rysunek 3.32: Temperaturowa zależność przewodności i energii aktywacji dla tlenku miedzi.

Tabela 3.17: Wyniki dopasowania modeli *VRH* Motta 3D, *NNH* i *GBM* dla cienkich warstw tlenku miedzi, gdzie T_M jest temperaturą charakterystyczną, E_A to energia aktywacji, E_b jest wysokością bariery energetycznej na granicy krystalitów a r_p to współczynnik korelacji Pearsona.

Cienka warstwa	T_M [K]	r_p	E_A [meV]	r_p	E_b [meV]	r_p	T [K]
Cu3_15_1	1.04×10^9	0.99977	233.53	0.99955	244.37	0.99956	210 – 290
Cu3_20_1	3.36×10^8	0.99978	165.14	0.99975	175.28	0.99973	190 – 280

Dodatek A

Wyprowadzenie równania Motta, poprzez analizę zmienności parametrów hoppingowych

W tym celu wprowadzam bezwymiarowe jednostki w postaci [76]

$$R' = 2\alpha R, \quad (\text{A.1a})$$

$$W' = W/k_B T, \quad (\text{A.1b})$$

wtedy odległość między stanami będzie równa $\mathcal{R} = R' + W'$. Każdy przeskok na odległość \mathcal{R} może być zobrazowany jako punkt na płaszczyźnie $W'(R')$ (rysunek A.1). Maksymalną wartością W' jest $B' = B/k_B T$, gdzie B jest szerokością pasma, oraz minimalną R' jest $a' = 2\alpha a$, gdzie a jest odległością między najbliższymi sąsiadami.

Przewodnictwo jest efektem wielu przeskoków między sąsiadującymi stanami, będzie ono więc zdeterminowane przez średnią odległość przeskoku między najbliższymi sąsiadami $\overline{\mathcal{R}}_{nn}$, mianowicie

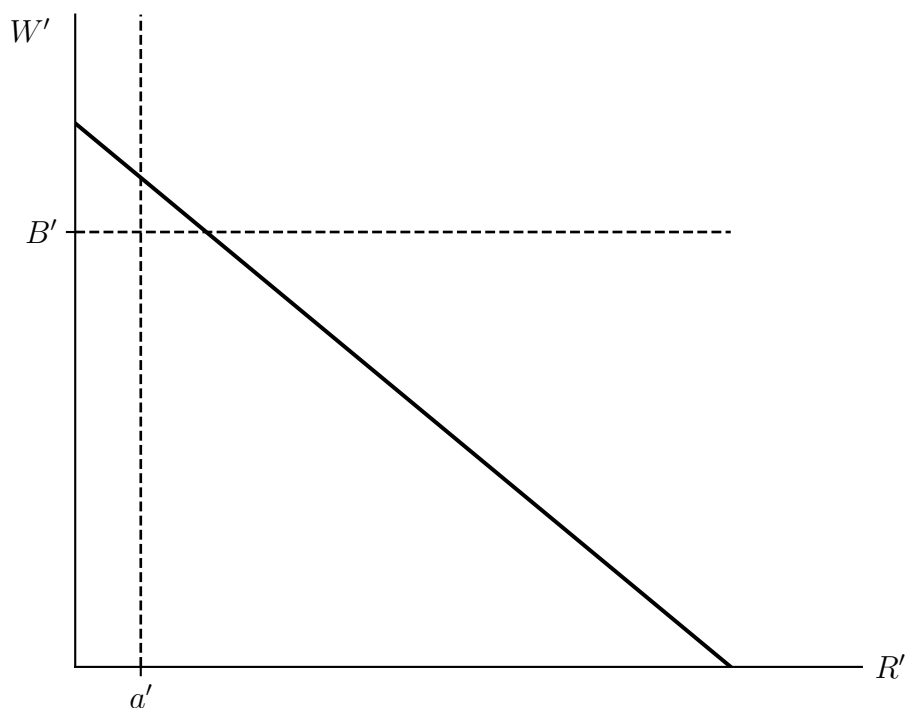
$$\sigma \sim \exp(-\overline{\mathcal{R}}_{nn}) \quad \text{lub} \quad \ln(\sigma) = \text{const} - \overline{\mathcal{R}}_{nn}. \quad (\text{A.2})$$

W celu otrzymania wyrażenia na $\overline{\mathcal{R}}_{nn}$, należy wpierw obliczyć całkowitą liczbę stanów $\mathcal{N}(\mathcal{R})$ w odległości \mathcal{R} od stanu początkowego położonego w pobliżu energii Fermiego. Jest ona liczbą stanów zawartych pod prostą wyznaczoną przez \mathcal{R} na rysunku A.1, w granicach $a' < R'$, $0 < W' < B'$. Całka po tym obszarze w bezwymiarowych jednostkach będzie miała postać

$$\mathcal{N}(\mathcal{R}) = \int \frac{N\pi k_B T}{2\alpha^3} R'^2 dR' dW' = \frac{N\pi k_B T}{2\alpha^3} \int R'^2 dR' dW'. \quad (\text{A.3})$$

Prawdopodobieństwo, że stan oddalony o \mathcal{R} jest najbliższym sąsiadem jest zadane wyrażeniem postaci

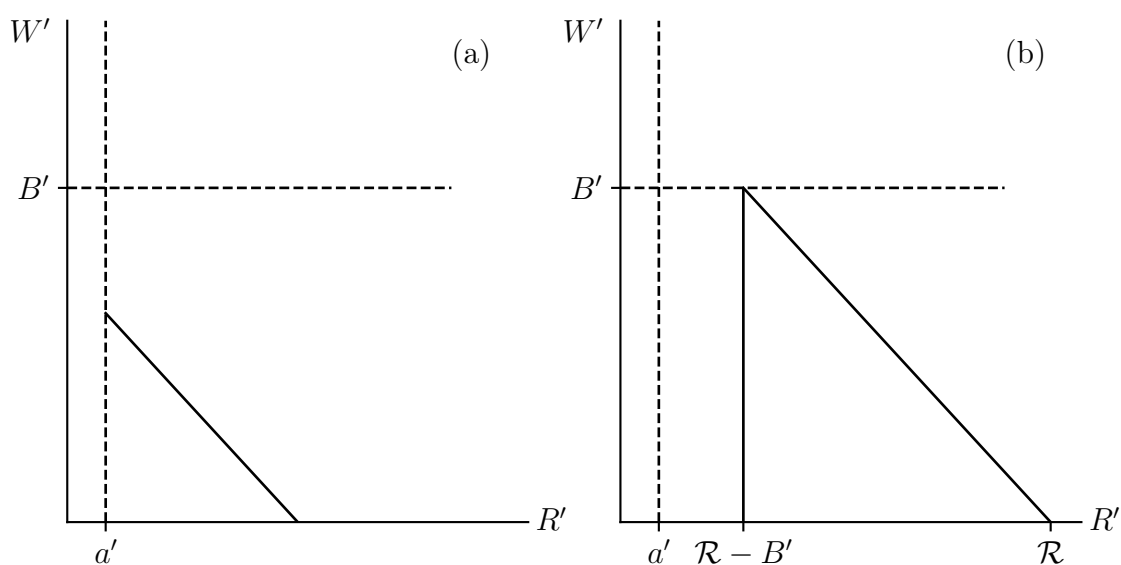
$$P_{nn}(\mathcal{R}) = M \left(\frac{\Delta N(\mathcal{R})}{M} \right) \left[1 - \frac{\Delta N(\mathcal{R})}{M} \right]^{M-1}, \quad (\text{A.4})$$



Rysunek A.1: Zależność $W'(R')$ z prostymi wyznaczającymi granice $W' = B'$ i $R' = a'$. Prosta wytyczona przez \mathcal{R} ma nachylenie równe -1.

gdzie M jest liczbą stanów, a $\Delta N(\mathcal{R})d\mathcal{R}$ jest liczbą stanów zawartych w przedziale między \mathcal{R} a $\mathcal{R} + d\mathcal{R}$.

Postać funkcji $\mathcal{N}(\mathcal{R})$ będzie się różnić, w zależności od tego czy prosta wytyczona przez \mathcal{R} przetnie górną granicę, przypadek (a), czy nie, przypadek (b). Obie sytuacje zostały naszkicowane na rysunku A.2.



Rysunek A.2: Dwa różne obszary całowania wytyczone przez granice (linie przerywane) oraz prostą wytyczoną przez \mathcal{R} . Przypadek (a): $\mathcal{R} \leq B' + a'$, przypadek (b): $\mathcal{R} \geq B' + a'$.

Przypadek (a): $\mathcal{R} \leq B' + a'$

$$\mathcal{N}_1(\mathcal{R}) = \frac{N\pi k_B T}{2\alpha^3} \int_{a'}^{\mathcal{R}} R'^2 dR' \int_0^{\mathcal{R}-R'} dW', \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{N}_1(\mathcal{R}) = A(\mathcal{R}^4 - 4\mathcal{R}a'^3 + 3a'^4), \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta\mathcal{N}_1(\mathcal{R}) = 4A(\mathcal{R}^3 - a'^3), \quad (\text{A.7})$$

przypadek (b): $\mathcal{R} > B' + a'$

$$\mathcal{N}_2(\mathcal{R}) = \frac{N\pi k_B T}{2\alpha^3} \left\{ \int_{a'}^{\mathcal{R}-B'} R'^2 dR' \int_0^{B'} dW' + \int_{\mathcal{R}-B'}^{\mathcal{R}} R'^2 dR' \int_0^{\mathcal{R}-R'} dW' \right\}, \quad (\text{A.8})$$

$$\mathcal{N}_2(\mathcal{R}) = A[\mathcal{R}^4 - (\mathcal{R} - B')^3 - 4a'^3 B'], \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta\mathcal{N}_2(\mathcal{R}) = 4A(\mathcal{R}^3 - (\mathcal{R} - B')^3), \quad (\text{A.10})$$

gdzie

$$A = \frac{N\pi k_B T}{24\alpha^3}. \quad (\text{A.11})$$

Ograniczając się do sytuacji kiedy $a' \ll \bar{\mathcal{R}}_{nn} \ll B' + a'$, całkowita liczba stanów przyjmie postać

$$\mathcal{N}(\mathcal{R}) \longrightarrow A\mathcal{R}^4, \quad (\text{A.12})$$

oraz całka opisująca średnią odległość przeskoku będzie dana wyrażeniem

$$\bar{\mathcal{R}}_{nn} = \int_0^\infty 4A\mathcal{R}^4 \exp(-A\mathcal{R}^4). \quad (\text{A.13})$$

Stosując podstawienie $t = A\mathcal{R}^4$, całka przyjmie postać funkcji gamma

$$\bar{\mathcal{R}}_{nn} = \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) \left(\frac{24\alpha^3}{N\pi k_b}\right)^{1/4} T^{-1/4}, \quad (\text{A.14})$$

oraz przewodność będzie proporcjonalna do wyrażenia postaci

$$\sigma \propto \exp[-T^{1/4}]. \quad (\text{A.15})$$

Wyprowadzenie można łatwo uogólnić do struktur D wymiarowych, wtedy średnia odległość przeskoku będzie dana równaniem

$$\bar{\mathcal{R}}_{nn} = \int_0^\infty (D+1)A\mathcal{R}^{D+1} \exp(-A\mathcal{R}^{D+1}) = \Gamma\left(\frac{D+2}{D+1}\right) \left(\frac{3 \cdot 2^D \alpha^D}{N\pi k_b}\right)^{1/(D+1)} T^{-1/(D+1)}, \quad (\text{A.16})$$

a przewodność przyjmie postać [63]

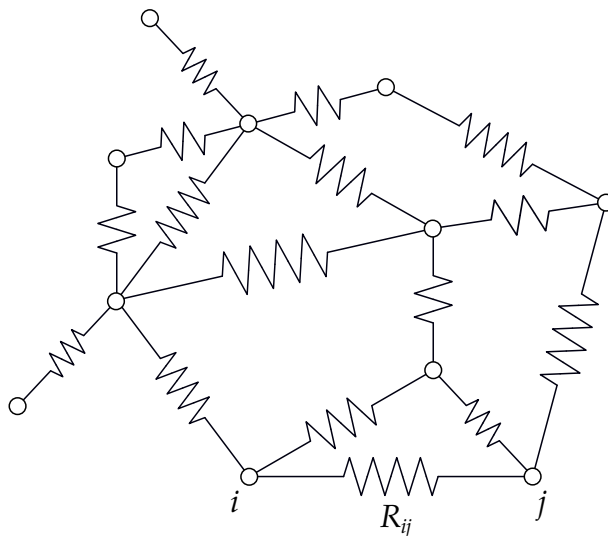
$$\sigma \propto \exp[-T^{1/(D+1)}]. \quad (\text{A.17})$$

Dodatek B

Fenomenologiczny model

Millera-Abrahamsa

Jednym ze sposobów rozwiązania zagadnienia transportu między stanami zlokalizowanymi jest model sieci oporników zaproponowany przez Millera i Abrahamsa [75]. Rozważamy w nim prawdopodobieństwo przeskoku między dwoma stanami $|i\rangle$ oraz $|j\rangle$ zlokalizowanymi na dwóch sąsiadujących donorach. Znając je można wyznaczyć częstotliwość przejść między rozważanymi Γ_{ij} , a następnie prąd I_{ij} , oraz opór R_{ij} .



Rysunek B.1: Sieć rezystorów łączących losowo rozmieszczone donory. Na rysunku węzły sieci, czyli donory, i oraz j „połączone są” opornikiem którego opór określony jest barierą energetyczną, którą elektron musi pokonać w trakcie przeskoku.

W przypadku braku pola elektrycznego spełnione jest prawo równowagi mikroskopowej, to znaczy otrzymamy stan równowagowy, w którym częstotliwość przejść prostych Γ_{ij} i przejść odwrotnych Γ_{ji} jest jednakowa

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} = \Gamma_{ij}^0, \quad (\text{B.1})$$

gdzie Γ_{ij}^0 jest równowagową częstotliwością przejść, a co za tym idzie całkowity prąd wyniesie zero

$$I_{ij} = -e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}) = 0. \quad (\text{B.2})$$

W obecności niewielkiego pola \mathbf{E} w wyniku zmiany obsadzenia stanów donorowych przez elektrony prawo równowagi mikroskopowej zostaje naruszone, czego efektem jest niezerowy prąd proporcjonalny do istniejącego pola [6]

$$I_{ij} = \frac{e\Gamma_{ij}^0}{k_B T} [\delta\mu_j + \delta\epsilon_j - (\delta\mu_i + \delta\epsilon_i)], \quad (\text{B.3})$$

gdzie $\delta\mu_i$ oraz $\delta\epsilon_i$ są poprawkami do potencjału chemicznego oraz energii i -tego donoru, wynikającymi z przyłożonego pola. Można to wyrażenie przepisać w postaci prawa Ohma

$$I_{ij} = R_{ij}^{-1}(U_i - U_j), \quad (\text{B.4})$$

gdzie

$$R_{ij} = \frac{k_B T}{e^2 \Gamma_{ij}^0}, \quad (\text{B.5})$$

oraz

$$-eU_i = \delta\epsilon_i + \delta\mu_i = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} + \delta\mu_i + \frac{e^2}{\kappa} \sum_{k \neq i} \frac{\delta f_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}. \quad (\text{B.6})$$

Wielkość $-eU_i$ można rozumieć jako lokalną wartość potencjału chemicznego i -tego donoru liczoną względem potencjału μ dla elektronów, wtedy $U_i - U_j$ jest różnicą potencjałów między i -tym a j -tym donorem. W niskich temperaturach wyznaczonych przez warunki

$$k_B T \ll |\epsilon_i^0 - \epsilon_j^0|, \quad |\epsilon_i^0 - \mu|, \quad |\epsilon_j^0 - \mu|, \quad (\text{B.7})$$

częstotliwość Γ_{ij}^0 może być przepisana w postaci [6]

$$\Gamma_{ij}^0 = \gamma_{i,j}^0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\xi}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right), \quad (\text{B.8})$$

wtedy

$$\ln R_{ij} \propto \frac{2r_{ij}}{\xi} + \frac{\epsilon}{k_B T}. \quad (\text{B.9})$$

Przyjmując stałą gęstość stanów w otoczeniu poziomu Fermiego $N(E_F) = N_F$, koncentracja stanów o energii mniejszej niż E wyniesie $N_F E$. Wtedy średnia odległość między najbliższymi sąsiadami wyniesie $[N_F E]^{-1/\delta}$, gdzie δ jest wymiarowością, opór Millera-Abrahamsa przyjmie wtedy postać [63]

$$\ln R \propto \frac{2[N_F E]^{-1/D}}{\xi} + \frac{E}{k_B T}. \quad (\text{B.10})$$

Interesują nas tylko przeskokki o najniższym oporze, należy w tym celu przeprowadzić minimalizację wyrażenia (B.10) ze względu na E . Wygodnym jest w tym miejscu przyjąć oznaczenie

$$a = \frac{2N_F^{-1/D}}{\xi}, \quad (\text{B.11})$$

wtedy pochodna będzie miała postać

$$\frac{d \ln R}{dE} = \frac{1}{k_B T} - \frac{a}{D} E^{-1/D-1} = 0, \quad (\text{B.12})$$

skąd po prostych przekształceniach otrzymano

$$E = \left(\frac{D}{a k_B T} \right)^{-D/D+1}. \quad (\text{B.13})$$

Po podstawieniu otrzymanego wyrażenia na energię E do (B.10) uzyskano następujące wyrażenie

$$\ln R \propto \left(\frac{a}{D} \right)^{D/(D+1)} (1+D) (k_B T)^{-1/(D+1)} \propto T^{-1/(D+1)}, \quad (\text{B.14})$$

które po uwzględnieniu (B.11) przyjmie postać

$$\ln R \propto \left(\frac{\alpha_D}{\xi^D N_F k_B T} \right)^{1/(D+1)}, \quad (\text{B.15})$$

gdzie α_D jest parametrem zależnym od wymiarowości, którego wartość można uzyskać stosując model perkolacji oraz stosując obliczenia monte carlo [63, 78].

Dodatek C

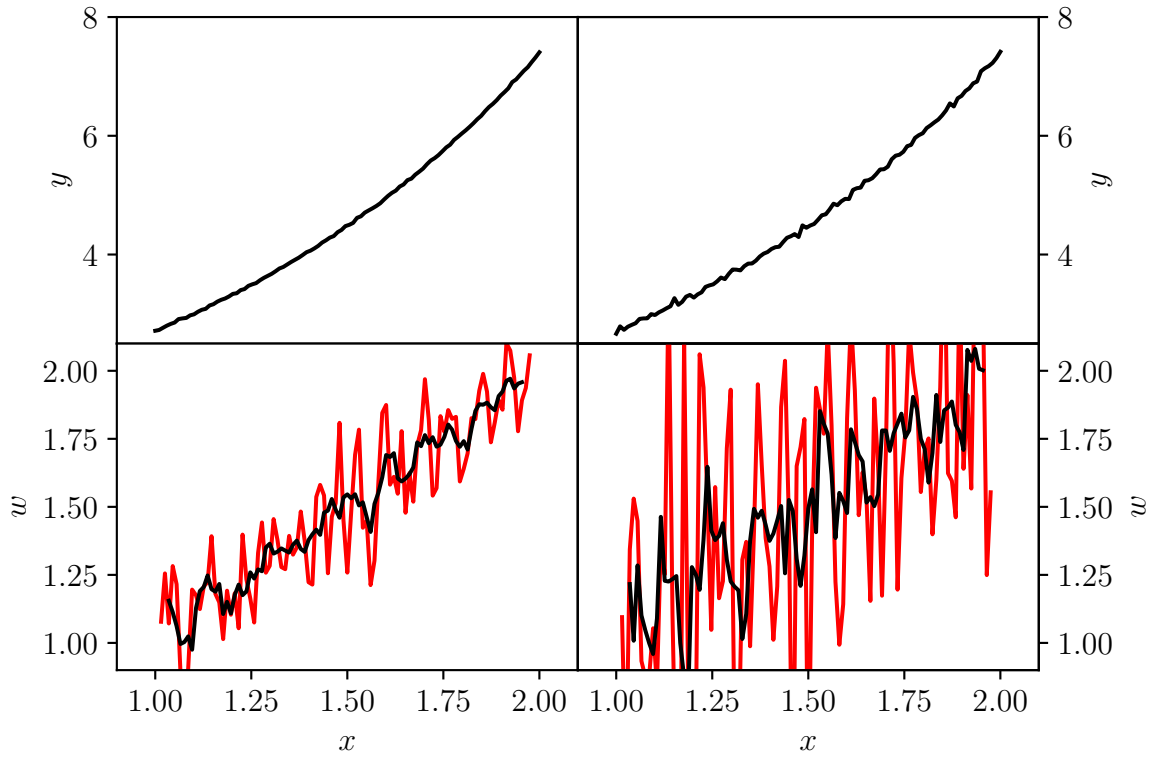
Algorytm do liczenia pochodnej dla przypadku niejednorodnej siatki

Do numerycznego obliczenia pochodnej logarytmicznej zastosowano metodę opisaną przez Möbiusa w artykule [85]. Pochodna badanej funkcji jest tu liczona jako współczynnik nachylenia prostej wewnątrz okna o szerokości d_W punktów. Metoda jest podobna w swym działaniu do filtra Savitzky'ego-Golaya oraz pozwala na znaczne zredukowanie szumów dla odpowiednio szerokiego okna. Można ją także stosować dla nieregularnej siatki, przy czym w przypadku jednorodnej siatki pochodna będzie liczona w punkcie będącym średnią między dwoma skrajnymi punktami.

Przed zastosowaniem tej metody do obliczenia energii aktywacji przeprowadzono test. Polegał on na obliczeniu pochodnej logarytmicznej eksponenty

$$w = \frac{d}{d \ln(x)} \ln[\exp(x)] = \frac{dx}{d \ln(x)} = x, \quad (\text{C.1})$$

oraz przeprowadzeniu dopasowania zależności liniowej, $y(x) = ax + b$, do wykresu funkcji $w(x)$. Funkcję wejściową obarczono niewielkim szumem podlegającym rozkładowi normalnemu o wartości średniej μ_N równej 0 i odchyleniu standardowym σ_N równym 0.01 lub 0.03. Na rysunkach C.1 widać, że nawet niewielki szum na wejściu powoduje duże zakłócenia w liczonej pochodnej. Zwiększenie okna znacznie poprawia jakość liczonej pochodnej, która jest wyraźnie mniej zniekształcona dla okna o szerokości $d_W = 8$. W tabeli C.1 zostały przedstawione wyniki dopasowania, które pokazują, że zwiększenie okna znacznie poprawia jakość otrzymanych, w szczególności dla danych obarczonych znacznym szumem.



Rysunek C.1: Pochodna logarytmiczna dla danych wejściowych obarczonych różnym szumem, gdzie $\sigma_N = 0.01$ dla wykresów po lewej a $\sigma_N = 0.03$ po prawej. Czerwona linia to pochodna obliczona dla okna o szerokości $d_W = 4$ punktów, natomiast czarna dla $d_W = 8$.

Tabela C.1: Wyniki testów pochodnej logarytmicznej, gdzie σ_N jest odchyleniem standardowym szumu, d_W to szerokość okna przyjętego przy liczeniu pochodnej oraz a , b , i r_p są parametrami dopasowania liniowego.

σ_N	d_W	a	b	r_p
0.01	4	0.978	0.036	0.88967
0.01	8	0.997	0.006	0.98263
0.03	4	0.938	0.094	0.50024
0.03	8	0.962	0.064	0.87210

Bibliografia

- [1] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu, A. Hagfeldt, J. Guo, *Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO_2 Nanomaterials for Renewable Energy Applications*, Chem. Rev., **114**, 9662 (2014).
- [2] X. Chen, S. S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, Chem. Rev., **107**, 2891 (2007).
- [3] M. R. Ranade, et al., *Energetics of nanocrystalline TiO_2* , Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **99**, 6476 (2002).
- [4] D. O. Scanlon, et al., *Band alignment of rutile and anatase TiO_2* , Nat. Mater., **12**, 798 (2013).
- [5] N. A. Deskins, J. Du, P. Rao, *The structural and electronic properties of reduced amorphous titania*, Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 18671 (2017).
- [6] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, tom 45 z serii *Springer Series in Solid-State Sciences*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1984).
- [7] J. Szczyrbowski, A. Czapla, *Optical absorption in D.C. sputtered InAs films*, Thin Solid Films, **46**, 127 (1977).
- [8] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci., **46**, 855 (2011).
- [9] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2* , J. Phys.: Condens. Matter, **24**, 195503 (2012).
- [10] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations*, Chem. Rev., **114**, 9987 (2014).
- [11] L. Sang, Y. Zhao, C. Burda, *TiO_2 Nanoparticles as Functional Building Blocks*, Chem. Rev., **114**, 9283 (2014).

- [12] R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, *Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors*, Phys. Rev., **91**, 793 (1953).
- [13] D. C. Cronemeyer, *Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals*, Phys. Rev., **87**, 876 (1952).
- [14] M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray, *Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals*, Chem. Rev., **114**, 9319 (2014).
- [15] **K. Kulinowski**, J. Leszczyński, M. Wołoszyn, B. J. Spisak, M. Radecka, K. Zakrzewska, *Correlation between Charge Transport and Photoelectrochemical Performance of TiO_2 Thin Films*, Acta Phys. Pol. A, **136**, 645 (2019).
- [16] **K. Kulinowski**, M. Wołoszyn, B. J. Spisak, *Effect of Reservoirs on Transport Properties of Doped Structures*, Acta Phys. Pol. A, **134**, 923 (2018).
- [17] **K. Kulinowski**, M. Wołoszyn, B. J. Spisak, *Boltzmann Approach to the Problem of Transient Currents in Electronic Devices*, Acta Phys. Pol. A, **135**, 1271 (2019).
- [18] **K. Kulinowski**, M. Wołoszyn, B. J. Spisak, *Effect of Elastic and Inelastic Scattering on Electronic Transport in Open Systems*, w *Information Technology, Systems Research, and Computational Physics* (pod redakcją P. Kulczycki, J. Kacprzyk, L. T. Kóczy, R. Mesiar, R. Wisniewski), Springer International Publishing, Cham (2020), 296–306.
- [19] **K. Kulinowski**, M. Wołoszyn, M. Radecka, B. J. Spisak, *The Effect of Elastic and Inelastic Scattering on Electronic Transport in Open Systems*, Int. J. Appl. Math. Comput. Sci., **29**, 427 (2019).
- [20] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causá, *Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals*, Phys. Rev. B, **47**, 11717 (1993).
- [21] F. Grant, *Properties of rutile (titanium dioxide)*, Rev. Mod. Phys., **31**, 646 (1959).
- [22] L. Liu, X. Chen, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications*, Chem. Rev., **114**, 9890 (2014).
- [23] A. Putatunda, D. J. Singh, *On the ground state of TiO_2 as predicted by all electron density functional calculations in relation to experiment*, Eur. Phys. J. B, **90**, 210 (2017).
- [24] W. T. Pawlewicz, P. M. Martin, D. D. Hays, I. B. Mann, *Recent Developments In Reactively Sputtered Optical Thin Films*, w *Optical Thin Films* (pod redakcją R. I. Seddon), International Society for Optics and Photonics, SPIE (1982), tom 0325, 105 – 116.

- [25] P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, *Nucleation and growth in TiO_2 films prepared by sputtering and evaporation*, *Thin Solid Films*, **251**, 72 (1994).
- [26] P. Zeman, S. Takabayashi, *Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO_2 films sputtered on unheated substrate*, *Surface and Coatings Technology*, **153**, 93 (2002).
- [27] Y.-f. Zhang, W. Lin, Y. Li, K.-n. Ding, J.-q. Li, *A Theoretical Study on the Electronic Structures of TiO_2 : Effect of Hartree-Fock Exchange*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19270 (2005).
- [28] L. D. Finkelstein, et al., *Band approach to the excitation-energy dependence of x-ray fluorescence of TiO_2* , *Phys. Rev. B*, **60**, 2212 (1999).
- [29] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, *Structural and electronic properties of titanium dioxide*, *Phys. Rev. B*, **46**, 1284 (1992).
- [30] J. Jourdan, C. Gout, J. Albert, *Energy band structure of TiO_2 and its dependence on uniaxial stress*, *Solid State Commun.*, **31**, 1023 (1979).
- [31] M. A. Khan, A. Kotani, J. C. Parlebas, *Electronic structure and core level photoemission spectra in TiO_2 compounds*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, 1763 (1991).
- [32] S.-D. Mo, W. Y. Ching, *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite*, *Phys. Rev. B*, **51**, 13023 (1995).
- [33] K. Vos, H. J. Krusemeyer, *Reflectance and electroreflectance of TiO_2 single crystals. I. Optical spectra*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 3893 (1977).
- [34] T. Zhu, S.-P. Gao, *The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO_2 Polymorphs*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 11385 (2014).
- [35] M. Radecka, A. Brudnik, **K. Kulinowski**, A. Kot, J. Leszczyński, J. Kanak, K. Zakrzewska, *Titanium Dioxide Thin Films with Controlled Stoichiometry for Photoelectrochemical Systems*, *J. Electron. Mater.*, **48**, 5481 (2019).
- [36] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, *Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis*, *J. Power Sources*, **181**, 46 (2008).
- [37] K. Zakrzewska, M. Radecka, *TiO_2 -Based Nanomaterials for Gas Sensing—Influence of Anatase and Rutile Contributions*, *Nanoscale Res Lett*, **12**, 89 (2017).
- [38] P. Kofstad, *Studies of electrical conductivity of Nb_2O_5 as a function of oxygen pressure at 600–1200°C*, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1571 (1962).

- [39] P. Kofstad, *Note on the defect structure of rutile (TiO_2)*, J. Less-Common Met., **13**, 635 (1967).
- [40] J. Nowotny, M. Radecka, M. Rekas, *SEMICONDUCTING PROPERTIES OF UN-DOPED TiO_2* , J. Phys. Chem. Solids, **58**, 927 (1997).
- [41] M. Radecka, M. Rekas, *Defect Structure and Electrical Properties of Cr- and Nb-Doped TiO_2 Thin Films*, SSP, **39-40**, 135 (1994).
- [42] M. G. Blanchin, L. A. Bursill, *Extended versus small defect-equilibria in non-stoichiometric rutile. I. Dissolution and re-precipitation of extended defects observed by in-situ transmission electron microscopy*, Phys. Stat. Sol. (a), **86**, 101 (1984).
- [43] L. A. Bursill, M. G. Blanchin, D. J. Smith, *PRECIPITATION AND DISSOLUTION OF EXTENDED DEFECTS IN CHROMIA-DOPED RUTILE.*, Philos. Mag., **50**, 453 (1984).
- [44] R. J. D. Tilley, *Non-stoichiometric crystals containing planar defects*, w *Chemical Physics of Solids and Their Surfaces* (pod redakcją M. W. Roberts, J. M. Thomas), Royal Society of Chemistry, Cambridge, tom 8, 121–201 (1980).
- [45] A. Brudnik, A. Gorzkowska-Sobaś, E. Pamuła, M. Radecka, K. Zakrzewska, *Thin film TiO_2 photoanodes for water photolysis prepared by dc magnetron sputtering*, J. Power Sources, **173**, 774 (2007).
- [46] S. P. Heluani, D. Comedi, M. Villafuerte, G. Juárez, *Polaron variable range hopping in $TiO_{2-\delta}$ ($-0.04 \leq \delta \leq 0.2$) thin films*, Physica B: Condensed Matter, **398**, 305 (2007).
- [47] M. Radecka, K. Zakrzewska, H. Czternastek, T. Stapiński, S. Debrus, *The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO_{2-x} thin films*, Appl. Surf. Sci., **65-66**, 227 (1993).
- [48] G. Baccarani, B. Riccò, G. Spadini, *Transport properties of polycrystalline silicon films*, J. Appl. Phys., **49**, 5565 (1978).
- [49] J. W. Orton, M. J. Powell, *The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors*, Rep. Prog. Phys., **43**, 1263 (1980).
- [50] J. Y. W. Seto, *The electrical properties of polycrystalline silicon films*, J. Appl. Phys., **46**, 5247 (1975).
- [51] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, tom 55, US Government printing office (1964).

- [52] S. Rabsztyń, D. Słota, R. Wituła, *Funkcje gamma i beta. T. 1*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2012).
- [53] S. Rabsztyń, D. Słota, R. Wituła, *Funkcje gamma i beta. T. 2*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2012).
- [54] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Fizyka ciała stałego*, Państwowe Wydaw. Naukowe, Warszawa (1986).
- [55] M. Toda, R. Kubo, N. Saito, K. Makowski, *Mechanika statystyczna stanów równowagowych*, Państw. Wydaw. Naukowe, Warszawa (1991).
- [56] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawn. Naukowe PWN, Warszawa, pierwsze wyd. (1999).
- [57] J. Ginter, *Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego*, Państwowe Wydaw. Naukowe, Warszawa (1979).
- [58] W. L. Boncz-Brujewicz, S. G. Kałasznikow, *Fizyka półprzewodników*, tom 14, PWN, Warszawa (1985).
- [59] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Z. Physik, **5**, 17 (1921).
- [60] M. Kneiß, M. Jenderka, K. Brachwitz, M. Lorenz, M. Grundmann, *Modeling the electrical transport in epitaxial undoped and Ni-, Cr-, and W-doped TiO₂ anatase thin films*, Appl. Phys. Lett., **105**, 062103 (2014).
- [61] Z. Li, et al., *Transition between Efros–Shklovskii and Mott variable-range hopping conduction in polycrystalline germanium thin films*, Semicond. Sci. Technol., **32**, 035010 (2017).
- [62] R. Rosenbaum, *Crossover from Mott to Efros–Shklovskii variable-range-hopping conductivity in In_xO_y films*, Phys. Rev. B, **44**, 3599 (1991).
- [63] M. Pollak, M. Ortuño, A. Frydman, *The electron glass*, Cambridge University Press, Cambridge (2013).
- [64] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. S. Langer, *Hopping Conductivity in Disordered Systems*, Phys. Rev. B, **4**, 2612 (1971).
- [65] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, L49 (1975).
- [66] N. F. Mott, *Conduction in non-crystalline materials*, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, **19**, 835 (1969).

- [67] N. Mott, *Conduction in glasses containing transition metal ions*, J. Non-Cryst. Solids, **1**, 1 (1968).
- [68] M. Pollak, *A percolation treatment of dc hopping conduction*, J. Non-Cryst. Solids, **11**, 1 (1972).
- [69] R. M. Hill, *Variable-range hopping*, Phys. Status Solidi A, **34**, 601 (1976).
- [70] A. Yildiz, S. Lisesivdin, M. Kasap, D. Mardare, *Electrical properties of TiO₂ thin films*, J. Non-Cryst. Solids, **354**, 4944 (2008).
- [71] D. M. Finlayson, P. J. Mason, *Variable-range hopping in indium phosphide*, J. Phys. C: Solid State Phys., **19**, L299 (1986).
- [72] V. F. Gantmakher, *Electrons and disorder in solids*, nr 130 w Oxford science publications, Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : Oxford ; New York (2005).
- [73] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, International series of monographs on physics, Clarendon Press, Oxford, drugie wyd. (2012).
- [74] S. Boutiche, *Variable Range Hopping Conductivity: Case of the non-constant density of states* (2001), presented at: Solar Energy Conference, Sharjah, UAE. Feb. 19-22 (2001).
- [75] A. Miller, E. Abrahams, *Impurity Conduction at Low Concentrations*, Phys. Rev., **120**, 745 (1960).
- [76] N. Apsley, H. P. Hughes, *Temperature-and field-dependence of hopping conduction in disordered systems*, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, **30**, 963 (1974).
- [77] A. Yildiz, S. Lisesivdin, M. Kasap, D. Mardare, *The substrate temperature dependent electrical properties of titanium dioxide thin films*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **21**, 692 (2010).
- [78] R. Zallen, M. Koziol, Z. J. Koziol, *Fizyka ciał amorficznych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1994).
- [79] A. Yildiz, N. Serin, T. Serin, M. Kasap, *Crossover from Nearest-Neighbor Hopping Conduction to Efros–Shklovskii Variable-Range Hopping Conduction in Hydrogenated Amorphous Silicon Films*, Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 111203 (2009).

- [80] Y. Ju, M. Wang, Y. Wang, S. Wang, C. Fu, *Electrical properties of amorphous titanium oxide thin films for bolometric application*, Adv. Cond. Matter. Phys., **2013** (2013).
- [81] D. Mardare, C. Baban, R. Gavrilă, M. Modreanu, G. Rusu, *On the structure, morphology and electrical conductivities of titanium oxide thin films*, Surf. Sci., **507-510**, 468 (2002).
- [82] Y. Natsume, H. Sakata, *Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating*, Thin solid films, **372**, 30 (2000).
- [83] M. Okutan, H. I. Bakan, K. Korkmaz, F. Yakuphanoglu, *Variable range hopping conduction and microstructure properties of semiconducting Co-doped TiO₂*, Physica B: Condensed Matter, **355**, 176 (2005).
- [84] H. Han, C. Davis, J. C. Nino, *Variable Range Hopping Conduction in BaTiO₃ Ceramics Exhibiting Colossal Permittivity*, J. Phys. Chem. C, **118**, 9137 (2014).
- [85] A. Möbius, *The metal-insulator transition in disordered solids: How theoretical prejudices influence its characterization A critical review of analyses of experimental data*, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **44**, 1 (2019).
- [86] A. Möbius, C. J. Adkins, *Metal-insulator transition in amorphous alloys*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **4**, 303 (1999).
- [87] A. Zabrodskii, K. Zinov'eva, *Low-temperature conductivity and metal-insulator transition in compensate n-Ge*, Zh. Eksp. Teor. Fiz, **86**, 727 (1984).
- [88] Y. Zhao, W. Lv, Z. Liu, S. Zeng, M. Motapothula, S. Dhar, A. Ariando, Q. Wang, T. Venkatesan, *Variable range hopping in TiO₂ insulating layers for oxide electronic devices*, Aip Advances, **2** (2012).
- [89] A. Lenda, *Wybrane rozdziały matematycznych metod fizyki*, Wydawnictwa AGH, Kraków (2013).
- [90] R. Roy, S. Gupta, A. Pal, *Electrical and galvanomagnetic properties of nanocrystalline gallium nitride films*, Thin Solid Films, **483**, 287 (2005).
- [91] C. J. Adkins, *Conduction in granular metals-variable-range hopping in a Coulomb gap?*, J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 1253 (1989).
- [92] J. J. J. Yang, P. D. Dapkus, R. D. Dupuis, R. D. Yingling, *Electrical properties of polycrystalline GaAs films*, J. Appl. Phys., **51**, 3794 (1980).
- [93] R. A. Spurr, H. Myers, *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer*, Anal. Chem., **29**, 760 (1957).

- [94] T. P. McLean, *Progress in Semiconductors*, Heywood & Company Ltd., London, tom 5, rozdz. 2 (1960).
- [95] J. Tauc, *Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors*, Materials Research Bulletin, **5**, 721 (1970).
- [96] S. Özcan, E. Coşkun, O. Kocahan, S. Özder, *An improved method for determination of refractive index of absorbing films: A simulation study*, Bodrum, Turkey (2017), 050009.
- [97] J. Szczyrbowski, *Determination of optical constants of real thin films*, Journal of Physics D: Applied Physics, **11**, 583 (1978).
- [98] J. Szczyrbowski, A. Czapla, *On the determination of optical constants of films*, J. Phys. D: Appl. Phys., **12**, 1737 (1979).
- [99] A. Czapla, *On the determination of optical constants of non-metallic films* (1988).
- [100] J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film*, J. Phys. E: Sci. Instrum., **9**, 1002 (1976).
- [101] R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E: Sci. Instrum., **16**, 1214 (1983).
- [102] D. Mardare, G. Rusu, F. Iacomi, M. Girtan, I. Vida-Simiti, *Chromium-doped titanium oxide thin films*, Mater. Sci. Eng., B, **118**, 187 (2005).
- [103] D. Mardare, G. I. Rusu, *Structural and electrical properties of TiO_2 RF sputtered thin films*, Mater. Sci. Eng., B, **75**, 68 (2000).
- [104] D. Mardare, G. I. Rusu, *Electrical conduction mechanism in polycrystalline titanium oxide thin films*, J. Non-Cryst. Solids, **356**, 1395 (2010).
- [105] L. Brus, *Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory*, J. Phys. Chem., **90**, 2555 (1986).
- [106] A. Kitada, S. Kasahara, T. Terashima, K. Yoshimura, Y. Kobayashi, H. Kageyama, *Highly Reduced Anatase $TiO_{2-\delta}$ Thin Films Obtained via Low-Temperature Reduction*, Appl. Phys. Express, **4**, 035801 (2011).
- [107] A. Yildiz, F. Iacomi, D. Mardare, *Polaron transport in TiO_2 thin films*, J. Appl. Phys., **108** (2010).

- [108] A. Yildiz, N. Serin, M. Kasap, T. Serin, D. Mardare, *The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films*, J. Alloy Compd., **493**, 227 (2010).
- [109] W. Khan, A. Naqvi, M. Gupta, S. Husain, R. Kumar, *Small polaron hopping conduction mechanism in Fe doped LaMnO₃*, J. Chem. Phys., **135**, 054501 (2011).
- [110] V. Lionas, T. Georgakopoulos, N. Todorova, S. Karapati, K. Pomoni, C. Trapalis, *Electron transport in surface modified TiO₂ nanoparticles*, Materials Science in Semiconductor Processing, **83**, 63 (2018).
- [111] K. Pomoni, M. Sofianou, T. Georgakopoulos, N. Boukos, C. Trapalis, *Electrical conductivity studies of anatase TiO₂ with dominant highly reactive {001} facets*, J. Alloys Compd., **548**, 194 (2013).