

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Морфология и структура покрытий, полученных при лазерной абляции редкоземельных металлов / С.С. Ануфрик [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т. 90, № 6. – С. 870–876.
2. Антибактериальные свойства наночастиц никеля и алюминия / Р.И. Довнар [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 61–71
3. Исследование низкоразмерных параметров наночастиц редкоземельных элементов, аблированных в различных средах / С.Н. Анучин [и др.] // Развитие современных технологий: теоретические и практические аспекты : сб. ст. IV Междунар. науч.-практ. конф., Петрозаводск, 13 июня 2024 г. – Петрозаводск : МЦНП «Новая наука», 2024. – С. 163–176

## ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ ОКСИДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ И НИОБАТА ЛИТИЯ

**А. И. Бобров, А. В. Нежданов, Д. Е. Николичев, К. В. Сидоренко,  
А. В. Здравейщев, А. Н. Шушунов, Л. М. Виноградова**

---

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,  
603022 Нижний Новгород, Россия,  
e-mail: nikolitchev@phys.unn.ru*

При термическом отжиге на воздухе титановые полоски толщиной ~ 200 нм, сформированные на подложках кремния или ниобата лития, полностью оксидируются, начиная с температур 500 °С и выше. Окисление титановой пленки на подложке кремния приводит к формированию слоистой структуры с разными показателями преломления: слой рутила, слой рутила с высоким показателем преломления 2,7 или соединения  $Ti_xSi_{1-x}O$  и слой нестехиометричного оксида кремния  $SiO_x$  с широким диапазоном значений  $x$ . Бомбардировка ионами аргона слоя диоксида титана в процессе послыйного анализа химического состава методами электронной спектроскопии приводит к уменьшению валентности титана. Оксидные пленки титана, сформированные при равной температуре отжига 500 °С на разных подложках кремния или ниобата лития, имеют одинаковый фазовый состав.

**Ключевые слова:** оксид титана; волновод; радиофотоника; термическое окисление; состав; показатель преломления; комбинационное рассеяние света; эллипсометрия; электронная спектроскопия

## PHASE-CHEMICAL COMPOSITION OF THERMALLY OXIDIZED TITANIUM LAYERS ON SILICON SURFACE

A. I. Bobrov, A. V. Nezhdanov, D. E. Nikolichev, K. V. Sidorenko,  
A. V. Zdoroveyshchev, A. N. Shushunov, L. M. Vinogradova

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Gagarin av.23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia  
Corresponding author: D. E. Nikolichev (nikolitchev@phys.unn.ru)*

During thermal annealing in air, titanium strips of a ~ 200 nm thickness formed on silicon or lithium niobate substrates are completely oxidized starting at temperatures of 500 °C and higher. Oxidation of titanium film on silicon substrate leads to the formation of a layered structure with different refractive indices: a layer of rutile, a layer of rutile with high refractive index of 2.7 or  $Ti_xSi_{1-x}O$  compound and a layer of non-stoichiometric silicon oxide  $SiO_x$  with wide range of  $x$ . Bombardment of titanium dioxide layer by argon ions in the process of layer-by-layer analysis of chemical composition by electron spectroscopy methods leads to a decrease in the valence of titanium. Titanium oxide films formed at equal annealing temperature 500 °C on different silicon or lithium niobate substrates have the same phase composition.

**Key words:** titanium oxide, waveguide, radiophotonics, thermal oxidation, composition, refractive index, Raman spectroscopy, ellipsometry, electron spectroscopy.

### ВВЕДЕНИЕ

Модуляторы лазерного излучения, выполненные по схеме планарного интерферометра Маха-Цендера, являются основой современных радиофотонных и телекоммуникационных систем. Принцип работы соответствующих приборов основан на изменении показателя преломления планарных оптических волноводов, выполненных из оптически нелинейного материала, под действием электрической компоненты бегущей радиочастотной волны [1]. Частным случаем реализации соответствующего прибора являются фотонные интегральные схемы на основе тонкоплёночного ниобата лития (LN) [2].

Одним из способов получения планарных оптических волноводов на тонкоплёночном ниобате лития является формирование на его поверхности диэлектрических полосков, характеризующихся повышенным показателем преломления относительно LN [3]. Диоксид титана является одним из наиболее удобных материалов для осуществления указанной технологии, что обусловлено возможностью его получения путём окисления металлического титана. При этом в рамках единого технологического процесса объединяются такие преимущества, как высокое разрешение фотолитографии по металлу, а также сглаживание шероховатости краёв полосков после фотолитографии за счёт расширения титана при окислении [4].

В работе решалась задача поиска оптимальной температуры окисления титана, при которой не возникает отрицательных явлений интердиффузии материалов слоя и подложки, а также минимизируется влияния напряжений на гетерогранице на качество пленки  $TiO_2$  и ее границы с подложкой. Для решения этой задачи на первом этапе производились опыты со структурами  $TiO_x/Si$ , затем технология переносилась на подложку LN.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкие слои титана толщиной  $\sim 200$  нм осаждались на подложки кремния или ниобата лития методом электронного испарения в вакууме в автотигельном режиме на установке EB-4P (TORR International LLC, США). Давление остаточных газов при нанесении не превышало  $8 \cdot 10^{-7}$  Торр. Затем методом контактной фотолитографии совместно с плазмохимическим травлением в атмосфере  $\text{CF}_4$  на части поверхности формировалась пара полосков длиной 4 мм, шириной 20 мкм и расстоянием между ними 10 мкм. Полученная структура отмывалась в ДФМА и проходила термический отжиг на воздухе в течение 24 часов при температурах от 500 до 800 °С в муфельной электропечи Nabertherm LE 6/11 (Nabertherm, Германия).

Топография полосковых структур изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием зондовой нанолаборатории NTEGRA SPECTRA (НТ-МДТ, Россия). Помимо шероховатости поверхности регистрировались данные о высоте титановых полосков и полученных после оксидирования волноводов  $\text{TiO}_2$ . На этом же приборе исследовался фазовый состав полученных оксидных пленок методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с применением лазера на длине волны 473 нм. Исследование спектров КРС образцов проводилось в схеме на отражение в диапазоне 100–800  $\text{см}^{-1}$ , с разрешением 0,9  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре.

Толщина слоев и их показатель преломления определялись методом спектроскопической эллипсометрии на эллипсометре PhE-102 (Angstrom Advanced Inc., США) в диапазоне длин волн 400–1200 нм с шагом 1 нм при угле падения излучения на образец 65°. Для описания оптических характеристик и толщин слоев были использованы 2 модели: Коши-Урбаха, применяемая для описания прозрачных в диапазоне измерения материалов, и Лоренца, применяемая для описания полупроводников или диэлектриков вблизи их края поглощения.

Химический состав исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при послойном распылении образца ионами  $\text{Ar}^+$  с использованием сверхвысоковакуумного комплекса Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Давление остаточных газов в камере составляло  $10^{-9}$  Торр. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось немонахроматизированное излучение  $\text{Mg K}_\alpha$  с энергией 1253,6 эВ. Энергия ионов  $\text{Ar}^+$  при послойном анализе составляла 1 кэВ, плотность ионного тока – 0,7  $\text{мкА}/\text{см}^2$ , угол отклонения относительно нормали к образцу – 45°. Значения факторов относительной чувствительности, использованных для количественного анализа, составляли:  $S_{\text{Ti } 2p_{3/2}} = 3,9$ ;  $S_{\text{O } 1s} = 2,9$ ;  $S_{\text{C } 1s} = 1$ ;  $S_{\text{Si } 2s} = 0,8$ . Аппроксимация ФЭ-спектров проводилась согласно методике [5]. Для проведения экспрессного послойного элементного анализа и сопоставления данных о концентрации с методом РФЭС дополнительно использовался метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии был проведен контроль толщин получаемых слоев (рис. 1, б, в, г). Средняя толщина исходной плёнки  $\text{Ti}/\text{Si}$  составила  $196,5 \pm 6,8$  нм. Для определения толщины оксидной пленки дополнительно исследовалась толщина пленки титана до окисления. Вводилась необходимая поправка, связанная с тем, что при плазмохимическом травлении могла удалиться часть подложки

кремния после травли слоя  $\text{TiO}_2$ . Изменение толщины плёнки после термического отжига при температуре  $500^\circ\text{C}$  составляет примерно 60% и не изменяется при дальнейшем ее увеличении, что говорит о наличии критической температуры, когда происходит полное окисление титана

Контроль шероховатости поверхности плёнок Ti/Si проведенный методом АСМ до и после отжига показал, что начальное значение шероховатости поверхности не превышает 10 нм, а после окисливания значение шероховатости может как увеличиваться, так и уменьшаться в пределах 5 нм, что говорит об отсутствии влияния термоотжига на шероховатость, а различия обусловлены лишь выбором места сканирования.

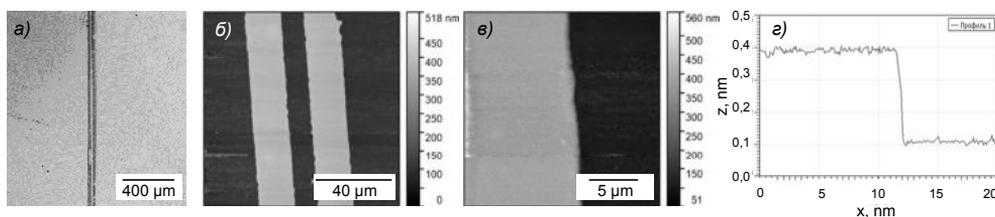


Рис. 1. Изображение поверхности: а – в оптическом микроскопе; б, в – атомно-силовом микроскопе; г – профиль ступеньки на АСМ-изображении

Известно [6], что аморфный  $\text{TiO}_2$  формируется при температуре ниже  $280^\circ\text{C}$ . Фазовый переход анатаза в рутил начинается с  $400^\circ\text{C}$  и заканчивается при температуре  $800 - 1000^\circ\text{C}$ . Основной целью проведения отжига плёнки с волноводной топологией Ti/Si или Ti/LN является их полное окисление с образованием однородной кристаллической фазы по всей глубине, для обеспечения необходимых характеристик прохождения лазерного излучения в волноводах.

На рисунке 2, а представлены спектры КРС образцов Ti/Si до и после термического отжига при различных температурах.

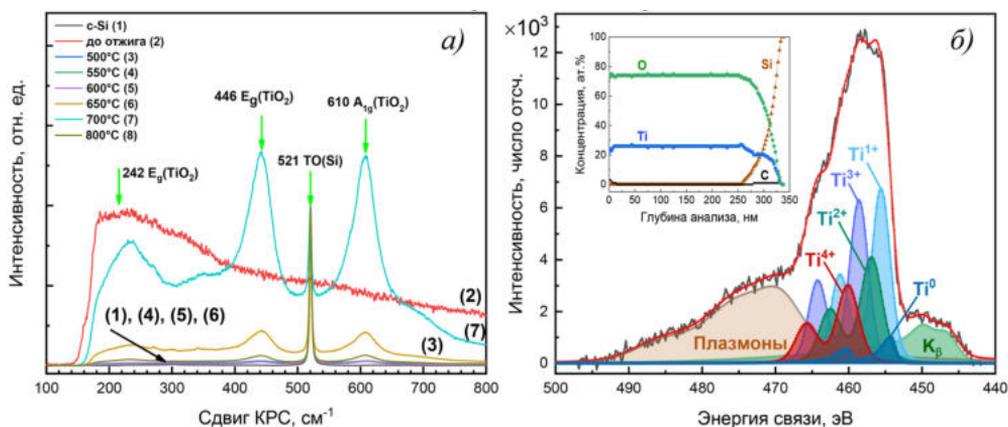


Рис. 2. Спектр КРС образца  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  до и после отжига (а) и спектральное разложение фотоэлектронной линии Ti 2p, записанной на глубине 52,5 нм образца, отожженного при  $500^\circ\text{C}$ . На вставке – профиль распределения концентрации элементов, полученный методом ЭОС

По спектральным данным определено, что при температурах отжига начиная с 500 °С формируется кристаллическая фаза рутила (пики на 242, 446 и 610 см<sup>-1</sup>) [6]. Это свидетельствует о том, что в плёнке содержится только одна кристаллическая фаза, и согласуется с данными АСМ, показывающими, что после 500 °С не произошло увеличения объема материала при окислении. С точки зрения использования пленок оксида титана для формирования нагруженных планарных волноводов наличие единственной фазы, несомненно, будет приводить к уменьшению оптических потерь на рассеяние.

Анализ полученных на эллипсометре спектров показал, что тонкие слои Ti/Si, термически отожженные на воздухе при различных температурах в диапазоне 500 – 800 °С, представляют собой трехслойную пленку. Нижний слой, граничащий с подложкой, толщиной 39 – 100 нм и показателем преломления 1,38 – 1,66 соответствует SiO<sub>x</sub> с различным значением *x* [7]. Слишком низкие относительно SiO<sub>2</sub> значения показателя преломления связаны с формированием пористого оксида кремния или другой сложной структуры SiO<sub>x</sub>. Верхний слой представляет собой толстую пленку, толщиной 200–270 нм, с показателем преломления в диапазоне 2,40 – 2,77, на длине волны 1,55 мкм, который соответствует фазе рутила. Оптические свойства среднего слоя сильно варьируются от образца к образцу. Для части образцов он представляет собой слой рутила с высоким показателем преломления 2,7. При этом его толщина достаточно мала и составляет 20 – 30 нм. Для других образцов средний слой определяется, предположительно, как Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O с показателем преломления 1,8 – 2,25, и имеет достаточно большую толщину до 90 нм. При этом закономерности появления фазы рутила либо Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O в среднем слое в зависимости от режима термического окисления не выявлена.

Основной проблемой диагностики состава пленок диоксида титана с профилированием содержания элементов по глубине ионным распылением являлось изменение количества химических связей Ti–O при реактивном распылении ионами аргона поверхности образца. На рисунке 2 б видна сложная система химических связей титана и кислорода в линии Ti 2*p*.

Как показано в [8], эффект восстановления титана при реактивном ионном травлении проявляется уже при энергиях ионов Ag<sup>+</sup> равных 500 эВ. При этом интенсивность линий с меньшей степенью окисления (3+, 2+ и 1+) растет с увеличением энергии ионов, а также регистрируется наличие элементного титана Ti<sup>0</sup>. Для пленки, отожженной при температурах ниже 500 °С, как и следовало ожидать, ФЭ-линия отвечает металлическому титану, т.к. таких значений температур недостаточно для оксидирования пленки на всю глубину. Исходя из профилей распределения концентрации титана, кислорода и кремния, полученных при послойном анализе структур TiO<sub>x</sub>/Si методом электронной оже-спектроскопии (на вставке рис. 2 б), все пленки, подвергнутые высокотемпературному отжигу при температуре 500 °С и выше, полностью состоят из диоксида титана.

Таким образом, первый этап работы, связанный с формированием оксидных пленок TiO<sub>2</sub> на поверхности подложки кремния, показал, что нижний предел диапазона оптимальных значений температуры термического отжига близок к 500 °С.

Проблемы с изучением волноводов TiO<sub>2</sub>/LN возникли и при применении метода спектроскопии КРС и при эллипсометрических исследованиях. В первом случае сигнал КРС от подложки ввиду сложности его формы накладывался на сигнал комбина-

ционного рассеяния на частотах 242, 446 и  $660\text{ см}^{-1}$ . Для нивелирования сигнала от LN-подложки, образец был размещен в поперечной геометрии с наклоном 30 градусов относительно плоскости пленки в сторону противоположную от подложки ниобата лития. При такой геометрии возбуждающее лазерное излучение минимально взаимодействует с подложкой, и все еще остается достаточный объем  $\text{TiO}_2$ , чтобы сформировать интенсивный сигнал КРС. Для образца, прошедшего термический отжиг при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , методом конфокальной микроскопии КРС, при поперечном сканировании, продемонстрировано, что плёнка  $\text{TiO}_2$  имеет однородный фазовый состав. При этом состав оказался идентичным для аналогичной пленки, сформированной на подложке кремния.

При измерении на эллипсомере образцов с подложкой LN выполнялось матирование обратной стороны подложки для того, чтобы снизить интенсивность отраженного от ее нижнего края сигнала. После обработки шлифовальной пастой спектр упрощался для последующего математического анализа. Эллипсометрические измерения для образцов  $\text{Ti/LN}$ , отжигавшихся в температурном диапазоне  $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  показывают, что получившиеся в результате структуры представляют собой однослойные пленки толщиной  $245\text{--}285\text{ нм}$  с показателем преломления в диапазоне  $2,37\text{--}2,75$  на длине волны  $1,55\text{ мкм}$ , что соответствует фазе рутила.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные исследования фазово-химического состава и оптических свойств тонких пленок оксида титана показали, что титановый слой толщиной  $\sim 200\text{ нм}$ , осажденный на различных подложках кремния и ниобата лития, полностью оксидируется, начиная с температуры термического отжига на воздухе, составляющей  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . При такой температуре оксидные пленки имеют одинаковый фазовый состав и показатель преломления независимо от используемой подложки. Таким образом, найдено минимально необходимое значение температуры термического окисления пленок для формирования топологических элементов на подложке тонкопленочного  $\text{LiNbO}_3$ .

В работе решены несколько методических вопросов измерения фазового состава и оптических свойств тонких пленок  $\text{TiO}_2$  с использованием методов спектроскопии КРС и эллипсометрии. Задача получения достоверной информации о содержании химических связей титана с кислородом методом РФЭС осталась не решенной. Изменение химического состава под воздействием бомбардировки ионами  $\text{Ag}^+$  в процессе распыления при послойном анализе может быть учтено путем нахождения градуировочной характеристики с использованием эталонной системы  $\text{TiO}_x$  с варьированным технологически и измеренным альтернативными методами значением  $x$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSWR-2022-0007.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A Review of Lithium Niobate Modulators for Fiber-Optic Communications Systems / E.L. Wooten [et al.] // IEEE journal of selected topics in quantum electronics. – 2010. – Vol. 6, № 1. – P. 69–82.
2. Thin-film lithium niobate dual-polarization IQ modulator on a silicon substrate for single-carrier 1.6 Tb/s transmission / W. Xuanhao [et al.] // APL Photon. – 2022 – Vol. 7. –P. 076101 (1–5).
3. Phase modulation using a titanium dioxide strip / Zh. Xiaofeng [et al.] // Opt. Mat. E. – 2022. – Vol. 12. – № 8. – P. 3296–3302.
4. Waveguides consisting of single-crystal lithium niobate thin film and oxidized titanium stripe/ Li Shuang [et al.] // Optics express. – 2015. – Vol. 23. № 19. – P. 24212–24219.

5. Spectral fit refinement in XPS analysis technique and its practical applications / A.V. Boryakov [et al] // J. El. Spec. Rel. Phen. – 2018. – Vol. 229. – P. 132–140
6. Гришечкин, С. К. Обзор возможных способов формирования диффузионных газовых покрытий, повышающих термическую стойкость гидрида титана / С. К. Гришечкин, В. Г. Киселёв, В. А. Сясин, А. С. Хапов // Гидриды и гидридные превращения // – 2023. – Москва. – С. 248–264.
7. Hidetoshi, M. Refractive index and dielectric constant of SiO<sub>x</sub> films deposited by reactive sputtering / M. Hidetoshi // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2010. – Vol. 51, № 2. – P.136–137.
8. Keisoku, K.K / Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment / K.K. Keisoku // Surf. Interface Anal. – 2002. –Vol. 34. 262–265.

## **НАГРЕВ СФЕРОИДАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

**Л. С. Гайда, Е. В. Матук, А. Ч. Свистун, Е. В. Овчинников, А. Е. Овчинников**

---

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023  
г. Гродно, Беларусь, e-mail: Matuk\_EV@grsu.by*

В работе приведены результаты теоретических исследований по нагреву сфероидальных металлических наночастиц, находящихся в жидкости под воздействием лазерного излучения. Рассмотрены уравнения, описывающие зависимость приращения температуры кластеров серебряных наночастиц от времени воздействия лазерного излучения. Полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы при проведении экспериментов по транспортировке серебряных наночастиц в жидкости с помощью лазерного излучения.

**Ключевые слова:** металлические наночастицы; температура; поглощение излучения; рассеяние света.

## **HEATING OF SPHEROIDAL METAL NANOPARTICLES IN A LIQUID MEDIUM BY LASER RADIATION**

**L. S. Gaida, E. V. Matuk, A. Ch. Svistun, E. V. Ovchinnikov, A. E. Ovchinnikov**

---

*Yanka Kupala State University of Grodno, Ozheshko str., 22, 230023 Grodno, Belarus  
Corresponding author: E. V. Matuk (Matuk\_EV@grsu.by)*

The paper presents the results of theoretical studies on the heating of spheroidal metal nanoparticles in a liquid under the influence of laser radiation. Equations describing the dependence of the temperature increment of clusters of silver nanoparticles on the time of exposure to laser radiation are considered. The results obtained in this work can be used when conducting experiments on the transport of silver nanoparticles in liquids using laser radiation.

**Key words:** metal nanoparticles; temperature; radiation absorption; light scattering.