



Politechnika Wroclawska

**DZIEDZINA:** nauki inżynieryjno-techniczne

**DYSCYPLINA:** automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Analiza właściwości cienkich warstw  
na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu  
oraz ich zastosowanie jako  
powłok funkcjonalnych w elektronice**

mgr inż. Patrycja Pokora

Promotor: dr hab. inż. Damian Wojcieszak, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: dr inż. Agata Obstarczyk

Słowa kluczowe: cienka warstwa, (Ti,Co)O<sub>x</sub>, rozpylanie magnetronowe, tlenki metali

WROCŁAW 2025



*W tym miejscu chciałabym złożyć serdecznie podziękowania:*

*mojemu Promotorowi – **Panu dr hab. inż. Damianowi Wojcieszakowi** za życzliwą i miłą atmosferę, nieocenione wsparcie oraz opiekę naukową, cenne wskazówki merytoryczne, a także za nieustanną motywację w trakcie realizacji niniejszej pracy,*

*mojej Promotor pomocniczej – **Pani dr inż. Agacie Obstarczyk** za pomoc merytoryczną oraz życzliwość podczas powstawania pracy,*

***Pani prof. dr hab. inż. Danucie Kaczmarek, Panu prof. dr hab. inż. Jarosławowi Domaradzkiemu** oraz **Panu dr hab. inż. Michałowi Mazurowi** za okazaną pomoc, inspirujące dyskusje, merytoryczne uwagi i konstruktywną krytykę, które pozwoliły mi doskonalić niniejszą pracę,*

*całemu **Zespołowi Technologii Cienkowarstwowych TFT** za ogromne wsparcie oraz wspaniałą atmosferę, które sprawiły, że nawet najtrudniejsze wyzwania badawcze stawały się łatwiejsze do pokonania,*

*moim Najbliższym – **Rodzicom** oraz **Hubertowi** za niezastąpione wsparcie, wpojenie pasji do odkrywania nowych rzeczy i odwagi w dążeniu do celu, a także za nieustanną wiarę we mnie przez cały czas trwania tej naukowej podróży.*

*Patrycja Pokora*



## STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska dotyczy badania i analizy wybranych właściwości cienkich warstw w postaci mieszanin tlenków tytanu i kobaltu (Ti,Co)Ox o różnym składzie materiałowym, wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego, a także wskazania potencjalnych obszarów ich zastosowania w elektronice jako powłok funkcjonalnych. Wynika to z właściwości oraz szeregu zalet jakimi cechują się tlenki tytanu i tlenki kobaltu. Dwutlenek tytanu jest powszechnie stosowany do wytwarzania powłok optycznych, jako warstwa gazoczuła w technologii sensorowej, czy też jako fotokatalizator. Z kolei kobalt i jego tlenki znajdują zastosowanie jako magnetyczne materiały półprzewodnikowe i są wykorzystywane w konstrukcji pamięci magnetycznych. W związku z tym, materiały na ich bazie mają duży potencjał, jeśli chodzi o ich praktyczne wykorzystanie w elektronice. Jednakże właściwości mieszanin tych tlenków nie zostały dotychczas wystarczająco zbadane. W efekcie rzetelna ocena ich właściwości i obszaru zastosowania stanowi wyzwanie.

Na potrzeby pracy, w Zespole Technologii Cienkowarstwowych w Katedrze Metrologii Elektronicznej i Fonicznej Politechniki Wrocławskiej, za pomocą metody rozpylania magnetronowego wytworzono dwie serie powłok cienkowarstwowych (Ti,Co)Ox. Były to warstwy naniesione w procesie z ciągłym oraz z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS – ang. *Gas Impulse Magnetron Sputtering*). W celu określenia wpływu składu materiałowego wytworzono warstwy zawierające od 2% at. do 60% at. kobaltu. Do ich charakteryzacji użyto m.in. takich metod, jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia sił atomowych (AFM), dyfrakcja rentgenowska (XRD), profilometria optyczna, spektroskopia optyczna, a także pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych.

Kompleksowa analiza właściwości warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie z ciągłym przepływem gazów wykazała, że charakteryzują się one m.in. dużą przezroczystością, a niektóre z nich są aktywne fotokatalitycznie lub występuje w nich efekt memrystorowy. Oznacza to, że te przezroczyste warstwy mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki samoczyszczące lub też można je wykorzystać do budowy struktur z efektem pamięciowym. Natomiast analiza właściwości warstw wytworzonych w procesie GIMS wykazała, że miały one właściwości półprzewodnikowe. Przy doborze odpowiedniej ilości kobaltu zachowano względnie duży poziom transmisji światła, a także otrzymano dość dużą odpowiedź sensorową na obecność wodoru i to bez konieczności stosowania dodatkowej warstwy katalizatora. Wskazuje to na możliwość zastosowania wybranych warstw (Ti,Co)Ox w technologii sensorowej.



## ABSTRACT

The doctoral dissertation focuses on studying and analyzing selected properties of thin films composed of titanium and cobalt oxide mixtures (Ti,Co)O<sub>x</sub> with varying material compositions, produced using the magnetron sputtering method. It also aims to identify potential application areas for these materials in electronics as functional coatings. This is due to the properties and numerous advantages of titanium and cobalt oxides. Titanium dioxide is widely used in the production of optical coatings, as a gas-sensitive layer in sensor technology, and as a photocatalyst. Meanwhile, cobalt and its oxides are employed as magnetic semiconductor materials and are utilized in the construction of magnetic memory devices. As a result, materials based on these oxides have significant potential for practical applications in electronics. However, the properties of their mixtures have not been sufficiently studied so far. Consequently, a thorough evaluation of their characteristics and application potential remains a challenge.

For the purposes of this study, two series of (Ti,Co)O<sub>x</sub> thin-film coatings were prepared using the magnetron sputtering method at the Thin-Film Technologies Group within the Department of Electronic and Photonic Metrology at Wrocław University of Science and Technology. The coatings were deposited using both a continuous flow process and a gas impulse magnetron sputtering (GIMS) method. To assess the impact of material composition, thin films containing between 2 at.% and 60 at.% cobalt were produced. Their characterization was performed using various techniques, including scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), optical profilometry, optical spectroscopy, and current-voltage measurements.

A comprehensive analysis of the properties of (Ti,Co)O<sub>x</sub> thin films prepared in the continuous gas flow process revealed that they exhibit high transparency, and some of them demonstrate photocatalytic activity or exhibit a memristive effect. This suggests that these transparent films could be used as self-cleaning coatings or in the development of memory-effect structures. On the other hand, the analysis of films prepared using the GIMS process indicated that they possessed semiconductor properties. By selecting an appropriate cobalt content, a relatively high level of light transmission was maintained, and a significant sensor response to hydrogen was achieved without the need for an additional catalytic film. This suggests the potential application of selected (Ti,Co)O<sub>x</sub> thin films in sensor technology.



## SPIS TREŚCI

Spis ważniejszych oznaczeń i akronimów .....	11
1. WSTĘP.....	15
2. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW NA BAZIE TLENKÓW TYTANU ORAZ KOBALTU I ICH ZASTOSOWANIA .....	18
2.1. Wpływ sposobu wytwarzania i składu materiałowego na wybrane właściwości tlenków na bazie mieszanin tlenków Ti i Co .....	20
2.2. Opis przykładów zastosowania nanomateriałów na bazie mieszanin tlenków Ti i Co.....	45
3. CEL PRACY .....	51
4. OPIS SPOSOBU WYTWARZANIA CIENKICH WARSTW NA BAZIE MIESZANIN TLENKÓW TYTANU I KOBALTU ZA POMOCĄ METODY ROZPYLANIA MAGNETRONOWEGO .....	54
4.1. Opis sposobu wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O <sub>x</sub> w procesie z ciągłym przepływem gazów (MS) .....	57
4.2. Opis sposobu wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O <sub>x</sub> w procesie z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS) .....	61
5. ANALIZA WYNIKÓW BADANIA WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW (Ti,Co)O <sub>x</sub> WYTWORZONYCH W PROCESIE Z CIĄGLYM PRZEPLYWEM GAZÓW (MS) I ICH ZASTOSOWANIE .....	68
5.1. Wyniki badania właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych cienkich warstw (Ti,Co)O <sub>x</sub> otrzymanych w procesie MS .....	68
5.2. Analiza wybranych właściwości cienkich warstw (Ti,Co)O <sub>x</sub> otrzymanych w procesie MS i ocena możliwości ich zastosowania jako powłok funkcjonalnych .....	84
6. ANALIZA WYNIKÓW BADANIA WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW (Ti,Co)O <sub>x</sub> WYTWORZONYCH W PROCESIE Z IMPULSOWYM DOZOWANIEM GAZÓW (GIMS) I ICH ZASTOSOWANIE.....	93
6.1. Wyniki badania właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych cienkich warstw (Ti,Co)O <sub>x</sub> otrzymanych w procesie GIMS .....	94
6.2. Analiza wybranych właściwości cienkich warstw (Ti,Co)O <sub>x</sub> otrzymanych w procesie GIMS i ocena możliwości ich zastosowania jako powłok funkcjonalnych .....	111
7. PODSUMOWANIE .....	120
SPIS LITERATURY .....	122
DOROBK NAUKOWY AUTORKI .....	144



## Spis ważniejszych oznaczeń i akronimów

<b>C</b>	– stężenie roztworu
<b>C<sub>0</sub></b>	– stężenie początkowe roztworu
<b>d</b>	– odległość międzypłaszczyznowa
<b>D</b>	– średni rozmiar krystalitów
<b>d<sub>PDF</sub></b>	– standardowa odległość międzypłaszczyznowa (według karty PDF)
<b>d<sub>t</sub></b>	– odległość targetu od podłoża
<b>e<sup>-</sup></b>	– elektron
<b>E<sub>a</sub></b>	– energia aktywacji
<b>E<sub>C</sub></b>	– pasmo przewodnictwa
<b>E<sub>g</sub></b>	– szerokość przerwy energetycznej
<b>E<sub>g</sub><sup>opt.</sup></b>	– szerokość optycznej przerwy energetycznej
<b>E<sub>v</sub></b>	– pasmo walencyjne
<b>g</b>	– grubość warstwy
<b>h</b>	– stała Plancka
<b>H</b>	– twardość (ang. <i>Hardness</i> )
<b>h<sup>+</sup></b>	– dziura
<b>H<sub>2</sub>O<sub>ads.</sub></b>	– cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni powłok
<b>I</b>	– natężenie prądu
<b>I-V</b>	– charakterystyka prądowo-napięciowa
<b>M<sub>s</sub></b>	– nasycenie namagnesowania
<b>n</b>	– współczynnik załamania światła
<b>O<sub>2</sub><sup>•</sup></b>	– rodnik tlenowy
<b>OH<sup>-</sup></b>	– grupa hydroksylowa
<b>OH<sup>•</sup></b>	– rodnik wodorotlenkowy
<b>PD</b>	– poziom defektowy
<b>R<sub>gaz</sub></b>	– rezystancja mierzona w atmosferze gazu
<b>R<sub>OFF</sub></b>	– rezystancja w stanie wyłączenia, czyli stan tzw. wysokiej rezystancji
<b>R<sub>ON</sub></b>	– rezystancja w stanie włączenia, czyli stan tzw. niskiej rezystancji
<b>R<sub>powietrze</sub></b>	– rezystancja mierzona w powietrzu
<b>RMS</b>	– średnia kwadratowa chropowatość powierzchni (ang. <i>Root Mean Square</i> )
<b>S</b>	– współczynnik Seebecka
<b>SR</b>	– odpowiedź czujnikowa (ang. <i>Sensor Response</i> )
<b>S<sub>q</sub></b>	– wysokość średnia kwadratowa powierzchni
<b>t</b>	– czas nanoszenia

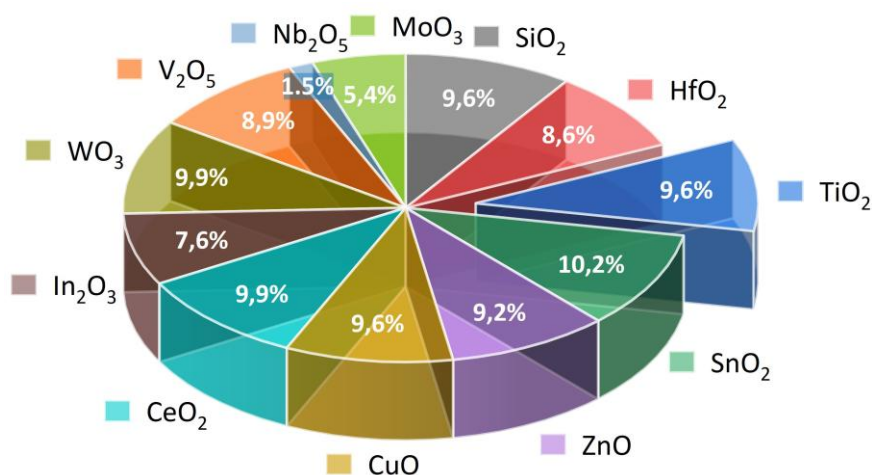
$t_{\text{odp}} (0,9R_{\text{gaz}})$	– czas, w którym zmierzono wartość rezystancji po wprowadzeniu gazu do komory, tzw. czas odpowiedzi
$t_{\text{pow}} (0,9R_{\text{max}})$	– czas, w którym zmierzono wartość rezystancji po wprowadzeniu powietrza do komory, tzw. czas powrotu
$T_s$	– temperatura podłoża
$T_\lambda$	– współczynnik transmisji światła
$T_{\lambda a}$	– średnia wartość współczynnika transmisji światła
$T_{550}$	– współczynnik transmisji światła dla długości fali $\lambda = 550 \text{ nm}$
$U$	– napięcie
$U_{\text{Seebecka}}$	– napięcie Seebecka
$U_T$	– napięcie termoelektryczne
$U_x$	– wartość napięcia przy którym występowała największa różnica rezystancji
$V_{\text{Ti}}$	– wakansy tytanowe
$\theta$	– kąt dyfrakcji (kąt Bragga)
$\lambda$	– długość fali promieniowania elektromagnetycznego
$\lambda_{\text{cut-off}}$	– położenie krawędzi absorpcji optycznej (tzw. długość fali odcięcia)
$\nu$	– częstotliwość promieniowania
$\rho$	– rezystywność
$\sigma$	– przewodnictwo elektryczne
$\phi_{T/R_{\text{ON}}}^{\text{OFF}}$	– współczynnik doskonałości (ang. <i>Figure of Merit</i> ) określający stosunek średniej transmisji do stosunku rezystancji warstw w stanie wyłączenia do włączenia
$\phi_{T/\rho}$	– współczynnik doskonałości (ang. <i>Figure of Merit</i> ) określający stosunek średniej transmisji do rezystywności warstwy
$(\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_x$	– skrócony zapis cienkiej warstwy jako mieszaniny tlenków, w których zawartość atomowa wynosi: 97% at. Ti do 3% at. Co
$(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$	– skrócony zapis mieszaniny tlenków na bazie tytanu i kobaltu
<b>AFM</b>	– mikroskopia sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscopy</i> )
<b>BFTEM</b>	– transmisyjna mikroskopia elektronowa w jasnym polu (ang. <i>Bright-Field Transmission Electron Microscopy</i> )
<b>BVT</b>	– podłoże ceramiczne typu BVT (nr. CC2.W*) z elektrodami
<b>CVD</b>	– metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
<b>DMS</b>	– rozcieńczony półprzewodnik magnetyczny (ang. <i>Diluted Magnetic Semiconductors</i> )
<b>EDS</b>	– spektroskopia dyspersji energii (ang. <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
<b>GIMS</b>	– proces rozpylania magnetronowego z impulsowym dozowaniem gazów (ang. <i>Gas Impulse Magnetron Sputtering</i> )

<b>GIXRD</b>	– dyfrakcja rentgenowska mierzona w modzie niskokątowym (ang. <i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i> )
<b>HCD</b>	– wyładowanie z katody wnękowej (ang. <i>Hollow Cathode Discharge</i> )
<b>HiPIMS</b>	– impulsowe rozpylanie magnetronowe dużej mocy (ang. <i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i> )
<b>LPD</b>	– metoda osadzania z fazy ciekłej (ang. <i>Liquid Phase Deposition</i> )
<b>MOCVD</b>	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. <i>Metal-Organic Chemical Vapour Deposition</i> )
<b>MRAM</b>	– magnetorezystancyjna pamięć o dostępie swobodnym (ang. <i>Magnetoresistive Random Access Memory</i> )
<b>MS</b>	– proces rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów (ang. <i>Magnetron Sputtering</i> )
<b>PCB</b>	– płyta drukowana (ang. <i>Printed Circuit Board</i> )
<b>PDF</b>	– kartoteka danych dyfrakcyjnych (ang. <i>Powder Diffraction Files</i> )
<b>PVD</b>	– metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej (ang. <i>Physical Vapor Deposition</i> )
<b>RAM</b>	– pamięć o dostępie swobodnym (ang. <i>Random Access Memory</i> )
<b>RFMS</b>	– rozpylanie magnetronowe o częstotliwości radiowej (ang. <i>Radio Frequency Magnetron Sputtering</i> )
<b>RTFM</b>	– ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej (ang. <i>Room-Temperature Ferro-Magnetism</i> )
<b>stan OFF</b>	– stan wyłączenia, czyli stan wysokiej rezystancji
<b>stan ON</b>	– stan włączenia, czyli stan niskiej rezystancji
<b>SP</b>	– piroliza natryskowa (ang. <i>Spray Pyrolysis</i> )
<b>SEM</b>	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
<b>SPS</b>	– metoda iskrowego spiekania plazmowego (ang. <i>Spark Plasma Sintering</i> )
<b>TEM</b>	– transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>Transmission Electron Microscope</i> )
<b>WDS</b>	– spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali (ang. <i>Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
<b>XPS</b>	– rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
<b>XRD</b>	– dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-Ray Diffraction</i> )



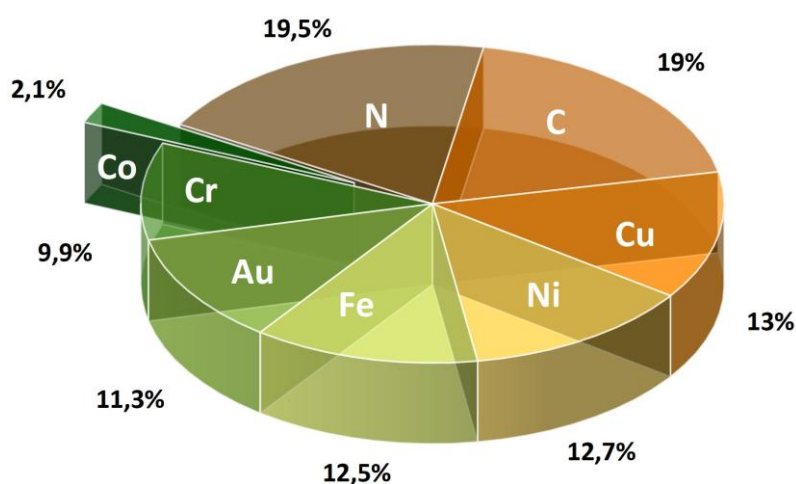
## 1. WSTĘP

Rozwój elektroniki zależy od wielu czynników, w tym od pogłębiania wiedzy na temat właściwości i technologii materiałów, bez czego nie byłoby możliwe tworzenie nowych i innowacyjnych elementów elektronicznych. Na przestrzeni ostatnich 30 lat kluczowy wpływ na rozwój elektroniki, fotoniki, czy też optoelektroniki miało, m.in. opracowanie procesów technologicznych umożliwiających wytwarzanie materiałów o wymiarach charakterystycznych w zakresie nanometrycznym [1÷3]. Procesy takie obecnie są już standardem i powszechnie obowiązują w przemyśle elektronicznym. Równie istotnym czynnikiem, jaki niewątpliwie ma wpływ na rozwój elektroniki jest wytwarzanie nowych materiałów funkcjonalnych [3÷5]. Dostępne w literaturze wyniki licznych badań [np. 6÷8] pokazują, że na przestrzeni ostatnich lat szczególnym zainteresowaniem cieszą się materiały wytworzone na bazie tlenków różnych metali. Należą do nich m.in. takie tlenki, jak  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  [6, 7],  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  [8],  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  [9],  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  [10],  $\text{WO}_3$  [11],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [12],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [13],  $\text{MoO}_3$  [14]. Dla przykładu na rys. 1.1 zamieszczono zestawienie dotyczące wybranych publikacji na temat tlenków metali, jakie są dostępne w bazie Science Direct. Tlenki te, zależnie od rodzaju, mogą mieć właściwości izolacyjne, półprzewodnikowe lub przewodzące [1÷3]. Dzięki temu w praktyce, przy ich zastosowaniu możliwe jest wytwarzanie zarówno prostych, jak i zaawansowanych elementów i układów elektronicznych.



Rys. 1.1. Procentowe zestawienie liczby publikacji dotyczących tlenków metali najczęściej wykorzystywanych w elektronice (na podstawie danych zawartych w bazie Science Direct, które opublikowano od 1980 do 2024 roku)

Jak widać, bardzo duże znaczenie ma m.in. dwutlenek tytanu.  $\text{TiO}_2$  jest znany ze swoich licznych zalet [4, 5]. Stanowi on m.in. doskonałą matrycę, której właściwości można modyfikować przez domieszkowanie różnymi pierwiastkami. Dotychczas w tym celu najczęściej stosowano np. Fe [15], Cu [16], Cr [17], Co [18], Ni [19], Au [20], N [21], C [22], co przedstawiono na rys. 1.2. Wcześniejsze prace zrealizowane przez Zespół Technologii Cienkowarstwowych (w Katedrze Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej Politechniki Wrocławskiej) również dotyczyły wytwarzania i charakteryzacji nanomateriałów cienkowarstwowych na bazie  $\text{TiO}_2$  z takimi domieszkami jak Tb, Eu, Nd, V, Pd, Hf, Cu, Ag, Au, Mo, Cr, W [np. 23÷31].



Rys. 1.2. Procentowe zestawienie liczby publikacji dotyczących najczęściej stosowanych domieszek do modyfikacji dwutlenku tytanu (na podstawie danych zawartych w bazie Science Direct, które opublikowano od 1980 do 2024 roku)

W grupie wymienionych pierwiastków wyróżnić można również kobalt, który w przypadku dwutlenku tytanu stosowany jest w celu modyfikacji jego różnych właściwości np. szerokości przerwy energetycznej [32], struktury krystalicznej [33], poprawy przewodnictwa elektrycznego [34], czy też uzyskania właściwości magnetycznych [35]. Dostępne w literaturze informacje na temat właściwości mieszanin tlenków tytanu i kobaltu wciąż należą do nielicznych, co wyraźnie wskazuje na niedostatek wiedzy w tym obszarze [36÷38].

Materiały na bazie tlenków Ti i Co są perspektywiczne z uwagi na możliwości, jakie potencjalnie może dać połączenie ich zalet. Dla przykładu  $\text{TiO}_2$  jest powszechnie stosowany do wytwarzania powłok optycznych [39], jako warstwa gazoczuła w technologii sensorowej [40], czy też jako fotokatalizator [41]. Z kolei kobalt i jego tlenki znajdują zastosowanie jako magnetyczne materiały półprzewodnikowe [42], w konstrukcji pamięci magnetycznych

MRAM [43], czy też jako fotokatalizatory [44]. Oznacza to, że materiały na ich bazie mają duży potencjał, w tym również jeśli chodzi o ich praktyczne wykorzystanie w elektronice.

Mieszanki tlenków tytanu i kobaltu, które w niniejszej pracy określono akronimem (Ti,Co)O<sub>x</sub>, nie zostały dotychczas wystarczająco poznane, a dostępna wiedza na ich temat jest uboga. Brakuje zwłaszcza informacji na temat wpływu składu materiałowego (ilości kobaltu) na ich właściwości [37, 38], na co nakłada się fakt stosowania różnych metod (np. CVD, PVD, zol-żel) i form (np. warstwy, nanocząstki, nanodruki) w jakich są one wytwarzane. W efekcie na chwilę obecną utrudnia to rzetelną ocenę ich właściwości i potencjału (pod kątem zastosowania w elektronice), jakie daje połączenie tych dwóch tlenków. **W związku z tym, celem niniejszej pracy była analiza właściwości cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu o różnym składzie materiałowym, a także wskazanie potencjalnych obszarów ich zastosowania w elektronice jako powłok funkcjonalnych.** Przedstawione wyniki badań dotyczą cienkich warstw, które wytworzono za pomocą metody rozpylania magnetronowego z użyciem dwóch różnych jego odmian tj. z ciągłym przepływem gazów [36] oraz z impulsowym dozowaniem gazu do komory (*ang. Gas Impulse Magnetron Sputtering*) [37, 38]. W efekcie wytworzono dwie serie powłok o odmiennych właściwościach, które zostały kompleksowo scharakteryzowane. Wyniki tych badań zostały opublikowane w postaci 5 artykułów w czasopiśmie z listy JCR [36÷39, 45].

Niniejsza praca składa się z siedmiu rozdziałów. W **rozdziale 2** omówiono właściwości (rozdz. 2.1) oraz zastosowania (rozdz. 2.2) materiałów na bazie tlenków tytanu oraz kobaltu w postaci pojedynczych tlenków, jak i ich mieszanin o różnym składzie materiałowym. **Rozdział 3** wyjaśnia w sposób szczegółowy cel pracy. W **rozdziale 4** zawarto opis zastosowanych metod wytwarzania cienkich warstw za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z ciągłym przepływem gazów (rozdz. 4.1) oraz w procesie z impulsowym dozowaniem gazów (rozdz. 4.2). **Rozdział 5** przedstawia wyniki badań (rozdz. 5.1) oraz analizę (rozdz. 5.2) właściwości strukturalnych, optycznych, elektrycznych i fotokatalitycznych cienkich warstw wytworzonych w procesie z ciągłym przepływem gazów oraz omówiono ich możliwości zastosowania jako powłok funkcjonalnych. Natomiast **rozdział 6** został poświęcony wynikom badań (rozdz. 6.1) właściwości strukturalnych, optycznych, elektrycznych, mechanicznych oraz czujnikowych warstw wytworzonych w procesie z impulsowym dozowaniem gazów. Zawiera on również kompleksową analizę (rozdz. 6.2) właściwości wytwarzanych powłok oraz opisuje potencjalny obszar ich zastosowania. W **rozdziale 7** podsumowano najważniejsze wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy.

## 2. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW NA BAZIE TLENKÓW TYTANÓW ORAZ KOBALTU I ICH ZASTOSOWANIA

Rozwój elektroniki i optoelektroniki, a zwłaszcza nowej dziedziny jaką jest transparentna elektronika zależy od stanu wiedzy, m.in. na temat nowych nanomateriałów cienkowarstwowych. Mowa tutaj w szczególności o przezroczystych, półprzewodnikowych oraz przewodzących cienkich warstwach. Powłoki takie są wytwarzane, m.in. na bazie tlenków takich metali, jak  $\text{In}_2\text{O}_3$  [10],  $\text{ZnO}$  [46],  $\text{CuO}$  [47],  $\text{SnO}_2$  [48] (rys. 1.1). Do grupy tych materiałów zaliczyć można również dwutlenek tytanu, który cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na m.in. dużą odporność chemiczną, termiczną oraz mechaniczną. Jest tani, łatwo dostępny i może występować w trzech fazach krystalicznych tj. brukitu, anatazu lub rutyłu. Ten szerokopasmowy materiał ( $E_g = 3,2$  eV) [49] jest neutralny dla środowiska oraz cechują go także takie właściwości, jak duża przezroczystość dla światła w szerokim zakresie spektralnym tj. od około 320 nm do 6000 nm oraz duży współczynnik załamania światła (od ok. 2,4 do 2,7 w zależności od fazy). Tlenek tytanu (IV) charakteryzuje się także dużą rezystywnością tj. powyżej  $10^8 \Omega\text{cm}$  w temperaturze pokojowej. Jest on stabilny i wykazuje dużą aktywność fotokatalityczną [4, 5]. Z tych powodów jest on często stosowany w konstrukcji filtrów optycznych [50], jako powłoka antyodbiciowa do ogniw słonecznych [51] oraz jako warstwa aktywna w czujnikach gazów [52]. Jego właściwości można modyfikować, m.in. przez dobór parametrów procesu nanoszenia, obróbkę poprocesową (np. wygrzewanie), czy też przez domieszkowanie. Cienkie warstwy na bazie dwutlenku tytanu mają zazwyczaj elektronowy typ przewodnictwa. Jednakże, możliwe jest też otrzymanie warstw o przewodnictwie typu p przez domieszkowanie  $\text{TiO}_2$  np. żelazem (Fe) [53], chromem (Cr) [54÷56], manganem (Mn) [57, 58], glinem (Al) [59], czy też azotem (N) [60].

Z kolei opisując właściwości kobaltu i jego tlenków należy wspomnieć, że wykazują one aktywność fotokatalityczną [61] oraz cechują je właściwości ferromagnetyczne [33]. Z tego względu są stosowane w urządzeniach spintronicznych [62] oraz magnetoptycznych [43]. Oprócz tego, tlenki kobaltu możemy znaleźć w konstrukcji różnych czujników gazu [63], powłok elektrochromowych [42], a także mogą pełnić funkcję heterogenicznych katalizatorów [44].

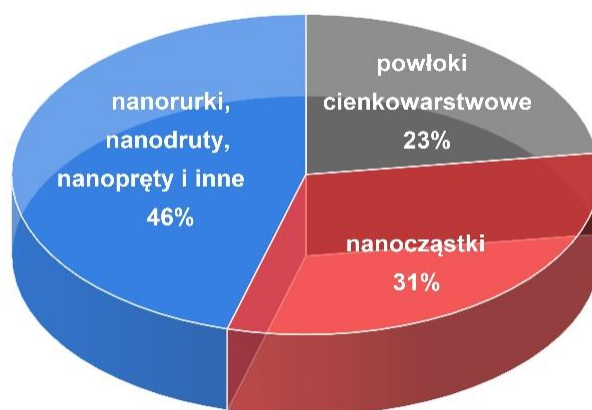
Materiały na bazie tytanu i kobaltu stanowią tzw. nową grupę materiałów, których właściwości nie są jeszcze w pełni poznane. Obecnie istnieją jedynie nieliczne doniesienia na temat  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego Co [np. 64÷68], ale głównie w postaci nanocząstek [67] lub nanorurek [64]. Natomiast prace dotyczące cienkich warstw stanowią zdecydowaną mniejszość [np. 36]. Jedną z możliwych przyczyn tego stanu rzeczy jest fakt, że właściwości takich mieszanin tlenkowych są silnie uzależnione od metody ich otrzymywania, a także

od często stosowanej dodatkowej obróbki, jak np. wysokotemperaturowego wygrzewania [np. 69]. Uniemożliwia to bezpośrednie porównanie ich właściwości oraz zastosowanie tego typu tlenków w elektronice zdominowanej przez takie klasyczne półprzewodniki, jak krzem, gdzie wygrzewanie w wysokiej temperaturze jest często wykluczone. W literaturze istnieją tylko pojedyncze doniesienia dotyczące modyfikacji właściwości strukturalnych, optycznych, elektrycznych, czy też powierzchni dwutlenku tytanu przez domieszkowanie Co [34, 41, 70, 71]. Tlenki na bazie tytanu, a także tlenki kobaltu już obecnie są materiałami o szerokim obszarze zastosowania, stąd ich mieszaniny można uznać za perspektywiczne zwłaszcza w elektronice. Dają one możliwość tworzenia np. rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych (ang. *Diluted Magnetic Semiconductors* – DMS), które są obiecujące dla zastosowań spintronicznych i magnetoptycznych [72÷75]. Ferromagnetyczne właściwości kobaltu są również istotne w przypadku rozwoju magnetorezystancyjnych pamięci o dostępie swobodnym (ang. *Magnetoresistive Random Access Memory* – MRAM) [76]. Kobalt jest także często stosowany jako fotokatalizator, więc jego rola w tym obszarze może być połączona z aktywnością dwutlenku tytanu [77, 78]. Pojedyncze publikacje naukowe wskazują również, że materiały na bazie TiO<sub>2</sub> i Co mogą wykazywać przewodnictwo typu p, co jest istotne w przypadku wytwarzania półprzewodnikowych struktur złączowych [34]. Warto zaznaczyć, że w tego typu przezroczystych materiałach cienkowarstwowych nieliczne doniesienia wskazują na występowanie efektów o charakterze memrystorowym [36]. Wydaje się, że właściwości mieszanin tlenkowych opartych na Ti i Co również mogą być przydatne w technologii sensorowej [79]. Niestety obecny stan wiedzy na temat możliwości ich wykorzystania w detekcji gazów również jest ubogi. Jednym z powodów jest fakt, że dotychczas wytwarzane tlenki Ti i Co były utlenione, co skutkuje ich dużą przezroczystością, ale również dużą rezystywnością. Dielektryczne właściwości takich materiałów mogą być problemem ograniczającym zwiększenie ich potencjału aplikacyjnego, w tym ich wykorzystania np. w rezystancyjnych czujnikach gazów, czy też jako przezroczyste półprzewodniki tlenkowe.

W związku z tym, w niniejszym rozdziale przedstawiono opis wybranych właściwości materiałów na bazie tytanu i kobaltu oraz obszary ich zastosowania. W szczególności w podrozdziale 2.1. zamieszczono przegląd na temat wpływu metody wytwarzania i składu materiałowego na wybrane właściwości tlenków Ti oraz Co, a podrozdział 2.2 poświęcono opisowi możliwości aplikacyjnych tego typu materiałów, m.in. w elektronice.

## 2.1. Wpływ sposobu wytwarzania i składu materiałowego na wybrane właściwości tlenków na bazie mieszanin tlenków Ti i Co

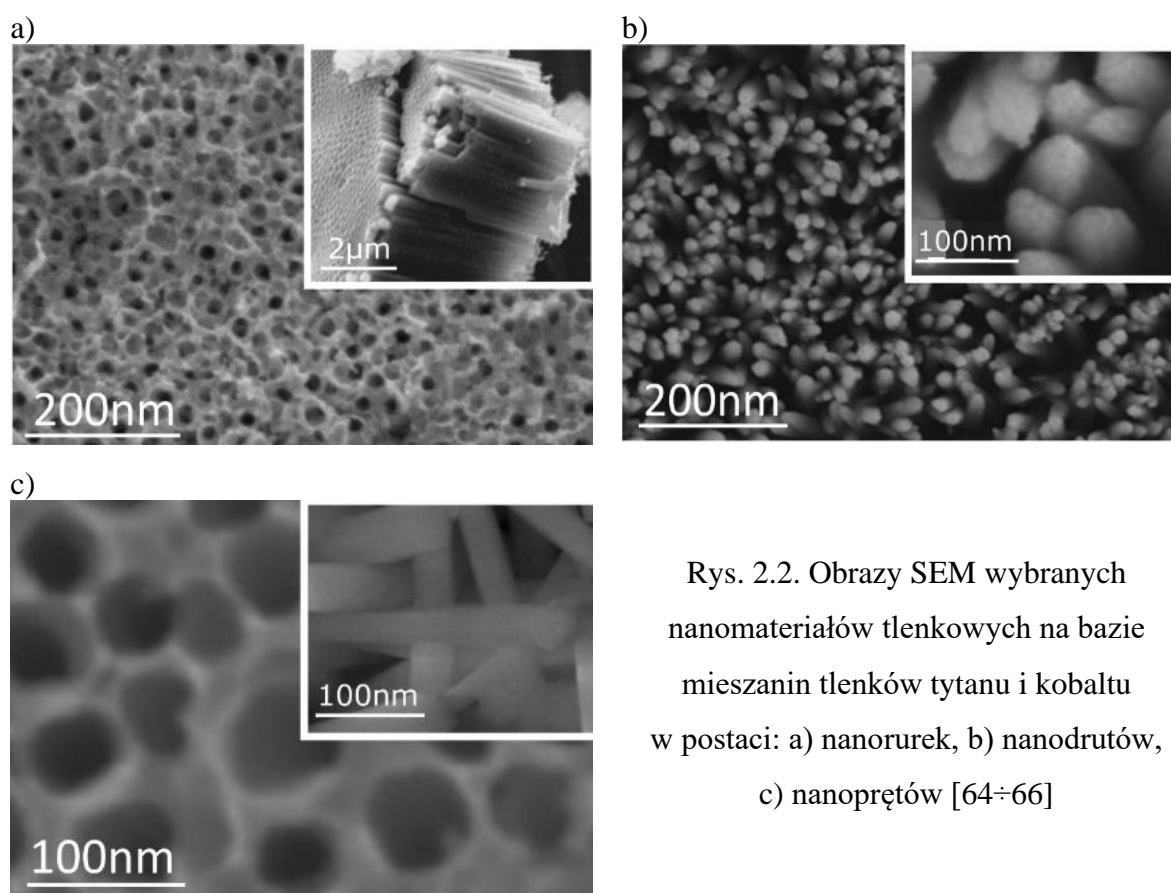
Właściwości tlenków w postaci mieszanin na bazie tytanu i kobaltu (Ti,Co)Ox w istotny sposób zależą od technologii ich wytwarzania. Jak pokazuje przegląd obecnego stanu wiedzy, materiały te w dużej części otrzymywane są głównie w postaci nanorurek [64], nanodrutów [65], nanoprętów [66], nanocząstek [41, 67, 70, 71, 80÷84] lub różnego rodzaju powłok cienkowarstwowych (pojedynczych warstw lub wielowarstw) [33, 34, 54, 68, 69, 75, 76, 85÷99]. Rys. 2.1 przedstawia procentowe zestawienie liczby prac opublikowanych w latach 1980 ÷ 2024, dotyczących form w jakich najczęściej wytwarzane są mieszaniny na bazie tlenków Ti i Co (opracowane na podstawie bazy Science Direct).



Rys. 2.1. Procentowe zestawienie liczby publikacji dotyczących form w jakich najczęściej są wytwarzane materiały tlenkowe na bazie (Ti,Co)Ox (na podstawie danych zawartych w artykułach opublikowanych w bazie Science Direct w latach 1980 ÷ 2024) [37]

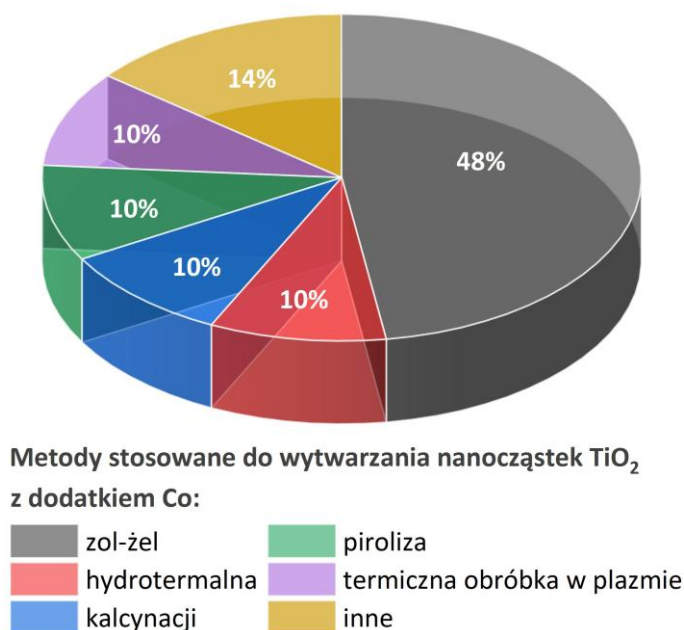
Takie formy jak np. nanorurki, nanodrut, czy też nanopręty stanowią największą część nanomateriałów na bazie (Ti,Co)Ox, które są opisywane w publikacjach. Do ich wytwarzania stosowane są, m.in. takie sposoby, jak metoda hydrotermalna [65], czy metoda anodyzacji [64, 66]. Nanorurki są jednymi z ciekawszych materiałów do zastosowań elektrochemicznych (w ogniwach paliwowych) ze względu na ich zdolność do jednokierunkowego transportu elektronów, czy też dużą powierzchnię w stosunku do objętości [100, 101]. Można je wytworzyć różnymi metodami. Dla przykładu w pracy J. Venturini i innych [64] wytworzono nanorurki (Ti,Co)Ox za pomocą anodyzacji. Nanomateriały te (o małej zawartości kobaltu) miały stosunkowo uporządkowaną strukturę (rys. 2.2a) [64]. Ma to istotne znaczenie w przypadku poprawy właściwości katalitycznych TiO<sub>2</sub> przez domieszkowanie Co [102, 103]. Z kolei w pracy Liu i innych [65] opisano nanodrut wytworzone do zastosowania

w fotoelektrochemicznej hydrolizie. Miały one postać gęsto upakowanych kolumn (o średnicy ok. 70 nm i długości 3  $\mu\text{m}$ ) (rys. 2.2b) [65]. Natomiast nanopręty wytworzone przez Yang i innych [66] wykazywały dużą aktywność katalityczną (rys. 2.2c). Jest to ważne, ponieważ wytworzono je do zastosowania w reakcji wydzielania tlenu (ang. *Oxygen Evolution Reaction* – OER), która jest kluczowym procesem w wielu technologiach, w tym w elektrochemicznej konwersji energii wykorzystywanej w elektrolizie wody, czy w procesie wytwarzania baterii cynkowo-powietrznych [66]. Należy również dodać, że w przypadku nanorurek oraz nanoprętów zaobserwowano, że im większa jest ilość kobaltu tym mniej uporządkowana jest ich struktura [64, 66].



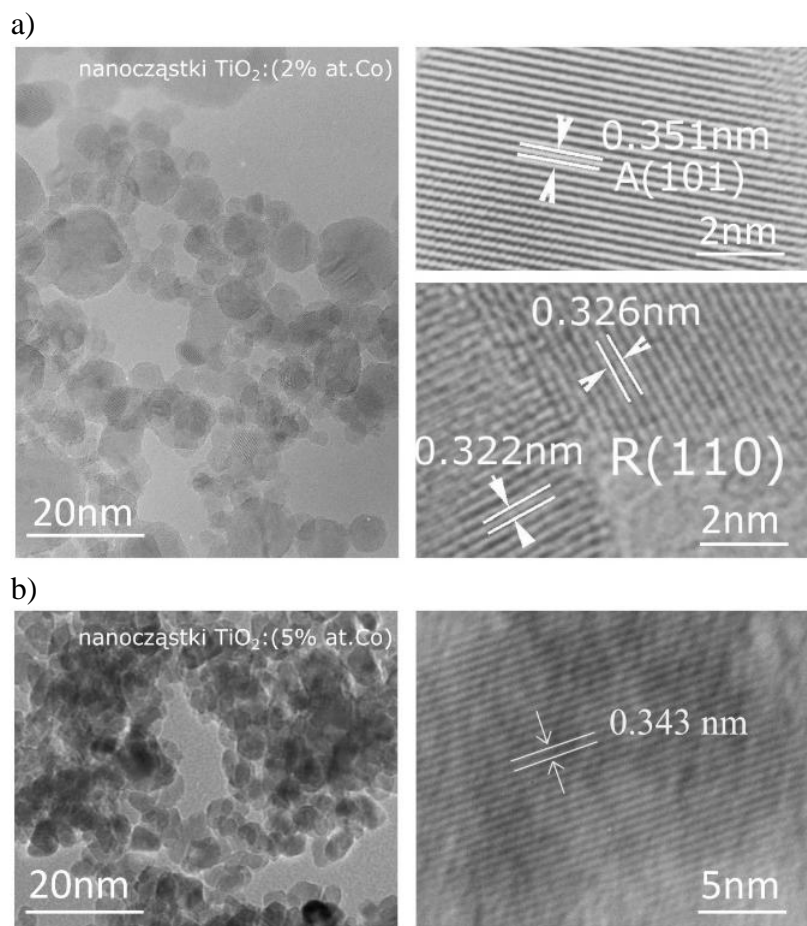
Rys. 2.2. Obrazy SEM wybranych nanomateriałów tlenkowych na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu w postaci: a) nanorurek, b) nanodrutów, c) nanoprętów [64÷66]

W odróżnieniu od nanorurek i nanoprętów w elektronice znacznie częściej wykorzystuje się nanocząstki, które są również popularnym przedmiotem badań wielu naukowców [41, 67, 70, 71, 80÷83, 104]. Wytwarzane są one zazwyczaj za pomocą takich metod, jak zol- żel [70, 71, 80, 82, 83], hydrotermalna [41], kalcynacji [104], pirolizy [81], czy termicznej obróbki w plazmie [67]. Na rys. 2.3 zestawiono w sposób graficzny metody, które są najczęściej stosowane do wytwarzania nanocząstek  $\text{TiO}_2$  z dodatkiem Co [41, 67, 70, 71, 80÷83, 104].

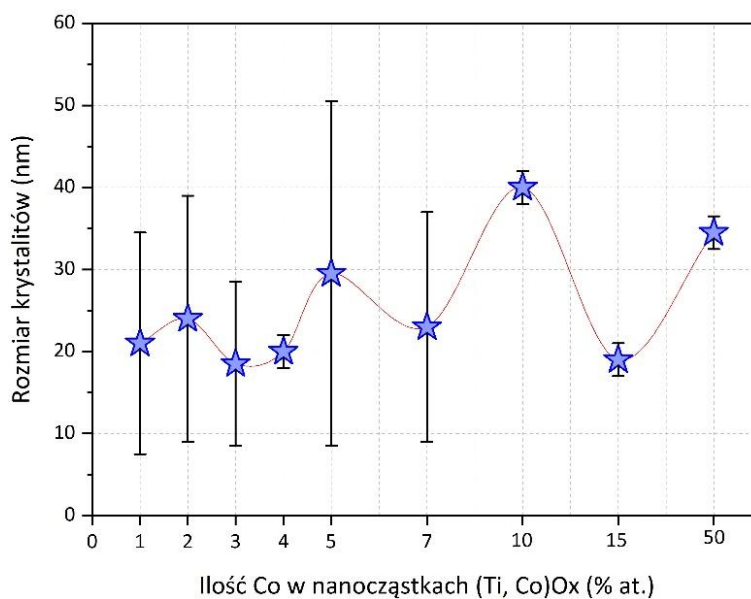


Rys. 2.3. Procentowe zestawienie liczby publikacji dotyczących najczęściej stosowanych metod do wytwarzania nanocząstek na bazie tlenków tytanu i kobaltu, które opracowano na podstawie danych zawartych w bazie Science Direct w latach 1980 ÷ 2024 (na podstawie [41, 67, 70, 71, 80÷83, 104]) [37]

Należy jednak podkreślić, że w przypadku nanocząstek zazwyczaj identyfikowany jest tylko krystaliczny dwutlenek tytanu, a obecność Co w ogóle się nie ujawnia. Jednym z przykładów takich badań są prace Ji-Guanga Li [67], czy też Alamgira [80], gdzie badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) nanocząstek TiO<sub>2</sub> domieszkowanych Co w ilości 2% at. oraz 5% at. nie ujawniły obecności krystalicznych form Co lub jego tlenków. Jony te były ułożone w krystalicznej matrycy TiO<sub>2</sub> o strukturze anatazu lub rutylu (rys. 2.4). Jak pokazują doniesienia literaturowe [np. 67, 80] rozmiar krystalitów, z których zbudowane są nanocząstki zależy nie tylko od ilości Co, ale również w dużym stopniu od metody ich wytwarzania. Oznacza to, że określenie wpływu ilości Co na wielkość krystalitów tworzących nanocząstki (Ti,Co)O<sub>x</sub> jest trudne do jednoznacznego ujęcia. Można jednak stwierdzić, że zazwyczaj rozmiar ten mieści się w zakresie od 5 nm do 50 nm (rys. 2.5) [41, 67, 70, 71, 80, 83]. Tego typu nanocząstki mogą znaleźć zastosowanie w magazynowaniu energii, czy też w konwersji energii słonecznej [80].

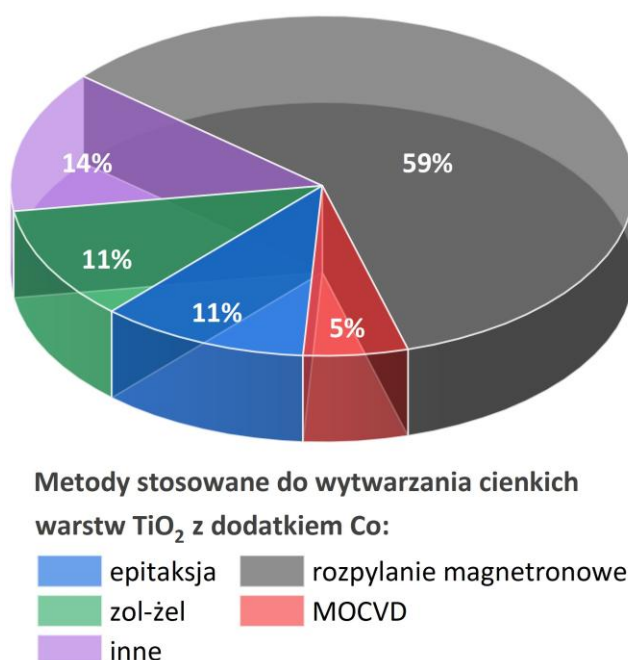


Rys. 2.4. Obrazy TEM nanocząstek  $\text{TiO}_2$ :Co wytworzonych metodą: a) termicznej obróbki w plazmie [67], b) zol-żel [80], gdzie zidentyfikowano obecność form krystalicznych  $\text{TiO}_2$  tj. anatazu (A) oraz rutylu (R)



Rys. 2.5. Wpływ ilości Co w nanocząstkach  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  na rozmiar tworzących je krystalitów (na podstawie [41, 67, 70, 71, 80, 83])

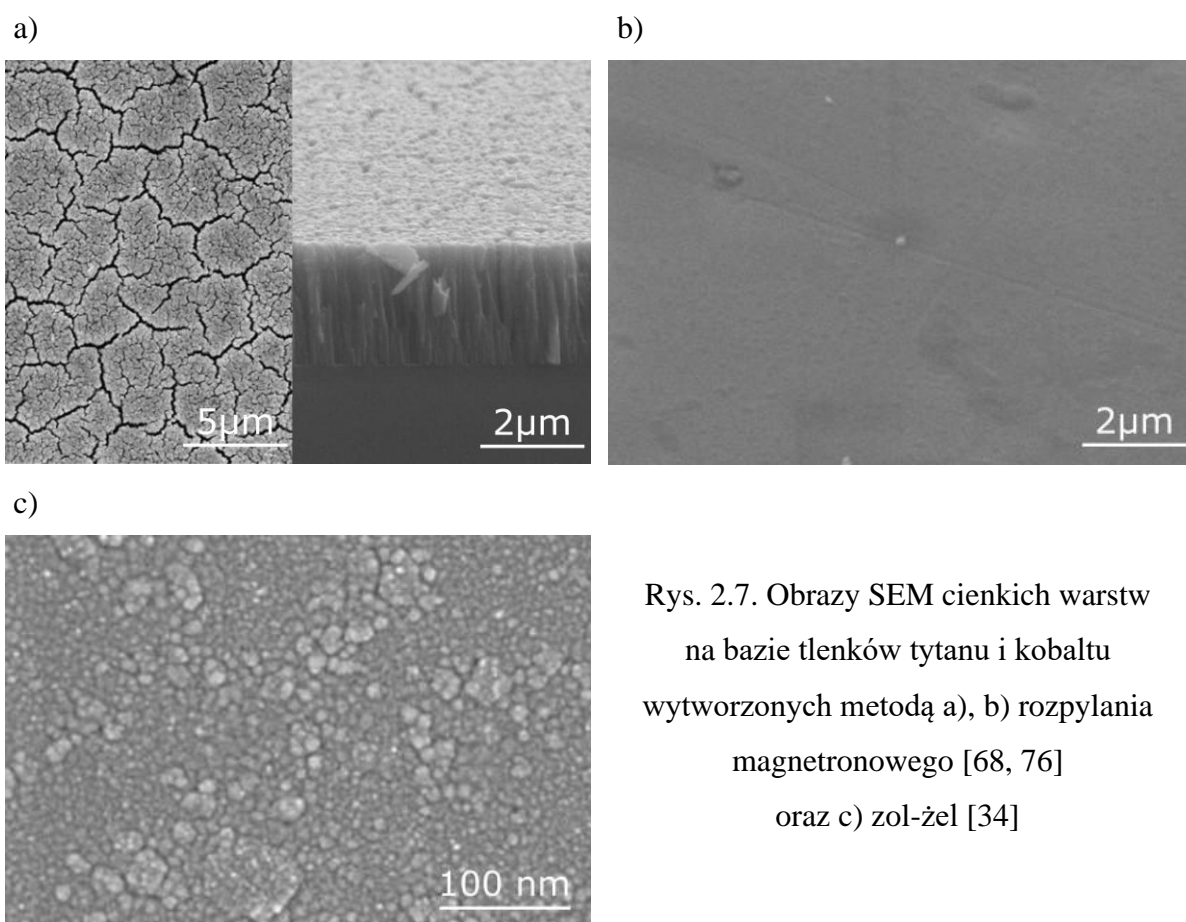
Materiały tlenkowe na bazie Ti i Co wytwarzane są również w postaci powłok cienkowarstwowych. Można tutaj wyróżnić zarówno pojedyncze warstwy [34, 54, 68, 69, 75, 76, 85÷90, 93÷95, 99, 105], jak i powłoki wielowarstwowe [33, 92, 96÷98, 106]. Są one wytwarzane za pomocą takich metod, jak rozpylanie magnetrone [68, 69, 75, 76, 87÷90, 93, 95, 105], chemiczne osadzanie z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition* – MOCVD) [86], epitaksji [54, 85], czy też zol-żel [34, 94]. Na rys. 2.6 w sposób graficzny przedstawiono procentowe zestawienie dotyczące najczęściej stosowanych metod do wytwarzania różnego rodzaju powłok na bazie  $\text{TiO}_2$  z dodatkiem Co, które opracowano na podstawie danych zawartych w bazie Science Direct.



Rys. 2.6. Procentowe zestawienie najczęściej stosowanych metod do wytwarzania powłok na bazie tlenków tytanu i kobaltu, które opracowano na podstawie artykułów opublikowanych w bazie Science Direct w latach 1980 ÷ 2024 (na podstawie [34, 54, 68, 69, 75, 76, 85÷90, 93÷94, 105]) [37]

W przypadku metody rozpylania magnetronego, do wytworzenia warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  mogą być stosowane różne targety tj. od metalicznych [69, 90, 95] przez ceramiczne [89], aż po proszkowe [88, 93]. Mogą one również mieć różny skład materiałowy [69, 76, 87÷90, 93, 95, 105]. Są one rozpylane w różnych atmosferach gazowych tj. w argonie (Ar) [87, 90, 93, 105] lub tlenie ( $\text{O}_2$ ) [95], czy też w mieszaninie argonu z tlenem [69, 75, 89]. Dla przykładu,

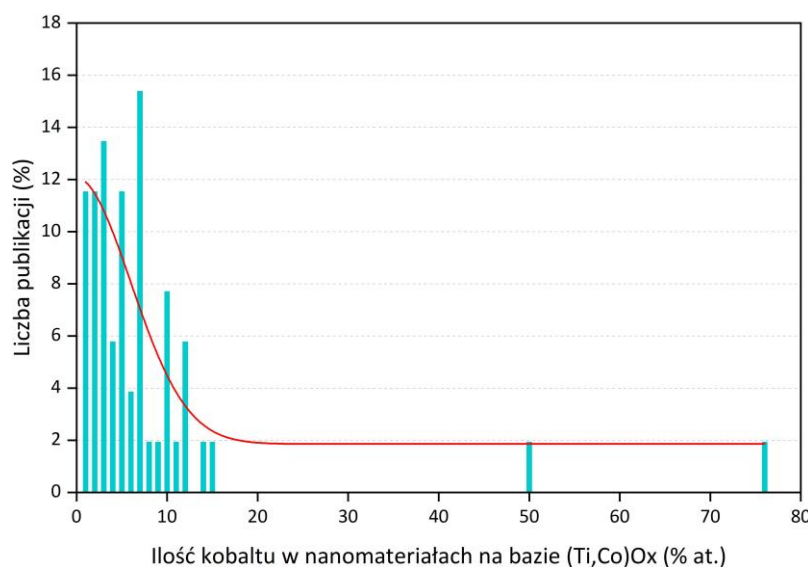
na rys. 2.7 zamieszczono obrazy SEM cienkowarstwowych powłok na bazie tlenków Ti i Co, które wytworzono przy użyciu metody rozpylania magnetronowego [68, 76] oraz dla porównania metodą zol-żel [34]. Jak widać, w zależności od metody wytwarzania otrzymać można powłoki o odmiennych właściwościach. W przypadku metody rozpylania magnetronowego często można uzyskać warstwy o gęsto upakowanej, włóknistej mikrostrukturze. Niekiedy między sąsiednimi włóknami mogą pojawiać się puste przestrzenie [68] (rys. 2.7a). Z drugiej strony, metoda rozpylania magnetronowego umożliwia również otrzymanie powłok amorficznych, gdzie trudno wskazać obecność kolumn (rys. 2.7b) [76]. Natomiast powłoki cienkowarstwowe o budowie ziarnistej zazwyczaj można uzyskać za pomocą techniki zol-żel. Budowa ta jest dość charakterystyczna dla tej techniki, ponieważ materiał krystalizuje w takiej formie i z niego jest tworzona warstwa przy użyciu np. powlekania obrotowego tj. spin-coatingu (rys. 2.7c) [34].



Rys. 2.7. Obrazy SEM cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu wytworzonych metodą a), b) rozpylania magnetronowego [68, 76] oraz c) zol-żel [34]

W przypadku nanocząstek oraz powłok cienkowarstwowych ilość dodatku kobaltu jest zazwyczaj na poziomie wynoszącym do 15% at. [69, 71, 82, 83, 85, 86, 88, 89], choć pojawiają się niekiedy również doniesienia literaturowe przedstawiające wyniki dla materiałów

o znacznie większej zawartości Co tj. nawet 50% at. czy 76% at. [67, 87]. Na rys. 2.8 przedstawiono zestawienie liczby publikacji dotyczące zależności ilość kobaltu stosowanego do modyfikacji tlenków tytanu na podstawie danych zamieszczonych w bazie Science Direct [34, 41, 67, 69÷71, 81÷83, 85÷90, 99, 105]. Jak widać wiedza o materiałach, które zawierają więcej niż 15% at. Co jest nadal uboga.

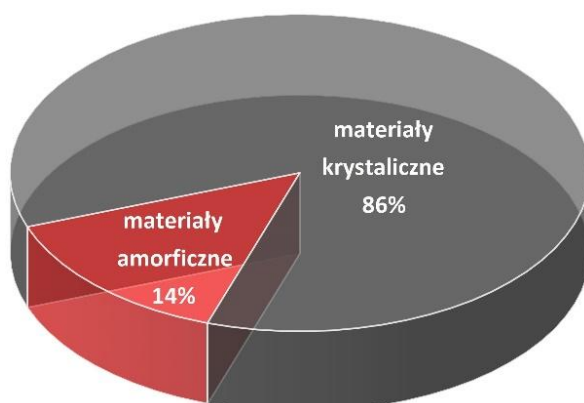


Rys. 2.8. Ilość Co stosowana do modyfikacji tlenków tytanu w pracach dostępnych w bazie Science Direct w latach 1980 ÷ 2024 (na podstawie [34, 41, 67, 69÷71, 81÷83, 85÷90, 99, 105]) [37]

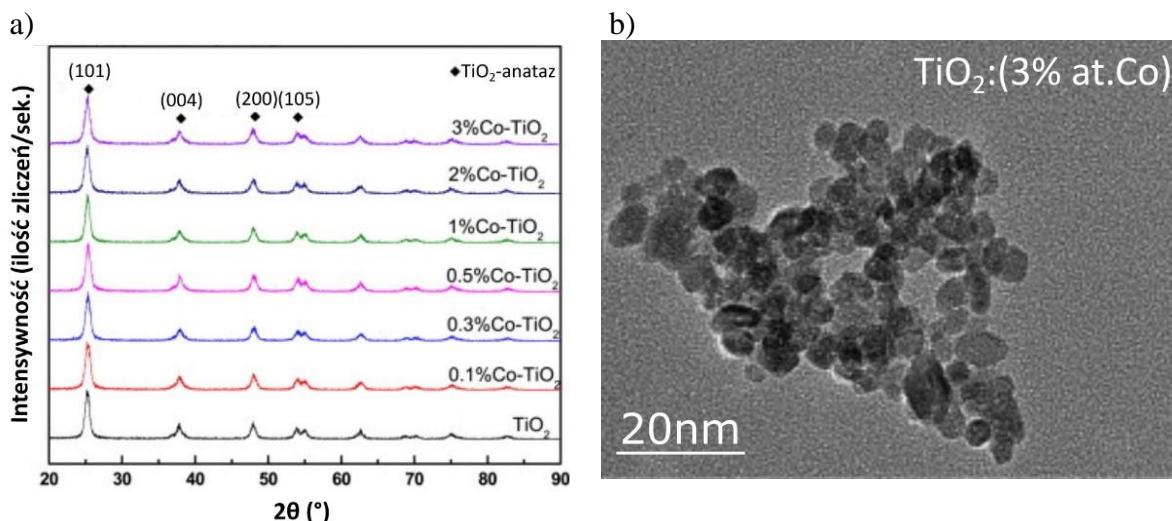
Analiza właściwości materiałów tlenkowych na bazie mieszanin tytanu i kobaltu, która byłaby oparta na klasyfikacji pod względem ilości kobaltu jest trudna do kompleksowego ujęcia z uwagi na dominujący wpływ sposobu ich wytwarzania. Kluczowy jest zwłaszcza wpływ technologii otrzymywania na ich strukturę. Opisywane w literaturze tlenki na bazie tytanu i kobaltu znacznie częściej mają strukturę krystaliczną [33, 34, 41, 54, 67÷71, 76, 80÷86, 89÷93, 105, 107] niż są amorficzne [36, 87, 88, 92]. Na rys. 2.9 w sposób graficzny zestawiono procentową ilość publikacji dostępnych w bazie Science Direct, dotyczących materiałów na bazie (Ti,Co)Ox, które podzielono według typu ich struktury [41, 67, 69÷71, 81, 82, 85÷89, 105].

Jeśli chodzi o materiały krystaliczne na bazie (Ti,Co)Ox, to są to najczęściej nanocząstki [41, 67, 70, 71, 81, 82] lub też dodatkowo wygrzewane cienkie warstwy [69, 85, 86, 89, 105]. W przypadku nanocząstek zazwyczaj wykrywa się jedynie formę  $\text{TiO}_2$  (o strukturze anatazu lub rutyłu), a kobalt nie ujawnia się zarówno w postaci oddzielnych faz (tlenkowych lub metalicznych), czy też jako związek z tytanem i jego tlenkami. Takim przykładem jest praca Peng Jiang i innych [41], w której do wytworzenia nanocząstek  $\text{TiO}_2\text{:Co}$  użyto metody zol-żel.

Na dyfraktogramie XRD (rys. 2.10a) można zauważyć jedynie refleksy od faz krystalicznych dwutlenku tytanu w postaci anatazu [41]. Jak widać ich obecność stwierdzono dla wszystkich wytworzonych nanocząstek niezależnie od ilości Co. Dodatkowo na rys. 2.10b został przedstawiony obraz TEM dla nanocząstek  $\text{TiO}_2:(3\% \text{ at. Co})$  zbudowanych z krystalitów o średnich rozmiarach wynoszących 8,4 nm. W ich przypadku nie ujawniły się fazy krystaliczne związane z kobaltem, co może mieć związek z bardzo małą ilością Co.



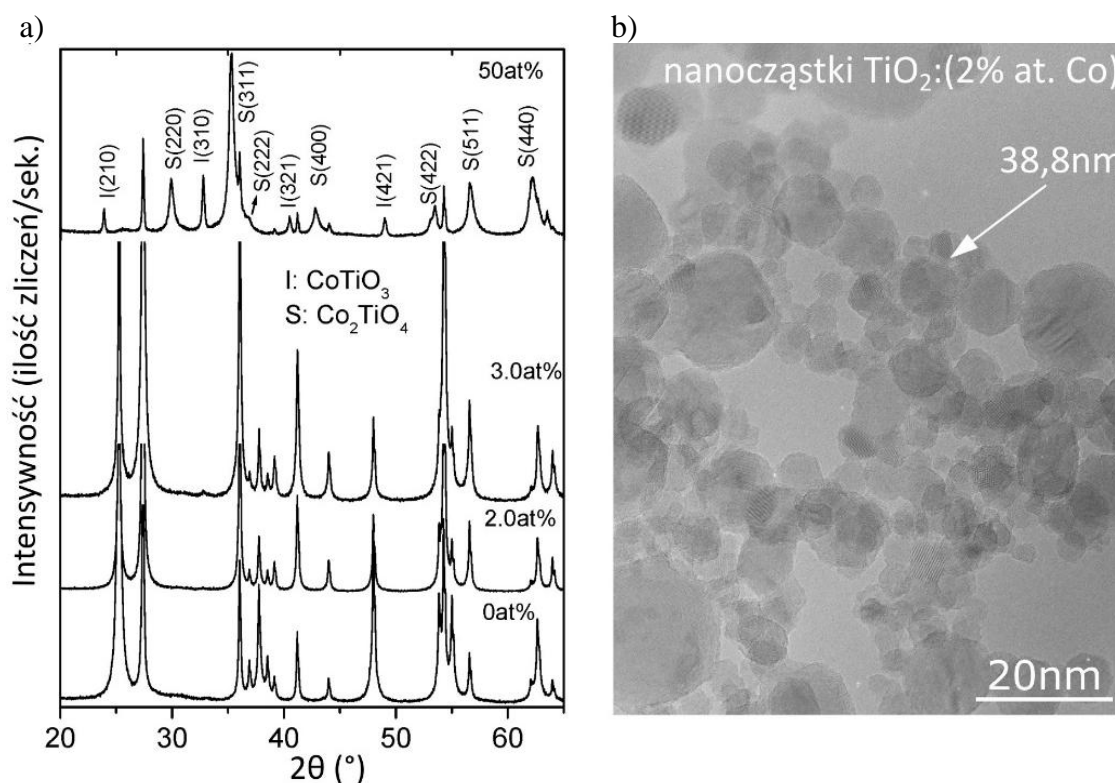
Rys. 2.9. Procentowe zestawienie liczby publikacji dostępnych w bazie Science Direct, opisujących materiały na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu o strukturze krystalicznej lub fazie amorficznej, które opublikowano w latach 1980 ÷ 2024 (na podstawie [41, 67, 69÷71, 81, 82, 85÷89, 105])



Rys. 2.10. Wyniki badań strukturalnych nanocząstek  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych Co wytworzonych metodą zol-żel, gdzie uzyskano krystality o strukturze  $\text{TiO}_2$ -anatazu:

a) dyfraktogramy XRD nanocząstek o zawartości Co do 3% at., b) obraz TEM nanocząstek  $\text{TiO}_2:(3\% \text{ at. Co})$  [41]

Innym przykładem nanocząstek, gdzie ujawniły się formy krystaliczne związków na bazie Ti i Co jest praca Ji-Guang Li i innych [67]. Badania pokazały, że nanocząstki mogą również krystalizować w postaci związków  $\text{CoTiO}_3$  oraz  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . Efekt ten uzyskano przy domieszkowaniu Co na poziomie 2% at. Warto podkreślić, że w przypadku tych nanocząstek uzyskano znacznie większy rozmiar kryształitów tj. 38,8 nm, niż dla nanocząstek, gdzie wykrystalizował sam  $\text{TiO}_2$  (rys. 2.11) [67].

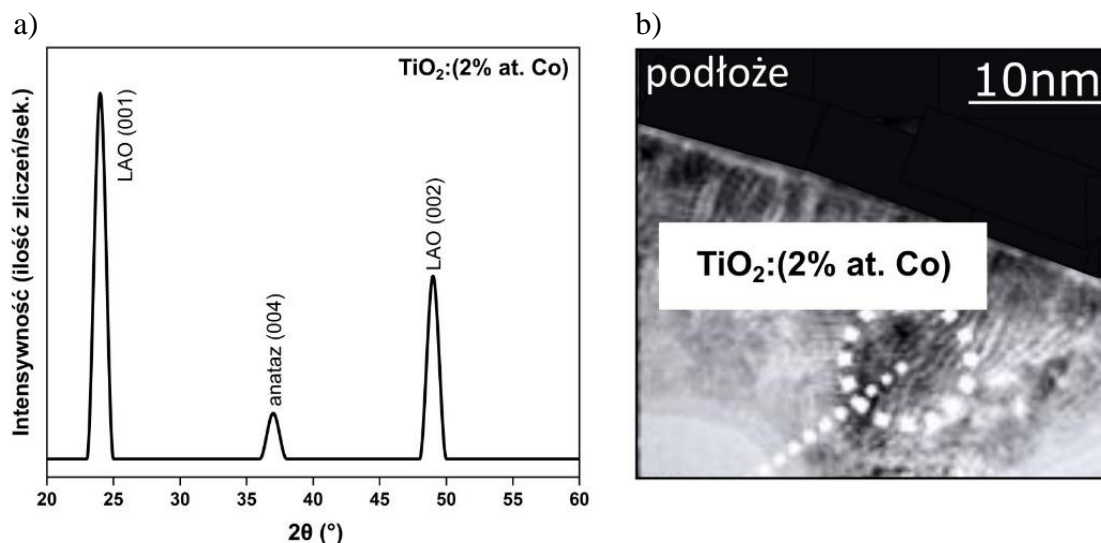


Rys. 2.11. Wyniki badań strukturalnych nanocząstek na bazie tlenków Ti i Co wytworzonych metodą termicznej obróbki w plazmie, które wykrystalizowały w postaci  $\text{CoTiO}_3$  oraz  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ : a) dyfraktogramy XRD nanocząstek o różnej zawartości Co, b) obraz TEM nanocząstek  $\text{TiO}_2$ :(2% at. Co) [67]

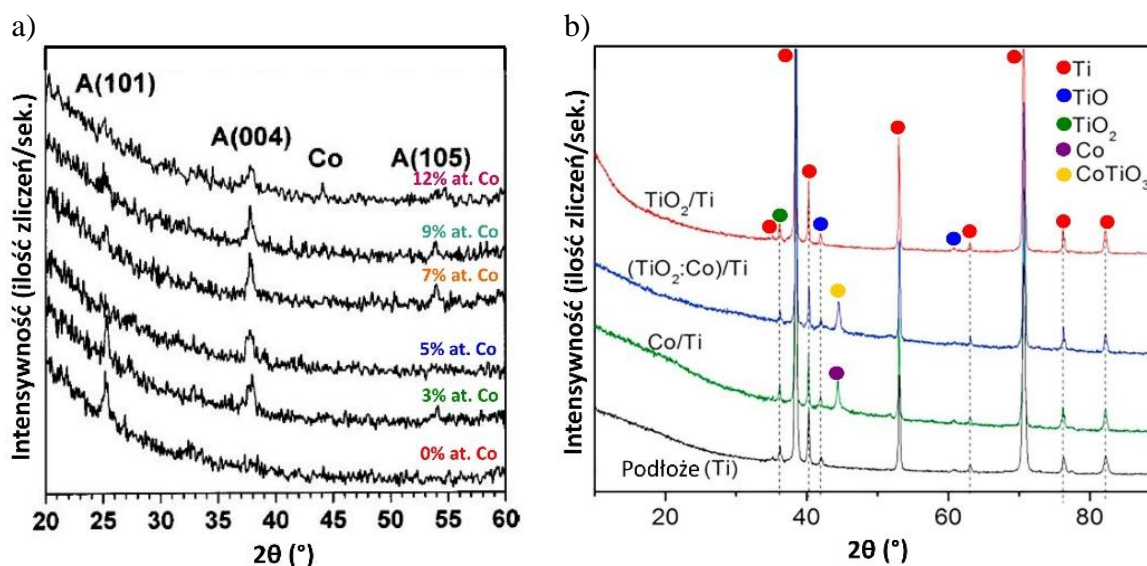
Z kolei cienkie warstwy o krystalicznej strukturze wytwarzane są zazwyczaj w procesach, którym towarzyszy dodatkowe dogrzewanie podłoża lub stosowane jest poprocesowe wygrzewanie w wysokiej temperaturze [41, 67, 86, 93, 105], co powoduje zmianę z amorficznej w fazę krystaliczną lub też odpowiada za jej rekrytalizację (przemiany fazowe). Na rys. 2.12 oraz 2.13 przedstawiono rezultaty badań cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$  o krystalicznej strukturze, gdzie:

1) uzyskano tylko formy  $\text{TiO}_2$ , a nie występują oddzielne formy krystaliczne kobaltu (rys. 2.12) [105],

- 2) można zauważyć zarówno oddzielne fazy Co, jak i  $\text{TiO}_2$  (rys. 2.13a) [86],
- 3) występują formy krystaliczne związków na bazie tlenków Ti oraz Co (rys. 2.13b) [93].

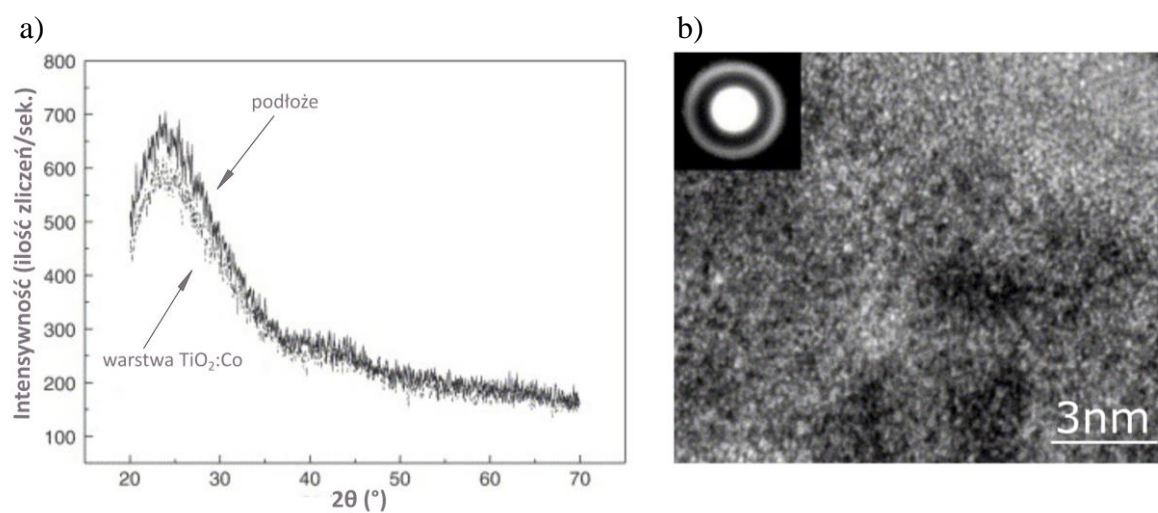


Rys. 2.12. Wyniki badań strukturalnych cienkich warstw  $\text{TiO}_2:(2\% \text{ at. Co})$  o krystalicznej strukturze, które wytworzono metodą rozpylania magnetronowego z dodatkowym wygrzewaniem (w temperaturze  $550^\circ\text{C}$ ), zbudowane z krystalitów  $\text{TiO}_2$ -anatazu: a) dyfraktogram XRD, b) obraz TEM [105]. Oznaczenia: LAO – podłoże  $\text{LaAlO}_3$

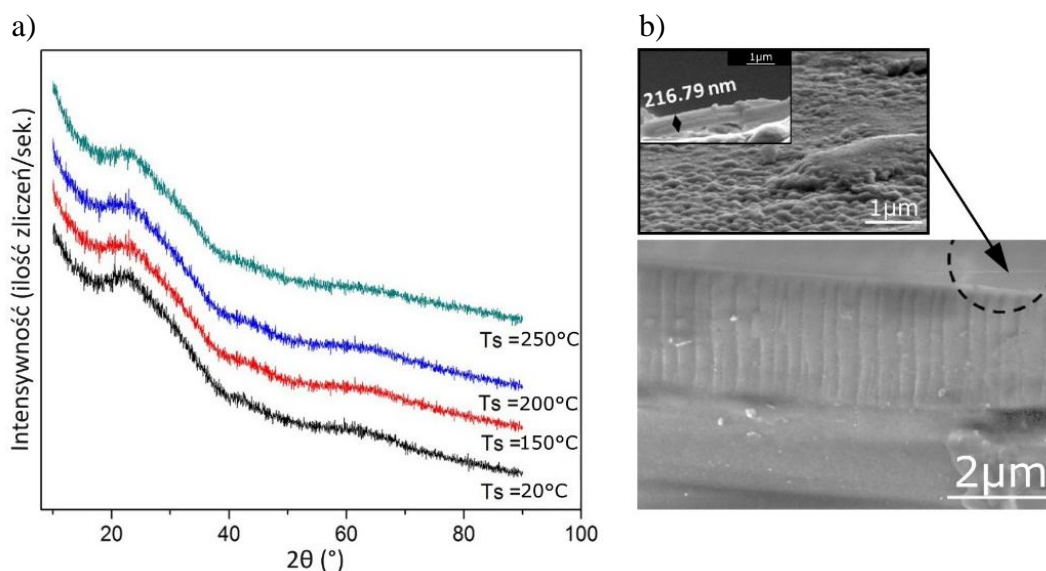


Rys. 2.13. Przykład dyfraktogramów XRD cienkich warstw  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych Co, wytwarzanych metodą: a) MOCVD (o temperaturze osadzania  $400^\circ\text{C}$ ), b) rozpylania magnetronowego z dodatkowym wygrzewaniem (w temp.  $450^\circ\text{C}$ ), gdzie uzyskano: a) oddzielne fazy krystaliczne Co oraz  $\text{TiO}_2$ -anatazu, b) m.in. fazy krystalicznej  $\text{CoTiO}_3$  [86, 93]

Natomiast w procesach, które nie wymagają obróbki termicznej lub temperatura wygrzewania jest stosunkowo niska uzyskuje się zazwyczaj amorficzne cienkie warstwy (Ti,Co)Ox. Ten czynnik, czyli niska temperatura wytwarzania powoduje, że materiały takie można zastosować z powodzeniem w elektronice. Powłoki amorficzne na bazie (Ti,Co)Ox wytwarzane są najczęściej metodą rozpylania magnetronego [87, 88]. Przykładem takich badań jest praca Hong-Qiang Song i innych [87], gdzie otrzymano warstwy amorficzne jeśli ilość domieszki Co była mniejsza niż 3% at., co potwierdziły zarówno wyniki XRD, jak i TEM (rys. 2.14). Sugeruje to, że brak obróbki termicznej odpowiadał za brak inicjacji procesu krystalizacji warstwy, a zwłaszcza faz charakterystycznych dla TiO<sub>2</sub>. Warto dodać, że niekiedy nawet dodatkowe wygrzewanie nie jest wystarczające, aby uzyskać efekt krystalizacji. Jak pokazano w pracy Heiddy P. Quiroz i innych [88], mimo wygrzewania w temperaturze do 250 °C cienkie warstwy były amorficzne. Świadczy o tym dyfraktogram XRD zamieszczony na rys. 2.15, choć na podstawie obrazów SEM warstw w przekroju można wyróżnić ich gęsto upakowaną kolumnową budowę. Oznacza to, że warstwy (Ti,Co)Ox, których nie poddano obróbce termicznej (w trakcie nanoszenia lub po procesie), czy też jej temperatura była zbyt niska, są najczęściej amorficzne. Podsumowując można powiedzieć, że obecnie materiały tlenkowe na bazie tytanu i kobaltu o strukturze krystalicznej z punktu widzenia elektroniki, czy optoelektroniki nie są powszechnie stosowane. Wynika to często z postaci, w jakich są one wytwarzane tj. np. w formie nanodrutów [65], nanorurek [64], nanoprętów [66], czy też nanocząstek [70].



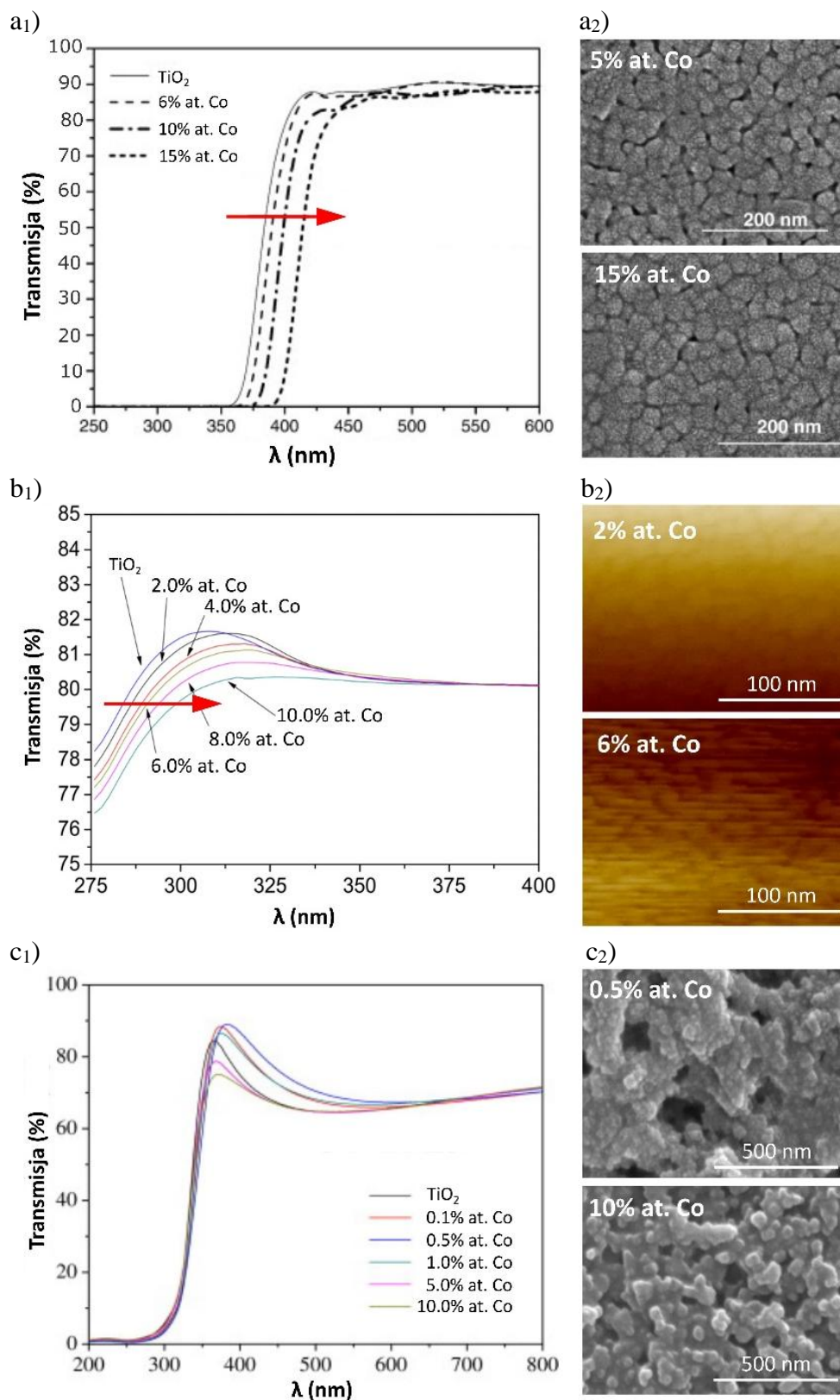
Rys. 2.14. Wyniki badań metodą: a) XRD oraz b) TEM amorficznej powłoki TiO<sub>2</sub>:Co wytworzonej metodą rozpylania magnetronego [87]



Rys. 2.15. Wpływ wygrzewania na właściwości amorficznych cienkich warstw  $\text{TiO}_2:\text{Co}$  wytworzonych metodą rozpylania magnetronego na podstawie badań: a) XRD, b) SEM oraz AFM dla próbki  $T_s = 20^\circ\text{C}$  [88]. Oznaczenia:  $T_s$  – temperatura podłoża

Formy te są stosunkowo nieuporządkowane i mogą być lokalnie silnie zróżnicowane, co zależy od sposobu ich wytwarzania. Z kolei otrzymanie krystalicznych cienkich warstw jest związane z koniecznością stosowania dodatkowego wygrzewania poprocesowego (np. w temp. od  $450^\circ\text{C}$  do nawet  $850^\circ\text{C}$ ), co będzie niszczące dla wielu elementów elektronicznych [82, 86]. Natomiast materiały amorficzne nie wymagają stosowania wysokiej temperatury podczas procesu ich wytwarzania. Z rozpoznania literaturowego wynika, że otrzymuje się je obecnie zazwyczaj za pomocą metody rozpylania magnetronego, która również została zastosowana na potrzeby realizacji niniejszej pracy [36–38, 87, 88].

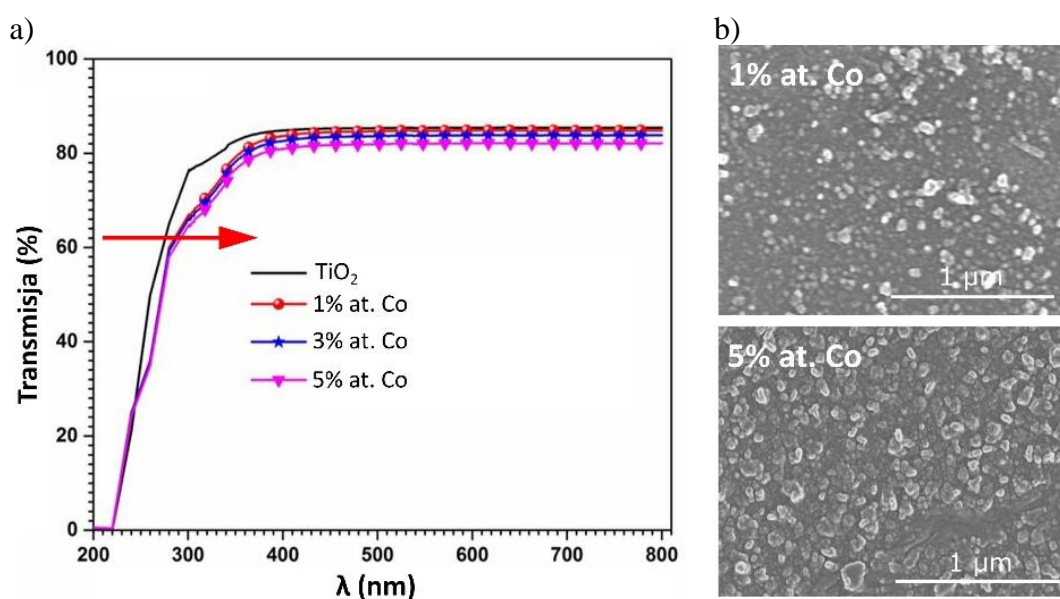
Oprócz odpowiednich właściwości strukturalnych o zastosowaniu materiałów tlenkowych, m.in. w optoelektronice, często decydują również ich właściwości optyczne. Jak wiadomo głównym parametrem określającym te właściwości, zwłaszcza dla nanomateriałów cienkowarstwowych, jest współczynnik transmisji światła ( $T_\lambda$ ). Analiza dostępnej literatury pokazuje, że w przypadku tlenków na bazie tytanu i kobaltu poziom przezroczystości zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości kobaltu. Warto zaznaczyć, że dla materiałów o zawartości Co mniejszej niż 15% at. poziom transmisji zazwyczaj mieści się w przedziale od 70% do 90% (rys. 2.16) [71, 83, 108]. Jest to dość duża wartość, ponieważ współczynnik transmisji światła dla niedomieszkowanego  $\text{TiO}_2$  wynosi ok. 80% [109]. W związku z tym, zmniejszony poziom przezroczystości o około 10% należy uznać za dość niewielkie ograniczenie, które rekompensować może uzyskanie zupełnie nowych właściwości.



Rys. 2.16. Przykłady charakterystyk transmisji światła (1) oraz obrazów SEM i AFM (2) warstw otrzymanych metodą: a), b) spin-coating [71, 83] oraz c) powlekania zanurzeniowego (tzw. dip coating) [101]; na bazie nanocząstek TiO<sub>2</sub>:Co wytworzonych metodą zol-żel

Istotnym czynnikiem, który również wpływa na poziom przezroczystości tlenków na bazie tytanu i kobaltu to postać w jakiej występują, np. nanocząstki [71, 83, 101] czy też cienkie warstwy [108]. W przypadku nanocząstek na bazie  $\text{TiO}_2\text{:Co}$ , które opisane są w pracach [71, 83, 101] możemy zauważyć, że powłoki na ich bazie wykonane metodą spin-coating charakteryzują się dużą przezroczystością tj. 80 %, a wartość współczynnika transmisji światła jedynie nieznacznie zmniejsza się, gdy zawartość kobaltu rośnie do ok. 15% at. (rys. 2.16). Z kolei w przypadku powłok, np. na bazie nanocząstek otrzymywanych metodą zol-żel, które zostały naniesione na podłoże techniką powlekania zanurzeniowego (dip-coating) większy wpływ na poziom przezroczystości miała ilość kobaltu [101].

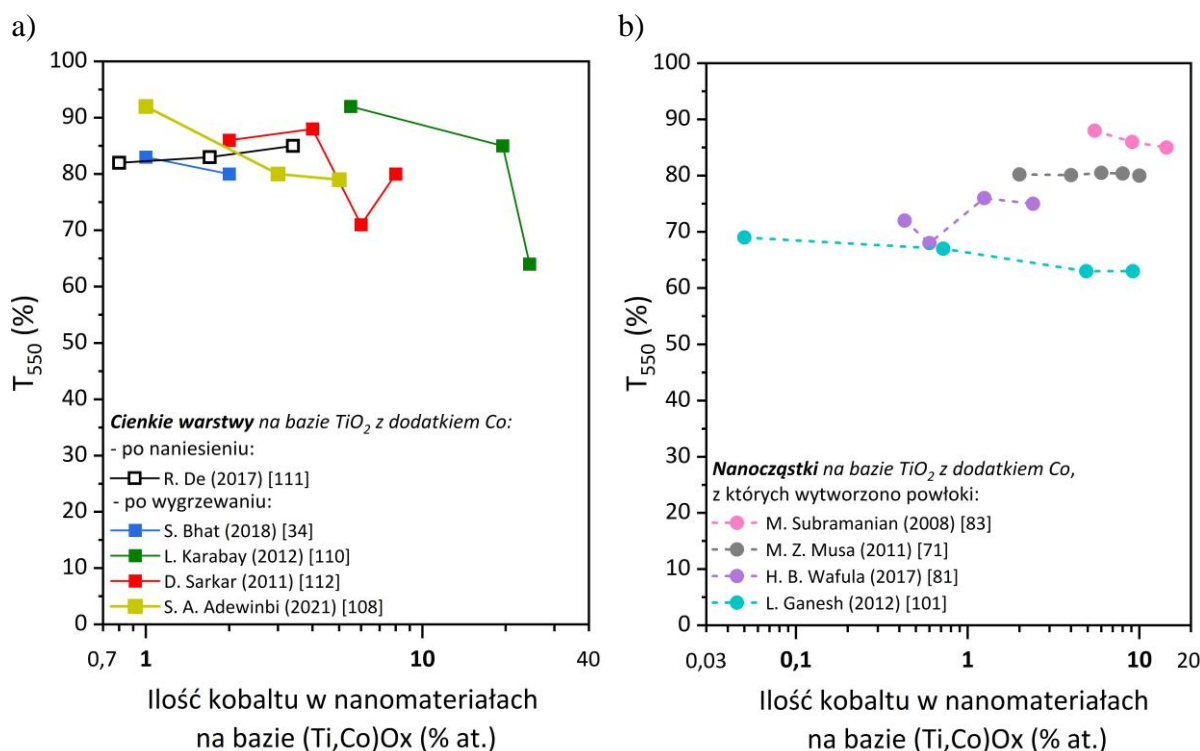
Podobny charakter zmian parametru  $T_\lambda$  widoczny jest w przypadku cienkich warstw (rys. 2.17) otrzymanych metodą osadzania elektrochemicznego, gdzie wraz ze wzrostem zawartości Co maleje poziom transmisji światła [108]. Dla przykładu, jak pokazano w pracy S.A. Adewinbi i innych [108], warstwy  $\text{TiO}_2$  zawierające małą ilość dodatku kobaltu miały podobny poziom przezroczystości do warstw uzyskanych na bazie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  czyli ok. 80 %. Zwiększenie ilości Co spowodowało obniżenie transmisji, ale przy zawartości Co na poziomie 5% at. zmiany te nie były duże. Wpływ na ten fakt może mieć zastosowana metoda wytwarzania (osadzanie elektrochemiczne).



Rys. 2.17. Charakterystyki transmisji światła (a) oraz obrazy SEM (b) cienkich warstw, które zostały osadzone za pomocą metody elektrochemicznej [108]

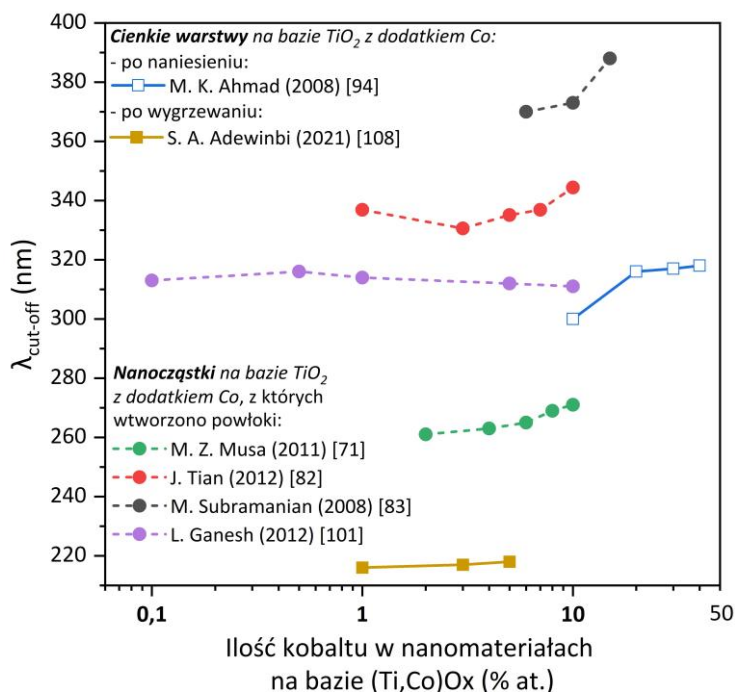
Podsumowując, istotny wpływ na poziom przezroczystości materiałów tlenkowych na bazie tytanu i kobaltu ma w dużej mierze technologia ich wytwarzania, choć istotna jest również postać w jakiej wytwarzane są warstwy (np. na bazie nanocząstek) [34, 71, 81, 94, 101, 108, 110÷112]. Na rys. 2.18 przedstawiono zestawienie współczynnika transmisji  $T_{550}$  (dla  $\lambda = 550$  nm) cienkich

warstw i nanocząstek (które rozwirowano metodą spin-coating do postaci warstw) [34, 71, 81, 94, 101, 108, 110÷112]. W przypadku warstw, zawierających do ok. 20% at. Co (rys. 2.18a) współczynnik transmisji światła zazwyczaj nieznacznie maleje wraz ze wzrostem ilości kobaltu [np. 34, 110÷112]. Niemniej jednak istnieją pojedyncze publikacje, gdzie odnotowano znaczne obniżenie ich przezroczystości [94]. Można zatem wywnioskować, że zazwyczaj duży poziom przezroczystości (ok. 80 %) uzyskuje się jeśli w cienkich warstwach  $\text{TiO}_2$  jest mniej niż 20% at. Co [34, 94, 108, 110÷112]. Natomiast powłoki uzyskane na bazie nanocząstek mają dość zbliżoną wartość współczynnika transmisji światła, która jest w zakresie od 60 % do 90 % (rys. 2.18b). Trudno jednoznacznie określić dlaczego nie obserwujemy zmian wartości parametru  $T_\lambda$  wraz ze wzrostem ilości kobaltu. Może to wynikać z tego, że kobalt chętniej lokuje się na powierzchni nanocząstek  $\text{TiO}_2$ , co w mniejszym stopniu wpływa na poziom transmisji lub silniej zależy to od zastosowanej metody wytwarzania [71, 81, 83, 101]. Podsumowując należy stwierdzić, że istnieją duże różnice jeśli chodzi o wpływ Co na przezroczystość  $\text{TiO}_2$  w postaci cienkich warstw (rys. 2.18a) jak i nanocząstek (rys. 2.18b), ale głównym czynnikiem jest tutaj wspomniany metoda ich wytwarzania.



Rys. 2.18. Wpływ ilości kobaltu na poziom transmisji światła w przypadku  $\text{TiO}_2$  w postaci: a) cienkich warstw, b) nanocząstek z których wytworzono powłoki np. metodą spin-coating (na podstawie [34, 71, 81, 83, 101, 108, 110÷112]) [37]. Oznaczenia:  $T_{550}$  – współczynnik transmisji światła dla długości fali  $\lambda = 550\text{nm}$

Kolejnym parametrem optycznym materiałów tlenkowych na bazie Ti i Co, który należy omówić jest położenie krawędzi absorpcji optycznej ( $\lambda_{cut-off}$ ). Na rys. 2.19 zamieszczono wykresy przedstawiające wpływ ilości Co w  $TiO_2$  na ten parametr, które sporządzono na podstawie danych dostępnych w literaturze [71, 82, 83, 94, 101, 108]. Uzyskane wyniki są zróżnicowane, co związane jest z zastosowaną metodą wytwarzania. Jednakże, można zauważyć wspólną tendencję w większości publikacji, a mianowicie, że położenie krawędzi absorpcji optycznej przesuwa się w stronę dłuższych fal wraz ze wzrostem ilości kobaltu, czyli ma tu miejsce tzw. efekt „red shift”.

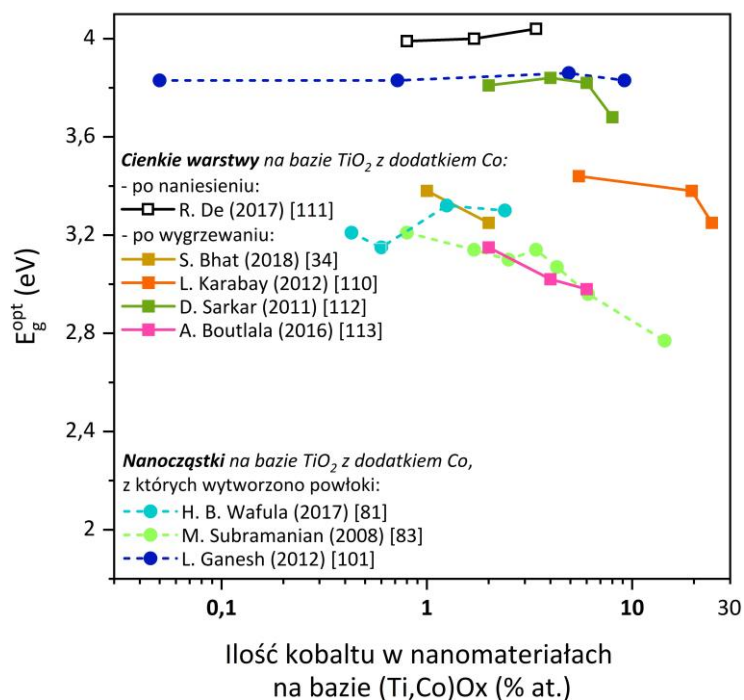


Rys. 2.19. Wpływ ilości kobaltu na położenie krawędzi absorpcji optycznej ( $\lambda_{cut-off}$ ) cienkowarstwowych materiałów tlenkowych na bazie Ti oraz Co [71, 82, 83, 94, 101, 108]

Dodatek kobaltu ma również wpływ na szerokość optycznej przerwy energetycznej ( $E_g^{opt.}$ ) tlenków na bazie tytanu. Na rys. 2.20 zamieszczono zestawienie dla nanomateriałów tlenkowych tj. cienkich warstw i nanocząstek, z których utworzono powłoki [34, 70, 80÷83, 94, 101, 110÷113]. Zestawione wyniki świadczą, że wraz ze wzrostem zawartości kobaltu następuje zmniejszenie wartości  $E_g^{opt.}$ . Na charakter zmian wartości tego parametru najprawdopodobniej duży wpływ ma również zastosowana metoda wytwarzania.

Dodatek kobaltu ma także wpływ na współczynnik załamania światła ( $n$ ) tlenków na bazie tytanu [34, 82, 83, 112]. Jednakże, należy zauważyć, że dostępne dane na ten temat są stosunkowo ubogie (rys. 2.21) [34, 82, 83, 112]. Trudno jednoznacznie określić jaki jest charakter zmian tego parametru, bo zależy on najprawdopodobniej od technologii wytwarzania takich nanomateriałów.

Można jednak stwierdzić, że wartość współczynnika  $n$  jest większa dla materiałów wytwarzanych na bazie nanocząstek niż dla cienkich warstw.



Rys. 2.20. Wpływ ilości kobaltu na szerokość optycznej przerwy energetycznej ( $E_g^{opt}$ ) cienkich warstw oraz nanocząstek (z których wytworzono powłoki) na bazie (Ti,Co)Ox [34, 81, 83, 101, 110÷113] [37]

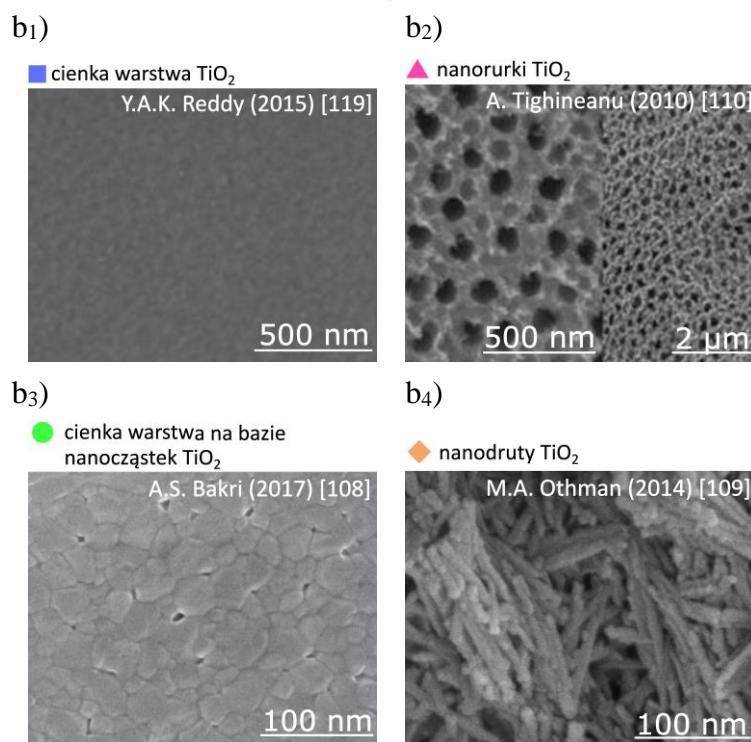
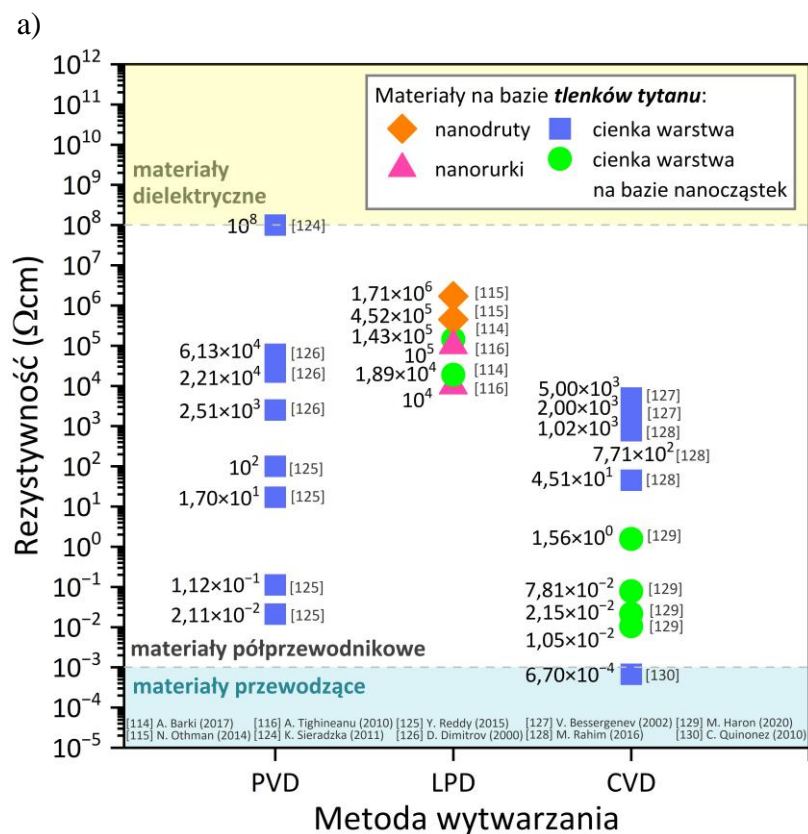


Rys. 2.21. Wpływ ilości kobaltu na współczynnik załamania światła ( $n$ ) cienkich warstw i nanocząstek (z których wytworzono powłoki) na bazie (Ti,Co)Ox [34, 82, 83, 112]

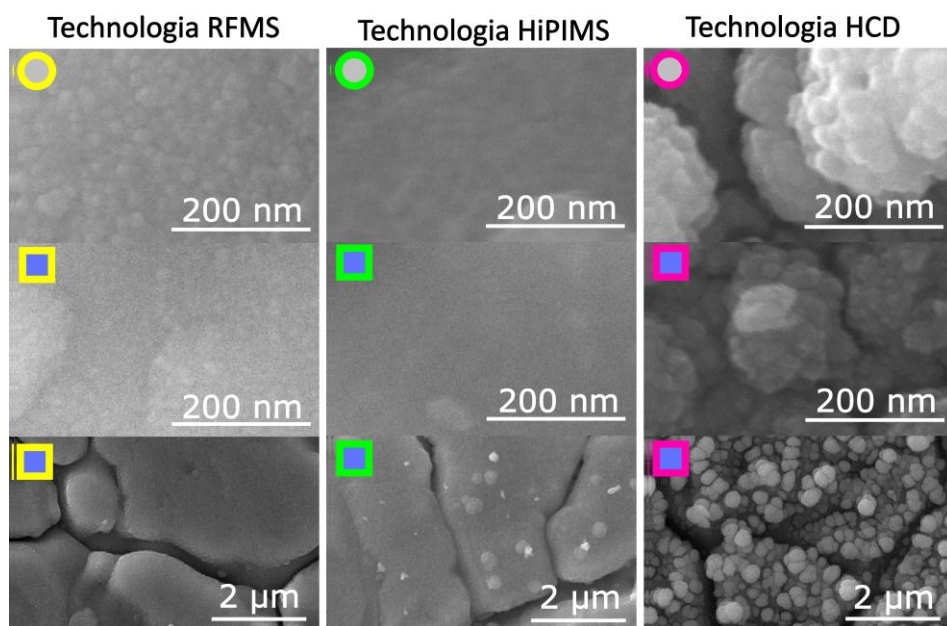
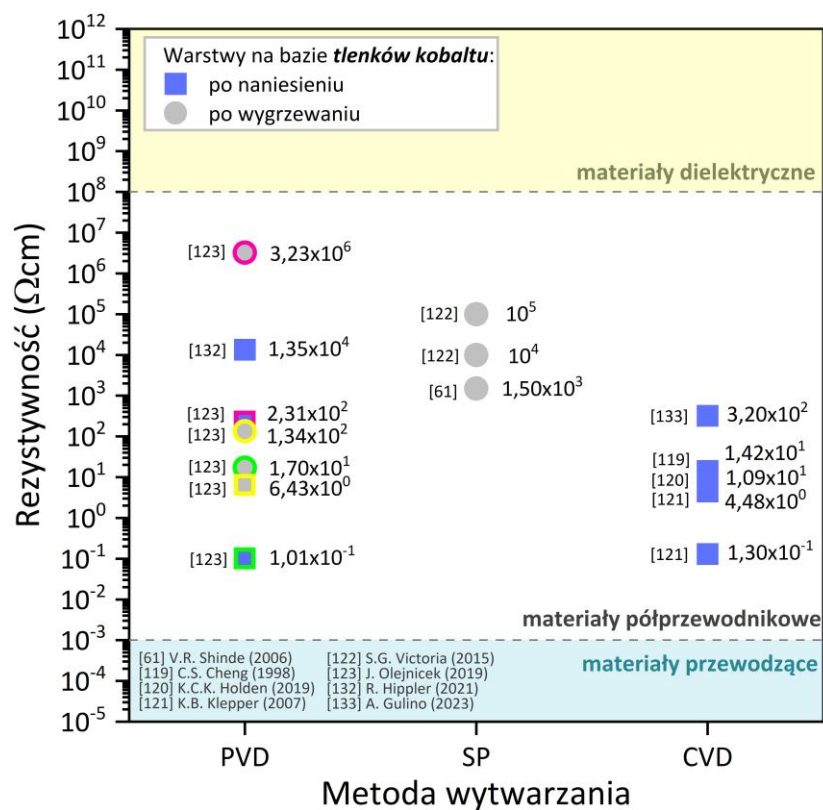
Omawiając wpływ kobaltu na właściwości tlenków na bazie tytanu, ze szczególnym uwzględnieniem ich zastosowania w elektronice należy również odnieść się do modyfikacji właściwości elektrycznych tego typu materiałów. Wiedza na ten temat stanowi istotny klucz do rozwoju elektroniki. O ile właściwości elektryczne tlenków tytanu oraz tlenków kobaltu zostały już dość dobrze poznane i opisane w wielu pracach badawczych [np. 61, 114÷123], to brakuje nadal informacji na temat właściwości materiałów będących ich mieszaninami. Jak wiadomo jednym z najważniejszych parametrów określających właściwości elektryczne materiałów jest ich rezystywność ( $\rho$ ). W przypadku tlenków tytanu najczęściej opisywaną jego formą jest dwutlenek tytanu. Wartość rezystywności  $\text{TiO}_2$  zależy zarówno od metody otrzymywania, jak i od postaci w jakiej go wytworzono tj. cienkich warstw, nanocząstek, nanodrutów itp. (rys. 2.22) [114÷116, 124÷130]. W przypadku materiałów na bazie dwutlenku tytanu zazwyczaj otrzymywane są właściwości dielektryczne, choć jest wiele publikacji pokazujących, że na skutek różnych modyfikacji ich rezystywność może mieścić się w zakresie od  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  do  $10^8 \Omega\text{cm}$  [131]. Na rys. 2.22 zamieszczono zestawienie rezystywności materiałów na bazie  $\text{TiO}_2$  wytworzonych za pomocą metod fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz osadzania z fazy ciekłej (LPD) [114÷116, 124÷130]. Jak widać rezystywność tych materiałów różni się nawet o kilka rzędów, co pokazuje jak duży wpływ ma tutaj technologia wytwarzania.

Tlenki kobaltu (tj.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) charakteryzują się wartościami rezystywności w zakresie od  $10^{-1} \Omega\text{cm}$  do  $10^6 \Omega\text{cm}$ , co także w dużej mierze zależy od metody ich wytwarzania. W ich przypadku istotną rolę odgrywa także obróbka poprocesowa. Poddanie materiałów na bazie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wygrzewaniu w wysokiej temperaturze powoduje znaczne zwiększenie rezystywności w stosunku do materiałów nie poddanych takiemu działaniu (rys. 2.23) [61, 122, 123]. Należy zwrócić uwagę, że większość prac dostępnych w literaturze dotyczy głównie charakteryzacji tlenków kobaltu w postaci  $\text{Co}_3\text{O}_4$  niż  $\text{CoO}$ , co związane jest z dużymi trudnościami w otrzymaniu  $\text{CoO}$  [38]. Na rys. 2.23 zamieszczono zestawienie rezystywności warstw na bazie tlenków  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wytwarzanych metodami PVD, CVD oraz pirolizy natryskowej (ang. *Spray Pyrolysis* – SP) po naniesieniu i dodatkowym wygrzewaniu w wysokiej temperaturze [61, 119÷123, 132, 133].

Kolejnym kluczowym parametrem w elektronice jest typ przewodnictwa elektrycznego. W przypadku  $\text{TiO}_2$  występuje silne przewodnictwo elektronowe (typ n) [134, 135]. Wynika to z tendencji do niedoboru tlenu, który objawia się tworzeniem wakansów tlenowych (brak atomów tlenu w węzłach sieci krystalicznej) oraz redukcji jonów tytanu np. z  $\text{Ti}^{4+}$  do  $\text{Ti}^{3+}$  [136].



Rys. 2.22. Wpływ metody otrzymywania (a) i morfologia wytworzonych materiałów (b) na bazie  $\text{TiO}_2$  na ich rezystywność [114÷116, 124÷130]. Oznaczenia: PVD – metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej, CVD – metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej, LPD – metoda osadzania z fazy ciekłej [38]



J. Olejniczek (2019) [117]

Rys. 2.23. Wpływ metody wytwarzania oraz wygrzewania warstw  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na ich rezystywność i morfologię [61, 119÷123, 132, 133]. Oznaczenia: PVD – metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej, SP – piroliza natryskowa, CVD – metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej, HCD – wyładowanie z katody wnekowej, HiPIMS – impulsowe rozpylanie magnetonowe dużej mocy, RFMS – rozpylanie magnetonowe o częstotliwości radiowej [38]

Warto jednak dodać, że w wysokiej temperaturze tj. ( $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) oraz przy silnie utleniającej atmosferze ilość wakansów tlenowych w sieci krystalicznej ulega zmniejszeniu (redukcja defektów donorowych) oraz może dojść do usunięcia atomów tytanu z sieci krystalicznej (powstanie  $V_{\text{Ti}}$  tj. wakansów tytanowych – defektów akceptorowych), co powoduje, że  $\text{TiO}_2$  wykazuje wtedy słabe przewodnictwo dziurowe (typu p) [136÷138]. Znacznie inny charakter przewodnictwa elektrycznego wykazują materiały na bazie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , które są półprzewodnikami typu dziurowego (typ p) [139÷141]. W literaturze nie ma przykładów badań świadczących o przewodnictwie typu n dla tlenków kobaltu (II,III).

Oczywiście należy podkreślić, że typ przewodnictwa tlenków można modyfikować np. przez domieszkowanie (rys. 2.24) [55, 56, 58÷60, 139÷146]. W przypadku  $\text{TiO}_2$  najczęściej stosowaną domieszką w celu uzyskania materiału o przewodnictwie dziurowym jest chrom [55, 56, 58, 142]. Takie pierwiastki jak Mn [143], Al [59] oraz N [60] dodane do tej matrycy również pozwalają otrzymać materiały typu p. W przypadku tlenku kobaltu po wprowadzeniu różnych domieszek, takich jak Ca [141], Cu [139], czy Zn [140] uzyskano przewodnictwo typu p – nie zaobserwowano żadnych zmian jego typu. Może to wynikać z tego, że tlenek kobaltu w formie CoO czy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  jest silnym półprzewodnikiem typu p i nie jest możliwe uzyskanie na jego bazie przewodnictwa typu n (nawet po wprowadzeniu silnych domieszek).

*Pierwiastki najczęściej stosowane jako domieszki do matrycy:*

■ -  $\text{TiO}_x$     ■ -  $\text{CoO}_x$

*Przewodnictwo elektryczne typu:*

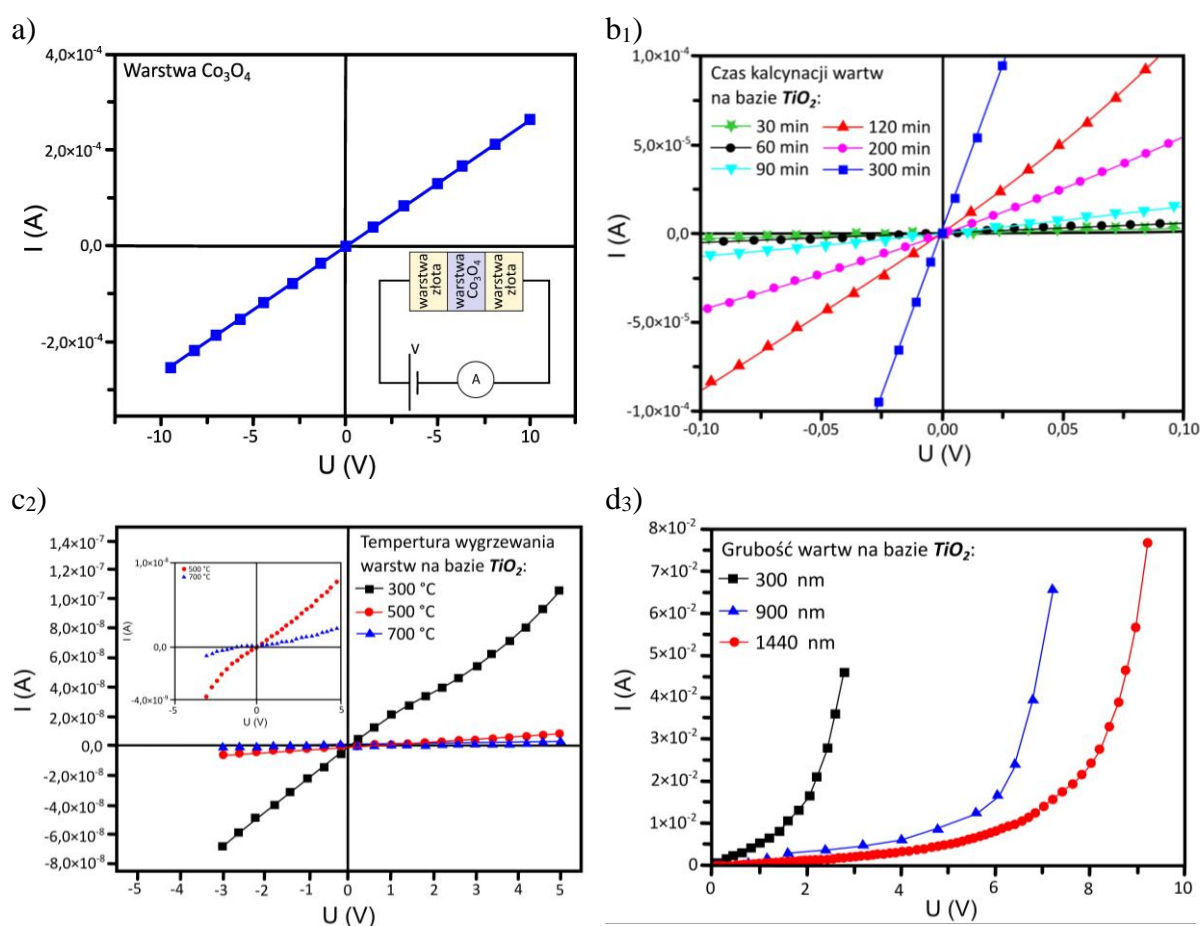
□ - p    □ - n

1 H wodór 1,01																	2 He hel 4,00
3 Li lit 6,94	4 Be beryl 9,01											5 B bor 10,81	6 C węgiel 12,01	7 N azot 14,01	8 O tlen 16,00	9 F fluor 19,00	10 Ne neon 20,18
11 Na sód 23,00	12 Mg magnez 1,01											13 Al glin 26,98	14 Si krzem 28,08	15 P fosfor 30,97	16 S siarka 32,07	17 Cl chlor 35,45	18 Ar argon 39,95
19 K potas 39,10	20 Ca wapń 40,08	21 Sc skand 44,96	22 Ti titan 47,88	23 V wanad 50,94	24 Cr chrom 52,00	25 Mn mangan 54,94	26 Fe żelazo 55,85	27 Co kobalt 58,93	28 Ni nikiel 58,69	29 Cu miedź 63,55	30 Zn cynk 65,39	31 Ga gal 69,72	32 Ge german 72,61	33 As arsen 74,92	34 Se selen 78,96	35 Br brom 79,90	36 Kr krypton 83,80
37 Rb rubid 85,47	38 Sr stront 87,62	39 Y itr 88,91	40 Zr cyrkon 91,22	41 Nb niob 92,61	42 Mo molibden 95,94	43 Tc technet 97,91	44 Ru ruten 101,07	45 Rh rod 102,91	46 Pd pallad 106,42	47 Ag srebro 107,87	48 Cd kadm 112,41	49 In ind 114,82	50 Sn cyna 118,71	51 Sb antymon 121,76	52 Te tellur 127,60	53 I jod 126,90	54 Xe ksenon 131,29
55 Cs cez 132,91	56 Ba bar 137,33	57 La lantan 138,91	72 Hf hafn 178,49	73 Ta tantal 180,95	74 W wolfram 183,84	75 Re ren 186,21	76 Os osm 190,23	77 Ir iryd 192,22	78 Pt platyna 195,08	79 Au złoto 196,97	80 Hg rtęć 200,59	81 Tl tal 204,38	82 Pb ołów 207,20	83 Bi bismut 208,98	84 Po polon 208,98	85 At astat 209,99	86 Rn radon 222,02
87 Fr frans 223,02	88 Ra rad 226,03	89 Ac aktyn 227,03	104 Rf rutherford 261,11	105 Db dubn 263,11	106 Sg seaborg 265,12	107 Bh bohr 264,10	108 Hs has 269,10	109 Mt meitner 268,10	110 Ds darmstadt 281,10	111 Rg roentgen 280,00	112 Cn kopernik 285,00	113 Nh nihonium 284,00	114 Fl flerowium 289,00	115 Mc moscovium 288,00	116 Lv livermorium 292,00	117 Ts tennessine 294,00	118 Og oganeson 294,00

Rys. 2.24. Zestawienie najczęściej stosowanych domieszek do tlenków na bazie tytanu i kobaltu wraz z oznaczeniem typu przewodnictwa elektrycznego wytwarzanych materiałów [55, 56, 58÷60, 139÷146]

Do oceny właściwości elektrycznych tlenków metali często wykorzystywane są charakterystyki prądowo-napięciowe. Liczne badania przedstawiają liniowy przebieg charakterystyk I-V zarejestrowanych dla dwutlenku tytanu (rys. 2.25b) [118, 147÷149]. Pomiary te dotyczą głównie warstw wytwarzanych zarówno za pomocą metod PVD [150], a także np. przez osadzanie z fazy ciekłej (LPD) [118], w tym z użyciem techniki zol-żel [149]. Jednakże można znaleźć takie prace przedstawiające nieliniowy charakter zmian przebiegu charakterystyk I-V [np. 150].

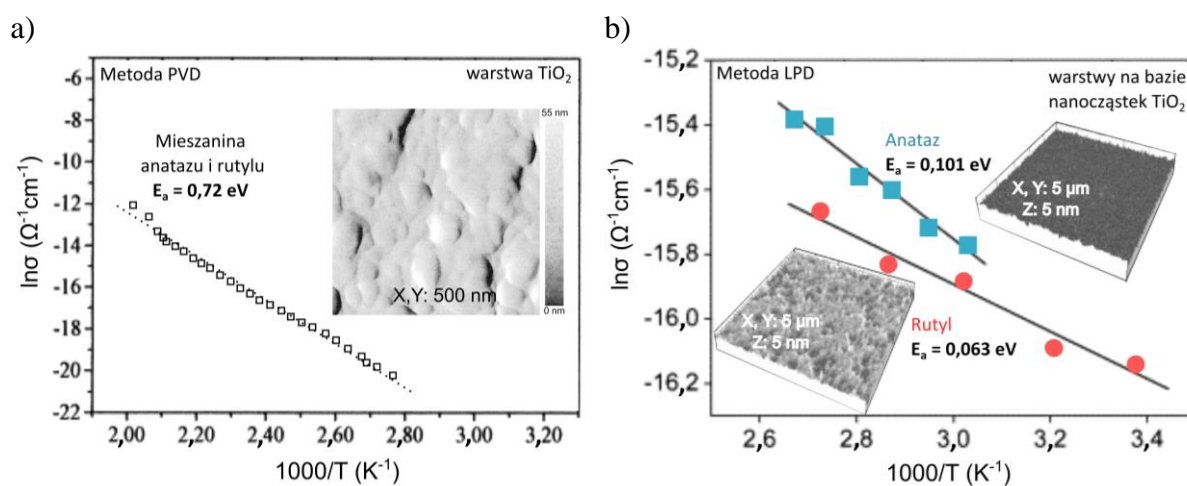
Oznacza to, że metoda wytwarzania determinuje właściwości elektryczne materiałów na bazie  $TiO_2$ . Natomiast w przypadku materiałów na bazie  $Co_3O_4$  charakterystyki prądowo-napięciowe opisywane w literaturze mają zazwyczaj przebieg w postaci linowej (rys. 2.25a) [151]. Warto zaznaczyć, że tego typu badania są dość rzadko prezentowane w literaturze [151].



Rys. 2.25. Charakterystyki prądowo-napięciowe warstw na bazie a)  $Co_3O_4$  [151] oraz b), c), d)  $TiO_2$  w zależności od: 1) czasu kalcynacji [118], 2) temperatury wygrzewania [149], 3) grubości [150]

Jak wiadomo przewodnictwo materiałów tlenkowych bardzo silnie zależy od temperatury, ponieważ liczba nośników prądu rośnie wykładniczo wraz z jej wzrostem. Z tego powodu na podstawie zależności  $\ln\sigma = f(10^3/T)$  można wyznaczyć energię aktywacji ( $E_a$ ). Na rys. 2.26 zamieszczono krzywe Arrhenius'a przedstawiające zależność przewodności od temperatury dla nanomateriałów na bazie  $\text{TiO}_2$ , które wytworzono za pomocą różnych metod. Jak widać ich energia aktywacji  $E_a$  przyjmuje najczęściej wartości w zakresie od 0,013 do 0,85 eV [117, 152÷155].

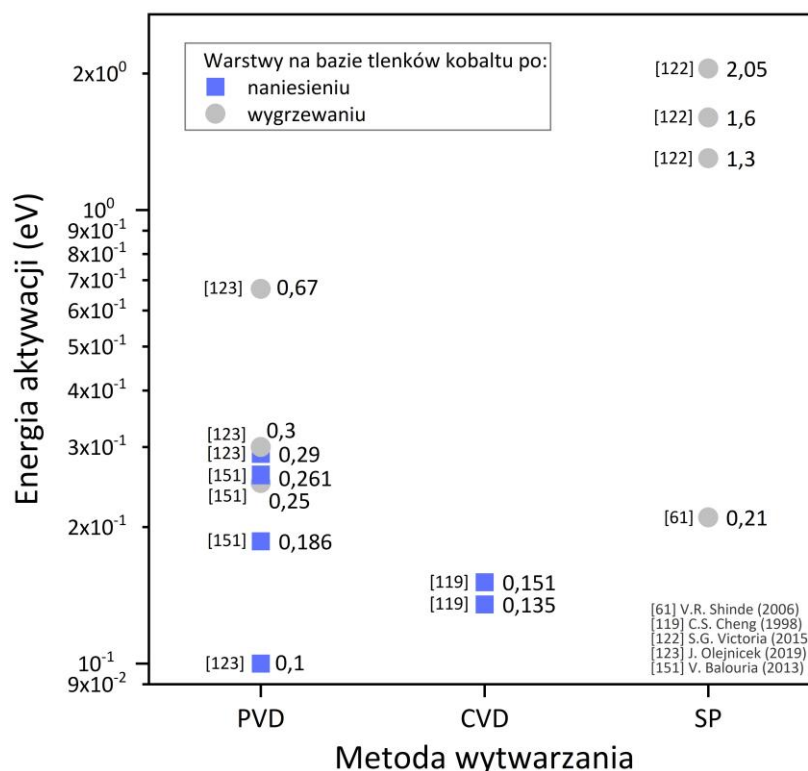
Dla dużych wartości energii aktywacji, szybkość reakcji silnie zależy od temperatury (dla dielektryków). Im mniejsza jest ta energia ( $E_a$ ), tym w mniejszym stopniu zależy ona od temperatury (dla półprzewodników). Natomiast dla  $E_a = 0$  eV szybkość reakcji jest niezależna od temperatury (dla metali). W przypadku  $\text{TiO}_2$  kluczowy wpływ na wartość  $E_a$  ma, m.in. typ oraz stopień uporządkowania struktury krystalicznej. Natomiast energia aktywacji dla warstw wytworzonych na bazie tlenków kobaltu mieści się w zakresie od 0,1 eV do nawet 2,05 eV (rys. 2.27). Można jednak zauważyć, że większe wartości  $E_a$  (tj. 0,21 ÷ 2,05 eV) miały warstwy, które zostały poddane dodatkowemu wygrzewaniu, co w przypadku nanomateriałów zawsze powoduje ich zmiany strukturalne [61, 119, 122, 123, 151].



Rys. 2.26. Wpływ temperatury na przewodność ( $\sigma$ ): a) warstwy  $\text{TiO}_2$  wytworzonej metodą PVD [117], b) warstw z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  przygotowanymi metodą LPD [152].

Oznaczenia: Oznaczenia: PVD – metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej;

LPD – metoda osadzania z fazy ciekłej



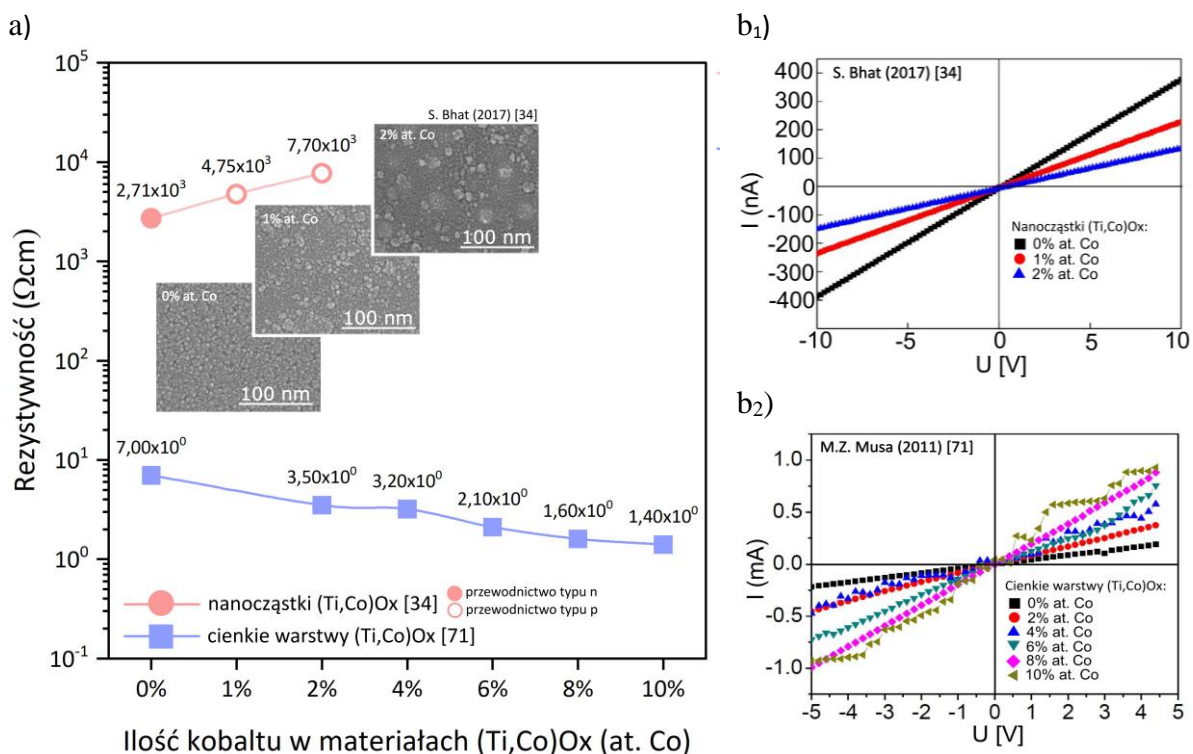
Rys. 2.27. Wpływ metody wytwarzania oraz obróbki poprocesowej warstw na bazie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na ich energię aktywacji (na podstawie [61, 119, 122, 123, 151]) [38].

Oznaczenia: PVD – metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej; SP – piroliza natryskowa; CVD – metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej;

Połączenie tlenków tytanu z tlenkami kobaltu, czyli wytworzenie ich w postaci mieszanin może skutkować otrzymaniem materiału o właściwościach i zaletach będących wypadkową obu z nich. Mieszaniny tych tlenków w zależności od metody wytwarzania, składu i postaci wykazują różne tendencje i obecnie nie można jednoznacznie określić wpływu kobaltu na ich rezystywność [34, 71]. Należy zaznaczyć, że o ile można znaleźć pojedyncze doniesienia dotyczące rezystywności warstw na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu, to są to materiały o dużej zawartości tlenu. Natomiast brak jest jakichkolwiek informacji o tlenkach niestechiometrycznych. Jedną z prac którą warto przytoczyć w celu omówienia właściwości elektrycznych  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$  jest praca M.Z. Musa i innych [71]. Pokazano w niej, że dla wytworzonych powłok na bazie nanocząstek wartość rezystywności maleje wraz ze wzrostem ilości kobaltu o czym świadczy coraz większe nachylenie charakterystyki I-V (rys. 2.28a,b).

Natomiast w pracy Shreesha Bhat [34] pokazano, że nanocząstki na bazie  $\text{TiO}_2$  z dodatkiem Co w ilości do 2% at. wykazują przeciwną tendencję, tj. wraz ze wzrostem ilości kobaltu krzywa I-V ma coraz mniejsze nachylenie (rys. 2.28b<sub>1</sub>). Różnice te wynikają

najprawdopodobniej z zastosowanych metod wytwarzania obu tych nanomateriałów. Dodatkowo można zauważyć, że nanocząstki (Ti,Co)Ox wykazują typ przewodnictwa p mimo, że ilość kobaltu w stosunku do dwutlenku tytanu jest niewielka [34].

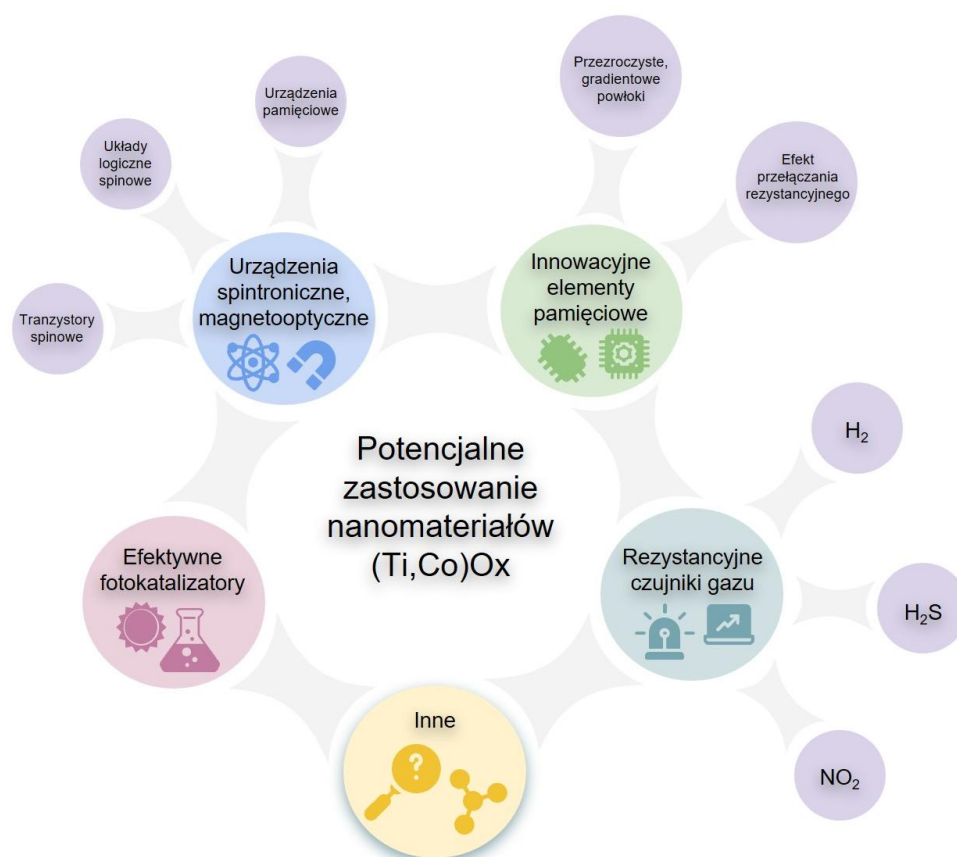


Rys. 2.28. Wpływ ilości kobaltu na: a) rezystywność cienkich warstw (1) i nanocząstek (2) na bazie tytanu i kobaltu oraz ich b) charakterystyki prądowo-napięciowe (na podstawie [34, 71])

Podsumowując należy zauważyć, że przegląd literatury wykazał, że sposób wytwarzania nanomateriałów (Ti,Co)Ox oraz ilość wprowadzonego dodatku Co determinuje ich właściwości. W literaturze zostało to opisane dość niejednoznacznie i nadal brakuje kompleksowych opracowań, co utrudnia usystematyzowanie wiedzy na temat tego typu nowych materiałów, a to z kolei jest czynnikiem hamującym rozwój ich potencjału aplikacyjnego.

## 2.2. Opis przykładów zastosowania nanomateriałów na bazie mieszanin tlenków Ti i Co

W poprzednim podrozdziale zostały opisane wybrane właściwości tlenków tytanu i kobaltu, które determinują ich potencjalne zastosowanie. Analiza ogólnodostępnych wyników badań pokazuje, że duży obszar zastosowania tych nanomateriałów obejmuje m.in. urządzenia spintroniczne i magnetoptyczne [156, 157], innowacyjne elementy pamięciowe [36], efektywne fotokatalizatory [77, 158], czy też rezystancyjne czujniki gazu [40, 79, 159] (rys. 2.29).

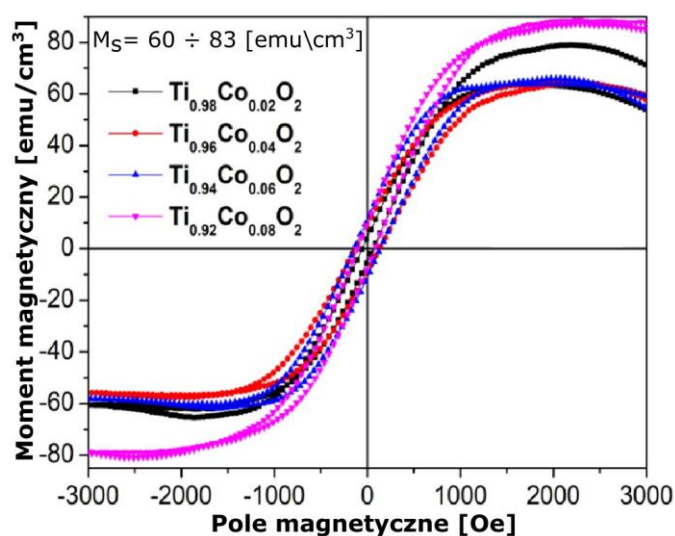


Rys. 2.29. Zestawienie potencjalnych zastosowań nanomateriałów na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu, które opracowano na podstawie danych zawartych w bazie Science Direct opublikowanych w latach 1980 ÷ 2024 [36, 40, 77, 79, 156÷159]

Materiały na bazie tytanu i kobaltu ze względu na magnetyczne właściwości Co najczęściej badane są pod kątem zastosowania ich w spintronice np. jako tranzystory spinowe, układy logiczne spinowe, urządzenia pamięciowe czy urządzenia magnetoptyczne [156, 157]. Rozcieńczone magnetyczne materiały półprzewodnikowe znane powszechnie jako DMS (ang. *Diluted Magnetic Semiconductors*) są tematyką poruszaną przez wielu naukowców. Półprzewodniki półmagnetyczne to materiały na styku półprzewodników i materiałów magnetycznych [160]. W tych nowoczesnych materiałach zarówno spin, jak i ładunek są zaangażowane w przechowywanie, transport i przetwarzanie informacji. Zapewniają one

dzięki temu poprawę wydajności poprzez zwiększenie zarówno prędkości, jak i pojemności pamięci w stosunku do klasycznych układów mikroelektronicznych [161]. Od czasu odkrycia ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej (ang. *Room-Temperature Ferro-Magnetism* – RTFM) cienkich warstw oraz nanocząstek na bazie  $\text{TiO}_2$  z domieszką kobaltu [73] zbadano dużą liczbę tego typu materiałów zarówno o strukturze anatazu, jak i rutyłu [162÷164].

Pochodzenie ferromagnetyzmu w tego typu materiałach tlenkowych nie zostało jednak jeszcze dobrze poznane, a wyniki eksperymentalne wykazują zróżnicowane zachowanie w zależności od technik syntezy i warunków ich osadzania [88, 165]. Prace te często poruszają tylko problematykę struktury i właściwości magnetycznych materiałów  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$ , pomijając inne właściwości, które są równie ważne. Właściwości magnetyczne powłok na bazie tytanu i kobaltu najczęściej badane są w celu wykazania ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej [35]. Na podstawie szerokości pętli histerezy można określić, jak silne właściwości ferromagnetyczne ma badany materiał. Na rys. 2.30 została przedstawiona zależność magnetyzacji w funkcji zastosowanego pola magnetycznego dotycząca warstw  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Wartość nasycenia namagnesowania ( $M_s$ ) wzrasta wraz ze wzrostem ilości kobaltu w powłoce (rys. 2.30). Dodatkowo wartość parametru  $M_s$  dla warstw  $\text{TiO}_2:\text{Co}$  mieści się w zakresie od 60 do 83  $\text{emu}/\text{cm}^3$ , co świadczy o ferromagnetyzmie dużego rzędu.

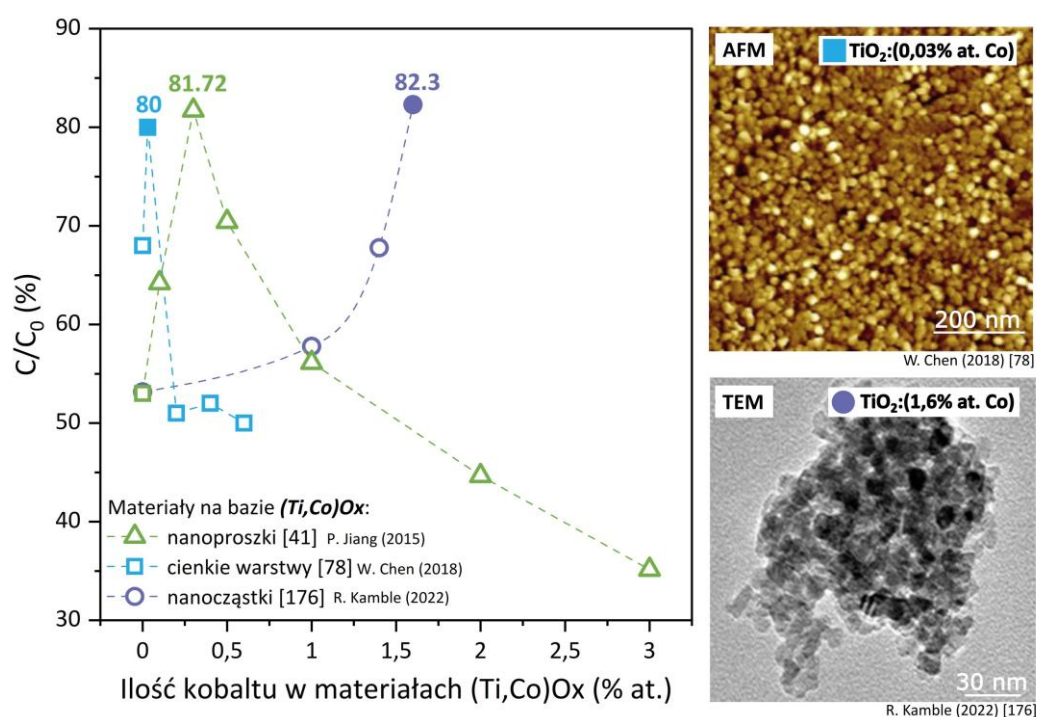


Rys. 2.30. Wpływ ilości kobaltu na pętle histerezy dla powłok  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  w temperaturze pokojowej [35]; Oznaczenia: Oe – ersted (jednostka pola magnetycznego), emu – prąd elektryczny w systemie miar EMU-CGS,  $M_s$  – nasycenie namagnesowania

Najprawdopodobniej ferromagnetyzm w tych materiałach powstaje przez obecność dużych luk tlenowych i innych defektów [165÷167], które dają losowy rozkład jonów magnetycznych i powodują powstanie rozcieńczonego półprzewodnika magnetycznego DMS [168÷170].

Spośród wielu magnetycznych półprzewodników tlenkowych, które zostały dotychczas opisane [np. 162, 163, 171, 172] to właśnie  $\text{TiO}_2$  domieszkowany kobaltem jest najbardziej interesujący. Jego właściwości ferromagnetyczne zależą od szeregu różnych czynników, o czym donoszą różne grupy badawcze [85, 173, 174]. Chodzi tu o wpływ metody wytwarzania czy samych warunków, w jakich prowadzony jest proces osadzania materiału. Jednak wiedza z tym związana nie jest obecnie pełna, ani dobrze usystematyzowana [35, 175].

W przypadku innych perspektywicznych cech materiałów na bazie  $(\text{Ti},\text{Co})\text{Ox}$  można wyróżnić aktywność fotokatalityczną [41, 78, 176, 177]. Jak wiadomo domieszkowanie może poprawić aktywność warstw  $\text{TiO}_2$ , przy czym większość prac w tej kwestii dotyczy metali przejściowych. Spośród nich kobalt okazał się być jedną z najskuteczniejszych domieszek zwiększających odpowiedź na pobudzenie światłem [77, 158]. Chociaż istnieje wiele badań opisujących domieszkowanie  $\text{TiO}_2$  kobaltem, to większość z nich dotyczy wyłącznie nanoproszków oraz nanocząstek o stosunkowo małej zawartości Co [41, 176, 177]. Można znaleźć jednak nieliczne publikacje dotyczące aktywności fotokatalitycznej cienkich warstw [78] (rys. 2.31).

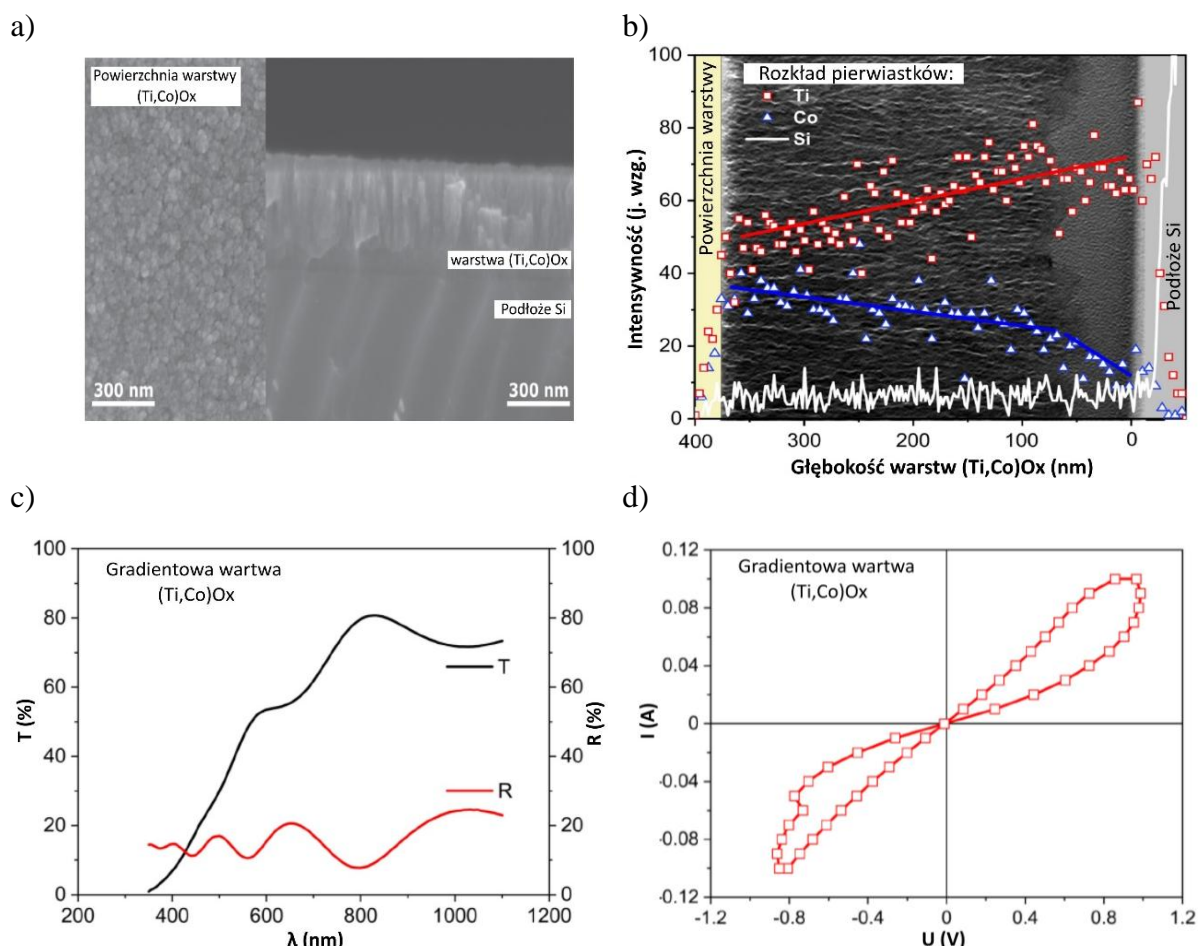


Rys. 2.31. Wpływ ilości kobaltu na fotokatalityczną degradację zieleni malachitowej [176], fenolu [41] oraz błękitu metylowego [78] w obecności nanomateriałów na bazie tytanu i kobaltu oraz obrazy AFM, TEM wybranych próbek

W przypadku nanocząstek, nanoproszków oraz warstw  $\text{TiO}_2:\text{Co}$  aktywność fotokatalityczna ujawnia się przy naświetlaniu różnymi źródłami światła i powoduje rozkład

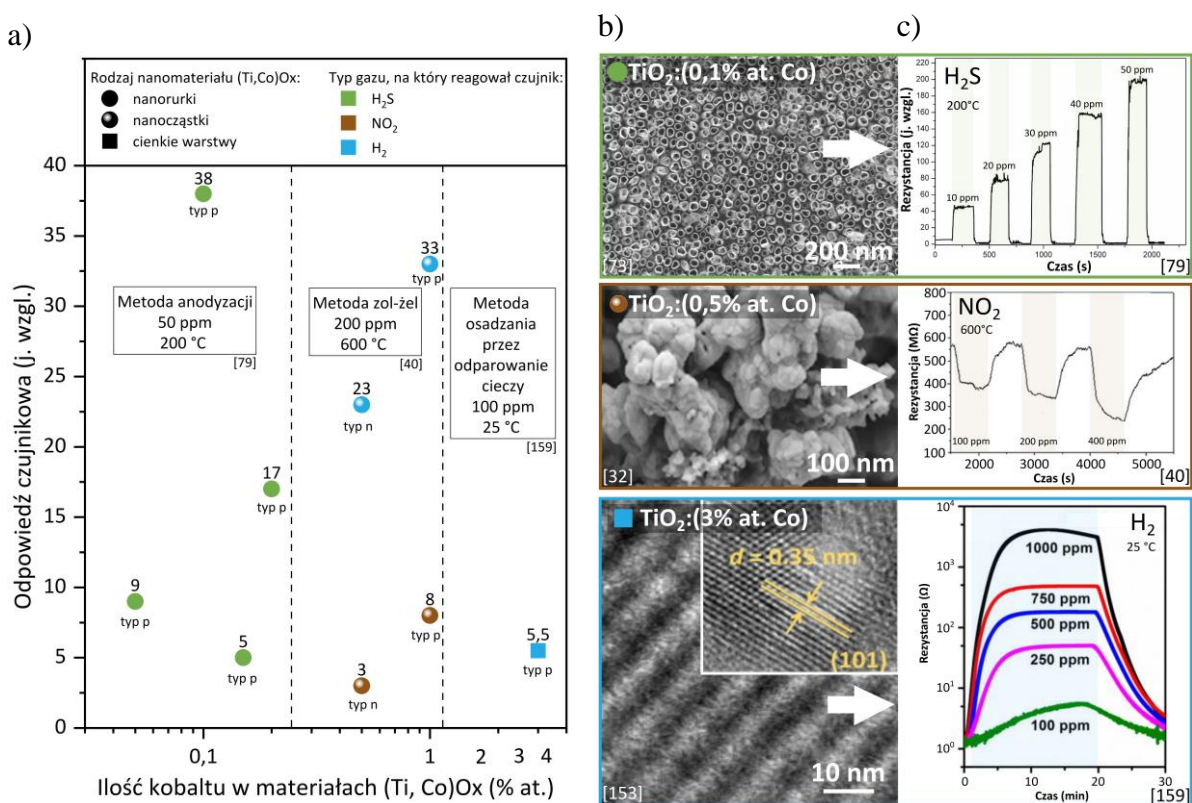
różnych substancji organicznych (np. barwników) (rys. 2.31). Zazwyczaj nanocząstki na bazie tych tlenków wykazują lepsze właściwości fotokatalityczne wraz ze wzrostem ilości Co [176]. Natomiast w przypadku nanoproszków [41] oraz cienkich warstw [78] największą aktywność fotokatalityczną mają głównie materiały o małej zawartości kobaltu tj. nie przekraczającej 1% at. Warstwy i nanoproszki z większą ilością kobaltu zazwyczaj cechują się gorszą skutecznością w degradacji związków organicznych. Należy jednak pamiętać, że na aktywność tego typu nanomateriałów wpływa, m.in. rodzaj ich struktury oraz zdolność do pochłaniania światła przez użyte do badań barwniki, co utrudnia porównanie dostępnych w literaturze wyników [158].

W ostatnim czasie materiały na bazie (Ti,Co)Ox okazały się również perspektywiczne w zastosowaniu jako przezroczyste struktury wykazujące efekty pamięciowe [39]. Tego typu gradientowe powłoki z efektem przełączania rezystancyjnego mają duży potencjał, co można wykorzystać np. do wytworzenia innowacyjnych pamięci (rys. 2.32) [39].



Rys. 2.32. Wyniki badań gradientowej powłoki (Ti,Co)Ox: a) obrazy SEM powierzchni i przekroju, b) obraz przekroju BFTEM z rozkładem pierwiastków, c) charakterystyka transmisji i odbicia światła, d) charakterystyka I-V[39]

Następnym obiecującym zastosowaniem warstw na bazie mieszaniny dwutlenku tytanu i kobaltu są rezystancyjne czujniki gazów (rys. 2.33). Jak wiadomo sensory do wykrywania gazów są coraz powszechniej wykorzystywane w różnych dziedzinach naszego życia, co powoduje konieczność ulepszenia ich właściwości. Kluczowa jest możliwość detekcji niewielkich ilości gazów (na poziomie ppm) w krótkim czasie i w jak najniższej temperaturze. Najczęściej sensory te wykrywają takie niebezpieczne gazy, jak  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  czy  $\text{H}_2$ , stąd istotna jest też ich selektywność. Tlenki metali nadają się do zastosowania jako warstwy gazoczułe w czujnikach rezystancyjnych ze względu na ich liczne zalety, a zwłaszcza z uwagi na stosunkowo dużą czułość [178]. Większość wykorzystywanych w tym celu materiałów stanowią takie tlenki, jak  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  czy  $\text{CuO}$ , które zazwyczaj wykazują optymalną czułość w temperaturze poniżej  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [179].



Rys. 2.33. Wpływ ilości kobaltu na: a) odpowiedź czujnikową na  $\text{H}_2\text{S}$  [79],  $\text{NO}_2$  [40] oraz  $\text{H}_2$  [40, 159] nanomateriałów na bazie mieszaniny tlenków Ti i Co, b) obrazy SEM, TEM oraz c) wykres zmian rezystancji w odpowiedzi na gaz dla wybranych próbek

Z kolei  $\text{TiO}_2$ , często stosowany w technologii sensorowej, może działać jako materiał wykrywający gaz w temperaturze  $200\text{ }^\circ\text{C}$  [180]. W tym celu jest on domieszkowany np. za pomocą Cu [181], czy też Ce [182]. Natomiast, jeśli chodzi o właściwości sensorowe cienkich warstw na bazie dwutlenku tytanu z dodatkiem kobaltu to, choć te są na wstępnym

etapie badań, już zauważono duże możliwości zastosowania w tym zakresie [40, 79, 159]. Materiały na bazie tlenków tytanu i kobaltu mogą bowiem pełnić funkcję czujników np. na wodór [40, 159], siarkowodór [79], czy też na tlenki azotu [40], co przedstawiono na rys. 2.33. Jak widać, w zależności od rodzaju gazu (utleniający lub redukujący), postaci materiału (np. nanorurki, nanocząstki itp.), czy też parametrów w jakich realizowano pomiar (np. temperatury) odpowiedzi czujnikowe są zróżnicowane i nie można jednoznacznie określić wpływu kobaltu. Jednakże przedstawione na rys. 2.33 wyniki są jedynymi i pojedynczymi przykładami dostępnymi w literaturze, co ze względu na duże wartości odpowiedzi czujnikowych warte jest dalszych badań i analizy.

### 3. CEL PRACY

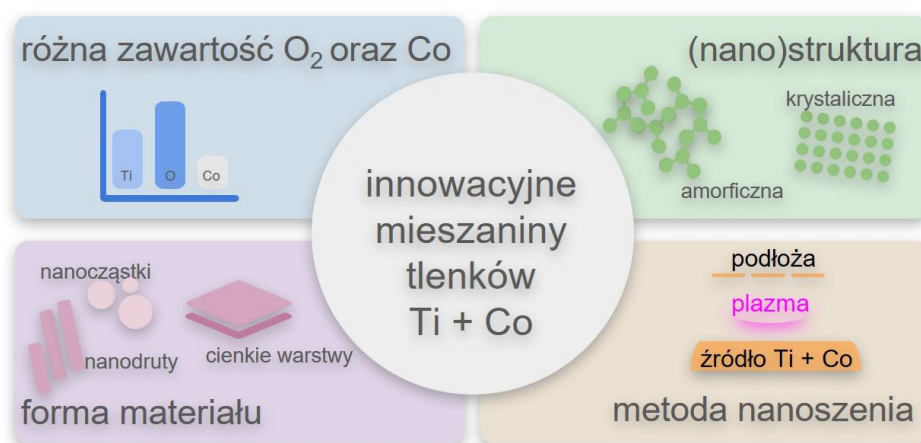
Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy nanomateriałów cienkowarstwowych na bazie tlenków metali. Intensywny rozwój tego typu nowoczesnych materiałów jest kluczowy z uwagi na rosnące wymagania jakie stawiane są różnym elementom i przyrządom mikroelektronicznym. Materiały tlenkowe zwłaszcza w ciągu ostatnich 20-stu lat zyskały na znaczeniu, ponieważ mogą one spełnić jednocześnie wiele funkcji. Obecnie w elektronice najczęściej stosuje się takie tlenki, jak  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  [6, 7],  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  [8],  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  [9],  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  [10],  $\text{WO}_3$  [11],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [12],  $\text{NbO}_2$  [13],  $\text{MoO}_3$  [14]. O ile tlenki te zostały już dość dobrze scharakteryzowane, to właściwości materiałów stanowiących ich mieszaniny w dużej mierze nie są jeszcze dobrze znane. Połączenie zalet i właściwości różnych tlenków daje nowe możliwości i zwiększa obszar ich zastosowania. Jak pokazał przedstawiony w niniejszej pracy przegląd literatury (rozdział 2), perspektywiczną rolę zwłaszcza dla transparentnej elektroniki mogą odgrywać materiały na bazie tlenków tytanu i kobaltu. Tego typu nanomateriały mają duży potencjał jeśli chodzi o ich zastosowanie w technologii sensorowej, katalizie, fotowoltaice, powłokach optycznych, spintronice, pamięciach RAM, czy też w urządzeniach magnetycznych (rys. 3.1). Jednakże obecny stan wiedzy na temat mieszanin tlenków na bazie Ti oraz Co jest ubogi. W szczególności w literaturze brakuje informacji o właściwościach tlenków  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$ , które [36÷38]:

- zawierają więcej niż 15% at. kobaltu,
- wytwarzane są w postaci cienkich warstw,
- nie są poddane dodatkowej obróbce termicznej.



Rys. 3.1. Obszary zastosowań materiałów na bazie tlenków tytanu i kobaltu

W literaturze można znaleźć nieliczne przykłady badań nad nanomateriałami składającymi się z tlenków tytanu i kobaltu [np. 64÷66, 80, 85]. Zazwyczaj zawierają one małą ilość kobaltu tj. jak wspomniano nie więcej niż 15% at., a ich zróżnicowane metody wytwarzania, a przez to ich różne formy (nanoproszki, nanodruty, nanocząstki itp.) utrudniają porównanie ich właściwości [37]. Materiały te opierają się na dobrze poznanym dwutlenku tytanu, co wynika, m.in. z opanowanej technologii jego wytwarzania i szerokiego zastosowania. Jednak duża rezystywność  $\text{TiO}_2$  ( $> 10^8 \Omega\text{cm}$ ), typowa dla materiałów dielektrycznych, stwarza ograniczenia. Jednym ze sposobów na wyeliminowanie tego problemu i otrzymanie właściwości półprzewodnikowych może być wytworzenie warstw o mniejszej zawartości tlenu ( $\text{TiO}_x$ ). Właściwości takich tlenków można również dodatkowo modyfikować przez dobór parametrów procesu osadzania, obróbkę poprocesową (np. wygrzewanie) lub domieszkowanie różną ilością kobaltu (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Czynniki mające kluczowy wpływ na właściwości nanomateriałów na bazie tlenków tytanu i kobaltu

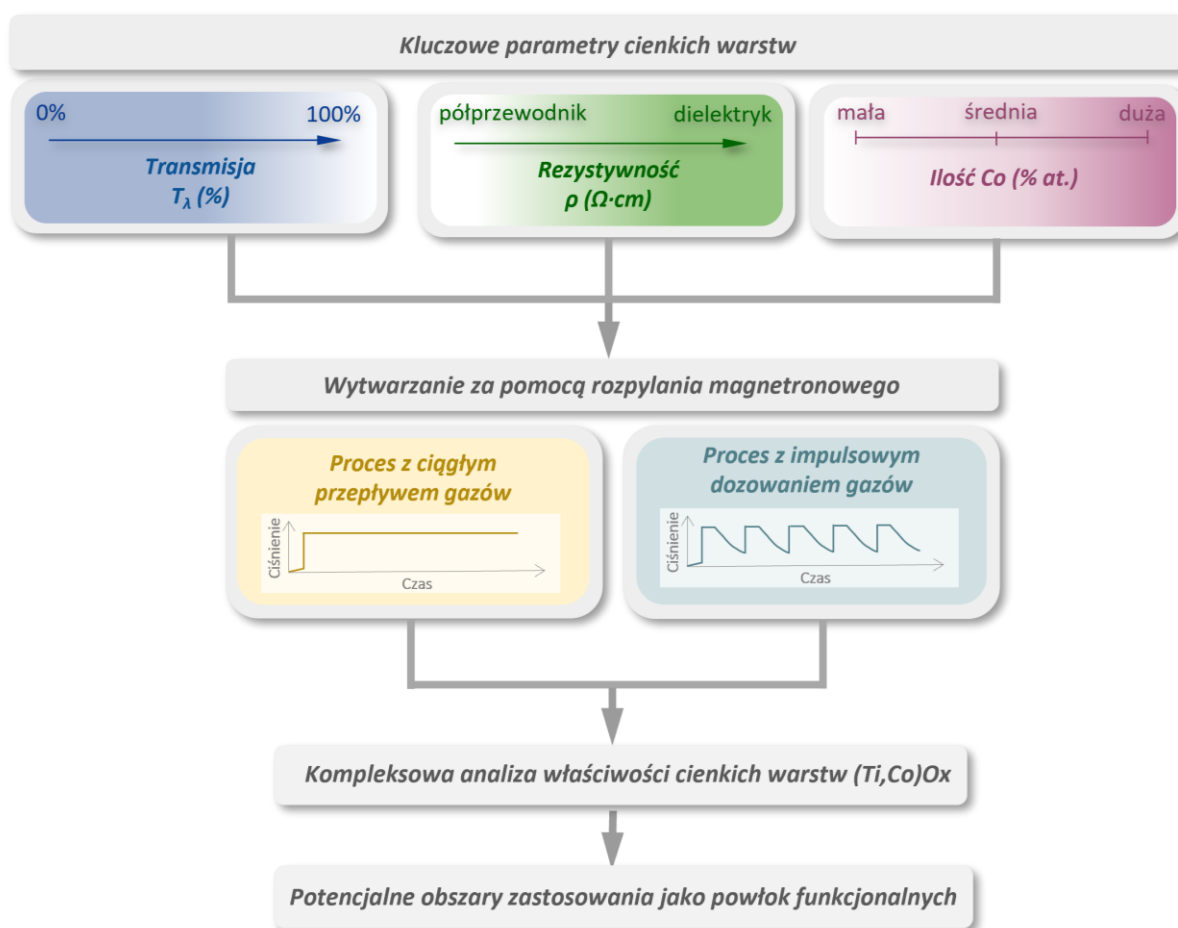
W związku z tym, uzasadnienie podjętego **problemu badawczego** wynika z braku opracowań i kompleksowej analizy na temat właściwości mieszanin tlenków na bazie Ti i Co zwłaszcza w postaci cienkich warstw. Oprócz tego, że istniejąca wiedza na temat tego typu materiałów tlenkowych o dużej zawartości  $\text{O}_2$  jest uboga, to istnieje zupełny brak informacji na temat właściwości cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$  o obniżonej zawartości tlenu, co dodatkowo podkreśla potrzebę realizacji tego typu badań.

**Celem niniejszej pracy była analiza właściwości cienkich warstw na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu o różnym składzie materiałowym, a także wskazanie potencjalnych obszarów ich zastosowania w elektronice jako powłok funkcjonalnych. Ocena właściwości powłok uwzględniała również parametry procesu ich wytwarzania.**

Na potrzeby rozprawy wytworzono **metodą rozpylania magnetronowego** cienkie warstwy (Ti,Co)O<sub>x</sub> z różną ilością kobaltu:

- 1) w procesie z ciągłym przepływem gazów [36],
- 2) w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37, 38].

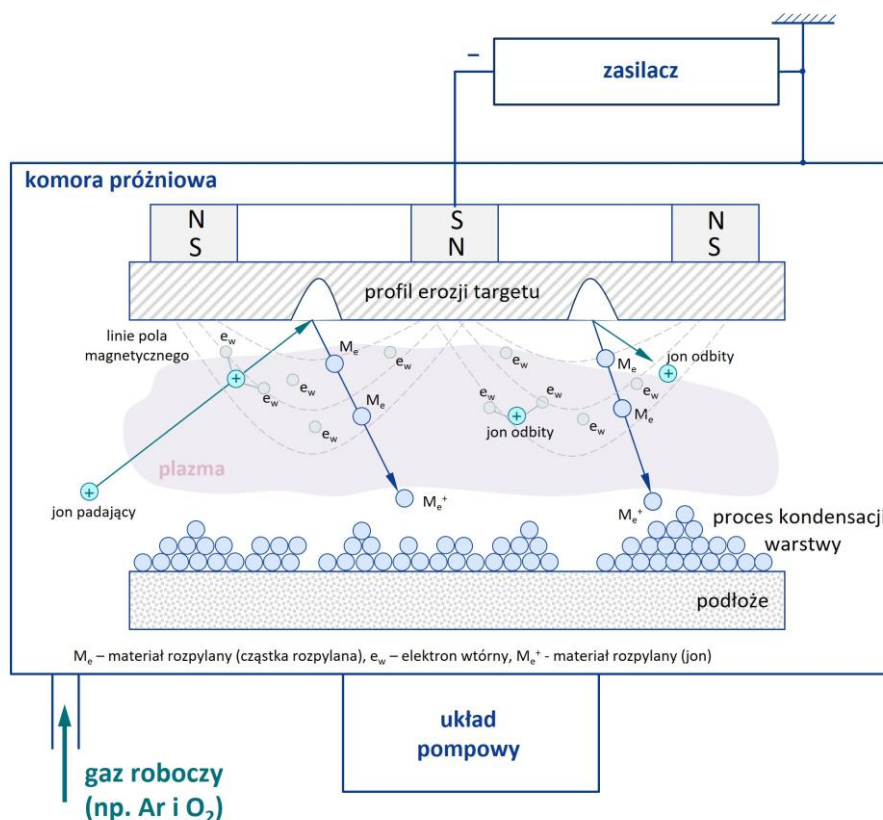
Wykorzystanie dwóch technik rozpylania magnetronowego pozwoliło uzyskać powłoki o różnej zawartości tlenu. W przypadku cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> wytwarzanych w procesie z ciągłym przepływem gazów pożądane było otrzymanie powłok o dużej przezroczystości [36]. Z kolei proces z impulsowym dozowaniem gazów miał umożliwić uzyskanie kompromisu polegającego na otrzymaniu warstw o właściwościach półprzewodnikowych, które jednocześnie zachowałyby względnie dużą przezroczystość [37, 38]. Ocena, m.in. ich właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych miała umożliwić wyselekcjonowanie funkcjonalnych powłok (Ti,Co)O<sub>x</sub> i wskazać potencjalne obszary ich zastosowania (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Schemat ścieżki zaplanowanych badań w ramach realizacji rozprawy doktorskiej nad cienkimi warstwami (Ti,Co)O<sub>x</sub>

#### 4. OPIS SPOSOBU WYTWARZANIA CIENKICH WARSTW NA BAZIE MIESZANIN TLENKÓW TYTANU I KOBALTU ZA POMOCĄ METODY ROZPYLANIA MAGNETRONOWEGO

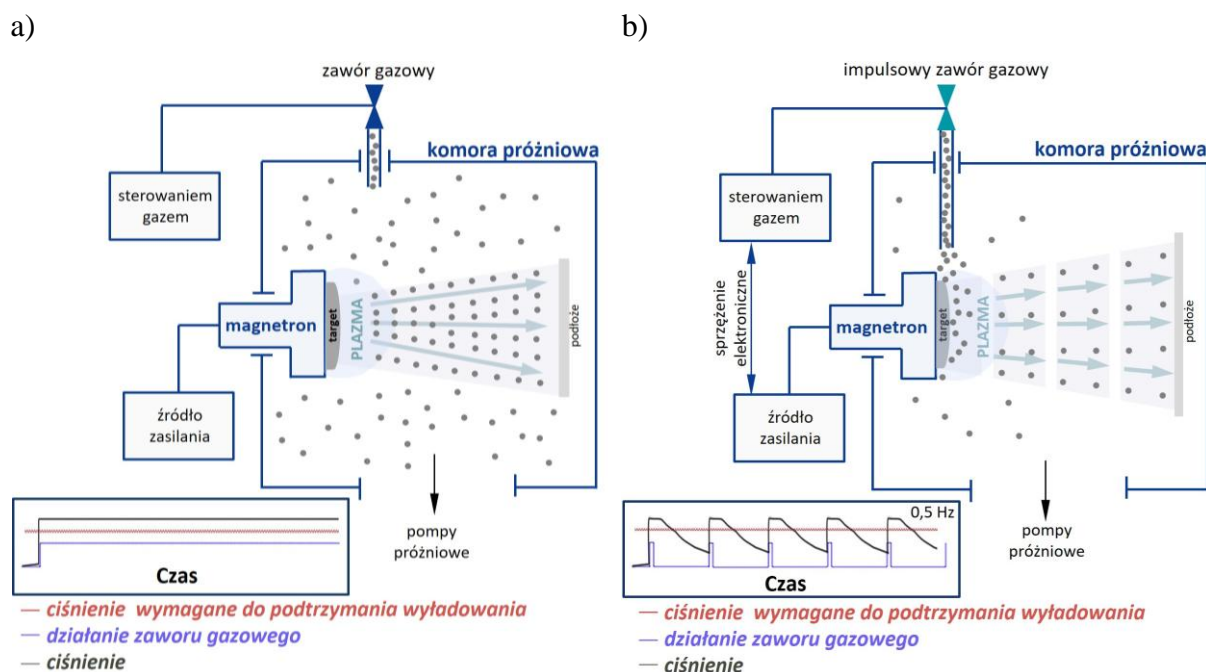
Cienkie warstwy na potrzeby realizacji rozprawy doktorskiej zostały wytworzone za pomocą metody rozpylania magnetronowego, która z powodzeniem jest stosowana w Zespole Technologii Cienkowarstwowej ([www.tft.pwr.edu.pl](http://www.tft.pwr.edu.pl)) w Katedrze Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej na Politechnice Wrocławskiej od wielu lat [183÷192]. Metoda ta jest powszechnie stosowana w przemyśle do wytwarzania różnego rodzaju powłok w postaci pojedynczych warstw oraz wielowarstw. W zależności od parametrów procesu osadzania w tym składu materiałowego targetów, czy atmosfery gazowej, w jakiej są rozpylane targety, można otrzymywać za jego pomocą, m.in. warstwy metaliczne lub tlenkowe. Na rys. 4.1 zamieszczono schemat procesu nanoszenia cienkich warstw za pomocą rozpylania magnetronowego [183].



Rys. 4.1. Schemat rozpylania materiału w układzie magnetronowym (na podstawie [183])

Jak widać, kluczowym elementem tego procesu jest obecność plazmy zapalanej przy powierzchni targetu. Jony gazu roboczego odpowiadają za wybijanie materiału z targetu, co umożliwia w efekcie osadzanie pożądanej warstwy na podłożu. W celu wytworzenia

cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu o różnym składzie materiałowym zastosowano dwa rodzaje procesów osadzania tj. proces z ciągłym przepływem gazów (oznaczony w pracy jako MS – ang. *Magnetron Sputtering*) (rys. 4.2a) oraz procesu z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS – ang. *Gas Impulse Magnetron Sputtering*) (rys. 4.2b).

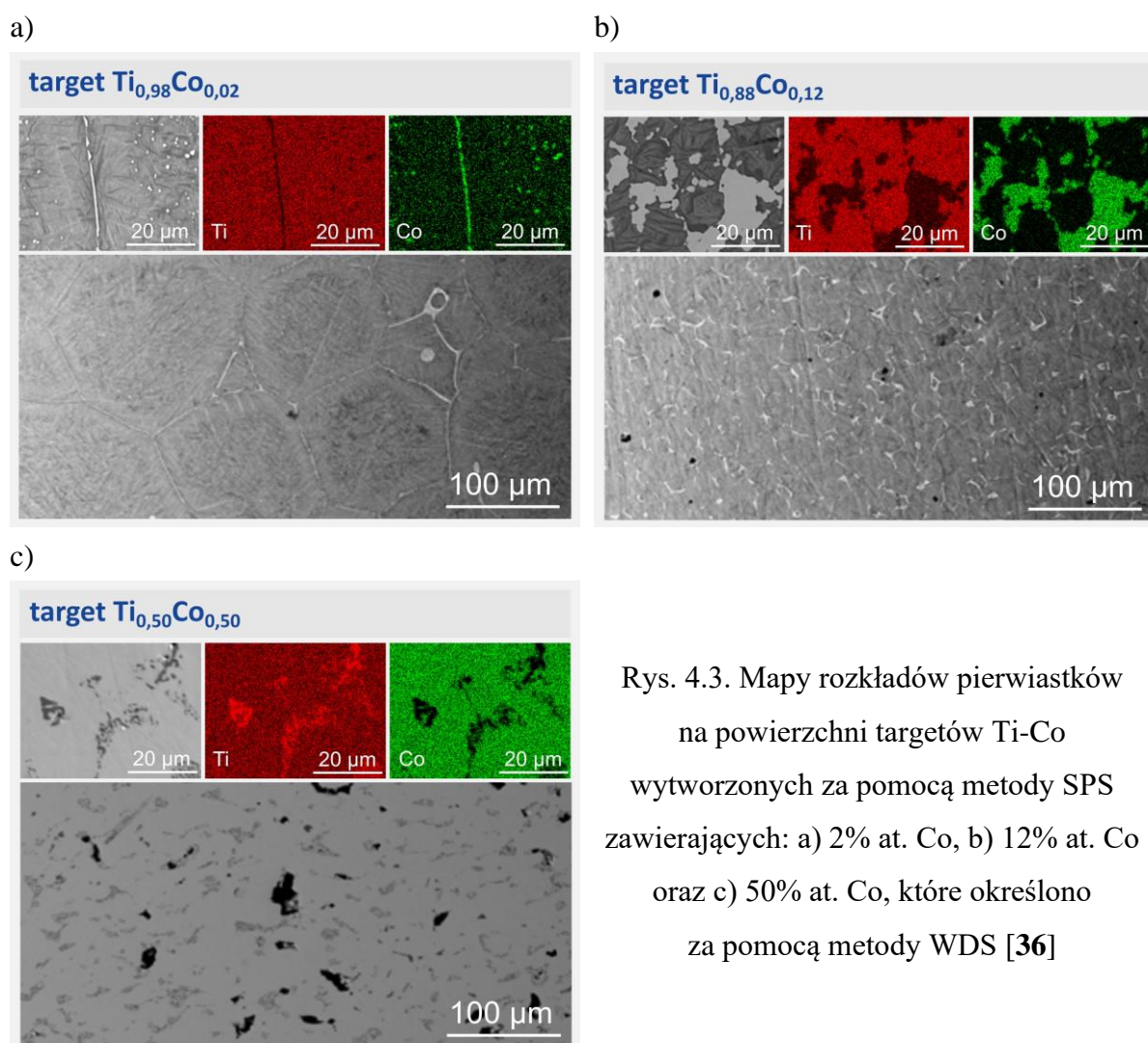


Rys. 4.2. Schematy ilustrujące rozpylanie magnetrone: a) z ciągłym przepływem gazów (MS), b) z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS), wraz z wykresami przedstawiającym pracę zaworu gazowego i poziom ciśnienia podczas rozpylania (na podstawie [184, 187,193])

Proces GIMS jest modyfikacją procesu z ciągłym przepływem gazów i polega on na wstrzykiwaniu porcji gazu nad powierzchnię magnetronu z targetem, aby zainicjować wyładowanie jarzeniowe, ale na tyle małej, aby miało ono lokalny charakter i aby można było szybko usunąć podany gaz za pomocą pompy próżniowej. W efekcie proces GIMS realizowany jest przy niższym ciśnieniu. Oprócz tego, jak wykazały wcześniejsze badania zrealizowane przez członków Zespołu Technologii Cienkowarstwowych PWr, w układach wykorzystujących zautomatyzowane systemy do podawania gazu niekiedy trudno jest o precyzyjną kontrolę składu mieszaniny Ar:O<sub>2</sub> o małej zawartości tlenu (tj. poniżej 15 %) w procesie z ciągłym przepływem gazu (MS). W związku z tym, warstwy (Ti,Co)O<sub>x</sub> o obniżonej zawartości tlenu wytworzono w procesie GIMS, która lepiej sprawdza się w tym przypadku [38, 194]. Szczegółowy opis parametrów procesów nanoszenia cienkich warstw z ciągłym przepływem

gazów przedstawiono w podrozdziale 4.1, a z użyciem impulsowego dozowania gazów w podrozdziale 4.2.

Do wytworzenia wszystkich cienkich warstw, które przedstawiono w niniejszej pracy zastosowano metaliczne targety Ti, Co oraz targety Ti-Co z różną zawartością kobaltu tj. 2% at. Co, 12% at. Co i 50% at. Co. Targety Ti-Co wytworzono metodą iskrowego spiekania plazmowego (ang. *Spark Plasma Sintering – SPS*) przy pomocy układu firmy FCT GmbH (Rauenstein, Niemcy) [195÷197]. Do spiekania wykorzystano nanoproszki Co i Ti (Kurt J. Lesker, Drezno, Niemcy) w Instytucie Metali Nieżelaznych Sieci Badawczej Łukasiewicz [197]. Targety spiekano w temperaturze 1200 °C w osnowie grafitowej. Miały one średnicę 30 mm, grubość 3 mm oraz czystość na poziomie 99,95 %. Skład materiałowy targetów Ti-Co określono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-8230 (JEOL) ze spektrometrem dyspersji długości fali promieniowania rentgenowskiego (ang. *Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy – WDS*). Stosunek zawartości kobaltu i tytanu w targetach określono na podstawie analizy map rozkładów pierwiastków (rys. 4.3) [36].



Rys. 4.3. Mapy rozkładów pierwiastków na powierzchni targetów Ti-Co wytworzonych za pomocą metody SPS zawierających: a) 2% at. Co, b) 12% at. Co oraz c) 50% at. Co, które określono za pomocą metody WDS [36]

#### 4.1. Opis sposobu wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> w procesie z ciągłym przepływem gazów (MS)

Do wytwarzania warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> o różnym składzie materiałowym z użyciem ciągłego przepływu gazów zastosowano mieszaninę Ar:O<sub>2</sub> (70:30). Na rys. 4.4 zamieszczono zdjęcie stanowiska znajdującego się w Pracowni Powłok Cienkowarstwowych (Katedra Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej) na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów PWr, którego użyto do ich naniesienia.



Rys. 4.4. Zdjęcie: a) stanowiska do rozpylania magnetronowego wykorzystanego do wytworzenia cienkich warstw w procesie z ciągłym przepływem gazów (MS), b) spiekanych targetów Ti-Co o różnej zawartości Co zamontowanych w magnetronach

Podczas wszystkich procesów osadzania ustalono stały przepływ mieszaniny gazowej na poziomie 26 sccm, kontrolowany przez jednostkę ERG1MPSc (BetaERG). Ciśnienie w komorze próżniowej podczas rozpylania wynosiło  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mbar. Magnetron był zasilany przez zasilacz impulsowy typu MSS2 (2 kW) (DORA Power System). Procesy osadzania trwały ok. 120 minut. Podłoża umieszczono na uchwycie obrotowym w odległości 10 cm od rozpylanego targetu. Warstwy osadzano na krzemionce (SiO<sub>2</sub>), krzemie

monokrystalicznym (typu n) oraz podłożach ceramicznych z elektrodami (BVT). Szczegółowe parametry osadzania powłok zostały przedstawione w tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Zestawienie parametrów procesu rozpylania magnetronego z ciągłym przepływem gazów, który umożliwił wytworzenie powłok (Ti,Co)Ox

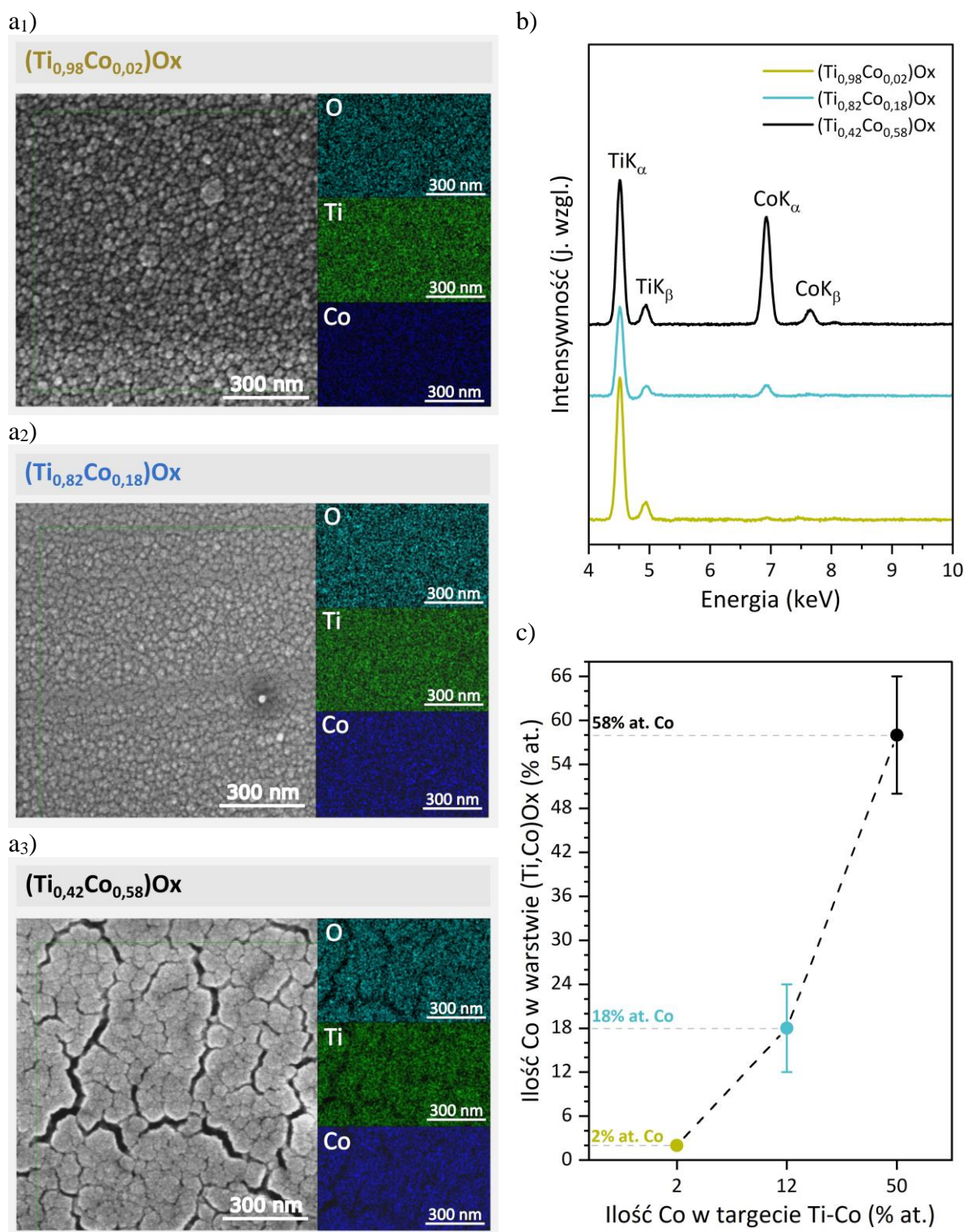
Cienka warstwa	Target	t (min)	g (nm)	d <sub>t</sub> (cm)	Skład mieszaniny gazowej	Ciśnienie podczas osadzania	Próżnia końcowa
(Ti <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> )Ox	Ti <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub>	120	64				
(Ti <sub>0,82</sub> Co <sub>0,18</sub> )Ox	Ti <sub>0,88</sub> Co <sub>0,12</sub>	120	70	10	Ar:O <sub>2</sub> (70:30)	1,2·10 <sup>-2</sup> mbar	4·10 <sup>-4</sup> mbar
(Ti <sub>0,42</sub> Co <sub>0,58</sub> )Ox	Ti <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub>	120	236				

Oznaczenia: t – czas nanoszenia, g – grubość warstwy, d<sub>t</sub> – odległość targetu od podłoża

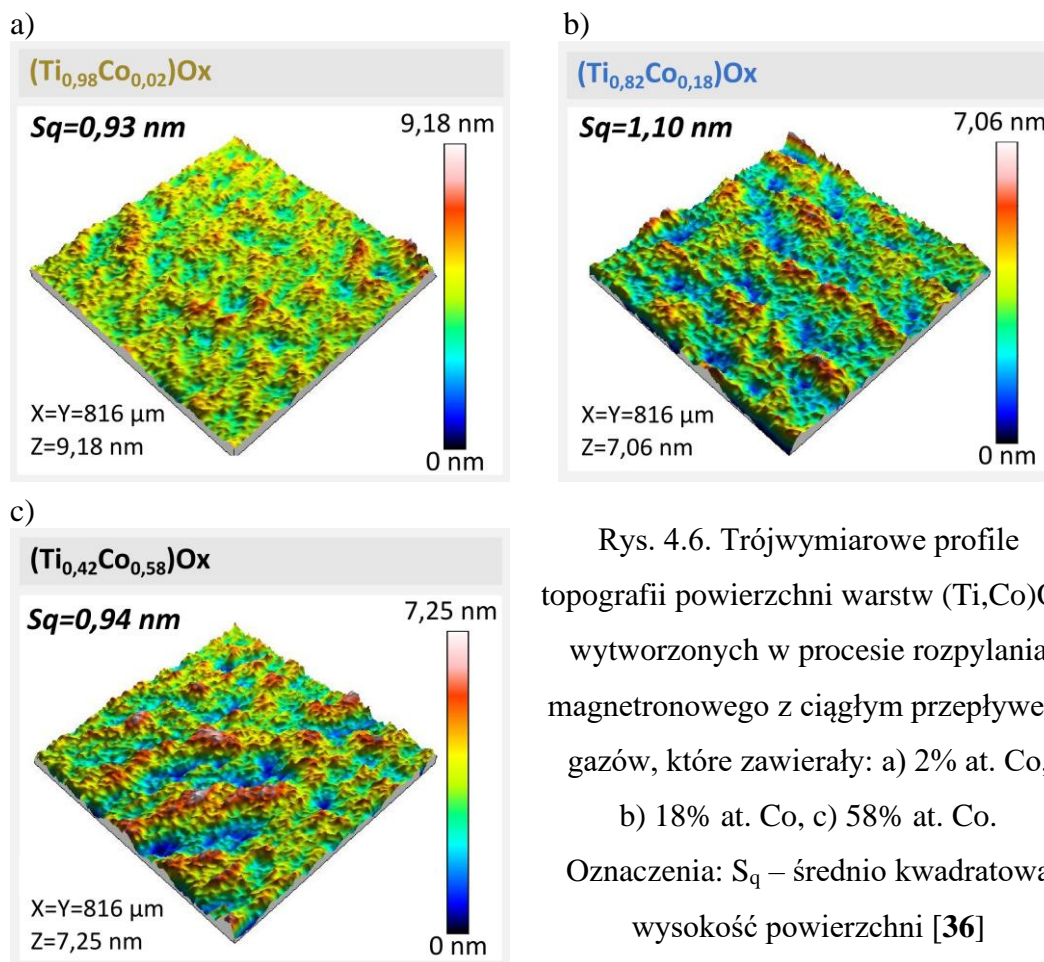
Na rys. 4.5 przedstawiono obrazy SEM i mapy EDS rozkładu pierwiastków cienkich warstw (Ti,Co)Ox osadzonych z targetów Ti<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>, Ti<sub>0,88</sub>Co<sub>0,12</sub> oraz Ti<sub>0,42</sub>Co<sub>0,58</sub>. Stwierdzono, że zawartość kobaltu w wytworzonych warstwach wynosiła 2% at., 18% at. oraz 58% at. Oprócz tego, na podstawie map EDS wyraźnie widać, że rozkłady Ti, O i Co były jednorodne i nie zaobserwowano efektu aglomeracji kobaltu. Na podstawie analizy wyników EDS określono zależność pomiędzy zawartością kobaltu w targecie, a jego ilością w osadzonej warstwie (Ti,Co)Ox (rys. 4.5c). Jak widać, wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w targecie zwiększa się jego ilość w cienkich warstwach. W przypadku targetu zawierającego 50% at. kobaltu jego ilość w osadzonej warstwie wynosiła 58% at., czyli była o 8% at. większa niż w przypadku samego targetu. Różnica ta może wynikać, m.in. z większej efektywności rozpylania Co niż Ti.

W przypadku wytworzonych warstw wykonano badania topografii ich powierzchni za pomocą profilometru optycznego typu Taylor Hobson Talysurf CCI Lite. Na podstawie trójwymiarowych profili określono chropowatość powierzchni oraz grubość warstw (rys. 4.6). Szczegółowa analiza chropowatości oparta na parametrze  $S_q$  (tj. średniej kwadratowej wysokości powierzchni) wykazała, że wartość tego parametru wynosiła ok. 1 nm, co oznacza, że wytworzone powłoki były bardzo gładkie.

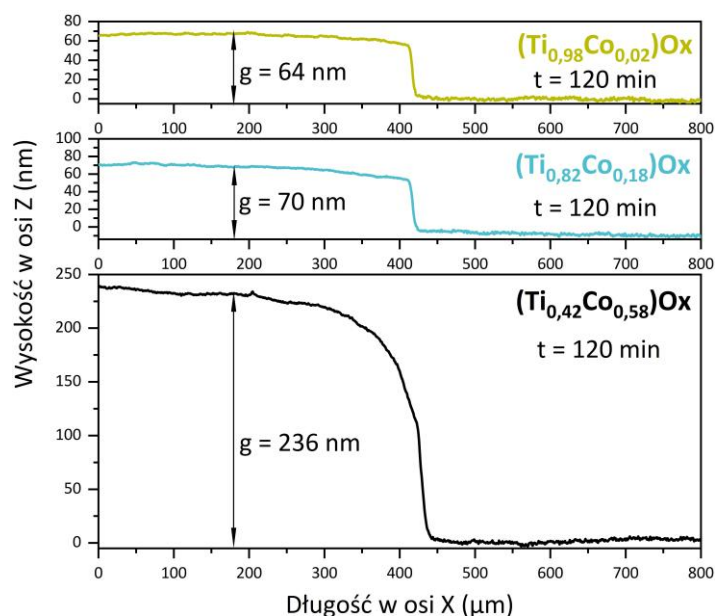
Grubość warstw (rys. 4.7) mieściła się w zakresie od 64 nm do 236 nm. Została ona określona na podstawie wysokości stopnia uzyskanego na próbce dzięki zastosowaniu maski podczas procesu osadzania. Na podstawie rezultatów badań z użyciem profilometru optycznego określono również zależność między składem materiałowym targetu Ti-Co a szybkością osadzania warstw (Ti,Co)Ox (rys. 4.8). Jak widać zwiększenie ilości kobaltu w targecie powoduje wzrost szybkości osadzania cienkich warstw tj. z poziomu ok. 6 Å/min dla warstw zawierających 2% at. Co i 18% at. Co do około 20 Å/min dla warstwy (Ti,Co)Ox z 58% at. Co [36, 198÷200].



Rys. 4.5. Wyniki badań SEM/EDS cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  zawierających:  
 1) 2% at. Co, 2) 18% at. Co, 3) 58% at. Co; w postaci: a) obrazów SEM wraz z mapami EDS rozkładu pierwiastków (tj. Ti, Co i O), b) widm EDS, a także c) zależność między ilością Co w targetcie a w cienkiej warstwie [36]

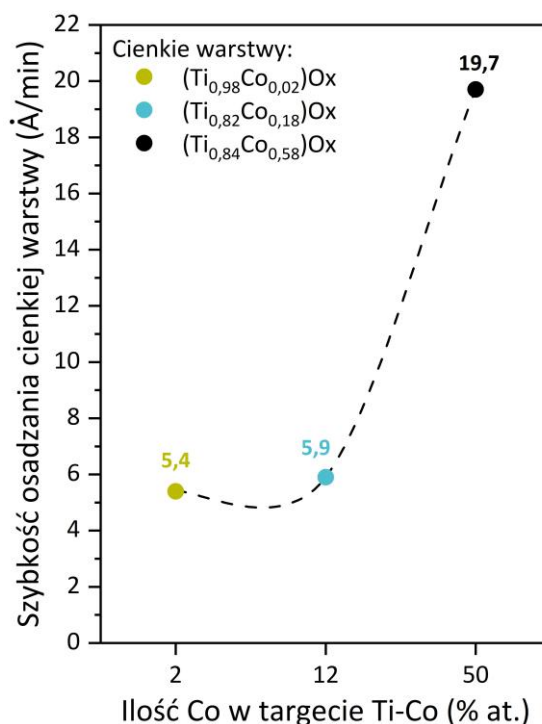


Rys. 4.6. Trójwymiarowe profile topografii powierzchni warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie rozpylania magnetonowego z ciągłym przepływem gazów, które zawierały: a) 2% at. Co, b) 18% at. Co, c) 58% at. Co. Oznaczenia:  $S_q$  – średnio kwadratowa wysokość powierzchni [36]



Rys. 4.7. Sposób wyznaczania grubości na podstawie dwuwymiarowych profili topografii powierzchni powłok (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie rozpylania magnetonowego z ciągłym przepływem gazów, wyznaczone tzw. metodą stopnia (schodka) [36].

Oznaczenia:  $g$  – grubość warstwy,  $t$  – czas nanoszenia



Rys. 4.8. Wpływ ilości Co w targacie Ti-Co na szybkość osadzania cienkich warstw w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów [36]

Szczegółowy opis wybranych właściwości cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów zamieszczono w rozdziale 5.1 [36].

#### 4.2. Opis sposobu wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> w procesie z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS)

Cienkie warstwy (Ti,Co)O<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub> o różnym składzie materiałowym przygotowano również metodą rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów GIMS. Na rys. 4.9 zamieszczono zdjęcia stanowiska znajdującego się w Pracowni Powłok Cienkowarstwowych na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów (Katedra Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej) PWr. Magnetrony zasilano z zasilacza impulsowego MSS o mocy 2 kW (DORA Power System) [191, 193, 201]. Układ pomiarowy został także wyposażony w próżniomierze (Pfeiffer Vacuum, Aßlar, Niemcy) oraz system kontroli przepływu gazu wykorzystujący regulatory przepływu masowego (MKS Instruments, Andover, MA, USA). W zastosowanych procesach GIMS mieszanina gazów Ar:O<sub>2</sub> o małej zawartości O<sub>2</sub> (tj. 9:1) wprowadzana była do komory roboczej bezpośrednio na powierzchnię metalicznych targetów Ti, Co lub Ti-Co zamontowanych w magnetronie. Mieszaninę Ar:O<sub>2</sub> uzyskano dzięki zastosowaniu mieszalnika gazów, w skład którego wchodzi dwa regulatory masowego przepływu MKS oraz

szybki zawór FESTO. Przepływ Ar i O<sub>2</sub> ustalono odpowiednio na 30 sccm i 3 sccm. Porcje gazu wstrzykiwane do komory nad targety były synchronizowane z zasilaczem magnetronu (rys. 4.9c). Dzięki możliwości rozpylania w konfiguracji wielomagnetronowej otrzymano warstwy o różnej zawartości Co tj. 3, 19, 44 i 60% at. (rys. 4.9b). Dodatkowo naniesiono warstwy TiO<sub>x</sub> i CoO<sub>x</sub> jako powłoki referencyjne.



Rys. 4.9. Zdjęcia: a) stanowiska do wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> metodą rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS), b) widok targetu Ti-Co zamontowanego w magnetronie oraz c) przebieg czasowy zarejestrowany na oscyloskopie, który pokazuje czas trwania impulsu podczas którego zapalona była plazma nad targetem

W trakcie wszystkich procesów nanoszenia lokalnie zapaloną plazmę uzyskano przy ciśnieniu  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar, przy mocy zasilania magnetronu 500 W (500 V, 1 A). Czas zapłonu plazmy wynosił 30 ms, a odstęp między kolejnymi impulsami wynosił 70 ms. Przed każdym procesem GIMS komorę próżniową odpompowano do poziomu ok.  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Cienkie warstwy osadzono na podłożach krzemowych (typu n), krzemionce (SiO<sub>2</sub>) oraz podłożach ceramicznych

z elektrodami (BVT). Odległość targetów od podłoża wynosiła 16 cm. Szczegółowe parametry procesu osadzania zostały przedstawione w tabeli 4.2 [37, 38].

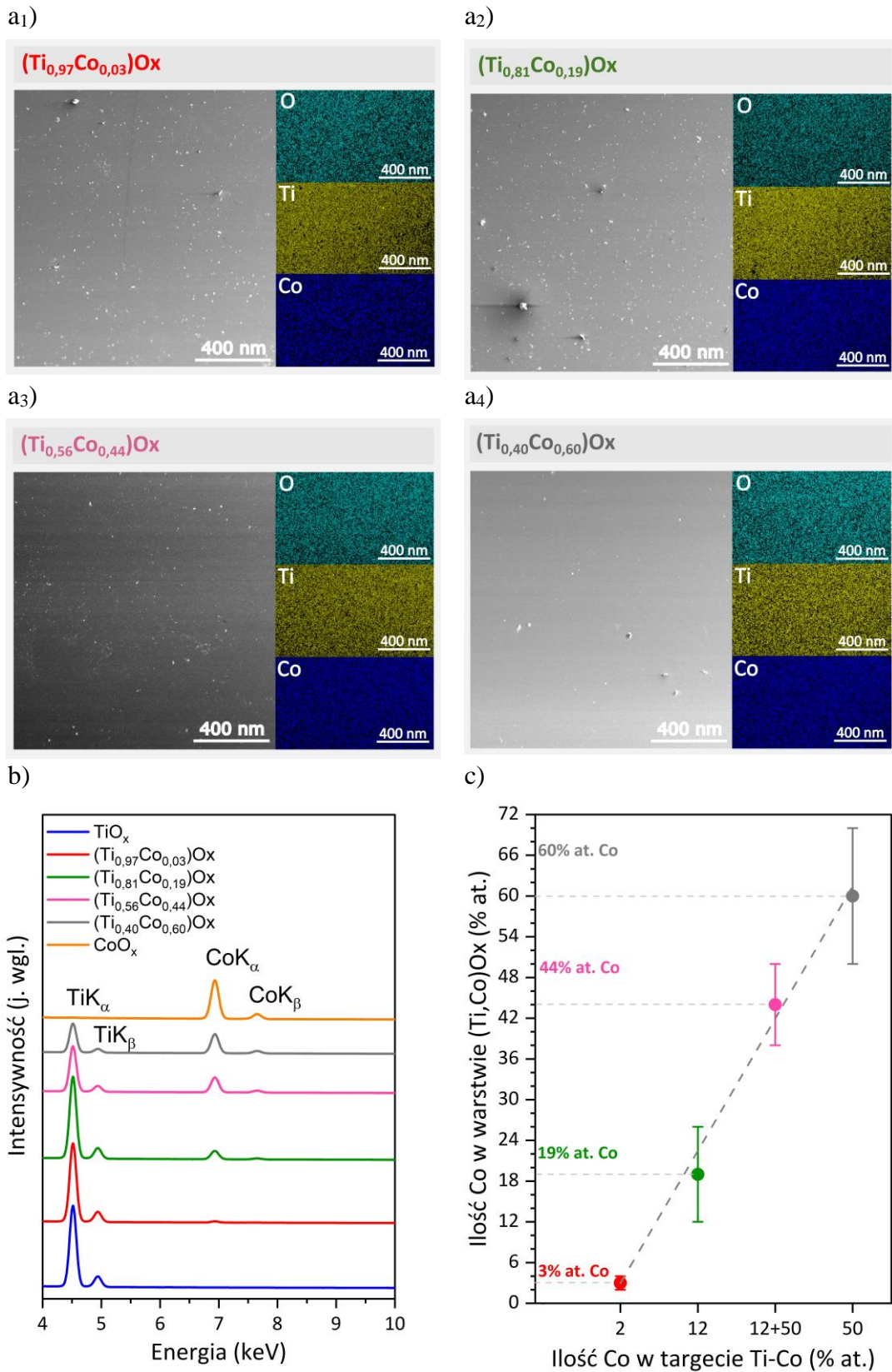
Tab. 4.2. Zestawienie parametrów procesu rozpylania magnetonowego z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS), podczas których wytworzono warstwy  $TiO_x$ ,  $CoO_x$  oraz  $(Ti,Co)O_x$  o różnym składzie materiałowym

Cienka warstwa	Target	t (min)	g (nm)	$d_t$ (cm)	Skład mieszaniny gazowej	Ciśnienie podczas osadzania	Próżnia końcowa
$TiO_x$	Ti	60	410				
$(Ti_{0,97}Co_{0,03})O_x$	$Ti_{0,98}Co_{0,02}$	50	335				
$(Ti_{0,81}Co_{0,19})O_x$	$Ti_{0,88}Co_{0,12}$	60	480				
$(Ti_{0,56}Co_{0,44})O_x$	$Ti_{0,88}Co_{0,12}$ + $Ti_{0,50}Co_{0,50}$	30	270	16	Ar:O <sub>2</sub> (9:1)	$6 \cdot 10^{-3}$ mbar	$5 \cdot 10^{-5}$ mbar
$(Ti_{0,40}Co_{0,60})O_x$	$Ti_{0,50}Co_{0,50}$	20	226				
$CoO_x$	Co	20	150				

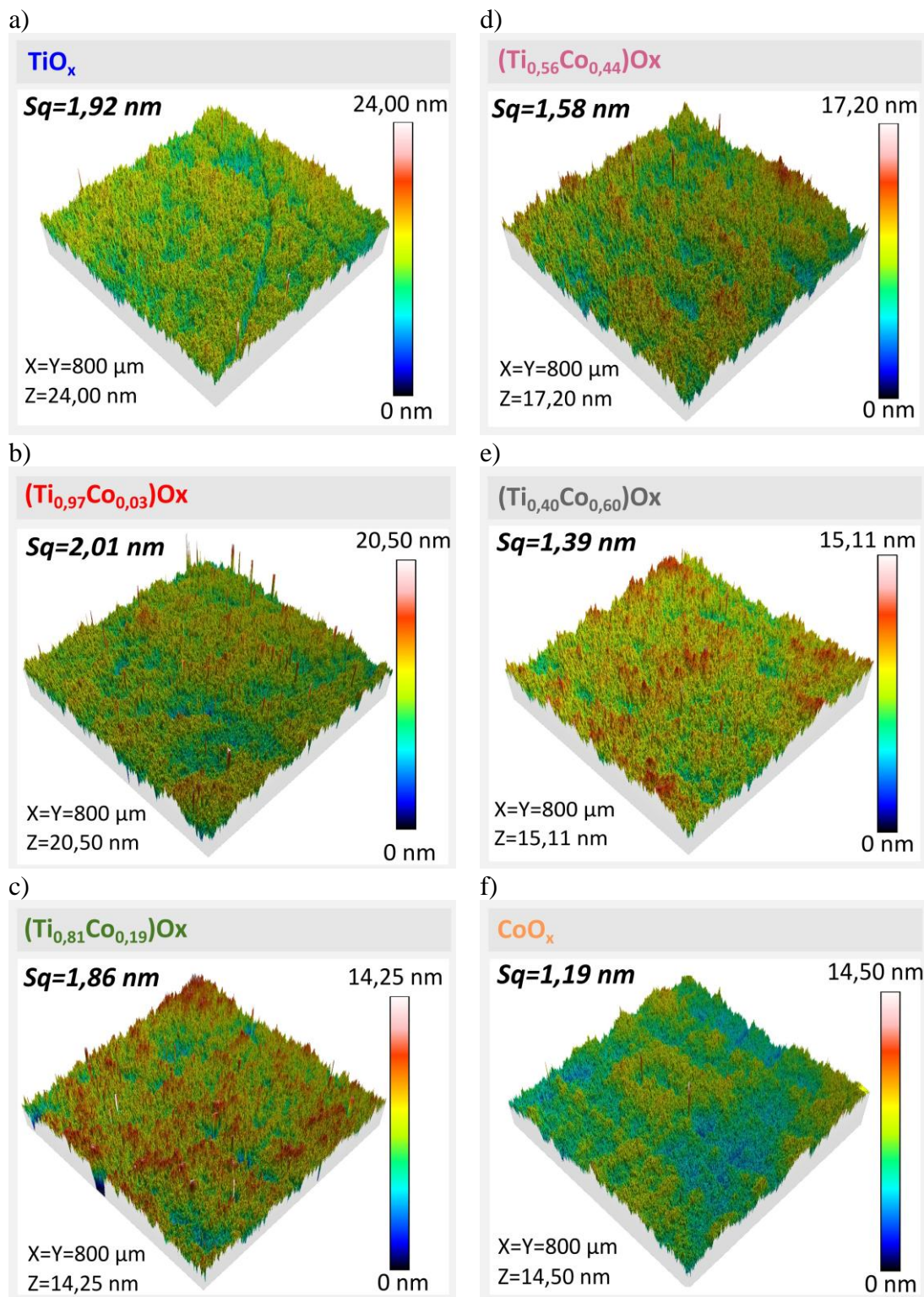
Oznaczenia: t – czas nanoszenia, g – grubość warstwy,  $d_t$  – odległość targetu od podłoża

Na rys. 4.10a,b przedstawiono widma i mapy EDS rozkładu pierwiastków wchodzących w skład cienkich warstw  $(Ti,Co)O_x$  wytworzonych z targetów Ti-Co w procesie GIMS. Stwierdzono, że ilość kobaltu wynosiła 3% at., 19% at., 44% at. oraz 60% at. Oprócz tego mapy EDS wskazują na jednorodny rozkład Ti, O i Co, a także brak aglomeracji kobaltu. Na podstawie tych wyników określono zależność między zawartością kobaltu w targecie, a jego ilością w cienkich warstwach  $(Ti,Co)O_x$  (rys. 4.10c). Jak widać, wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w targetach Ti-Co zwiększa się jego ilość w warstwach. W przypadku warstwy wytworzonej z targetu  $Ti_{0,50}Co_{0,50}$  ilość kobaltu w warstwie wynosiła 60% at., czyli była o 10% at. większa niż w przypadku targetu. Różnica ta wynika najprawdopodobniej z większej efektywności rozpylania Co niż Ti. W przypadku wytworzonych warstw wykonano badania topografii powierzchni za pomocą profilometru optycznego typu Taylor Hobson Talysurf CCI Lite. Na podstawie trójwymiarowych profili wyznaczono chropowatość ich powierzchni oraz grubość.

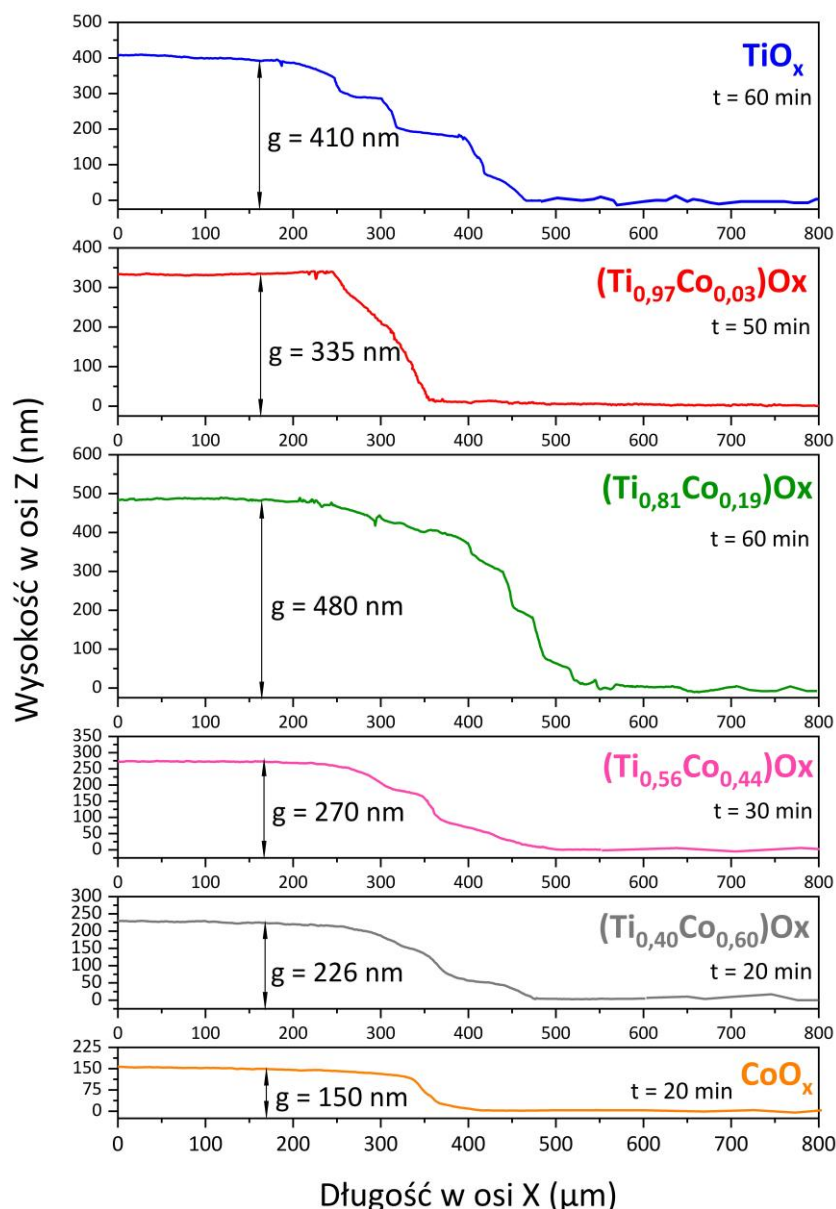
Rys. 4.11 przedstawia trójwymiarowe profile topografii powierzchni warstw, gdzie widać że, wszystkie były gładkie i jednorodne. Szczegółowa analiza chropowatości oparta na parametrze  $S_q$  (tj. średniej kwadratowej wysokości powierzchni) wykazała, że wartość tego parametru była na poziomie ok. 2 nm, co oznacza, że wytworzone powłoki były bardzo gładkie. Oprócz tego wyznaczono również grubość warstw (rys. 4.12), która mieściła się w zakresie od 150 nm do 480 nm. Została ona określona na podstawie wysokości uskoku uzyskanego na próbce dzięki zastosowaniu maski podczas procesu osadzania.



Rys. 4.10. Wyniki badań składu materiałowego cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$  zawierających: 1) 3% at. Co, 2) 19% at. Co, 3) 44% at. Co, 4) 60% at. Co w postaci: a) map EDS rozkładu pierwiastków (tj. Ti, Co i O), b) widm EDS; oraz c) zależność między ilością Co w targecie Ti-Co a jego ilością w cienkiej warstwie [37]



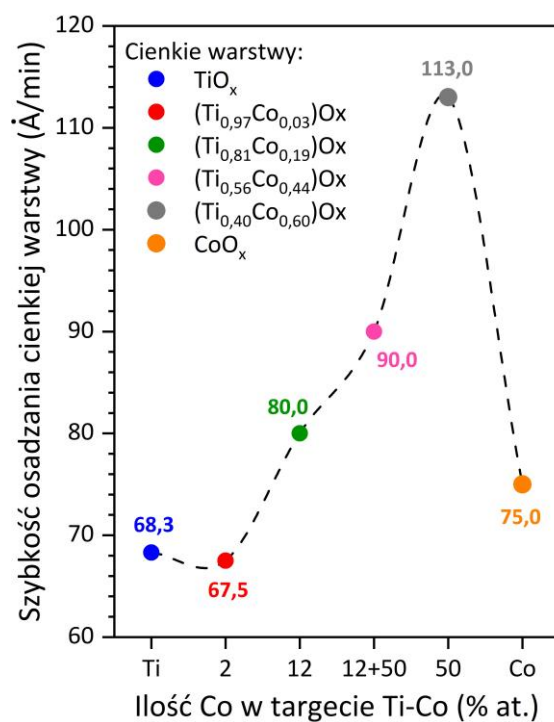
Rys. 4.11. Trójwymiarowe profile topografii powierzchni cienkich warstw a)  $\text{TiO}_x$  oraz  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  zawierających: b) 3% at. Co, c) 19% at. Co, d) 44% at. Co, e) 60% at. Co, a także f)  $\text{CoO}_x$ , wytworzonych w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [38]



Rys. 4.12. Sposób wyznaczania grubości na podstawie dwuwymiarowych profili topografii powierzchni powłok  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  oraz  $\text{CoO}_x$  wytworzonych w procesie z impulsowym dozowaniem gazów, które zarejestrowano w obszarze występowania tzw. stopnia na próbce.

Oznaczenia: g – grubość warstwy, t – czas nanoszenia

Na podstawie rezultatów badań grubości określono również zależność między składem materiałowym targetu Ti, Ti-Co oraz Co a szybkością osadzania cienkich warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  w procesie GIMS (rys. 4.13). Stwierdzono, że zwiększenie ilości kobaltu w targecie powoduje wzrost szybkości osadzania cienkich warstw z poziomu ok.  $68 \text{ \AA}/\text{min}$  do  $113 \text{ \AA}/\text{min}$  dla targetu Ti [36, 198÷200]. Natomiast szybkość nanoszenia powłoki  $\text{CoO}_x$  jest zbliżona do warstw zawierających 19% at. Co, 3% at. Co oraz  $\text{TiO}_x$ , gdzie ilość tytanu w stosunku do kobaltu jest znacznie większa.

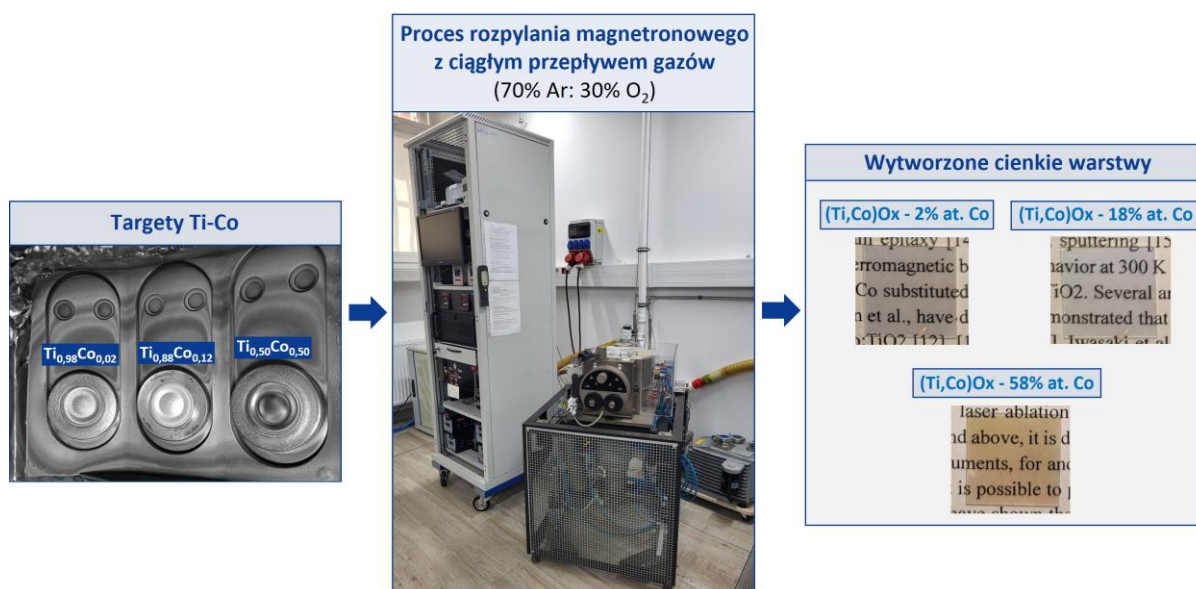


Rys. 4.13. Wpływ ilości Co w targacie Ti-Co na szybkość osadzania cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> w procesie rozpylania magnetronowego z impulsowym dozowaniem gazów [38]

Szczegółowy opis wybranych właściwości cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego z impulsowym dozowaniem gazów zamieszczono w rozdziale 5.2 [37, 38].

## 5. ANALIZA WYNIKÓW BADANIA WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW (Ti,Co)O<sub>x</sub> WYTWORZONYCH W PROCESIE Z CIĄGŁYM PRZEPLYWEM GAZÓW (MS) I ICH ZASTOSOWANIE

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu. Powłoki te wytworzono metodą rozpylania magnetronowego w procesie z ciągłym przepływem gazu, co szczegółowo opisano w podrozdziale 4.1. W celu określenia wpływu ilości kobaltu wytworzono serię próbek o jego małej, średniej i dużej ilości, która wynosiła 2% at., 18% at. oraz 58% at. (rys. 5.1). Wyniki badań właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych, które przedstawiono w podrozdziale 5.1, umożliwiły opracowanie analizy wybranych właściwości cienkich warstw w celu określenia możliwości ich zastosowania jako powłok funkcjonalnych, co omówiono w podrozdziale 5.2. Rezultaty tych prac badawczych zostały opublikowane w czasopiśmie Materials [36].

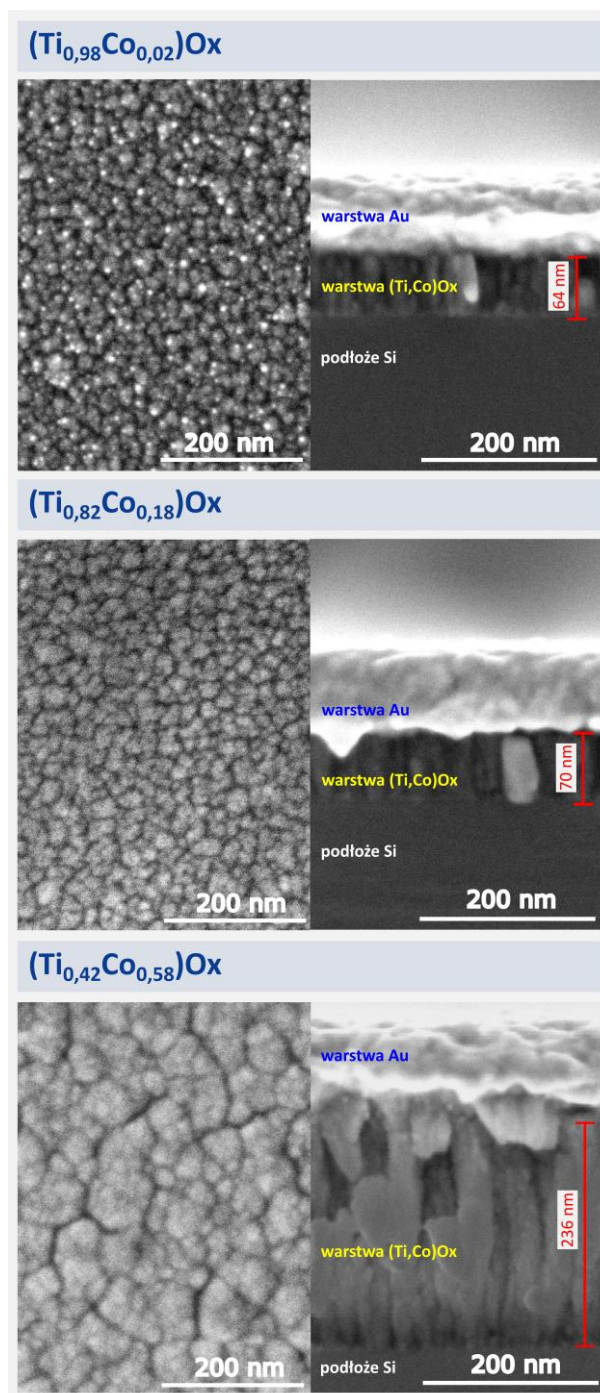


Rys. 5.1. Schemat procedury wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> metodą rozpylania magnetronowego w procesie z ciągłym przepływem gazów

### 5.1. Wyniki badania właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> otrzymanych w procesie MS

Pierwszym etapem oceny właściwości warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> były badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) typu Helios NanoLab 600i firmy FEI wykorzystującego do preparatyki wiązkę jonów galu (Ga-FIB). Na podstawie obrazów powierzchni i przekroju warstw oceniono ich mikrostrukturę. Na potrzeby obrazowania

przekrojów powłok na ich powierzchnię naniesiono ciekłą warstwę złota (Au) o grubości 100 nm, aby zminimalizować efekt ładowania próbek. Obrazy topografii powierzchni, a także przekroje poprzeczne cienkich warstw, ujawniły gęsto upakowaną budowę kolumnową w przypadku wszystkich wytworzonych powłok (rys. 5.2) [36].

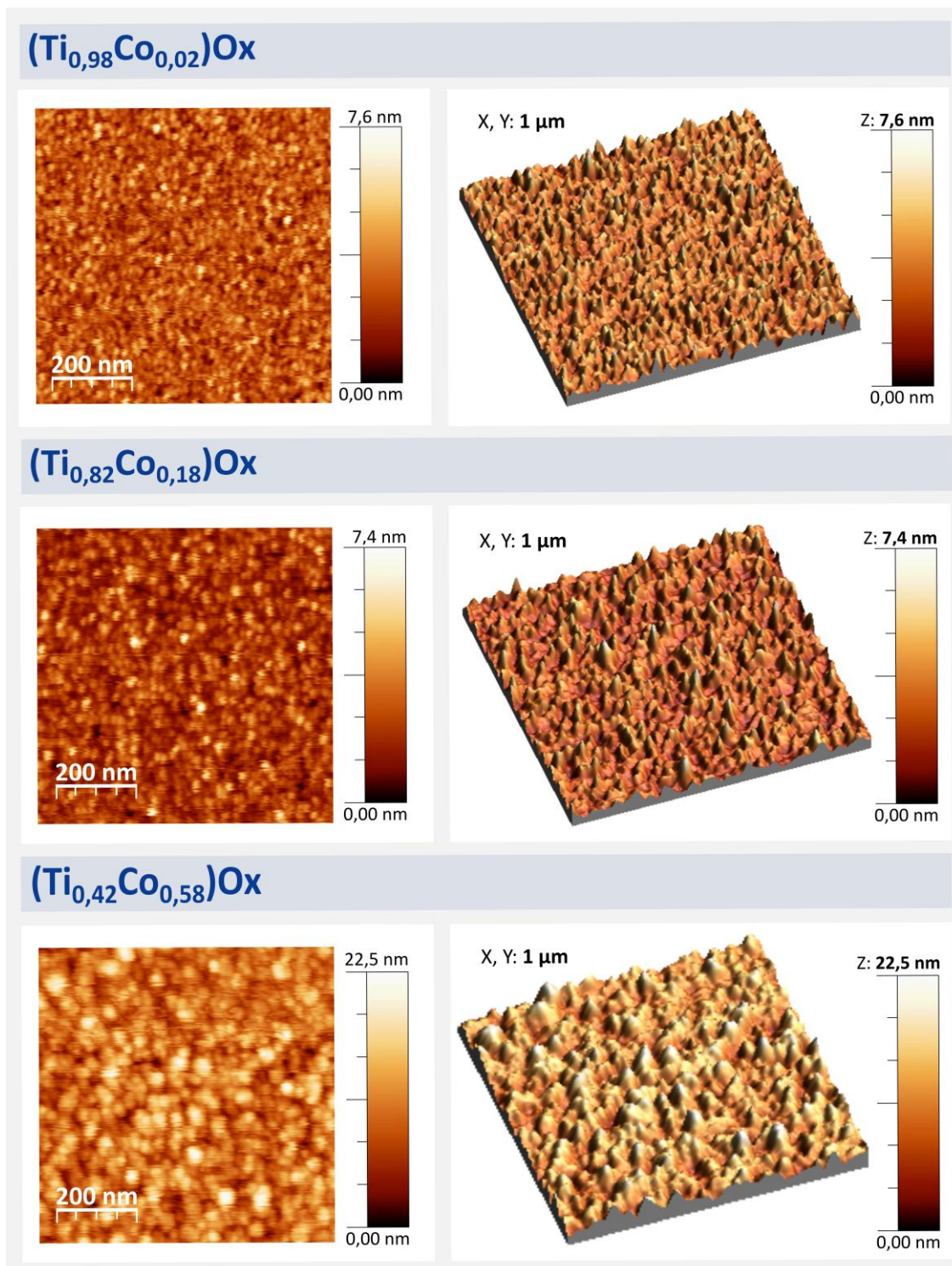


Rys. 5.2. Obrazy SEM powierzchni i przekrojów cienkich warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{Ox}$  naniesionych na podłoże Si za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z ciągłym przepływem gazów (w przypadku przekrojów na powierzchni znajduje się warstwa Au naniesiona metodą parowania w celu odprowadzenia ładunku elektrycznego) [36]

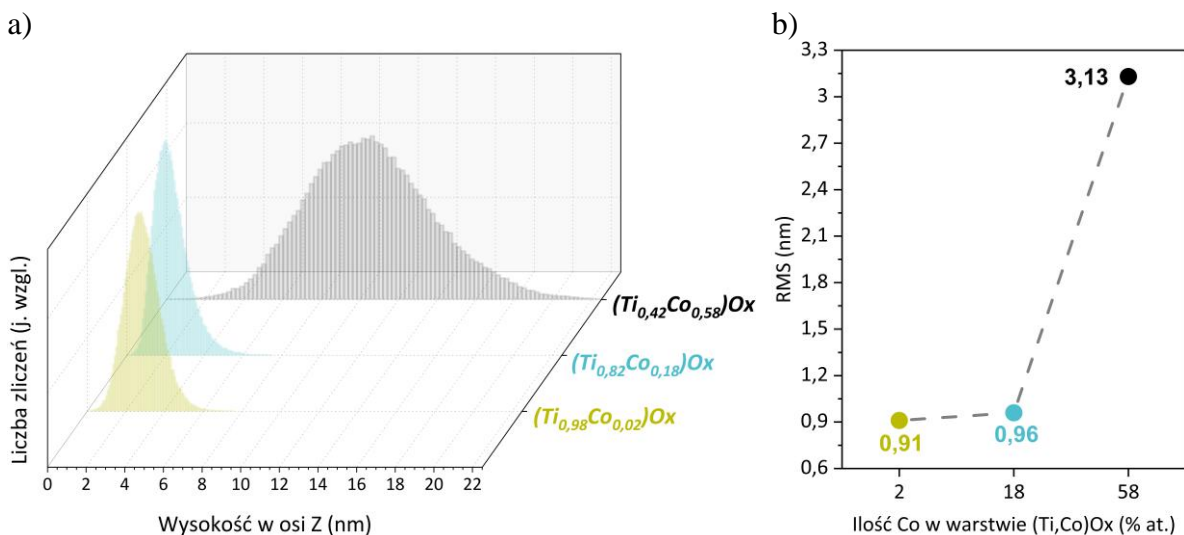
Na ich podstawie można stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości kobaltu w warstwach (Ti,Co)Ox zwiększa się szerokość kolumn (z około 20 nm do 50 nm). Oprócz tego, w przypadku powłok zawierających 2% at. i 18% at. Co, w ich mikrostrukturze brak jest spękań i pustych przestrzeni pomiędzy sąsiednimi kolumnami, które można zaobserwować w przypadku warstwy (Ti<sub>0,42</sub>Co<sub>0,58</sub>)Ox. Na podstawie obrazów SEM można także zauważyć, że mikrostruktura warstw wytworzonych w procesie rozpylania magnetronego z ciągłym przepływem gazów odpowiada swoim charakterem materiałom cienkowarstwowym osadzonym w tzw. „strefie T” lub „strefie przejściowej” w modelu Thorntona [202]. Tego typu charakter procesu osadzania wskazuje również na równomierny i losowy rozkład kobaltu w matrycy TiO<sub>2</sub>. Wnioski te są zbieżne z rezultatami opublikowanymi w pracy Quiroz i in. [76]. Inne doniesienia literaturowe na temat tlenków tytanu z dodatkiem kobaltu wskazują raczej na ziarnistą budowę tego typu materiałów [88, 93].

Topografię powierzchni cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie z ciągłym przepływem gazów zbadano również za pomocą mikroskopu sił atomowych typu Nanosurf FlexAFM w modzie kontaktowym. Obrazy omawianych powłok przedstawiono na rys. 5.3. Wyniki te są zbieżne z rezultatami uzyskanymi za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Jak widać powierzchnia wytworzonych warstw w nanoskali jest wolna od spękań, jednorodna i bardzo gładka. Świadczy o tym relatywnie małe wartości średniej kwadratowej chropowatości powierzchni (RMS) (rys. 5.4). Można też zauważyć tendencję, że im większa jest ilość Co w cienkich warstwach (Ti,Co)Ox tym większa jest wartość parametru RMS. W przypadku warstw zawierających 2% at. oraz 18% at. Co parametr ten ma zbliżoną wartość i wynosi odpowiednio 0,91 nm oraz 0,96 nm. Natomiast chropowatość powierzchni (Ti<sub>0,42</sub>Co<sub>0,58</sub>)Ox jest ponad 3-krotnie większa i wynosi 3,13 nm, ale powłokę tę nadal można uważać za bardzo gładką. Podobną tendencję można zaobserwować w przypadku maksymalnej wysokości profilu powierzchni warstw w osi Z, której wartość była na poziomie mniejszym niż 8 nm dla warstw (Ti<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>)Ox oraz (Ti<sub>0,82</sub>Co<sub>0,18</sub>)Ox, a dla powłoki zawierającej 58% at. Co była ona trzykrotnie większa i wynosiła ok. 22 nm. Na podstawie obrazów AFM omawianych warstw wyznaczono również histogramy rozkładu ich wysokości w osi Z, które są symetryczne i mają rozkład gaussowski, co wskazuje na jednorodność warstw. Oprócz tego, na podstawie obrazów AFM oszacowano wielkość ziaren na powierzchni. Stwierdzono, że ich wielkość wzrastała wraz ze wzrostem ilości kobaltu z około 40 nm do 90 nm. Należy zauważyć, że ziarna widoczne na obrazach AFM, to wierzchołki kolumn z których zbudowane są badane warstwy. Stąd ich większa średnica, niż

stwierdzono na podstawie badań SEM, wynika z faktu że wraz ze wzrostem grubości warstwy szerokość kolumn najprawdopodobniej się zwiększała.



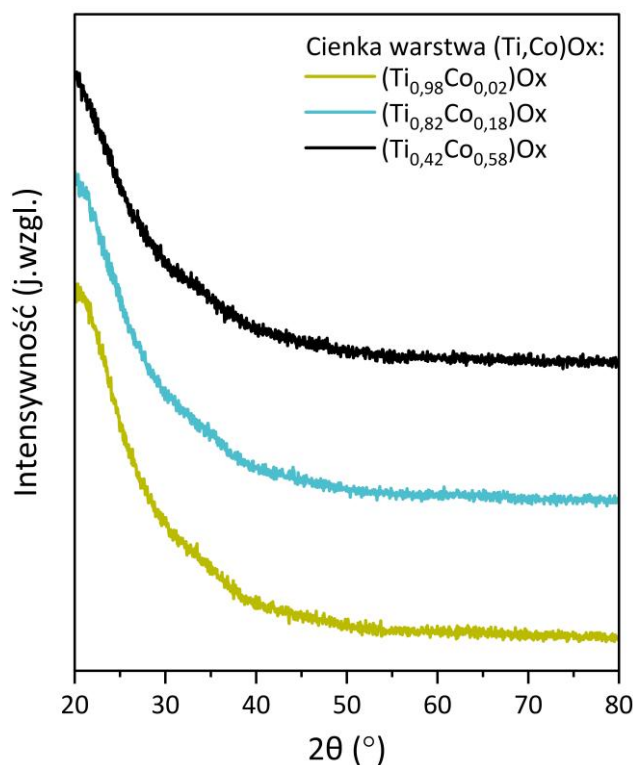
Rys. 5.3. Obrazy AFM powierzchni cienkich warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  naniesionych na podłoże Si za pomocą metody rozpylania magnetronego w procesie z ciągłym przepływem gazów



Rys. 5.4. Wpływ składu materiałowego cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu wytworzonych w procesie z ciągłym przepływem gazów na: a) rozkład wysokości powierzchni w osi Z, b) chropowatość powierzchni (określoną na podstawie wartości parametru RMS), którą wyznaczono za pomocą AFM. Oznaczenia: *RMS* – średnia kwadratowa chropowatość powierzchni

Z kolei wpływ składu materiałowego na strukturę naniesionych powłok tlenkowych zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-Ray Diffraction*). Na rys. 5.5 przedstawiono dyfraktogramy zarejestrowane w modzie niskokątowym tj. GIXRD (pod kątem  $3^\circ$ ). Pomiar wykonano z użyciem lampy  $\text{Cu K}\alpha$  o długości fali  $1,5409 \text{ \AA}$  (50 kV, 30 mA), a do analizy wyników użyto oprogramowanie MDI JADE 5.0. Uzyskane wyniki świadczą, że wszystkie wytworzone powłoki były amorficzne. Należy podkreślić, że nawet w przypadku bardzo cienkich powłok, ich krystaliczny charakter można zazwyczaj zidentyfikować za pomocą badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej w modzie niskokątowym (GIXRD) [203]. Warto zaznaczyć, że w przypadku powłok tlenkowych na bazie tytanu, które zostały wcześniej wytworzone w tych samych warunkach [np. 204, 205], zaobserwowano dobrze wykrystalizowaną strukturę  $\text{TiO}_2$  – anatazu (złożoną z krystalitów o średniej wielkości mniejszej niż 10 nm). Oznacza to, że dodatek kobaltu, zarówno w małej, jak i dużej ilości, powoduje amorfizację cienkich warstw. Podobne wnioski przedstawiono również w pracach Bohoroquez i in. [93] lub Quiroz i in. [76], gdzie warstwy  $\text{TiO}_2$  domieszkowane kobaltem przygotowane metodą rozpylania magneetonowego były amorficzne. Obecność takich krystalicznych faz jak  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CoTiO}_3$  i  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$  zazwyczaj wymaga dodatkowej obróbki poprocesowej w postaci wygrzewania w wysokiej temperaturze (tj. powyżej  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [76, 93]. Istnieją jednak doniesienia literaturowe, w których obecność jonów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^{3+}$  zwiększa

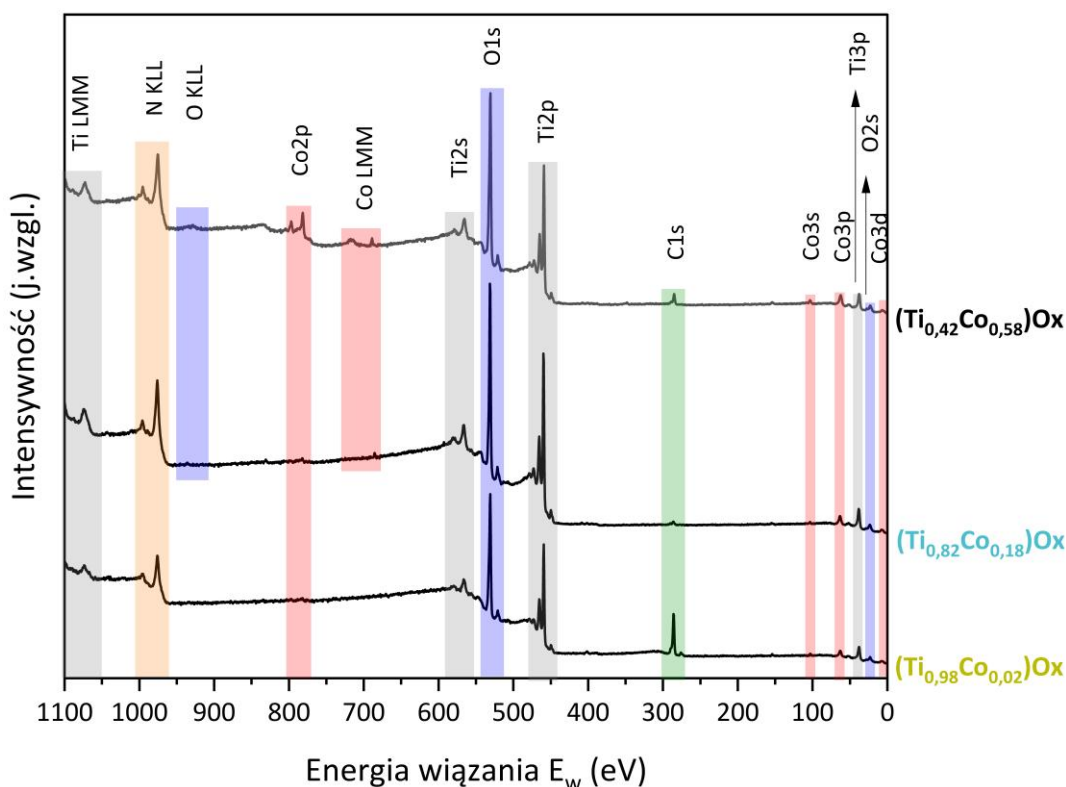
krystalizację  $\text{TiO}_2$ , a także niekiedy powoduje efekt rekrytalizacji (na skutek wygrzewania) czyli przejścia anatazu w rutyl w temperaturze powyżej  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [206]. Biorąc pod uwagę to, że badania w ramach pracy doktorskiej dotyczyły cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  wytworzonych w plazmie  $\text{Ar}:\text{O}_2$  (70:30), która jest wystarczająco bogata w tlen, aby uzyskać dobrze utlenione warstwy  $\text{TiO}_2$ , to taki skład mieszaniny gazowej w komorze powinien sprzyjać procesowi ich krystalizacji. Oprócz tego, wykrystalizowanie faz tlenków kobaltu również wymaga dość dużej ilości tlenu podczas procesu ich osadzania metodą rozpylania [76, 207], czego jednak nie uzyskano w przypadku badanych warstw. Podsumowując można zatem stwierdzić, że jony kobaltu najprawdopodobniej blokują proces zarodkowania krystalitów i uniemożliwiają uzyskanie dalszego uporządkowania, co w efekcie spowodowało uzyskanie amorficznych warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$ .



Rys. 5.5. Dyfraktogramy GIXRD cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  o różnej zawartości Co (2% at., 18% at. i 58% at.) wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego z ciągłym przepływem gazów [36]

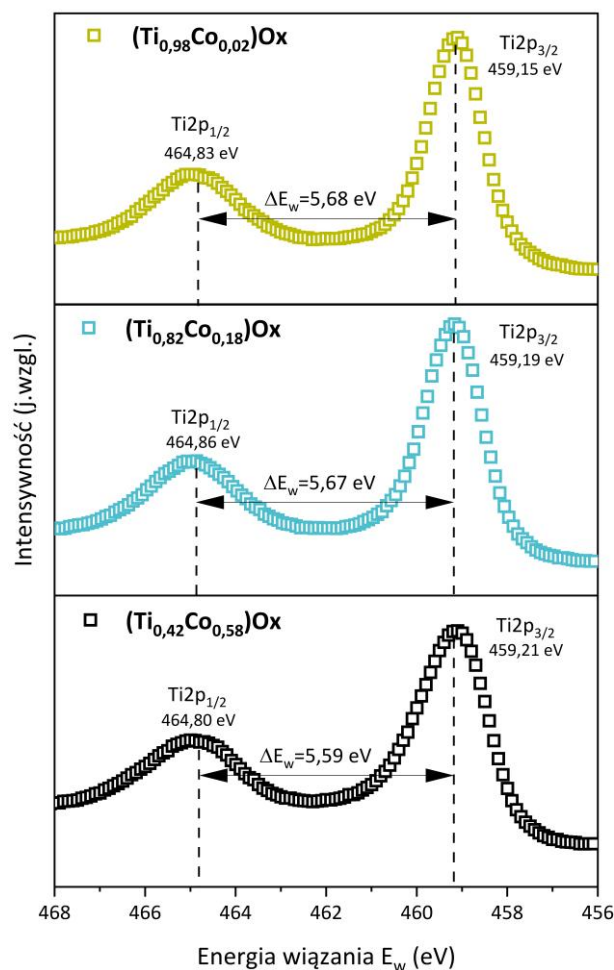
Z uwagi na fakt, że na podstawie badań GIXRD nie można było określić form w jakich w powłokach  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  występuje kobalt i tytan zdecydowano się na wykonanie badań za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS). Pomiaru te wykonano we współpracy z Brandenburgische Technische

Universitat Cottbus – Senftenberg (BTU) w ramach realizacji projektu NAWA (BPN/BDE/2022/1/00014). Do badań użyto systemu wyposażonego w analizator energii typu PHOIBOS has3500 (SPECS) i źródło promieniowania Al K $\alpha$ . Na rys. 5.6 przedstawiono widma XPS zarejestrowane w zakresie do 1100 eV. Na ich podstawie wybrano kluczowe obszary do dalszej analizy.

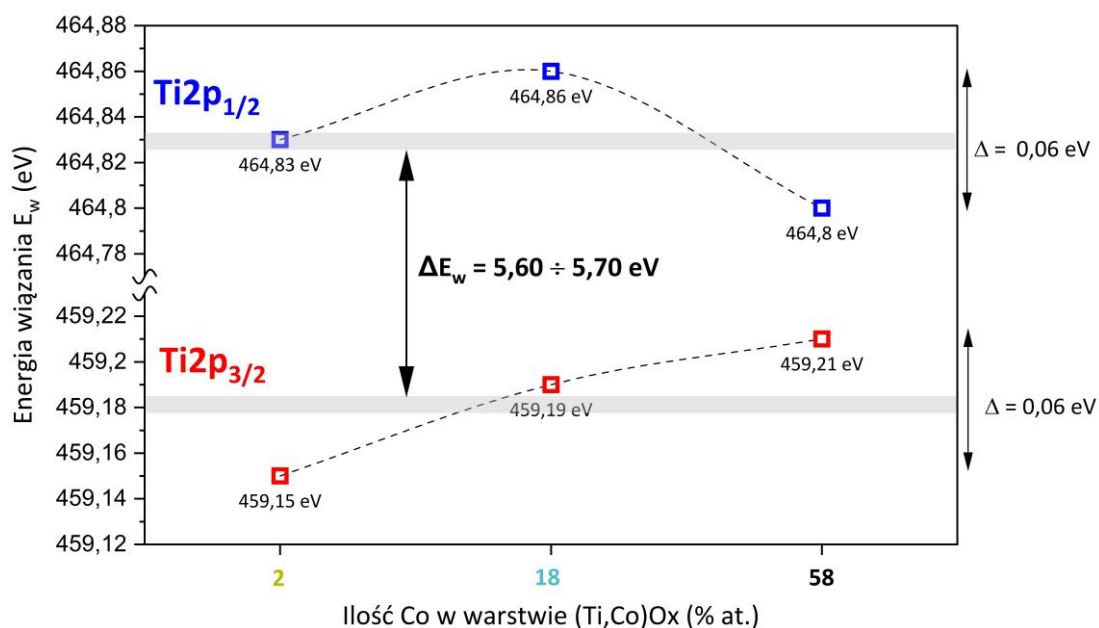


Rys. 5.6. Widma XPS zarejestrowane w zakresie do 1100 eV dla cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie rozpylania magnetonowego z ciągłym przepływem gazów

Rys. 5.7 przedstawia wysokorozdzielcze widmo XPS dla stanu Ti2p powłok (Ti<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>)Ox, (Ti<sub>0,82</sub>Co<sub>0,18</sub>)Ox oraz (Ti<sub>0,42</sub>Co<sub>0,58</sub>)Ox. Charakterystyczny dublet pików Ti2p zaobserwowano dla wszystkich warstw. Położenie pików Ti2p<sub>3/2</sub> i Ti2p<sub>1/2</sub> odpowiada +4 stopniowi utlenienia tytanu [35, 208÷210]. Pozycje pików dubletu Ti2p dla poszczególnych warstw przesunięte są względem siebie nie więcej niż o 0,1 eV (rys. 5.8), dlatego też można stwierdzić, że ilość kobaltu nie wpływa na położenie dubletu Ti2p. Należy również zauważyć, że różnica w położeniu pików w samym dublecie ( $\Delta E_w$ ) mieści się w zakresie od 5,6 eV do 5,7 eV, co również wskazuje na obecność formy TiO<sub>2</sub> (rys. 5.8). Można więc jednoznacznie powiedzieć, że w przypadku wszystkich warstw tytan tworzył jedynie odrębne formy tlenkowe, a nie związki z kobaltem.



Rys. 5.7. Widma XPS dla stanu Ti2p cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z ciągłym przepływem gazów

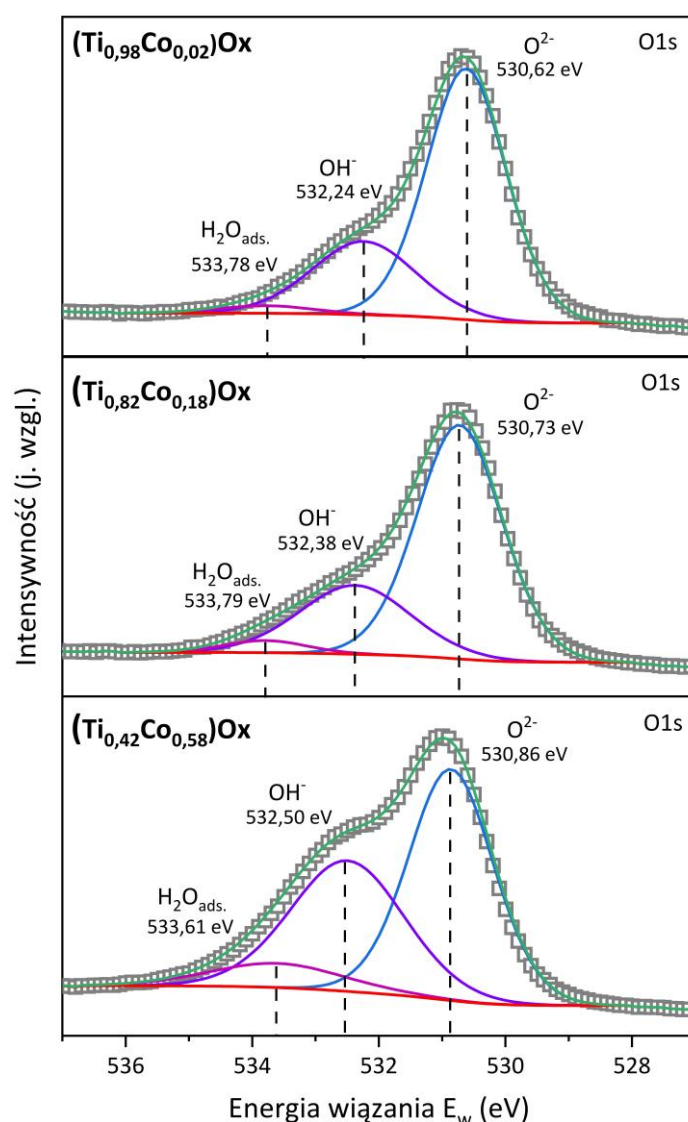


Rys. 5.8. Wpływ ilości kobaltu na położenie dubletu Ti2p dla cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z ciągłym przepływem gazów

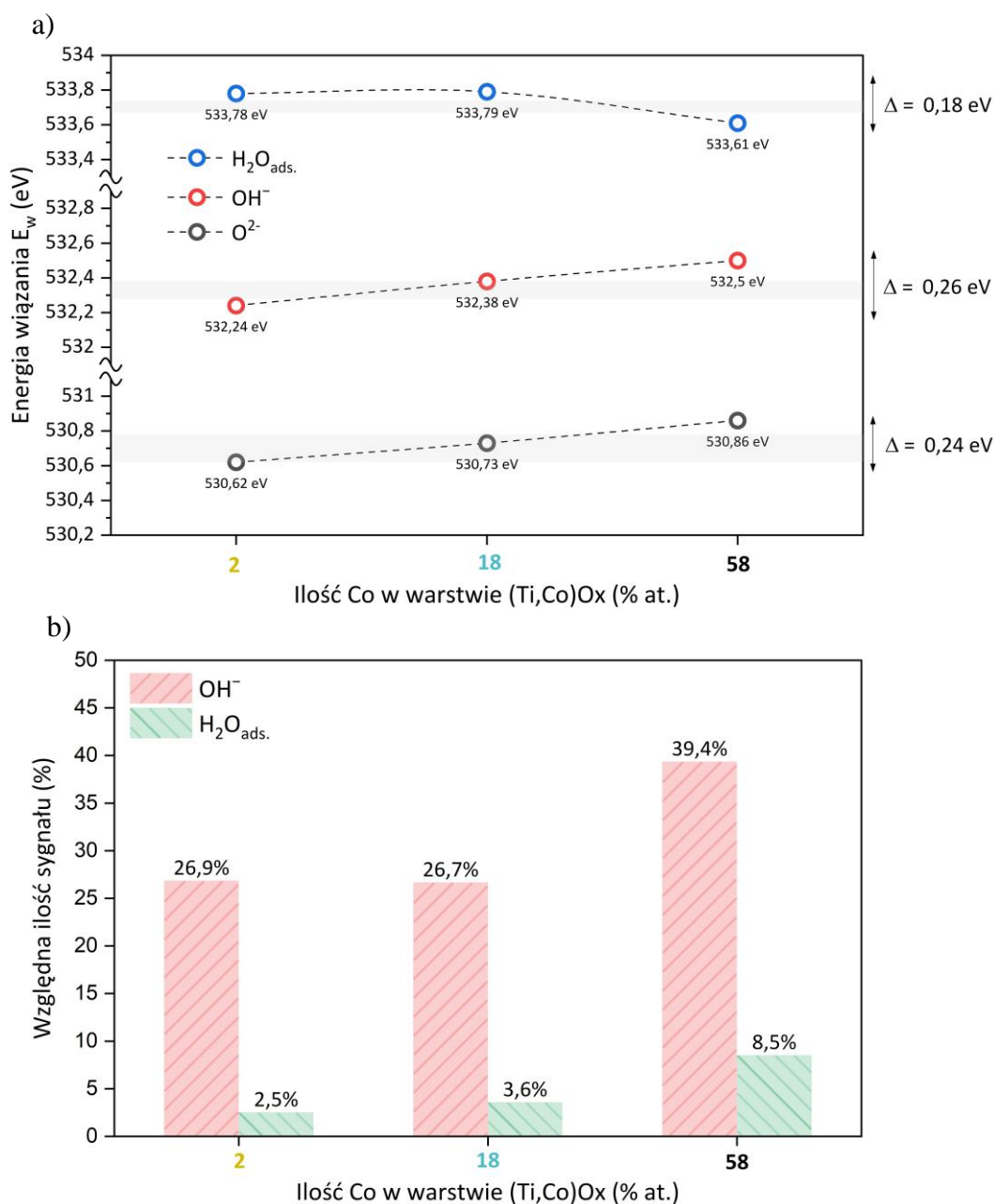
Z kolei na rys. 5.9. przedstawiono widma XPS dla stanu O1s. Ich analiza (rys. 5.10a) wykazała, że składają się one z trzech pików występujących przy energii wiązania [35, 208, 209, 211]:

- 530,3 eV, który przypisać można tlenu sieciowemu;
- 532,1 eV, który związany jest z obecnością grup hydroksylowych ( $\text{OH}^-$ ) na powierzchni;
- 533,6 eV, który związany jest z cząsteczkami wody zaadsorbowanymi na powierzchni ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads.}}$ ).

Na podstawie ich intensywności (rys. 5.10b) można stwierdzić, że powierzchnia warstw  $(\text{Ti}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{Ox}$  oraz  $(\text{Ti}_{0,82}\text{Co}_{0,18})\text{Ox}$  w podobnym stopniu adsorbowała grupy  $\text{OH}^-$  oraz cząsteczki wody. Procentowy udział sygnału od grup  $\text{OH}^-$  wynosił ok. 27 %, a poziom sygnału pochodzącego od  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads.}}$  był równy ok. 3 %. Natomiast powierzchnia warstwy zawierającej 58 % at. Co zaadsorbowała większą ilość grup  $\text{OH}^-$  oraz  $\text{H}_2\text{O}$ , odpowiednio ok. 40 % i 9 %, w stosunku do warstw z mniejszą ilości kobaltu.



Rys. 5.9. Widma XPS dla stanu O1s cienkich warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{Ox}$  wytworzonych za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z ciągłym przepływem gazów

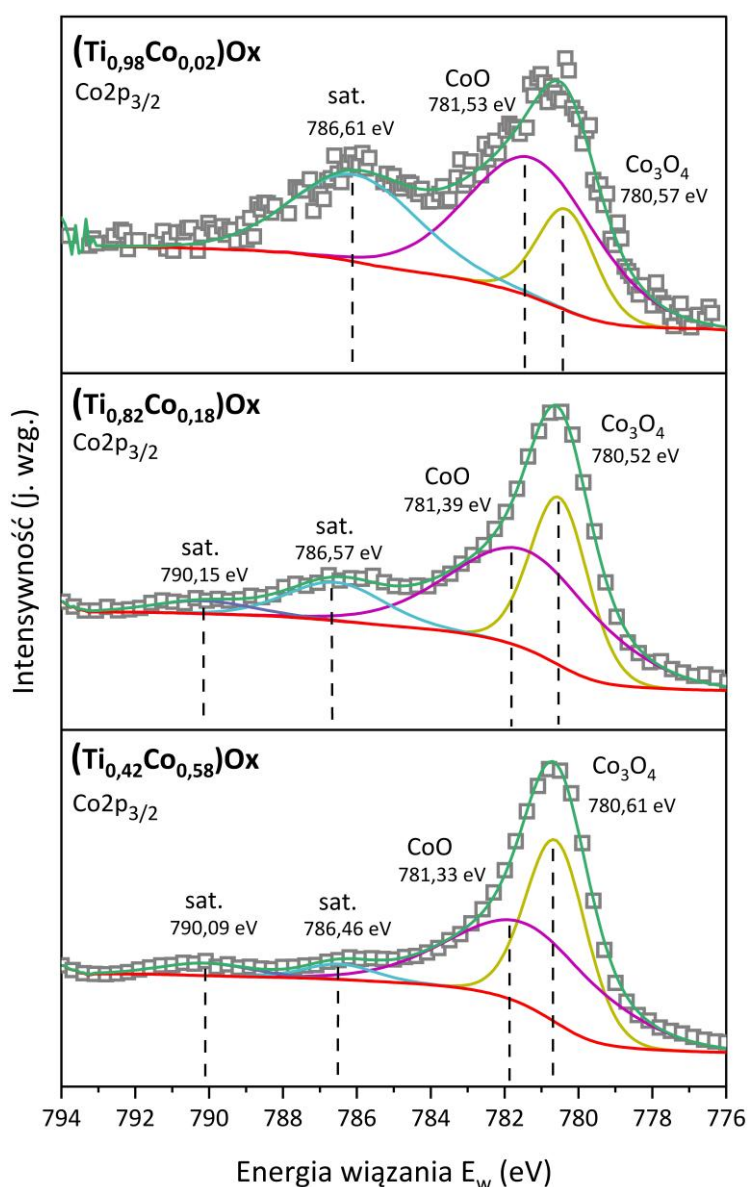


Rys. 5.10. Wpływ ilości kobaltu w cienkich warstwach (Ti,Co)Ox na:

- a) położenie pików dla stanu O1s oraz b) względną ilość sygnału od grup OH<sup>-</sup> i cząsteczek H<sub>2</sub>O<sub>ads.</sub> zaadsorbowanych na powierzchni powłok (w stosunku do sumarycznego sygnału od tlenu dla stanu O1s)

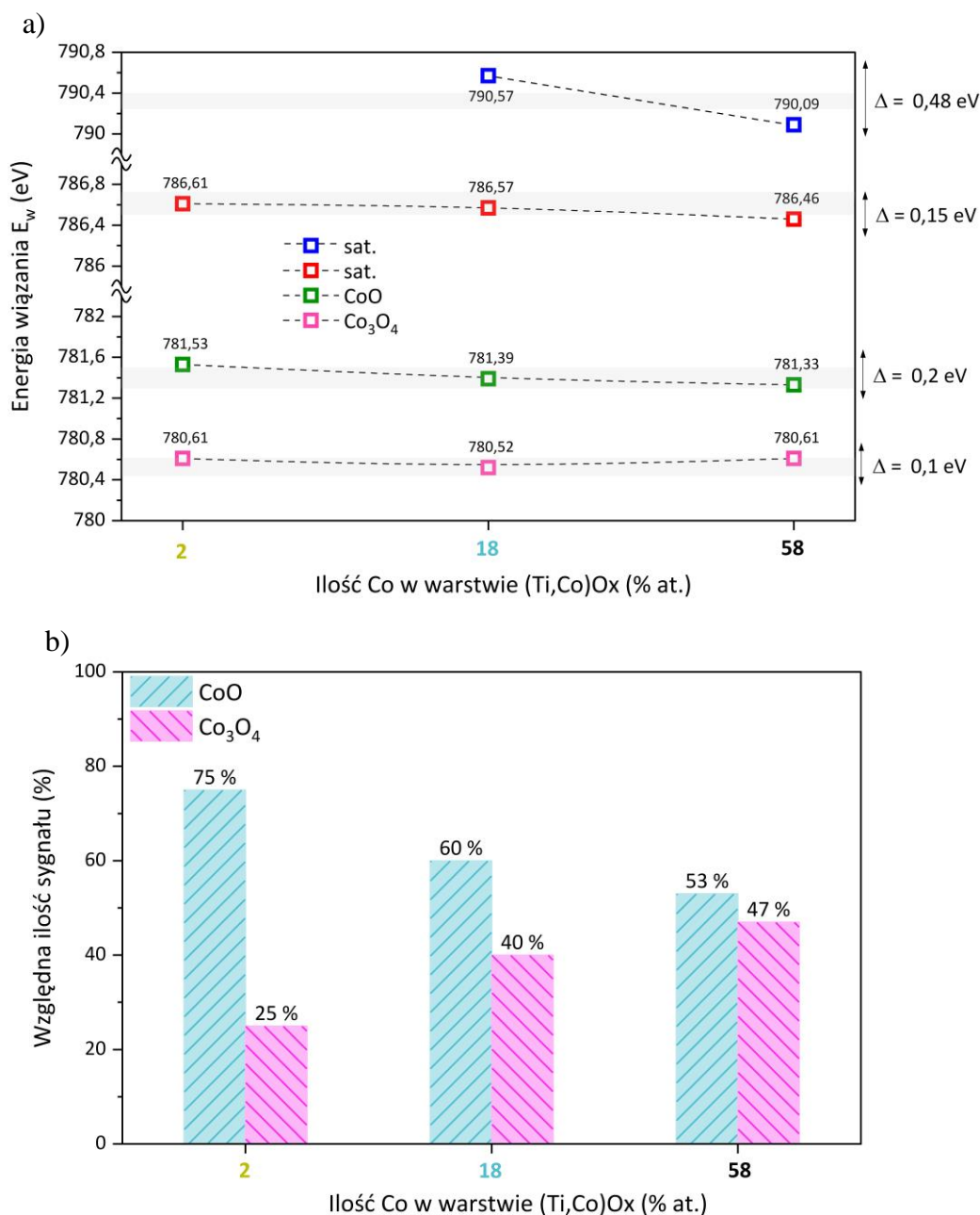
Analiza widma XPS dla stanu Co2p stanowi kluczową część badań, ponieważ pozwoliła na ujawnienie stopnia utlenienia jonów kobaltu, a tym samym określenie form w jakich jego tlenki mogą występować w wytworzonych powłokach. Na rys. 5.11a przedstawiono zarejestrowane widma dla stanu Co2p<sub>3/2</sub>. Dla każdej warstwy (Ti,Co)Ox analiza za pomocą oprogramowania CasaXPS pozwoliła wyznaczyć szereg pików składających się na zarejestrowane widma (rys. 5.11a). W przypadku warstwy (Ti<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>)Ox obecne były dwa

piki główne i jeden tzw. pik satelitarny (ok. 786,61 eV). Pierwszy pik  $\text{Co}2p_{3/2}$  położony przy  $E_w$  ok. 781,5 eV jest związany z jonami  $\text{Co}^{2+}$ , co potwierdza obecność formy  $\text{CoO}$  [208, 209, 212, 213]. Drugi pik zlokalizowany przy ok. 780,5 eV odpowiada jonom  $\text{Co}^{2+}$  oraz  $\text{Co}^{3+}$  i może być powiązany z występowaniem formy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [208, 209, 212÷215]. Natomiast dla warstw  $(\text{Ti}_{0,82}\text{Co}_{0,18})\text{O}_x$  oraz  $(\text{Ti}_{0,42}\text{Co}_{0,58})\text{O}_x$  ujawniły się dwa piki główne (przy około 780,60 eV oraz 781,30 eV) i dwa piki satelitarne (przy ok. 790,1 eV oraz 786,50 eV), których pojawienie się wskazuje na większe prawdopodobieństwo występowania formy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  w tych warstwach [212].



Rys. 5.11. Widma XPS dla stanu  $\text{Co}2p_{3/2}$  cienkich warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z ciągłym przepływem gazów

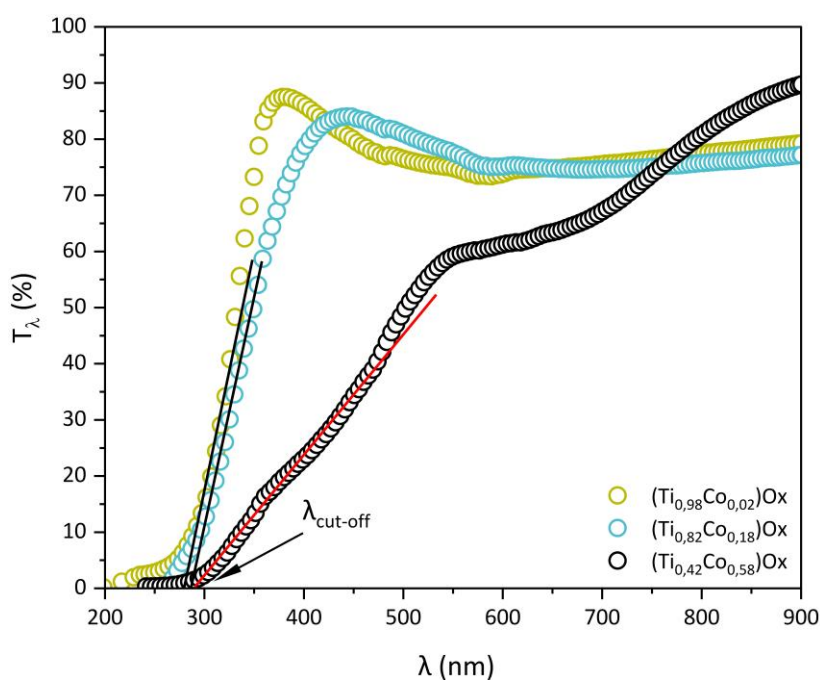
Różnice w położeniu pików dubletu  $\text{Co}2p_{3/2}$  są bardzo małe, tj. poniżej 0,2 eV (rys. 5.12a). Należy zaznaczyć, że analiza ta jest utrudniona, ponieważ w dostępnych publikacjach [np. 101, 208, 209, 212÷215] nie ma informacji o mieszaninach tlenków, a są głównie przykłady dotyczące pojedynczych tlenków tytanu i kobaltu. Z tego względu trudno było porównać rezultaty pomiarów wykonanych w ramach niniejszej rozprawy z referencyjnymi widmami XPS dotyczącymi kobaltu. Nieco więcej informacji na temat stopnia utlenienia jonów Co uzyskano dzięki porównaniu pól powierzchni obszarów pod pikami dla stanu  $\text{Co}2p_{3/2}$ .



Rys. 5.12. Wpływ ilości kobaltu w cienkich warstwach (Ti,Co)Ox na: a) położenie pików dla stanu  $\text{Co}2p_{3/2}$  oraz b) względną ilość sygnału od form  $\text{CoO}$  oraz  $\text{Co}_3\text{O}_4$

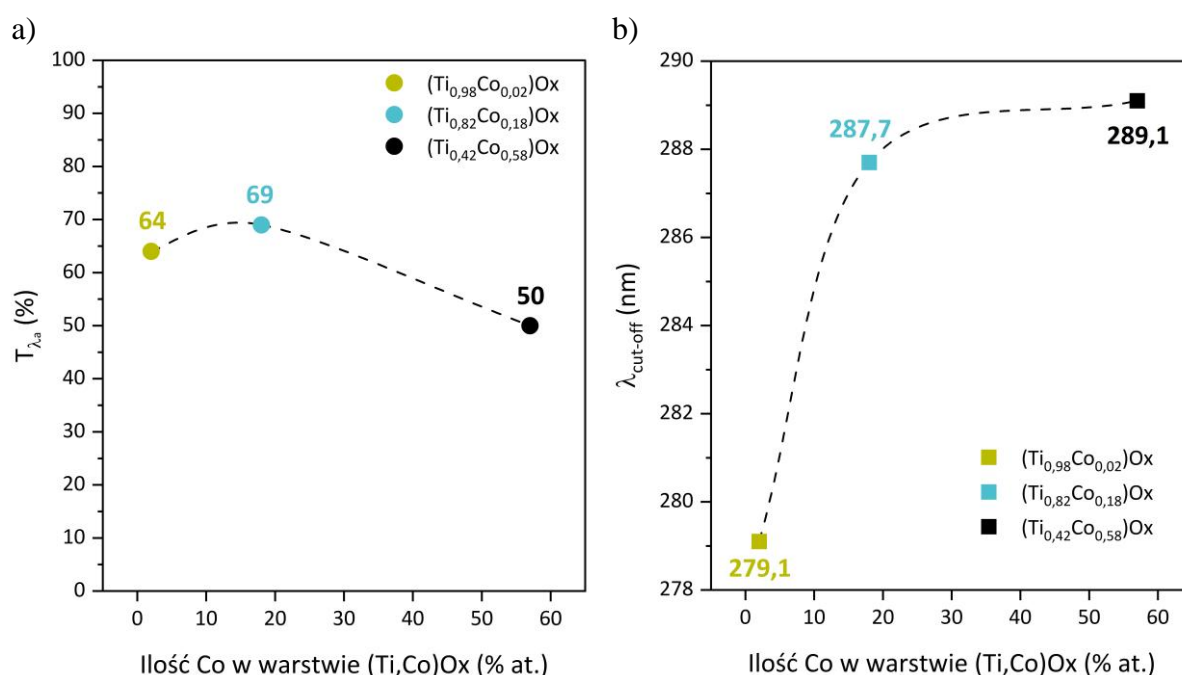
Pokazało to, że procentowa ilość sygnału od jonów Co na drugim stopniu utlenienia (+2) jest około 3 razy większy niż na trzecim (+3) dla warstwy  $(\text{Ti}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{Ox}$ . Natomiast w przypadku warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{Ox}$  zawierających 18% at. oraz 58% at. Co procentowa ilość sygnału była zbliżona dla  $\text{CoO}$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Oznacza to, że wraz ze wzrostem ilości Co w warstwach  $(\text{Ti},\text{Co})\text{Ox}$  wzrasta zawartość formy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kosztem  $\text{CoO}$  (rys. 5.12b).

Istotnym parametrem optycznym materiałów tlenkowych, m.in. ze względu na ich zastosowanie, jest współczynnik transmisji światła ( $T_\lambda$ ). Na podstawie zarejestrowanych charakterystyk transmisji światła stwierdzono, że wszystkie wytworzone warstwy charakteryzowały się dużą przezroczystością (rys. 5.13). Wartość współczynnika transmisji dla długości fali  $\lambda = 550$  nm tj.  $T_\lambda$  wynosiła ok. 75 % dla powłok zawierających 2% at. Co oraz 18% at. Co. Jednakże większa ilość kobaltu tj. 58% at. Co spowodowała zmniejszenie jego poziomu do ok. 60 % (rys. 5.14a). Warto zauważyć, że powłoki tlenkowe na bazie tytanu i kobaltu często charakteryzują się bardzo niskim poziomem transmisji światła [93] i dopiero ich dodatkowe wygrzewanie w temperaturze powyżej 500 °C pozwala na zwiększenie przezroczystości, ale poziom ten jest zwykle w zakresie od 60 % do 70 % [34, 110, 112].



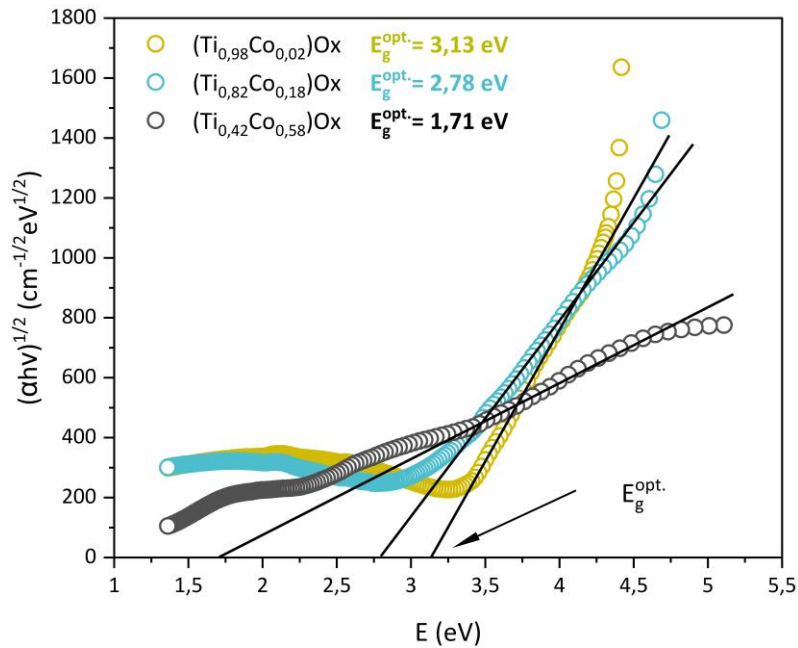
Rys. 5.13. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{Ox}$  z różną ilością Co (2% at., 18% at. i 58% at.) wytworzonych w procesie rozpylania magneutronowego z ciągłym przepływem gazów. Oznaczenia:  $T_\lambda$  – transmisja światła,  $\lambda_{\text{cut-off}}$  – położenie krawędzi absorpcji optycznej [36]

Na podstawie zarejestrowanych charakterystyk  $T_{\lambda}$  wyznaczono także położenie krawędzi absorpcji optycznej ( $\lambda_{cut-off}$ ) (rys. 5.14b). W tym przypadku również zaobserwowano wpływ ilości Co na jej przesunięcie w kierunku dłuższych fal, czyli tzw. „red shift”. Efekt taki opisano także w innych pracach. Na przykład Subramanian i in. [83] lub Musa i in. [71] również zaobserwowali przesunięcie położenia  $\lambda_{cut-off}$  w stronę dłuższych fal. Aczkolwiek w literaturze można również znaleźć pracę, gdzie stwierdzono odwrotną tendencję tj. przesunięcie położenia krawędzi absorpcji optycznej w stronę krótszych fal czyli tzw. „blue shift” [34]. Oznacza to, że właściwości tego typu nanomateriałów w dużej mierze zależą od sposobu i parametrów procesu ich wytwarzania.



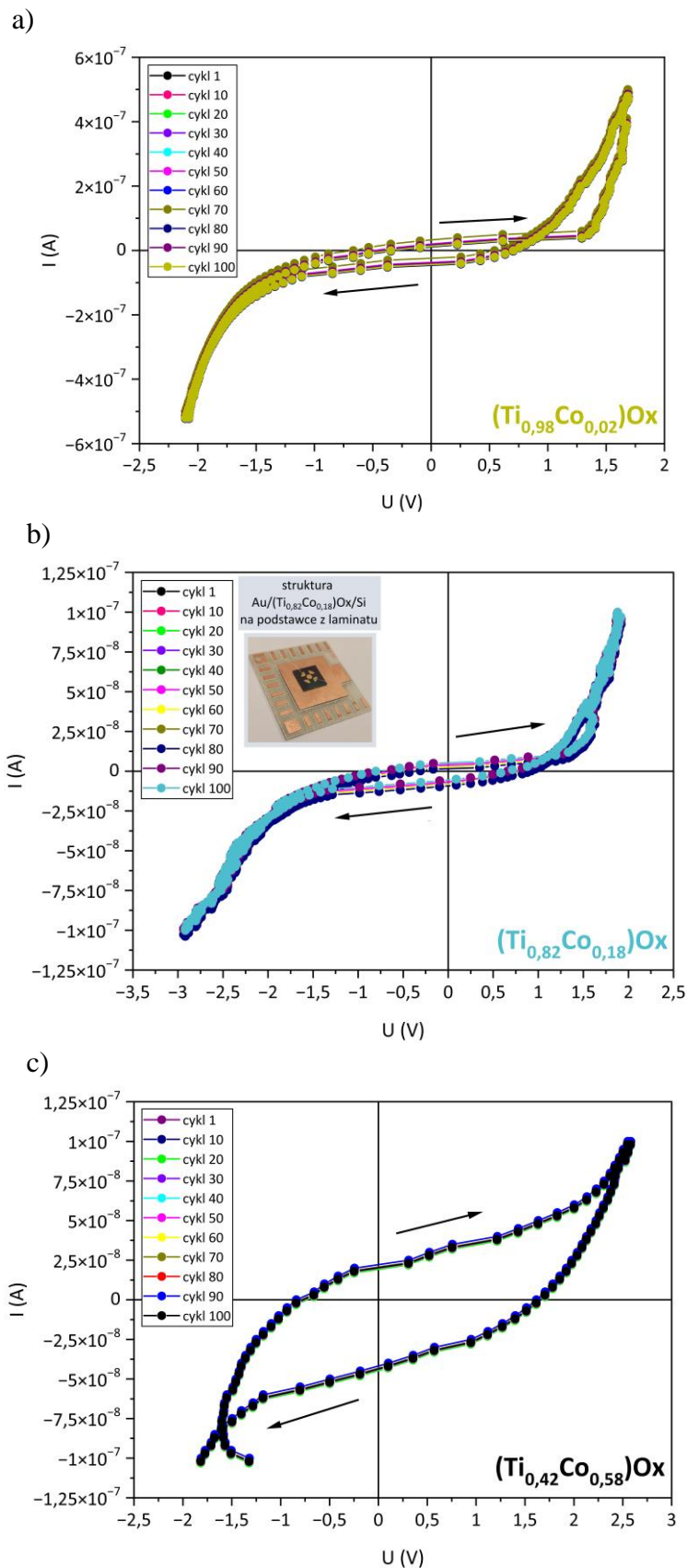
Rys. 5.14. Wpływ ilości Co w cienkich warstwach (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów na: a) średni poziom transmisji ( $T_{\lambda a}$ ), b) położenie krawędzi absorpcji optycznej ( $\lambda_{cut-off}$ ). Oznaczenia:  $T_{\lambda a}$  – średnia transmisja światła w zakresie od 300 nm do 900 nm [36]

Na podstawie charakterystyk transmisji światła, a także korzystając z zależności  $T_{\lambda a}$  (dla tzw. przejść skośnych) oszacowano szerokość optycznej przerwy energetycznej ( $E_g^{opt.}$ ) (rys. 5.15). Jak widać, wartość  $E_g^{opt.}$  wyniosła 3,13 eV, 2,17 eV i 1,71 eV dla powłok zawierających odpowiednio 2% at., 18% at. i 58% at. Co. Oznacza to, że im większa była ilość kobaltu w warstwie (Ti,Co)Ox, tym mniejsza była wartość jej  $E_g^{opt.}$ . Tendencja taka jest zgodna z tym, co pokazano w innych pracach [np. 59, 70].



Rys. 5.15. Wykresy Tauca dla cienkich warstw (Ti,Co)Ox z różną ilością Co (2% at., 18% at. i 58% at.) wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z ciągłym przepływem gazów [36]. Oznaczenia:  $E_g^{opt.}$  – szerokość optycznej przerwy energetycznej

Właściwości elektryczne cienkich warstw (Ti,Co)Ox określono na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) (rys. 5.16). Badania wykonano dla warstw wytworzonych na podłożach krzemowych typu n, na powierzchnię których naniesiono (metodą parowania wiązką elektronową) okrągłe kontakty Au o średnicy 3 mm. Po naniesieniu górnych kontaktów, struktury Au/(Ti,Co)Ox/Si zostały przyklejone do specjalnych podstawek z laminatu (PCB – ang. *Printed Circuit Board*). Górne elektrody zostały dołączone do pól kontaktowych na płycie PCB za pomocą drutu Au o średnicy 100  $\mu\text{m}$ . Zwykle dla tego typu materiałów cienkowarstwowych obserwuje się liniową zależność pomiędzy prądem i napięciem [34, 71]. Jak można zauważyć na rys. 5.16, w wypadku badanych struktur zaobserwowano pętle histerezy. Ich kształt jest różny w zależności od składu materiałowego badanych warstw. W przypadku struktur z cienkimi warstwami (Ti,Co)Ox zawierającymi 2% at. lub 18% at. Co widoczny jest unipolarny efekt przełączania o charakterze memrystorowym (rys. 5.16a,b) [36, 216, 217]. Występowanie takich efektów ma unikatowy charakter, którego nie opisano dotychczas w przypadku powłok na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu.



Rys. 5.16. Charakterystyki prądowo napięciowe I-V struktur Au/(Ti,Co)Ox/Si z warstwami zawierającymi: a) 2% at. Co, b) 18% at. Co i c) 58% at. Co, które wytworzono za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z ciągłym przepływem gazów [36]

Oznacza to, że powłoki na bazie tlenków tytanu i kobaltu mogą mieć perspektywiczne zastosowanie w elektronice. Zwiększanie natężenia prądu dla struktury zawierającej najmniejszą ilość kobaltu tj.  $(\text{Ti}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{Ox}$  w trakcie pomiaru nie powodowało zmiany kształtu mierzonej charakterystyki aż do ok. 1,25 V. Powyżej tego napięcia natężenie prądu gwałtownie wzrasta w stosunkowo wąskim zakresie napięcia (tj. od 1,25 V do 1,75 V). Zmiana kierunku prądu płynącego przez tę strukturę spowodowała powstanie pętli histerezy, wskazującej na wystąpienie efektu pamięciowego. Natomiast przy polaryzacji odwrotnej nie zaobserwowano histerezy, co pokazuje unipolarny charakter zaobserwowanej zależności. Podobny efekt można zaobserwować dla struktury z cienką warstwą  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  zawierającą około 18% at. kobaltu (rys. 5.16b). Z kolei w przypadku powłoki zawierającej 58% at. Co efekt przełączania nie występuje (rys. 5.16c). Kształt zarejestrowanej szerokiej pętli histerezy wynika raczej z procesów polaryzacji i relaksacji zachodzących w cienkiej warstwie tlenku i „ładowania” struktury podczas zmiany kierunku przepływającego przez nią prądu. Wynik ten może być też związany ze znacznie większą grubością tej warstwy [36, 216, 217].

## **5.2. Analiza wybranych właściwości cienkich warstw $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$ otrzymanych w procesie MS i ocena możliwości ich zastosowania jako powłok funkcjonalnych**

Przedstawione w podrozdziale 5.1 wyniki badań dotyczących właściwości cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  wytworzonych w procesie z ciągłym przepływem gazów (MS) jako powłok funkcjonalnych ujawniły ich zalety. Zestawienie obrazujące właściwości tych warstw, zamieszczono na rys. 5.17. Jak już wspomniano wcześniej powłoki te charakteryzują się kolumnową budową, dużą przezroczystością (rys. 5.18), a w niektórych z nich występuje także efekt memrystorowy [36]. Należy podkreślić, że przezroczystość powłok jest kluczowym parametrem z uwagi na ich zastosowanie, np. w transparentnej elektronice. Stąd wytworzone materiały cienkowarstwowe spełniają również wymagania w tym zakresie (rys. 5.17).

Duża przezroczystość wytworzonych warstw (rys. 5.18) i potencjalnie duża aktywność katalityczna kobaltu są czynnikami wskazującymi możliwość zastosowania powłok  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  w fotokatalizie. Jak wiadomo, dwutlenek tytanu jest uznanym fotokatalizatorem [218], a domieszkowanie go takimi pierwiastkami, jak Ni [219], Cr [220], Fe [221], Ag [222] (rys. 5.19) pozwala dodatkowo na zwiększenie efektywności procesu fotokatalizy.

# Cienkie warstwy (Ti,Co)Ox wytworzone w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów

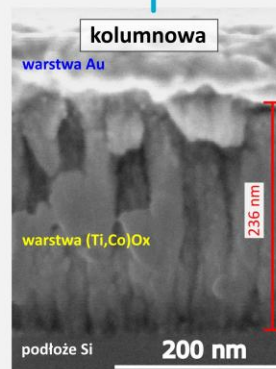
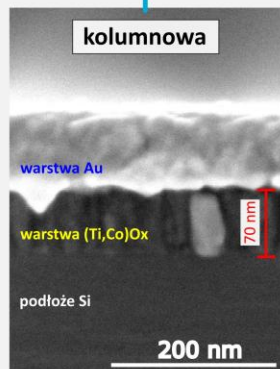
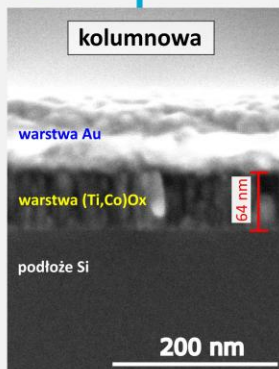
ilość kobaltu

2% at. Co

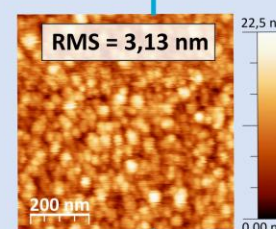
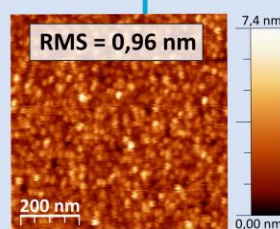
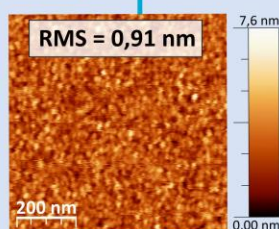
18% at. Co

58% at. Co

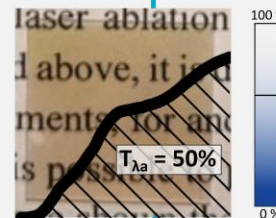
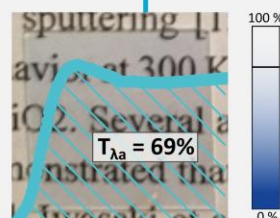
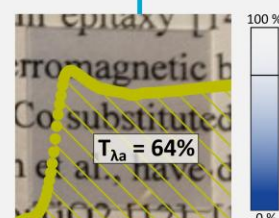
morfologia



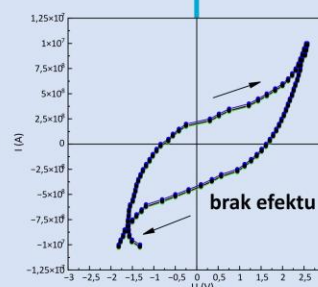
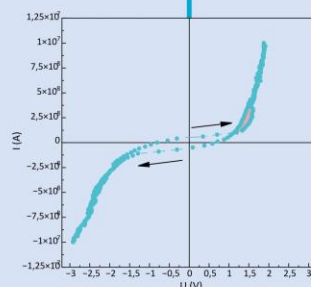
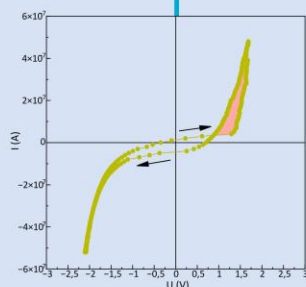
topografia powierzchni



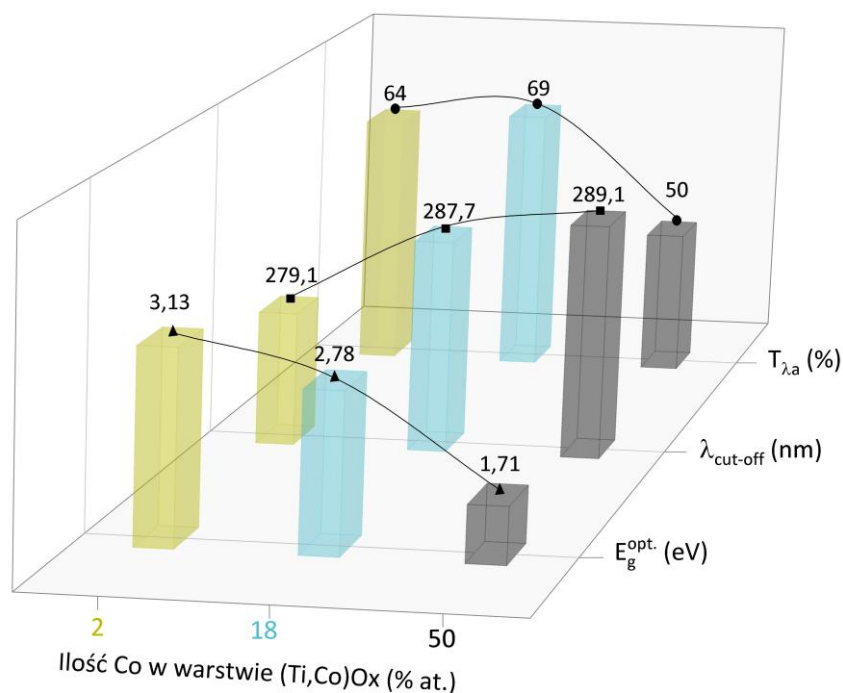
transmisja światła



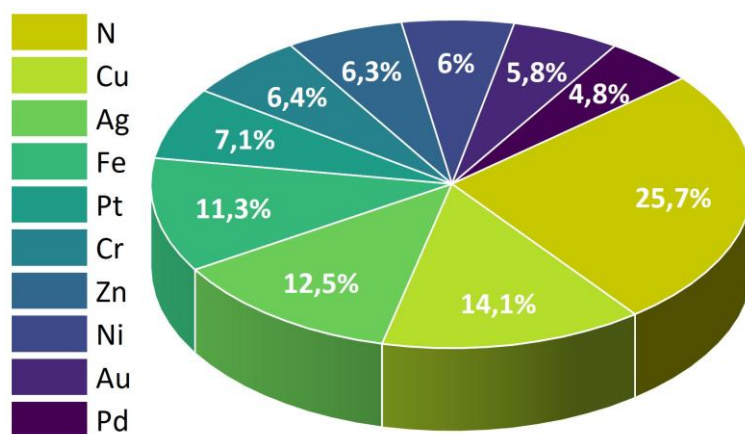
efekt memrystorowy



Rys. 5.17. Zestawienie wybranych wyników badań wpływu właściwości cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów (na podstawie [36])



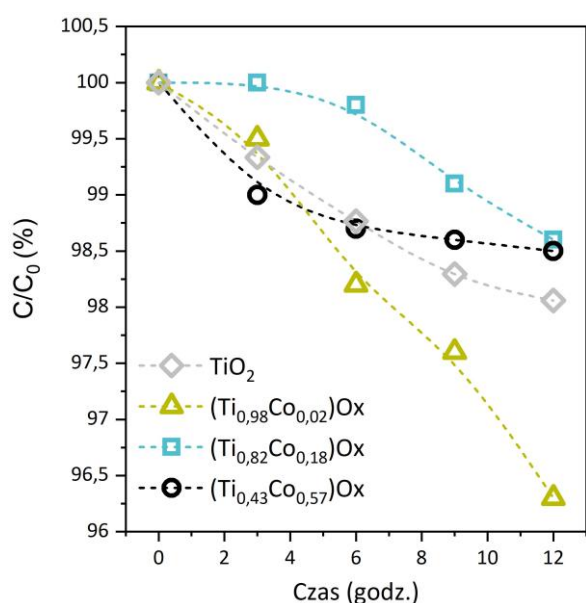
Rys. 5.18. Wpływ ilości kobaltu na właściwości optyczne cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie rozpylania magnetronego z ciągłym przepływem gazów (na podstawie [36])



Rys. 5.19. Pierwiastki najczęściej stosowane do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej dwutlenku tytanu (na podstawie zawartych danych w artykułach opublikowanych w bazie Science Direct w latach 1980 ÷ 2024 oraz [219÷223])

Kobalt również jest stosowany do fotokatalizy, jednak jego użycie nie jest tak powszechne jak uprzednio wymienionych pierwiastków [223]. Przesunięcie krawędzi absorpcji optycznej w stronę dłuższych fal, korzystnie wpływa na większą efektywność wykorzystania

widma słonecznego przez powłoki (Ti,Co)Ox w porównaniu z TiO<sub>2</sub>. Dzięki temu warstwy (Ti,Co)Ox mają także dużą możliwość zastosowania w obszarze przezroczystych fotokatalizatorów. Dlatego w ramach niniejszej pracy zdecydowano się na sprawdzenie, czy mieszanina tlenków tytanu i kobaltu pozwoli zwiększyć aktywność fotokatalityczną. Badania poziomu dekompozycji barwnika w obecności cienkich warstw (Ti,Co)Ox (rys. 5.20 i 5.21) wykonano dla rozkładu fenolu (o stężeniu 25 mg/L) przy naświetlaniu UV-Vis. Uzyskane wyniki pokazały, że dodatek Co miał pozytywny wpływ na aktywność dwutlenku tytanu. Po 12 godzinach naświetlania UV-Vis ok. 3,5 % fenolu uległo rozkładowi, gdy w reaktorze znajdowała się cienka warstwa (Ti,Co)Ox (o powierzchni 4cm<sup>2</sup> na podłożu SiO<sub>2</sub>), która zawierała 2% at. kobaltu. W przypadku niedomieszkowanego TiO<sub>2</sub> oraz warstw (Ti,Co)Ox o większej ilości kobaltu wydajność tej reakcji była wyraźnie mniejsza. Oznacza to, że materiały na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu są perspektywiczne do zastosowania np. jako przezroczyste powłoki samoczyszczące. Jednakże wytworzenie na ich bazie funkcjonalnych powłok samoczyszczących wymaga stosowania małej ilości kobaltu.

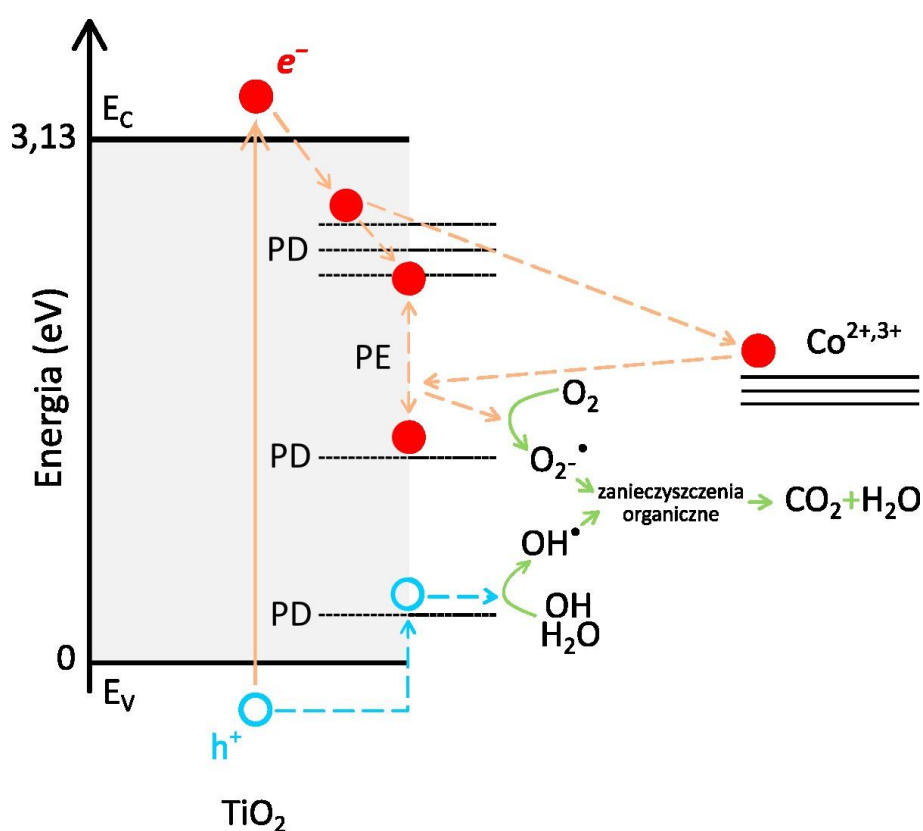


Rys. 5.20. Aktywność fotokatalityczna cienkich warstw (Ti,Co)Ox o różnej zawartości Co, którą określono na podstawie dekompozycji fenolu podczas naświetlania UV-Vis. Oznaczenia: C – stężenie roztworu, C<sub>0</sub> – stężenie początkowe (25mg/L)



Rys. 5.21. Widok reaktora kwarcowego z roztworem fenolu w którym zaznaczono badaną próbkę w postaci (Ti<sub>0,98</sub>Co<sub>0,02</sub>)Ox/SiO<sub>2</sub> podczas reakcji fotokatalizy

Zwiększenie aktywności fotokatalitycznej cienkich warstw z dodatkiem kobaltu wynika z udziału jonów  $\text{Co}^{2+,3+}$  w pułapkowaniu elektronów, które zostały wzbudzone promieniowaniem UV-Vis i przeniesione do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . Fotodegradacja fenolu w obecności materiałów tlenkowych na bazie tytanu i kobaltu jest złożonym procesem katalitycznym (Rys. 5.22). Pod wpływem światła fotony o energii większej niż szerokość przerwy energetycznej są absorbowane w cienkiej warstwie. Powoduje to, że elektrony z pasma walencyjnego ( $E_v$ ) przechodzą do pasma przewodnictwa ( $E_c$ ), pozostawiając w pasmie walencyjnym dziury ( $h^+$ ) [224]. Jony kobaltu ( $\text{Co}^{2+,3+}$ ) zmieniają strukturę pasmową dwutlenku tytanu, redukując szerokość przerwy energetycznej oraz wprowadzając nowe poziomy energetyczne [225].

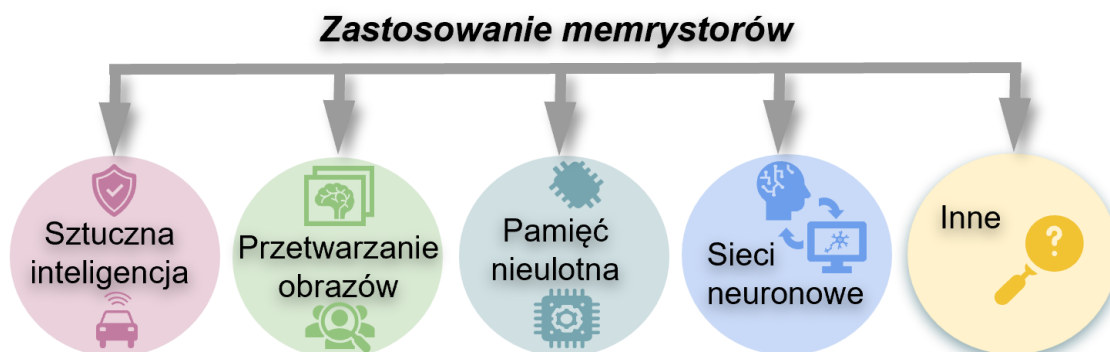


Rys. 5.22. Schemat procesów zachodzących pod wpływem promieniowania UV-Vis na powierzchni warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$ . Oznaczenia:  $E_c$  – pasmo przewodnictwa,  $E_v$  – pasmo walencyjne, PD – poziomy defekty, PE – pułapkowanie elektronów,  $e^-$  – elektron,  $h^+$  - dziura,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  – rodnik tlenowy,  $\text{OH}^{\cdot}$  – rodniki wodorotlenowe (na podstawie [224÷226])

Te poziomy pozwoliły na pułapkowanie elektronów. W efekcie umożliwia to ograniczenie poziomu rekombinacji elektronów i dziur [226]. Następnie elektrony i dziury uczestniczą w reakcjach powierzchniowych z tlenem i wodą. Prowadzi to do tworzenia reaktywnych form

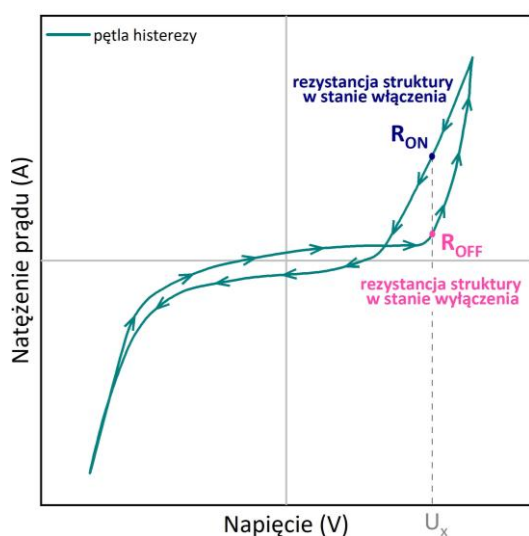
tlenu tj.  $O_2^{\cdot -}$  oraz rodników wodorotlenowych  $OH^{\cdot}$ , które uczestniczą w dekompozycji związków organicznych [224÷227]. W przypadku cienkich warstw  $(Ti,Co)O_x$  dzięki obecności jonów Co wydłuża się czas rekombinacji nośników. Jak podano w pracy Sue-min Chang oraz Wei-szu Liu [226] czas ten może się zwiększyć ok. 1000-krotnie co sprzyja tworzeniu  $O_2^{\cdot -}$  oraz  $OH^{\cdot}$ . Z kolei zwiększenie ilości Co najprawdopodobniej powoduje, że na powierzchni krystalitów  $TiO_2$  powstają większe aglomeraty na bazie CoO lub  $Co_3O_4$ , a to z kolei obniża efektywność transferu nośników ładunku elektrycznego, jakie zostały wygenerowane w  $TiO_2$  [226, 227]. W efekcie wydajność procesu fotokatalizy spada. Oznacza to, że efektywny transfer nośników ma miejsce jedynie w strukturach tlenkowych zawierających małą ilość domieszki Co, której to jony stanowią aktywne centra uczestniczące w pułapkowaniu nośników ładunku elektrycznego. Podsumowując można powiedzieć, że wytworzona powłoka  $(Ti_{0,98}Co_{0,02})O_x$  może znaleźć potencjalne zastosowanie w konstrukcji powłok samoczyszczących z przeznaczeniem jako np. szkło ochronne czy przeszklenia architektoniczne.

Oprócz właściwości fotokatalitycznych, również duża przezroczystość wytworzonych warstw w połączeniu z ich właściwościami elektrycznymi są czynnikami, które mogą ujawnić ich potencjalne zastosowanie w elektronice. Jak pokazano w podrozdziale 5.1, wyniki badań właściwości elektrycznych (rys. 5.16) wykazały występowanie efektu memrystorowego. Mechanizm przełączania rezystancyjnego obserwowany jest m.in. w różnych układach cienkowarstwowych z udziałem  $TiO_2$ , np.  $Ag/TiO_2/Cu$  [228] czy  $Ag/TiO_2/Al$  [229], ale w powłokach na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu, nie został jeszcze wcześniej opisany przez innych autorów [36]. Obszar potencjalnych zastosowań dla urządzeń czy systemów wykorzystujących układy memrystorowe jest ogromny. Mogą one znaleźć zastosowanie np. w pamięciach nieulotnych, w sieciach neuronowych, w przetwarzaniu obrazów, czy też w rozwoju sztucznej inteligencji (rys. 5.23) [229, 230].

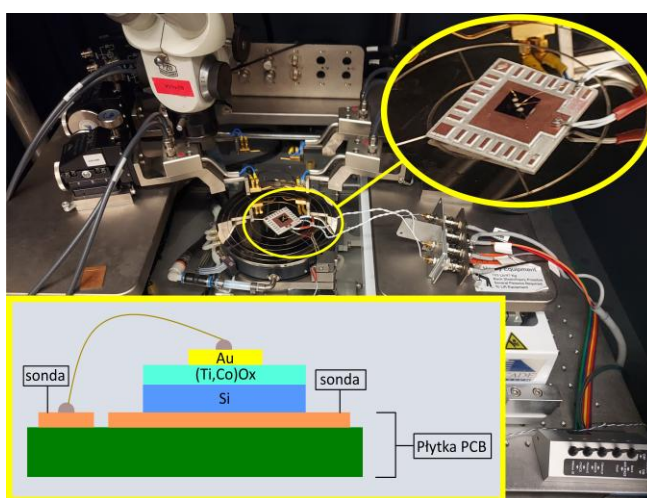


Rys. 5.23. Potencjał aplikacyjny urządzeń i systemów wykorzystujących efekt memrystorowy (na podstawie [228÷230])

Na rys. 5.24 przedstawiono przykładową charakterystykę prądowo-napięciową, gdzie występuje efekt memrystorowy. Do określenia zmian rezystancji podczas zaobserwowanego efektu przełączania w wytworzonych strukturach cienkowarstwowych, na charakterystyce I-V wybrano punkty odpowiadające wartości stałego napięcia ( $U_x$ ), przy których występowała największa różnica rezystancji w tzw. stanie włączenia ( $R_{ON}$ , czyli niskiej rezystancji) oraz wyłączenia ( $R_{OFF}$ , czyli wysokiej rezystancji) [36]. Natomiast na rys. 5.25 przedstawiono widok oraz schemat struktury Au/(Ti,Co)Ox/Si dołączonej do płytki PCB, podczas pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych.



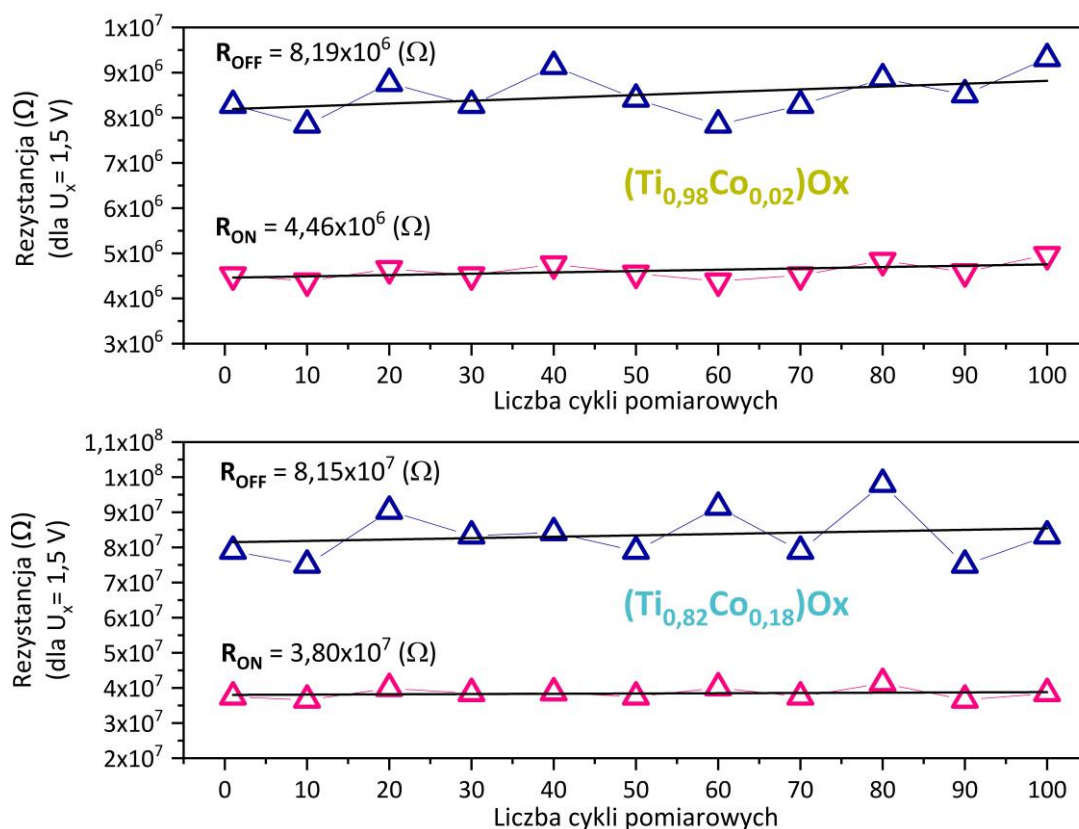
Rys. 5.24. Sposób wyznaczenia rezystancji w stanie włączenia ( $R_{ON}$ ) oraz wyłączenia ( $R_{OFF}$ ) na podstawie pętli histerezy dla cienkiej warstwy z efektem memrystorowym (dla napięcia wynoszącego  $U_x$ )



Rys. 5.25. Widok struktury Au/(Ti,Co)Ox/Si na podstawce z laminatu (PCB) oraz schemat podłączenia sond podczas pomiaru charakterystyki I-V

Na rys. 5.26 przedstawiono wartości  $R_{ON}$  i  $R_{OFF}$ , wyznaczone na podstawie danych dla 100 cykli pomiarowych, dla badanych warstw  $(Ti_{0,98}Co_{0,02})Ox$  i  $(Ti_{0,82}Co_{0,18})Ox$ , w których zaobserwowano efekt memrystorowy. Jak można zauważyć z wyznaczonych charakterystyk retencji, rezystancja w stanie  $R_{ON}$  praktycznie się nie zmienia w czasie, natomiast rezystancja w stanie  $R_{OFF}$  zmienia się o niewielką wartość podczas wszystkich cykli przełączania. Ponadto rezystancja obu badanych struktur zmieniała się średnio między stanem ON a OFF o ok. 50 % tj. z  $8,19 \cdot 10^6 \Omega$  do  $4,46 \cdot 10^6 \Omega$  dla  $(Ti_{0,98}Co_{0,02})Ox$  oraz z  $8,15 \cdot 10^7 \Omega$  do  $3,80 \cdot 10^7 \Omega$  dla  $(Ti_{0,82}Co_{0,18})Ox$  (rys. 5.26). Biorąc jednak pod uwagę wartość ilorazu

rezystancji w stanie OFF do ON można stwierdzić, że warstwa zawierająca 18% at. Co ma większy potencjał aplikacyjny, pod kątem efektu przełączania (rys. 5.27a).



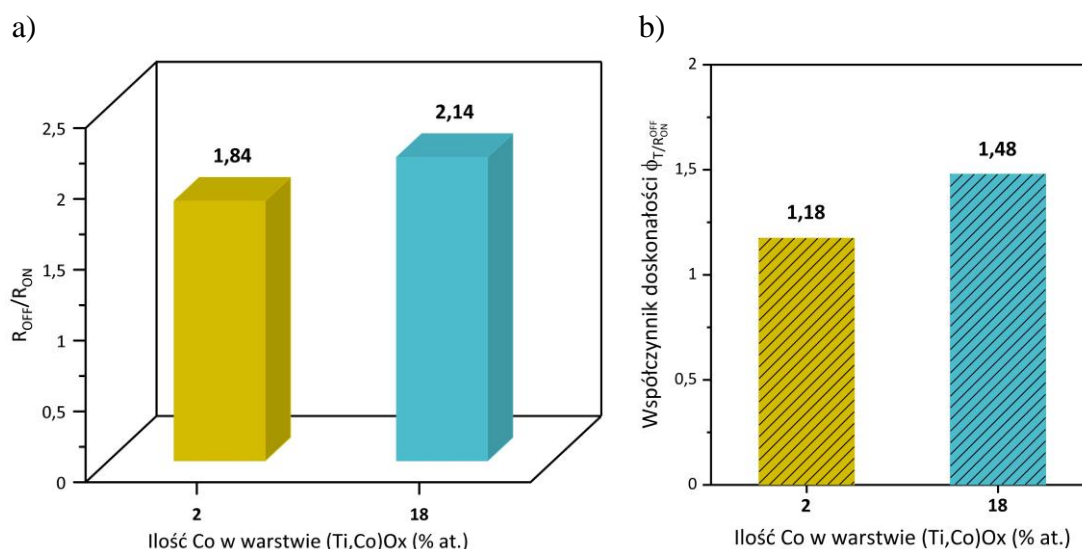
Rys. 5.26. Wyniki badania retencji struktur z powłokami cienkowarstwowymi Au/(Ti,Co)Ox/Si o różnej zawartości Co (2% at. i 18% at.), które wytworzono za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z ciągłym przepływem gazów, gdzie:  $R_{ON}$  – rezystancja w stanie włączenia (stan niskiej rezystancji) oraz  $R_{OFF}$  – rezystancja w stanie wyłączenia (stan wysokiej rezystancji) [36].

Na potrzeby niniejszej pracy, w celu porównania obu badanych warstw, jako przezroczystych przełączników rezystancyjnych zdefiniowano tzw. współczynnik doskonałości  $\phi_{T/R_{ON}^{OFF}}$  (ang. *Figure of Merit*) określający stosunek współczynnika średniej transmisji ( $T_{\lambda a}$ ) do wartości ilorazu rezystancji w stanie OFF i ON, jako:

$$\phi_{T/R_{ON}^{OFF}} = \frac{T_{\lambda a}}{(R_{OFF}/R_{ON})^{-1}},$$

gdzie:  $T_{\lambda a}$  – średnia wartość współczynnika transmisji światła,  $R_{OFF}$  – rezystancja w stanie wyłączenia,  $R_{ON}$  – rezystancja w stanie włączenia.

Jak widać na rys. 5.27b wartość tego parametru dla warstwy  $(\text{Ti}_{0,82}\text{Co}_{0,18})\text{Ox}$  jest większa niż dla  $(\text{Ti}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{Ox}$ , co potwierdza, że również w tym przypadku powłoka zawierająca 18% at. Co ma większy potencjał aplikacyjny (rys. 5.27b).



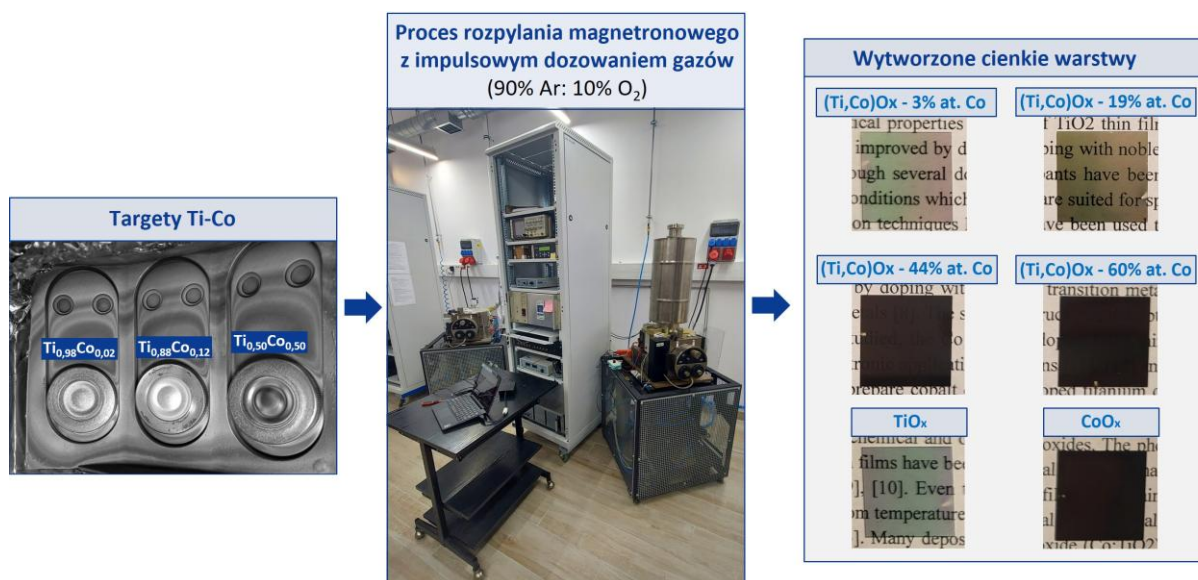
Rys. 5.27. Porównanie: a) ilorazu rezystancji w stanie włączenia ( $R_{ON}$ ) i wyłączenia ( $R_{OFF}$ ) oraz b) parametru  $\phi_{T/R_{ON}^{OFF}}$  dla struktury  $\text{Au}/(\text{Ti,Co})\text{Ox}/\text{Si}$  (z efektem memrystorowym) zawierających 2% at. Co i 18% at. Co, które wytworzono w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów. Oznaczenia:  $\phi_{T/R_{ON}^{OFF}}$  – współczynnik doskonałości,  $R_{ON}$  – rezystancja w stanie włączenia,  $R_{OFF}$  – rezystancja w stanie wyłączenia

Podsumowując, z wytworzonych cienkich warstw  $(\text{Ti,Co})\text{Ox}$  w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów najbardziej perspektywiczne pod względem zastosowania okazały się powłoki zawierające 2% at. i 18% at. Co. Obie warstwy charakteryzowały się dużym poziomem przezroczystości, natomiast warstwa z mniejszą ilością kobaltu była bardziej aktywna fotokatalitycznie, a w strukturze zawierającej 18% at. Co występował wyraźnie silniejszy efekt memrystorowy. Otrzymane rezultaty świadczą o tym, że wytworzone warstwy mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w elektronice jako powłoki funkcjonalne.

## 6. ANALIZA WYNIKÓW BADANIA WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW (Ti,Co)O<sub>x</sub> WYTWORZONYCH W PROCESIE Z IMPULSOWYM DOZOWANIEM GAZÓW (GIMS) I ICH ZASTOSOWANIE

W ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej wykonano kompleksową charakteryzację cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu, które wytworzono w procesie rozpylania magnetronego z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS). Szczegóły dotyczące parametrów procesów wytwarzania tych warstw zamieszczono w rozdziale 4.2. Natomiast w niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych (podrozdział 6.1), a także kompleksową analizę wybranych właściwości (podrozdział 6.2), która miała na celu ocenę możliwości ich zastosowania, m.in. w elektronice jako powłok funkcjonalnych.

Do badań wybrano powłoki (Ti,Co)O<sub>x</sub> zawierające 3% at., 19% at., 44% at. oraz 60% at. Co, a także warstwy TiO<sub>x</sub> i CoO<sub>x</sub> jako referencyjne. Na rys. 6.1 zamieszczono schemat procedury wytwarzania warstw wraz ze zdjęciami powłok naniesionych na podłożach SiO<sub>2</sub>. Jak już podano w podrozdziale 4.2 (tabela 4.2) procesy były prowadzone przy małej zawartości tlenu (90% Ar, 10% O<sub>2</sub>) w komorze roboczej. Rezultaty badań właściwości tych warstw przedstawiono w postaci 3 artykułów w takich czasopismach, jak Coatings, czy Journal of Materials Engineering and Performance [37, 38, 45].



Rys. 6.1. Schemat procedury wytwarzania cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> metodą rozpylania magnetronego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów (GIMS)

## 6.1. Wyniki badania właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> otrzymanych w procesie GIMS

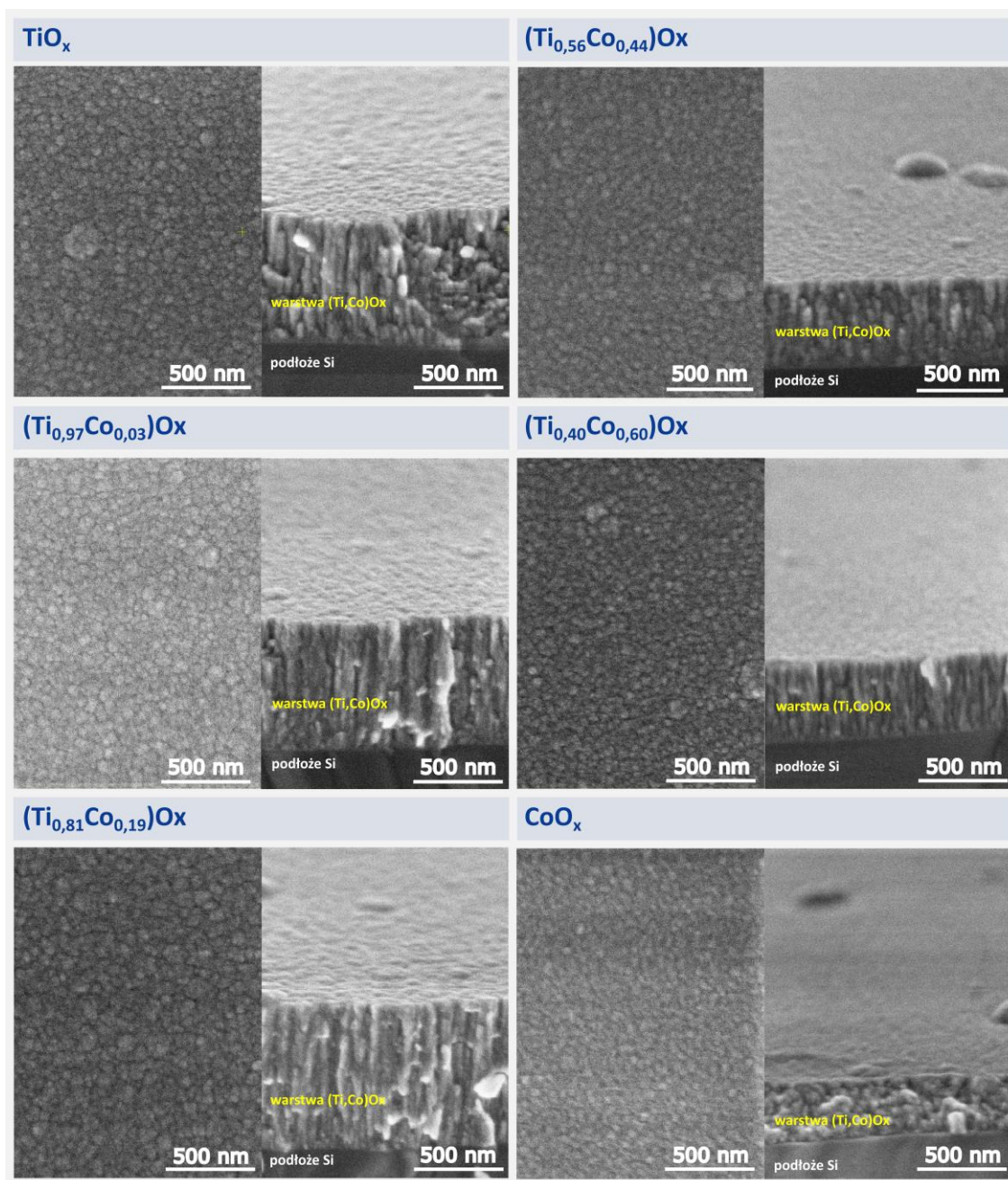
Do charakteryzacji mikrostruktury powłok (Ti,Co)O<sub>x</sub> wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy typu Helios NanoLab 600i firmy FEI wraz z preparatyką za pomocą wiązki jonów galu (Ga-FIB). Na rys. 6.2 przedstawiono obrazy SEM powierzchni i przekroju wytworzonych warstw [37].

Jak można zauważyć powierzchnia wszystkich powłok wytworzonych w procesach GIMS była jednorodna. Obrazy przedstawiające przekroje warstw wskazują, że powłoki TiO<sub>x</sub> i (Ti,Co)O<sub>x</sub> miały budowę o charakterze kolumnowym. Była ona gęsto upakowana, pozbawiona pęknięć i szczelin pomiędzy sąsiednimi kolumnami. Wraz ze wzrostem ilości Co w warstwie zaobserwować można zmniejszenie szerokości kolumn z ok. 30 nm do 15 nm. Z kolei brak tytanu w warstwie CoO<sub>x</sub> spowodował powstanie mikrostruktury o innym charakterze, tj. ziarnistej. Oznacza to, że obecność tytanu ma kluczowy wpływ na proces nukleacji powłok (Ti,Co)O<sub>x</sub> w procesie GIMS.

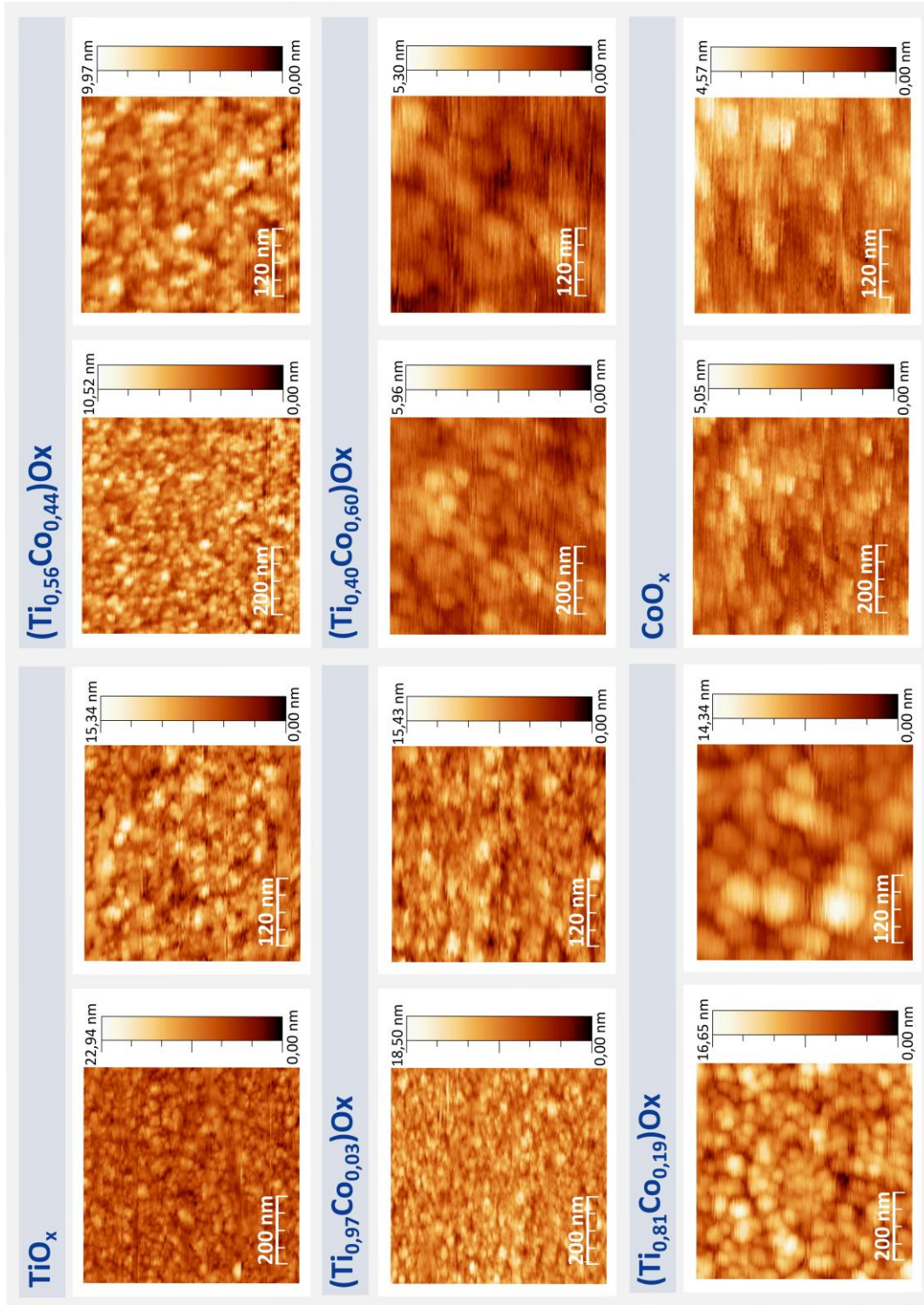
Topografię powierzchni cienkich warstw TiO<sub>x</sub>, (Ti,Co)O<sub>x</sub> i CoO<sub>x</sub> zbadano również metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) za pomocą mikroskopu typu Nanosurf FlexAFM w modzie kontaktowym. Obrazy badanych powłok, które przedstawiono na rys. 6.3 i 6.4 świadczą, że ich powierzchnia była wolna od pęknięć, jednorodna i zbudowana z małych ziaren będących wierzchołkami kolumn widocznych na obrazach SEM. Ich średnica zwiększała się wraz ze wzrostem ilości kobaltu w cienkich warstwach z ok. 35 nm do 61 nm. Wyjątek stanowiła powłoka zawierająca 19% at. Co, która charakteryzowała się ich większą średnicą wynoszącą ok. 102 nm. Pomiarzy wykonane za pomocą AFM pokazały również, że wraz ze wzrostem ilości Co maksymalna wysokość profilu powierzchni warstw zmniejszała się z ok. 23 nm do 5 nm (rys. 6.5). Należy jednak zaznaczyć, że rozkład wysokości powierzchni w osi Z miał gaussowski charakter, a wraz ze wzrostem ilości Co w warstwie jego szerokość się zmniejszała (rys. 6.5). Chropowatość powierzchni powłok określona na podstawie średniej kwadratowej wysokości powierzchni (*RMS*), również wykazywała podobną zależność. W przypadku powłok TiO<sub>x</sub>, (Ti<sub>0,97</sub>Co<sub>0,03</sub>)O<sub>x</sub> i (Ti<sub>0,81</sub>Co<sub>0,19</sub>)O<sub>x</sub> wartość parametru *RMS* wynosiła ok. 2 nm. Natomiast większa ilość kobaltu spowodowała około 3-krotne zmniejszenie wartości *RMS* do ok. 0,63 nm. Najgładsza była warstwa CoO<sub>x</sub>, dla której wartość *RMS* wynosiła 0,55 nm.

Strukturę wytworzonych powłok (Ti,Co)O<sub>x</sub> zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w trybie niskokątowym (GIXRD) tj. dla kąta 3°, z użyciem lampy Cu K $\alpha$  o długości fali 1,5409 Å. Analizę wyników wykonano za pomocą oprogramowania MDI JADE 5.0.

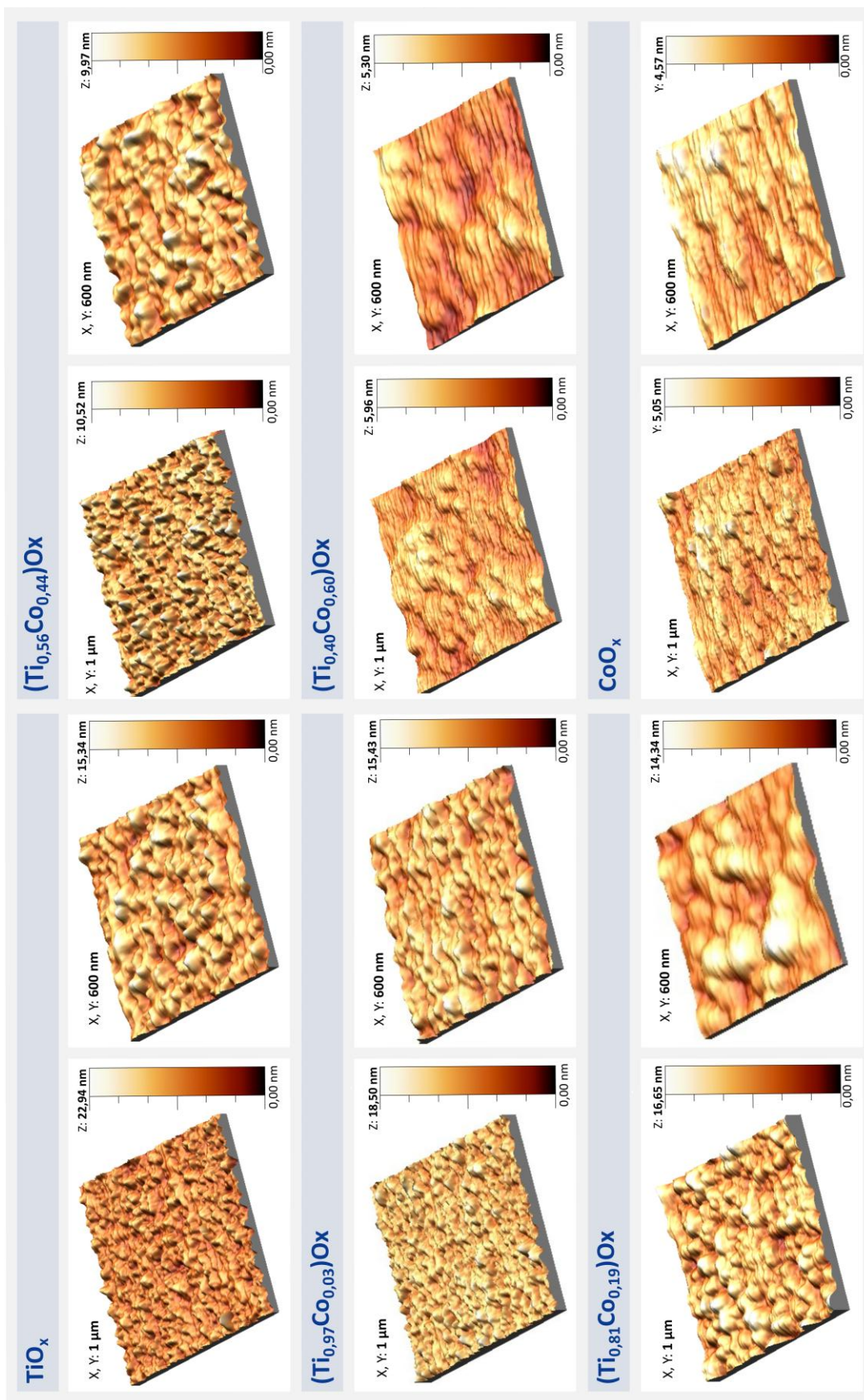
Na rys. 6.6 pokazano zarejestrowane dyfraktogramy dla warstw na podłożach SiO<sub>2</sub>. Jak można zauważyć, zarówno warstwa TiO<sub>x</sub>, jak i wszystkie powłoki (Ti,Co)O<sub>x</sub> przygotowane techniką GIMS były amorficzne.



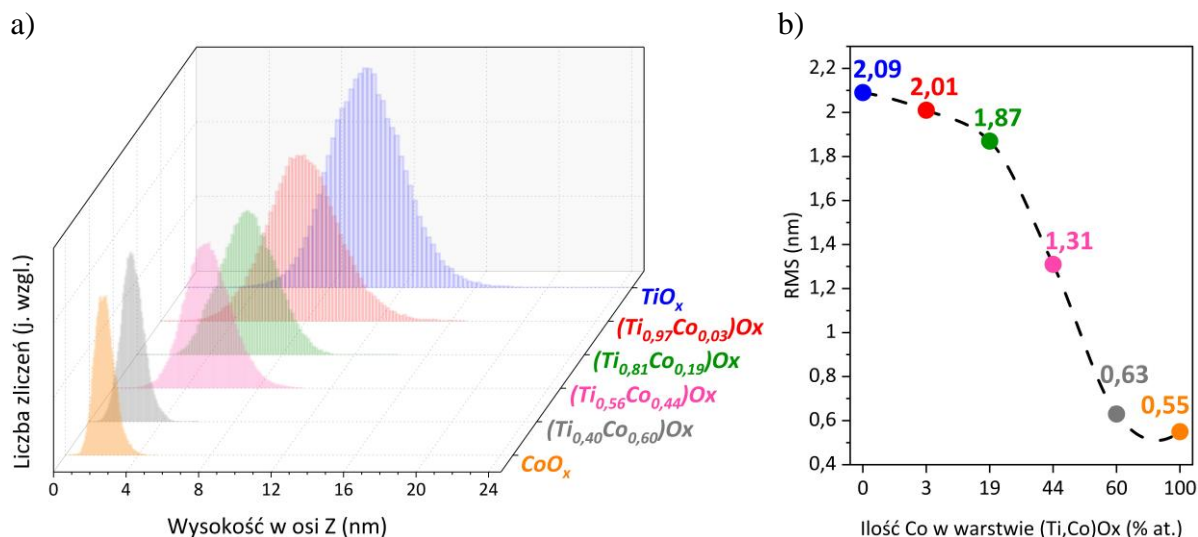
Rys. 6.2. Obrazy SEM powierzchni i przekrojów cienkich warstw TiO<sub>x</sub>, (Ti,Co)O<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub> naniesionych na podłoże Si za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]



Rys. 6.3. Obrazy AFM powierzchni cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  oraz  $\text{CoO}_x$  naniesionych na podłoże Si za pomocą metody rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [38]



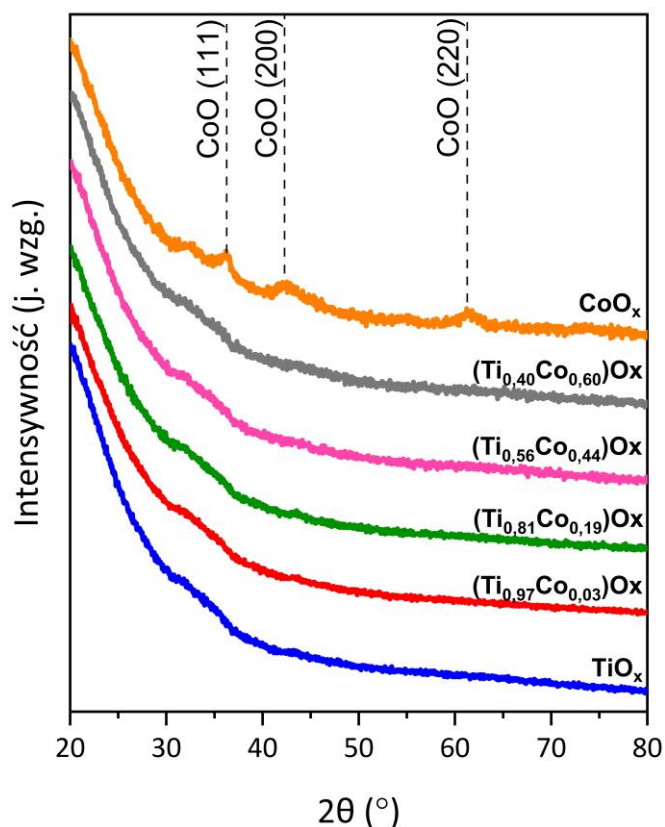
Rys. 6.4. Trójwymiarowe obrazy AFM powierzchni cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  oraz  $\text{CoO}_x$  naniesionych na podłoże Si za pomocą metody rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [38]



Rys. 6.5. Wpływ składu materiałowego cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i kobaltu wytworzonych w procesie GIMS na: a) rozkład wysokości powierzchni w osi Z, b) chropowatość powierzchni (określona na podstawie wartości parametru  $RMS$ ), którą wyznaczono za pomocą AFM [38]. Oznaczenia:  $RMS$  – średnia kwadratowa chropowatość powierzchni

Na dyfraktogramach brak jest pików, które mogłyby świadczyć o obecności krystalitów tlenków tytanu, kobaltu lub ich związków. Warto dodać, że w przypadku materiałów na bazie tlenków tytanu powłoki amorficzne często otrzymywane są za pomocą techniki GIMS [191, 193, 201]. Inaczej jest w przypadku warstwy na bazie tlenku kobaltu  $CoO_x$ , który był nanokrystaliczny i zidentyfikowano postać krystaliczną tlenku kobaltu(II) ( $CoO$ ) o strukturze regularnej. Należy jednak podkreślić, że intensywność pików na dyfraktogramie jest bardzo mała, co świadczy o słabym wykryciu tej warstwy. Zestawienie parametrów uzyskanych na podstawie badań GIXRD zamieszczono w Tabeli 6.1 [37].

Ponieważ wyniki GIXRD nie ujawniły form, w jakich kobalt i tytan występują w powłokach  $(Ti,Co)O_x$ , wykonano badania metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS). Pomiary zrealizowano w ramach współpracy międzynarodowej finansowanej z programu NAWA (proj. nr. BPN/BDE/2022/1/00014) w Brandenburgische Technische Universität Cottbus – Seiftenberg (BTU). Aparatura, którą wykonano pomiary wyposażona była, m.in. w analizator energii typu PHOIBOS has3500 (SPECS) i źródło promieniowania  $Al K\alpha$ . Na rys. 6.7 przedstawiono widma zarejestrowane w zakresie do 1400 eV [208, 209, 232, 233]. Na ich podstawie wybrano fragmenty obejmujące występowanie pików dla stanów  $Ti2p$ ,  $O1s$  oraz  $Co2p$ , dla których przeprowadzono szczegółową analizę.



Rys. 6.6. Dyfraktogramy GIXRD cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  oraz  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  o różnej ilości Co (3% at., 19% at., 44% at., i 60% at. Co) wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]

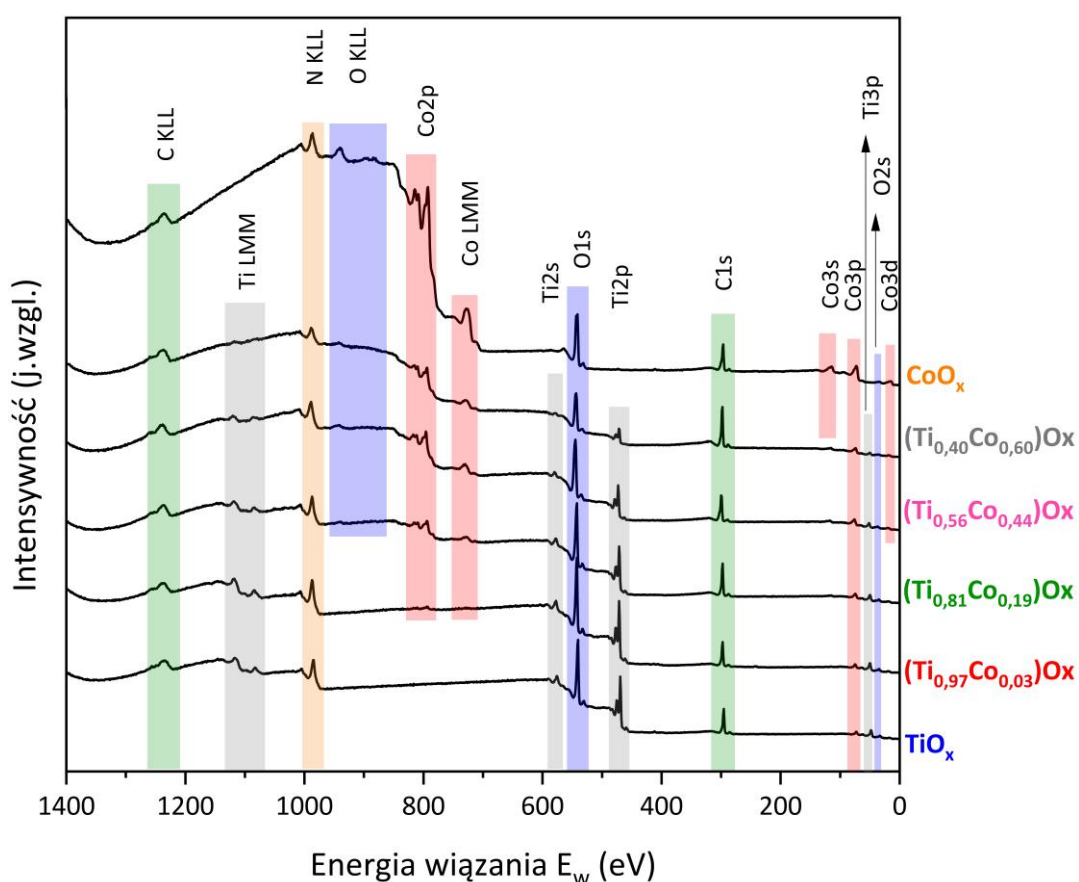
Tabela 6.1. Zestawienie parametrów strukturalnych cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  oraz  $\text{CoO}_x$ , wyznaczonych na podstawie dyfraktogramów GIXRD [37]

Cienka warstwa	Typ struktury krystalicznej	(hkl)	D (nm)	d (nm)	$d_{\text{PDF}}$ (nm)
$\text{CoO}_x$	regularna – CoO	(111)	4,1	0,2459	0,2480
	regularna – CoO	(200)	4,0	0,2130	0,2168
	regularna – CoO	(220)	4,1	0,1506	0,1512
$(\text{Ti}_{0,40}\text{Co}_{0,60})\text{O}_x$					
$(\text{Ti}_{0,56}\text{Co}_{0,44})\text{O}_x$					
$(\text{Ti}_{0,81}\text{Co}_{0,19})\text{O}_x$					
$(\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_x$					
$\text{TiO}_x$					

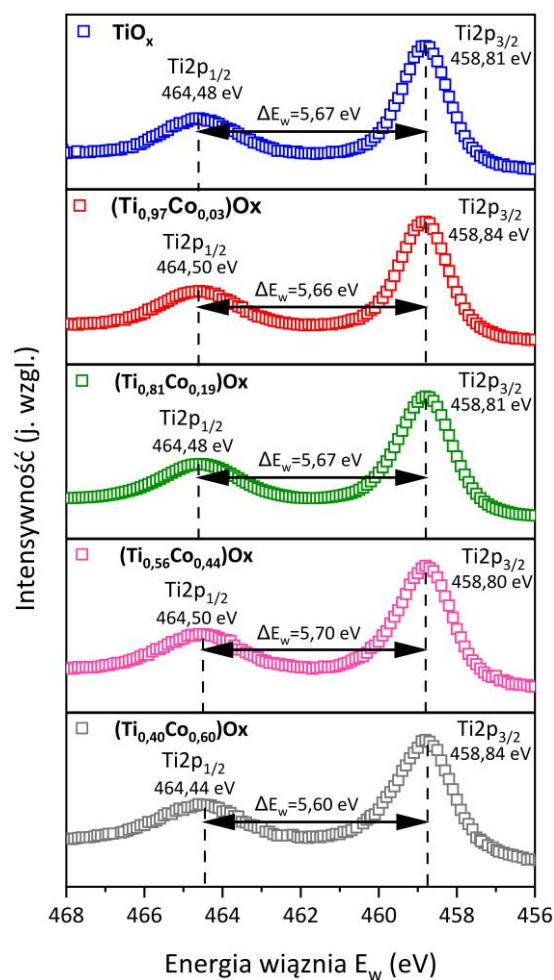
amorficzna warstwa

Oznaczenia: D - średni rozmiar krystalitów; d - odległość międzypłaszczyznowa;  $d_{\text{PDF}}$  - standardowa odległość międzypłaszczyznowa (według kart PDF [231]), hkl – wskaźniki Millera dla płaszczyzn krystalograficznych

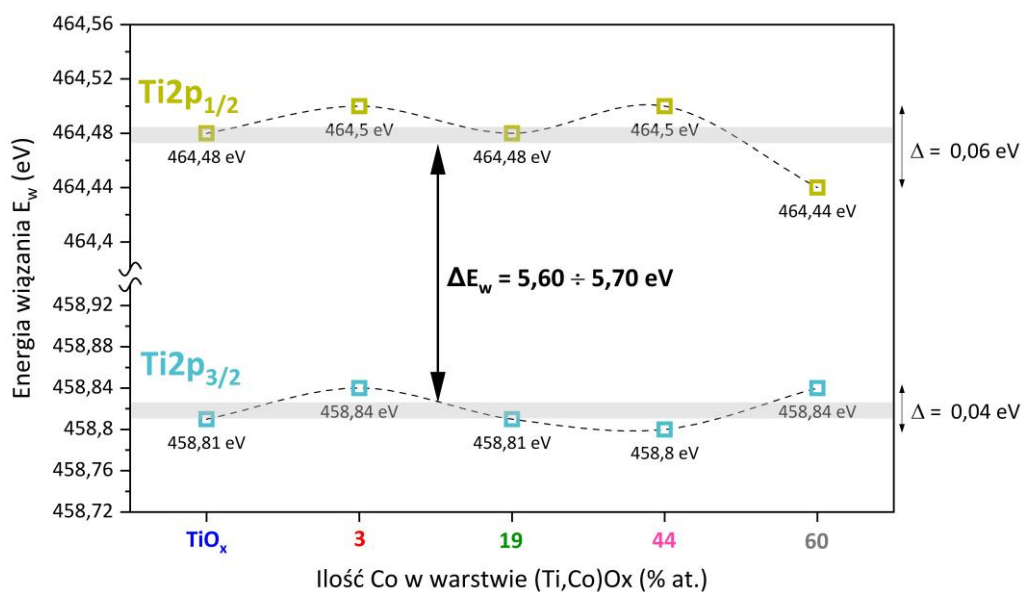
Na rys. 6.8. przedstawiono widma XPS zarejestrowane dla stanu Ti2p. Dla wszystkich badanych powłok tj. TiO<sub>x</sub> oraz (Ti,Co)O<sub>x</sub> można zaobserwować obecność charakterystycznego dubletu pików Ti2p. Położenia pików Ti2p<sub>3/2</sub> i Ti2p<sub>1/2</sub> odpowiadają +4 stopniowi utlenienia tytanu [35, 208÷210]. Wskazuje na to również różnica energii wiązania ( $\Delta E_w$ ) pików w dublecie, która mieści się w zakresie od 5,6 eV do 5,7 eV (rys. 6.9). Natomiast różnice dotyczące położenia pików wchodzących w skład dubletu Ti2p dla badanych warstw były bardzo małe, tj. poniżej 0,1 eV (rys. 6.9). W związku z tym, można stwierdzić, że ilość kobaltu w warstwach (Ti,Co)O<sub>x</sub> nie wpływa na położenie dubletu Ti2p. Sugeruje to, że tytan tworzył jedynie odrębne formy tlenkowe, a nie związki z kobaltem [37].



Rys. 6.7. Widma XPS zarejestrowane w zakresie do 1400 eV dla cienkich warstw TiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub> oraz (Ti,Co)O<sub>x</sub> wytworzonych za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]



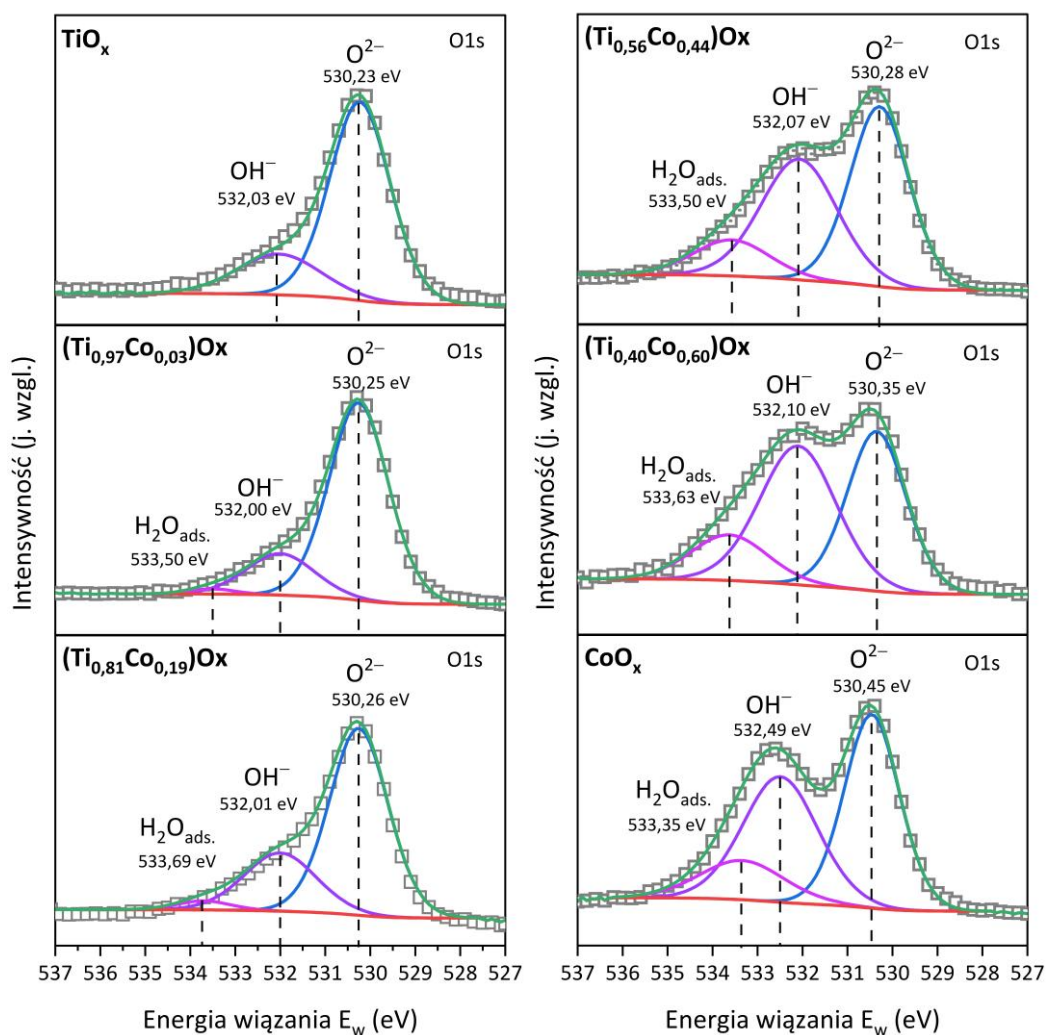
Rys. 6.8. Widma XPS dla stanu Ti2p cienkich warstw TiO<sub>x</sub> oraz (Ti,Co)Ox wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]



Rys. 6.9. Wpływ ilości kobaltu na położenie dubletu Ti2p dla cienkich warstw TiO<sub>x</sub> oraz (Ti,Co)Ox wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]

Z kolei rys. 6.10 przedstawia widma XPS dla stanu O1s zarejestrowane dla wszystkich wytworzonych cienkich warstw. Ich dekonwolucja z użyciem oprogramowania CasaXPS wykazała, że składają się one z trzech pików występujących przy energii wiązania [35, 208, 209, 211]:

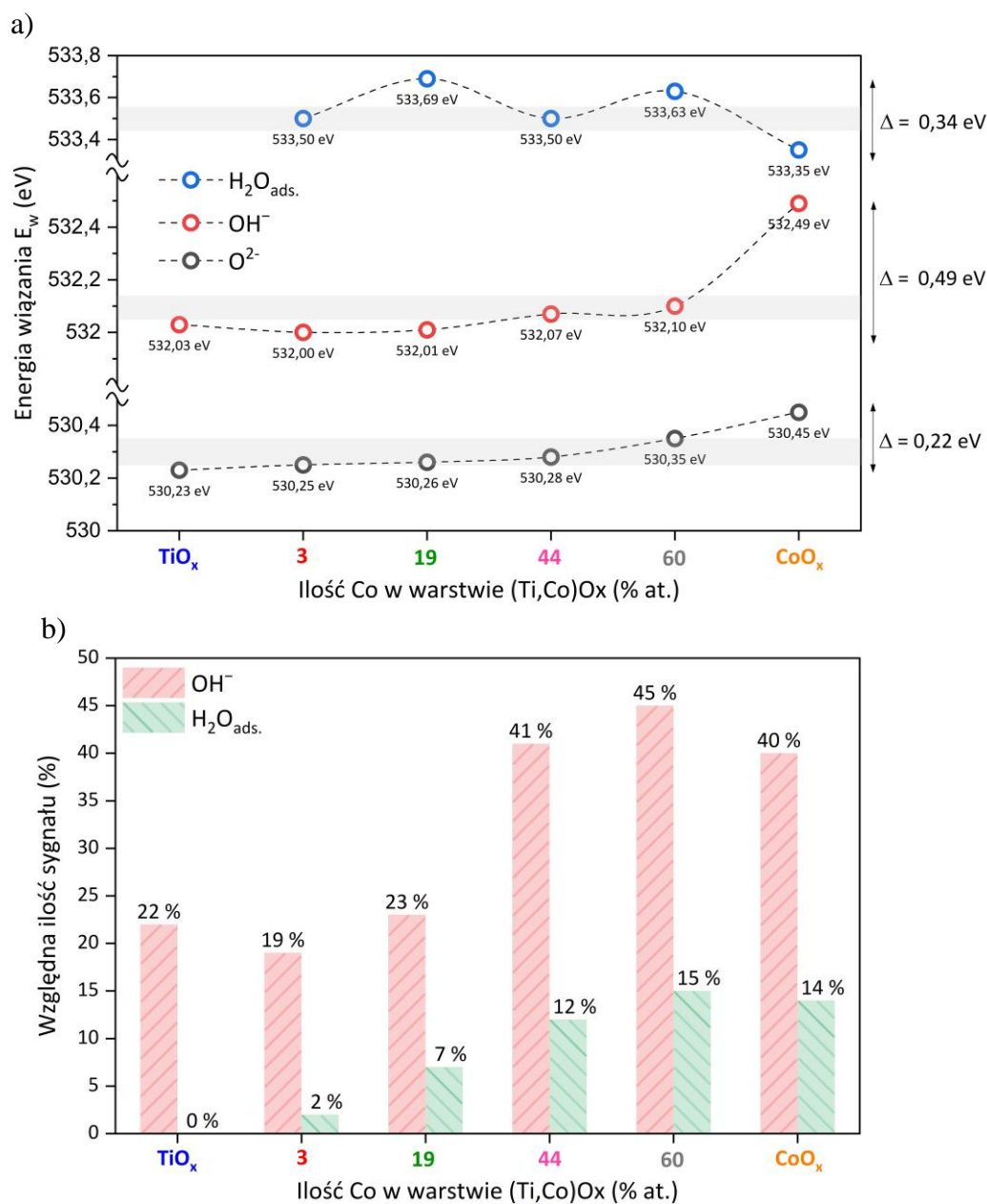
- 530,3 eV, które przypisano tlenowi sieciowemu;
- 532,1 eV, które są związane z obecnością grup hydroksylowych ( $\text{OH}^-$ ) na powierzchni;
- 533,6 eV, które są związane z cząsteczkami wody zaadsorbowanymi na powierzchni ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ).



Rys. 6.10. Widma XPS dla stanu O1s cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  oraz  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]

Różnice w położeniach pików w widmie dla stanu O1s są małe, tj. poniżej 0,5 eV (rys. 6.11a). Biorąc pod uwagę intensywność poszczególnych pików można stwierdzić, że powierzchnia warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  zawierających 44% at. i 60% at. kobaltu, a także warstwy  $\text{CoO}_x$  jest bardziej

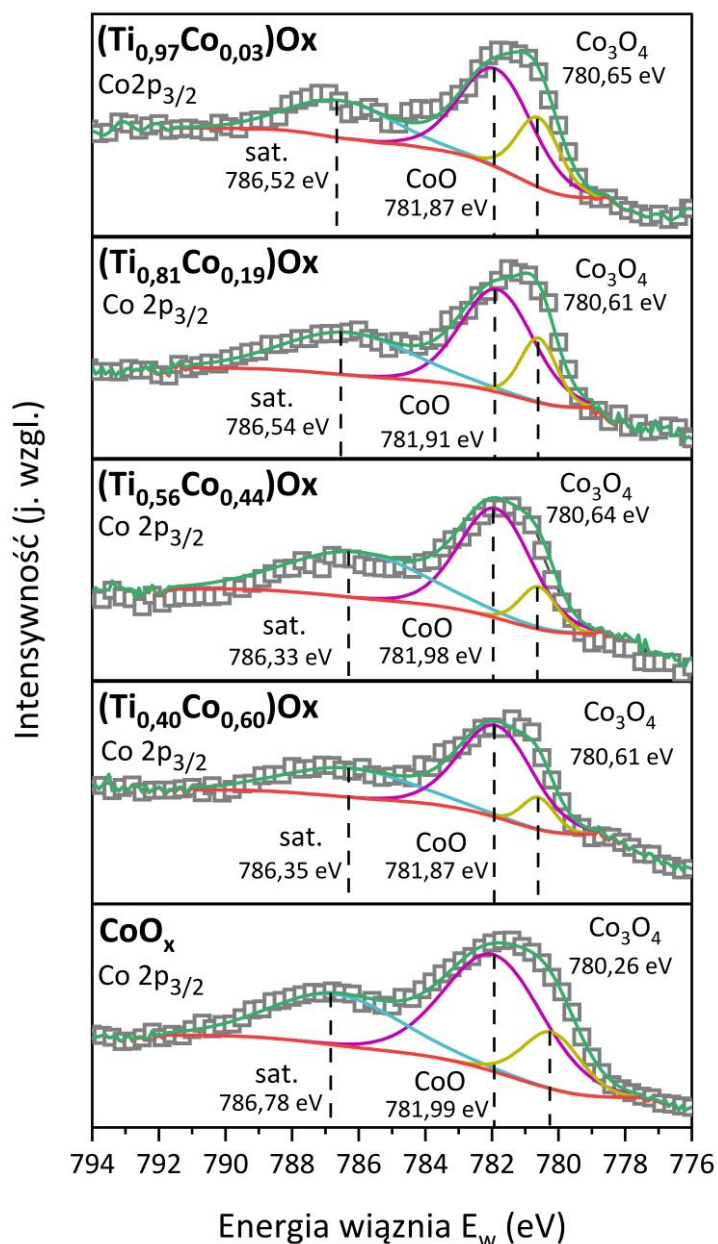
skłonna do adsorpcji  $\text{OH}^-$  niż jest to w przypadku warstw  $\text{TiO}_x$  i  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  z kobaltem w ilości 19% at. lub 3% at. Oprócz tego stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości Co poziom sygnału od  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  również wzrósł z 2% do 15% w stosunku do sumarycznego sygnału od tlenu (rys. 6.11b).



Rys. 6.11. Wpływ ilości kobaltu w cienkich warstwach  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  na: a) położenie pików dla stanu O1s oraz b) względną ilość sygnału od grup  $\text{OH}^-$  i cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  zaadsorbowanych na powierzchni powłok (w stosunku do sumarycznego sygnału od tlenu dla stanu O1s) [37]

Najważniejszą częścią badań metodą XPS była analiza widm zarejestrowanych dla stanu  $\text{Co}2p$ . Ich celem było ujawnienie stopnia utlenienia jonów kobaltu, a tym samym form, w jakich jego tlenki występują w powłokach wytworzonych w procesie GIMS. Na rys. 6.12 pokazano widma dla stanu  $\text{Co}2p_{3/2}$ . W każdym z nich można zaobserwować wiele pików, stąd analiza polegała

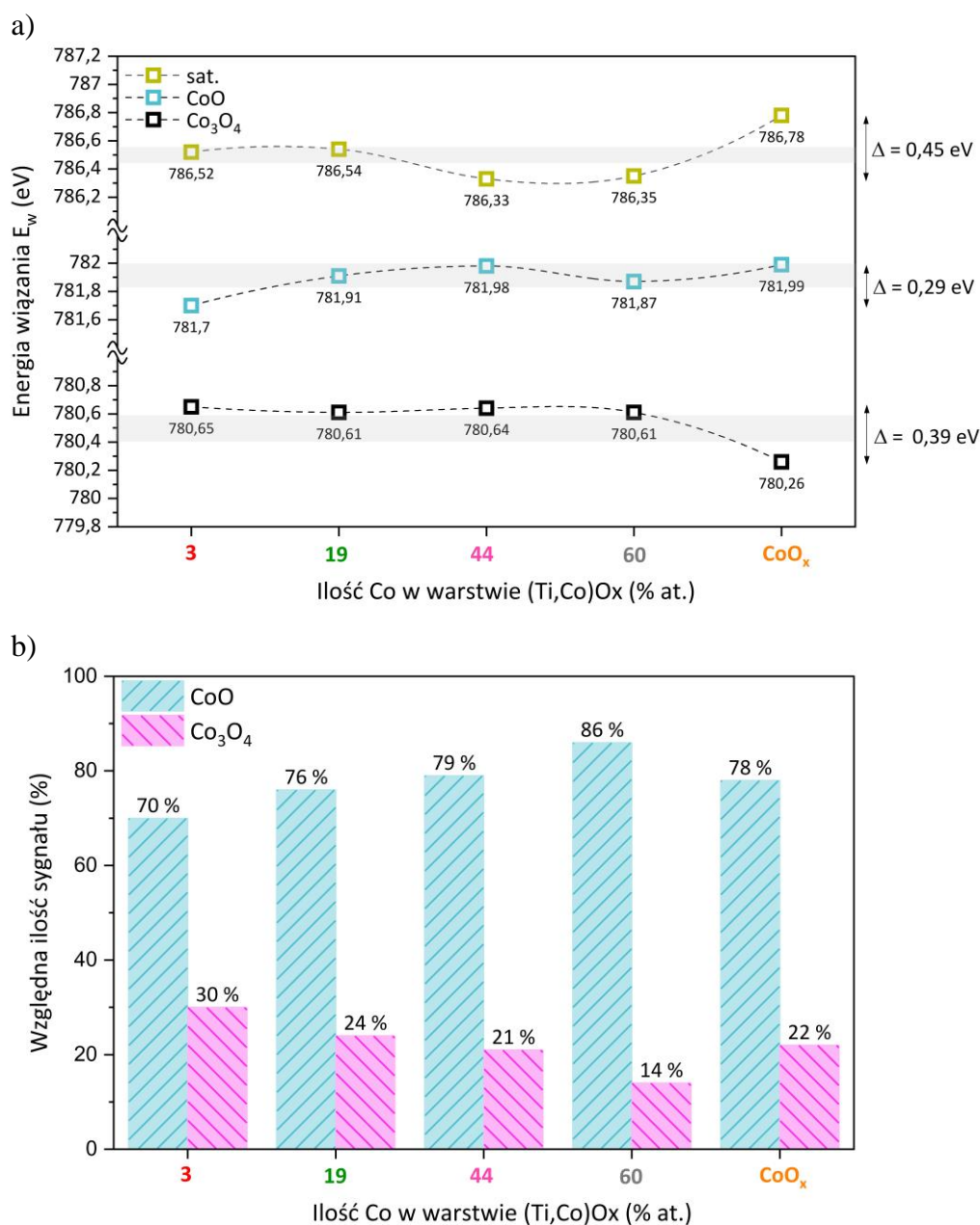
na dekonwolucji widm z użyciem oprogramowania CasaXPS. Widma te zostały zdekomponowane na dwa główne piki i satelitę (786,5 eV).



Rys. 6.12. Widma XPS dla stanu Co2p<sub>3/2</sub> cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> oraz CoO<sub>x</sub> wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]

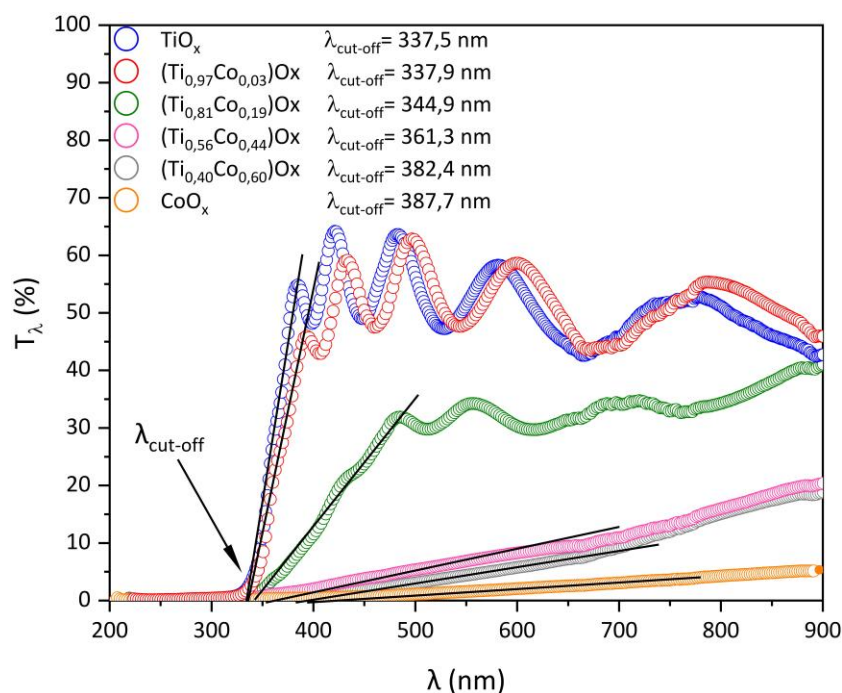
Pierwszy pik Co2p<sub>3/2</sub> położony przy ok. 781,8 eV jest związany z jonami Co<sup>2+</sup>, co potwierdza obecność formy CoO [208, 209, 212, 213]. Drugi pik Co2p<sub>3/2</sub> zlokalizowany przy ok. 780,6 eV odpowiada jonom Co<sup>2+</sup> oraz Co<sup>3+</sup> i jest powiązany z występowaniem formy Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [208, 209, 212÷215]. Różnice w położeniu pików dubletu Co2p<sub>3/2</sub> między poszczególnymi warstwami są bardzo małe, tj. poniżej 0,5 eV (rys. 6.13a). Porównanie obszarów pod pikami wykazało,

że procentowa ilość sygnału od jonów Co na drugim stopniu utlenienia (+2) jest od 3 do 4 razy większa niż na trzecim stopniu (+3). Oprócz tego wraz ze wzrostem ilości Co w warstwach (Ti,Co)O<sub>x</sub> wzrasta procentowa zawartość formy CoO kosztem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> choć zmiany te nie przekraczają 15 % (rys. 6.13b). W dostępnych publikacjach nie ma doniesień o mieszaninach tlenków na bazie tytanu i kobaltu, stąd trudno wyniki tych analiz odnieść do właściwości innych nanomateriałów, nanocząstek, a zwłaszcza powłok o podobnym składzie materiałowym [101].



Rys. 6.13. Wpływ ilości kobaltu w cienkich warstwach (Ti,Co)O<sub>x</sub> na: a) położenie pików dla stanu Co2p<sub>3/2</sub> oraz b) względną ilość sygnału od CoO oraz Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (w stosunku do sumarycznego sygnału dla Co2p<sub>3/2</sub>) wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]

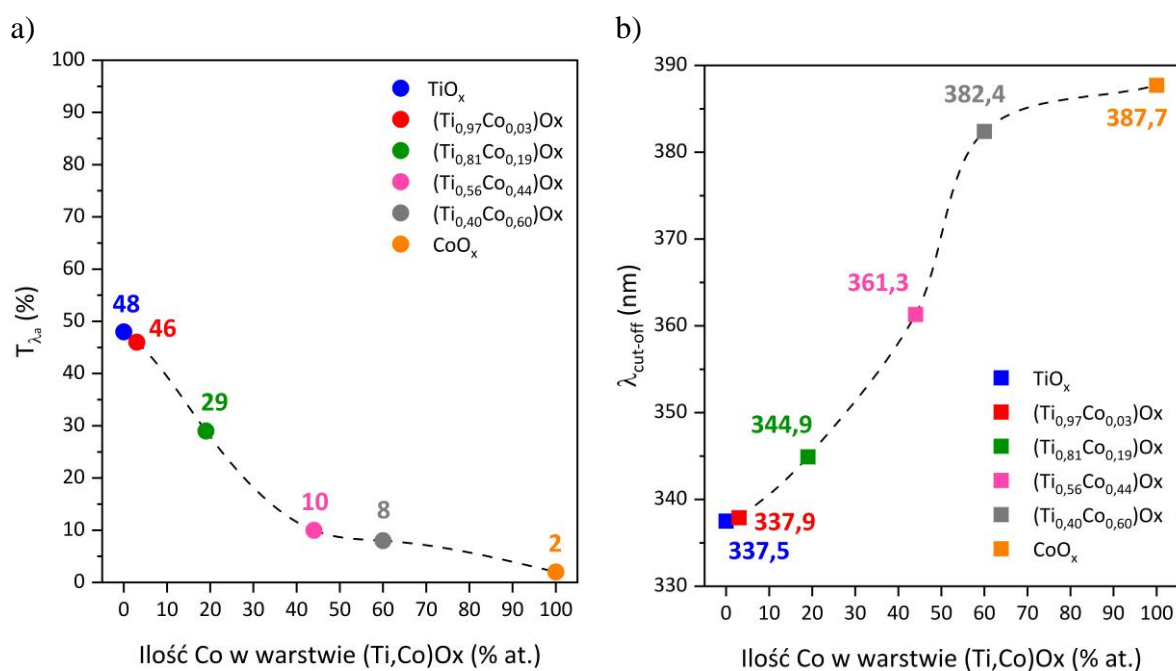
Kolejnym etapem charakteryzacji wytworzonych cienkich warstw była analiza ich właściwości optycznych na podstawie charakterystyk transmisji światła (rys. 6.14) [37]. W przypadku niedomieszkowanego  $\text{TiO}_x$  średni poziom transmisji wynosił  $T_{\lambda a} = 48\%$  (średnia transmisja odniesiona do obszaru pod charakterystyką w zakresie od 300 nm do 900 nm) był najwyższy w porównaniu do innych warstw (rys. 6.15a). Wprowadzenie kobaltu do matrycy  $\text{TiO}_x$  spowodowało zmniejszenie jej przezroczystości. Średni poziom transmisji warstw zawierających 3% at. i 19% at. kobaltu wynosił odpowiednio 46% i 29% (rys. 6.15a).



Rys. 6.14. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  oraz  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  z różną ilością Co (3%, 19%, 44% i 60% at.) wytworzonych w procesie rozpylania magnetroneowego z impulsowym dozowaniem gazów. Oznaczenia:  $T_\lambda$  – transmisja światła,  $\lambda_{\text{cut-off}}$  – położenie krawędzi absorpcji optycznej [37]

Zwiększenie ilości Co spowodowało istotne obniżenie poziomu przezroczystości (poniżej 10%) zarówno dla  $(\text{Ti}_{0.56}\text{Co}_{0.44})\text{O}_x$  jak i  $(\text{Ti}_{0.40}\text{Co}_{0.60})\text{O}_x$ . Natomiast w przypadku  $\text{CoO}_x$  otrzymano prawie całkowicie nieprzezroczystą warstwę ( $T_{\lambda a} < 2\%$ ) (rys. 6.15a). Oznacza to, że poziom transmisji warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  maleje wraz ze wzrostem ilości Co, co jest zgodne z wynikami prezentowanymi w nielicznych pracach na temat podobnych materiałów tlenkowych [np. 34, 88, 110]. Proces wytwarzania GIMS był prowadzony przy małej ilości tlenu (10%) w porównaniu do procesu MS (30%), stąd warstwy te okazały się nieodtlenione i stąd miały tak małą przezroczystość dla światła. Oprócz analizy poziomu transmisji światła

na podstawie charakterystyk  $T_\lambda$  określono położenie krawędzi absorpcji optycznej ( $\lambda_{cut-off}$ ) (rys. 6.15b). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości kobaltu w warstwach położenie  $\lambda_{cut-off}$  przesuwa się w stronę dłuższych fal (tzw. „red shift”) [37]. Efekt ten opisano także w innych pracach [71, 83]. Należy jednak zauważyć, że położenie krawędzi absorpcji optycznej jest również związane z metodą wytwarzania. Stąd podobny efekt uzyskano dla warstw wytworzonych w procesie rozpylania magnetonowego z ciągłym przepływem gazu (co opisano w rozdziale 5.1). Choć przesunięcie  $\lambda_{cut-off}$  w stronę krótszych długości fal tzw. „blue shift” można również zaobserwować dla tego typu materiałów [34]. Sugeruje to, że kluczowy wpływ ma sposób wytwarzania takich materiałów.

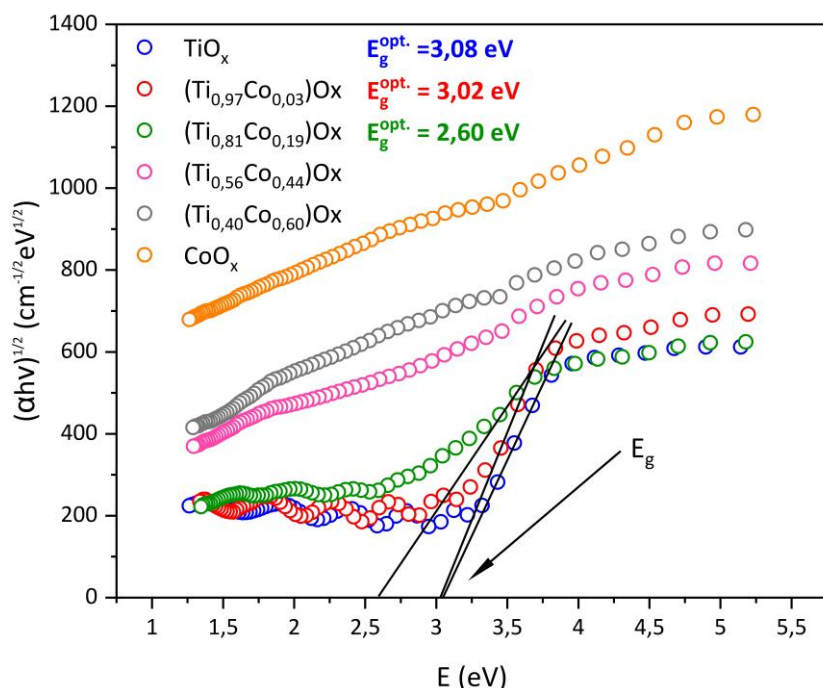


Rys. 6.15. Wpływ ilości Co w cienkich warstwach (Ti,Co)O<sub>x</sub> wytworzonych w procesie rozpylania magnetonowego z impulsowym dozowaniem gazów na: a) średni poziom transmisji ( $T_{\lambda a}$ ), b) położenie krawędzi absorpcji optycznej ( $\lambda_{cut-off}$ ). Oznaczenia:

$T_{\lambda a}$  – średnia transmisja światła w zakresie od 300 nm do 900 nm [37]

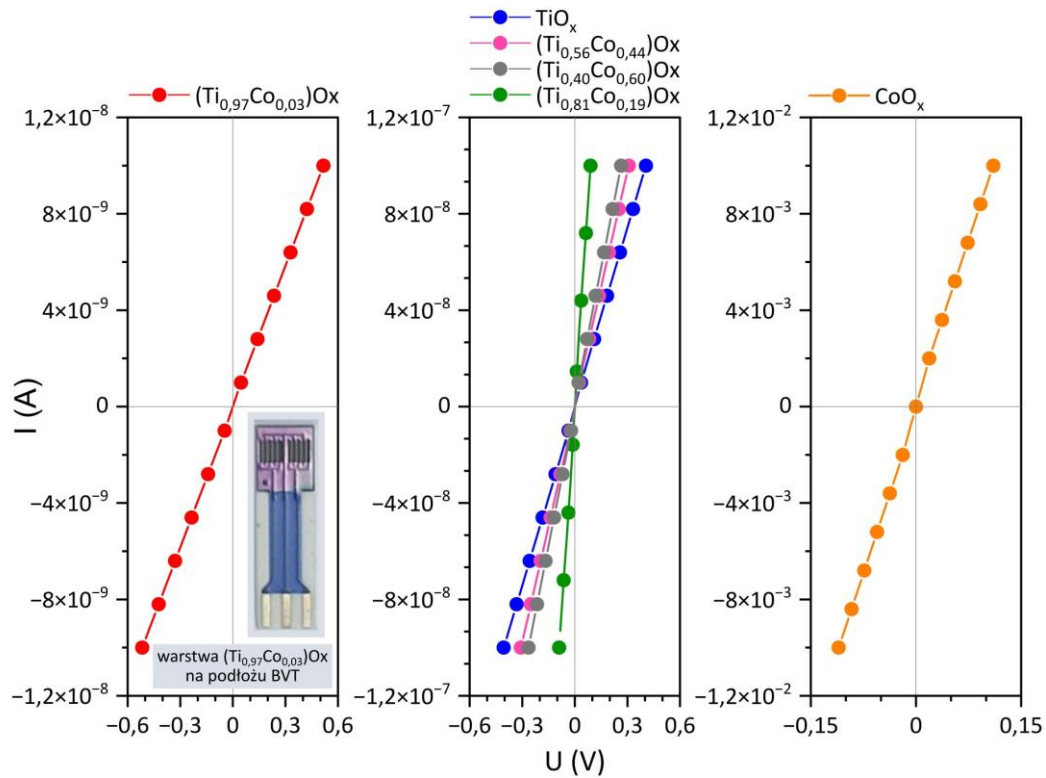
Na podstawie charakterystyk transmisji światła i zależności  $T_{\lambda a}$  (dla przejść skośnych) oszacowano szerokość optycznej przerwy energetycznej ( $E_g^{opt.}$ ) (rys. 6.16). Wartości  $E_g^{opt.}$  dla warstw TiO<sub>x</sub> i (Ti<sub>0,97</sub>Co<sub>0,03</sub>)O<sub>x</sub> były bardzo podobne i wynosiły odpowiednio 3,08 i 3,02 eV. Wzrost ilości Co powodował zmniejszenie wartości  $E_g^{opt.}$ . W przypadku warstwy zawierającej 19% at. Co wynosiła ona 2,26 eV. W przypadku powłok z większą zawartością kobaltu zbyt niski poziom transmisji nie pozwolił na określenie tym sposobem wartości optycznej przerwy energetycznej. Należy jednak zaznaczyć, że uzyskane wyniki są zgodne z

doniesieniami literaturowymi [59, 70]. Nieliczne publikacje na podobny temat pokazują kluczową rolę jaką odgrywa postać i metoda wytwarzania tego typu materiałów. Warto jednak zaznaczyć, że zazwyczaj obserwowane jest zmniejszanie się wartości  $E_g^{opt.}$  wraz ze wzrostem ilości Co [np. 34, 81, 83, 101, 110÷113].

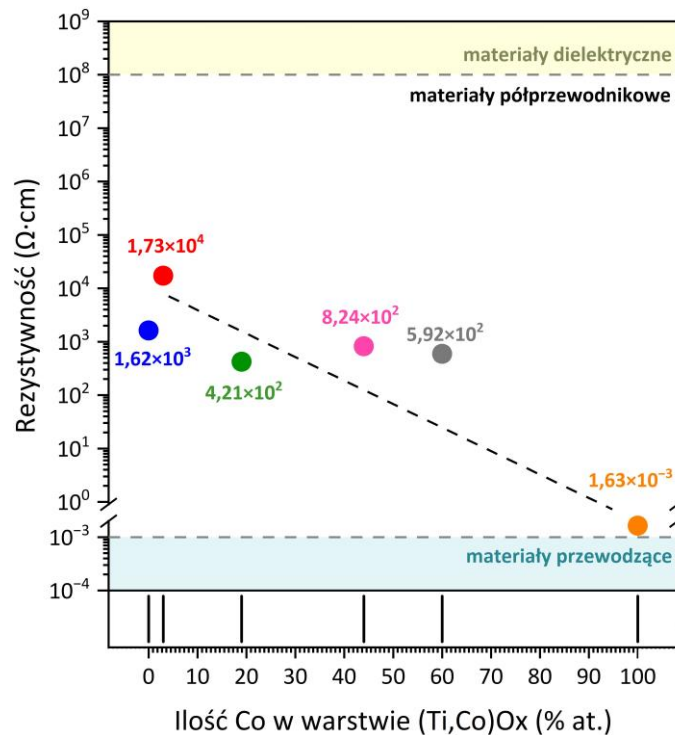


Rys. 6.16. Wykresy Tauca dla cienkich warstw  $TiO_x$ ,  $CoO_x$  oraz  $(Ti,Co)O_x$  z różną ilością Co (3% at., 19% at., 44% at. i 60% at.) wytworzonych za pomocą rozpylania magnetronego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [37]. Oznaczenia:  $E_g^{opt.}$  – szerokość optycznej przerwy energetycznej

Z kolei jeśli chodzi o ocenę wpływu ilości kobaltu na właściwości elektryczne cienkich warstw  $(Ti,Co)O_x$ , wykonano m.in. pomiary ich charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) rys. 6.17. Jak widać każda charakterystyka I-V wykazywała liniową zależność między prądem a napięciem. Wartości rezystywności mieściły się w zakresie od  $10^{-3} \Omega \cdot cm$  do ok.  $10^4 \Omega \cdot cm$ , co wskazuje na znaczne różnice występujące we właściwościach elektrycznych tego typu materiałów (rys. 6.18). Największą wartość rezystywności ( $\rho = 1,73 \cdot 10^4 \Omega \cdot cm$ ) odnotowano dla cienkiej warstwy zawierającej 3% at. Co, która również miała charakterystykę I-V o największym nachyleniu spośród wszystkich wytworzonych powłok. Wraz ze wzrostem ilości kobaltu w warstwach  $(Ti,Co)O_x$  ich rezystywność sukcesywnie malała. Wyniki te zgadzają się z rezultatami osiągniętymi w dostępnej literaturze [71], które przedstawiają również liniowy przebieg charakterystyki I-V w przypadku cienkowarstwowych tlenków na bazie tytanu i kobaltu (rys. 2.29).

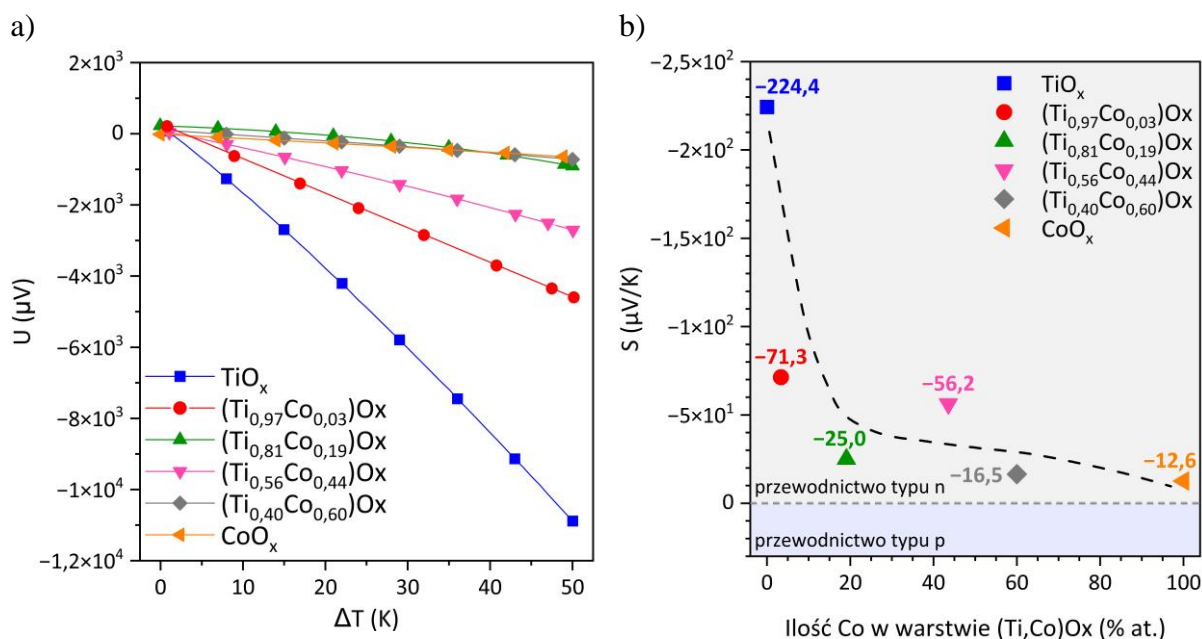


Rys. 6.17. Charakterystyki prądowo-napięciowe (I-V) cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  oraz  $\text{CoO}_x$  wytworzonych za pomocą rozpylania magnetonowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów wraz ze zdjęciem warstwy  $(\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_x$  na podłożu BVT wykorzystanym do pomiarów właściwości elektrycznych [38]. Oznaczenia: BVT – podłoże ceramiczne typu BVT z elektrodami



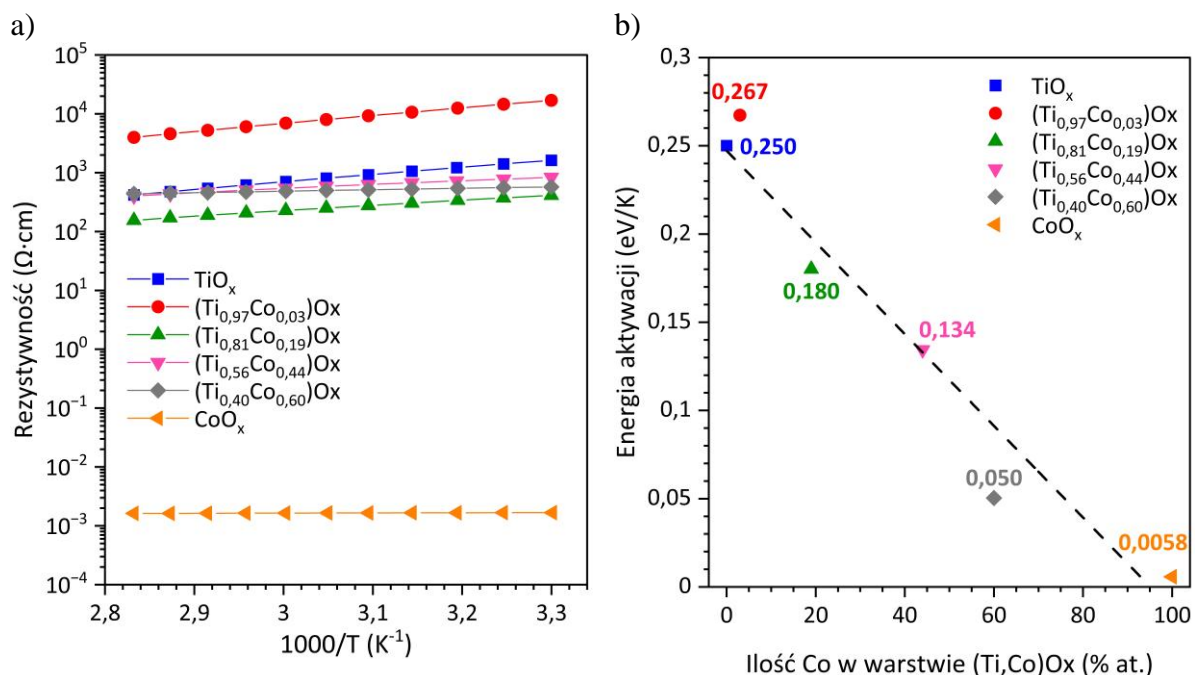
Rys. 6.18. Wpływ ilości kobaltu w cienkich warstwach  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  na ich rezystywność [38]

Badania dotyczące właściwości elektrycznych powłok uwzględniają również ich zachowanie pod wpływem temperatury. Charakter przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  i  $\text{CoO}_x$  określono za pomocą pomiarów termoelektrycznych. Na rys. 6.19a przedstawiono charakterystyki napięcia termoelektrycznego ( $U_{\text{Seebecka}}$ ) w funkcji różnicy temperatury  $\Delta T$  pomiędzy dwoma przeciwległymi kontaktami na przygotowanych strukturach cienkowarstwowych. Na podstawie liniowej aproksymacji tych charakterystyk wyznaczono współczynnik Seebecka ( $S$ ), co przedstawiono na rys. 6.19b. Ujemny znak współczynnika Seebecka ( $S$ ) dla wszystkich powłok wskazuje na elektronowy (typ n) przewodnictwa elektrycznego. Warto jednak zauważyć, że wartość tego parametru ( $S$ ) dla  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  była dość mała już dla warstwy zawierającej 19% at. Co i zmniejszała się wraz ze wzrostem ilości kobaltu, co sugeruje słaby typ n. Jedyna istniejąca pozycja literaturowa na ten temat [34] sugeruje, że nanomateriały na bazie tlenku tytanu i kobaltu mogą jednak wykazywać typ p. Należy jednak zauważyć, że wnioski te wynikają z obliczeń, a nie z rzeczywistych pomiarów. Natomiast, omawiane w rozprawie powłoki cienkowarstwowe były wytwarzane w procesie GIMS (z tzw. deficytem tlenowym), który mógł być również odpowiedzialny za otrzymywanie słabego typu n, nawet w przypadku warstwy  $\text{CoO}_x$  [38].



Rys. 6.19. Charakterystyki termoelektryczne (a) oraz wpływ zawartości Co na współczynnik Seebecka (b) cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  wytworzonych za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów. Oznaczenia:  $U$  – napięcie termoelektryczne,  $\Delta T$  – różnica temperatury,  $S$  – współczynnik Seebecka [38]

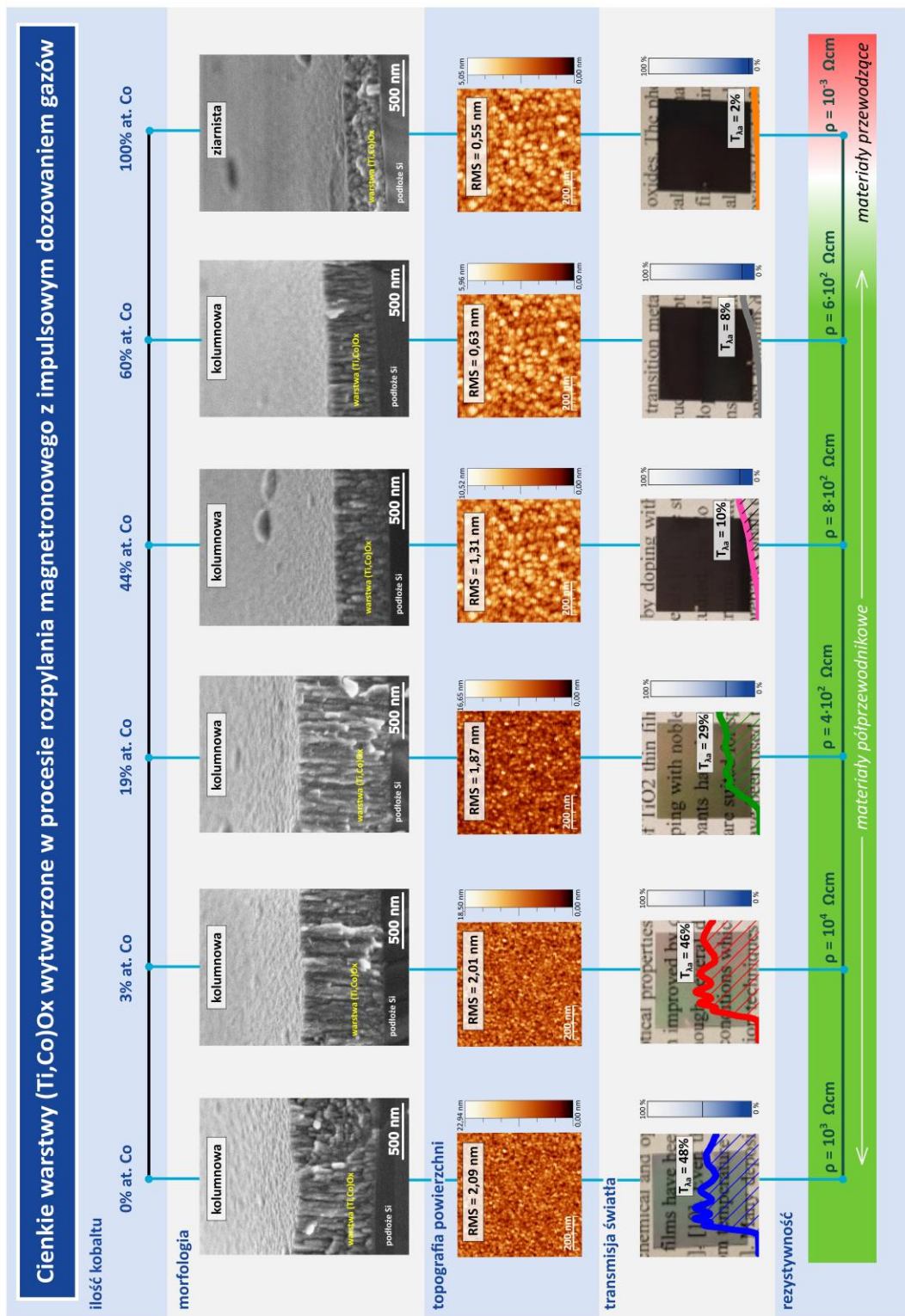
Na rys. 6.20a przedstawiono rezystywność warstw w funkcji temperatury. Jak widać, niezależnie od ilości Co w warstwach (Ti,Co)O<sub>x</sub> ich rezystywność zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na półprzewodnikowy charakter wszystkich wytworzonych cienkich warstw. Analizując nachylenie log( $\rho$ ) w funkcji 1000/T wyznaczono ich energię aktywacji termicznej ( $E_a$ ) za pomocą wykładniczego wzoru Arrheniusa (rys. 6.20b). Wartość tego parametru była w zakresie od 0,0058 eV do 0,267 eV, przy czym największą wartość otrzymano dla warstwy zawierającej 3% at. Co.



Rys. 6.20. Zależność rezystywności od temperatury (a) oraz wpływ ilości Co na wartość energii aktywacji (b) cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  wytworzonych za pomocą rozpylania magnetronowego w procesie z impulsowym dozowaniem gazów [38]

## 6.2. Analiza wybranych właściwości cienkich warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> otrzymanych w procesie GIMS i ocena możliwości ich zastosowania jako powłok funkcjonalnych

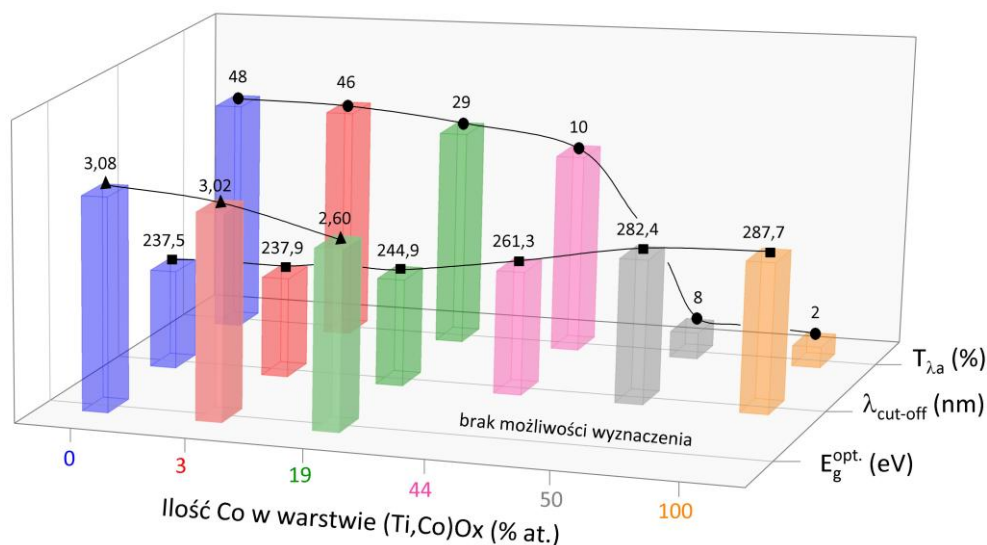
Kompleksowa analiza właściwości cienkich warstw na bazie Ti i Co wytworzonych w procesie GIMS pokazała, że kluczowe było otrzymanie warstw, które charakteryzowały się właściwościami półprzewodnikowymi i zachowały względnie duży poziom transmisji. Na rys. 6.21 zamieszczono zestawienie wybranych parametrów tych warstw, które otrzymano na podstawie badań właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych, co szczegółowo przedstawiono w podrozdziale 6.1.



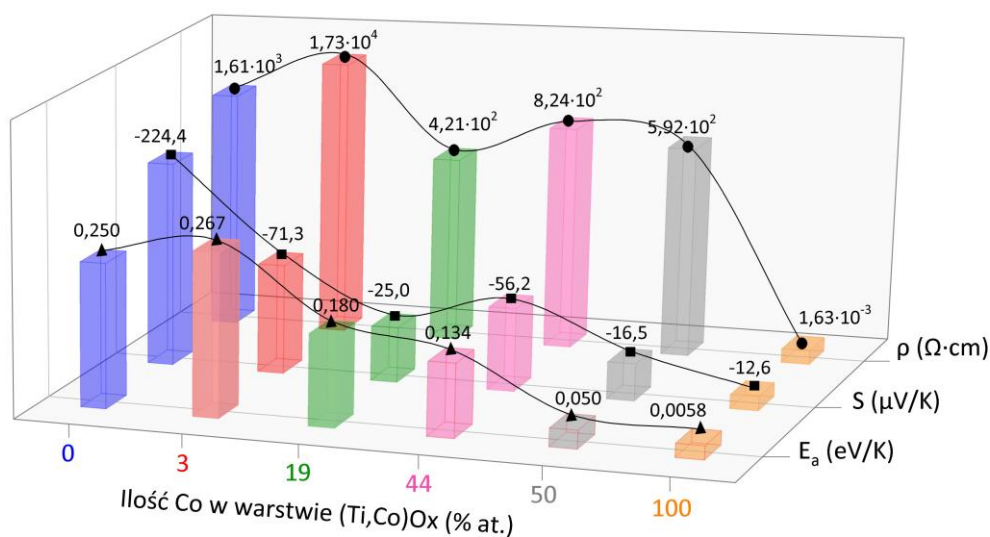
Rys. 6.21. Zestawienie wybranych wyników badań dotyczących właściwości cienkich warstw  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti,Co})\text{O}_x$  oraz  $\text{CoO}_x$  wytworzonych w procesie rozpylania magnetronego z dozowaniem gazów [37, 38]

Jak widać powłoki (Ti,Co)Ox charakteryzują się kolumnową mikrostrukturą, stosunkowo wysokim poziomem przezroczystości (dla warstw z zawartością < 19% at. Co) przy jednoczesnym zachowaniu ich właściwości półprzewodnikowych (rys. 6.21), co zwiększa ich potencjał aplikacyjny np. w elektronice. Na rys. 6.22 zamieszczono zestawienie przedstawiające wpływ ilości Co w warstwie (Ti,Co)Ox na ich wybrane parametry optyczne i elektryczne [37, 38].

a)



b)



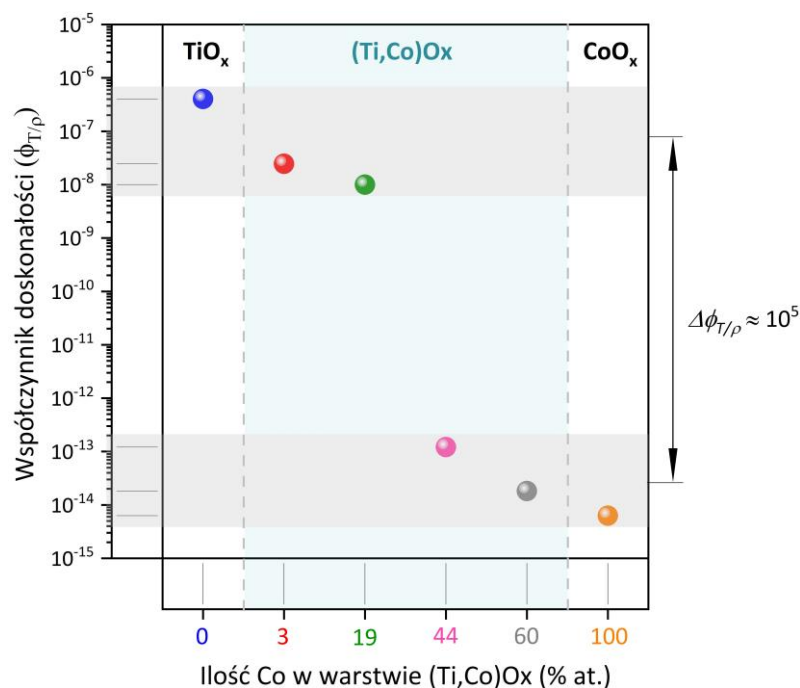
Rys. 6.22. Wpływ ilości kobaltu na wybrane właściwości: a) optyczne [37] oraz b) elektryczne [38] cienkich warstw (Ti,Co)Ox wytworzonych w procesie GIMS

Parametrem, który umożliwia porównanie mieszanin wytworzonych tlenków pod kątem ich rezystywności i jednocześnie przezroczystości jest współczynnik doskonałości  $\phi_{T/\rho}$  (ang. *Figure of Merit*) zdefiniowany jako [234]:

$$\phi_{T/\rho} = \frac{T_{\lambda a}^{10}}{\rho},$$

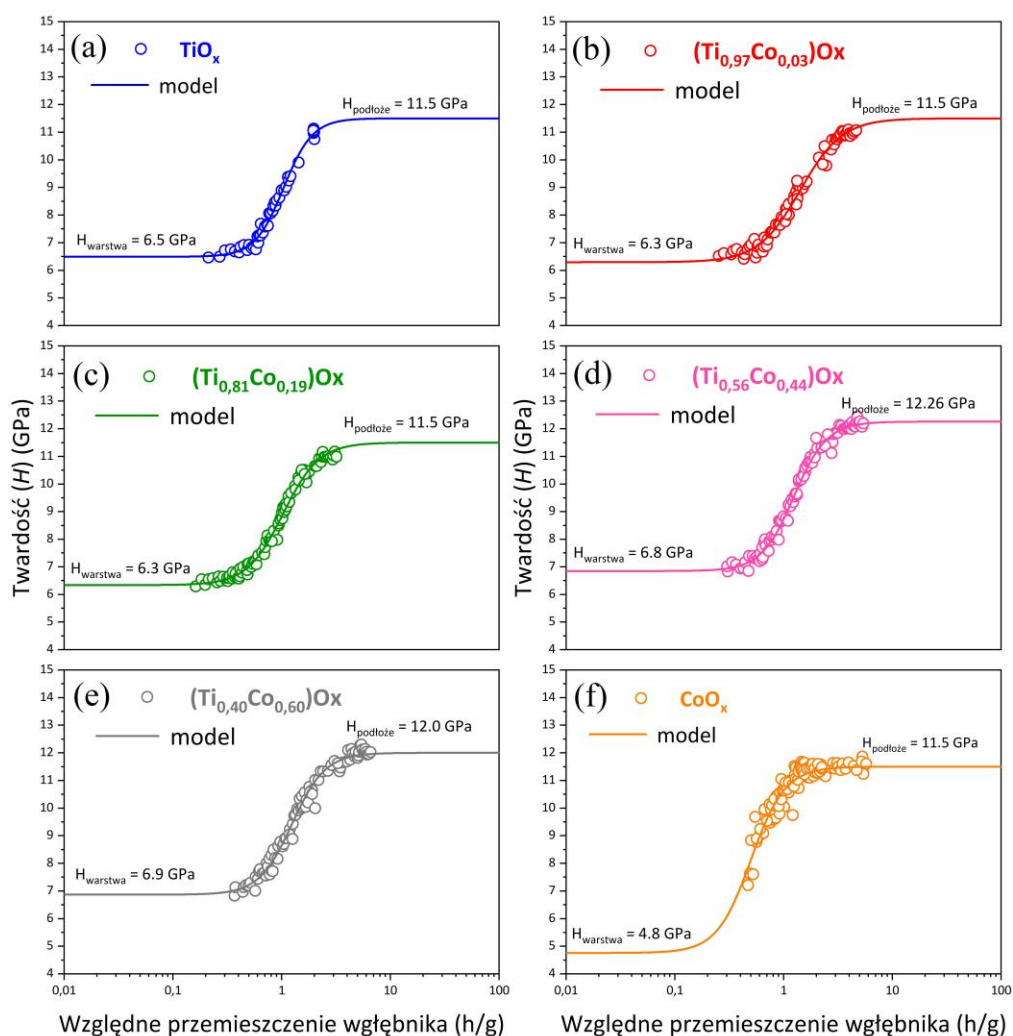
gdzie:  $T_{\lambda a}$  – średnia wartość współczynnika transmisji światła,  $\rho$  – rezystywność.

Przezroczyste materiały półprzewodzące pełnią kluczową rolę w konstrukcji różnych elementów dla potrzeb transparentnej elektroniki. Na rys. 6.23 przedstawiono wpływ ilości kobaltu na wyznaczony współczynnik doskonałości ( $\phi_{T/\rho}$ ) warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub> oraz CoO<sub>x</sub> wytworzonych w procesie rozpylania magnetonowego z impulsowym dozowaniem gazów. Jak widać powłoki zawierające 3% at., 19% at. Co oraz TiO<sub>x</sub> miały ok. 5 rzędów większą wartość parametru  $\phi_{T/\rho}$ , niż warstwy z większą ilością kobaltu tj. 44% at., 60% at. i CoO<sub>x</sub>. Jest to spowodowane głównie przez wysoki poziom transmisji światła, którym charakteryzowały się warstwy o mniejszej zawartości kobaltu. Spośród wytworzonych w tej rozprawie warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub>, najlepszym współczynnikiem doskonałości ( $\phi_{T/\rho}$ ), tj. o największej wartości, okazała się powłoka (Ti<sub>0,97</sub>Co<sub>0,03</sub>)O<sub>x</sub>. Oznacza to, że miała ona dużą przezroczystość przy jednocześnie niskiej rezystywności. Jest ona dobrym materiałem do nowoczesnych rozwiązań w obszarze elektroniki [234].



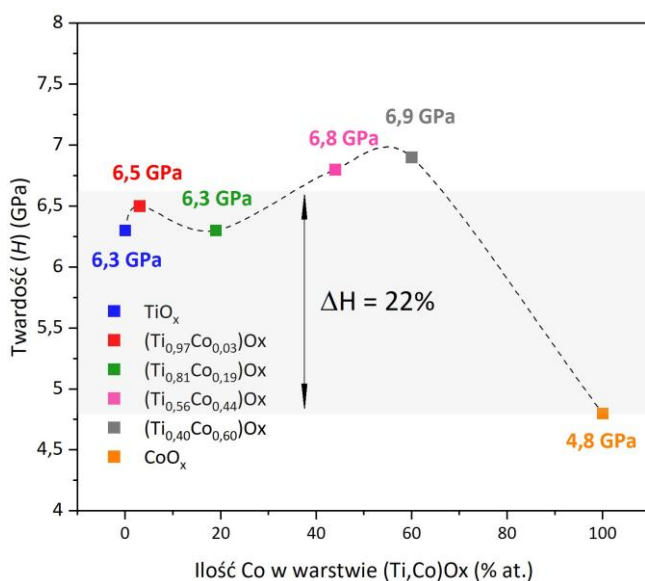
Rys. 6.23. Wpływ ilości kobaltu na wartość współczynnika doskonałości ( $\phi_{T/\rho}$ ) warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> wytworzonych w procesie GIMS

Kolejnym czynnikiem decydującym o możliwości zastosowania półprzewodnikowych materiałów cienkowarstwowych jako powłok funkcjonalnych coraz częściej jest ich twardość. Przekłada się to na odporność mechaniczną, a przez to i ich trwałość. W ramach rozprawy doktorskiej zbadano również wpływ ilości Co na twardość warstw na bazie tlenku tytanu za pomocą nanoindentacji. Rys. 6.24 przedstawia wyniki badań twardości ( $H$ ) w funkcji względnego przemieszczenia diamentowego nanoindentera Vickersa (CSM Instruments NHTT 01-03620) dla wszystkich przygotowanych powłok  $\text{TiO}_x$ ,  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  i  $\text{CoO}_x$  (wyznaczone przy użyciu metody Olivera i Pharra [235, 236]). Jak widać domieszkowanie Co nie obniża twardości w stosunku do  $\text{TiO}_x$ .

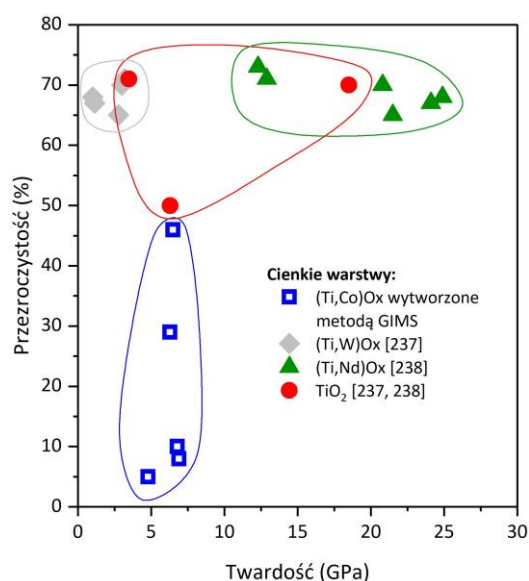


Rys. 6.24. Wyniki badań twardości cienkich warstw: a)  $\text{TiO}_x$ , b)  $(\text{Ti}_{0,93}\text{Co}_{0,03})\text{O}_x$ , c)  $(\text{Ti}_{0,81}\text{Co}_{0,19})\text{O}_x$ , d)  $(\text{Ti}_{0,56}\text{Co}_{0,44})\text{O}_x$ , e)  $(\text{Ti}_{0,40}\text{Co}_{0,60})\text{O}_x$  i f)  $\text{CoO}_x$ , które wytworzono w procesie rozpylania magnetonowego z impulsowym dozowaniem gazów [37]. Oznaczenia:  $H_{\text{warstwa}}$  – twardość warstwy,  $H_{\text{podłoże}}$  – twardość podłoża, h/g – względne przemieszczenie węgelnika nanoindentera

W przypadku warstw  $\text{TiO}_x$  twardość ( $H$ ) wynosiła 6,3 GPa, a dla warstwy  $(\text{Ti}_{0,81}\text{Co}_{0,19})\text{O}_x$  była ona na takim samym poziomie. Z kolei dla pozostałych warstw twardość była większa tj. o 0,2 GPa dla warstwy  $(\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_x$ ; o 0,5 GPa dla warstwy  $(\text{Ti}_{0,56}\text{Co}_{0,44})\text{O}_x$ ; o 0,6 GPa dla warstwy  $(\text{Ti}_{0,40}\text{Co}_{0,60})\text{O}_x$  [37]. Natomiast dla powłoki  $\text{CoO}_x$  otrzymano niższą wartość tego parametru tj.  $H = 4,8$  GPa (rys. 6.25). Wyniki te mogą być także związane z wpływem mikrostruktury powłok na ich twardość, ponieważ warstwy  $\text{TiO}_x$  i  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  miały budowę kolumnową, podczas gdy ziarnista warstwa  $\text{CoO}_x$  miała twardość mniejszą o ok. 22 %. Niestety obecny stan wiedzy na temat tego typu materiałów cienkowarstwowych jest zbyt ubogi, ponieważ brakuje danych dotyczących twardości tlenków na bazie Ti-Co, stąd kompleksowa analiza w tym zakresie jest utrudniona. Niemniej jednak ich twardość można porównać z takimi materiałami wytwarzanymi metodą rozpylania magnetronowego, jak  $(\text{Ti},\text{W})\text{O}_x$  [237],  $(\text{Ti},\text{Nd})\text{O}_x$  [238], czy też  $\text{TiO}_2$  [237, 238] (rys. 6.26). Jak widać, zarówno twardość, jak i przezroczystość warstw  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_x$  jest mniejsza od pozostałych powłok tlenkowych, ale jest to wynikiem silnego wpływu parametrów procesu ich wytwarzania. W szczególności wynika to z małej zawartości tlenu w mieszaninie Ar:O<sub>2</sub> wstrzykiwanej w procesie GIMS nad metaliczny target.



Rys. 6.25. Wpływ ilości kobaltu na twardość ( $H$ ) warstw na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu wytworzonych metodą GIMS [37].  
Oznaczenia:  $H$  – twardość



Rys. 6.26. Porównanie twardości cienkich warstw o różnym składzie materiałowym w zależności od ich przezroczystości (na podstawie, m.in. [237], [238])

W celu określenia potencjalnego obszaru zastosowania warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub> zbadano również ich odpowiedź na obecność gazu na przykładzie wodoru. Na rys. 6.27 przedstawiono wyniki badań rezystancji wytworzonych struktur tlenkowych w obecności H<sub>2</sub> o stężeniu 100 ppm w funkcji czasu wraz ze zdjęciami wnętrza komory z próbką testową. Pomiarów sensorowych wykonano przy użyciu mieszaniny Ar:H<sub>2</sub>, podczas gdy odtrucie powłok przeprowadzono w atmosferze syntetycznego powietrza, uzyskanego przy użyciu sprężarki Atlas Copco GX FF z filtrem adsorpcyjnym z węgla aktywnego (seria Donaldson AK) i zintegrowanym z osuszaczem powietrza, który zapewniał poziom wilgotności mniejszy niż 10 %. Reakcję wszystkich warstw na wodór badano przez 30 min, a następnie odtruwano je w powietrzu również przez 30 min. Przepływ gazu wynoszący 1000 sccm był kontrolowany przy użyciu regulatorów przepływu masowego MKS. Pomiarów wykonano w temperaturze 200 °C, dlatego struktury poddano wygrzewaniu również w tej temperaturze przez 6 godzin w celu ich stabilizacji. Odpowiedź określono na podstawie zmian rezystancji i zmierzono ją elektrometrem Keithley 6517 A. Do badań użyto próbek w postaci powłok osadzonych na podłożu BVT. Brak dodatkowej warstwy katalizatora na ich powierzchni miał na celu umożliwić ocenę zachowania samej warstwy, tj. bez wpływu takich katalizatorów, jak np. Pd lub Pt. Uzyskane wyniki pokazały, że zarówno warstwa TiO<sub>x</sub>, jak i Ti<sub>0,97</sub>Co<sub>0,03</sub>O<sub>x</sub> reagowały na obecność wodoru jak typowe tlenki metali o przewodnictwie elektronowym. Taki charakter odpowiedzi może być również spowodowany mniejszą zawartością tlenu w tych warstwach. Natomiast dla pozostałych warstw (Ti,Co)O<sub>x</sub>, które zawierały większą ilość kobaltu oraz dla powłoki CoO<sub>x</sub> nie zaobserwowano żadnej reakcji na wprowadzenie do komory H<sub>2</sub> [239, 240].

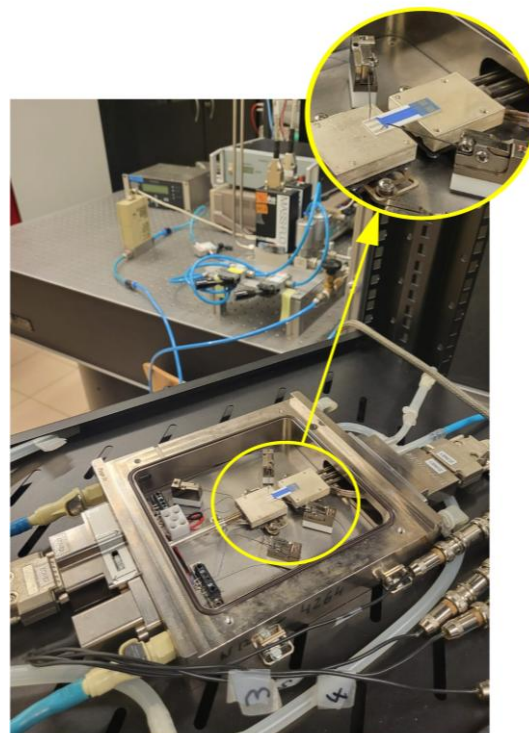
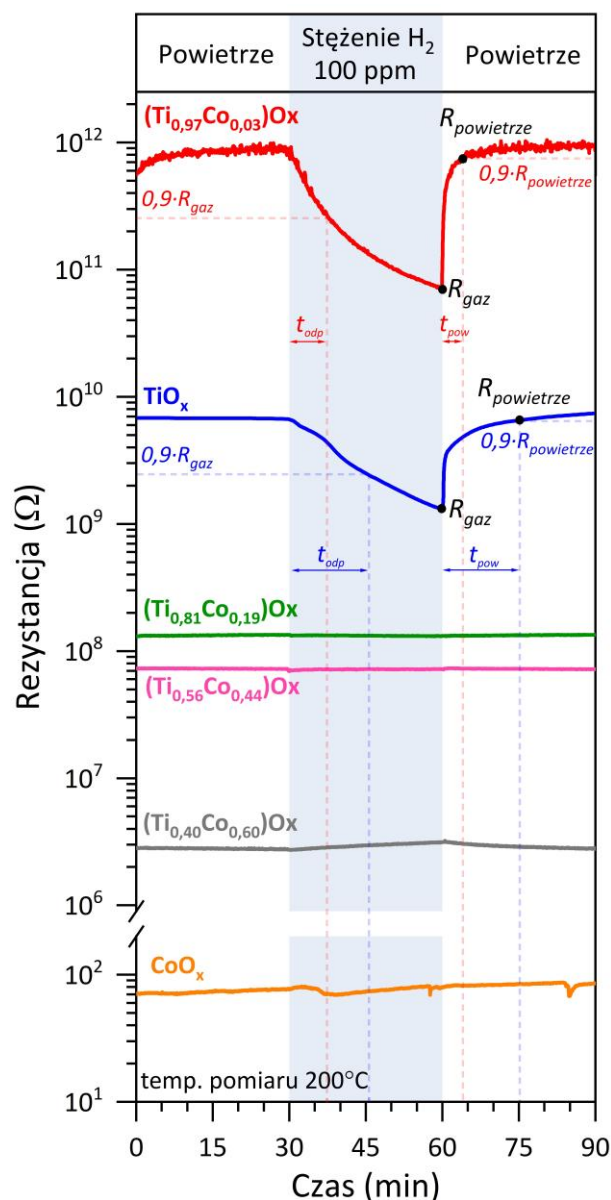
W celu analizy właściwości sensorowych badanych powłok, wyznaczono ich odpowiedź sensorową SR (ang. *Sensor Response*) (rys. 6.27). Wartość tego parametru określono zgodnie z równaniem [142, 182, 241]:

$$SR = \frac{R_{powietrze}}{R_{gaz}}$$

gdzie:  $R_{gaz}$  to rezystancja cienkiej warstwy w atmosferze wodoru, a  $R_{powietrze}$  jej wartość w otaczającym powietrzu.

Wyznaczono również dynamikę zmiany rezystancji badanych struktur tj. czasy odpowiedzi ( $t_{odp}$ ) i powrotu ( $t_{pow}$ ), które definiuje się jako czas potrzebny do osiągnięcia 90 % różnicy pomiędzy rezystancją w powietrzu ( $R_{powietrze}$ ), a rezystancją w atmosferze gazu ( $R_{gaz}$ ) [242]. Na rys. 6.27 został przedstawiony sposób wyznaczenia tych parametrów. W przypadku warstwy na bazie tlenku tytanu czasy odpowiedzi i powrotu wynosiły kolejno 16 min i 15 min.

Natomiast dla warstwy (Ti,Co)Ox zawierającej 3% at. kobaltu czasy te wynosiły odpowiednio 7 min oraz 4 min. Można więc stwierdzić, że warstwa (Ti,Co)Ox reagowała ponad 2-krotnie szybciej niż powłoka TiO<sub>x</sub>.

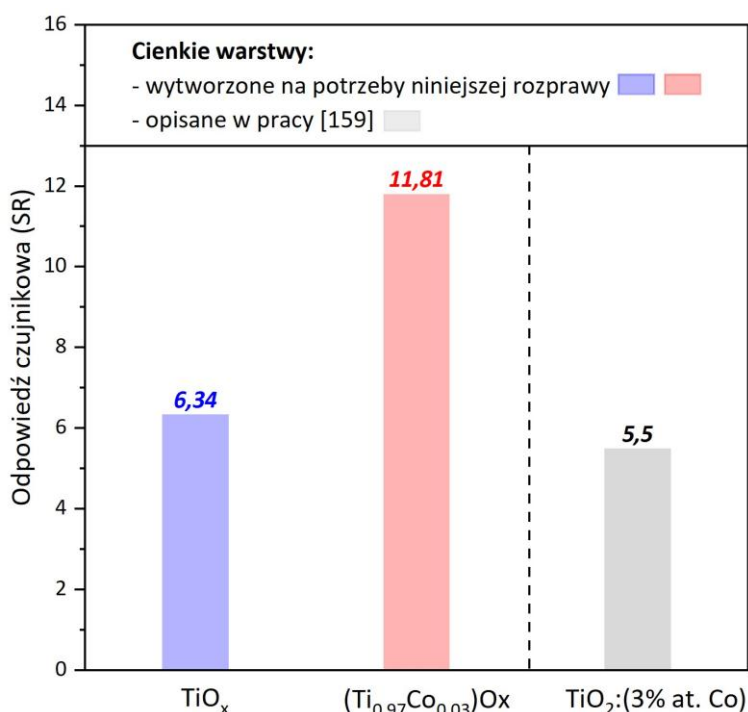


Rys. 6.27. Zmiana rezystancji cienkich warstw TiO<sub>x</sub>, (Ti,Co)Ox, CoO<sub>x</sub> pod wpływem H<sub>2</sub> o stężeniu 100 ppm w temp. 200 °C oraz widok wnętrza komory pomiarowej z próbką.

Oznaczenia:  $R_{powietrze}$  – rezystancja warstwy w powietrzu,  $R_{gaz}$  – rezystancja warstwy w wodorze,  $t_{odp}$  – czas odpowiedzi,  $t_{pow}$  – czas powrotu.

Porównując odpowiedź czujnikową warstw w postaci mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu z TiO<sub>x</sub> można zaobserwować wzrost parametru  $SR$  dla warstwy zawierającej 3% at. Co, która wynosiła  $SR = 11,81$  (rys. 6.28). Wartość ta była ok. 2 razy większa niż dla TiO<sub>x</sub>,

dla którego  $SR = 6,34$ . Wzrost wartości tego parametru można przypisać głównie efektowi domieszkowania Co [239]. W literaturze nie odnotowano do tej pory tak dużej odpowiedzi czujnikowej na wodór dla warstw na bazie mieszaniny tlenków tytanu i kobaltu. Dla porównania warto przytoczyć wyniki zamieszczone w pracy Zhong Li i innych [159], gdzie mezoporowata warstwa o podobnym składzie materiałowym tj.  $TiO_2$ -(3% at. Co) również poddana działaniu wodoru o stężeniu 100 ppm uzyskała  $SR$  na poziomie 5,5. Jest to jedyna publikacja, której wyniki odpowiedzi czujnikowej można porównać z warstwą  $(Ti_{0,97}Co_{0,03})O_x$  przedstawioną w niniejszej pracy. Zatem odpowiedź czujnikowa struktury wytworzonej na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej tj.  $(Ti_{0,97}Co_{0,03})O_x$  była prawie 2-krotnie większa. Jest to niezwykle obiecujący wynik i wskazuje na duży potencjał aplikacyjny wytworzonych warstw  $(Ti,Co)O_x$  jako powłok funkcjonalnych do zastosowania w technologii sensorowej.



Rys. 6.28. Odpowiedź czujnikowa ( $SR$ ) na  $H_2$  warstw  $TiO_x$  oraz  $(Ti_{0,97}Co_{0,03})O_x$  wytworzonych w procesie GIMS oraz  $TiO_2$ -(3% at. Co) opisanych w pracy [159]

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań dotyczących cienkich warstw  $(Ti,Co)O_x$  wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego z impulsowym dozowaniem gazów można stwierdzić, że najbardziej perspektywiczną pod względem zastosowania okazała się powłoka zawierająca 3% at. Co. Jej stosunkowo wysoki poziom przezroczystości (tj.  $T_\lambda = 46\%$ ), twardość (tj.  $H = 6,5$  GPa) oraz obiecująca wartość odpowiedzi czujnikowej na wodór ( $SR = 11,81$ ) potwierdza, że powłoki na bazie mieszaniny tlenków Ti i Co mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w transparentnej elektronice, m.in. jako przezroczyste sensory gazów.

## 7. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono kompleksowe opracowanie poświęcone analizie właściwości powłok cienkowarstwowych na bazie mieszanin tlenków tytanu i kobaltu, które wytworzono metodą rozpylania magnetronowego. Przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat tego typu nanomateriałów (rozdział 2) wykazał, iż połączenie zalet jakimi cechuje się dwutlenek tytanu oraz tlenki kobaltu może mieć duży potencjał aplikacyjny, jeśli chodzi o ich zastosowanie m.in. w elektronice jako funkcjonalnych powłok cienkowarstwowych. Zamieszczony w rozdziale 2 przegląd literatury na temat właściwości tego typu materiałów jasno wskazuje, że są one obecnie wytwarzane w różnej postaci (tj. nanocząstek, nanorurek, cienkich warstw) i zawierają kobalt głównie w ilości mniejszej niż 15% at. Są one wytwarzane za pomocą różnych metod, a także często dodatkowo poddawane wygrzewaniu w wysokiej temperaturze. W efekcie przekłada się to na ich bardzo duże zróżnicowanie, które uniemożliwia rzetelne porównanie właściwości tlenków na bazie mieszanin tytanu i kobaltu. W związku z tym, realizacja niniejszej pracy miała na celu porównanie właściwości tego typu materiałów i określenie potencjalnych możliwości ich zastosowania.

W ramach realizacji niniejszej rozprawy wytworzono dwa typy próbek przy użyciu metody rozpylania magnetronowego, co szczegółowo opisano w rozdziale 4. Były to cienkie warstwy (Ti,Co)Ox naniesione z metalicznych targetów Ti-Co w procesie rozpylania magnetronowego z ciągłym przepływem gazów (podrozdział 4.1) [36]. Charakteryzowały się one dużym średnim poziomem przezroczystości tj. około 65% (rys. 5.18), a także dużą rezystancją tj. na poziomie  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  (rys. 5.27) [36]. Jak pokazano w pracy (rozdz. 5) materiały te mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki funkcjonalne z uwagi na występowanie w nich efektu o charakterze memrystorowym (rys. 5.17), a także ich aktywność fotokatalityczną (rys. 5.20). Kompleksowa analiza wyników wykazała, że w tym obszarze najbardziej perspektywiczne są warstwy (Ti,Co)Ox zawierające małe ilości kobaltu tj. 2% at. i 18% at. [36].

Z kolei druga część badań dotyczyła cienkich warstw (Ti,Co)Ox, które wytworzono w procesie rozpylania magnetronowego z impulsowym dozowaniem gazów do komory tj. GIMS (ang. *Gas Impulse Magnetron Sputtering*) (podrozdział 4.2) [37, 38]. Warstwy te naniesiono rozpylając metaliczne targety Ti-Co w atmosferze Ar:O<sub>2</sub> o małej zawartości tlenu tj. gdzie stosunek obu tych gazów wynosił 9:1 (tab. 4.2). Pozwoliło to na wytworzenie warstw o właściwościach półprzewodnikowych, które zachowały względnie duży poziom transmisji światła, jako kompromis [37, 38]. Spełniały go jednak tylko warstwy zawierające 3% at. i 19% at. Co (rys. 6.22a). Większa ilość Co spowodowała znaczne obniżenie współczynnika transmisji do poziomu  $T_\lambda < 10 \%$  (rys. 6.22a).

Warstwy te charakteryzowały się elektronowym typem przewodnictwa elektrycznego, a także małą rezystywnością w zakresie od  $10^2$  do  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  (rys. 6.22b). Kompleksowa analiza ich właściwości wykazała, że potencjał aplikacyjny w elektronice ma cienka warstwa (Ti,Co)Ox zawierająca 3% at. Co. Wynika to z faktu, że cechowała się ona dużą odpowiedzią czujnikową na wodór ( $SR \approx 12$ ) (rys. 6.28) i to bez dodatkowej warstwy katalizatora. Biorąc pod uwagę stosunkowo duży poziom przezroczystości tej warstwy można stwierdzić, że stanowi ona interesujący obiekt do dalszych badań pod kątem zastosowania w konstrukcji cienkowarstwowych, przezroczystych sensorów gazu (rys. 6.21).

Podsumowując wyniki uzyskane w ramach realizacji niniejszej pracy należy stwierdzić, że zostały one już prawie w całości opublikowane w postaci 4 artykułów w takich czasopismach, jak *Materials* [36], *Coatings* [37, 38] oraz *Journal of Materials Engineering and Performance* [45]. Oznacza to, że rezultaty badań jakie zawarto w rozprawie poruszają aktualną tematykę związaną z wytwarzaniem i charakteryzacją nowoczesnych materiałów funkcjonalnych na potrzeby elektroniki. Stanowią one również podstawę do realizacji kolejnych prac badawczych przez Zespół Technologii Cienkowarstwowych (w Katedrze Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej Politechniki Wrocławskiej) nad nanomateriałami tlenkowymi.

## SPIS LITERATUREY

- [1] Ghouse H., Slewa L., Mahmood M., Rehmat S., Musharrat S., Dahman Y., Importance of nanotechnology, various applications in electronic field, Nanotechnology for Electronic Applications, Springer (2022) [https://doi.org/10.1007/978-981-16-6022-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-6022-1_1)
- [2] Vogel E., Technology and metrology of new electronic materials and devices, Nature Nanotech 2 (2007) 25-32 <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.142>
- [3] Martin-Palma R. J., Martinez-Duart J. M., Nanotechnology for microelectronics and photonics, Second edition Nanophotonic Series Elsevier (2017)
- [4] Kaczmarek D., Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw TiO<sub>2</sub>, Oficyna Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008
- [5] Domaradzki J., Powłoki optyczne na bazie TiO<sub>2</sub>, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010
- [6] Barrett O. R., Quiais-Marthan D. S., Electronics of the SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> interface by soft X-ray photoemission spectroscopy, Surface Science 566 (2004) 526-531 <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.105>
- [7] Fina I., Sanchez F., Epitaxial ferroelectric HfO<sub>2</sub> films: growth, properties, and devices, Applied Electronic Materials 3 (2021) 1530-1549 <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00110>
- [8] Cao Z., Li C., Deng X., Wang S., Yuan Y., Chen Y., Wang Z., Liu Y., Ding L., Hao F., Metal oxide alternatives for efficient electron transport in perovskite solar cells: beyond TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>, Journal Materials Chemistry A 8 (2020) 19768-19787 <https://doi.org/10.1039/D0TA07282F>
- [9] Spencer J. A., Mock A. L., Jacobs A. G., Schubert M., Zhang Y., Tadjer M. J., A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, CdO, NiO, CuO, and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Applied Physics Reviews 9 (2022) 011315 <https://doi.org/10.1063/5.0078037>
- [10] Kurmangaleev K. S., Ikim M. I., Kozhushner M. A., Trakhenber L. I., Electron distribution and electrical resistance in nanostructured mixed oxides CeO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Applied Surface Science 546 (2021) 149011 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149011>
- [11] Park Y. J., Kang K. M., Kang J. H., Lee D., Na S. H., Han S. H., Nah Y. C., Kim D. H., Structure and electrochromic properties of WO<sub>3</sub> thin films by direct current, pulsed direct current, and radio frequency magnetron sputtering from metallic and ceramic targets, Thin Solid Films 763 (2022) 139596 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139596>
- [12] Qi Y., Qin K., Zou Y., Lin L., Jian Z., Chen W., Flexible electrochromic thin films with ultrafast response based on exfoliated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosheets/graphene oxide via layer-by-layer assembly, Applied Surface Science 514 (2020) 145950 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145950>

- [13] Islam K., Sultana R., Satpati B., Chakrabarty S., Studies on structural and dielectric properties of NbO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin-film-based devices, *Vacuum* 195 (2022) 110675 <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110675>
- [14] Xing K., Xiang Y., Jiang M., Creedon D. L., Akhgar G., Yianni S. A., Xian H., Ley L., Stacey A., McCallum J., Zhuiykov S., Pakes C. I., Qi D. C., MoO<sub>3</sub> induces p-type surface conductivity by surface transfer doping in diamond, *Applied Surface Science* 509 (2020) 144890 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144890>
- [15] Wang J., Zhao K., Yao Y., Ferromagnetic Fe-TiO<sub>2</sub> spin catalysts for enhanced ammonia electrosynthesis, *Nature Communications* 16 (2025) 1129 <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56566-7>
- [16] Sakar B. C., Influence of the Cu doping on the physical and H<sub>2</sub> gas sensing properties of TiO<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy* 50 (2024) 1197-1208 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.035>
- [17] Yasin M.I., Khan M.I., Kanwal S., A novel heterostructure of Cr-doped TiO<sub>2</sub> for reducing the recombination rate of dye sensitized solar cells, *Journal of the Korean Ceramic Society* 61 (2024) 569–580 <https://doi.org/10.1007/s43207-024-00391-z>
- [18] Paidi V.K., Lee B., Lee A.T., Ismail-Beigi S., Grishaeva E., Vasala S., Glatzel P., Ko W., Ahn D., Hyeon T., Kim Y., Lee K., Ferromagnetic stability optimization via oxygen-vacancy control in single-atom Co/TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 121 (2024) e2409397121 <https://doi.org/10.1073/pnas.2409397121>
- [19] Yuan J., Xia L., Wu Y., High durable TiO<sub>2</sub> electrochromic films by Ni doping, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 961 <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12729-8>
- [20] Khitous A., Noel L., Molinaro C., Vidal L., Gree S., Soppera O., Sol-gel TiO<sub>2</sub> thin film on Au nanoparticles for heterogeneous plasmonic photocatalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces* 16 (2024) 10856-10866 <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15866>
- [21] Szoldra P., Frać M., Pichór W., Photocatalytic degradation of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in a continuous-flow photoreactor with aluminosilicate microspheres coated with TiO<sub>2</sub> thin films, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 202 (2024) 109856 <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109856>
- [22] Simonetti E. A. N., Oliveira T. C., Machado A. E. C., Silva A. A. C., Santos A. S., Cividanes L. S., TiO<sub>2</sub> as a gas sensor: The novel carbon structures and noble metals as new elements for enhancing sensitivity – A review, *Ceramics International* 47 (2021) 17844-17876 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.189>
- [23] Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociow L., Borkowska A., Berlicki T., Sieradzka K., Optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> doped with Tb and Pd, *Materials Science – Poland* 26 (2008)

- [24] Prociow L., Domaradzki J., Podhorodecki A., Borkowska A., Kaczmarek D., Misiewicz J., Photoluminescence of Eu-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6344-6346 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.082>
- [25] Wojcieszak D., Mazur M., Kaczmarek D., Morgiel J., Zatoryb G., Domaradzki J., Misiewicz J., Influence of Nd dopant amount on microstructure and photoluminescence of TiO<sub>2</sub>:Nd thin films, *Optical Materials* 48 (2015) 172-178 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.040>
- [26] Domaradzki J., Structural, optical and electrical properties of transparent V and Pd-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sputtering, *Thin Solid Films* 497 (2006) 243-248 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.087>
- [27] Obstarczyk A., Kaczmarek D., Mazur M., Wojcieszak D., Domaradzki J., Kotwica T., Morgiel J., The effect of post-process annealing on optical and electrical properties of mixed HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin film coatings, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 6358-6369 <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00938-5>
- [28] Mazur M., Domaradzki J., Wojcieszak D., Kaczmarek D., Investigations of elemental composition and structure evolution in (Ti,Cu)-oxide gradient thin films prepared using (multi)magnetron co-sputtering, *Surface and Coatings Technology* 334 (2018) 150-157 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.038>
- [29] Wojcieszak D., Mazur M., Kaczmarek D., Mazur P., Szponar B., Domaradzki J., Kepinski L., Influence of the surface properties on bactericidal and fungicidal activity of magnetron sputtered Ti-Ag and Nb-Ag thin films, *Materials Science and Engineering: C* 62 (2016) 86-95 <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.029>
- [30] Domaradzki J., Mazur M., Kotwica T., Analysis of memristor-like behaviors in Au/Ti<sub>52</sub>Cu<sub>48</sub>O<sub>x</sub>/TiAlV structure with gradient elements distribution, *Materials Science in Semiconductor Processing* 87 (2018) 167-173 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.025>
- [31] Domaradzki J., Baniewicz K., Mazur M., Pasierbek M., Berlicki T., Long-term stability of gasochromic effect in TiO<sub>2</sub>:(W, Cr, Mo) thin film, 2011 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems", Cottbus, Germany (2011) 25-30 <https://doi.org/10.1109/STYSW.2011.6155835>
- [32] Khurana C., Pandey O.P., Chudasama B., Synthesis of visible light-responsive cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable optical band gap, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75 (2015) 424-435 <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3715-3>
- [33] Logacheva V.A., Lukin A.N., Afonin N.N., Serbin O.V., Synthesis and optical properties of cobalt-modified titanium oxide films, *Optics and Spectroscopy* 126 (2019) 674-680 <https://doi.org/10.1134/S0030400X19060158>
- [34] Bhat S., Sandeep K.M., Kumar P., Dharmaprakash S.M., Byrappa K., Characterization of transparent semiconducting cobalt doped titanium dioxide thin films prepared by sol-gel

- process, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 1098–1106  
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8011-2>
- [35] Naseem S., Pinchuk I. V., Luo Y. K., Kawakami R. K., Khan S., Husain S., Khan W., Epitaxial growth of cobalt doped TiO<sub>2</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub> (100) substrate by molecular beam epitaxy and their opto-magnetic based applications, *Applied Surface Science* 493 (2019) 691-702 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.017>
- [36] Wojcieszak D., Mazur M., **Pokora P.**, Wrona A., Bilewska K., Kijaszek W., Kotwica T., Posadowski W., Domaradzki J., Properties of metallic and oxide thin films based on Ti and Co prepared by magnetron sputtering from sintered targets with different Co-content, *Materials* 14 (2021) 3797, <https://doi.org/10.3390/ma14143797>
- [37] **Pokora P.**, Wojcieszak D., Mazur P., Kalisz M., Sikora M., Influence of co-content on the optical and structural properties of TiO<sub>x</sub> thin films prepared by gas impulse magnetron sputtering, *Coatings* 13 (2023) 1-21 <https://doi.org/10.3390/coatings13050955>
- [38] **Pokora P.**, Wojcieszak D., Domaradzki J., Kapuścik P., Surface and electrical characterization of non-stoichiometric semiconducting thin-film coatings based on Ti-Co mixed oxides obtained by gas impulse magnetron sputtering, *Coatings* 14 (2024) 1-17 <https://doi.org/10.3390/coatings14010059>
- [39] Wojcieszak D., Domaradzki J., **Pokora P.**, Sikora M., Mazur M., Chodasewicz P., Morgiel J., Gibson D., Optical and structural properties of gradient (Ti,Co)O<sub>x</sub> thin-film coatings with a resistive switching effect, *Applied Optics* 61 (2022) 10283-10289 <https://doi.org/10.1364/AO.476918>
- [40] Fomekong R.L., Saruhan B., Synthesis of Co<sup>3+</sup> Doped TiO<sub>2</sub> by Co-precipitation Route and Its Gas Sensing Properties, *Gas Sensing Properties. Frontiers in Materials* 6 (2019) 252 <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00252>
- [41] Jiang P., Xiang W., Kuang J., Liu W., Cao W., Effect of cobalt doping on the electronic, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, *Solid State Sciences* 46 (2015) 27e32 <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.05.007>
- [42] Polo da Fonseca C.N., De Paoli M.A., Gorenstein A., Electrochromism in cobalt oxide thin films grown by anodic electroprecipitation, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 33 (1994) 73-81 [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90291-7](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90291-7)
- [43] Makhlof S.A., Magnetic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 246 (2002) 184-190 [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00050-1)
- [44] Kadam L.D., Patil P.S., Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 225-232 [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00367-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00367-9)

- [45] Wiatrowski A., Wojcieszak D., Mazur M., Kaczmarek D., Domaradzki J., Kalisz M, Kijaszek W., **Pokora P.**, Mańkowska E., Lubańska A., Sikora M., Photocatalytic coatings based on TiO<sub>x</sub> for application on flexible glass for photovoltaic panels, *Journal of Materials Engineering and Performance* 31 (2022) 6998-7008 <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06655-1>
- [46] Altamirano-Juarez D.C., Torres-Delgado G., Jimenez-Sandoval S., Jimenez-Sandoval O., Castanedo-Perez R., Low-resistivity ZnO:F:Al transparent thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82 (2004) 35-43; <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.003>
- [47] Murali D.S., Kumar S., Choudhary R.J., Wadikar A.D., Jain M.K, Subrahmanyam A., Synthesis of Cu<sub>2</sub>O from CuO thin films: Optical and electrical properties, *AIP Advances* 5 (2015) 047143 <https://doi.org/10.1063/1.4919323>
- [48] Bagheri-Mohaghegh M.M., Shokooh-Saremi M., The electrical, optical, structural and thermoelectrical characterization of n- and p-type cobalt-doped SnO<sub>2</sub> transparent semiconducting films prepared by spray pyrolysis technique, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 4205-4210 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.067>
- [49] Chen S., Zhang W., Luo R., Zhao Y., Yang Y., Zhang B., Lu q., Hu B., System energy and band gap prediction of titanium dioxide based on machine learning, *Journal of Molecular Structure* 1307 (2024) 137934 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137934>
- [50] Kitui M., Mwamburi M.M., Gaitho F., Maghanga C.M., Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Based Multilayer Thin Films: Application to Optical Filters, *International Journal of Thin Films Science and Technology* 4 (2015) 17-21
- [51] Hara K., Horiguchi T., Kinoshita T., Sayama K., Arakawa H., Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 70 (2001) 151-161 [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00019-8)
- [52] Garzella C., Comini E., Tempesti E., Frigeri C., Sberveglieri G., TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical* 68 (2000) 189-196 [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00428-7)
- [53] Bally A.R., Korobeinikova E.N., Schmid P.E., Levy F., Busy F., Structural and electrical properties of Fe-doped thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998) 1149 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/10/004>
- [54] Li Y., Wlodarski W., Galatsis K., Moslih S.H., Cole J., Russo S., Rockelmann N., Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical* 83 (2002) 160-163 [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)01031-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)01031-0)
- [55] Cao J., Zhang Y., Liu L., Ye J., A p-type Cr-doped TiO<sub>2</sub> photo-electrode for photo-reduction, *Chemical Communications* 49 (2013) 3440—3442 <https://doi.org/10.1039/c3cc40394g>

- [56] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Alessandri I., Bontempi E., Depero L.E., Characterization of p-type Cr:TiO<sub>2</sub> gas sensor, *SENSORS* (2005) 1320-1322 <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2005.1597950>
- [57] Lu L., Xia X., Luo J.K., Shao G., Mn-doped TiO<sub>2</sub> thin films with significantly improved optical and electrical properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012) 485102 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/48/485102>
- [58] Li X., Wu S., Hu P., Xing X., Liu Y., Yu Y., Yang M., Lu J., Li S., Liu W., Structures and magnetic properties of p-type Mn:TiO<sub>2</sub> diluted magnetic semiconductor thin films, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 043913 <https://doi.org/10.1063/1.3204493>
- [59] Islam M.N., Podder J., Hossain K.S., Sagadevan S., Band gap tuning of p-type Al-doped TiO<sub>2</sub> thin films for gas sensing applications, *Thin Solid Films* 714 (2020) 138382 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138382>
- [60] Vasu K., Sreedhara M.B., Ghatak J., Rao C.N.R., Atomic layer deposition of p-type epitaxial thin films of undoped and N-doped anatase TiO<sub>2</sub>, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016) 7897-7901 <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00628>
- [61] Shinde V.R., Mahadik S.B., Gujar T.P., Lokhande C.D., Supercapacitive cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7487-7492 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.004>
- [62] Kaushik A., Dalela B., Kumar S., Alvi P.A., Dalela S., Role of Co doping on structural, optical and magnetic properties of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Compounds* 552 (2013) 274-278 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.076>
- [63] Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N., Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide, *Sensors and Actuators B: Chemical* 65 (2000) 39-41 [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00456-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00456-6)
- [64] Venturini J., Bonatto F., Guaglianoni W.C., Lemes T., Arcaro S., Alves A.K., Bergmann C.P., Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications, *Applied Surface Science* 464 (2019) 351-359 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.093>
- [65] Liu C., Wang F., Zhu S., Xu Y., Liang Q., Chen Z., Controlled charge-dynamics in cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanowire photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Journal of Colloid and Interface Science* 530 (2018) 403-411 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.003>
- [66] Yang C., Makabu C. M., Du X., Li J., Sun D., Liu G., Cobalt nanorods decorated titanium oxide arrays as efficient and stable electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 396 (2021) 139213 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139213>

- [67] Li J.G., Buchel R., Isobe M., Mori T., Ishigaki T., Cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystallites: Radio-frequency thermal plasma processing, Phase Structure, and Magnetic Properties, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 8009–8015 <https://doi.org/10.1021/jp8080047>
- [68] Liu F.M., Ding P., Yang X.A., Li J.Q., Structural distortion effect in the cobalt ions implanted TiO<sub>2</sub> films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 3104–3108 <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.030>
- [69] Park W.K., Ortega-Hertogs R.J., Moodera J.S., Punnoose A., Seehra M.S., Semiconducting and ferromagnetic behavior of sputtered Co-doped TiO<sub>2</sub> thin films above room temperature. *Journal Applied Physics* 91 (2002) 8093–8095 <https://doi.org/10.1063/1.1452650>
- [70] Husain S., Alkhtaby L. A., Giorgetti E., Zoppi A., Miranda M. M., Influence of cobalt doping on the structural, optical and luminescence properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Philosophical Magazine* 97 (2017) 17–27 <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1243265>
- [71] Musa M.Z., Ameran Z.F., Mamat M.H., Malek M.F., Rasheid N.A., Noor U.M., Rusop M., Effects of cobalt doping concentration on the structural, electrical, and optical properties of titanium dioxide thin films, 2011 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications (ICEDSA), Kuala Lumpur, Malaysia, (2011) 339-342 <https://doi.org/10.1109/ICEDSA.2011.5959098>
- [72] Fukumura T., Yamada Y., Toyosaki H., Hasegawa T., Koinuma H., Kawasaki M., Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics, *Applied Surface Science* 223 (2004) 62-67 [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00898-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00898-5)
- [73] Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H., Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide, *Science* 291 (2001) 854-856, <https://doi.org/10.1126/science.1056186>
- [74] Huo-ping Z., Nan-nan X., Gong-ping L., Tian-jing L., Xing-xin G., Jing-sheng C., The magnetic properties and microscopic structural of a ferromagnetic semiconductor: Rutile TiO<sub>2</sub> single crystals implanted with cobalt ions, *Surface & Coatings Technology* 229 (2013) 109–111 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.014>
- [75] Ganshina E.A., Granovsky A.B., Orlov A.F., Perov N.S., Vashuk M.V., Magneto-optical spectroscopy of diluted magnetic oxides TiO<sub>2-δ</sub>:Co, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 723-725 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.035>
- [76] Quiroz H.P., Galíndez E.F., Dussan A., Ferromagnetic-like behavior of Co doped TiO<sub>2</sub> flexible thin films fabricated via cosputtering for spintronic applications, *Heliyon* 6 (2020) 03338 <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03338>

- [77] Iwasaki M., Hara M., Kawada H., Tada H., Ito S., Cobalt ion-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst response to visible light, *Journal of Colloid and Interface Science* 224 (2000) 202-204 <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6694>
- [78] Chen W.F., Chen H., Koshy P., Nakaruk A., Sorrell C.C., Effect of doping on the properties and photocatalytic performance of titania thin films on glass substrates: Single-ion doping with Cobalt or Molybdenum, *Materials Chemistry and Physics* 205 (2018) 334e346 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.021>
- [79] Tong X., Shen W., Chen X., Enhanced H<sub>2</sub>S sensing performance of cobalt doped free-standing TiO<sub>2</sub> nanotube array film and theoretical simulation based on density functional theory, *Applied Surface Science* 469 (2019) 414-422 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.032>
- [80] Alamgir, Khan W., Ahmad S., Hassan M., Naqvi A.H., Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Optical Materials* 38 (2014) 278–285 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.054>
- [81] Wafula H.B., Musembi R.J., Juma A.O., Tonui P., Simiyu J., Sakwa T., Prakash D., Verma K.D., Compositional analysis and optical properties of Co doped TiO<sub>2</sub> thin films fabricated by spray pyrolysis method for dielectric and photocatalytic applications, *Optik* 128 (2017) 212–217 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.107>
- [82] Tian J., Deng H., Sun L., Kong H., Yang P., Chu J., Effects of Co doping on structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5179–5183 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.125>
- [83] Subramanian M., Vijayalakshmi S., Venkataraj S., Jayavel R., Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by sol–gel process, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3776-3782 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.125>
- [84] Choudhury B., Choudhury A., MaidulIslam A.K.M., Alagarsamy P., Mukherjee M., Effect of oxygen vacancy and dopant concentration on the magnetic properties of high spin Co<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 440–446 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.09.043>
- [85] Yamada Y., Toyosaki H., Tsukazaki A., Fukumura T., Tamura K., Segawa Y., Nakajima K., Aoyama T., Chikyow T., Hasegawa T., Koinuma H., Kawasaki M., Epitaxial growth and physical properties of a room temperature ferromagnetic semiconductor: Anatase phase, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 5097–5102 <https://doi.org/10.1063/1.1758310>
- [86] Seong N.J., Yoon S.G., Cho C.R., Effects of Co-doping level on the microstructural and ferromagnetic properties of liquid-delivery metalorganic-chemical-vapor-deposited Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 4209–4211 <https://doi.org/10.1063/1.1525397>

- [87] Song H.Q., Mei L.M., Zhang Y.P., Yan S.S., Ma X.L., Wang Y., Zhang Z., Chen L.Y., Magneto-optical Kerr rotation in amorphous TiO<sub>2</sub>/Co magnetic semiconductor thin films, *Physica B: Condensed Matter* 388 (2007) 130-133 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.015>
- [88] Quiroz H.P., Dussan A., Synthesis temperature dependence on magnetic properties of cobalt doped TiO<sub>2</sub> thin films for spintronic applications, *Applied Surface Science* 484 (2019) 688–691 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.068>
- [89] Park Y.R., Kim K.J., Structural and optical properties of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of Co doping, *Thin Solid Films* 484 (2005) 34-38 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.039>
- [90] Mohanta M., Parida S. K., Sahoo A., Gupta M., Medicherla V. R. R., Structural and magnetic properties of CoTi thin films deposited by magnetron sputtering method, *Phase Transitions*, 94 (2021) 445–453 <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1944627>
- [91] Miao Y., Zhai Z., Jiang L., Shi Y., Yan Z., Duan D., Zhen K., Wang J., Facile and new synthesis of cobalt doped mesoporous TiO<sub>2</sub> with high visible-light performance, *Powder Technology* 266 (2014) 365–371 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.06.019>
- [92] Ko Y.K., Park D.S., Seo B.S., Yang H.J., Shin H.J., Kim J.Y., Lee J.H., Lee W.H., Reucroft P.J., Lee J.G., Studies of cobalt thin films deposited by sputtering and MOCVD, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 560-564 [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00085-3)
- [93] Bohorquez A.J., Quiroz H.P., Dussan A., Growth and crystallization of Cobalt-doped TiO<sub>2</sub> alloys: Effect of substrate and annealing temperature, *Applied Surface Science* 474 (2019) 97–101
- [94] Ahmad M.K., Rasheid N.A., Ahmed A.Z., Abdullah S., Rusop M., Study of cobalt doping on the electrical and optical properties of titanium dioxide thin film prepared by sol-gel method, *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*, Johor Bahru, Malaysia (2008) 561-565 <https://doi.org/10.1109/SMELEC.2008.4770388>
- [95] Afonin N.N., Logacheva V.A., Cobalt Modification of Thin Rutile Films Magnetron-Sputtered in Vacuum, *Physical Electronics* 63 (2018) 605-611 <https://doi.org/10.1134/S1063784218040023>
- [96] Quiroz H.P., Calderon J.A., Dussan A., Magnetic switching control in Co/TiO<sub>2</sub> bilayer and TiO<sub>2</sub>:Co thin films for Magnetic-Resistive Random Access Memories (M-RRAM), *Journal of Alloys and Compounds* 840 (2020) 155674 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155674>
- [97] Yildirim O., Cornelius S., Smekhova A., Zykov G., Ganshina E.A., Granovsky A.B., Hübner R., Bahtz C., Potzger K., The local environment of cobalt in amorphous, polycrystalline and epitaxial anatase TiO<sub>2</sub>:Co films produced by cobalt ion implantation. *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 183901 <https://doi.org/10.1063/1.4919702>

- [98] Quiroz H.P., Manson-Silvan M., Dussan A., Buso-Rogero C., Prieto P., Mesa F., TiO<sub>2</sub> and Co multilayer thin films via DC magnetron sputtering at room temperature: Interface properties, *Materials Characterization* 163 (2020) 110293  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110293>
- [99] Jeong B.S., Heo Y.W., Norton D.P., Hebard A.F., Structure and composition of secondary phase particles in cobalt-doped TiO<sub>2</sub> films, *Physica B: Condensed Matter* 370 (2005) 46-51  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.08.036>
- [100] Yao W., Fang H., Ou E., Wang J., Yan Z., Highly efficient catalytic oxidation of cyclohexane over cobalt-doped mesoporous titania with anatase crystalline structure, *Catalysis Communications* 7 (2006) 387-390  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.12.012>
- [101] Ganesh I., Gupta A.K., Kumar P.P., Chandra Sekhar P.S., Radha K., Padmanabham G., Sundararajan G., Preparation and characterization of Co-doped TiO<sub>2</sub> materials for solar light induced current and photocatalytic applications, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 220e234  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.062>
- [102] Wang H., Wang J., Wu Z., NO catalytic oxidation behaviors over CoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts synthesized by sol-gel method, *Catalysis Letters* 134 (2010) 295-302  
<https://doi.org/10.1007/s10562-009-0252-0>
- [103] Yang W.H., Kim M.H., Ham S.W., Effect of calcination temperature on the low-temperature oxidation of CO over CoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Catalysis Today* 123 (2007) 94-103  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.048>
- [104] Sadanandam G., Lalitha K., Kumari V.D., Shankar M.V., Subrahmanyam M., Cobalt doped TiO<sub>2</sub>: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 9655e9664  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.116>
- [105] Griffin K.A., Pakhomov A.B., Wang C.M., Heald S.M., Krishnan K.M., Cobalt-doped anatase TiO<sub>2</sub>: A room temperature diluted magnetic dielectric material, *Journal Applied Physics* 97 (2005) 10D320  
<https://doi.org/10.1063/1.1853311>
- [106] Mozaffari N., Elahi S.H., Parhizgar S.S., Mozaffari N., Elahi S.M., The effect of annealing and layer numbers on the optical and electrical properties of cobalt-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Materials Research Express* 6 (2019) 116428  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4662>
- [107] Younis A., Chu D., Lin X., Lee J., Li S., Bipolar resistive switching in p-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets prepared by electrochemical deposition, *Nanoscale Res Lett* 8 (2013) 36  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-36>
- [108] Adewinbi S.A., Buremoh W., Owoeye V.A., Ajayeoba Y.A., Salau A.O., Busari H.K., Tijani M.A., Taleatu B.A., Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin film electrode for optoelectronic and energy storage Potentials: Effects of Co incorporation, *Chemical Physics Letters* 779 (2021) 138854  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138854>

- [109] Soussi A., Ait Hssi A., Boujnah M., Boulkadat L., Abouabassi K., Asbayou A., Elfanaoui A., Markazi R., Ihlal A., Bouabid K., Electronic and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films: Combined experimental and theoretical study, *Journal of Electronic Materials* 50 (2021) 4497–4510 <https://doi.org/10.1007/S11664-021-08976-8>
- [110] Karabay I., Aydın Yuksel S., Ongul F., Ozturk S., Asli M., Structural and optical characterization of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel process, *Acta Physica Polonica A* 121 (2012) 265-267
- [111] Rajnarayan De, Tripathi S., Naidu S.C., Prathap C., Tripathi J., Singh J., Maidul Haque S., Divakar Rao K., Sahoo N.K., Investigation on optical properties of spin coated TiO<sub>2</sub>/Co composite thin films, *AIP Conference Proceedings* 1832 (2017) 080038 <https://doi.org/10.1063/1.4980498>
- [112] Sarkar D., Ghosh C.K., Maiti U.N., Chattopadhyay K.K., Effect of spin polarization on the optical properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Physica B* 406 (2011) 1429–1435, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.043>
- [113] Boutlala A., Bourfaa F., Mahtili M., Bouaballou A., Deposition of Co-doped TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 108 (2016) 012048 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/108/1/012048>
- [114] Barki A.S., Sahdan M.Z., Adriyanto F., Raship N.A., Said N.D.M., Abdullah S.A., Rahim M.S., Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties, *AIP Conference Proceedings* 1788 (2017) 030030 <https://doi.org/10.1063/1.4968283>
- [115] Othman M.A., Amat N.F., Ahmad B.H., Rajan J., Electrical Conductivity Characteristic of TiO<sub>2</sub> Nanowires From Hydrothermal Method, *Journal of Physics: Conference Series* 495 (2014) 012027 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/495/1/012027>
- [116] Tighineanu A., Ruff T., Albu S., Hahn R., Schmuki P., Conductivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of annealing time and temperature, *Chemical Physics Letters* 19 (2010) 260-263 <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.022>
- [117] Mardare D., Rusu G.I., Structural and electrical properties of TiO<sub>2</sub> RF sputtered thin films, *Materials Science and Engineering: B* 75 (2000) 68-71 [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00387-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00387-1)
- [118] Wochnik A.S., Handloser M., Durach D., Hartschuh A., Scheu C., Increasing Crystallinity for Improved Electrical Conductivity of TiO<sub>2</sub> Blocking Layers, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013) 5696-5699 <https://doi.org/10.1021/am401110n>
- [119] Cheng C.S., Serizawa M., Sakata H., Hirayama T., Electrical conductivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films prepared by chemical vapour deposition, *Materials Chemistry and Physics* 53 (1998) 225-230, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00044-3)

- [120] Konner E.K.H., John F. C., Characterization of atomic layer deposited semiconducting  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , *Journal of Vacuum Science & Technology A* 1 37 (2019) 020903 <https://doi.org/10.1116/1.5064469>
- [121] Klepper K.B., Nilsen O., Fjellvag H., Growth of thin films of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7772-7781 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.182>
- [122] Victoria S.G., Raj A.M.E., Ravidhas C., An insight in the structural, morphological, electrical and optical properties of spray pyrolysed  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films, *Materials Chemistry and Physics* 162 (2015) 852-859 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.015>
- [123] Olejníček J., Smíd J., Perekrestov R., Ksírova P., Rathousky J., Kohout M., Dvorakova M., Kment S., Jurek K., Čada M., Hubicka Z.,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films prepared by hollow cathode discharge, *Surface and Coatings Technology* 366 (2019) 303-310 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.010>
- [124] Sieradzka K., Kaczmarek D., Domaradzki J., Prociów E., Mazur M., Górnicka B., Optical and electrical properties of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ :Pd semiconducting oxides, *Central European Journal of Physics* 9 (2011) 313-318 <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0094-9>
- [125] Reddy Y.A.K., Kang I., Shin Y.B., Lee H.C., Reddy P.S., Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered  $\text{TiO}_{2-x}$  films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 32 (2015) 107-116 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.080>
- [126] Dimitrov D.B., Koprinarova J., Pazov J., Angelov Ch., Conductivity of micro-porous magnetron-sputtered thin  $\text{TiO}_2$  films, *Vacuum* 53 (2000) 344-350 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.080>
- [127] Bessergenev V.G., Khmelinskii I.V., Pereira R.J.F., Krisuk V.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K., Preparation of  $\text{TiO}_2$  films by CVD method and its electrical, structural and optical properties, *Vacuum* 64 (2002) 275 [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00318-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00318-9)
- [128] Rahim M.S., Sahdan M.Z., Barki A.S., Yunus J.L., Low temperature growth of high quality crystal of anatase based- $\text{TiO}_2$  thin film grown using double zone CVD technique, In *Proceedings of the 2016 World Symposium on Computer Applications & Research (WSCAR)*, Cairo, Egypt (2016) 126–129 <https://doi.org/10.1109/WSCAR.2016.23>
- [129] Mohd Haron N.A., Lias J., The effect of oxygen gas flow rate on  $\text{TiO}_2$  thin film prepared by double zone CVD technique, *Evolution in Electrical and Electronic Engineering* 1 (2020) 123
- [130] Quinonez C., Vallejo W., Gordillo G., Structural, optical and electrochemical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films grown by APCVD method, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4065 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.020>
- [131] Le T.H., Kim Y., Yoon H., Electrical and electrochemical properties of conducting polymers, *Polymers* 9 (2017) 150 <https://doi.org/10.3390/polym9040150>

- [132] Hippler R., Cada M., Ksirova P., Olejnicek J., Jiricek P., Houdkova J., Wulff H., Kruth A., Helm C.A., Hubicka Z., Deposition of cobalt oxide films by reactive pulsed magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 405 (2021) 126590 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126590>
- [133] Gulino A., Fiorito G., Fragala I., Deposition of thin films of cobalt oxides by MOCVD, *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003) 861-865 <https://doi.org/10.1039/b211861k>
- [134] Huber B., Gnaser H., Ziegler C., Electrical properties of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin films with different crystallite size, *Surface Science* 566 (2004) 419-424 <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.081>
- [135] Nowotny J., Bak T., Nowotny M. K., Sheppard L. R., Titanium dioxide for solar-hydrogen II, Defect chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2630-2643 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.005>
- [136] Nowotny M.K., Bogdanoff P., Dittrich T., Fiechter S., Fujishima A., Tributsch H., Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature, *Materials Letters* 64 (2010) 928-930 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.061>
- [137] Nowotny M.K., Bak T., Nowotny J., Sorrell C.C., Titanium vacancies in nonstoichiometric TiO<sub>2</sub> single crystal, *Physica Status Solidi B* 242 (2005) R88-R90 <https://doi.org/10.1002/pssb.200541186>
- [138] Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1057-1067 [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00480-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00480-8)
- [139] Asl H.Z., Rozati S.M., Spray deposition of n-type Cobalt-doped CuO thin films: Influence of Cobalt doping on structural, morphological, electrical, and optical properties, *Journal of Electronic Materials* 49 (2020) 1534–1540 <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07858-4>
- [140] Kim S., Cianfrone J.A., Sadik P., Kim K.W., Ivill M., Norton D.P., Room temperature deposited oxide p-n junction using p-type zinc-cobalt-oxide, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 103538 <https://doi.org/10.1063/1.3415543>
- [141] Ohta H., Sugiura K., Koumoto K., Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and n-type SrTiO<sub>3</sub>-, *Inorganic Chemistry* 47 (2008) 8429-8436 <https://doi.org/10.1021/ic800644x>
- [142] Zakrzewska K., Radecka M., Rekas M., Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 310 (1997) 161-166 [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00401-Xsh](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00401-Xsh)
- [143] Li J., Sow C.H., Rao X.S., Ong C.K., Zheng D.N., Epitaxial growth and magnetic and electric properties of Co-doped thin films, *The European Physical Journal B* 32 (2003) 471-476 <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00128-1>

- [144] Yamada Y., Seno Y., Masuoka Y., Nakamra T., Yamashita K., NO<sub>2</sub> sensing characteristics of Nb doped TiO<sub>2</sub> thin films and their electronic properties. *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 164-166 [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00314-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00314-2)
- [145] Comini E., Sberveglieri G., Guidi V., Ti–W–O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, *Sensors and Actuators B* 70 (2000) 108-114 [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00571-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00571-2)
- [146] Comini E., Guidi V., Ferroni M., Sberveglieri G., TiO<sub>2</sub>:Mo, MoO<sub>3</sub>:Ti, TiO+WO<sub>3</sub> and TiO:W layer for landfill produced gases sensing, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 41-46 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.018>
- [147] Dutta S., Pandey L.A., Thakur O. P., Pal R., Electrical properties of ultrathin titanium dioxide films on silicon, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 33 (2015) 021507 <https://doi.org/10.1116/1.4904978>
- [148] Mikhelashvili V., Eisenstein G., Effects of annealing conditions on optical and electrical characteristics of titanium dioxide films deposited by electron beam evaporation, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 3256–3269 <https://doi.org/10.1063/1.1349860>
- [149] Nadzirah S., Hashim U., Effects of annealing temperature on current-voltage characteristics of TiO<sub>2</sub> thin film by sol-gel process on silicon substrate for biosensor application, *RSM 2013 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics IEEE* (2013) 167-170 <https://doi.org/10.1109/RSM.2013.6706499>
- [150] Stamate M. D., On the non-linear I–V characteristics of dc magnetron sputtered TiO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science* 205 (2003) 353-357 [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01130-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01130-3)
- [151] Balouria V., Samanta S., Singh A., Debnath A.K., Mahajan A., Bedi R.K., Aswal D.K., Gupta S.K., Chemiresistive gas sensing properties of nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films, *Sensors and Actuators B* 176 (2013)38-45 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.064>
- [152] Oja I., Mere A., Krunk M., Nisumaa R Solterbeck C.H., Es-Souni M., Structural and electrical characterization of TiO<sub>2</sub> films grown by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 674-677 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.243>
- [153] Gopel W., Anderson J.A., Frankel D., Jaehnig M., Phillips K., Schäfer J.A., Rocker G., Surface defects of TiO<sub>2</sub>(110): A combined XPS, XAES AND ELS study, *Surface Science* 139 (1984) 333-346 [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90054-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90054-2)
- [154] Dittrich T., Weidmann J., Koch F., Uhlendorf I., Lauer mann I., Temperature- and oxygen partial pressure-dependent electrical conductivity in nanoporous rutile and anatase, *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3980–3982 <https://doi.org/10.1063/1.125513>

- [155] Rothschild A., Komem Y., Levakov A., Ashkenasy N., Shapira Y., Electronic and transport properties of reduced and oxidized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 574–576 <https://doi.org/10.1063/1.1539556>
- [156] Dietl T., Spintronics and ferromagnetism in wide-band-gap semiconductors, *AIP Conference Proceedings* 772 (2005) 56-64 <https://doi.org/10.1063/1.1993996>
- [157] Chambers S.A., Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics, *Surface Science Reports* 61 (2006) 345-381 <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.05.001>
- [158] Hamadani M., Reisi-Vanani, A., Majedi, A., Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Application to the degradation of methyl orange, *Journal of the Iranian Chemical Society* 7 (2010) S52-S58 <https://doi.org/10.1007/BF03246184>
- [159] Li Z., Haidry A.A., Wang T., Yao Z.J., Low-cost fabrication of highly sensitive room temperature hydrogen sensor based on ordered mesoporous Co-doped TiO<sub>2</sub> structure, *Applied Physics Letters* 111 (2017) 032104 <https://doi.org/10.1063/1.4994155>
- [160] Gałazka R.R, Semiconductor materials: Diluted magnetic semiconductors, *Encyclopedia of Modern Optics* (2005) 352-357 <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00640-0>
- [161] Naseem S., Khan W., Khan S., Husain S., Ahmad A., Dielectric response and room temperature ferromagnetism in Cr doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 447 (2018) 155-166 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.051>
- [162] Janisch R., Gopal P., Spaldin N.A., Transition metal-doped TiO<sub>2</sub> and ZnO - present status of the field, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) R657 <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/27/R01>
- [163] Fukumura T., Toyosaki H., Yamada Y.. Magnetic oxide semiconductors, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) S103 <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/012>
- [164] Hong N.H., Sakai J., Prellier W., Hassini A., Co distribution in ferromagnetic rutile Co-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by laser ablation on silicon substrates, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 3129-3131 <https://doi.org/10.1063/1.1619227>
- [165] Hong N.H., Sakai J., Poirot N., Brize V., Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 73 (2006) 3-6 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.132404>
- [166] Kim K.J., Park Y.R., Lee J.H., Choi S.L., Lee H.J., Kim C.S., Room-temperature ferromagnetic properties in Mn-doped rutile TiO<sub>2</sub> thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) 215-218 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.093>
- [167] Shim I.B., An S.Y., Kim C.S., Growth of ferromagnetic semiconducting cobalt-doped anatase titanium thin films, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 7914 <https://doi.org/10.1063/1.1451880>

- [168] Harrison A., Simulation of magnetic moments in a diluted induced-moment Heisenberg magnet, *Journal of Physics: Condensed Matter* 1 (1989) 6695 <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/37/016>
- [169] Moscoso-Londono O., Tancredi P., Muraca D., Zelis P.M., Coral D., Fernandez van Raap M.B., Wolff U., Neu V., Damm C., de Oliveira C.L.P., Pirota K.R., Knobel M., Socolovsky L.M., Different approaches to analyze the dipolar interaction effects on diluted and concentrated granular superparamagnetic systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 428 (2017) 105-118 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.019>
- [170] Anitha B., Abdul Khadar M., Banerjee A., Paramagnetic behavior of Co doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals controlled by self-purification mechanism, *Journal of Solid State Chemistry* 239 (2016) 237-245 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.035>
- [171] Pearton S.J., Abernathy D.R., Overberg M.E., Thaler G.T., Norton D.P., Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 1 <https://doi.org/10.1063/1.1517164>
- [172] Prellier W., Fouchet A., Mercey B., Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status, *Journal of Physics Condensed Matter* 15 (2003) R1583-R1601 <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/37/R01>
- [173] Higgins J.S., Shinde S.R., Ogale S.B., Venkatesan T., Greene R.L., Hall effect in cobalt-doped TiO<sub>2-δ</sub>, *Physical Review B* 69 (2004) 073201 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.073201>
- [174] Toyosaki H., Fukumura T., Yamada Y., Kawasaki M., Evolution of ferromagnetic circular dichroism coincident with magnetization and anomalous Hall effect in Co-doped rutile TiO<sub>2</sub>, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 182503 <https://doi.org/10.1063/1.1922569>
- [175] Patel S.K.S., Gajbhiye N.S., Oxygen deficiency induced ferromagnetism in Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanorods, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 330 (2013) 21-24 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.043>
- [176] Kamble R.J., Gaikwad P.V., Garadkar K.M., Sabale S.R., Puri V.R., Mahajan S.S., Photocatalytic degradation of malachite green using hydrothermally synthesized cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of the Iranian Chemical Society* 19 (2022) 303–312 <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02303-y>
- [177] Pirbazari A.E., Monazzam P., Kisomi B.F., Co/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: preparation, characterization and its application for photocatalytic degradation of methylene blue, *Desalination and Water Treatment* 63 (2017) 283–292 <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20205>
- [178] Dey A., Semiconductor metal oxide gas sensors: A review, *Materials Science and Engineering: B* 229 (2018) 206-217 <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- [179] Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R., Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors, *Sensors* 10 (2010) 2088-2106 <https://doi.org/10.3390/s100302088>

- [180] Alev O., Sennik E., Kilin N., Ozturk Z. Z., Gas sensor application of hydrothermally growth TiO<sub>2</sub> nanorods, *Procedia Engineering* 120 (2015) 1162 – 1165  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.747>
- [181] Mańkowska E., Mazur M., Domaradzki J., Mazur P., Kot M., Flege J. I., Hydrogen gas sensing properties of mixed copper–titanium oxide thin films, *Sensor* 23 (2023) 3822  
<https://doi.org/10.3390/s23083822>
- [182] Kapuścik P., Wojcieszak D., **Pokora P. A.**, Mańkowska E., Domaradzki J., Mazur M. M., Mazur P., Kosto J., Morales C., Kot M., Flege J. I., Low temperature hydrogen sensor with high sensitivity based on CeOx thin film, *Sensors and Actuators. B, Chemical* 417 (2024) 1-12  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136148>
- [183] Posadowski W. M., Low pressure magnetron sputtering using ionized, sputtered species, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 290-292  
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90071-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90071-4)
- [184] Posadowski W. M., Plasma parameters of very high target power density magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 392 (2001) 201-207  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01028-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01028-8)
- [185] Posadowski W. M., Wiatrowski A., Dora J., Radzimski Z. J., Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4478-7782  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.077>
- [186] Wiatrowski A., Posadowski W. M., Radzimski Z. J., Pulsed DC self-sustained magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 26 (2008) 1277-1281  
<https://doi.org/10.1116/1.2966436>
- [187] Krówka K., Wiatrowski A., Posadowski W. M., Magnetron sputtering modes during pulsed deposition process determined by analysis of power supply parameter, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4127-4130  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.068>
- [188] Posadowski W. M., Sustained self sputtering of different materials using DC magnetron, *Vacuum* 46 (1995) 1017-1020  
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(95\)00096-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00096-8)
- [189] Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociow E. L., Borkowska A., Kudrawiec R., Misiewicz J., Schmeisser D., Beuckert G., Characterization of TiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6283-6287  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.055>
- [190] Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociów E. L., Borkowska A., Schmeisser D., Beuckert G., Microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 513 (2006) 269-274  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.049>

- [191] Mazur M., Wojcieszak D., Wiatrowski A., Kaczmarek D., Lubańska A., Domaradzki J., Mazur P., Kalisz M., Analysis of amorphous tungsten oxide thin films deposited by magnetron sputtering for application in transparent electronics, *Applied Surface Science* 570 (2021) 151151 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151151>
- [192] Wojcieszak D., Mazur M., Kaczmarek D., Mazur P., Szponar B., Domaradzki J., Kępinski L., Influence of the Surface properties on bactericidal and fungicidal activity of magnetron sputtered Ti-Ag and Nb-Ag thin films, *Materials Science and Engineering: C* 62 (2016) 86-95 <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.029>
- [193] Mazur M., Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O<sub>2</sub>:Ar ratios, *Optical Materials* 69 (2017) 96–104 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.021>
- [194] Wojcieszak D., Kapuścik P., Kijaszek W., Influence of annealing on gas-sensing properties of TiO<sub>x</sub> coatings prepared by gas impulse magnetron sputtering with various O<sub>2</sub> content, *Applied Sciences* 13 (2023) 1724 <https://doi.org/10.3390/app13031724>
- [195] Lei C., Du Y., Zhu M., Huo W., Wu H., Zhang Y., Microstructure and mechanical properties of in situ TiC/Ti composites with a laminated structure synthesized by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering A* 312 (2021) 141136 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141136>
- [196] Wimler D., Lindemann J., Gammer C., Spoerk-Erdely P., Stark A., Clemens H., Mayer S., Novel intermetallic-reinforced near- $\alpha$  Ti alloys manufactured by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A* 792 (2020) 139798 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139798>
- [197] Lis M., Wrona A., Mazur J., Dupont C., Kaminska M., Kopyto D., Kwarcinski M., Fabrication And Properties Of Silver Based Multiwall Carbon Nanotube Composite Prepared By Spark Plasma Sintering Method, *Arch. Metall. Mater.* 60 (2015)1351–1355 <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0129>
- [198] Depla D., De Gryse R., Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 184-189 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.006>
- [199] Waite M.M., Shah S.I., Target poisoning during reactive sputtering of silicon with oxygen and nitrogen, *Materials Science and Engineering: B* 140 (2007) 64-68 <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.04.001>
- [200] Arif M., Eisenmenger-Sittner C., In situ assessment of target poisoning evolution in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 324 (2017) 345-352 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.047>
- [201] Wiatrowski A., Mazur M., Obstarczyk A., Wojcieszak D., Kaczmarek D., Morgiel J., Gibson D., Comparison of the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> thin films obtained

- by magnetron sputtering with continuous and pulsed gas flow, *Coatings* 8 (2018) 412  
<https://doi.org/10.3390/coatings8110412>
- [202] Thornton J.A., Structure-zone models of thin films, *Modeling of Optical Thin Films* (1988) 0821 <https://doi.org/10.1117/12.941846>
- [203] Wojcieszak D., Mazur M., Kaczmarek D., Mazur P., Szponar B., Domaradzki J., Kepinski L., Influence of the surface properties on bactericidal and fungicidal activity of magnetron sputtered Ti–Ag and Nb–Ag thin films, *Materials Science and Engineering: C* 62 (2016) 86-95 <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.029>
- [204] Wiatrowski A., Mazur M., Obstarczyk A., Kaczmarek D., Pastuszek R., Wojcieszak D., Grobelny M., Kalisz M., Influence of magnetron powering mode on various properties of TiO<sub>2</sub> thin films, *Materials Science Poland* 360 (2018) 748–760  
<https://doi.org/10.2478/msp-2018-0099>
- [205] Wiatrowski A., Mazur M., Obstarczyk A., Wojcieszak D., Kaczmarek D., Morgiel J., Gibson D., Comparison of the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by magnetron sputtering with continuous and pulsed gas flow, *Coatings* 8 (2018) 412  
<https://doi.org/10.3390/coatings8110412>
- [206] Rao C.N.R., Subba Rao G.V., *Transition metal oxides: Crystal chemistry, phase transition and related aspects*, U.S. Department of Commerce (1974)  
[http://refhub.elsevier.com/S2405-8440\(20\)30183-3/sref26](http://refhub.elsevier.com/S2405-8440(20)30183-3/sref26)
- [207] NIST Laboratory. Co Oxides Structure; 2019. Available online:  
[https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)
- [208] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics (1995) Inc.: Eden Prairie, MN, USA
- [209] Crist B.V., *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra: The elements of native oxides*, PS International (1999) Inc.: Ames, IA, USA
- [210] Gong B., Luo X., Bao N., Ding J., Li S., Yi J., XPS study of cobalt doped TiO<sub>2</sub> films prepared by pulsed laser deposition, *Surface and Interface Analysis* 46 (2014) 1043-1046.  
<https://doi.org/10.1002/sia.5397>
- [211] Kim J., Iivonen T., Hamalainen J., Kemell M., Meinander K., Mizohata K., Devi A., Low-temperature atomic layer deposition of cobalt oxide as an effective catalyst for photoelectrochemical water-splitting devices, *Chemistry of Materials* 29 (2017) 5796-5805 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05346>
- [212] Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W., Gerson A. R., Smart R. S. C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and

- hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2717-2730  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- [213] Liu T., Guo Y. F., Yan Y. M., Wang F., Deng C., Rooney D., Sun K. N., CoO nanoparticles embedded in three-dimensional nitrogen/sulfur co-doped carbon nanofiber networks as a bifunctional catalyst for oxygen reduction/evolution reactions, *Carbon* 106 (2016) 84-92 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.007>
- [214] Li X. C., She F. S., Shen D., Liu C. P., Chen L. H., Li Y., Wang H. E., Coherent nanoscale cobalt/cobalt oxide heterostructures embedded in porous carbon for the oxygen reduction reaction, *Royal Society of Chemistry Advances* 8 (2018) 28625-28631  
<https://doi.org/10.1039/C8RA04256J>
- [215] Chuang T. J., Brundle C. R., Ric, D. W., Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surface Science* 59 (1976) 413-429  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90026-1)
- [216] Domaradzki J., Wojcieszak D., Kotwica T., Mańkowska E. Memristors: A short review on fundamentals, structures, materials and applications, *Intl Journal of Electronics and Telecommunications* 66 (2020) 373–381 <https://doi.org/10.24425/ijet.2020.131888>
- [217] Domaradzki J., Kotwica T., Mazur M., Kaczmarek D., Wojcieszak D. Memristive properties of transparent oxide semiconducting (Ti,Cu)Ox-gradient thin film, *Semiconductor Science and Technology* 33 (2018) 015002 <http://doi.org/10.1088/1361-6641/aa98ce>
- [218] Bieber H., Gilliot P., Gallart M., Keller N., Keller N., Begin-Colin S., Pighini C., Millot N., Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders, *Catalysis Today* 122 (2007) 101-108  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.036>
- [219] Kamble R., Sabale S., Chikode P., Puri V., Mahajan S., Structural characterization and photocatalytic properties of hydrothermally synthesized Ni<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye degradation under direct sunlight, *Indian Journal of Chemistry* 56 (2017) 479–487  
<https://doi.org/10.56042/ijca.v56i5.15495>
- [220] Naseem K., Khan W., Khan S., Uddin I., Raza W., Shoeb M., Mobin M., Naqvi A.H., Enhanced photocatalytic activity by tuning of structural and optoelectrical properties of Cr(III) incorporated TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Electronic Materials* 48 (2019) 7203–7215 <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07499-7>
- [221] Marami M.B., Farahmandjou M., Khoshnevisan B., Sol-gel synthesis of Fe doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Electronic Materials* 47 (2018) 3741–3748  
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6234-5>

- [222] Mirkhani V., Tangestaninejad S., Moghadam M., Habibi M.H., Rostami-Vartooni A., Photodegradation of aromatic amines by Ag-TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Journal of Iranian Chemical Society* 6 (2009) 800–807 <https://doi.org/10.1007/BF03246172>
- [223] Hamadianian M., Reisi-Vanani A., Majedi A., Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: application to the degradation of methyl orange, *Journal of the Iranian Chemical* 7 (2010) 52–58 <https://doi.org/10.1007/BF03246184>
- [224] Li F., Li H., Guan L. X., Yao M. M., Nanocrystalline Co<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup> codoped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films for environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 252 (2014) 1-10 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.107>
- [225] Chen Q., Ji F., Liu T., Yan P., Guan W., Xu W., Synergistic effect of bifunctional Co-TiO<sub>2</sub> catalyst on degradation of rhodamine B: Fenton-photo hybrid process, *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 57-65 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.024>
- [226] Chang S. M., Liu W. S., Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 333-342 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.035>
- [227] Wojcieszak D., Analiza właściwości optycznych w powiązaniu z właściwościami powierzchni cienkich warstw TiO<sub>2</sub> domieszkowanych terbem, *Rozprawa doktorska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej* 2011
- [228] Duraisamy N., Muhammad N.M., Kim H-C., Jo J-D., Choi K-H, Fabrication of TiO<sub>2</sub> thin film memristor device using electrohydrodynamic inkjet printing, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5070–5074 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.003>
- [229] Dongale T.D., Shinde S.S., Kamat R.K., Rajpure K.Y., Nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film memristor using hydrothermal process, *Journal of Alloys and Compounds* 593 (2014) 267–270 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.093>
- [230] Mazumder P., Kang S.M., Waser R., Memristors: Devices, Models, and Applications, *Proceedings of the IEEE* 100, 6 (2012) 1911-1919 <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190812>
- [231] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 65-2902
- [232] Cole K.M., Kirk D., Thorpe S., Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles characterized by XPS and UPS. *Surface Science Spectra* 28 (2021) 014001 <https://doi.org/10.1116/6.0000477>
- [233] Velhal N.B., Yun T.H., Ahn J., Kim T., Kim J., Yim C., Tailoring cobalt oxide nanostructures for stable and high-performance energy storage applications, *Ceramics International* 49 (2023) 4889-4897 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.003>

- [234] Mendez-Gamboa J.A., Castro-Rodriguez R., Perez-Quintana I.V., Medina-Esquivel R.A., Martel-Arbelo A., A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density. *Thin Solid Films* 599 (2016) 14-18  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.038>
- [235] Oliver W. C., Pharr G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of materials research* 7 (1992) 1564-1583 <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [236] Jung Y. G., Lawn B. R., Martyniuk M., Huang H., Hu X. Z, Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 3076-3080 <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0380>
- [237] Kalisz M., Grobelny M., Kaczmarek D., Domaradzki J., Mazur M., Wojcieszak D., Comparison of structural, mechanical and corrosion properties of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxide films deposited on TiAlV surface by electron beam evaporation, *Applied Surface Science* 421 (2017) 185-190 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.040>
- [238] Mazur M., Morgiel J., Wojcieszak D., Kaczmarek D., Kalisz M., Effect of Nd doping on structure and improvement of the properties of TiO<sub>2</sub> thin films, *Surface and Coatings Technology* 270 (2015) 57-65 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.019>
- [239] Krsko O., Plecenik T., Roch T., Grancic B., Satrapinsky L., Truchly M., Durina P., Gregor M., Kus P., Plecenik A., Flexible highly sensitive hydrogen gas sensor based on a TiO<sub>2</sub> thin film on polyimide foil, *Sensors and Actuators B: Chemical* 240 (2017) 1058-1065  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.036>
- [240] Meng D., Yamazaki T., Kikuta T., Preparation and gas sensing properties of undoped and Pd-doped TiO<sub>2</sub> nanowires, *Sensors and Actuators B: Chemical* 190 (2014) 838-843  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.015>
- [241] Zakrzewska K., Gas sensing mechanism of TiO<sub>2</sub>-based thin films, *Vacuum* 74 (2004) 335-338 <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.152>
- [242] Maziarz W., TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors, *Applied Surface Science* 480 (2019) 361-370 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.139>

## DOROBEK NAUKOWY AUTORKI

### a) artykuły naukowe:

1. Paulina Kapuścik, Damian Wojcieszak, **Patrycja A. Pokora**, Ewa Mańkowska, Jarosław Domaradzki, Michał M. Mazur, Piotr Mazur, Julia Kosto, Carlos Morales, Małgorzata Kot, Jan Ingo Flege, *Low temperature hydrogen sensor with high sensitivity based on CeO<sub>x</sub> thin film*, Sensors and Actuators. B, Chemical 417 (2024) 1-12  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136148>  
(MEiN: 200 pkt; LF; IF: 8, cytowania: 3)
2. **Patrycja A. Pokora**, Damian Wojcieszak, Jarosław Domaradzki, Paulina Kapuścik, *Surface and electrical characterization of non-stoichiometric semiconducting thin-film coatings based on Ti-Co mixed oxides obtained by gas impulse magnetron sputtering*, Coatings 14 (2024) 1-17  
<https://doi.org/10.3390/coatings14010059>  
(MEiN: 100 pkt; LF; IF: 2,9)
3. **Patrycja A. Pokora**, Damian Wojcieszak, Piotr Mazur, Małgorzata Kalisz, Malwina Sikora, *Influence of Co-content on the optical and structural properties of TiO<sub>x</sub> thin films prepared by gas impulse magnetron sputtering*, Coatings 13 (2023) 1-21  
<https://doi.org/10.3390/coatings13050955>  
(MEiN: 100 pkt; LF; IF: 2,9; cytowania: 2)
4. Artur Wiatrowski, Damian Wojcieszak, Michał M. Mazur, Danuta Kaczmarek, Jarosław Domaradzki, Małgorzata Kalisz, Wojciech Kijaszek, **Patrycja A. Pokora**, Ewa Mańkowska, Aneta Lubańska, Malwina Sikora, *Photocatalytic coatings based on TiO<sub>x</sub> for application on flexible glass for photovoltaic panels*, Journal of Materials Engineering and Performance 31 (2022) 6998-7008  
<https://doi.org/10.1007/s11665-022-06655-1>  
(MEiN: 70 pkt; LF, IF: 2,3; cytowania: 5)
5. Damian Wojcieszak, Jarosław Domaradzki, **Patrycja A. Pokora**, Malwina Sikora, Michał M. Mazur, Paweł Chodasewicz, Jerzy Morgiel, Des Gibson, *Optical and structural properties of gradient (Ti,Co)O<sub>x</sub> thin-film coatings with a resistive switching effect*, Applied Optics 61 (2022) 10283-10289  
<https://doi.org/10.1364/AO.476918>  
(MEiN: 100 pkt; LF, IF: 1,9; cytowania: 2)
6. Damian Wojcieszak, Michał M. Mazur, **Patrycja A. Pokora**, Adriana Wrona, Katarzyna Bilewska, Wojciech Kijaszek, Tomasz K. Kotwica, Witold Posadowski, Jarosław Domaradzki, *Properties of metallic and oxide thin films based on Ti and Co prepared by magnetron sputtering from sintered targets with different Co-content*, Materials 14 (2021) 1-16  
<https://doi.org/10.3390/ma14143797>  
(MEiN: 40 pkt; LF, IF: 3,748; cytowania: 6)

7. Berenika Gawęda, **Patrycja A. Pokora**, Agata Obstarczyk, *Właściwości elektrostatyczne cienkich warstw tlenków na bazie kobaltu i wolframu*, Elektronika 61 (2020) 7-9  
<http://dx.doi.org/10.15199/13.2020.10.2>  
(MEiN: 20 pkt)
8. **Patrycja A. Pokora**, Berenika Gawęda, Damian Wojcieszak, *Właściwości optyczne i elektryczne powłok (Ti,Co)Ox o różnym składzie materiałowym wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego*, Elektronika 61 (2020) 13-16  
<http://dx.doi.org/10.15199/13.2020.10.4>  
(MEiN: 20 pkt)

**b) referaty konferencyjne:**

1. Damian Wojcieszak, Bogumiła Szponar, Michał M. Mazur, Jarosław Domaradzki, Piotr Mazur, **Patrycja A. Pokora**, Malwina Sikora, Marcin P. Prządka, Dorota Świątek, Paulina Kapuścik, Paweł Chodasewicz, *Funkcjonalne powłoki cienkowarstwowe jako materiały bioaktywne do zastosowań w elektronice*, XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE, 18-21 kwietnia 2023, materiały konferencyjne  
(MEiN: 1 pkt)
2. Jarosław Domaradzki, Witold Posadowski, Milena Kiliszkiwicz, Michał M. Mazur, Damian Wojcieszak, Artur Wiatrowski, Malwina Sikora, **Patrycja A. Pokora**, Ewa Mańkowska, Paulina Kapuścik, Paweł Chodasewicz, Maurycy Maziuk, *Badanie właściwości cienkich warstw AZO wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego z dwuelementowej tarczy Zn-Al.*, XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE, 18-21 kwietnia 2023, materiały konferencyjne  
(MEiN: 1 pkt)
3. **Patrycja A. Pokora**, Damian Wojcieszak, Malwina Sikora, Szymon D. Kielczawa, Paweł Chodasewicz, *Influence of Co-content on optical and structural properties of amorphous (Ti,Co)Ox thin-film coatings*, W: Optical Interference Coatings Conference (OIC), 19-24 June 2022, Vancouver, British Columbia, Canada  
<https://doi.org/10.1364/OIC.2022.TD.10>

**c) rozdziały w monografiach:**

1. **Patrycja A. Pokora**, Malwina Sikora, Damian Wojcieszak, *Wpływ srebra na właściwości optyczne cienkowarstwowych powłok TiO<sub>2</sub>*, Technologie XXI wieku – aktualne problemy i nowe wyzwania, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o., 2021 s. 128-142  
<https://bc.wydawnictwo-tygiel.pl/publikacja/6A8E5EC4-FC19-52B6-1E6F-1C9174B3245A>  
(MEiN: 1 pkt)
2. **Patrycja A. Pokora**, Damian Wojcieszak, *Badanie właściwości elektrycznych cienkich warstw na bazie tlenków półprzewodnikowych*, Stowarzyszenie Elektryków Polskich na Politechnice Wrocławskiej. Trendy i rozwiązania technologiczne w elektrotechnice, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej (2020) 109-113  
(MEiN: 1 pkt)

**d) udział w konferencjach naukowych krajowych oraz międzynarodowych:**

1. NANOSMAT 2024, Hiszpania, Barcelona 7-11.07.2024 r. – wystąpienie ustne pt. „Influence of cobalt on structural characteristics and gas sensing response of non-stoichiometric  $TiO_x$ ”;
2. 2<sup>nd</sup> Workshop on Thin Film Technology 2024, Polska, Wrocław 6.02.2024 r. – wystąpienie ustne pt. „Analiza właściwości cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków Ti i Co oraz ich zastosowanie jako powłok funkcjonalnych w elektronice”;
3. 37. Konferencja Elektroniki, Telekomunikacji i Energetyki Studentów i Młodych Naukowców SECON 2023, tryb zdalny 13-14.06.2023 r. – wystąpienie ustne „Wpływ kobaltu na właściwości niestechiometrycznych cienkich warstw  $TiO_x$ ”;
4. 1<sup>st</sup> Workshop on Thin Film Technology 2023, Polska, Wrocław 10.02.2023 r. – wystąpienie ustne pt. „Wpływ kobaltu na właściwości optyczne i strukturalne cienkich warstw  $TiO_x$ ”;
5. 19<sup>th</sup> International conference on Advanced Nanomaterials ANM 2022, Portugalia, Aveiro 27-29.07.2022 r. – wystąpienie ustne pt. „Structural and electrical properties of semitransparent (Ti,Co)Ox thin films prepared by Gas Impulse Magnetron Sputtering”;
6. 36. Konferencja Elektroniki, Telekomunikacji i Energetyki Studentów i Młodych Naukowców SECON 2022, tryb zdalny 26-27.04.2022 r. – wystąpienie ustne pt. „Wpływ kobaltu na właściwości funkcjonalne cienkich warstw  $TiO_2$  do zastosowania w przezroczystej elektronice”;
7. V Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. „Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w” 2021, tryb zdalny 22.05.2021 r. – wystąpienie ustne pt. Wpływ srebra na właściwości optyczne cienkowarstwowych powłok  $TiO_2$ ”;
8. 44<sup>th</sup> IMPAS Poland Conferences 2021, tryb zdalny 18-21.04.2021 r. – wystąpienie ustne pt. „Properties of metallic and oxide thin films based on Ti and Co prepared by magnetron sputtering from sintered targets with different Co-content”;
9. 16<sup>th</sup> International Conference on Optical and Electronic Sensors COE 2021, Polska, Kraków 27-29.09.2021 r. – uczestnik bierny;
10. 10-te Sympozjum pt. „Fotowoltaika i Transparenta Elektronika – perspektywy rozwoju” 2019, Polska, Świeradów-Zdrój 22-24.05.2019 r. – uczestnik bierny;

**e) ukończone staże naukowe:**

1. w Laboratorium Nanostruktur Półprzewodnikowych Clean Room w Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii (POTR) we Wrocławiu (1-31.07.2018);
2. w Zakładzie Technologii Próżniowych i Diagnostyki Nanomateriałów na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej (1-5.07.2019) - związany z diagnostyką optyczną i pomiarami grubości materiałów cienkowarstwowych dla przezroczystej elektroniki;
3. w Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, Niemcy (13-17.06.2022) – związany ze spektroskopią elektronową XPS „X-ray Photoelectron Spectroscopy”;

4. w Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, Niemcy (12-16.09.2022) – realizowany w ramach Summer School pt. "Characterization of micro- and nano- materials", Cottbus, Germany;
5. w Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, Niemcy (22-26.05.2023) – związanych z nanoszeniem cienkich warstw metodą ALD pt. "Atomic layer deposition of CeO<sub>x</sub> films and their in-situ investigation using XPS and ex-situ investigation using UPS methods plus data analysis using CasaXPS program";
6. w Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, Niemcy (11-13.09.2023) – realizowany w ramach Summer School pt. "Characterization of micro- and nano- materials", Cottbus, Germany;
7. w Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, Niemcy (26-29.05.2024) – związany z spektroskopią ramanowską pt. "Micro-Raman spectroscopy of selected oxides (e.g. CeO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>3</sub>, WO<sub>x</sub>) and analysis of collected data";

**f) udział w projektach badawczych poświęconych wytwarzaniu i charakteryzacji funkcjonalnych powłok cienkowarstwowych na bazie tlenków metali:**

1. Stypendystka w projekcie **OPUS NCN** pt. „Analysis of transport properties in new generation thin-film gradient structures with memristor effect”, 2018/29/B/ST8/00548, 2020-2022;
2. Wykonawca w projekcie **SONATA NCN** pt. „A new approach to the development of a universal model of the gasochromic phenomenon based on a comprehensive analysis of the coloring mechanism in metal oxide thin films”, 2020/39/D/ST5/00424, 2022-2024;
3. Wykonawca w projekcie **NAWA** pt. „Investigations of key properties of thin-film oxide semiconductors dedicated for gas sensing”, BPN/BDE/2022/1/00014, 2022-2024;
4. Wykonawca w projekcie **PRELUDIUM NCN** pt. „Analysis of innovative p-type semitransparent thin film nanostructures based on mixed oxides of copper and titanium for gas sensors application”, 2024/53/N/ST7/01699, 2025-2028;

