

06;07

Фазовые переходы в тонких пленках оксида титана под действием излучения эксимерного лазера

© П. Митрев, Дж. Бенвенути, П. Хофман, А. Смирнов,
Н. Калитеевская, Р. Сейсян

Политехническая школа, Лозанна, Швейцария

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

E-mail: Natalia.Kalit@ffm.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2005 г.

Было исследовано взаимодействие вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) ArF эксимерного лазера (длина волны 193 nm, длительность импульса 20 ns) с тонкими пленками аморфного оксида титана, выращенного методом лучевой газофазной эпитаксии. На основе спектров рамановского рассеяния до и после облучения показано, что облучение аморфной пленки оксида титана ВУФ-излучением ведет к кристаллизации сначала в анатаз, а затем в рутил при энергиях в импульсе 40–50 мДж/см².

Оксид титана благодаря своим физическим и химическим свойствам широко используется для оптических покрытий, защитных покрытий, в фотокатализе, газовых сенсорах, биосовместимых покрытиях и т. д. [1]. Кроме того, в настоящее время рассматривается возможность использования оксида титана в микроэлектронике. В [2] было предложено использование оксида титана в качестве фоторезиста, а также для создания нового поколения систем хранения заряда (динамическая память, полевые транзисторы и т. д.) благодаря его высокой диэлектрической проницаемости. Основной целью данной работы было исследование взаимодействия вакуумного ультрафиолетового излучения ArF эксимерного лазера (длина волны 193 nm) с тонкими пленками аморфного оксида титана, выращенного методом газофазной эпитаксии (ГФЭ). Эффекты, возникающие под действием излучения эксимерного лазера, представляют интерес по двум причинам. Во-первых, из-за малой глубины проникновения все физические процессы при этом сосредоточены в тонком приповерхностном слое (~ 10 nm). Таким образом, за один импульс в единицу объема пленки (1 см × 1 см × 10 nm)

проникает энергия в 1–100 кДж при работе в диапазоне 1–100 мДж/см². Вторая причина — это высокая энергия кванта излучения ($h\nu \approx 6.4 \text{ eV}$), близкая к энергии связи в TiO₂ и более чем в два раза превосходящая ширину запрещенной зоны TiO₂ ($E_g \approx 3.18 \text{ eV}$ для анатаза [3]).

Получение и анализ пленок оксида титана. Оксид титана (TiO₂) имеет три различные кристаллические структуры: анатаз, рутил и брукит. Анатаз и рутил представляют собой наиболее часто встречающиеся и используемые кристаллические структуры. В соответствии с фазовой диаграммой [4] анатаз и брукит переходят в рутил при нагревании до 700 и 900°C соответственно. Аморфный TiO₂ переходит в анатаз при нагревании свыше 300°C. Различия в параметрах того или иного технологического процесса приводят к существованию различных по своим свойствам TiO₂ покрытий. Наблюдался целый ряд эффектов, возникающих при облучении оксида титана, полученного методами физической газофазной эпитаксии [5], химической газофазной эпитаксии [6] и электрохимического анодного окисления [7]. Кроме того, в [8] сообщается о различных изменениях (в зависимости от дозы облучения) в составе и структуре прессованного порошка TiO₂ под действием излучения KrF (248 nm, длительность импульса 25 ns) эксимерного лазера. В частности, при дозе более 710 мДж/см² (в одноимпульсном режиме) наблюдался переход анатаз–рутил.

Пленки оксида титана, использованные в данной работе, были получены методом пучковой газофазной эпитаксии в реакторе, разработанном и построенном в Политехнической школе (Лозанна, Швейцария). Существуют различные виды газофазной эпитаксии (ГФЭ), которые можно разделить по способу активации: термически активированная ГФЭ, плазмоусиленная ГФЭ, активированная светом ГФЭ. Пучковая ГФЭ представляет собой активированный светом ГФЭ процесс, использующий молекулярные пучки. Детальное описание упомянутых выше методик можно найти в [9,10].

Основным преимуществом данного реактора является контролируемая с высокой точностью толщина пленки при больших площадях осаждения [11]. Неоднородность пленки менее 2% была получена при скоростях роста от 50 до 1000 нм/ч. В работе использовались пленки различных толщин (70, 102, 513 нм), выращенные на подложке из пирекса.

Целью проведения рентгеновского дифракционного анализа был контроль кристаллической структуры и в особенности сравнение степени кристаллизации различных пленок. На вставке к рис. 1 показаны

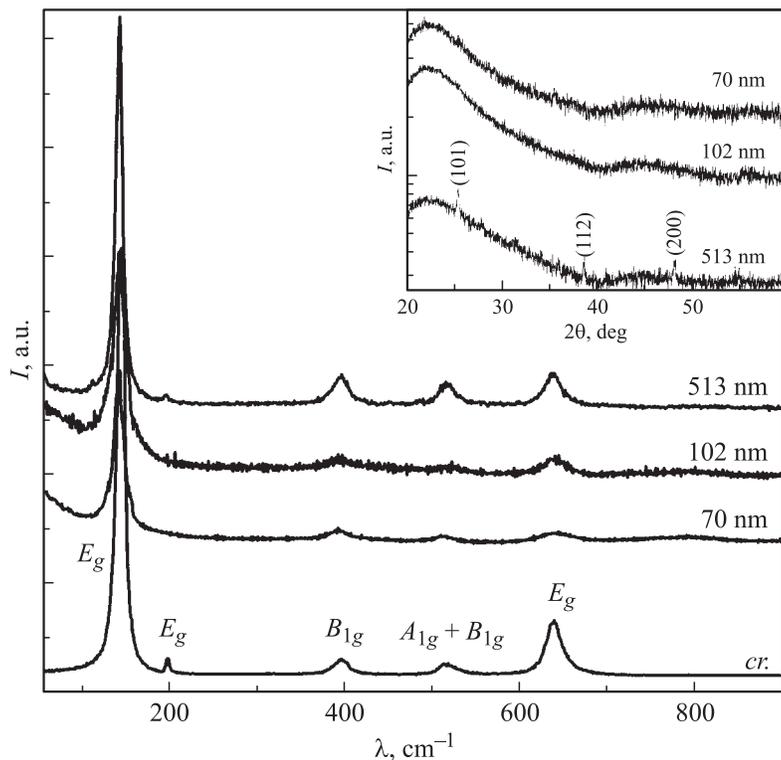


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния, демонстрирующие наличие фазы анатаза во всех трех пленках (*cr.* — спектр кристалла анатаза). На вставке приведены спектры рентгеновского дифракционного рассеяния. На кривых указана толщина пленок.

результаты, полученные при помощи рентгенодифракционного анализа. Видно, что пленки толщиной 70 и 120 nm строго аморфны, а пленка толщиной 513 nm содержит анатаз. Кристаллическая решетка анатаза ориентирована в направлениях (101), (112) и (200). Данный образец был выращен при относительно низкой (по сравнению с двумя другими образцами) температуре. Таким образом, степень кристаллизации пленки оксида титана при данной технологии выращивания растет с ростом толщины.

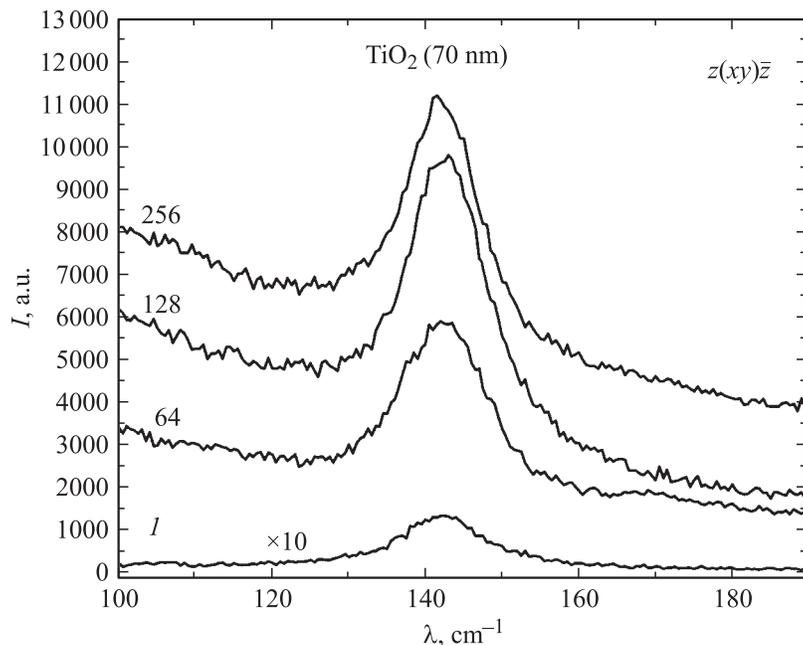


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния 70 nm пленки до и после облучения различным числом импульсов при энергии в импульсе 45.1 mJ/cm^2 ; I — необлученная пленка. На кривых указано число импульсов облучения.

С другой стороны, из рис. 1 видно, что все три пленки содержат фазу анатаза. На данном рисунке приведен для сравнения также спектр чистого анатаза. За исключением пика E_g на 199 cm^{-1} , видимого только на спектре 513 nm образца, все остальные пики, связанные с наличием фазы анатаза (E_g на 143 и 640 cm^{-1} , двойная мода A_{1g} и B_{1g} на 516 cm^{-1} и мода B_{1g} на 399 cm^{-1}) хорошо видны на спектрах всех трех пленок.

Возрастание степени кристаллизации, вызванное ВУФ-излучением. Для демонстрации того, как увеличивается степень кристаллизации пленок титана после облучения ВУФ-излучением (длина волны 193 nm), на рис. 2 приведен спектр рамановского рассеяния, измеренный для 70 nm образца. Видно, что облучение образца из-

лучением 193 nm с энергией 46.1 mJ/cm² приводит к значительному увеличению сигнала. Сигнал, измеренный после облучения образца 128 и 256 импульсами, приблизительно в 50 раз сильнее, чем сигнал от необлученного образца. Увеличение сигнала от облученной зоны может быть объяснено как возрастание кристаллической составляющей пленки под действием излучения ArF лазерного излучения.

Для образца толщиной 102 nm при облучении максимальной дозой (энергия в импульсе 50.1 mJ/cm², 64 импульса) сигнал возрастает примерно в 3 раза по сравнению с необлученной пленкой. Аналогичное поведение наблюдается в пленке толщиной 513 nm, а после облучения дозой, близкой к вышеуказанной, сигнал возрастает примерно в 1.5 раза.

Таким образом, кристаллическая составляющая тонких пленок оксида титана существенно возрастает при облучении ВУФ-излучением (193 nm), причем результат воздействия сильно зависит от толщины пленки: чем толще пленка, тем меньшее влияние оказывает облучение.

Фазовый переход анатаз–рутил. Спектры рамановского рассеяния были сняты в диапазоне от 50 до 900 cm⁻¹ от участков, облученных максимальной энергией в импульсе для каждого образца. Здесь мы приводим наиболее интересный результат. На рис. 3 показаны спектр рамановского рассеяния, снятый от 70 nm образца, облученного излучением с энергией в импульсе 46.1 mJ/cm² (256 импульсов), и спектр необлученного образца. Также для сравнения приведены спектры для кристаллов рутила и анатаза. Спектр кристалла анатаза снят в (xx) поляризации, позволяющей наблюдать наибольшую интенсивность на 399 и 516 cm⁻¹.

На этом же рисунке виден процесс фазового перехода от анатаза к рутилу, проиллюстрированный спектрами, измеренными в точках j и j' в пределах одной и той же облученной зоны (см. вставку на рис. 3). Видно, что образовавшийся в результате облучения материал содержит обе фазы, причем преобладает рутил. Различия между составом среднего и краевого участков зоны связаны с неравномерностью распределения излучения в пучке. Профиль пучка неплоский, интенсивность излучения в центре пучка выше, чем с края. Более низкая интенсивность является причиной того, что меньшая часть материала переходит из анатаза в рутил (точка j'), по сравнению с центральной частью (точка j), в которой значительная часть материала подвергается фазовому переходу.

Для более наглядной демонстрации процесса фазового перехода и в связи с большой разницей в интенсивностях пиков рамановского

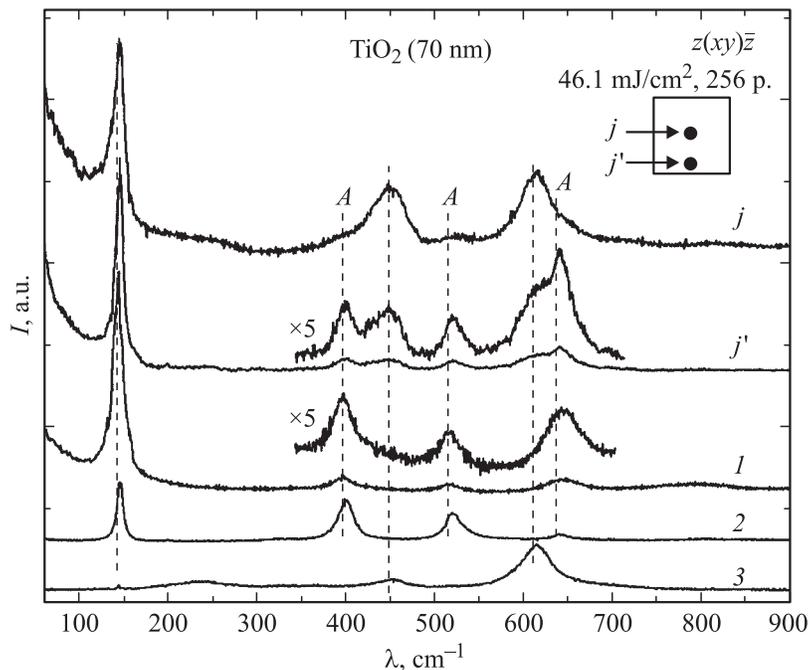


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния 70 nm пленки, демонстрирующие фазовый переход от анатаза (2) к рутилу (3); *I* — необлученная пленка.

спектра от облученных участков по сравнению с необлученными участками все приведенные спектры для 70 nm образца нормализованы таким образом, чтобы амплитуда пика на 145 cm^{-1} была одной и той же. В пленках 102 и 513 nm фазовый переход не наблюдался.

Заключение. Таким образом, проведенный анализ структуры тонких пленок оксида титана, полученных методом лучевой газофазной эпитаксии, показал возрастание степени кристаллизации пленок с ростом их толщины. Облучение тонких пленок оксида титана ВУФ-излучением ($\lambda = 193 \text{ nm}$, длительность импульса 20 ns) приводит к кристаллизации аморфной фазы в анатаз. Причем чем тоньше пленка (т.е. меньше начальная степень кристаллизации), тем эффективность воздействия выше. Дальнейшее облучение при энергии в импульсе $40\text{--}50 \text{ mJ/cm}^2$

наиболее тонкого из имевшихся образцов (70 nm) привело к фазовому переходу анатаза в рутил. Такой фазовый переход наблюдался впервые при взаимодействии аморфных пленок оксида титана с излучением ArF эксимерного лазера. Сравнение полученных результатов с результатами, полученными в [8], показало, что сокращение длины волны с 248 nm ([8]) до 193 nm (в настоящей работе) приводит к значительному снижению пороговой энергии фазового перехода.

Список литературы

- [1] *Diebold U.* // Surf. Science Reports. 2003. V. 48. P. 53–229.
- [2] *Chauvy P.F., Madore C., Landolt D.* // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. V. 2. P. 123–125.
- [3] *Peiro A.M., Peral J., Domonogo C. et al.* // Chem. Mat. 2001. V. 13. P. 2567–2573.
- [4] *Landolt–Bornstein.* Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. III/17g: Semiconductor. Springer Verlag, 1984. P. 413.
- [5] *Ichikawa Y., Setsune K., Kawashima S., Kugimiya* // Jap. Journal of Appl. Phys. 2001. V. 40. L1054–L1057.
- [6] *Benvenuti G.* PhD Thesis (EPFL). Lausanne, 2003.
- [7] *Chauvy P.-F., Hoffmann P., Landolt D.* // Applied Surface Science. 2003. V. 211. P. 113–127.
- [8] *Robert T.D., Laude L.D., Geskin V.M. et al.* // Thin Solid Films. 2003. V. 440. P. 268–277.
- [9] *Morosanu C.E.* Thin Films by Chemical Vapour Deposition. Elsevier, 1990.
- [10] *Maissel L.* Handbook of thin film technology. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [11] *Benvenuti G., Halary-Wagner E., Brioude A., Hoffmann P.* // Thin Solid Films. 2003. V. 427. P. 411–416.