

Фазовые превращения в тонких пленках оксида титана в процессе химического синтеза при резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев, А.А. Малыгин, В.В. Антипов, В.П. Рубец

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Belyaev@lti-gti.ru, Belyaev@tu.spb.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2008 г.)

Сообщается о результатах структурных и оптических исследований процессов формирования пленок оксида титана (TiO_2), синтезируемых на стеклянной подложке методом ML (ALD). Приводятся электронограммы, микрофотографии, рентгенограммы и электронные спектры, измеренные на разных стадиях роста. Показано, что процесс формирования пленок включает в себя образование аморфного слоя, возникновение крупнозернистой структуры, содержащей анатаз, и, наконец, постепенное увеличение степени кристаллизации. Выявлен нетривиальный эффект: образование кристаллической формы рутил при температуре подложки 493 К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00366).

PACS: 63.50.-x, 63.50.Gh, 64.70.Nd

Пленки оксида титана благодаря своим физико-химическим свойствам сегодня широко используются для защитных и оптических покрытий, в газовых сенсорах и в фотокатализе. Рассматриваются возможности их применения в микроэлектронике (динамическая память, полевые транзисторы, ферромагнетики). Вместе с тем известно, что оксид титана (TiO_2) имеет три различные кристаллические структуры: анатаз, рутил и брукит, которые при определенных условиях могут сменять друг друга. В настоящей работе изучались подобные фазовые превращения, протекающие в процессе синтеза тонких пленок.

Пленки получались из паровой фазы в результате реакции TiCl_4 и H_2O , осуществляемой на твердой поверхности подложки при высоких пересыщениях ML (ALD)-методом (ML — molecular layering, ALD — atomic force spectroscopy) [1,2], который в отличие от [3] позволяет реализовывать резко неравновесные условия не за счет низкой температуры подложки, а за счет высокого давления пара.

Температура подложки при синтезе составляла величину $T_s = 493$ К.

В качестве подложки использовались пластинки стекла, которые перед синтезом обрабатывались ПАВ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} - \text{SO}_3\text{Na} + \text{NaOH}$ 0.5 mass.%), промывались дистиллированной водой и высушивались в вакууме в течение 15 min при температуре 500 К.

Толщину исследованных пленок варьировали от 40 до 150 nm.

Кристаллическую структуру пленок изучали на электронографе ЭМР-100 и дифрактометре ДНК „Дифрей“. Морфологию поверхности пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver P47 Pro, а поглощение пленок — на спектрофотометре Specorg 200.

Все пленки имели поликристаллическую структуру. Их кристаллическое совершенство практически не изменялось в процессе синтеза. На рис. 1 представлена типичная электронограмма пленки.

Морфология пленок в процессе синтеза также не испытывала существенных превращений. На микрофотографиях, соответствующих разным стадиям роста, можно было видеть фигуры роста с характерным размером ~ 500 nm. Рис. 2 демонстрирует типичную морфологию поверхности пленки.

Результаты изучения дифракции рентгеновских лучей и края поглощения представлены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 приведены рентгенограммы пленок, соответствующие разным стадиям роста. Кривая 2 соответствует рентгенограмме пленки толщиной 40 nm, 3 — 75 nm, 4 — 150 nm. На этом же рисунке приводится рентгенограмма подложки (кривая 1). Видно, что на всех исследованных стадиях в пленках наряду с аморфной фазой содержится анатаз. Кристаллическая решетка анатаза ориентирована в направлении (101). На рис. 3 рефлекс от этой плоскости обозначен как $A101$. Его интенсивность возрастает с увеличением толщины пленки.

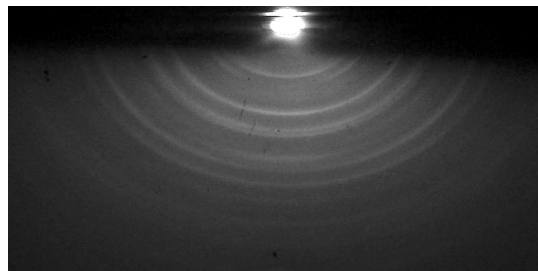


Рис. 1. Типичная электронограмма пленки оксида титана.

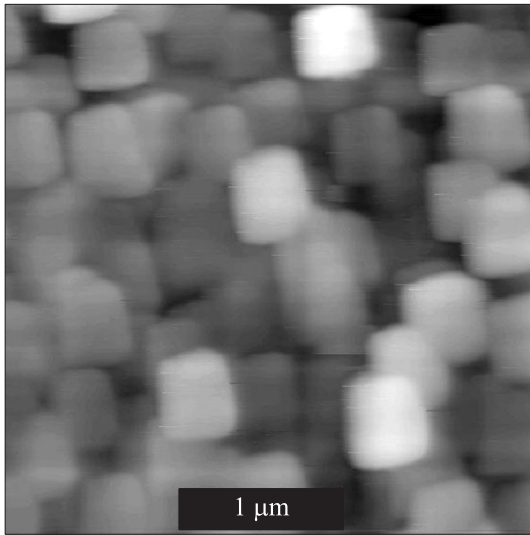


Рис. 2. Реконструкция атомно-силовой микрофотографии поверхности пленки оксида титана.

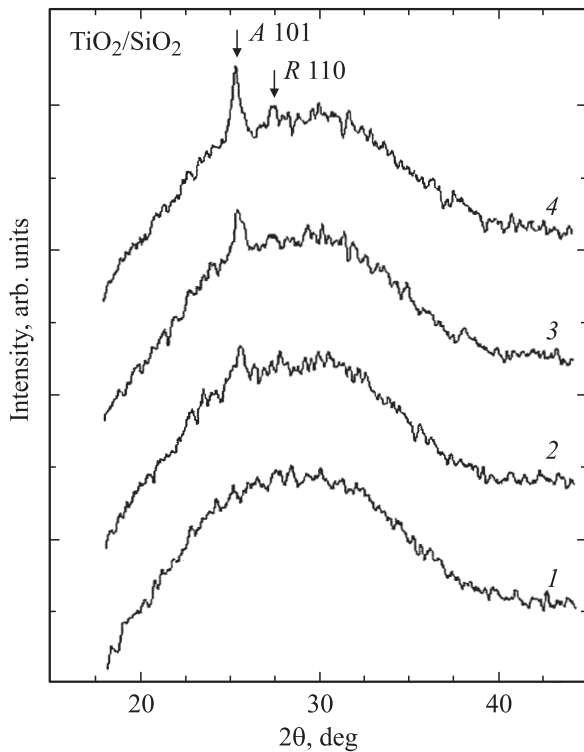


Рис. 3. Рентгенограммы стеклянной подложки (1) и пленки оксида титана на разных стадиях роста (2–4). Толщина пленки, nm: 2 — 40, 3 — 75, 4 — 150.

Вместе с тем на рентгенограмме от пленки, соответствующей наиболее поздней стадии роста (кривая 4), появляется рефлекс рутила ($R101$).

О появлении рутила в пленках на поздних стадиях роста свидетельствуют результаты изучения поглощения. Из электронных спектров поглощения, представленных

на рис. 4, можно видеть, что при увеличении толщины пленок происходит модификация края поглощения. Он сдвигается в длинноволновую область и изменяет свою форму (ср. кривые 1 и 2). Подобная модификация характерна при переходе от кристаллической структуры анатаз к кристаллической структуре рутил. Чтобы продемонстрировать справедливость сказанного, на рис. 4 представлены электронные спектры поглощения от пленок со структурой анатаз (кривая 3) и рутил (кривая 4), которые мы заимствовали из работы [4].

Экспериментальные результаты, полученные нами, почти полностью соответствуют общепринятым представлениям о механизмах роста пленок TiO_2 , синтезируемых на гидрофильной поверхности ML(ALD)-методом [1]. Процесс роста начинается с образования аморфного слоя (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3), затем возникает крупнозернистая структура, содержащая анатаз (о чем свидетельствует пик $A101$ на кривой 2), которая при дальнейшем росте увеличивает степень кристаллизации вместе с толщиной пленки (на что указывает возрастание интенсивности рефлекса $A101$ с толщиной пленки).

Однако в совокупности экспериментальных данных есть нетривиальный эффект: появление рутила при 493 К. В соответствии с фазовой диаграммой [5] анатаз необратимо переходит в рутил при нагревании до 973 К. Экспериментально наблюдался подобный переход в пленках при температуре подложки 773 К [4]. Сведений о более низкотемпературном переходе в научной литературе нам обнаружить не удалось. Причины столь низкотемпературного превращения требуют детальных исследований. Здесь же выскажем лишь предположение.

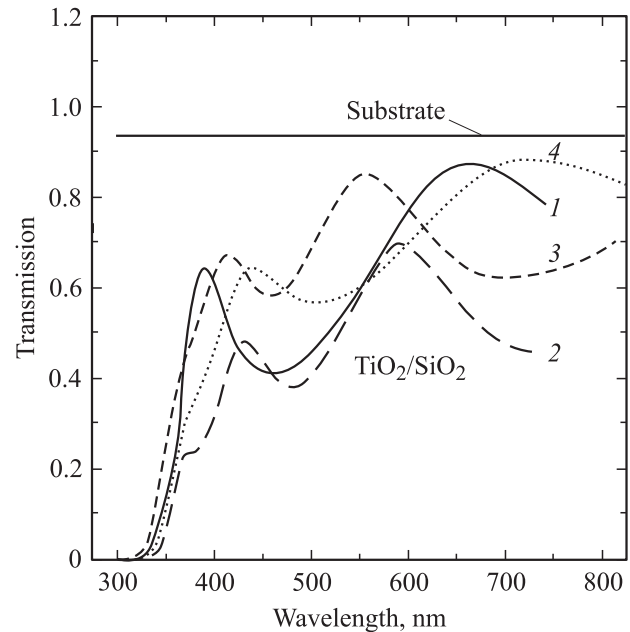


Рис. 4. Экспериментально полученные (1, 2) и заимствованные из [4] (3, 4) электронные спектры пленок оксида титана. Толщина пленки, nm: 1 — 75, 2 — 150. 3, 4 — пленки, содержащие анатаз и рутил соответственно.

Известно, что свойства пленок TiO_2 в значительной мере определяются параметрами того или иного технологического процесса. Следовательно, наиболее вероятно, что причина выявленного эффекта кроется в особенностях использованной нами методики — в резко неравновесных условиях. В таких условиях за счет значительного парциального давления исходных веществ p_i движущая сила реакции синтеза ΔG невероятно возрастает

$$\Delta G = RT(\ln \prod_i p_i^{v_i} - \ln K_p), \quad (1)$$

где ΔG — изобарный потенциал реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, p_i — текущее парциальное давление i -го участника реакции, v_i — стехиометрический коэффициент i -го участника реакции в уравнении реакции, имеющий для исходных веществ знак минус, K_p — константа равновесия реакции.

Рутил же обладает наиболее высокой плотностью ρ ($\rho_{\text{rut}} = 4.232 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{an}} = 3.950 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{br}} = 4.100 \text{ g/cm}^3$ [6]). Поэтому его появление в реакционной смеси в сравнении с другими кристаллическими формами позволяет существенно уменьшить ΔG за счет превращения наибольшего количества молей газовой смеси в конденсированную фазу.

Таким образом, проведенный анализ процессов формирования пленок оксида титана, синтезируемых методом ML(ALD) в резко неравновесных условиях, позволяет констатировать следующее.

1) Процесс формирования пленок включает в себя образование аморфного слоя, возникновение крупнозернистой структуры, содержащей анатаз, и, наконец, постепенное увеличение степени кристаллизации.

2) На поздней стадии формирования пленок при температуре подложки 493 К в ее структуре появляется кристаллическая форма — рутил.

Список литературы

- [1] K.S. Finie, G. Trani, K.T. Short, D.R.G. Mitchell, D.J. Attard, Barlett, C.J. Barbe. *Thin Solid Films* **440**, 109 (2003).
- [2] E.S. Sosnov, V.P. Dorofeev, A.A. Malkov, A.A. Malygin, N.A. Kulikov, G.L. Brusilovsky. *ФТП* **41**, 518 (2007).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец. *ФТП* **35**, 294 (2001).
- [4] J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, T. Uustare, M. Schuisky, A. Harsta. *J. Cryst. Growth* **242**, 189 (2002).
- [5] Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. V. III/17g: Semiconductor. Springer-Verlag (1984). 413 p.
- [6] В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак, А. Шнабель. *Химия. Справ. Изд. Пер. с нем. 2-е изд. Химия, М. (2000).* С. 611.