

07,08

Фазовый переход при термообработке в пленке TiO_2 , полученной методом атомно-слоевого осаждения

© Т.К. Турдалиев, Х.Х. Зохидов, Ф.И. Абдурахманов, А.А. Рахимов, Х.Б. Ашуров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан

E-mail: turdaliev@iplt.uz

Поступила в Редакцию 2 мая 2024 г.

В окончательной редакции 18 мая 2024 г.

Принята к публикации 22 мая 2024 г.

Описывается процесс получения тонкой пленки TiO_2 на кремниевой подложке с использованием метода атомно-слоевого осаждения. Изучается процесс фазового перехода в таких пленках при различных режимах термообработки от полиморфа анатаза к рутилу. Методы комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии применяются для анализа структурных изменений и морфологии поверхности пленок до и после термической обработки. Аналитические данные подтверждают, что при термическом атомно-слоевом осаждении с использованием в качестве прекурсоров тетраизопророксида титана и воды происходит рост TiO_2 полиморфа анатаз, при этом пленка является поликристаллической. При термической обработке полный переход из анатаза в рутил у пленки толщиной в 1.5 мкм на кремниевой подложке происходит при выдержке в течение от 2 до 3 ч при 1000 °С.

Ключевые слова: пленка диоксида титана, анатаз, рутил, атомно-слоевое осаждение, фазовый переход, комбинационное рассеяние света, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58395.115

1. Введение

Диоксид титана (TiO_2) существует в нескольких полиморфных формах: стабильной фазе рутила, а также метастабильных анатаза и брукита [1,2]. Рутил и анатаз обладают тетрагональной кристаллической структурой с различными пространственными группами [3–5]. Все фазы TiO_2 могут проявлять разные электрические и структурные свойства из-за различий в кристаллической структуре [2,6,7]. Образцы TiO_2 с разной кристаллической структурой могут находить применение в различных областях. Например, в медицине [8,9], фотокатализе [10,11], фотоэлектрике [1,12], а также в микро- и наноэлектронике [13,14].

Существует несколько методов получения тонких пленок TiO_2 , включая золь-гель-метод [15], реактивное магнетронное распыление [2], сольвогельный синтез [6], термическое окисление [16], атомно-слоевое осаждение (АСО) [7] и другие. В зависимости от условий синтеза и выбранного метода, полученные образцы TiO_2 могут иметь различную морфологию: от наночастиц [17] до нанотрубок [18] или наностержней [19].

Исследование параметров, влияющих на превращение из фазы анатаза в рутил в TiO_2 , имеет значимость для различных высокотемпературных процессов и приложений, таких как газовые датчики и пористые мембраны для газовой сепарации [20]. Это превращение существенно влияет на свойства и производительность устройств. Понимание стабильности полиморфов TiO_2 , кинетики и факторов, влияющих на превращение фаз, необходимо для формирования нужных микроструктур. Эти аспек-

ты критически важны для обеспечения стабильности устройств в долгосрочной перспективе.

Цель настоящего исследования заключается в получении тонкой пленки TiO_2 на подложке из кремния методом АСО и изучении фазового перехода при различных режимах термообработки от полиморфа анатаза к полиморфу рутил.

2. Эксперимент

TiO_2 был осажден на предварительно подготовленную кремниевую подложку. Подложка представляла собой монокристаллическую полированную пластину с ориентацией (111) и толщиной 350 мкм. Процесс осаждения выполнялся с использованием термического АСО на установке SI PEALD (SENTECH Instruments GmbH). Метод АСО представляет собой химический процесс нанесения тонких пленок в газовой фазе, основанный на чередующихся и насыщающихся поверхностных реакциях. Эта особенность придает методу АСО способность наносить точные и конформные покрытия на различные типы материалов. Одним из ключевых преимуществ АСО является его уникальная способность обеспечивать атомарный уровень контроля толщины пленок и их особенностей на поверхностях со сложной геометрией, что является главным преимуществом данного метода [21].

В качестве исходных прекурсоров в этом процессе использовались тетраизопророксид титана (ТИП) и деионизованная вода (H_2O), а в качестве продувочного и транспортного газа — азот. Наглядная схема процесса

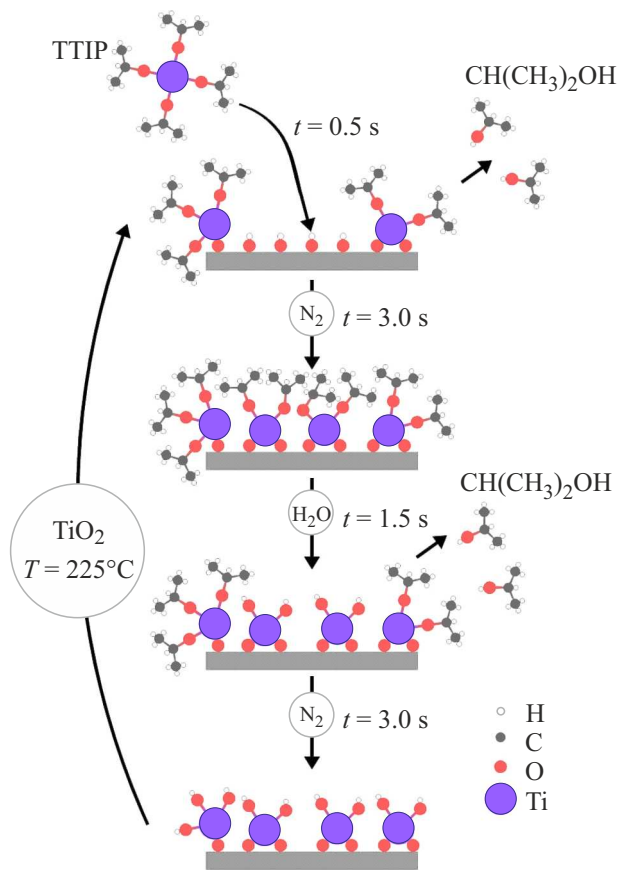


Рис. 1. Схема процесса АСО TiO_2 на кремневую подложку.

осаждения пленки диоксида титана методом АСО приведена на рис. 1.

Параметры процесса осаждения были следующими: поток азота $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, давление в реакторе $\sim 60 \text{ Pa}$, температура подложки — 225°C , длительность каждого цикла процесса 8 с. Процесс включал в себя 4 шага и имел следующую последовательность: введение H_2O в течение 1.5 с; очистка продувкой в течение 3 с; введение ТТР продолжительностью 0.5 с; очистка продувкой в течение 3 с. При этих данных показатель роста за цикл составил 0.2 nm и процесс осаждения проводился в течении 7500 описанных циклов. В результате была получена пленка толщиной около 1.5 mkm .

Как известно из работы [20], фазовый переход анатаза в рутил не является мгновенным, а зависит от времени, так как это реконструктивный процесс. Следовательно, для полного понимания кинетики фазового перехода необходимо учитывать все факторы, влияющие на условия температуры и времени. Среди этих параметров для нелегированного анатаза следует учитывать размер и форму частиц, объем образца, скорость нагрева, продолжительность выдержки и другие. В работе [22], путем молекулярно-динамического моделирования, было обнаружено, что фазовый переход из чистого анатаза в рутил происходит в диапазоне температур от 627 до 927°C .

Исходя из этих данных, проводилась термообработка на воздухе при атмосферном давлении для каждой из пяти температур: 600 , 700 , 800 , 900 и 1000°C с продолжительностью выдержки по 1, 2 и 3 ч для каждой температуры в муфельной печи SNOL. После каждого процесса образцы исследовались с использованием оптического микроскопа, методов комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеноструктурного анализа (XRD) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

3. Результаты и их обсуждение

Исследование методом КРС образцов, проводилось с использованием спектрометра InVia Raman, производства компании „Renishaw“, Великобритания. Спектрометр оснащен CCD детектором с разрешением $\leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ в видимом диапазоне. Спектры КРС снимали в диапазоне волновых чисел от 100 до 900 cm^{-1} , с использованием лазера Cobolt CW 532 nm DPSS laser RL532C100, с длиной волны 532 nm , номинальной мощностью 100 mW , при следующих параметрах: объектив $\times 50$, диаметр пятна лазера на образце 0.7 mm , дифракционная решетка с периодом 1200 lines/mm , время экспозиции 10 s .

Как известно из данных [3–5], анатаз и рутил имеют тетрагональную структуру с пространственной группой для анатаза — $I4_1/amd$ и локальной симметрий $C4h-19$, для рутила — $R4_2/mnm$ и $D4h-14$ соответственно. В обоих кристаллах каждый атом Ti окружен восьмью атомами кислорода в центре октаэдра. В анатазе каждый октаэдр имеет 4 общих ребра, в то время как в рутиле таких ребер всего 2. Следовательно, элементарная ячейка анатаза состоит из четырех молекул TiO_2 , в то время как для рутила этот показатель равен двум. Анализ факторных групп указывает на следующие оптические моды колебаний для анатаза: $1A_g$, $1A_u$, $2B_g$, $1B_u$, $3E_g$ и $2E_u$. Моды A_g , B_g и E_g комбинационно-активны, а моды A_u и E_u инфракрасно-активны. Для рутила как известно характерны четыре активных режима КРС с симметриями $B1_g$, E_g , $A1_g$ и $B2_g$ [4].

Спектры КРС осажденной методом АСО пленки TiO_2 как видно из рис. 2, демонстрируют пики на 143 , 194 , 392 , 637 cm^{-1} и пик с высокой интенсивностью на 520 cm^{-1} . Как известно спектр КРС анатаза показывает шесть активных мод с пиками в 144 , 194 , 397 , 517 , 513 , 639 cm^{-1} [4,23,24]. Пики при 142 , 195 и 637 cm^{-1} относятся к моде E_g , в то время как пик при 394 cm^{-1} относится к моде $B1_g$. Линия КРС при 514 cm^{-1} представляет собой дублет амплитуд вибрационных мод $A1_g$ и $B1_g$. На полученном спектре, пик высокой интенсивности на 520 cm^{-1} относится к кремниевой подложке, которая перекрывает собой симметрии $A1_g$ и $B2_g$ анатаза соответствующие 513 , 517 cm^{-1} . На основе литературных данных [4,23,24], спектр КРС свидетельствует о том, что кристаллическая структура полученной пленки представляет из себя полиморф двуокиси титана — анатаз.

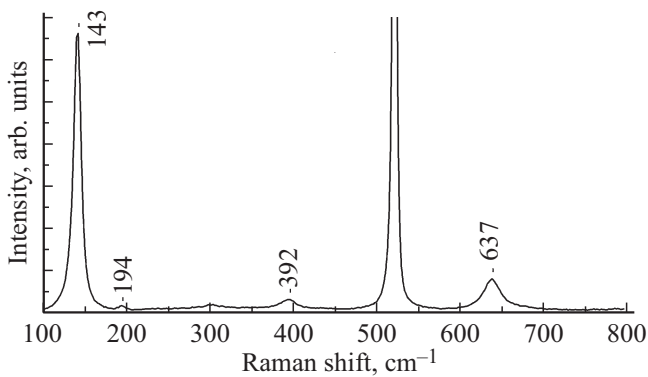


Рис. 2. Спектры КРС осажденной методом АСО пленки.

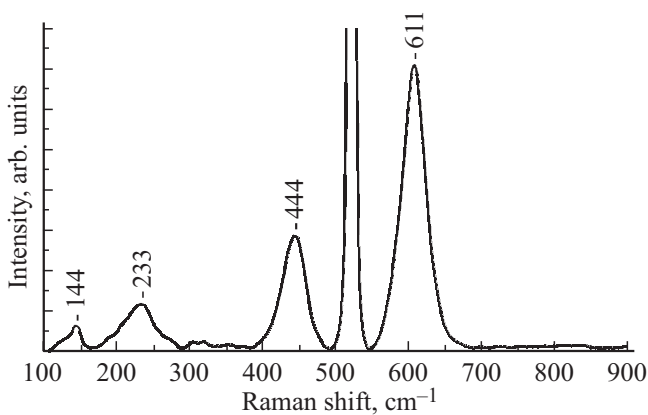


Рис. 3. Спектры КРС пленки после отжига при 1000 °С в течение 3 h.

Для рутила, как известно из работ [4,24], характерны четыре активные моды КРС с симметриями $B1g$, Eg , $A1g$ и $B2g$ в 144, 243, 447 и 612 cm^{-1} соответственно. На всех образцах, кроме последнего, который был подвергнут термообработке в течение 3 h при температуре 1000 °С, спектры КРС продемонстрировали аналогичные пики, характерные для полиморфа анатаза. На образце, который выдерживался в течение 3 h при температуре 1000 °С, спектры КРС, как видно на рис. 3, демонстрируют пики на 143, 233, 444 и 611 cm^{-1} , а также отсутствие выраженных пиков, характерных для анатаза. Пик с высокой интенсивностью на 520 cm^{-1} относящийся к кремниевой подложке, также наблюдается на данном образце. Притом, что на образце с выдержкой в 2 h при температуре 1000 °С, наблюдались аналогичные спектры колебаний решетки, что и на исходном образце, что указывает на процесс полного фазового перехода оксида титана из полиморфа анатаза в полиморф рутил при температурном воздействии в 1000 °С в интервале от 2 до 3 h.

Рентгеноструктурный анализ образцов, выполненный с использованием дифрактометра XRD-6100 Shimadzu, подтвердил образование пленки TiO_2 полиморфа анатаза в результате процесса осаждения. Дифрактограмма све-

жеосажденного образца (рис. 4, а) демонстрирует пики на углах, характерные для кристаллографических плоскостей анатаза, и отсутствие рефлексов, характерных для рутила [3,7,20], так же, как и образцы, термообработанные до 900 °С. Средний размер кристаллитов, определенный по ширине характерных пиков анатаза с использованием формулы Шеррера, составил около 40 nm. Из дифрактограммы, представленной на рис. 4, б, видно, что образец, подвергнутый термообработке в течение 3 h при 1000 °С, имеет рефлексы очень высокой интенсивности, характерные для рутила с плоскостями (110) и (101), а также пик с низкой интенсивностью, характерный для анатаза с ориентацией (011). Это указывает на то, что процесс фазового перехода в пленке еще не был завершен до конца.

Фотографии поверхности образцов, приведенные на рис. 5, иллюстрируют начальные и завершающие этапы процесса фазового перехода. На первой фотографии (рис. 5, а), отображающей поверхность образца, вы-

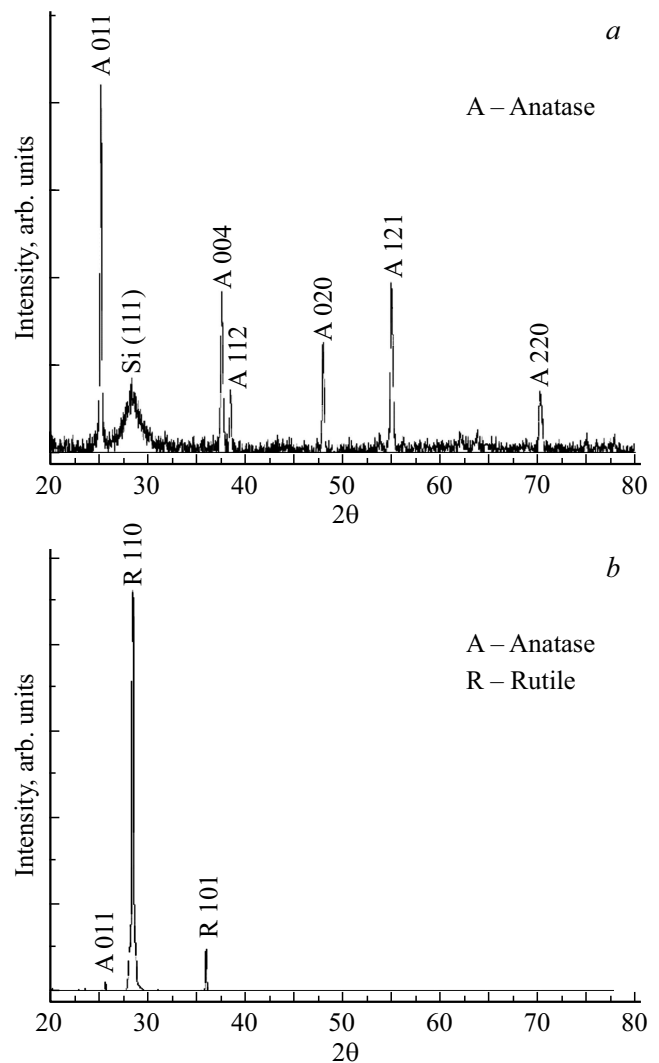


Рис. 4. Дифрактограммы: а) до термообработки; б) после термообработки в течение 3 h при 1000 °С.

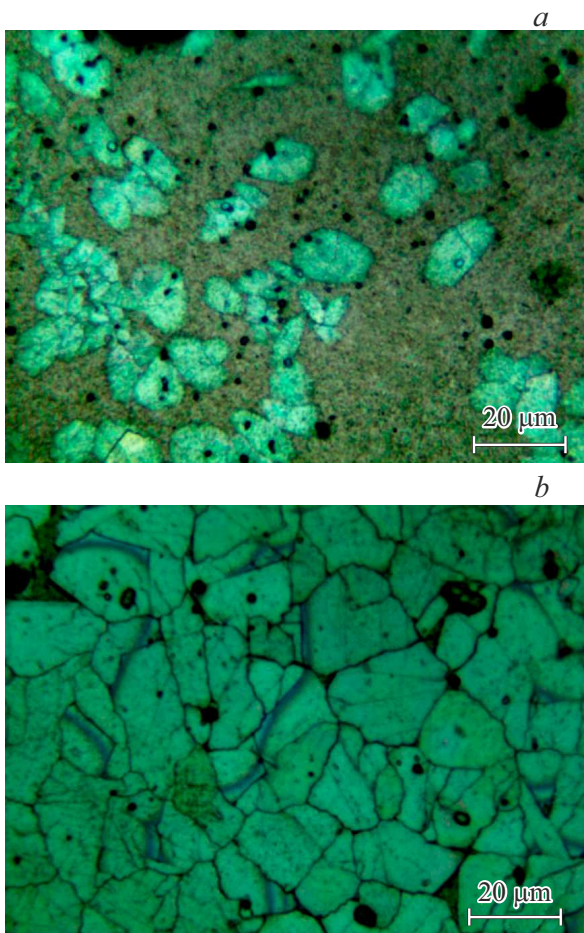


Рис. 5. Фотографии, полученные под оптическим микроскопом: *a)* образца, выдержанного в течение 2 h при 1000 °С; *b)* образца, выдержанного в течение 3 h при 1000 °С.

держанного в течение 2 h при 1000 °С, наблюдается шероховатость поверхности и формирование центров перекристаллизации, которые постепенно увеличиваются в размерах. На второй фотографии (рис. 5, *b*), показывающей поверхность образца, выдержанного в течение 3 h при 1000 °С, наблюдается формирование пленки с более гладкой поверхностью и выраженными границами раздела.

Из этих наблюдений можно сделать вывод о том, что при термообработке на поверхности пленки образуются точки перекристаллизации, которые постепенно начинают расширяться в объеме пленки, поглощая в себя кристаллиты анатаза, расположенные рядом, формируя таким образом пленку рутила. При соприкосновении с соседними перекристаллизованными областями они не сливаются и демонстрируют выраженную границу раздела.

Морфология поверхности осажденной пленки и после фазового перехода исследовались с помощью атомно-силового микроскопа SOLVER NEXT от NT-MDT Spectrum Instruments, Россия. Разрешающая способность микроскопа 0.3 nm по XY и 0.04 nm по оси Z . Для регистрации использовался кантилевер NSG01 в полу-контактном режиме.

На рис. 6, *a* представлено изображение поверхности образца пленки TiO_2 без термообработки, на котором отчетливо видна развитая структура, представленная крупными поликристаллическими агломератами. Такая же картина наблюдается на образцах, подвергнутых термообработке до 900 °С.

Проведенный анализ данного АСМ-изображения с использованием программного обеспечения ImageJ показал, что средний размер агломератов составляет около 500 nm, а размер зерен — примерно 40 nm, что соответ-

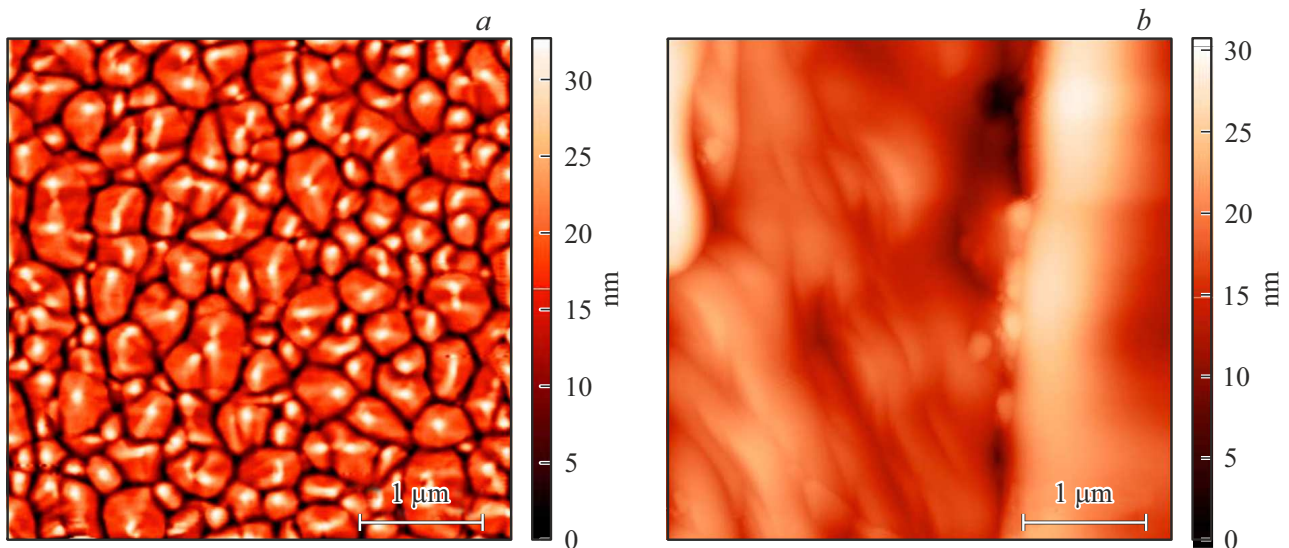


Рис. 6. Изображение АСМ-картирования поверхности пленок: *a)* образец без термообработки (анатаз); *b)* образец, подвергнутый термообработке в течение 3 h при температуре 1000 °С (рутил).

ствует показания XRD анализа. Поликристаллическая морфология пленок TiO_2 , полученных методом АСО, указывает на механизм кристаллизации типа Вольмера-Вебера при формировании на подложке из кремния. Этот механизм обычно наблюдается, когда образующиеся зародыши или атомы имеют склонность к объединению или сильному взаимодействию друг с другом, а не с поверхностью подложки. В результате формируются случайные поликристаллические зерна, которые могут иметь различную ориентацию, как это наблюдается в случае пленок TiO_2 , полученных методом АСО. Исходя из этого, можно сделать вывод, что пленка имеет слабую химическую связь с подложкой. Это скорее всего обусловлено тем, что кремниевая подложка имела естественную оксидную пленку, которая выступала в роли пассивационного слоя, и осаждение проводилось непосредственно на него.

В процессе фазового перехода из анатаза в рутил наблюдается существенное изменение структуры поверхности, что легко заметно при анализе как фотографий поверхности, приведенных на рис. 5, так и АСМ-изображений, представленных на рис. 6. Поликристаллические агломераты сливаются, формируя пленку с ровной и менее выраженной текстурой, происходит процесс уплотнения и переориентации структуры в единую монолитную форму. Природа наблюдаемых микронапряжений на рис. 6, *b* может быть вызвана как различием параметров в кристаллических решетках двух полиморфных форм, так и особенностями рельефа поверхности.

4. Заключение

В результате проведенного структурного анализа, включающего в себя методы КРС и XRD, было подтверждено, что при осаждении тонкой пленки TiO_2 на кремниевую подложку методом термического АСО наблюдается рост полиморфа анатаза. Полученные данные, с использованием оптической микроскопии, АСМ и XRD, свидетельствуют о том, что данная пленка представляет собой поликристаллическую структуру. Она состоит из крупных поликристаллических агломератов среднего размера около 500 нм и кристаллитов размером около 40 нм. Это обстоятельство объясняется механизмом кристаллизации типа Вольмера-Вебера в процессе формирования пленки на кремниевой подложке. Вероятно, такое явление обусловлено отсутствием химической связи между прекурсорами и подложкой на начальном этапе процесса. Предполагается, что низкая химическая активность поверхности кремниевой подложки обусловлена наличием естественной оксидной пленки, выполняющей функцию пассивирующего слоя. В результате термообработки в течение от 2 до 3 h полный фазовый переход в пленке TiO_2 толщиной 1.5 мкм, происходящий от анатаза к рутилу, наблюдается при температуре 1000 °С. Вместе с этим происходит изменение мор-

фологии пленки, переходящей от плотноупакованных поликристаллических агломератов к более однородной монолитной структуре. Из этих данных можно сделать вывод о том, что при термообработке на поверхности пленки начинают формироваться точки перекристаллизации. Эти зародыши постепенно расширяются в объеме пленки, поглощая кристаллиты анатаза, расположенные рядом, и приводя к формированию пленки рутила. При соприкосновении с соседними перекристаллизованными областями они не сливаются и демонстрируют выраженную границу раздела.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Al-Dmour. *AIMS Mater. Sci.* **8**, 2, 261 (2021).
- [2] В.М. Иевлев, С.Б. Кушев, А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Е.В. Попова, А.В. Костюченко, С.А. Солдатенко. *ФТП* **48**, 7, 875 (2014).
- [3] J. Jia, H. Yamamoto, T. Okajima, Y. Shigesato. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 1, 324 (2016).
- [4] T. Sekiya, S. Ohta, S. Kamei, M. Hanakawa, S. Kurita. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 4, 717 (2001).
- [5] J. Li, S. Meng, L. Qin, H. Lu. *Chin. Phys. B* **26**, 8, 087101 (2017).
- [6] *Titanium Dioxide* /Ed. M. Janus. IntechOpen (2017). 258 p.
- [7] Y.-J. Shi, R.-J. Zhang, H. Zheng, D.-H. Li, W. Wei, X. Chen, Y. Sun, Y.-F. Wei, H.-L. Lu, N. Dai, L.-Y. Chen. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 1, 243 (2017).
- [8] E.A. Abdulhameed, N.H. Al-Rawi, M. Omar, N. Khalifa, A.B.R. Samsudin. *PeerJ* **10**, e12951 (2022).
- [9] I. De Pasquale, C. Lo Porto, M. Dell'Edera, F. Petronella, A. Agostiano, M.L. Curri, R. Comparelli. *Catalysts* **10**, 12, 1382 (2020).
- [10] А.А. Гончаров, А.Н. Добровольский, Е.Г. Костин, И.С. Петрик, Е.К. Фролова. *ЖТФ* **84**, 6, 98 (2014).
- [11] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, M. Hussain. *J. CO2 Utilization* **26**, 98 (2018).
- [12] E. Cuce, P.M. Cuce, S. Riffat. *Int. J. Low-Carbon Technol.* **17**, 130 (2022).
- [13] A. Garzon-Roman, C. Zuñiga-Islas, D.H. Cuate-Gomez, A. Heredia-Jimenez. *Sensors Actuators A* **349**, 114064 (2023).
- [14] E.A. Nunes Simonetti, T. Cardoso de Oliveira, Á. Enrico do Carmo Machado, A.A. Coutinho Silva, A. Silva dos Santos, L. de Simone Cividanis. *Ceram. Int.* **47**, 13, 17844 (2021).
- [15] Y. Liang, S. Sun, T. Deng, H. Ding, W. Chen, Y. Chen. *Materials* **11**, 3, 450 (2018).
- [16] З.А. Исаханов, И.О. Косимов, Ш. Ахунов, А.С. Халматов, А.А. Абдуваитов, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков. *Узбекский физ. журн.* **25**, 2, 13 (2023).
- [17] J. Roy. *J. Industr. Eng. Chem.* **106**, 1 (2022).
- [18] А.А. Сушникова, А.А. Валеева, И.Б. Дорошова, А.А. Ремпель. *ФТТ* **63**, 12, 2016 (2021).
- [19] J. Jitputti, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. *Catal. Commun.* **9**, 6, 1265 (2008).

- [20] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell. *J. Mater. Sci.* **46**, 4, 855 (2011).
- [21] T.M. Onn, R. Küngas, P. Fornasiero, K. Huang, R.J. Gorte. *Inorganics* **6**, 1, 34 (2018).
- [22] A. Radhi, V. Iacobellis, K. Behdinan. *Appl. Phys. A* **129**, 4, 295 (2023).
- [23] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. *J. Physics D* **33**, 8, 912 (2000).
- [24] A.E. Maftai, A. Buzatu, G. Damian, N. Buzgar, H.G. Dill, A.I. Apopei. *Minerals* **10**, 11, 988 (2020).

Редактор К.В. Емцев