

# TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的晶化特征和结构转变研究\*

翟继卫 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究所 710049 西安)

## 摘 要

对 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的晶化特征进行了分析, 研究表明, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 其晶化温度降低, 而由锐钛矿相完全转变为金红石相的速度减慢. SiO<sub>2</sub> 的析晶温度也随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而降低, 即 TiO<sub>2</sub> 具有诱导 SiO<sub>2</sub> 析晶的作用. 锐钛矿晶粒尺寸的增加幅度随着 TiO<sub>2</sub> 含量的降低和热处理温度的升高而增大. 其晶粒尺寸的大小与热处理时间的平方根成正比. 认为由于 TiO<sub>2</sub> 含量的不同, 造成薄膜中由锐钛矿相完全转变成金红石相的速度差异主要来自于薄膜中应力的作用.

**关 键 词** 溶胶 - 凝胶, 复合薄膜, 晶化, 相转变

**分 类 号** O 484

## 1 引言

对 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 以及 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的研究已有很多报道<sup>[1~3]</sup>, 但大多面向光学及微电子学等领域的应用. 它们要求薄膜基本上是无定形结构, 因而对薄膜的结构和薄膜中 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 的晶化行为以及它们之间相互影响的研究报道较少.

对 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 玻璃体系的 Raman 光谱研究表明<sup>[4]</sup>, 仅仅有 11.5mol% 的 TiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 形成玻璃网络, 其它的 TiO<sub>2</sub> 则以富 Ti 的区域分散在 SiO<sub>2</sub> 的玻璃网络中, 随着热处理温度的升高而逐渐析出. 即由非晶相到锐钛矿相最后完全转变成金红石相, 这些结构的转变对薄膜的光学性质, 尤其是折射率的影响较为明显<sup>[5]</sup>, 并且由于薄膜晶粒的长大, 而引起光散射的增大. 尤其对溶胶 - 凝胶法制备的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜, 随着膜厚增加, 其应力增大, 容易引起薄膜的开裂<sup>[3]</sup>. 随着热处理温度或 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 薄膜的应力减小. 若选择合适的温度或 TiO<sub>2</sub> 含量, 使薄膜的应力为零, 就能制备出所需厚度的薄膜. 但热处理温度的提高和 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 直接影响着薄膜的析晶行为以及晶粒的大小. 因此, 研究 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中 TiO<sub>2</sub> 的含量、热处理温度、时间与薄膜析晶行为的关系就显得十分必要了. 本文从溶胶 - 凝胶工艺出发, 来研究它们之间的相互关系.

## 2 实验

采用两步水解法<sup>[6]</sup>合成制备薄膜的前驱体溶液, 以正硅酸乙脂 (TEOS)、钛酸丁酯 (Ti(OBu)<sub>4</sub>) 为初始原料, 乙醇为溶剂, 用乙酰丙酮 (AcAc) 作为钛酸丁酯的稳定剂来合成前

\* 1997-05-5 收到初稿, 1997-06-16 收到修改稿

驱体溶液. 其中  $x\text{TiO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$   $x=40$ 、50、65、78、90mol%.  $\text{AcAc}/\text{Ti}=1$ ; TEOS: 乙醇:  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=1:4:4:0.02$ . 在室温  $22^\circ\text{C}$ 、湿度为 60% 的条件下, 以单晶  $\text{Si}(111)$  作基片, 采用旋转涂覆的方法: 旋转速度 2500rpm、时间 15s, 薄膜在红外灯下干燥 10min 后形成凝胶膜, 然后在一定温度下经 10min 热处理. 重复以上步骤, 即可获得所需厚度的薄膜. 最后经不同温度处理 30min, 即可获得不同结构的薄膜.

用 SEM 观察薄膜的断面, 测得经  $800^\circ\text{C}$ 、30min 热处理的薄膜厚度 (循环 6 次) 约为  $1.2\mu\text{m}$ , 这与用光学干涉显微镜所测得的结果相一致. 薄膜的晶体结构用日本理学 X 射线衍射仪 (D/MAX2400) 进行分析, 加速电压和电流分别为 40kV、120mA, 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ , 微观形貌用日立 S-2700 扫描电镜观察.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热处理温度、时间对薄膜晶粒大小的影响

薄膜在不同的温度下处理 30min, 对其作 X-ray 衍射分析, 结果表明 (见图 1), 在  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合薄膜 ( $\text{TiO}_2$  的含量从 0~100mol%) 中, 随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加, 薄膜的晶化温度降低. 对于  $\text{SiO}_2$  薄膜, 其晶化温度为  $1100^\circ\text{C}$ ; 当复合薄膜中  $\text{TiO}_2$  的含量为 50mol% 时, 薄膜的晶化温度则为  $700^\circ\text{C}$ , 而对  $\text{TiO}_2$  薄膜, 其晶化温度仅仅为  $400^\circ\text{C}$ . 图 1 中标有 0 的区域是薄膜的非晶区域有 ■ 的以上区域, 则为薄膜的晶化区域. 由图 1 可以看出, 在复合薄膜中, Si/Ti 比例相差较大的两端区域, 其晶化温度随成份的变化较为明显, 而在中间区域则变化相对平缓.

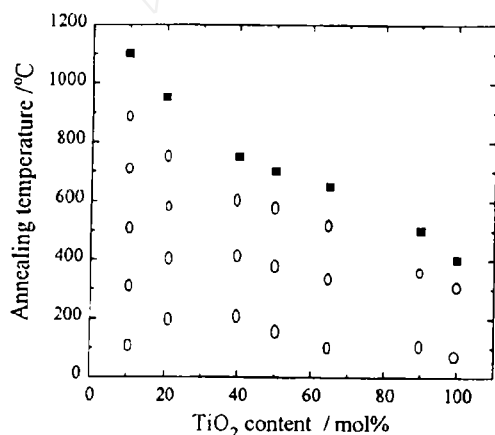


图 1 薄膜的  $\text{TiO}_2$  含量与晶化温度之间的关系  
Fig.1 Relations between  $\text{TiO}_2$  content and crystallization temperature of the thin films

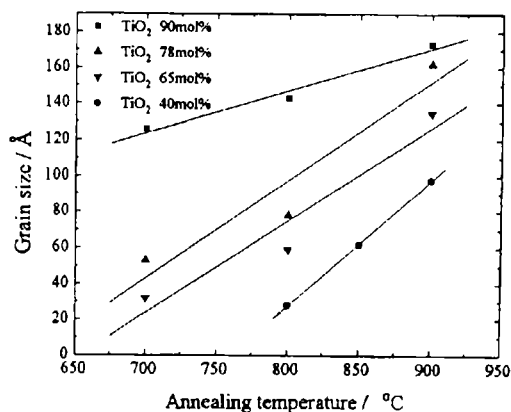


图 2  $\text{TiO}_2$  含量和热处理温度对薄膜晶粒尺寸的影响  
Fig.2 Curves of grain size vs annealing temperature

晶粒尺寸随  $\text{TiO}_2$  含量和热处理温度的增加而增大. 图 2 是晶粒大小与热处理温度的关系, 晶粒尺寸用 Scherrer 公式  $d = \lambda/\beta\cos\theta$  计算, 并扣除仪器宽度, 公式中的  $\beta$  半峰宽用锐钛矿 (101) 峰的半宽,  $\theta$  为相应的衍射峰所对应衍射角的一半,  $\lambda$  是 X 射线的波长, 为  $1.54\text{\AA}$ . 由图可见, 晶粒尺寸随热处理温度的增加, 大致呈线性变化. 图 2 的直线斜率表示这种变化程度.

表 1 TiO<sub>2</sub> 的含量与晶粒尺寸随温度的变化程度的关系

Table 1 TiO<sub>2</sub> content vs varity of grain size with heat treatment temperature increasing

TiO <sub>2</sub> content/mol%	40	60	78	90
Slope of straight line	0.709	0.525	0.545	0.235

直线斜率越大，晶粒尺寸随温度变化的程度也越大，由表可以看出，晶粒尺寸随温度变化的程度是随 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而逐渐变小的。热处理时间与晶粒尺寸的关系见图 3。锐钛矿的晶粒尺寸  $d$  与扩散系数  $D$ 、热处理时间  $t$  以及薄膜的组成比例  $C_0$  (TiO<sub>2</sub> 在薄膜中的含量)、 $C_1$  (热处理温度下 TiO<sub>2</sub> 从玻璃网络中分凝的量) 有下列关系式： $d = \sqrt{2DC_0/C_1} \cdot \sqrt{t}^{[7]}$ ，晶粒的大小与热处理时间的平方根成线性关系。在较高的热处理温度下，其直线斜率较大，即  $\sqrt{2DC_0/C_1}$  较大，表明 TiO<sub>2</sub> 的扩散系数随温度的升高而增大，亦即  $D_{\text{温度高}} > D_{\text{温度低}}$ ，在同样的热处理温度下，薄膜的扩散系数随 TiO<sub>2</sub> 含量的降低而减小。

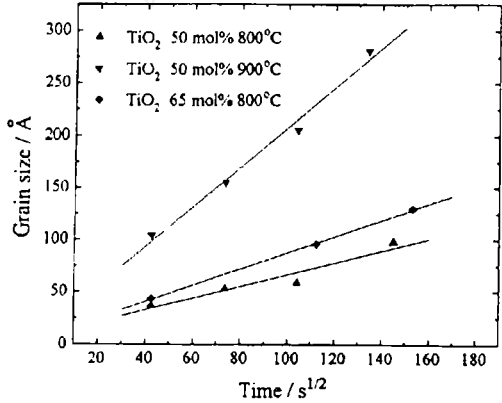


图 3 晶粒尺寸和热处理时间的关系  
Fig.3 Curves of grain size and annealing time

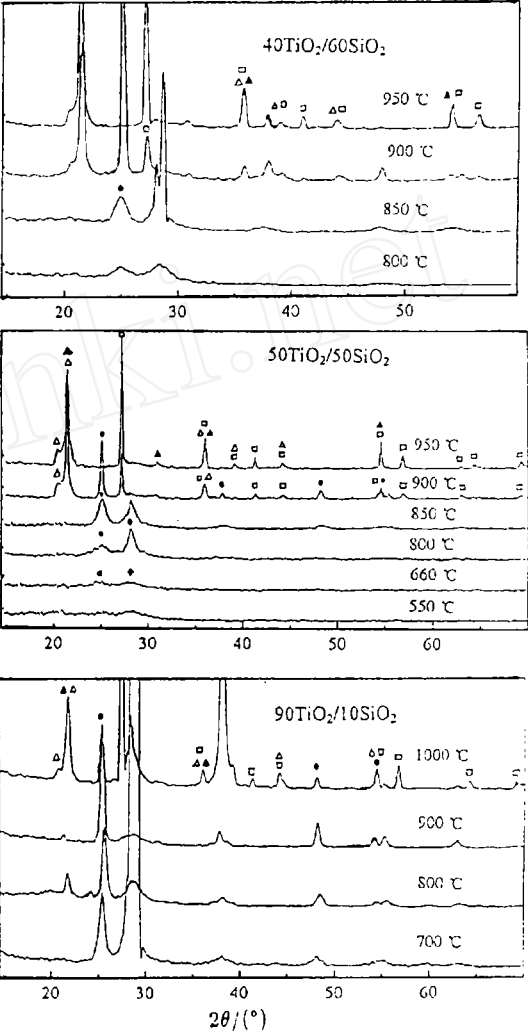


图 4 薄膜的 X-ray 衍射谱  
Fig.4 X-ray diffraction patterns of the thin films

3.3 相结构的转变

薄膜的 X-ray 衍射谱如图 4 所示，图中锐钛矿相的峰位不随 Si/Ti 的比例而移动，表明锐钛矿相的晶格常数不变，显示 TiO<sub>2</sub> 是从 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的玻璃网络中分凝而析出的，即在此体系中，SiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 并没有完全混溶。由锐钛矿转变为金红石相的温度  $>900^{\circ}\text{C}$ ，但其转变的快慢依赖于成份的组成比例。当 TiO<sub>2</sub> 含量相对较低时 (50mol%)，经  $950^{\circ}\text{C}$ 、30min 热处理，锐钛矿相完全转变为金红石相；而含量为 90mol% 时，经  $1000^{\circ}$ 、30min 热处理，仍

然为锐钛矿和金红石两相共存.  $\text{TiO}_2$  含量较低时 ( $<50\text{mol}\%$ ), 薄膜由锐钛矿相完全转变为金红石相的速度较快, 当  $\text{TiO}_2$  的含量较高时, 其转变速度相对迟缓些. 说明由锐钛矿相转变为金红石相的速度与薄膜中  $\text{Si}/\text{Ti}$  的组成比例有关. 已有的研究表明, 对于单纯的  $\text{SiO}_2$  薄膜中存在张应力; 而  $\text{TiO}_2$  薄膜则为压应力. 当这两种成分复合在一起时, 其应力随热处理温度的提高, 由张应力到零再到压应力<sup>[3]</sup>.  $\text{TiO}_2$  的含量增加, 其转变温度降低. 因此我们认为, 这种转变的快慢可能与薄膜的压应力有关. 热处理温度  $>900^\circ\text{C}$  时, 在  $38.4^\circ$  有一较强的衍射峰, 此衍射峰是单晶  $\text{Si}$  经  $950^\circ\text{C}$  热处理后产生的.

### 3.4 薄膜的显微分析

薄膜的形貌特征强烈地依赖于成分的比例、热处理温度的高低. 图 5 为  $\text{TiO}_2$  含量  $78\text{mol}\%$  时, 薄膜分别经  $900^\circ\text{C}$ 、 $30\text{min}$  和  $1000^\circ\text{C}$ 、 $30\text{min}$  热处理后表面的形貌, 经  $900^\circ\text{C}$  热处理的薄膜表面平整、光滑. 而经  $1000^\circ\text{C}$  热处理时, 表面比较粗糙, 晶粒约为  $200\sim400\text{nm}$ .

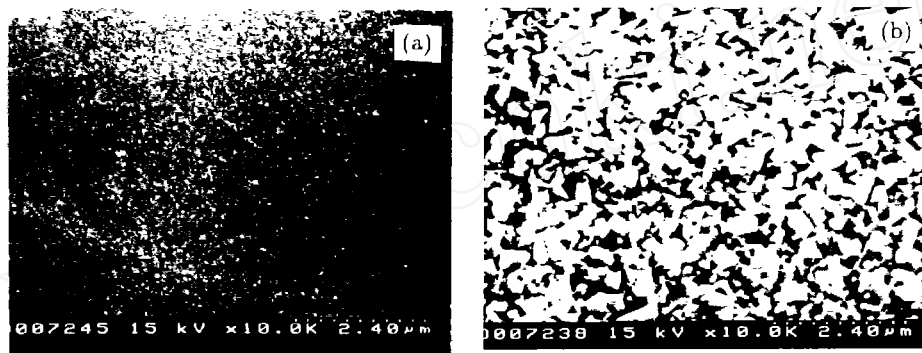


图 5 不同温度下  $78\text{TiO}_2\text{-}22\text{SiO}_2$  薄膜的表面形貌图

Fig.5 SEM for surface of  $78\text{TiO}_2\text{-}22\text{SiO}_2$  thin films treated at  $900^\circ\text{C}$  for  $30\text{min}$  (a) and at  $1000^\circ\text{C}$  for  $30\text{min}$  (b)

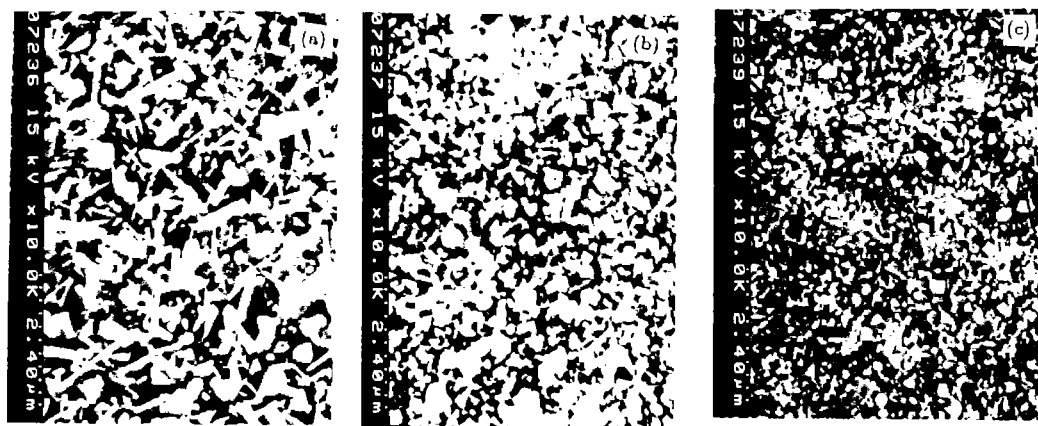


图 6 不同  $\text{TiO}_2$  含量的薄膜经  $1000^\circ\text{C}$ 、 $30\text{min}$  热处理表面形貌

Fig.6 SEM for surface of the thin films with different  $\text{TiO}_2$  contents heated at  $1000^\circ\text{C}$  for  $30\text{min}$

图 6 是不同  $\text{TiO}_2$  含量的薄膜经  $1000^\circ\text{C}$ 、 $30\text{min}$  热处理后表面的形貌. 当  $\text{TiO}_2$

含量为 40mol% 时, 其晶粒形状呈纤维状, 随  $\text{TiO}_2$  含量的增加, 晶粒由大到小, 即  $\text{SiO}_2$  含量较高时, 在一定程度上促使了  $\text{TiO}_2$  晶粒的长大, 同时  $\text{TiO}_2$  的存在又诱导了  $\text{SiO}_2$  在相对较低的温度下析晶, 从而又控制了晶粒的长大. 对于纯  $\text{TiO}_2$  薄膜, 在相同的工艺条件下, 其晶粒大小仅为 200nm 左右.

## 4 结论

采用溶胶 - 凝胶工艺, 制备了  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的复合薄膜. 随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加, 其析晶温度逐渐降低, 锐钛矿晶粒尺寸的增加幅度随着  $\text{TiO}_2$  含量的降低和热处理温度的增加而增大, 并且其晶粒尺寸的大小与热处理时间的平方根成正比. 进一步分析表明, 温度较高时,  $\text{TiO}_2$  的扩散系数较大. 薄膜随温度由锐钛矿相完全转变为金红石相的速度的差异, 依赖于薄膜中 Si/Ti 的组成比例, 其主要贡献来自于薄膜的应力作用.

## 参 考 文 献

- 1 Parlog C, Gartner M, Osiceanu P, *et al.* *Ceramics International*, 1996, **22**: 95-98
- 2 McDonagh C, Sheridan F, Butler T. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **194**: 72-77
- 3 Syms R R A, Holmes A S. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **170**: 223-233
- 4 Best M F, Condrate R A. *Journal of Materials Science Letters*, 1985, **4**: 994-995
- 5 Vorotilov K A, Orlova E V, Petrovsky V I. *Thin Solid Films*, 1992, **207**: 180-184
- 6 Holmes S, Syms R R A, Li Ming. *Applied Optics*, 1993, **32** (25): 4916-4921
- 7 Paul G. *Shewmon, Diffusion in Solids, Chap. 1.4* **19**: 23-26

## Crystallization and Structural Transformation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Thin Films

ZHAI Ji-Wei   ZHANG Liang-Ying   YAO Xi

(Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University   Xi'an 710049 China)

### Abstract

The crystallization behavior and structural transformation of Sol-Gel  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  thin films varying with composition, temperature, time were studied. With the increase of  $\text{TiO}_2$  concentration, the temperature of  $\text{TiO}_2$  crystallization and the rate of structural transformation from anatase to rutile were decreased. The temperature of  $\text{SiO}_2$  crystallization and the grain size of anatase crystallites decreased and increased with the increase of  $\text{TiO}_2$  concentration respectively, and the later one increased with annealing temperature as will. The grain size of  $\text{TiO}_2$  crystallites was varied linearly with the root square of annealing time. The difference of the rate of structural transformation from anatase to rutile depends on mainly the stress in the films.

**Key words** Sol-Gel, composition film, crystallization, phase transformation