

TiO₂/SiO₂ 薄膜中的相界扩散及晶化行为研究*

翟继卫 张良莹 姚 熹
(西安交通大学材料研究所 710049 西安)

摘 要

本文研究了溶胶-凝胶法制备 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的晶化行为以及复合薄膜与过渡层的相界扩散. 采用 X-ray 衍射分析了 50 TiO₂/50 SiO₂ 薄膜中 TiO₂ 的析晶特征, 研究表明, 随热处理温度的升高, 薄膜的结构由非晶转变为在 SiO₂ 玻璃网络中析出的锐钛矿相, 再到锐钛矿和金红石二相共存, 最后转变为金红石相, 并伴随有磷石英和方石英的析出, 且其晶粒尺寸也在逐渐增大. AES 分析给出了过渡层的气孔率对复合膜中 Ti 的扩散能力的影响以及复合膜与过渡层之间碳的分布. SEM 及 EDS 进一步揭示了薄膜表面存在亚微米不均匀区域, 在此区域中碳的含量较高. 在氧气中, 提高热处理温度, 可以降低碳的含量.

关键词 溶胶-凝胶, 薄膜, AES, 扩散, 晶化
分类号 O 484

1 引言

TiO₂、SiO₂ 以及它们的复合薄膜在光学薄膜及微电子学等领域得到了广泛的应用. 尤其对 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 由于其折射率可以在一个较宽的范围内调节 (1.46SiO₂ ~ 2.2TiO₂). 因此, 能够很方便地用来制备光波导薄膜^[1] 及梯度折射率薄膜^[2] 等. 其梯度折射率薄膜的制备就是利用其相界的扩散来交替地沉积 SiO₂、TiO₂ 或这二种组份的复合薄膜, 其厚度的比例取决于它们的组成成份及制备工艺.

制备 TiO₂/SiO₂ 的方法主要有射频溅射法^[3]、火焰分解法^[4]、MOCVD 法^[5] 以及溶胶-凝胶法等^[6]. 其中, 溶胶-凝胶法是获取 TiO₂/SiO₂ 光学薄膜较为简单的一种方法, 具有成膜面积大、合成温度低、Ti/Si 比例调节方便、成膜均匀等特点. 不利之处在于每次涂覆所获取的膜较薄, 一般为 100~150nm, 要想增加膜厚, 只有采取多次涂覆、循环热处理的方法.

对于 50 TiO₂/50 SiO₂ 复合薄膜, 其结构对薄膜的光学性质具有较大的影响, 而结构又取决于工艺条件. 如制备方法、热处理条件等. 由于薄膜的光学性质 (如折射率、折射率沿厚度的分布、半反膜等) 与薄膜的组成、化学计量比、晶体结构等密切相关, 而这些因素又由具体的工艺条件所决定. 因此, 研究它们之间的关系对于获得具有良好性能的光学薄膜是非常必要的.

本文采用溶胶-凝胶方法制备了 SiO₂ 和 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 研究了复合薄膜在不同过渡层的扩散行为及其析晶特征.

2 实验

用正硅酸乙酯 (TEOS) 和钛酸丁酯作为合成前驱体溶液的原料, 采用二步水解法^[7]. 其步骤如下: 将 TEOS: 无水乙醇: H₂O:HCl=1:4:2:0.03 的混合溶液加热到 70°C, 回流 2h, 然后同乙酰丙酮: 钛酸丁酯: 无水乙醇=1:1:4 的溶液混合搅拌. 然后再加入无水乙醇 (混合溶液

* 1997-01-07 收到初稿, 1997-03-10 收到修改稿

同样的体积)、 H_2O 及 HCl 的溶液, 其中: $(\text{TEOS} + \text{钛酸丁酯}) : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 2 : 0.03$, $\text{Ti}/\text{Si} = 1$. 制备 SiO_2 薄膜的前驱体溶液的合成同上, 其差别只是不加入钛酸丁酯的混合溶液.

这两种溶液经室温放置 24h 后甩膜, 条件为 2500rpm、15s. 以 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 、 $\text{Si}(111)$ 作为衬底, 此处的 SiO_2 过渡膜是采用湿热氧化获得的, 折射率为 1.46. 用不加钛的前驱体溶液在 $\text{Si}(111)$ 衬底上形成一层凝胶膜, 经 500°C 、20min 热处理后, 再在其上和 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 上形成一层 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的凝胶膜, 并径 500°C 、60min 热处理后, 用作 AES 分析, 仪器为 Perkin Elmer PH159.

在 $\text{Si}(111)$ 衬底上采用旋转涂覆、循环热处理的方法, 制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜, 热处理条件为 500°C 、10min, 用 SEM 观察 8 次循环涂覆、热处理薄膜的断面, 测得其厚度约为 $1.8\mu\text{m}$, 日立 S-2700 电镜用来观察薄膜表面的亚微米不均匀区域, D/MAX-2400 型 X-ray 衍射仪用来分析薄膜相结构.

3 结果与讨论

3.1 不同过渡层上 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜中 Ti 的扩散行为分析

采用 AUEL-3 激光全自动椭偏仪 (测量波长为 632nm) 测得热氧化 SiO_2 薄膜的厚度为 300nm、折射率为 1.46; 而用溶胶-凝胶方法制备的 SiO_2 薄膜的厚度为 100nm, 折射率则为 1.40. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的复合薄膜分别制备在热氧化的 SiO_2 和溶胶-凝胶涂覆的 SiO_2 薄膜上, 经 500°C 、60min 热处理, 用 AES 分析薄膜中 Ti、Si、O、C 随刻蚀时间的变化. 依据用椭偏仪所测得的复合薄膜的厚度 110nm 及 SiO_2 薄膜的厚度, 将薄膜中 Ti、Si、O、C 随刻蚀时间的变化转化为随薄膜厚度的变化, 结果如图 1. 实验中用氩离子刻蚀, 测量条件为 5keV、 $0.5\mu\text{A}$, 真空度 $>1.3 \times 10^{-6}\text{Pa}$.

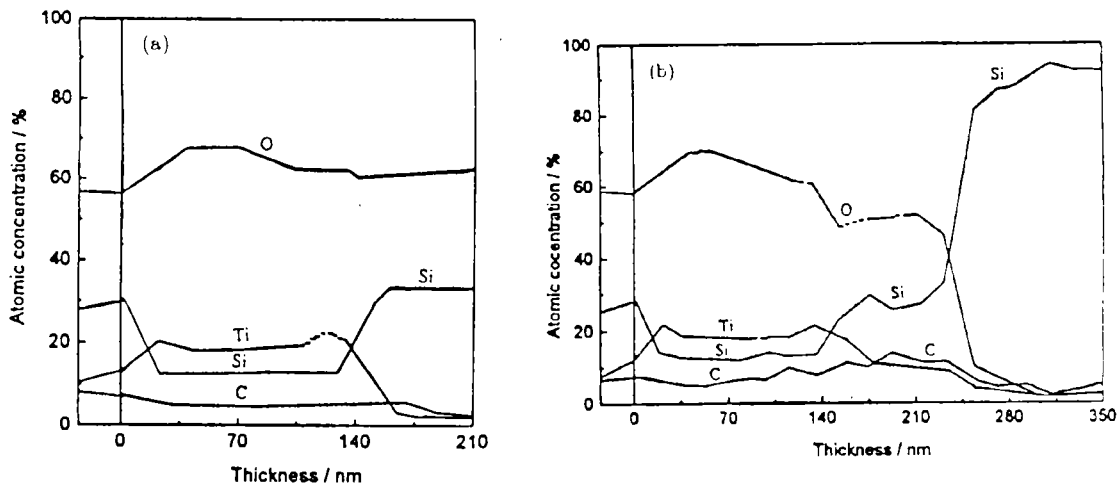


图 1 薄膜的 AES 深度轮廓谱

Fig.1 Auger depth profiles of the thin films

(a) Composition film on dense SiO_2 film; (b) Composition film on the sol-gel SiO_2 film

由图可见, 薄膜中 Ti、Si、O 沿厚度的分布是均匀的 (二层之间的界面区域除外). 但 Ti 含量要比 Si 的含量高, 这与我们给定的比例 $\text{Ti}/\text{Si}=1$ 有差异, 可能是由于 Ti 的刻蚀速率要比 Si 的刻蚀速率慢, 而导致 AES 分析结果中化学计量比的偏差^[8]. 对于热氧化 SiO_2 上的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合膜, 其 Ti 的扩散能力较弱. 而对采用溶胶-凝胶工艺制备的 SiO_2 薄膜上的复合膜, 其 Ti 的扩散能力则较强, 在此工艺条件下, Ti 已扩散到衬底表面. 由 L-L 公式

[9], 并根据所测得的折射率, 可计算出热氧化 SiO_2 薄膜和溶胶 - 凝胶制备的 SiO_2 薄膜的气孔率分别为 0 和 11.5%. 因此, 过渡层中气孔的存在与否, 对于复合膜中 Ti 的扩散能力具有较大的影响. 参见示意图 2.

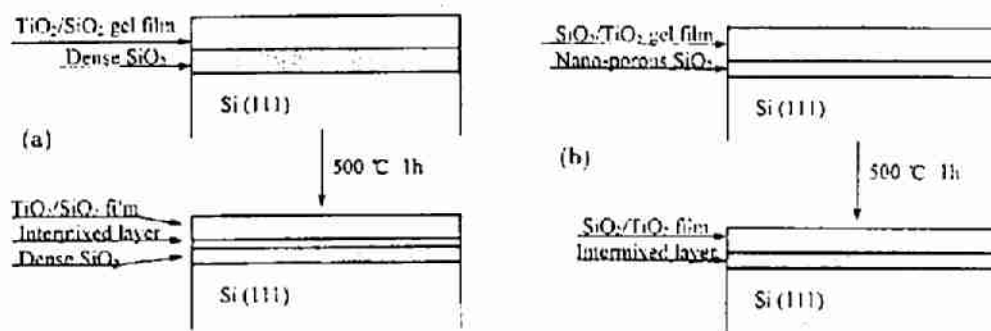


图 2 复合薄膜与过渡层的界面扩散示意图

Fig.2 Schematic diagram of diffusion for composition film and SiO_2 layer

(a) On the dense SiO_2 thin film; (b) On the sol-gel SiO_2 thin film

由 AES 谱图还可以看出, 在这二种薄膜的界面处, Ti 的含量较高, 以此为扩散源, 如果进一步延长热处理时间, Ti 的扩散还会得以继续.

3.2 薄膜中层和层之间碳的分布

由溶胶 - 凝胶工艺的特点可知, 正硅酸乙酯和钛酸丁酯经水解、缩聚反应, 生成胶体粒子. 当溶液转变为凝胶膜时, 在此凝胶膜中存在有大量的有机集团, 经一定的温度热处理, 此有机集团和胶体粒子才能逐渐分解. 若在氧气不充分的条件下热处理, 碳往往挥发不充分而存在于薄膜中 [10].

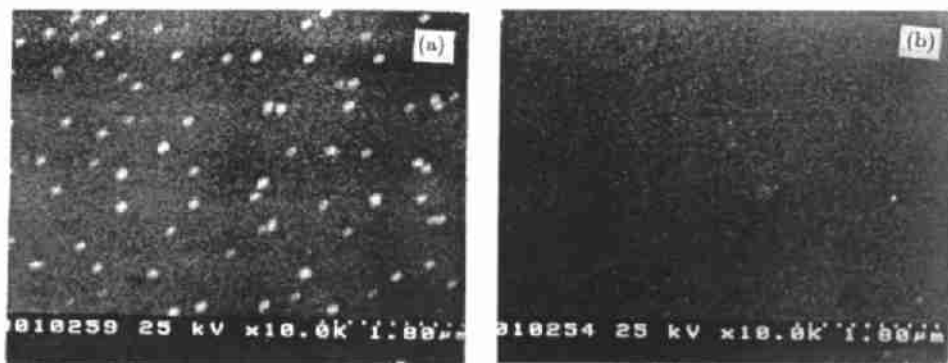


图 3 薄膜的形貌相

Fig.3 SEM of the thin film surface

(a) 600 °C 10 min; (b) 800 °C 10min O_2

由 AES 谱可以看出采用溶胶 - 凝胶工艺制备的薄膜, 在二次涂覆的界面处, 碳的含量较高. 一般情况下, 薄膜中的碳含量随热处理温度的升高而逐渐降低. 图 3 为薄膜的扫描电镜形貌相. 经 600 °C、10min 热处理, 薄膜表面有亚微米大小、均匀分布的亮点, 再经 800 °C、10min 通氧热处理, 亮点消失. EDS 分析显示亮点区域的碳含量是均匀区域的 10 倍, 如图 4 所示. 因此, 在热处理温度较低的情况下, 碳均匀分布在薄膜表面的亚微米区域中, 再在上面制备薄膜, 就在层和层的界面处形成了含碳量较高的区域.

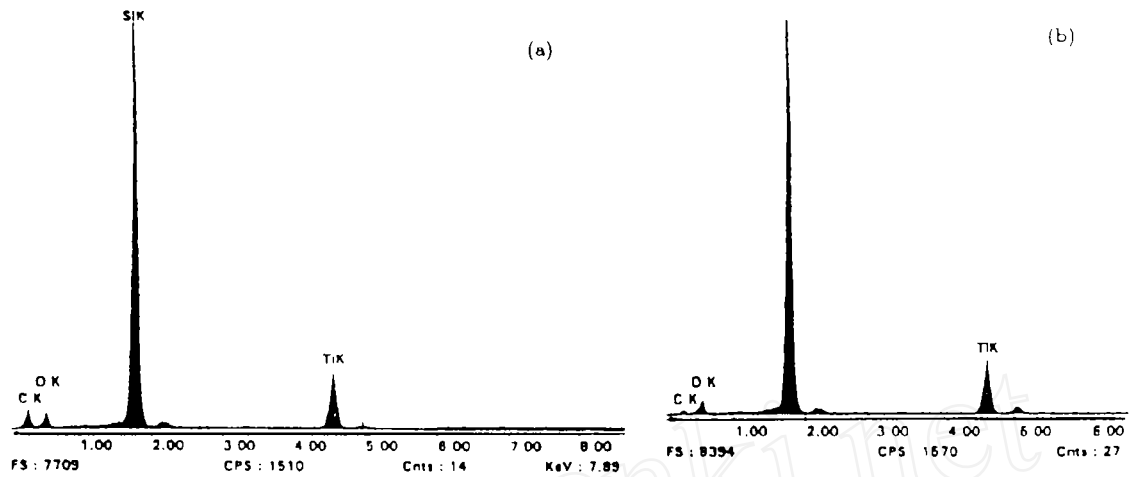


图 4 不同区域的 EDS
Fig.4 EDS of the thin film in A area (a) and B (b)

3.3 TiO₂ 在 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜中的晶化特征

要降低层和层之间界面处碳的含量，必须提高循环热处理温度，而热处理温度的提高又直接影响着薄膜的结构。

图 5 为不同温度热处理后 50 TiO₂/50 SiO₂ 薄膜的 X-ray 衍射谱，由图知，经 500℃ 热处理，薄膜是非晶结构，从 660℃ 开始有锐钛矿相生成，900℃ 时锐钛矿和金红石两相共存，并伴随有 SiO₂ 的磷石英生成。950℃ 热处理，锐钛矿相则完全转变为金红石相，并有 SiO₂ 的磷石英和方石英生成。相应温度下 TiO₂ 晶粒尺寸的变化见表 1，晶粒尺寸随热处理温度的升高而增大。

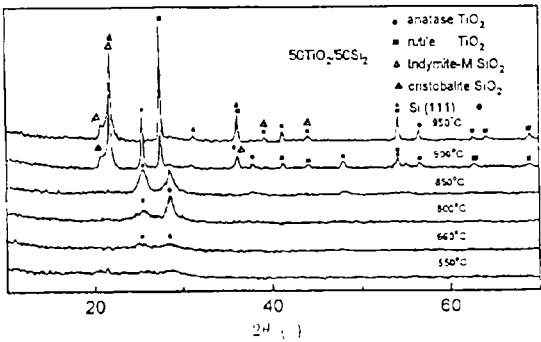


图 5 不同温度处理下 50TiO₂-50SiO₂ 薄膜的 X-ray 衍射谱
Fig.5 X-ray diffraction patterns of 50TiO₂-50SiO₂ films at various temperatures

表 1 不同热处理温度下 TiO₂ 的晶粒尺寸

Table 1 The crystal grain size of TiO₂ treated at different temperatures

T/°C	700	750	850	900	950
Particle size/nm	2.8	3.8	7.6	11.5	14.0

对于纯 TiO₂ 膜，锐钛矿相析出温度约为 400℃，800℃ 以上才能转变为金红石相^[11]。而 SiO₂ 薄膜的晶化温度要 >1100℃。但从图 5 可以看出，对于 50 TiO₂/50 SiO₂ 复合薄膜，TiO₂ 的析晶温度得以提高，而 SiO₂ 的晶化温度则得以降低。因此，可以说 SiO₂ 抑制了 TiO₂ 的析晶，而 TiO₂ 则促进了 SiO₂ 的晶化。根据 Sol-Gel 过程的特点，可以认为整个复合薄膜在较低的热处理温度下是由网络连接而成的。并且在此多孔网络中有富 Ti 的区域^[10]。随着热处理温度的提高，富 Ti 区域中首先析出锐钛矿（或金红石）结构，其晶化过程被镶嵌在 -Si-O-Si-O- 网络中的 TiO₂ 微晶的扩散所控制^[2]。随着热处理温度的提高，SiO₂ 网络的限制作用被减弱，就连续地析出了 TiO₂ 微晶，并且 TiO₂ 微晶也促进了在较低温度下 SiO₂ 的

晶化.

4 结论

在致密的 SiO_2 过渡层上, 50 TiO_2 /50 SiO_2 复合膜中 Ti 的扩散路程较弱, 而在采用溶胶-凝胶工艺制备多孔的 SiO_2 过渡层上, 50 TiO_2 /50 SiO_2 复合膜中 Ti 的扩散路程则较强, 在本文所采用的工艺条件下, Ti 已扩散到单晶 Si 的表面. 在二种膜的界面处, Ti 的含量较高, 以此为扩散源, 向浓度低的区域扩散.

在层与层的界面处碳的含量较高, 并且存在于亚微米的不均匀区域里. 在氧气氛中, 提高热处理温度, 可以降低碳的含量.

随着热处理温度的提高 (500~900°C), 其结构变化过程为非晶 \rightarrow 在 SiO_2 玻璃网络析出 TiO_2 的锐钛矿相 \rightarrow 锐钛矿与金红石二相共存 \rightarrow 金红石相并伴随有磷石英及方石英的析出.

参 考 文 献

- 1 Yang Lin, Scott S Saavedra, Armstrong Neal R, *et al. Anal. Chem.*, 1994, **66**: 1254-1263
- 2 Snakur H, Gunning W. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66** (10): 4747-4751
- 3 Imoto, Shimizu N, Mori H, *et al. IEEE J. Lightwave Tech.*, 1983, **LT-1**: 289-293
- 4 Kawachi M, Yasu M, Edahiro T. *Electronics Letters* 1983, **19** (15): 583-584
- 5 Henry C H, Kazarinov R F, Lee H J, *et al. Appl. Opt.*, 1987, **26**: 2621-2624
- 6 Syms R R A, Holmes A S. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1993, **5** (9): 1077-1078
- 7 Holmes A S, Syms R R A, Ming Li, *et al. Applied Optics*, 1993, **32** (25): 4916-4921
- 8 Yan Yongan, Chaudhuri S R, Sarkar A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (4): 1061-1065
- 9 Ohya Yutaka, Hisao Saiki, Toshimasa Tanaka, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (4): 825-830
- 10 Guglielmi M, Colombo P, Mancinelli L, *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, **147&148**: 641-644
- 11 Best F, Condrate R A. *Journal of Materials Sciences Letters*, 1985, **4**: 994
- 12 Vorotilov, Orlova E V, Petrovsky V I. *thin Solid Films*, 1992, **207**: 180-184

Diffusion of Phase Boundary and Crystallization Behaviors for $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Films

ZHAI Ji-Wei ZHANG Liang-Ying YAO Xi

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

Abstract

The crystallization behaviors of sol-gel $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite films and the phase boundary diffusion of the film and the buffer layer were studied. 50 TiO_2 /50 SiO_2 films annealed between 500°C and 950°C exhibited crytsallization in the anatase ad rutile phases. The structure of the thin film transformed from amorphous state into anatase, and from anatase into rutile and induced the crystallization of SiO_2 . For $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ film deposited on a dense silica and nano-porous SiO_2 surface, the diffusion of Ti can be observed in the nano-porous layer by AES. Between the film and the buffer layer carbon was also observed by AES. SEM and EDS revealed the distribution of carbon in the thin film surface. With the increasing heat-treatment temperature in O_2 the conent of carbon decreased.

Key words sol-gel, thin film, AES, diffusion, crystallization