

TiO₂ 薄膜制备及其表面光电压谱研究

戴国瑞 刘 旺 陈自力 姜月顺 诸真家 陈丽华 李铁津

(吉林大学电子科学系,长春, 130023)

1991年3月12日收到,同年6月24日修改定稿

本文报道了采用 PECVD 技术淀积 TiO₂ 薄膜,深入地研究了反应条件对薄膜生长的影响,并对薄膜进行了光电子能谱和表面光电压谱测试,结果表明, Ti/O 原子比接近 2, 钛原子氧化态为 4, 高温氢气退火处理的样品,存在三价态钛 Ti³⁺. TiO₂ 薄膜淀积在硅衬底上,在合适条件下,表面光电压信号增强约二个数量级,主要是形成异质结和消反射作用的结果.

PACC: 8250, 8115, 6855

一、前 言

氧化物半导体 TiO₂ 是一种重要的光电转换材料,广泛地应用在光阳极催化分解水、太阳能电池等光化学和光电子学器件的制造上^[1]. 目前,由于 TiO₂ 具有气体敏感功能特性,用它制做了氢、氧和乙醇等气体传感器^[2,3]. 由于 TiO₂ 薄膜具有相当大的比表面积,极易吸附气体,能明显地改变材料的导电性能,因此,它已成为研制薄膜型、多功能和集成化气体传感器的重要材料之一.

制备 TiO₂ 薄膜的方法很多, L. M. Williams 和 D. W. Hess 等人采用等离子体增强化学气相淀积 (PECVD) 装置成功地淀积了 TiO₂ 薄膜^[4], 用 X-光射线衍射和透射电子显微镜等技术,研究了薄膜的组成和结构. 本文作者利用红外光谱和俄歇 (Auger) 电子能谱研究了薄膜的组成及组分沿深度方向的分布, TiO₂ 光阳极的光伏特性和气体敏感特性^[5].

本文采用 PECVD 技术,深入地探索淀积 TiO₂ 薄膜的反应条件,用 XPS 能谱分析薄膜的表面原子结构,表面光电压谱 (SPV) 研究薄膜的光伏效应,期望使用 TiO₂ 薄膜能制得具有高灵敏度和高选择性的光电转换器和气体传感器.

二、实 验

1. TiO₂ 薄膜制备

采用 PECVD 实验装置^[6], 半导体平面工艺中常规清洗硅片和玻璃衬底,烘干, 放入反应室的衬底托上, 真空度为 2.6 Pa, 加热到 200—350℃, 开启 (GP-6 型) 高频等离子体发生器, 功率为 0—300 W 连续可调, 频率为 13.56 MHz, 通入无水四氯化钛和氧气, 在高频电场的激励下,使反应气体分子化学键断裂,发生一系列复杂反应,生成亚稳态活

性体、自由基及少量的正、负离子等，其中参加化学反应主要是初生态原子和自由基等活性粒子，其反应过程用下列方程描述：



在薄膜的沉积过程中，注意维持界面反应发生，避免在反应室中发生空间气相反应，才能保证 TiO_2 薄膜的质量。

2. 表面光电压谱测量

表面光电压谱测试采用光化学教研室自制的设备， TiO_2 薄膜沉积在 n-Si 和 p-Si 单晶片上，经高温退火处理，用导电玻璃（镀有 ITO 的石英玻璃）压紧作电极，氩灯光源为 500 W，配有锁定放大器、微机数据处理及绘图系统，对各种样品进行表面光电压谱测量。

三、实验结果与讨论

1. 制备 TiO_2 薄膜最佳工艺条件的探索

在 O_2 和 TiCl_4 的等离子体反应体系中，主要发生二种反应，即界面反应和空间气相反应，通过控制高频感应电极的位置、衬底温度、 O_2/TiCl_4 的蒸气压比、高频电源的功率等反应条件，达到避免空间气相反应，有利界面反应发生，从而制得光亮，致密性好的 TiO_2 薄膜。

薄膜的沉积速率随着等离子体发生器功率变化，如图 1 所示。

实验发现，薄膜的沉积速率随着功率的增加，出现一个最大值。当功率增大时，被高频电场激化的活性粒子数目增加，薄膜沉积速率变大，功率再增加，反应粒子的活性及数量变大，使空间的气相反应增大，薄膜沉积速率下降。

当衬底加热温度由 100°C 变化到 350°C，薄膜沉积速率随温度升高而增大，如图 2 所示。实验结果表明，在其它反应条件一定的情况下， TiCl_4 的氧化反应与反应温度的关系符合热化学的反应规律。

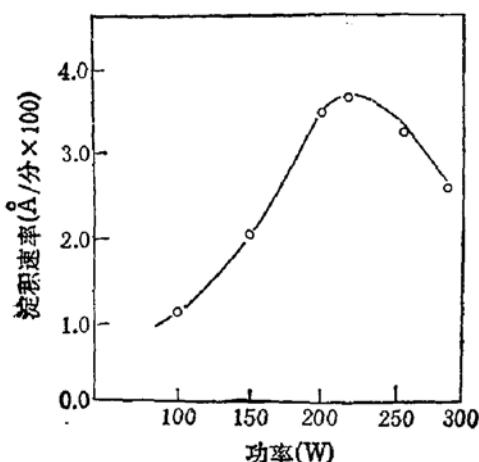


图 1 沉积速率与电源功率关系

$T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{TiCl}_4} = 3$

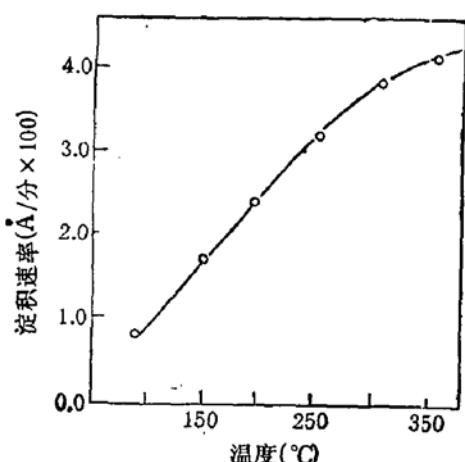


图 2 沉积速率与衬底加热温度的关系

$P_{\text{O}_2}/P_{\text{TiCl}_4} = 3$, 电源功率 = 200 W

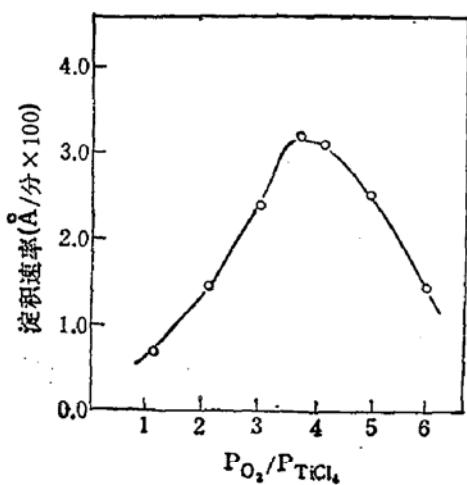


图 3 蒸气压比值 P_{O_2}/P_{TiCl_4} 与淀积速率关系
 $T = 250^{\circ}C$, 电源功率=220 W

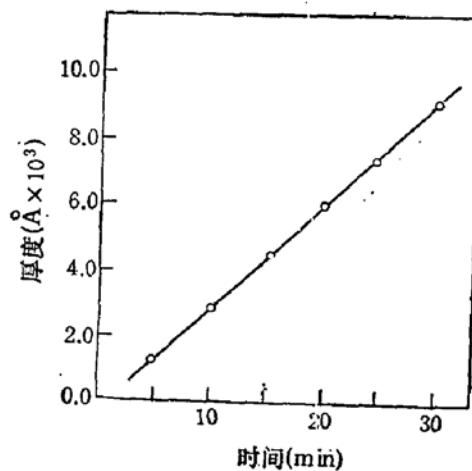


图 4 薄膜厚度与淀积时间的关系
 $T = 250^{\circ}C$ 电源功率=200 W
 $P_{O_2}/P_{TiCl_4} = 3$

表 1 TiO_2 样品 XPS 分析的数据表

样品序号	处理条件 ($^{\circ}C$)	O_{1s}		Ti_{2p}		Ti/O
		半峰宽 (eV)	结合能 eV)	半峰宽 (eV)	结合能 (eV)	
1	250	1.45	530.40	1.30	458.90	1:2.05
2	400	1.40	529.95	1.25	458.70	1:2.03
3	700	1.35	530.00	1.15	458.65	1:1.95
4	700, H_2	1.30	529.90	1.10	458.35	1:1.73

氧和四氯化钛的蒸气压比值 (P_{O_2}/P_{TiCl_4}) 影响薄膜的淀积速率, 如图 3 所示。

实验发现, 反应气流的压力比值为 3.7 时, 薄膜的淀积速度最大。当氧气分压减少时, 没有足够的激活态氧原子参加反应, 使其淀积速率下降。如果氧气分压增大, 体系的真空度低, 会猝灭氧原子的激发态, 使反应速率减小, 故反应气体的分压比有个最佳值。

TiO_2 薄膜厚度随淀积时间的变化关系, 如图 4 所示。在一定的实验条件下, 淀积薄膜的厚度随时间近似地成线性关系, 其淀积速率约为 300—350 $\text{Å}/\text{分}$ 。

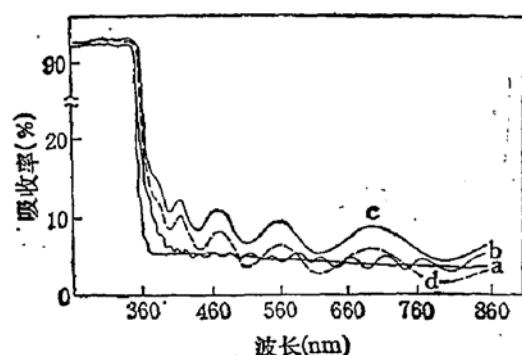


图 5 TiO_2 薄膜可见紫外吸收光谱
 a 样品 1 (130 Å) b 样品 2 (3050 Å) c 样品 3 (15150 Å) d 样品 4 (400 $^{\circ}C$ 退火)

总的说来, PECVD 技术淀积 TiO_2 薄膜的反应历程复杂, 本工作为了制得满足气体传感器和光阳极分解水实验要求的薄膜质量, 从实验工艺的角度探索了影响薄膜淀积

速率的主要因素。实验发现,淀积薄膜最佳工艺条件:衬底温度为220—250℃,等离子体发生器的电源功率为200 W左右,氧和四氯化钛蒸气压比值为3—4。

2. 光电子能谱分析

在最佳的实验条件下,薄膜及不同气氛下退火的样品,进行了光电子能谱XPS分析,其实验结果列入表1。

实验结果表明,薄膜的主要成分是O和Ti,也有微量的Cl原子。从 O_{1s} 和 Ti_{2p} 态的半峰宽度来,随着退火温度升高有减小的趋势,表明 TiO_2 结晶化程度提高,晶粒变大。作者曾用X光衍射和扫描电子显微镜分析发现,样品在不同温度下退火后, TiO_2 非晶薄膜经历板太矿(Brookit)、锐太矿(Anstase)、金红石(Rutile)晶型的转变过程^[4],晶粒变大的结果是一致。 TiO_2 薄膜和退火晶化3小时的样品,O/Ti原子比值为2.05—

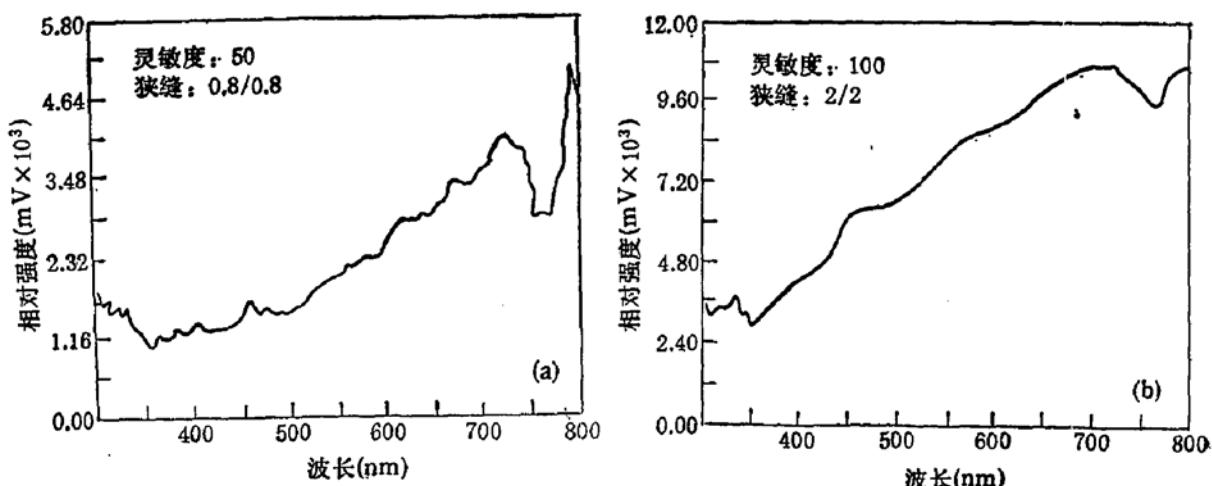


图6 硅表面光电压谱

(a) p-Si (b) n-Si

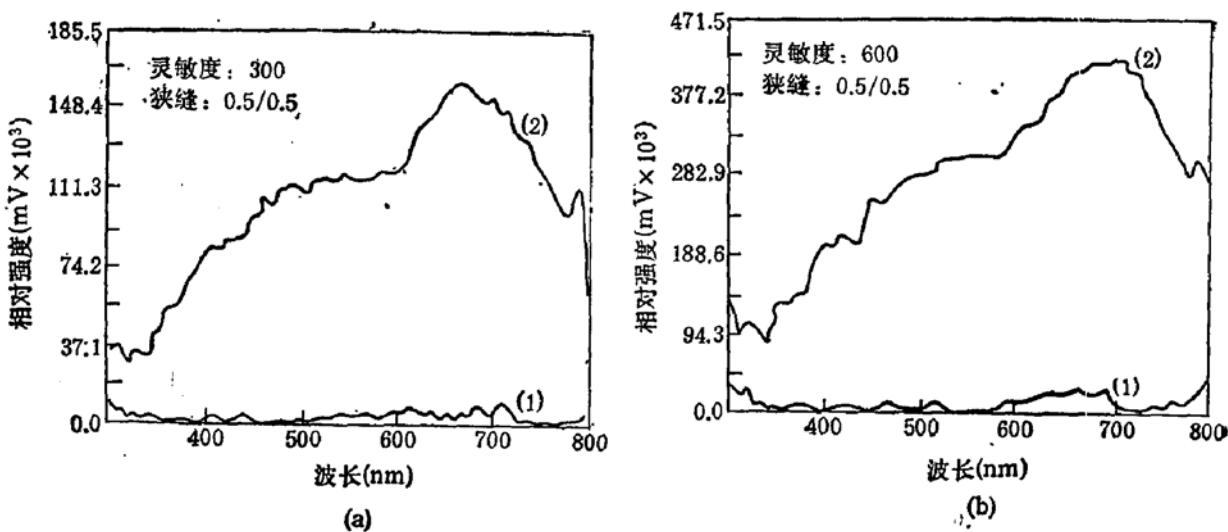


图7 TiO_2 -Si 表面光电压谱

(a) $\text{TiO}_2/\text{p-Si}$ (b) $\text{TiO}_2/\text{n-Si}$

曲线(1): p-Si 或 n-Si 曲线(2): $\text{TiO}_2/\text{p-Si}$ 或 $\text{TiO}_2/\text{n-Si}$

1.95. 在 700°C、H₂ 气中退火 3 小时的样品测试发现, Ti_{2p} 峰位向低结合能方向移动, 出现低价态的 Ti³⁺.

3. 可见紫外吸收光谱分析

在光学玻璃上沉积不同厚度 TiO₂ 薄膜, 以空气为参比, 对样品做可见紫外吸收光谱分析, 如图 5 所示。实验发现, 在 360—860 nm 波长内, 薄膜对光的透射率大于 90%, 350 nm 处出现 TiO₂ 的本征吸收峰。根据本征光电导的吸收波长 (λ_0) 与半导体材料禁带宽度 (E_g) 的关系:

$$E_g = \frac{\hbar c}{\lambda_0}.$$

计算表明, 禁带宽度 $E_g = 3.5$ eV, 这一结果很接近锐钛矿型 TiO₂ 禁带宽度的 3.3 eV。

同时, 发现测试样品厚度增加, 干涉现象愈加严重, 退火处理会使干涉现象变小。

4. TiO₂ 薄膜的表面光电压谱

在大量的实验过程中发现, 衬底材料的物理参数、样品的热处理和测试条件等因素都影响表面光电压信号的强弱。未经高温退火处理的非晶态 TiO₂ 薄膜光伏响应信号很小, 只有在低阻 n-Si 上才能测出光伏响应, 这可能是在 Si-TiO₂ 界面处存在大量的界面态和氧空位, 对光生电子空穴对起到复合中心的作用。如果控制 TiCl₄ 的蒸气压, 使 TiO₂ 中掺入一定量的 Cl 原子, 以取代氧空位, 可以提高 TiO₂ 的光伏响应, 这一点已为实验证实。

在不同阻值的 p-Si 和 n-Si 衬底上沉积 TiO₂ 薄膜, 经热处理后, 光伏响应有不同程度的增强效应, 中阻的 p-Si 材料较高阻衬底材料, 表面光电压信号增强的显著, 而高阻 n-Si 衬底较低阻材料显著。在这里, 只讨论中阻硅衬底材料沉积 TiO₂ 薄膜的光伏响应特性。

首先测量电阻率为 10 Ω·cm 的 p-Si 和 n-Si 单晶的表面光电压谱, 如图 6(a) (b) 所

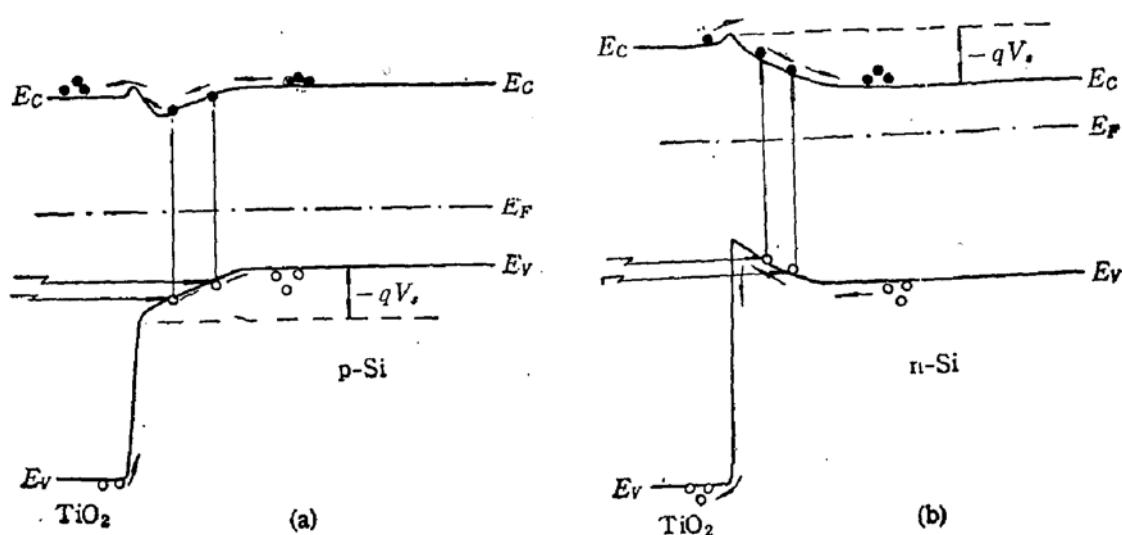


图 8 光照 TiO₂-Si 异质结能带简图

示。在 300—800 nm 波长范围内, 狹缝为 0.8 和 2 时, 测得了表面光电压响应, 其峰值位于 710 nm。采用最佳工艺条件, 在硅单晶衬底上淀积 5400 Å TiO₂ 薄膜, 狹缝分别为 0.5 和 0.8, 对衬底材料和样品 TiO₂/p-Si、TiO₂/n-Si 进行表面光电压谱测量, 其实验结果如图 7(a) (b) 所示。在 650—710 nm 处出现最大光电压响应, 相对强度增加数十倍。

TiO₂ 薄膜对单晶硅的表面光电压信号有很大增强效应, 我们先从硅单晶材料分析, 半导体表面光电压主要是由表面势垒、Dember 电势及表面对光的反射和透射作用的结果。

根据黄昆、谢希德给出表面光表达式^[6]:

$$\Delta V_w = \frac{KT}{q} \ln \left(1 + \frac{j_w}{c} \right),$$

$$c = p_0 q \sqrt{\frac{KT}{2\pi m^*}} \cdot e^{-q(V_s)_0/KT}.$$

其中, p_0 为空穴浓度, $(V_s)_0$ 为未光照时的表面势, j_w 为通过势垒区的光生电流密度。

光照半导体内, 产生 Dember 电势差 V_D 公式:

$$\Delta V_D = -\frac{KT}{q} \left(\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_p} \right) \times \frac{(\Delta n)_w - (\Delta n)_{t-w}}{P_0}.$$

式中 μ_n 、 μ_p 为电子和空穴的迁移率, w 为抛光面的势垒宽度, t 为样品的厚度。

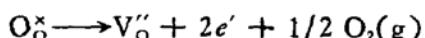
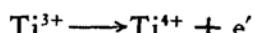
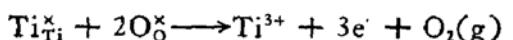
对粗糙面而言, 表面复合速率很大, 忽略背光面的表面光效应, 总的表面光伏为:

$$\Delta V_a = \Delta V_w + \Delta V_D.$$

同理, 可求出 n-Si 样品总表面光表达式。这一结果表明 Si 材料的电学参数影响表面光效应。

其次, 当硅表面淀积 TiO₂ 薄膜后, 可以形成 TiO₂/p-Si 和 TiO₂/n-Si 的异质结^[7], 光照激发过程和能带结构如图 8(a) (b) 所示。

由图 5 可知, TiO₂ 薄膜的透射率大于 90% (膜厚 < 1.5 μm), 在可见光区有很好的透光性, 因此, TiO₂ 薄膜存在对硅材料的光吸收影响不大。同时, TiO₂ 晶体中存在混合价态的 Ti 原子和氧空位^[8], 缺陷形成的表达式:



当可见光照射到异质结 TiO₂/Si 上, TiO₂ 晶体的禁带宽度较大, 空间电荷区主要在硅单晶一侧形成, 光照产生电子-空穴对, 即跃迁到导带中的电子和价带中的空穴, TiO₂ 晶体中的有效带电粒子, 在 P-N 结自建场作用下有效分离, 故能大大增强硅单晶的表面光电压响应。

四、结 论

采用 PECVD 技术制得了致密、光亮的 TiO_2 薄膜，射频功率、反应气体分压、衬底温度及反应时间等因素，对淀积 TiO_2 薄膜有重要的影响，淀积速率为 $300\text{--}350 \text{ \AA}/\text{分}$ ，透射率大于 90%。光电子能谱分析发现，薄膜中 O/Ti 原子比约为 2，高温、 H_2 中退火，Ti/O 原子比为 1:1.73，存在三价态的钛 Ti^{3+} 。 TiO_2 薄膜淀积在单晶硅上，使表面光电压信号增强二个数量级，可认为是形成 TiO_2/Si 异质结和消反射作用的结果。

参 考 文 献

- [1] W. D. Brown and W.W. Grannemann, *Solid State Electron.*, **21**, 837 (1978).
- [2] L. A. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(12), 2657 (1980).
- [3] E. M. Kaiser, *Sens. Actuators*, **4**(3), 333(1983).
- [4] L. M. Williams and D.W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A-1**(4), 1810 (1983).
- [5] 戴国瑞, 吕德安和高长明, 太阳能学报, Vol. 8(1), 69(1987).
- [6] 黄昆, 谢希德, 半导体物理, 科学出版社, 204—309(1958).
- [7] H. P. Maruska, A. K. Ghosh, D. J. Eustace and T. Feng, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2489 (1983).
- [8] P. Kofstad, *J. Less-Common Metal*, **13**, 635 (1967).

Study on Preparation and SPV Spectrum of TiO_2 Films

Dai Guorui, Liu Wang, Chen Zili, Jiang Yueshun, Zhu Zhenjia, Chen Lihua and Li Tiejin

(Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

The titanium dioxide (TiO_2) films were made by PECVD method. The effects of reaction factors on grown films are investigated. The structure of the TiO_2 films has been determined by X-ray photoelectron spectroscopy, and the photovoltaic spectra are measured. The experimental results show that the atom ratio O/Ti is the value of about 2 and the Ti^{3+} and Ti^{4+} are observed in the TiO_2 films annealed at high temperature in H_2 gas. For TiO_2 films deposited onto silicon substrates under suitable condition, the surface photovoltaic intensity increases about two orders of magnitude. It is attributed to the heterojunction formation of TiO_2/Si and the action of antireflection.

PACC: 8250, 8115, 6855