

## خواص الکتریکی و ساختاری فیلم نازک احیاشده توسط لیزر اگزایمر تپی

حسین کردی اردکانی  
مرکز تحقیقات لیزر  
سازمان انرژی اتمی ایران

### چکیده

فیلم نازک احیاشده اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه های سیلیسیوم و شیشه کورنینگ با فن لیزر اگزایمر تپی در فشارهای مختلف هیدروژن و دماهای مختلف لایه گذاری شده است. در دمای اتاق، مقاومت ویژه الکتریکی  $TiO_2$  احیاشده  $10^{17}-10^{18}$  مرتبه کاهش می یابد. رسانایی الکتریکی فیلمهای به دست آمده تا دمای پایین  $100K$  مورد مطالعه قرار گرفت. انرژی میانگین فعال سازی به دست آمده در محدوده  $0.008 eV$  تا  $0.160 eV$  است که دارای تغییری در شیب منحنی  $\sigma$  LOG نسبت به  $1/T$  در دمای بین  $200K-180$  است، به جز در مورد فیلمی که در دمای زیرلایه  $400^\circ C$  و فشار هیدروژن  $100 m Torr^*$  پوشش دهی شده و در تمام دماها کاملاً خطی است.

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلمها نشان دهنده این امر است که فیلمهای مورد نظر مخلوطی از فازهای  $Ti-O$  هستند. رسانایی الکتریکی این فیلمها وابستگی شدیدی به درجه احیاشدن یا به عبارت دیگر به تغییر ترکیبی  $TiO_{2-x}$  دارد.

و پوشش دهی توسط لیزر را می توان به بخشهای زیر

مقدمه

تقسیم بندی کرد [۱]:

(۱) برهمکنش باریکه لیزر با سطح لایه ها، که باعث

تحریک سیستم الکترونیکی و در نتیجه

برانگیختن الکترونها و تولید فوتون می شود

(۲) تشکیل پلاسما و آغاز انبساط هم دمای آن

(۳) انبساط بی دررو و برخورد یونها، اتمها،

رادیکالها بر روی زیرلایه که منجر به لایه گذاری

فیلم نازک می شود.

وقتی اکسید تیتانیوم، که موضوع مورد مطالعه این

مشخصه فیزیکی برهمکنش ماده-لیزر را

می توانیم به دو بخش گرمایی و فوتوشیمیایی تقسیم

کنیم که به طبیعت خاص انتقال انرژی بستگی دارد و

در نهایت موجب ساخت و بهبود مواد می شود. به

کمک تابش پرتو لیزر بر مواد می توانیم مقدار معینی

انرژی به سیستم برهمکنشی بدهیم [۱].

فن لایه گذاری به توسط لیزر بسیار مورد توجه

بوده و کاربردهای فراوانی از جمله در زمینه های

ابرسی گرم [۲]، مغناطیسی [۳] و احساسگرها

(سنسورها) پیدا کرده است [۴]. فرایند کنندگی

\*  $m Torr$  معادل  $0.133$  پاسکال است.

باطریهای دما بالا و الکترولیز نمکها و همچنین الکتروود لازم برای ترانزیستورها [۹] کاربرد دارند. با فن لایه گذاری به توسط لیزر در دمای اتاق موفق شدیم مقاومت ویژه آن را  $10^{18} - 10^{17}$  مرتبه کاهش دهیم (مقاومت ویژه  $TiO_2$  در حدود  $10^{15} \Omega \cdot cm$  است).

$TiO_2$  به دلیل مجموعه خواص بی مانند خود، ماده مناسبی برای کاربردهای نوری است. این ماده سخت و در برابر واکنشهای شیمیایی مقاوم است. همچنین در طیف های مرئی و فروسرخ شفاف و دارای ضریب شکست بالایی است که در موارد تداخلی کاربرد دارد. این ماده به صورت فیلم نازک مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و به روشهای مختلفی لایه گذاری شده است [۱۰]. در این کار، خواص ساختاری و الکتریکی فیلمهای نازک  $TiO_{2-x}$  را که توسط لیزر تپی لایه گذاری شده اند مورد بررسی و مطالعه قرار داده ایم.

### آزمایشها

قرص دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، تهیه شده از پودر فشرده خالص آن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪، به مدت ۳ ساعت در دمای  $950^\circ C$  به عنوان ماده اولیه و لیزر اگزایمر KrF (لامدا فیزیک ۲۰۰؛ با طول موج

مقاله است، به دلیل گرم شدن زیاد در خلاء و یا در محیط هیدروژن از شبکه خود اکسیژن از دست بدهد خواص نیم رسانای نوع n را پیدا می کند و این خواص بستگی به میزان از دست دادن اکسیژن دارند. احیای قوی  $TiO_2$  باعث ایجاد نیم رسانایی به رنگ آبی - سیاه می شود که انرژی فعال سازی آن حدود  $0.7 eV$  در دمای اتاق است. پایین بودن انرژی فعال سازی مبین این واقعیت است که بیشتر الکترونها آزادند و در امر رسانش در این دما شرکت دارند.

سیستم Ti-O از فازهای بسیاری تشکیل شده است که دارای خواص فیزیکی جالب توجهی هستند [۵].

$TiO_2$  (روتایل) <sup>۱</sup> در اثر احیاشدن تا اندازه ای قابل تبدیل به فازهای مختلف  $TiO_{2-x}$  یعنی  $Ti_4O_3$ ،  $Ti_2O_5$ ،  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 60$ ) سری مگنلی <sup>۲</sup> ترکیبات همانند است و خواص فیزیکی آن، در گستره ای از فلزی تا عایق بودن، بطور نمایان تغییر می کنند [۷]. این فازها به صورت هشت وجهی  $TiO_6$  تشکیل می شوند که در لبه ها و گوشه ها مشترکند و تشکیل یک ورقه می دهند.

اگر  $TiO_2$  به خوبی احیا شود آن را می توان به عنوان الکتروود رسانای جریان الکتریسیته که توانایی مقاومت در برابر خوردگی شدید محیطهای اسیدی و نمکی را دارد مورد استفاده قرار داد. اینگونه الکتروودها در باطریهای اسیدی [۸] به ویژه در

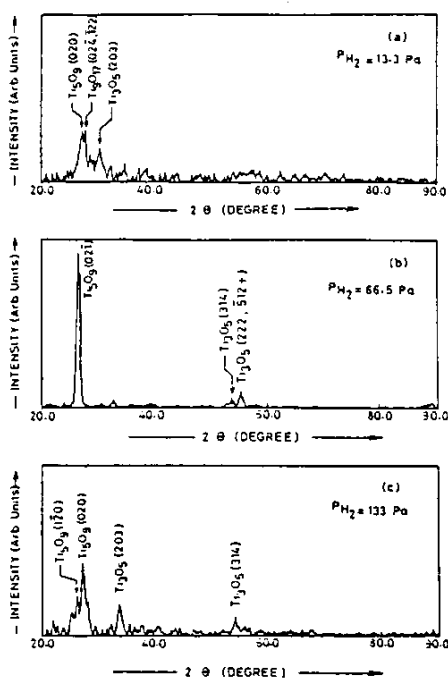
۱ - Rutile

۲ - Magnell

## بحث و نتیجه گیری

### ۱- ساختار

شکل‌های ۱ و ۲ نتایج XRD را برای فیلم‌های  $TiO_{2-x}$  که توسط لیزر لایه‌گذاری شده‌اند نشان می‌دهند. نتایج حاصل مبین این نکته است که تشکیل فازهای مختلف بستگی مستقیم به دمای



شکل ۱- طیف‌های XRD با زاویه کوچک (تابش  $GuK\alpha$ ) برای فیلم‌های  $TiO_{2-x}$  لایه‌گذاری شده با لیزر بر روی زیرلایه  $Si(100)$  در دمای  $400^\circ C$  و در

فشارهای مختلف گاز هیدروژن

۱۰۰ m Torr (a)

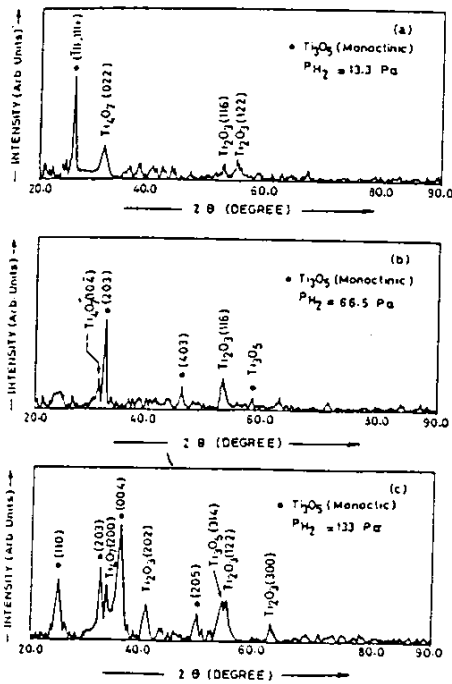
۵۰۰ m Torr (b)

۱۰۰۰ m Torr (c)

(۲۴۸nm) با بسامد  $5\text{ Hz}$  به عنوان منبع انرژی گرمایی مورد استفاده قرار گرفته است. چگالی انرژی لیزر در کلیه لایه‌گذاریها برابر  $2\text{ J/cm}^2$  و فاصله بین هدف (قرص) و زیرلایه  $4/0$  سانتیمتر تعیین شده است. لایه‌گذاری بر روی زیرلایه‌های سیلیسیوم (100) و شیشه کورنینگ در دماهای  $400$  و  $550$  درجه سانتیگراد در گاز هیدروژن با فشارهای  $100$  و  $500$  میلی‌تور انجام شده است. اندازه‌گیری مقاومت ویژه فیلمها به روش کاوه چهار نقطه صورت گرفته است که با کامپیوتر کنترل می‌شود. برای پایین آوردن دما تا  $100\text{ K}$  از کمپرسور زمزایی CTI استفاده شده و اندازه مقاومت ویژه فیلمها نیز در فشار خلاء  $100\text{ m Torr}$  به دست آمده است. ساختار بلوری فیلمها با شیوه پراش پرتو ایکس تحت زاویه کوچک (XRD) تعیین شده است.

الگوی XRD به دست آمده از پودر  $TiO_2$  بیانگر آن است که مخلوطی از فازهای روتایل و آناتیزا ( $TiO_2$ ) در پودر مورد نظر موجود هستند، ولی وقتی که قرص به مدت ۳ ساعت در هوا در دمای  $950^\circ C$  گرما داده شد بررسی الگوی XRD نشان داد که فقط فاز روتایل باقی مانده است. به دلیل نرم شدن شیشه کورنینگ در دمای زیرلایه  $550^\circ C$  در شرایط خلاء و عدم امکان کنترل فرایند و نتایج حاصل از آن، لایه‌گذاری در این دما بر روی شیشه انجام نگرفته است.

میزان اکسیژن در شبکه بلوری بیشتر کاهش می یابد.



شکل ۲- طیف های XRD با زاویه کوچک (تابش  $\text{CuK}\alpha$ ) برای فیلمهای  $\text{TiO}_{2-x}$ ، لایه گذاری شده با لیزر بر روی زیرلایه  $\text{Si}(100)$  در دمای  $550^\circ\text{C}$  و در فشارهای مختلف گاز هیدروژن

۱۰۰ m Torr (a)

۵۰۰ m Torr (b)

۱۰۰۰ m Torr (c)

#### ۲- خواص الکتریکی

وابستگی رسانایی الکتریکی فیلمها به دمای پایین تا  $100\text{K}$  در شکلهای ۳ و ۴ نشان داده شده است. انرژیهای فعال سازی (eV) از معادله بولتزمن

زیرلایه و فشار گاز هیدروژن در مدت لایه گذاری دارد.

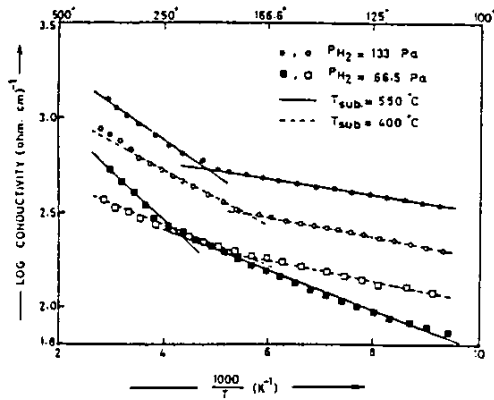
شکل ۱ مربوط به الگوی فیلمهای حاصل از لایه گذاری در دمای  $400^\circ\text{C}$  و فشارهای مختلف هیدروژن است که به وضوح نمایانگر فازهایی با کمبود اکسیژن هستند، یعنی فازهای مگنلی،  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  و  $\text{Ti}_3\text{O}_7$ . در این حالت، فاز غالب  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  که در گروه فازهای مگنلی با  $n=5$  قرار دارد. به علاوه، احتمالاً مقادیری از ترکیبات بی شکل نیز در فیلمها موجودند. ساختار و نوع ترکیبات بی شکل را نمی توان به شیوه XRD تعیین کرد. با افزایش فشار گاز هیدروژن در محیط لایه گذاری، تعداد فازهای  $\text{TiO}_{2-x}$  که با کمبود اکسیژن مواجه می شوند نیز افزایش می یابد. فیلمهایی که بر زیرلایه شیشه کورنینگ با شرایط پیش گفته لایه گذاری شده اند دارای ساختار بی شکل بوده اند. شرایط لایه گذاری بر ساختار ریز فیلمها اثر دارند. در دمای بالا به علت افزایش قابلیت تحرک سطحی اتمها و مولکولها، فیلمهای حاصل از رشد بالایی برخوردارند (افزایش اندازه بلور و کاهش مساحت مرز بین آنها).

شکل ۲ الگوی XRD فیلمهایی را نشان می دهد که بر زیرلایه با دمای  $550^\circ\text{C}$  لایه گذاری شده اند. الگوی فوق مبین این نکته است که با افزایش دمای زیرلایه، فیلمها حالت بلوری بیشتری به خود می گیرند. در این حالت فاز غالب  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  است. همانند مورد قبل هر چه فشار هیدروژن افزایش یابد

به دست می آید:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT)$$

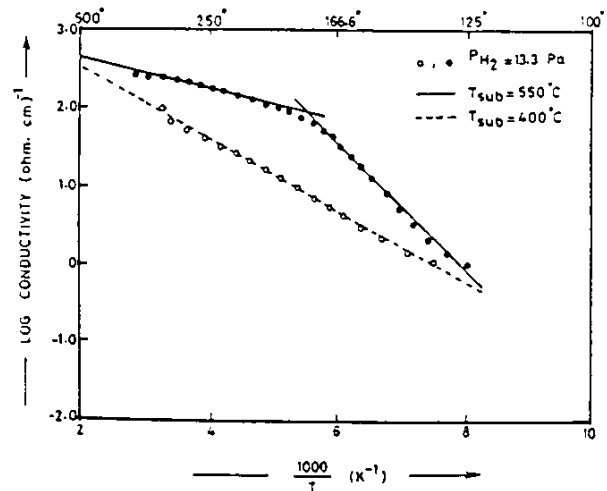
در تمام نمودارها، تغییر در شیب منحنی  $\log \sigma$  نسبت به  $1/T$  در دمای بین  $180-200\text{K}$  مشاهده می شود، به جز فیلمی که در دمای زیرلایه  $400^\circ\text{C}$  و فشار هیدروژن  $100\text{m Torr}$  لایه گذاری شده است. در این حالت شیب منحنی در تمام محدوده دمای اندازه گیری شده، خطی و عاری از هرگونه تغییرات است (شکل ۴). احتمالاً در این مورد، رسانایی الکتریکی بیشتر ناشی از نقصان مقدار اکسیژن در شبکه بلوری است.



شکل ۴- رسانایی الکتریکی « $\text{TiO}_x$  احیاشده» در دمای پایین به صورت تابعی از  $1/T$  و در خلاء  $100\text{m Torr}$  اندازه گیری شده است. فیلمها در دماهای زیرلایه  $400^\circ\text{C}$  و  $550^\circ\text{C}$  و در فشارهای  $100\text{m Torr}$  و  $500\text{m Torr}$  بر روی  $\text{Si}(100)$  لایه گذاری شده اند.

جدول ۱ میزان میانگین انرژی فعال سازی به دست آمده را نشان می دهد که تابعی از فشارهای هیدروژن و دمای زیرلایه است. این موضوع قابل توجه است که انرژی فعال سازی فیلمها کم است و مبین این نکته است که تقریباً "تمامی الکترونها برای رسانا ساختن فیلمهای موردنظر در دمای اتاق آزادند.

روتایل  $\text{TiO}_x$  هنگامی به صورت  $\text{TiO}_{2-x}$  در می آید که مقداری از اکسیژن خود را از دست بدهد و موجب تشکیل یون تیتانیوم در داخل شبکه بلوری بشود و یا اثر جای خالی اکسیژن موجب



شکل ۳- رسانایی الکتریکی « $\text{TiO}_x$  احیاشده» در دمای پایین به صورت تابعی از  $1/T$  که در خلاء  $100\text{m Torr}$  اندازه گیری شده است. فیلمها در دمای زیرلایه  $400^\circ\text{C}$  و  $550^\circ\text{C}$  در فشار هیدروژن  $100\text{m Torr}$  بر روی  $\text{Si}(100)$  لایه گذاری شده اند.

برقراری جریان الکتریکی در ماده شود [۱۱]. حال آنکه در احیای قوی، تیتانیوم داخل ساختار معمولاً عقیده بر این است که در حالت احیای ضعیف این ماده، جای خالی اکسیژن غالب است، بلوری (میانین) غالب می شود.

جدول ۱- انرژی فعال سازی  $TiO_2$  احیاشده که از شیب نمودار تغییرات  $\text{Log}\sigma$  نسبت به  $\frac{1}{T}$  در دماهای مختلف زیرلایه و فشارهای مختلف هیدروژن حساب شده است.

دمای زیرلایه $550^\circ\text{C}$		دمای زیرلایه $400^\circ\text{C}$		فشار هیدروژن m Torr
انرژی فعال سازی (eV) در دمای اتاق $E_{aT}$	انرژی فعال سازی (eV) در دمای پایین $E_{aR}$	انرژی فعال سازی (eV) در دمای پایین $E_{a1}$	انرژی فعال سازی (eV) در دمای اتاق $E_{a2}$	
۰/۱۶۰	۰/۰۴۲	۰/۰۹۱	۰/۰۹۱	۱۰۰
۰/۰۱۹	۰/۰۳۷	۰/۰۲۱	۰/۰۱۱	۵۰۰
۰/۰۰۸	۰/۰۳۶	۰/۰۳۲	۰/۰۱۲	۱۰۰۰

می رود که یونهای اضافی  $Ti^{+3}$  که نواحی بین شبکه بلوری را اشغال کرده اند، ترازهای جدیدی را فراهم آورند که الکترونها احتمالاً از طریق آنها بتوانند سهلتر و به طریق گرمایی به ناحیه های مجاز جهت رسانش الکتریکی آزاد شوند.

با بررسی رسانایی الکتریکی سیستم  $TiO_{2-x}$ ، به دو نوع مرکز دهنده، یکی خنثی  $(Ti^{+3} \cdot V^{+2})^0$  با انرژی فعال سازی پایین حدود (۰/۰۱ eV) و دیگری تک یونیده  $(Ti^{+3} \cdot V^{+2})^+$  با انرژی فعال سازی بالاتر حدود (۰/۲۰ eV) اشاره شده است. در اینجا  $V^{+2}$  جای خالی اکسیژن است که دارای بار مؤثر

از طریق اندازه گیری رسانایی الکتریکی و ضریب هال در دمای پایین (مثلاً تا ۷۰K) بر روی نمونه های مختلف  $TiO_{2-x}$  که دارای انرژی فعال سازی پایینی هستند، بیکر و هوسلر [۱۲] پیشنهادی مبنی بر استفاده از روش ارتباط مخلوط را ارائه کردند. برکنریج و هوسلر [۱۳] هم خواص الکتریکی اکسیدتیتانیوم احیاشده را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که منبع الکترون در این حالت یون (میانین)  $Ti^{+3}$  است و برای خنثی نگه داشتن بار الکتریکی آن نقصان و جای خالی اکسیژن باید وجود داشته باشد. تصور

مضعف است و  $Ti^{+3}$  یون بین شبکه بلوری (میانین)

است.

می توان تعداد قابل توجهی جای خالی اکسیژن در بلور فرض کرد. اینها به تعداد جای خالی  $Ti^{+4}$  هستند که حالت طبیعی نقص شاتگی را ایجاد می کنند.

از مطالعه و بررسی در این مقاله بر روی فیلمهای نازک، در مورد انرژی فعال سازی  $eV$  ۱۶/۰ می توان نتیجه گرفت که الکترون از مرکز تک یونیده  $(Ti^{+3} \cdot V^{+2})^+$  به جای خالی آزاد اکسیژن جهش می کند. انرژی فعال سازی ( $E_{a2}$  و  $E_{a4}$ ) در دمای پایین که در حدود  $eV$  ۰/۰۱ را می توان به جهندگی (hopping) مرکز خنثی بست داد. وجود  $E_{a1}$  و  $E_{a3}$  به دلیل برانگیخته شدن الکترونها به پایتترین تراز نوار رسانش در دمای اتاق است.

۳- نتیجه

فیلمهای نازک  $TiO_{2-x}$  با مقاومت الکتریکی بسیار کم ( $10^{-2} \Omega \cdot cm$ ) را می توان با تکنیک لیزر لایه گذاری کرد. افزایش در رسانش الکتریکی و ضریب جذب که با افزایش فشار هیدروژن در محیط لایه گذاری و دمای زیر لایه همراه است ناشی از افزایش میزان جای خالی اکسیژن و یا وجود یون  $Ti^{+3}$  در شبکه بلور احیاشده  $TiO_2$  است. اینگونه نقصها ترازهای اضافی بوجود می آورند که در آن الکترونها به راحتی و به طریق گرمایی می توانند در ناحیه مجاز آزاد شوند و باعث افزایش رسانایی الکتریکی شوند. الگوی XRD نشان دهنده این مطلب است که فاز غالب در دمای زیر لایه  $400^\circ C$ ، تشکیل  $Ti_2O_3$  و در  $550^\circ C$ ، تشکیل  $Ti_3O_5$  است.\*

\* قسمتی از این مقاله در مجله در Thin Solid Films 248(1994)234-239 چاپ رسیده است.

## References

1. R. K. Singh, O. W. Holland, J. Narayan, J. Appl. Phys., 68(1990) 233.
2. S. T. Bendre, V. N. Koinkar, R. D. Vispute, R. Viswanathan, A. M. Dhote, S. M. Chaudhary, S. M. Kanetkar and S. B. Ogale, Solid State Commun., 73(1990)354.
3. S. B. Ogale, V. N. Koinkar, S. joshi, V. P. Godbole, S. K. Date, A. Mitra, T. Venkatesan and X. D. Wu, Appl. Phys. Lett., 53(1988)1320.
4. H. kordi Ardakani, S.S. Shushtarian, S. M. Kanetkar, R. N. Karekar and S. B. Ogale, J. Mater. Sci. Lett., 12(1993)63.
5. D.C Cronemeyer, Phys. Rev., 87(1952)876.
6. J. M. Honig and L. L. Van Zandi, Annu. Rev. Mater. Sci., 5(1975)225.
7. A. D. Inglis, Y. Le Page, P. Strobel, C. M. Hurd, J. Phys. C, 16(1983)317.
8. Clark, Robert L. U. S. US 5,126,218,(cl. 429-245;HO1M4/66) 30 June (1992).
9. Matsuoku, Hidetatsu, Yanai, Kenichi, Tanaka, Tsutomu (Fujitsu Ltd.) Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 04,169,729. (ck,HO1L21/336) 16 June(1992).
10. J. M. Bennett et al, Appl. Optics, 28 (1989) 3303.
11. P. Kofstad, "Non stoichiometry, Diffusion, and Electrical conductivity of Binary Metal Oxide" (Wiley, York, 1972).
12. J. H. Becker and W. R. Hosler, Phys. Rev, 91 (1953) A1827.
13. R. G. Breckenridge and W. R. Hosler, Phys. Rev., 91 (1953) 793.



## **ELECTRICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF REDUCED TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY PULSED EXCIMER LASER ABLATION**

*H. Kordi Ardakani*

*Laser Research Center*

### Abstract

Thin films of reduced titanium dioxide were deposited on Si and glass substrates by the pulsed excimer laser ablation technique at different hydrogen ambient pressures and substrate temperatures. At room temperature the resistivity of  $\text{TiO}_2$  reduced to about 17-18 orders of magnitude. Electrical conductivity of the films was studied in low temperature region upto 100K. The average activation energies obtained are in the range of 0.008 to 0.160 eV with a change in the slope of the  $\log \sigma$  Vs  $1/T$  around the temperature of 180-200K, except in the film deposited at a hydrogen pressure of 100mTorr and substrate temperature of 400°C which is Linear throughout the measured temperature range.

X-ray diffraction patterns of the films showed that the films contained mixed Ti-O phases. The electrical conductivity are found to strongly dependent on the degree of reduction i. e. change in the composition of  $\text{TiO}_{2-x}$ .

