

ZrO<sub>2</sub> 薄膜的 X 射线光电子能谱分析

娄彦良<sup>1</sup>, 肖文凯<sup>2</sup>, 李元科<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉大学机械工程系, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 用 X 射线光电子能谱(XPS)对自制 ZrO<sub>2</sub> 薄膜进行了成分分析. 结果发现, 在基片有负偏压的条件下, 薄膜发生了氧缺位现象, 退火处理可以补偿氧缺位. 在膜表面存在一个 Y 的偏聚层. 分析和讨论了这些现象产生的原因.

关键词: 氧化锆薄膜; X 射线光电子能谱; 成分

中图分类号: O 348.6 文献标识码: A

0 引言

射频溅射制膜的基本过程是: 靶材中的粒子(原子、分子)的溅出, 粒子在真空中混合和互相碰撞, 粒子在基片上的沉积. 整个过程中伴随着复杂的物理、化学反应, 很难保证薄膜的化学成分和结构与靶材完全一致. 因此, 必须对制取的薄膜进行成分和结构分析, 以保证薄膜具有良好的物理、化学性能. X 射线光电子能谱(XPS)分析可以对薄膜表面和界面上的元素进行定性、定量、化学状态及深度分布分析<sup>[1]</sup>. 本文报导了自制 ZrO<sub>2</sub> 膜 XPS 分析的结果.

1 实验

用于 XPS 分析的 ZrO<sub>2</sub> 膜的样品见表 1.

表 1 ZrO<sub>2</sub> 膜的制备工艺参数与膜表面颜色

| 样品<br>编号 | 衬底温度/℃ | 退火温度/℃ | 基片偏压/V | 颜色 |
|----------|--------|--------|--------|----|
| 1        | 400    | -      | 0      | 淡灰 |
| 2        | -      | -      | -70    | 深灰 |
| 3        | -      | 1000   | -70    | 白  |

测试仪器为 V. G. Scientific 公司生产的 ESCALABMK II 光电子能谱仪. 测试前, 用氩离子对膜片表面进行 3 min 的低能轰击(工作电压 4 kV, 聚焦电压 2 kV, 电流 20  $\mu$ A), 以清除膜表面可能的污染和吸附气体.

在正式测 XPS 谱时, 仪器条件为: MgK $\alpha$  激发

源, 功率为 250 W, 真空室气压小于  $3 \times 10^{-2}$  MPa, 分析器传输能量为 50 eV. 步长在测量全谱和窄谱时分别取为 0.4 eV 和 0.05 eV. 用 C<sub>1s</sub> 的结合能(284.6 eV)标定 XPS 峰的能量. 所需数据取自该仪器自备的《VGS5000 数据系统》.

2 定性分析

实测的典型 XPS 全谱见图 1(制膜条件: 基片加 -70 V 偏压, 经 1000  $^{\circ}$ C 退火). 图中 C 峰来自真空中由真空泵油蒸发造成的 C 污染, Ar 峰可能是制膜和开始清洗时进入膜中的 Ar 原子所为, Zr, Y, O 峰则为 ZrO<sub>2</sub> 膜中固有的原子所为.

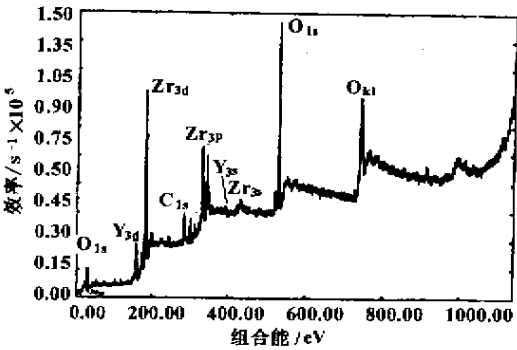


图 1 ZrO<sub>2</sub> 膜的 XPS 全谱

XPS 全谱中的 Zr<sub>3d</sub>, Y<sub>3d</sub> 和 O<sub>1s</sub> 3 个特征峰的位置见表 2. 与 ZrO<sub>2</sub> 靶材相比较, ZrO<sub>2</sub> 膜 XPS 峰的位置有所变化, 但最大差值只有 0.6 eV, 小于仪器误差(0.8 eV).

表 2 ZrO<sub>2</sub> 膜的 XPS 峰特征线位置 eV

| 峰线               | 靶材     | 1 号样品  | 2 号样品  | 3 号样品  |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Zr <sub>3d</sub> | 181.75 | 182.15 | 181.90 | 182.00 |
| Y <sub>3d</sub>  | 156.72 | 157.35 | 157.10 | 157.00 |
| O <sub>1s</sub>  | 530.00 | 530.00 | 529.80 | 530.00 |

Y<sub>3d</sub>, O<sub>1s</sub>, Zr<sub>3d</sub> 的位置分别对应 ZrO<sub>2</sub> 材料中的钇、氧、锆离子的 3d, 1s, 3d 电子与原子核之间的结合能, 它们大小的变化反映了这些离子化学环境的改变<sup>[2]</sup>. 膜与靶材的 XPS 谱的相应峰位置相近, 表明了膜的相结构和化学组成与靶材相近. 前者已由 X 射线衍射分析结果(另文发表)得到证实, 后者将在下面证实.

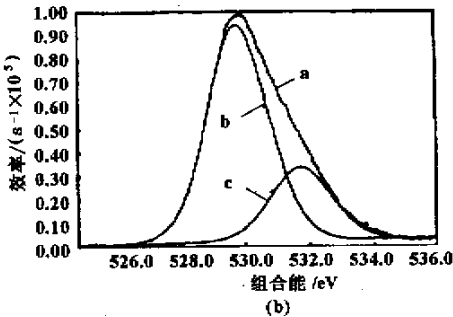
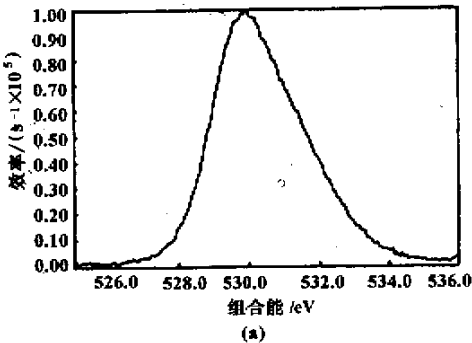


图 2 O<sub>1s</sub>峰分解为两个峰

膜中各元素的相对比例按下式计算:

$$n_{Zr} : n_Y : n_O : \dots = \frac{I_{Zr}}{S_{Zr}} : \frac{I_Y}{S_Y} : \frac{I_O}{S_O} : \dots \quad (1)$$

式中:  $n$  为单位体积中原子的个数;  $I$  为 XPS 峰的强度;  $S$  为灵敏度因子; 下标表示元素的种类. 采用《VGS5000 数据系统》提供的灵敏度因子(对 Y<sub>3d</sub>, Zr<sub>3d</sub>, O<sub>1s</sub> 分别取 1.786, 2.100 和 0.660), 由式(1)计算得到 ZrO<sub>2</sub> 膜中各元素的相对含量(列于表 3 中).

表 3 ZrO<sub>2</sub> 膜的化学组成

| 原子比            | 1 号样品   | 2 号样品   | 3 号样品  |
|----------------|---------|---------|--------|
| Y/Zr           | 0.28882 | 0.2809  | 0.2488 |
| O/Zr*          | 2.8415  | 2.6011  | 3.4925 |
| O/Zr**         | 2.5250  | 2.1236  | 2.6045 |
| O/Zr***        | 2.4323  | 2.4214  | 2.3732 |
| O/Zr**/O/Zr*** | 1.0381  | 0.87703 | 1.0974 |

说明: 带\*者为实测值, 带\*\*者表示扣除了分子氧后的值, 带\*\*\*者为化学计量值.

3.1 氧含量

表 3 第五行中 O/Zr 的化学计量值是根据实测的 Y/Zr 比(第二行)按照 Y 和 Zr 分别形成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 计算出来的. ZrO<sub>2</sub> 膜的成膜过程容易造成氧的缺失, 使 O/Zr 低于化学计量值. 膜中的氧含

3 定量分析

分析 XPS 的窄谱中各谱线的强度, 可以计算膜中 Zr, Y, O 的相对含量.

考虑到 XPS 膜有吸附氧的倾向, 对 O<sub>1s</sub> 峰进行高分辨扫描, 其形貌见图 2(a), 对图 2(a) 进一步分析, 发现它由两个峰 b, c 叠加而成(见图 2(b)). 这两个峰并不全属于氧化锆的氧离子, 其中峰值较低、峰位较高的峰(结合能约为 532 eV)为氧分子所为, 它明显来自于吸附氧分子, 在利用 O<sub>1s</sub> 峰强度计算 ZrO<sub>2</sub> 膜中氧的含量时, 要扣除分子氧的影响.

量偏离化学计量值的程度是衡量 ZrO<sub>2</sub> 膜结构及性能稳定性的一项重要指标. 由表 3 中第 6 行知: 1 号样品中氧含量超过了化学计量值, 2 号样品中氧含量只有化学计量的 88%, 这种现象表明: 在膜的生长过程中, 低能轰击引起了氧的缺失, 这归因于氧的再溅射. 缺氧膜经退火之后, 补进了氧, 氧含量达到化学计量值(3 号样品). 膜的颜色与膜中氧含量达到化学计量的程度有关, 缺氧量越多, 颜色越深.

3.2 膜的钇含量

膜中钇的含量是决定 ZrO<sub>2</sub> 膜存在什么相及其稳定性和离子导电性的一个重要指标. 靶材 ((Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.06</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.91</sub>) 的平均 Y/Zr 比为 0.1978, 由表 3 可知, ZrO<sub>2</sub> 膜表面的 Y/Zr 比均高于此值, 说明 ZrO<sub>2</sub> 膜的表面存在钇的偏聚. 1 号样品表面中钇含量略高于 2 号样品, 即在成膜阶段对膜进行低能轰击减少了膜中的钇含量, 这可用膜中钇元素的再溅射来解释, 钇的溅射率(0.68)略高于锆(0.65)<sup>[3]</sup>. 比较 2 号和 3 号两个样品, 它们在成膜阶段都经受了氩离子的轰击, 但表面钇含量有较大差别, 退火后表面钇含量下降. 在退火过程中, 钇不可能挥发, 钇含量的变化只可能是钇在膜

内分布变化所为,即钇在膜表面富集程度下降. XPS 只能探测材料表面约 20 Å 厚层深的信息的特点也能支持这一猜测. 由于存在钇在表层偏聚的现象,膜其他部位的钇含量会低于平均含量,有些部位钇含量甚至低于保有立方氧化锆结构的最小数值,这些部位就会出现单斜相. Pawlewicz<sup>[4]</sup>也发现经低能轰击的 ZrO<sub>2</sub> 膜中出现了单斜相,经退火后,钇通过扩散达到了较均匀的分布,那些极度贫钇区消失,单斜相也随之消失. 在膜生长过程未予以氩离子轰击的(1 号样品),由于不存在那样的贫钇区,没有单斜相出现.

4 结论

(1) 薄膜的成分与靶材基本一致.

(2) 在有负偏压条件下,薄膜发生了少量氧缺位现象,退火处理可以完全补偿氧缺位.  
(3) 存在 Y 在 ZrO<sub>2</sub> 膜表面偏聚的现象.

参考文献:

[1] 清华大学. 陶瓷材料研究方法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980.  
[2] 华中一, 罗维昂. 表面分析[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1989.  
[3] VOSSSEN J L, KERN W. Thin Film processes[M]. New York: Academic press Inc, 1978.  
[4] PAWLEWICZ W T, HAYS D D. Microstructure control for sputter-deposited ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>·CaO and ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. J Vac Sci Technol, 1991, 9(6): 3054-3060.

Analysis of X-ray Photoelectron Spectroscopy of ZrO<sub>2</sub> Thin Films

LOU Yan-liang<sup>1</sup>, XIAO Wen-kai<sup>2</sup>, LI Yuan-ke<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science & Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The composition of the self-made ZrO<sub>2</sub> thin film has been analyzed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The results show that when there is negative bias on substrate, the oxygen imperfection would be produced, but it can be compensated by annealing. There is a Y richment layer in the surface layer of the ZrO<sub>2</sub> film. The reasons of these phenomena have also been discussed.

**Key words:** ZrO<sub>2</sub> thin film; X-ray photoelectron spectroscopy; composition