

Ti/Mo 膜的 X 射线光电子能谱分析

牟方明, 涂兵, 姚冰, 刘锦华, 龙兴贵

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川绵阳 621900)

摘要: 利用 X 射线光电子谱仪 (XPS) 分析和 Ar^+ 刻蚀相结合的方法, 分析了 Ti 膜表面的化学元素及相应原子的电子结合能。分析结果表明: Ti 膜及膜材料样品表面有大量的 C、O 元素; 膜表面存在从衬底扩散至 Ti 膜的 Mo 元素。对样品刻蚀后 Ti 2p 的 XPS 谱进行拟合表明: Ti 膜表面的 Ti 由 TiO_2 (约 100%) 和单质 Ti 组成, 随刻蚀时间的增加, 部分 TiO_2 还原至低价 Ti; 薄的薄膜表面中的 Mo 由单质 Mo 和 MoO_3 组成, 而厚的薄膜以单质 Mo 为主; 表面 C 由石墨态和结合能为 288.2 ~ 288.9 eV 的碳化物组成。

关键词: Ti 膜; X 射线光电子谱仪; 离子刻蚀; 结合能

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2002)04/05-0384-04

Analysis of Ti/Mo Film by X-ray Photoelectron Spectroscopy

MOU Fang-ming, TU Bing, YAO Bing, LIU Jin-hua, LONG Xing-gui

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Chemical elements and their electronic binding energy on surface of Ti film and bulk are analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Ar^+ etching. The results show that the surface of specimens is contaminated by carbon and oxygen. Mo on surface of Ti film is from substrate. The XPS spectra of Ti 2p of the etched specimens are fitted on. The results show that Ti chemical states on surface of Ti film are TiO_2 with a content of approaching to 100% and a little Ti. Some TiO_2 will be reduced to low chemical states with the increasing of etching time. The chemical states of Mo on surface of Ti film are MoO_3 and Mo. The content of Mo increases as etching time increasing. Chemical state of carbon on the surface of film is graphite and carbide with binding energy of 288.2 ~ 288.9 eV.

Key words: Ti film; X-ray photoelectron spectroscopy; Ar^+ etching; binding energy

为提高加速器用氚靶的中子产额和使用寿命等性能, 进一步优化真空镀膜工艺, 对 Ti/Mo 膜的 X 射线光电子能谱进行分析。

1 实验

1.1 Ti 膜样品的制备

1) 衬底材料的处理

衬底材料为 Mo。加工成直径分别为 6 mm

收稿日期: 2001-08-25; 修回日期: 2001-10-18

作者简介: 牟方明 (1965—), 男, 重庆人, 副研究员, 核物理专业

(厚度 1 mm)和 7 mm(厚度 0.3 mm)后,进行彻底的化学清洗,以去除表面的油污和氧化物,再用有机溶剂脱水、吹干。将清洗干净的衬底放入烧氢炉中烧氢,烧氢温度为 700~900,并保温一段时间;再放入真空除气炉中进行除气处理,除气温度为 800~900,恒温一段时间后,降至室温。

2) 真空镀膜

将已知质量的衬底放入镀膜机内的靶架上,当真空度达到 10^{-4} Pa 量级时,用加热器对衬底加热至除气温度。当衬底温度达到成膜温度时,打开挡板,使钛蒸发至钼衬底上。当膜厚仪显示的厚度值达到所需厚度时,关闭挡板。将已镀膜的衬底冷却至室温,制得分析样品。用称重法称取镀膜后衬底的质量,用差值法计算 Ti 膜质量,用密度公式计算 Ti 膜厚度。0 号样品是经清洗干净后的块状 Ti 原材料,即 Ti 膜用材料。1~5 号样品的 Ti 膜厚度分别为 78.6、157.2、4 400.0、2 045.7、2 709.2 nm。

1.2 实验方法

利用 X 射线光电子谱仪(XPS)测量样品表面。将制备的 Ti 膜样品在四川大学表面物理分析中心进行 XPS 表面分析,再用 Ar 离子枪产生的 Ar 离子刻蚀样品表面,刻蚀一段时间后,用 XPS 分析样品表面的化学元素和原子的百分含量及表面的化学结合能。

2 分析结果

2.1 样品表面的化学元素

1、2 及 0 号样品表面的 XPS 谱示于图 1。由图 1 可知:样品表面有大量的 C 和 O 元素污染。由于 XPS 的真空系统是以金属油扩散泵为主抽气设备的系统,因此,对 C 原子不能作定量分析。1、2 号样品表面有 Mo 元素存在,0 号样品表面未观测到 Mo 元素,即使经过 30 min Ar^+ 刻蚀,表面仍无 Mo 显现。1、2 号样品是膜厚度很薄的薄膜,膜厚为 4 400 nm 的 3 号厚膜样品表面仍观测到了 Mo 元素,表明衬底中的 Mo 扩散到了钛膜表面。

2.2 刻蚀后的样品表面化学元素分析

1 号样品经 10、40 直至 400 min 的 Ar^+ 刻蚀后,分析 X 射线产生的光电子能谱,计算了 Ti 和 Mo 的原子百分比含量及 Mo/Ti 比(图

2a)。从图 2a 可知:未经 Ar^+ 刻蚀的钛膜表面 Mo/Ti 比为 0.14,刻蚀 340 min 后,Mo/Ti 比迅速上升,刻蚀 400 min 时,Mo/Ti 比为 4。因此,可认为此时的分析点在 Ti 膜与 Mo 衬底形成的界面附近,即 Ar^+ 刻蚀 400 min 的钛膜深度约为 87.6 nm。设 Ar^+ 的刻蚀速度均匀,因此, Ar^+ 在钛膜中的刻蚀速度约为 0.22 nm/min。

2 号样品经 10、30 直至 420 min 的 Ar^+ 刻蚀后, Ti 和 Mo 的原子百分比含量随刻蚀时间 t_K 的变化示于图 2b。从图 2b 可看出:刻蚀前,钛膜表面 Mo/Ti 比为 0.11,刻蚀 420 min 后,

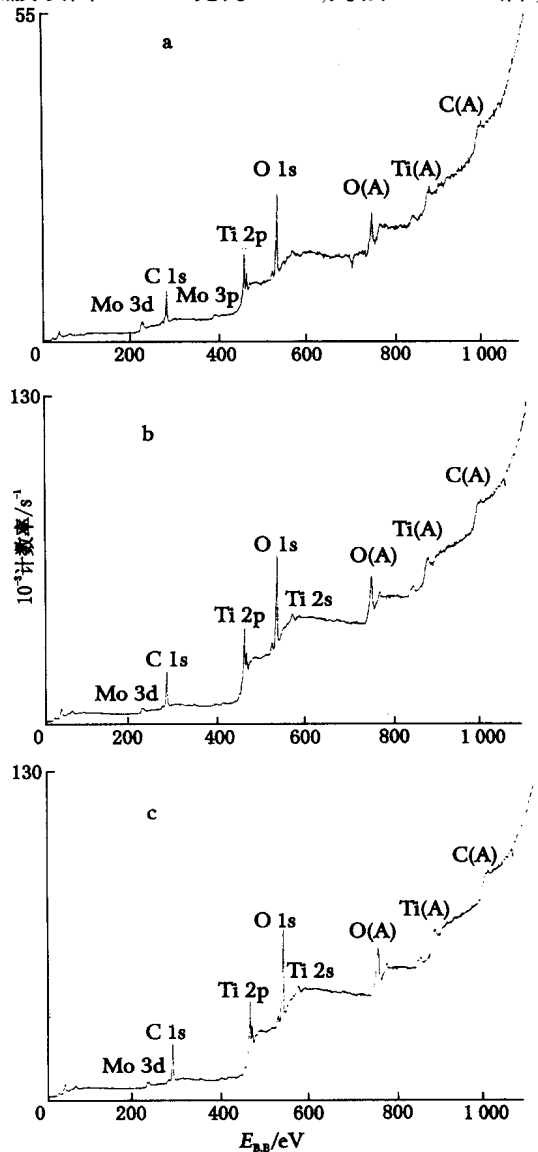


图 1 样品表面的 XPS 谱

Fig. 1 XPS spectra on surface of the specimens

a—1 号样品; b—2 号样品; c—0 号样品

Mo/ Ti 比为 0.31。2 号样品的钛膜厚度比 1 号样品厚近一倍。因此,虽已刻蚀 420 min,但 Mo/ Ti 比仍较低,且 Mo/ Ti 比基本稳定。

2.3 化学结合能

用 XPS 谱仪分析了 1、3、0 号样品表面及

经 Ar⁺ 刻蚀后表面的 XPS 谱,其 C、O、Ti 和 Mo 元素的结合能 E_b 随 t_K (或刻蚀深度 l_K ,按平均刻蚀速度 0.22 nm/min 计算)的变化情况列于表 1。

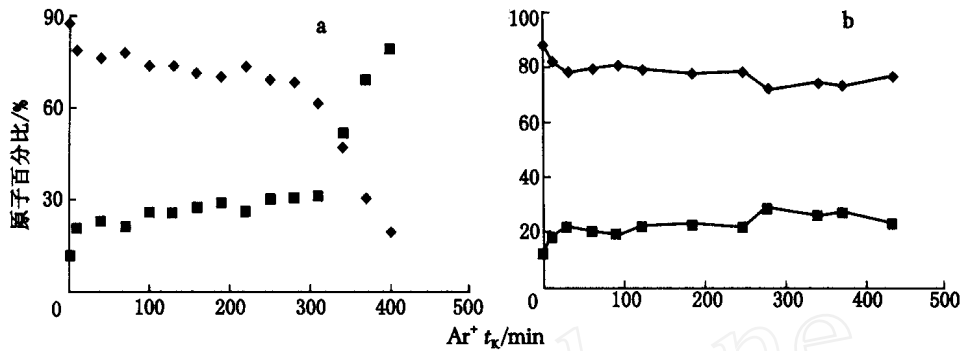


图 2 样品中 Mo 和 Ti 原子百分比随 Ar⁺ 刻蚀时间的变化

Fig. 2 Variations of atomic percent of Mo and Ti in specimens with etching time

a ——1 号样品;b ——2 号样品

——Ti; ——Mo

表 1 样品的化学结合能随 t_K 的变化

Table 1 Variation of the electronic binding energy with t_K

样品号	元素	能级	E_i/eV	t_K/min	l_K/nm
1	Mo	3d	227.8、230.9、232.2、235.3	0	0
			228.5、231.5	10	2.2
			227.8、231.0	340	75
	O	1s	530.3、531.5、532.4	0	0
			530.4、531.5	10	2.2
			530.6、531.6	340	75
	Ti	2p	453.7、458.7、464.5	0	0
			458.7、464.5	10	2.2
			454.1、458.5、464.2	340	75
	C	1s	284.8	0	0
			284.8	10	2.2
			284.6	340	75
3	Mo	3d	227.6、230.8	0	0
			228.2、231.3	30	6.6
			228.2、231.4	70	15
	O	1s	530.1、531.7	0	0
			530.4、531.9	30	6.6
			530.5	70	15
	Ti	2p	454.1、458.4、464.1	0	0
			458.8、464.4	30	6.6
			458.8、464.4	70	15
	C	1s	284.8、288.5	0	0
			284.8、288.9	30	6.6
			284.8、288.9	70	15
0	O	1s	530.3、531.8	0	0
			530.4、531.8	15	3.3
			530.4、531.8	30	6.6
	Ti	2p	458.6、464.3	0	0
			458.8、464.3	15	3.3
			458.7、464.2	30	6.6
	C	1s	284.8、288.4	0	0
			284.8、288.6	15	3.3
			284.8、288.2	30	6.6

3号样品刻蚀0、30、70 min后Ti 2p的XPS谱及拟合曲线示于图3。从图3a可看出:样品表面Ti 2p的结合能分别为458.4和464.1 eV,其能量间距约为6.0 eV,与文献[1]基本相同。458.4和464.1 eV对应于TiO₂中的Ti。从图3b、c可知:每个谱峰并非由单一谱峰构成,而是由4个谱峰迭加而成。3、4、5、0号样品Ti的含量随各价态的变化列于表2。从表2可知:随着 t_K 增加,表面的部分TiO₂(Ti⁴⁺)被还原至低价Ti。

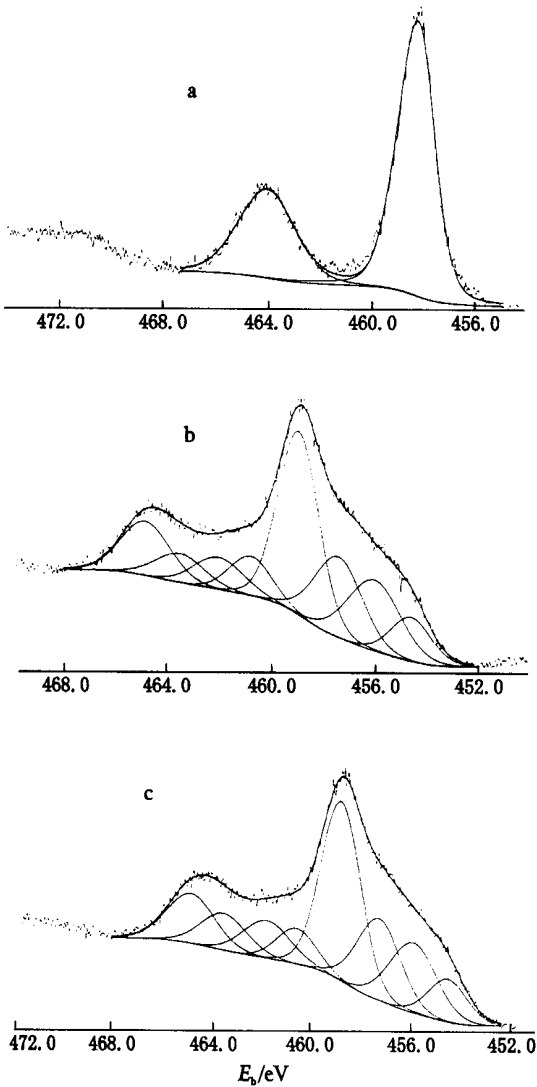


图3 样品表面Ti 2p的XPS谱及拟合曲线

Fig. 3 XPS spectra of Ti 2p and the curves of fitting

a—3号样品;b—3号样品,刻蚀30 min;

c—3号样品,刻蚀70 min

表2 样品Ti的含量随Ti的状态变化

Table 2 Variation of Ti percent with Ti chemical states

样品号	t_K /min	Ti的含量/%			
		Ti ⁴⁺	Ti ^{4+~2+}	Ti ²⁺	Ti
3	0	约100			
	30	44.2	22.7	22.2	10.9
	70	44.8	22.6	21.6	11.0
4	0	约100			
	30	46.0	22.3	21.2	7.6
5	0	约100			
	40	42.9	24.6	23.0	9.6
0	0	约100			
	15	46.8	29.8	16.9	6.5
	30	46.9	30.2	16.3	6.6

3 结论

由以上分析可以得到如下几点结论。

- 1) 样品表面存在大量的C、O元素。
- 2) Ti膜中的Mo/Ti比与钛膜厚度有关。
- 3) 样品表面的Ti由TiO₂(Ti 2p_{3/2}, $E_b = 464.5$ eV; Ti 2p_{1/2}, $E_b = 458.7$ eV)和单质Ti ($E_b = 453.7$ eV)组成;表面氧由TiO₂中的氧 ($E_b = 530.1 \sim 530.5$ eV)和H₂O中的氧 ($E_b = 531.6 \sim 531.7$ eV)组成;厚度薄的薄钛膜表面的Mo由单质Mo (Mo_{5/2}, $E_b = 227.8$ eV; Mo_{3/2}, $E_b = 230.9$ eV)和MoO₃ (Mo_{5/2}, $E_b = 232.2$ eV; Mo_{3/2}, $E_b = 235.3$ eV)组成,厚度较厚的厚膜表面的Mo则以单质Mo为主,随 t_K 的增加,转变为以单质Mo为主;表面的碳由石墨态的碳 ($E_b = 284.6$ eV)和 $E_b = 288.2 \sim 288.9$ eV的碳化物组成。

4) 样品表面以TiO₂为主,在Ti中的含量近乎100%;Ti膜经刻蚀70 min(约15 nm)后,钛膜表面的TiO₂的含量高达40%,单质Ti约为10%,随 t_K 的增加,部分TiO₂还原至低价Ti,使单质Ti的含量逐渐增加。

参考文献:

[1] 张勇,丁力,张强基,等. 钛和氟化钛的电子谱特征[J]. 真空科学与技术,1995,15(3):152~156.