

氩离子辐照对 $ZrO_2-Y_2O_3$ 薄膜的结构影响

黄宁康 冯志蓉 汪德志

(四川大学原子核科学技术研究所, 成都, 610064)

为了研究离子辐照对薄膜结构的影响,对氩离子辐照磁控溅射沉积的 $ZrO_2-8\%(m/m)Y_2O_3$ 薄膜,用 XRD、AES 及 XPS 进行微观分析。结果表明,溅射沉积的无定形薄膜经离子辐照后发生了晶化,膜内元素与基体元素发生了显著的混合,表面污染的碳向膜内迁移。此外,还研究磁控溅射沉积 $ZrO_2-8\%(m/m)Y_2O_3$ 薄膜氩离子辐照前后表面 $Zr(3d)$ 、 $Y(3d)$ 、 $O(1s)$ 结合能的位移情况。

关键词 离子辐照,磁控溅射 $ZrO_2-8\%(m/m)Y_2O_3$ 薄膜,微观分析。

一、引言

二氧化锆(ZrO_2)以其高的熔点(2680 C)、大的介电常数(18)、宽的能隙(5 eV)和高的折射系数(2.2左右)等特点,广泛应用于光学、超导、传感以及传统工业中。近年来对该材料的薄膜制备技术进行了大量的研究。其中有真空镀膜^[1]、磁控溅射沉积^[2]、离子束增强沉积^[3]和双束沉积^[4]等技术。 ZrO_2 在不同温度和压力下具有不同的晶体结构。在常压室温下为单斜晶型,加热至950—1250 C转化为四方相结构,继续加热到2370 C就向立方晶型转变。研究表明,四方相向单斜相转变为马氏体型相变^[5],伴随有3%—6%的体积膨胀,严重影响了它的性能。研究发现,加入适量的稳定剂,例如 Y_2O_3 等氧化物,形成常温下二相或三相共存的组织或形成以非转变四方相为主的结构,将大大缓和温度变化时的体积效应,增加 $ZrO_2-Y_2O_3$ 材料的韧性。这样的材料作为薄膜使用有极大的意义。例如,可用作激光窗口材料等。此外,实际使用的 ZrO_2 薄膜,其成份与性能紧密相关。业已表明,具有化学计量配比的 ZrO_2 薄膜有最大的折射率。因此,薄膜组成直接关系到其性能的优劣。正因如此,本工作对磁控溅射沉积的 $ZrO_2-Y_2O_3$ 薄膜进行氩离子辐照,通过 X 射线衍射(XRD)、俄歇电子能谱(AES)和光电子能谱(XPS)分析,了解离子辐照对沉积膜结构的影响,以寻求合适的 $ZrO_2-Y_2O_3$ 薄膜制备技术及其有关的工艺,并研究有关的机理。

二、实验方法

试样衬底为单面抛光(110)单晶硅片,用射频磁控溅射法制备 $ZrO_2-Y_2O_3$ 膜。沉积前的基体

经丙酮-乙醇超声清洗,烘干。溅射用靶材为 $ZrO_2-8\% (m/m) Y_2O_3$,由热压烧结而成。溅射频率为27.12MHz。沉积时本底真空度为 $3.7 \times 10^{-4} Pa$ 。溅射气体为高纯 Ar 和 O_2 的混合气体。沉积后的试样经能量为170 keV、注量为 $6 \times 10^{16}/cm^2$ 氩离子束流辐照,辐照期间的真空度为 $8 \times 10^{-4} Pa$,试样温度低于 $200^\circ C$ 。

溅射沉积膜和辐照后的试样在 $D_{max-\gamma-A}$ 型 X 光衍射仪上进行物相分析。测试条件如下: CuK_α ($\lambda=1.5405 \times 10^{-10} m$), 激发能量为40 kV \times 100 mA, 选用步进方式进行衍射, 扫描步幅为 0.02° , Ni 晶体作单色滤片。

在 N_p-1 型光电子能谱仪上进行 XPS 测量。测试条件如下: 激发源 MgK_α (1254 eV), 功率为15 kV \times 9 mA, 细扫描宽度为25 eV, 真空度为 $2.76 \times 10^{-6} Pa$, 用 $Au(4f_{7/2})$ 峰的结合能84.0 eV 进行谱的校正。

俄歇分析在 VG Microlab MK2 表面分析系统上进行。电子束能量为5 keV, 束流强度为80 nA, 试样的深度剖面通过 Ga^+ 刻蚀获得, Ga^+ 功率为12 kV \times 30 nA。

三、结果与讨论

X 衍射测量射频磁控溅射沉积的 $ZrO_2-8\% (m/m) Y_2O_3$ 薄膜的相结构为无定形(图1a)。沉积过程中由于溅射原子及少量离化离子的轰击, 试样温度估计不超过 $100^\circ C$ (热电偶测量显示值仅为 $50-60^\circ C$, 甚至更低。热电偶测量量程为 $1200^\circ C$, 显示值的误差较大)。为了证实这一估计, 将衬底加热至 $200^\circ C$, 其形成膜的 XRD 测量仍显示为无定形结构, XRD 谱图中除衬底 Si 衍射峰外, 无其他衍射峰出现。经170 keV、 $6 \times 10^{16}/cm^2$ 氩离子束流辐照后的沉积膜相结构示于图1b。示出的衍射图中已剔除了衬底 Si 的衍射峰。可以看出, 溅射沉积的无定形薄膜经氩离子辐照后已发生了晶化, 但晶化并不完善, 非晶成份仍占相当比例。晶化部分主要是由四方晶型的 ZrO_2 、六方晶型的 $Zr_3Y_4O_{12}$ 和六方晶形的 Y_2O_3 组成。与标准衍射数据比较表明, 形成的相均为亚稳相。

氩离子辐照前后射频磁控溅射沉积 $ZrO_2-8\% (m/m) Y_2O_3$ 膜的表面组份 XPS 分析结果列于表1。

由表1 可以看到来自真空室内残余气体中的 CO, CO_2 等气体对沉积膜表面产生严重的碳沾污。由于 Zr、Y 等元素对 C、O 原子具有较大的亲合力和溅射沉积过程中具有一定初动能的原子以及少量离化的离子的轰击作用, 使沉积生成的新鲜表面具有较强的活性。此外, 在氩离子轰击下, CO, CO_2 等气体分子更易被膜表面吸附, 从而造成膜表面的碳含量辐

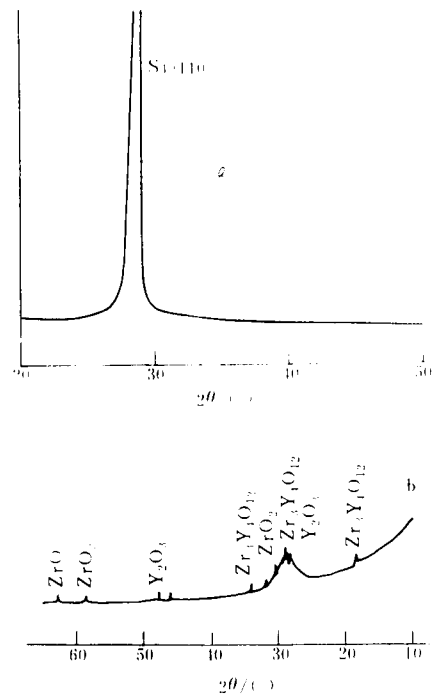


图1 氩离子辐照前后 $ZrO_2-8\% (m/m) Y_2O_3$ 沉积膜的 X 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of $ZrO_2-8\% (m/m) Y_2O_3$ films before and after Ar^+ irradiation
a——辐照前; b——辐照后。

照后有所增加。

表1 氩离子辐照前后沉积膜的表面组份

Table 1 Composition on the surface of the deposited films before and after Ar⁺ irradiation

元 素		C	O	Zr	Y
原子百分数/%	辐照前	54.5	32.2	11.1	2.2
	辐照后	63.4	23.3	10.8	2.5

图2为两个试样的 AES 深度剖面图,横坐标为刻蚀深度,单位为 $50 \times 10^{-10} \text{m}$ 。图2a 为射频磁控溅射沉积的 $\text{ZrO}_2-8\% (m/m) \text{Y}_2\text{O}_3$ 薄膜的元素深度分布,图2b 为沉积膜经 $170 \text{ keV}, 6 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 氩离子束辐照后的元素深度分布。需要指出的是,两试样的初始沉积厚度是不同的,这里比较以下3点:1. 经氩离子辐照后,沉积膜与 Si 衬底的混合明显增大,这表现为混合交界层厚度明显展宽。2. 氩离子辐照使得沉积膜中组成元素 Zr 内迁和衬底 Si 外迁,从图2中 Y 峰位置来看, Y 外迁至表层位于碳沾污层上面。3. 沾污的碳在离子轰击作用下分解成游离的 C 并

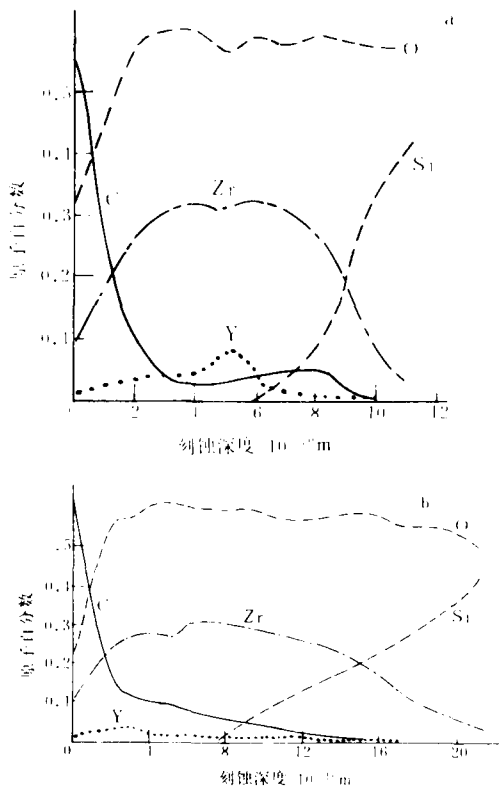


图2 沉积膜的 AES 深度剖面

Fig. 2 Depth profile of deposited films before and after Ar⁺ irradiation with AES analysis

a 辐照前, b 辐照后。

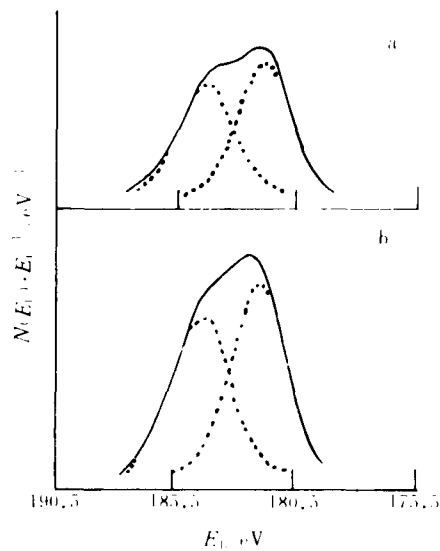


图3 沉积膜表面 Zr(3d) 谱

Fig. 3 Zr(3d) spectra on the surface of the deposited films before and after Ar⁺ irradiation

a 辐照前, b 辐照后。

在离子轰击下向膜内迁移^[6]。从图2a和2b的比较可明显看出,氩离子辐照作用加重了C的内迁。

氩离子辐照前后沉积膜表面的Zr(3d)谱示于图3。谱的分解表明,氩离子辐照前后的Zr(3d_{5/2})的结合能均为182.1 eV,Zr(3d_{3/2})的结合能辐照前为184.6 eV,辐照后的184.5 eV(表2),与标准值比较可以确认为ZrO₂。由此看来,氩离子辐照对氧化锆的化学组成无多大影响。从AES深度剖面观察,膜体部分的O/Zr原子比例基本上是2:1,表明膜中ZrO₂具有化学计量配比组成。

氩离子辐照前后沉积膜表面的Y(3d)谱示于图4。由谱的分解可知,辐照前后试样表面Y(3d_{5/2})和Y(3d_{3/2})的结合能分别为157.5 eV和159.4 eV,辐照后两者分别为157.2 eV和159.3 eV。与标准值比较,对Y(3d_{5/2})而言,辐照前后其结合能分别增大1.1 eV和0.8 eV;对Y(3d_{3/2})而言,分别增大1.2 eV和1.1 eV。这可能是为了获取Y(3d)谱,预经离子刻蚀去掉表层沾污碳造成的。离子刻蚀会引起组元的择优溅射,对离子型氧化物来说,最易损失氧^[7]。定性地说,阳离子的XPS峰向高能端位移表示了其净电荷的增加。显然,俘获了氧空位的Y³⁺离子具有较大的净电荷,从而使结合能移向高能端。

氩离子辐照前后沉积膜表面的O(1s)谱示于图5。辐照前的O(1s)谱分解为3个峰,位于530.0 eV处的峰表征着Zr-O配置,位于531.6 eV处的峰指示着表面的吸附氧,而位于533.3 eV处的峰则表征着较低有效电荷的OH⁻状态^[8]。辐照后的O(1s)谱分解为两个峰,位于530.2 eV处的峰表征Zr-O配置,位于532.1 eV处的峰则表征膜表面的吸附氧,与辐照前相比,表征OH⁻的峰消失了。

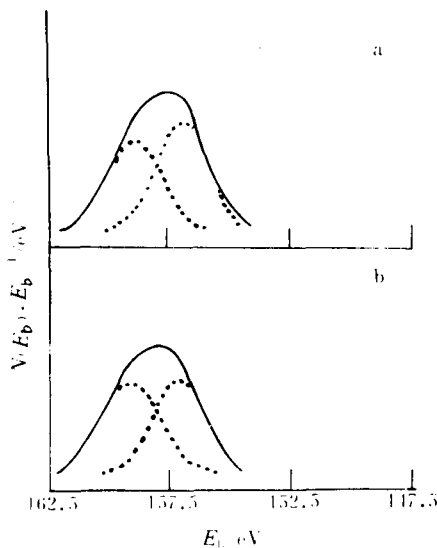


图4 沉积膜表面的Y(3d)XPS谱

Fig. 4 XPS spectra of Y(3d) on the surface of the deposited films before and after Ar⁺ irradiation

a —— 辐照前; b —— 辐照后。

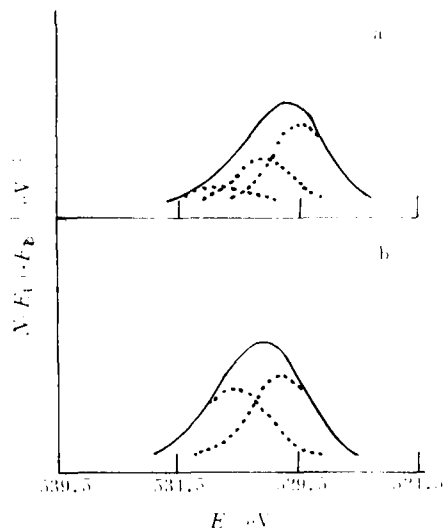


图5 沉积膜表面O(1s)的XPS谱

Fig. 5 XPS spectra of O(1s) on the surface of the deposited films before and after Ar⁺ irradiation

a —— 辐照前; b —— 辐照后。

表2 沉积膜的 XPS 结合能

Table 2 XPS binding energies for the deposited films

状 态		表面 Zr		刻蚀后 Y		表面氧 O(1s)
		Zr(3d _{5/2})	Zr(3d _{3/2})	Y(3d _{5/2})	Y(3d _{3/2})	
结合能 E _b /eV	辐照前	182.1	184.6	157.5	159.4	530.0 531.6 533.3
	辐照后	182.1	184.5	157.2	159.3	530.2 532.1
	标准值	182.2	184.6	156.4	158.2	

四、结 论

对氩离子辐照前后射频磁控溅射沉积的 $ZrO_2-8\%(m/m)Y_2O_3$ 薄膜用 XRD、AES 及 XPS 进行微观分析,其结果可归纳为以下几点:

1. 室温(包括200℃以下)条件下射频磁控溅射沉积的 $ZrO_2-8\%(m/m)Y_2O_3$ 薄膜的无定形相经氩离子辐照后发生晶化现象,形成非晶和晶相混合的微结构,形成的晶相由亚稳的四方 ZrO_2 相、亚稳的六方 $Zr_3Y_4O_{12}$ 和 Y_2O_3 相组成。

2. 氩离子辐照导致沉积膜与衬底原子的进一步混合,衬底 Si 原子外扩散,膜的组成元素 Zr 内扩散,Y 在表层发生偏聚。

3. 氩离子辐照增强了表面碳的吸附及其向膜内的扩散。

4. 沉积膜表面形成 ZrO_2 、 Y_2O_3 的元素配比并不受氩离子辐照的影响。氩离子辐照导致 OH^- 的分解,使得表面 O(1s)谱中表征 OH^- 的峰消失。

参 考 文 献

- [1] Martin, P. J., *J. Mater. Sci.*, **21**, 1(1986).
- [2] Jones, F., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(6), 3088(1988).
- [3] Muller, K. H., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(3), 461(1986).
- [4] 黄宁康,中国激光(待发表)。
- [5] Porter, D. L., Heuer, A. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 298(1979).
- [6] Singer, J. L., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, 419(1983).
- [7] Ghaser, H., Hutcheon, I. D., *Surf. Sci.*, **195**, 499(1988).
- [8] Morant, C. et al., *Surf. Sci.*, **218**, 331(1989).

(编辑部收到日期:1991年7月24日)

EFFECTS OF THE ARGON ION IRRADIATION ON THE MICROSTRUCTURE OF $ZrO_2-Y_2O_3$ FILMS

HUANG NINGKANG FENG ZHIRONG WANG DEZHI

(*Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, 610064*)

ABSTRACT

The microstructure of the films deposited $ZrO_2-Y_2O_3$ by Ar^+ ion irradiation are investigated with XRD, AES and XPS. The results show that amorphous films deposited with r. f. magnetron sputtering at room temperature are transformed partly to crystalline after argon ion irradiation. The irradiated films are obviously mixed with substrate and contaminating carbon enters the films deeply. Besides, $Zr(3d)$, $Y(3d)$ and $O(1s)$ on the surface of the deposited films are studied before and after argon ion irradiation.

Key words Ion irradiation, Magnetron sputtering deposited $ZrO_2-8\% (m/m) Y_2O_3$ films, Micro-analyses.