

[通 讯]

O₂ 气中激光烧蚀 Ta₂O₅ 产物离子的氧化反应*

辜振宁 王雪峰 秦启宗 陈宏¹ 郑兰荪¹

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433;

¹ 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)**关键词:** Ta₂O₅、激光烧蚀、飞行时间质谱、离子氧化

Ta₂O₅ 薄膜作为电容元件材料的替代品已在微电子等领域中显示出广阔的应用前景^[1]。脉冲激光沉积 (PLD) 法制备 Ta₂O₅ 薄膜以其显著的优点引起了广泛重视^[2,3]。而对激光烧蚀的物理化学过程的认识是完善这一方法的重要前提。我们曾采用时间分辨与角分辨飞行四极质谱^[4]和发光光谱技术^[5]较系统地研究了激光烧蚀 Ta₂O₅ 产生的羽状物的组成和特征, 并认为在 O₂ 气氛中沉积 Ta₂O₅ 薄膜可以改善甚至避免形成缺氧的薄膜。但由于上述实验方法上的限制, 未能详细考察激光烧蚀 Ta₂O₅ 生成的离子产物在 O₂ 气氛中发生的氧化反应。为了研究激光烧蚀产物离子在沉积到基片前被 O₂ 气氛氧化的过程, 本文采用飞行时间质谱技术探测 O₂ 气氛中激光烧蚀 Ta₂O₅ 生成的正离子 Ta⁺、TaO⁺ 和 TaO₂⁺ 的分布, 首次发现在氧化产物中有 TaO₃⁺、TaO₄⁺ 生成; 而烧蚀产物负离子中有 TaO₂⁻、TaO₃⁻、TaO₄⁻ 及 Ta₂O₄⁻、Ta₂O₅⁻、Ta₂O₆⁻ 生成, 并讨论了含 Ta 正离子在 O₂ 气氛中的氧化过程。

1 实验部分

本实验使用自行设计的脉冲激光飞行时间质谱仪。该装置主要由激光烧蚀气氛反应室、飞行时间质谱仪和信号采集处理系统三部分组成。气氛反应室由高真空油扩散泵抽气可达 10⁻³Pa。样品置于反应室内由马达带动旋转的样品架上。反应室通过针形阀与外部配气系统相连, 调节针形阀可控制进气量及反应室内气压。飞行时间质谱仪分为加速腔、准直区和飞行管三部分, 由两台涡轮分子泵抽气, 飞行管真空度可保持 10⁻⁵Pa。Q 开关 Nd: YAG 激光器 (Quanta Ray DCR-2) 产生的 1064 nm (频率 20Hz) 激光经倍频后聚焦于 Ta₂O₅ 靶 (纯度 99.99%, 质量分数), 形成 1mm² 的光斑, 烧蚀产生的离子与周围 O₂ 气氛发生反应后, 产物离子通过直径 3mm 的小孔进入加速腔, 在高压脉冲电场 (1800V) 作用下沿飞行管轴向加速, 经偏转电极板后进入飞行管, 经 1.5m 的无场飞行到达微孔多道板 (MCP) 检测器, 由此产生的信号再经前置放大器 (ORTEC 905) 放大, 由瞬态记录仪采集数据后输入 PC486 计算机。另外, 激光烧蚀 Ta₂O₅ 的负离子产物测定是在厦门大学脉冲激光飞行时间质谱仪上进行的。

有关的理论计算采用 GAUSSIAN 94 程序完成。O 原子采用 D95V 基组, Ta 原子采用 LANL2DZ 基组 (使用有效中心势场模型^[6])。在 MP2 水平上, 使用分析梯度法, 在未加任何限

制的条件下进行结构优化, 并在此基础上进行振动频率分析, 得到各含 Ta 氧化物离子生成反应的焓变 (ΔH).

2 结果和讨论

2.1 真空中烧蚀 Ta_2O_5 离子产物的飞行时间质谱

在真空条件下, 532 nm 激光辐照 Ta_2O_5 靶, 测得了烧蚀正、负离子产物的飞行时间质谱. 由图 1 可见, 产物中含 Ta 正离子主要有 Ta^+ 、 TaO^+ 和 TaO_2^+ , 而含 Ta 负离子比较丰富, 包括两个系列: TaO_x^- ($x=2,3,4$) 和 $Ta_2O_x^-$ ($x=4,5,6$). 由此表明, 靶材料在激光烧蚀下发生了离子化过程. 从离子相对强度来看, 正离子以 Ta^+ 为主, TaO^+ 、 TaO_2^+ 含量很低. 这表明从 Ta_2O_5 靶直接溅射出的正离子中的氧与钽的相对含量比 (O/Ta) 小于靶组分. 负离子情况则不同, 图 1 中六种主要含 Ta 负离子的 O/Ta 比均大于或等于 2:1; 其中相对强度最大的 TaO_3^- 和 $Ta_2O_5^-$, 其 O/Ta 比分别大于或等于 Ta_2O_5 靶组分 (5:2). 负离子谱中没有观察到 TaO^- 、 $Ta_2O_3^-$ 等低含氧的离子. 另外, 比较 TaO_x^- 和 $Ta_2O_x^-$ 两组负离子的相对强度可以看出, 后一组离子的相对强度都低于前一组, 且每对相应的负离子 (如: TaO_2^- 和 $Ta_2O_4^-$, TaO_3^- 和 $Ta_2O_5^-$, TaO_4^- 和 $Ta_2O_6^-$) 之间均相差一个 TaO_2 ($m/e=213$). 这可能是由于一部分 $Ta_2O_x^-$ 组离子并不直接来自靶面溅射, 而是由烧蚀产物 TaO_x^- 与中性 TaO_2 在靶面附近相互碰撞结合而成. 我们曾用四极质谱探测到该烧蚀过程的中性产物 TaO_2 的存在, 其相对含量很低 [4]. 这也可以解释负离子质谱中 $Ta_2O_x^-$ 组离子相对强度均低于 TaO_x^- 的现象.

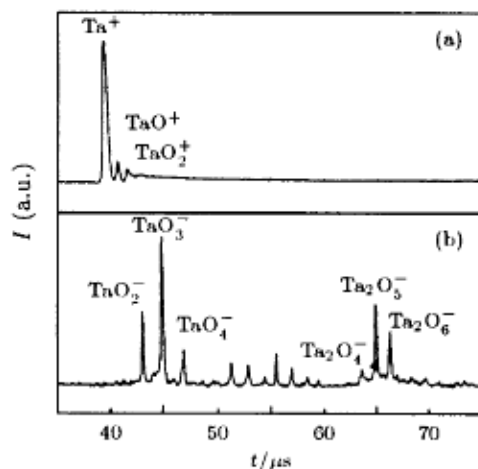


图 1 溅射 Ta_2O_5 的正负离子飞行时间质谱
Fig.1 Time of flight mass spectra of positive/negative charged ions from laser ablated Ta_2O_5
(a) positive charged ions;
(b) negative charged ions.

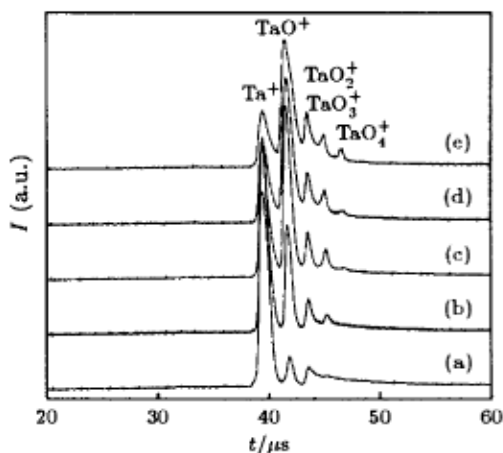


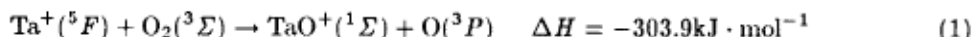
图 2 不同 O_2 气氛压力下溅射 Ta_2O_5 的正离子飞行时间质谱
Fig.2 TOF-MS of ions in ablation of Ta_2O_5 at various ambient pressure of O_2
(a) in vacuum; (b) 1.3Pa; (c) 2.7Pa; (d) 4.0Pa; (e) 5.3Pa

2.2 氧气氛中烧蚀 Ta_2O_5 正离子产物的氧化过程

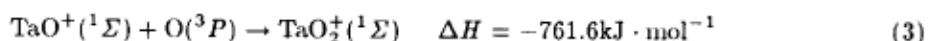
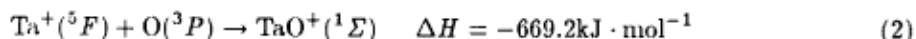
由上述真空中烧蚀 Ta_2O_5 离子产物的质谱可以看出, 正离子中 O/Ta 比远小于负离子. 研究正离子在 O_2 气氛中的氧化反应对改善甚至避免形成缺氧的 Ta_2O_5 薄膜具有重要意义. 图 2 为不

同 O_2 压力下该烧蚀过程的正离子质谱, 可以看出, 原生离子 Ta^+ 、 TaO^+ 和 TaO_2^+ 在氧气氛中发生了不同程度的氧化. 随着 O_2 压力的增大, 除 TaO^+ 、 TaO_2^+ 离子的相对含量增加以外, 还有新的氧化产物离子 TaO_3^+ 和 TaO_4^+ 生成, 而这两种正离子在真空条件下用 TOF-MS 及 QMS^[4] 都未曾测得, 迄今也未见有文献报导. 从图 2 质谱中各正离子相对强度随 O_2 压力的变化还可以看出, 随 O_2 压力的升高, Ta^+ 强度呈明显下降趋势, 表明大部分 Ta^+ 被氧化为钽氧离子; 而 TaO^+ 强度先呈上升趋势, 当 O_2 压力大于 2.7Pa 后反而下降, 这可能是由于 O_2 压力增大到一定程度后, TaO^+ 也发生了氧化反应. TaO_2^+ 强度随 O_2 压力增大一直呈缓慢上升的趋势, 表明在 O_2 气氛中不断有 Ta^+ 或 TaO^+ 被氧化生成 TaO_2^+ . 值得注意的是, O_2 压力达到 4.0Pa 以后, 出现了 TaO_4^+ , 虽然其相对强度较低, 但表明烧蚀产物正离子在氧气氛中发生了复杂的氧化过程.

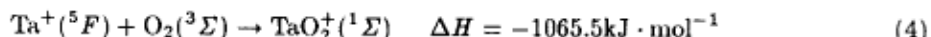
上述实验结果虽然证实了正离子氧化过程的存在, 但由于产物正离子组成复杂, 很难判断某一离子氧化物的反应通道. 为此我们对各 TaO_x^+ 作理论计算, 在得到离子的优化结构基础上, 计算了它们的振动频率及总能量, 详见另文^[7]. 本文着重分析了基态含 Ta 正离子与 O_2 分子间所有可能的反应通道的焓变 ΔH , 得出下列主要的氧化反应通道: 首先基态的溅射 $Ta^+(^5F)$ 与气氛中的 O_2 分子碰撞生成 TaO^+ 并释放一个 $O(^3P)$:



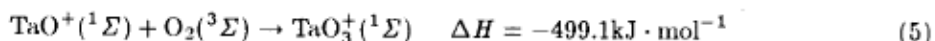
而活泼的 $O(^3P)$ 很容易与 Ta^+ 或 TaO^+ 结合生成 TaO^+ 或 TaO_2^+ :



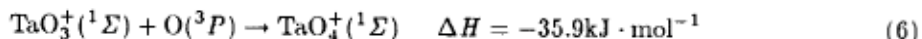
另外, $Ta^+(^5F)$ 与 $O_2(^3\Sigma)$ 直接碰撞结合也可生成 TaO_2^+ :



由于 O 为原生 Ta^+ 离子与 O_2 碰撞而产生的, 其相对量远低于气氛中 O_2 分子, 因此可以认为 TaO^+ 和 TaO_2^+ 主要由通道 (1) 和 (4) 形成. 此外, 根据计算反应 ΔH 值, 可以认为 TaO_3^+ 主要由 TaO^+ 与 O_2 的碰撞结合而成:



而 TaO_4^+ 只可能来自 TaO_3^+ 与 O 的碰撞结合:



由上述计算所得的 ΔH 值来分析生成 TaO_3^+ 和 TaO_4^+ 的氧化反应通道, 可以满意地解释它们的信号峰在质谱中随 O_2 压力增大的出现顺序.

参 考 文 献

- 1 Devine R A B, Vallier L, Antran J L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68: 1775
- 2 Nishimura Y, Hjita U, Tasuji M. *Appl. Surf. Sci.*, 1995, 89: 393

- 3 Zhou M F, Fu Z W, Qin Q Z, et al, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 108: 399
- 4 Han Zhenhui(韩镇辉), Lu Jianjiang(陆建江), Dang Haijun(党海军), Dai Ziguo(戴自国), Qin Qizong(秦启宗). *Wuli Huaxue Xuebao(物理化学学报)*, 1997, 13(2): 140
- 5 Fu Z W, Zhou M F, Qin Q Z. *Appl. Phys. A.*, 1997, 65: 445
- 6 Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82: 270
- 7 Chen M H, Wang X F, Zhang L N, et al. *Chem. Phys.* (to be published)

Formation of Ionic Ta-containing Oxides from laser Ablation of Ta₂O₅ in Ambient O₂*

Gu Zhenning Wang Xuefeng Qin Qizong

(Institute of Laser Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Chen Hong Zheng Lansun

(The State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The mass spectra of both positive and negative charged Ta-containing ions from laser ablation of Ta₂O₅ were measured using a time-of-flight mass spectrometer. Formation of ionic Ta-containing oxides such as TaO₃⁺ and TaO₄⁺ from Ta₂O₅ ablation in ambient O₂ were observed for the first time. The influence of ambient O₂ pressure on the intensities of ablated Ta-containing ions has also been studied. It is found that the subsequent oxidation reactions were involved in the ablation of Ta₂O₅ at different O₂ pressure. The enthalpies of possible oxidation reactions were theoretically calculated, and the possible formation reactions of the ionic Ta-containing oxides are discussed.

Keywords: Ta₂O₅, Laser ablation, Time-of-flight mass spectra, Ionic oxide formation

Received 1998-07-07, revised 1998-08-31. Correspondent: Wang Xuefeng. * The Project Supported by NSFC