

## Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 界面分析的新模型

陆 明 张强基

复旦大学现代物理研究所

1988 年 11 月 22 日收到

对 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 样品界面区的深度剖面曲线进行了研究。基于离子溅射引起影响层存在的考虑,提出一种解释该曲线的新模型。通过此模型能很好地拟合实验曲线,并反映了溅射过程中的离子混合效应、原子堆积效应及相应的特征参数。样品由阳极氧化法制得,其厚度为 500 埃。表面分析在 PHI-590 型扫描俄歇微探针上完成,所有测量均在室温下进行。研究表明:深度剖面曲线并不符合误差函数分布;影响层的厚度为 30—50 埃,它是进行深度剖面分析时,决定元素俄歇信号强度的第一位重要因素;深度剖面分析的分辨率由离子混合效应和原子堆积效应的折衷结果而决定。

### 一、引 言

荷能离子和表面的相互作用越来越受到人们的重视,因为它们是利用离子束研究表面现象和利用离子束实现表面改性的理论基础,同时这种相互作用包含了丰富的物理的和化学的基本过程,具有十分重要的理论价值。表面元素深度分析中的一个重要问题是深度定标和深度分析中的分辨能力的优化。为此,国际上已对实现此目的的标样物质进行了研究,至今已有英国国家物理实验室和美国国家标准局分别提出的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta<sup>[1]</sup> 和多层 Ni/Cr 标样<sup>[2]</sup>。由于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 制备方法简单,具有呈阶跃状的稳定界面(估计界面区仅数单原子层),是一种较理想的标样物质,已对其在深度分析中的一些行为进行了研究<sup>[3]</sup>。关于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 的剖面分析中,其界面区氧(或钽)元素的分布曲线,不少人认为是属于误差函数形式,并由此定义出确定剖面分析的分辨率  $\Delta z$ <sup>[4]</sup>。我们的工作证明,界面区的剖面曲线上、下两部分是明显不对称的,它并不遵循误差函数的规律。本工作将提出一个模型,它可以满意地解释实验曲线,并从中获得离子与表面相互作用的一些认识。

### 二、实 验

本工作在 PHI-590 型扫描俄歇微探针上进行。其分析室极限真空度不低于  $6 \times 10^{-8}$  帕,溅射时真空度不低于  $6 \times 10^{-5}$  帕。氩离子束入射方向和样品表面法线成  $30^\circ$  角,离子束扫描范围为  $3 \times 4$  毫米<sup>2</sup>,以保证凹坑效应得以避免。离子束流密度由法拉第筒测量。一次电子束流和能量分别为 0.4 微安和 3 千电子伏,它和样品法线成  $60^\circ$  角。为减少电子束对样品的影响,将电子束在  $20 \times 20$  微米<sup>2</sup> 范围内扫描。

采用连续氩离子溅射采样模式,所用俄歇峰为氧 (KLL)-504 电子伏,能量分析器分

辨率取 0.6%，调制电压峰-峰值为 3 电子伏。实验均在室温下进行。

用以下方法制备  $Ta_2O_5/Ta$  样品。取厚度为 0.05 毫米钽片，剪裁成适当大小的形状，在  $H_2SO_4:HNO_3:HF = 60:23:17$  的溶液中浸渍 2—3 秒钟，以作化学抛光处理。然后以去离子水冲洗干净，用纯氮吹干。在  $H_2O:HNO_3 = 94.3:6.7$  的溶液中作阳极氧化处理，以上述经化学抛光处理的钽片分别作为正负极板。控制电流密度在 0.5 毫安/厘米<sup>2</sup>，逐渐加上电压，直到所需厚度所对应的电压值，当阳极氧化电流降至零后，阳极氧化过程结束。 $Ta_2O_5$  厚度以 15 埃/伏计算。制得的  $Ta_2O_5$  样品经去离子水彻底冲洗，以纯氮吹干，送入分析室进行实验。

### 三、实验结果

图 1 为典型的  $Ta_2O_5/Ta$  样品的氧的深度剖面曲线，其中区域 I, II, III 分别表示弛豫区、稳定区和界面区。 $d_0$  为界面宽，它是氧信号从 84% 下降至 16% 所对应的深度变化。将  $d_1$  定义为实际界面宽，它是氧信号从 100% 下降至 50% 所对应的深度变化。该曲线在氙离子能量  $IV = 3$  千电子伏，氙离子流密度  $II = 30$  微安/厘米<sup>2</sup>，一次电子束流  $BI = 0.4$  微安，电子能量  $BV = 3$  千电子伏下测得。样品厚度为 500 埃。

在弛豫区(即区域 I)，其曲线形状由择优溅射过程决定<sup>[5]</sup>，即

$$C(z) - C(\infty) = [C(0) - C(\infty)] \exp(-z/\Delta),$$

式中  $C(0)$  和  $C(\infty)$  分别表示溅射深度为  $z = 0$  以及稳定区处的影响层内氧元素的浓度， $\Delta$  为常数，表征弛豫过程的快慢，其值与影响层深度相近<sup>[6]</sup>，可以作为影响层深度的估计值。由于俄歇信号和元素的浓度成正比，因此可以从区域 I 的俄歇信号随深度的变化关系作图，从而求出  $\Delta$  值。对应于不同  $IV$  值的实验结果 ( $\Delta$ ,  $d_0$  和  $d_1$ ) 列于表 1。

从表 1 可知，作为影响层深度的估计值  $\Delta$  甚大于电子平均自由程  $\lambda$ 。 $\Delta$  和  $d_1$  随  $IV$  的增加而增大。另外， $d_0$  也甚大于电子平均自由程  $\lambda$ ，但随  $IV$  的改变，它却大致保持不变。最后从区域 III 的曲线可知(见图 2)，氧的俄歇信号比钽 ( $Ta(MNN)$ -1680 电子伏和  $Ta(NO0)$ -168 电子伏)的俄歇信号较早进入界面区，而较迟退出界面区。此种结果

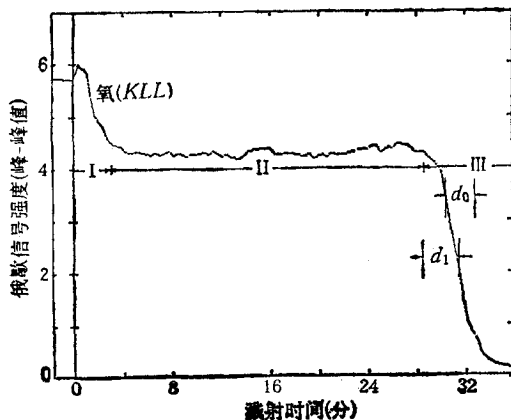


图 1 典型的深度剖面曲线  $Ta_2O_5/Ta$ ;  $IV = 3$  千电子伏

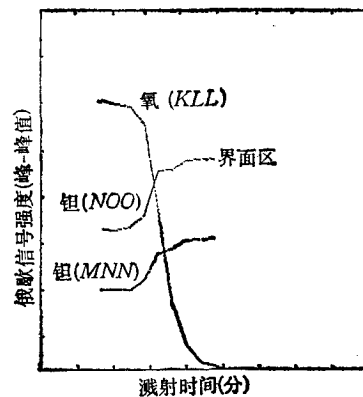


图 2 界面区氧和钽的深度剖面曲线 图注同图 1

也可在其它文献中看到<sup>[7]</sup>. 以上三个事实提示我们, 决定界面区的剖面曲线形状的主要因素不应是 $\lambda$ , 而是有其它因素存在. 从而促使我们从另一角度, 即影响层的存在为前提, 提出一个新的模型, 以了解界面区剖面曲线的行为.

### 四、界面区深度剖面曲线的理论模型

考察界面区的溅射过程. 在溅射过程中, 样品表面部分受到荷能离子的轰击, 由于各种原因, 其表面层上将出现一层其组份和样品体成分不同的薄层, 它被称为影响层. 由于溅射过程中的大量级联碰撞, 该层内的元素将被充分搅乱, 以致可以近似地认为在影响层内元素分布均匀, 并且这种均匀化在瞬间完成<sup>[7]</sup>. 本模型认为界面区的剖面曲线反映了影响层越过界面区并进入钽衬底的过程. 如图 3 所示, 图 3 中形象地表示了轰击离子流所产生的影响层在越过界面区时, 氧信号的变化情况.

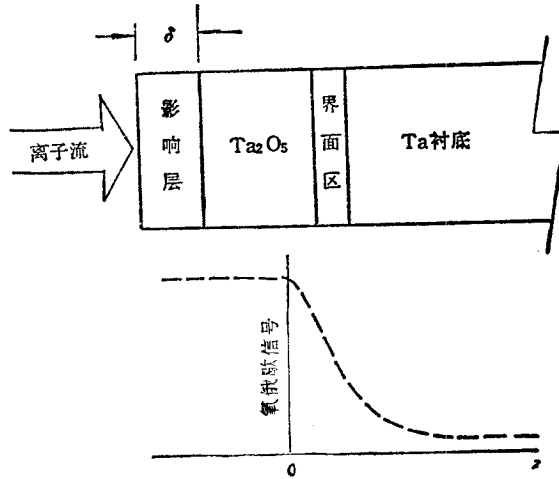


图 3 溅射过程和深度剖面曲线示意图

取氧信号开始下降点为坐标轴  $z$  的零点, 影响层深度为  $\delta$ , 根据前述考虑, 当影响层一旦接触分析样品的某一部分时, 该部分的元素将在整个影响层内充分混合, 而呈均匀分布. 在界面区被溅射的过程中, 影响层内氧元素组份粒子密度  $n(z)$  的变化可用下式表示:

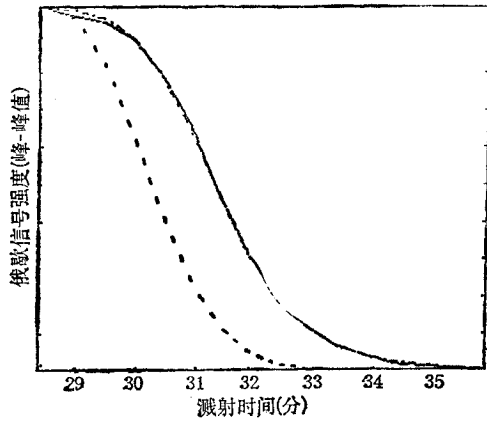


图 4 界面深度剖面分析 ——为实验曲线; - - - -为拟合曲线; ····为表观浓度分布曲线;  $IV = 3$  千电子伏

$$\begin{aligned} dn(z) &= \frac{n(z)(\delta - dz) + N_{O_x}(z)dz}{\delta} \\ -n(z) &= [-n(z) + N_{O_x}(z)] \frac{dz}{\delta}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中  $N_{O_x}(z)$  为界面区内氧原子表观粒子浓度分布. 解方程 (1),

得

$$\begin{aligned} n(z) &= \left[ n(0) + \frac{1}{\delta} \int_0^z N_{O_x}(z') \right. \\ &\quad \left. \times \exp(z'/\delta) dz' \right] e^{-z/\delta}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $n(0) = n(z)|_{z=0}$ .

由于前述的原因, 假设  $\delta$  甚大于  $\lambda$ , 因而 (2) 式也就决定了氧的俄歇信号在界面区附近变化的规律, 即可以把  $n(z)$  等效为

表1 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 深度分析数据

IV	Δ (埃)	d <sub>0</sub> (埃)	d <sub>1</sub> (埃)	δ (埃)	B (埃)	C	S
3 千电子伏	20	38	49	33	33	2.3	0.006
5 千电子伏	33	36	65	49	49	3.5	0.013

氧的俄歇信号. 利用方程(2), 可对氧的剖面曲线进行拟合. 多次拟合后发现, 只有当  $N_{Ox}$  取  $n(0)\exp\left[-\left(\frac{z}{B}\right)^C\right]$  时, 可得较好结果. 其中  $B, C$  均为大于零的实数.

仔细考察方程(2)可知, 该式隐含着  $\delta$  在整个溅射过程中保持常量的假设, 事实上此假设不尽合理. 由于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和钽对入射离子的阻挡本领不同, 将导致  $\delta$  值在该两种物质中的差异. 因此  $\delta$  在界面区内将是  $z$  的函数, 即  $\delta = \delta(z)$ . 由此, 方程(2)应改写为

$$n(z) = \left\{ n(0) + \int_0^z \frac{N_{Ox}(z')}{\delta(z')} \exp\left[\int_0^{z'} \frac{dz''}{\delta(z'')} \right] dz' \right\} \exp\left[-\int_0^z \frac{dz'}{\delta(z')}\right]. \quad (3)$$

由于钽和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的密度分别为  $\rho_{Ta} = 16.6$  克/厘米<sup>3</sup> 和  $\rho_{Ta_2O_5} = 8.2$  克/厘米<sup>3</sup> 就质量效应看, 钽对氩离子的阻挡本领大于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 因此  $\delta$  值将随着溅射深度的增加, 即由 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过渡到钽的过程而变小. 显然取和  $N_{Ox}(z)$  相同的函数形式作为近似是合理的, 即

$$\delta(z) = [\delta(0) - \delta(\infty)]e^{-\left(\frac{z}{B}\right)^C} + \delta(\infty)$$

或写成

$$\delta(z) = (\delta - \delta_{Ta})e^{-\left(\frac{z}{B}\right)^C} + \delta, \quad (4)$$

式中  $z \geq 0$ ,  $\delta$  和  $\delta_{Ta}$  分别表示在 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和钽中的  $\delta$  值. 作为一种根据实验数据的估计, 把影响层深度  $\delta$  看作和入射离子射程相近<sup>[6]</sup>, 入射离子的平均投射射程, 根据 Sanders 的结论<sup>[8]</sup>, 有

$$\bar{r}_p = (f/Nc^m)E^{2m}, \quad (5)$$

式中  $f, c$  为与入射离子和靶原子的原子序数  $Z_i, Z_t$ , 原子量  $M_i, M_t$  有关, 即

$$f = f(M_i, M_t), \quad c = c(M_i, M_t; Z_i, Z_t);$$

$N$  为靶物质的原子数密度;  $E$  为入射离子能量, 在本工作能量范围  $m = 1/3$ <sup>[9]</sup>. 在 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中, 钽元素约占总质量的 82%. 因此从质量效应看, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中钽元素的阻挡本领将起主要作用. 据此, 为简单起见, 作为一个近似, 将氧元素的阻挡本领略去. 如此,  $\delta$  将只与 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中的钽元素有关.

$$\frac{\delta}{\delta_{Ta}} = \frac{\bar{r}_p(Ta_2O_5)}{\bar{r}_p(Ta)} = (f/Nc^m)_{Ta(Ta_2O_5)} / (f/Nc^m)_{Ta},$$

式中下标 Ta(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 表示只考虑 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中的钽元素的作用. 显然,

$$(f/c^m)_{Ta(Ta_2O_5)} = (f/c^m)_{Ta},$$

因此有

$$\frac{\delta}{\delta_{Ta}} = \frac{N_{Ta}}{N_{Ta(Ta_2O_5)}} = \left(\frac{\rho_{Ta}}{M_{Ta}N_A}\right) / \left(\frac{\rho_{Ta_2O_5} \times 2}{M_{Ta_2O_5}N_A}\right) = 2.5,$$

式中  $N_A$  为 Avogadro 常数,  $M_{Ta}$ ,  $M_{Ta_2O_5}$  为克分子数. 将此结果代入方程 (4), 得

$$\delta(z) = \delta \left[ 1 + 1.5 \exp \left[ - \left( \frac{z}{B} \right)^C \right] \right] / 2.5. \quad (6)$$

将 (6) 式代入 (3) 式, 然后以目标函数  $S = \left( \sum_{i=1}^M [n_i - n(z_i)]^2 / M \right)^{1/2} / n_{max}$  取最小值作为判据进行拟合. 式中  $M$  为拟合点总数,  $n_i$  和  $n(z_i)$  分别为对应  $Z_i$  点的俄歇信号强度模拟值和实验值,  $n_{max}$  为最大俄歇信号强度实验值. 拟合结果列于表 1. 图 4 为对应  $IV = 3$  千电子伏实验曲线的拟合结果. 图 4 中同时给出表观浓度分布函数  $N_{Ox}(z)$ .

## 五、讨 论

1. 基于影响层考虑的模型与实验结果的符合程度是令人满意的, 这说明在进行阶跃界面的离子溅射深度剖面分析时, 决定剖面曲线形状的主要因素是影响层的存在. 虽然可以作为本工作比较的实验数据未能找到, 但对目前已经研究过的其它系统所得的影响层深度  $\delta$  来看, 典型的  $\delta$  数值在 20 埃以上, 以至达数百埃或更大<sup>[6]</sup>, 而对 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 样品, 电子平均自由程为  $\lambda = 12.5$  埃<sup>[10]</sup>, 因此从  $\delta$  和  $\lambda$  的数值相对大小的一般规律来看, 本模型首先考虑  $\delta$  的影响是合理的.

本工作所得的  $\delta$  值, 当  $IV$  分别为 3 千电子伏和 5 千电子伏时, 分别为  $\delta(3) = 33$  埃和  $\delta(5) = 49$  埃, 它们属于一般  $\delta$  数值的合理范围内. 另外根据 (5) 式可知, 应有等式  $\delta(3)/\delta(5) = (3 \text{ 千电子伏})^{2/3} / (5 \text{ 千电子伏})^{2/3}$  成立, 计算表明, 左右两边数值分别为 0.67 和 0.71, 大致相等. 这也说明所得  $\delta$  数值的可靠性. 比较本结果的  $\delta$  数值和  $\lambda$ , 显然前者甚大于后者, 也就是说, 对俄歇信号起主要影响的应是  $\delta$  而  $\lambda$  则退居次要地位.

2. 入射离子能量越大, 则原子混合效应越明显, 影响层深度  $\delta$  增加, 表征表观浓度分布宽窄特性的系数  $B$  增加, 最终效果则反映在实际界面宽  $d_1$  的增加, 因此系数  $B$  反映了原子混合效应的强弱.

虽然当  $IV$  从 3 千电子伏增至 5 千电子伏时,  $d_1$  和  $B$  的值均增加, 即有

$$B(5) > B(3)$$

和  $d_1(5) > d_1(3)$ , 但  $d_0$  却大致保持不变, 即  $d_0(3) \approx d_0(5)$ . 其原因是  $C(5) > C(3)$  (括号内数值均表示相关的能量值),  $C$  越大, 则表观浓度分布的中心段变化越陡峭. 此现象可归结为氧原子在溅射过程中的堆积效应, 它对改善 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 界面分辨率的贡献已被人们所认识<sup>[7]</sup>. 但以解析形式加以说明, 本工作还是第一次.

原子堆积效应和原子混合效应对界面剖面分析的分辨率作用是互相相反的. 前者提高分辨率, 后者则相反. 最终的分辨率将由这两种因素的竞争而决定. 因此可以预计, 在某一  $IV$  值时, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta 系统应有可能获得一个最佳的分辨率. Mathieu 等人的实验曲线显示, 在  $IV = 2$  千电子伏时, 分辨率最高<sup>[11]</sup>. 而 Ishitani 等人的结果显示, 当  $IV = 7$  千电子伏时, 分辨率最高<sup>[12]</sup>. 他们均未作出解释, 而上述原理可以说明他们的实验结果. 至于两者的  $IV$  的差异, 可归结于不完全相同的样品结构和实验条件.

3. 表观浓度分布  $N_{Ox}(z)$  是指在影响层接触并通过界面时, 它所感觉到的氧元素在

界面的分布情况。通常认为  $Ta_2O_5/Ta$  的界面仅数单分子(原子)层的厚度,但从  $N_{ox}(z)$  曲线看,以它的 84% 至 16% 变化范围衡量,其宽度约为 25 埃,已有展宽。另外,对  $IV$  为 3 千电子伏和 5 千电子伏而言,该值大致相等,因此此展宽效应不属于离子溅射使表面粗糙化的效应。再考虑到  $N_{ox}(z)$  呈指数状函数,使我们有理由认为这是离子作用的结果。Littmark 和 Hofer<sup>[13]</sup> 曾考虑反冲混合 (recoil mixing) 效应对深度剖面分析中原浓度分布的影响,得出如下结果:原为矩形状的浓度分布,在溅射面逐渐迫近而尚未接触时(如相距 100 埃),原矩形状分布已明显变形,其陡峭边界逐渐消失,而代之以指数函数状,并向溅射面方向移动。此种变化随溅射面的进一步迫近而加剧。被我们引入的  $N_{ox}(z)$  的函数形式虽然开始是来自实验结果解释的需要,但它与 Littmark, Hofer 的考虑不谋而合。这说明,  $N_{ox}(z)$  的此种函数形式是有其理论根据的。由图 4 可见,表观浓度分布  $N_{ox}(z)$  曲线和实际的剖面曲线有一位移,位移量达 17 埃之多,方向是朝溅射面方向,它与 Littmark, Hofer 的结果也是一致的。由此可知,在作界面的剖面分析时,由于离子的作用,其原来的真实界面位置将发生移动,而不能准确确定。但如果 Littmark 和 Hofer 的结果是可靠的,则真实界面应在  $N_{ox}(z)$  所确定的界面右侧(远离溅射面)。

影响层的概念目前已被人们采用,但其中仍有一些不很明确的理解。为了使研究对象简单化因而显得更为有效,我们曾将影响层内的元素分布考虑为均匀的<sup>[14]</sup>,但是实际上从影响层的全体来看确是不均匀的<sup>[15]</sup>。一个更为合理的考虑也许是影响层内,受混合效应影响最大的那部分可将它视为元素均匀分布,而其余部分不是。本工作就是属于这种情况。因此,在元素均匀分布的影响层尚未接触界面时,界面的分布已有可能呈现和原始界面不同的表观浓度分布。

## 六、结 论

1. 与 Hofmann<sup>[4]</sup> 的结论相反,阶跃形界面的深度剖面分析曲线并不遵循误差函数分布,因而,由此而定义的深度剖面分析的分辨率的概念产生了疑问。

2. 决定界面的深度剖面分析曲线形状的主要因素由离子的作用决定而不是如 Seah<sup>[7]</sup> 认为的由俄歇电子平均自由程  $\lambda$  决定,因为影响层深度  $\delta$  (33—49 埃)甚大于  $\lambda$  (12.5 埃)。另外,曲线形状还要考虑原子堆积效应和混合效应等因素。

3. 提出一种基于影响层概念的描写深度剖面曲线的模型,它和实验结果符合良好。它同时反映了溅射过程中的离子混合效应、原子堆积效应及其相应的特征参数。

[1] AES and XPS Depth Profiling Certified Reference Material, NPL NO S7B83.

[2] J. Fine *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 1408.

[3] 陆明、费瑞、张强基,真空科学与技术,将发表。

[4] S. Hofmann and J. M. Sanz, In "Thin Film and Depth Profile Analysis", H. Oechsner Ed., Springer-Verlag, (1984), Chap. 7.

[5] P. S. Ho *et al.*, *Surf. Sci.*, **57**(1976), 393.

[6] G. Betz and G. K. Wehner, In "Sputtering by Particle Bombardment II", R. Behrisch Ed., Springer-Verlag, (1983), Chap. 2.

[7] M. P. Seah and C. P. Hunt, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 2106.

[8] J. B. Sanders, *Can. J. Phys.*, **46**(1968), 455.

- [ 9 ] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184(1969), 383.
- [10] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, 1(1979), 2.
- [11] H. J. Mathieu et al., *Surf. Interface Anal.*, 5(1983), 77.
- [12] T. Ishitani *et al.*, *Appl. Phys.*, 6(1975), 277.
- [13] U. Littmark and W. O. Hofer, *Nucl. Instr. Meth.*, 168(1980), 329.
- [14] 倪宇红、张强基、陆全康、华中一, *物理学报*, 35(1986), 1646.
- [15] 张强基、霍春, *真空科学与技术*, 将发表.

## A NEW MODEL FOR Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta INTERFACE ANALYSIS

LU MING ZHANG QIANG-JI

*Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai*

(Received 22 November 1988)

### ABSTRACT

The depth profile of interface of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta sample has been investigated and a new model to explain the profile data based on the altered layer induced by bombardment of energetic ions during the sputtering has been proposed successfully. The experimental data can be fitted very well and the parameters characteristic of the ion mixing and pile up effect can also be obtained by this model. The samples were prepared by the method of anodic oxidation with a thickness of 500Å. All the surface analyses were performed by scanning Auger microprobe model PHI-590 at room temperature. The following results have been obtained: In contradiction with the generally accepted point of view, the depth profile curve does not exhibit the form of error function. The dominant factor for Auger signal during the interface analysis is the altered layer with a thickness of 30—50Å rather than the electron mean free path  $\lambda$ . And the depth profile resolution of interface analysis is determined by compromise between the ion mixing and pile up effect.