

Fe 离子注入多晶 Al_2O_3 的 光电子能谱研究*

李世普 樊东辉 王国梅 邢 宁 任 卫

武汉工业大学材料工程系, 武汉, 430070

1990年8月22日收到

本文应用光电子能谱(XPS)方法分析 Fe 离子注入多晶 Al_2O_3 样品中各离子的存在状态。通过微机对谱峰进行高斯拟合处理, 得出注入离子 Fe 不同价态的相对含量。

PACC: 3280F; 6180J

一、引 言

离子注入方法应用于半导体领域, 是大规模集成电路和高性能半导体器件所不可缺少的重要工艺; 离子注入在金属方面也已被工业部门用于提高金属表面的耐磨性、耐蚀性和抗氧化性。最近几年来, 离子注入技术应用范围又进一步扩展到绝缘材料方面^[1-3], 用于改善绝缘体表面的导电性。作者用 140keV, $2 \times 10^{17}\text{ion}/\text{cm}^2$ 的 Fe 离子注入到多晶 Al_2O_3 陶瓷表面中, 可使其电阻率降低十余个数量级, 样品表面导电性达到半导体范围^[4], 效果是明显的。本文主要应用 XPS 方法对试样中 Fe, Al, O 三种离子的存在状态进行较为详细的探讨, 分析退火前后的离子价态变化情况。

二、试 验 方 法

1. 样品制备

将坯体在 1860℃, 保温 2h 真空烧结制得半透明 Al_2O_3 材料, 其表面用金刚石研磨膏进行抛光处理, 再经丙酮和超声波清洗后, 将 140keV, $2 \times 10^{17}\text{ion}/\text{cm}^2$ 的 Fe 离子注入至 Al_2O_3 材料表面。注入靶温为 150℃, 束流达 $5-7\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 采用考夫曼源。

2. XPS 分析

由于注入层中 Fe 离子沿深度方向的浓度大致呈高斯分布, 故进行测试前须先用 Ar^+ 将样品表面减薄至 Fe 离子浓度峰值位置(约 650 Å); 再在 ESCA LAB MK II 型 XPS 仪下分析样品中各离子在 1000℃ 真空退火前后的价态变化情况。仪器激发源为 $\text{MgK}\alpha$ 。

* 中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室资助的课题。

三、实验结果与讨论

1. 注入离子 Fe 的状态

经过注入后的 Al_2O_3 表面严重受损,产生大量的偏析原子团和空位团。处于这种环境下的 Fe 离子光电子能谱是很复杂的^[5],它不仅受到价态变化的影响,而且注入层中复杂的结构也会影响到样品的光电子能谱曲线。因此要精确地对 Al_2O_3 表面的离子状态加以探讨是不易的。

图 1(a), (b) 是样品的谱峰拟合图。由图 1 可知, Al_2O_3 表面注入层中的 Fe 有 Fe^0 , Fe_i^{2+} , Fe_{ii}^{2+} , Fe^{3+} 四种状态存在,它们的相对含量列于表 1。这里 Fe^{2+} 有两种形式,因它存在于 FeO , FeAl_2O_4 两种物质中。由表 1 可知,样品经真空退火后,许多 Fe^{2+} 转化为 Fe^0 ,这是由于 Fe^{2+} 是亚稳态^[6],当晶格损伤恢复时容易接受电子,从而使得经过退火的样品中 Fe^0 大大增加,甚至达 50% 以上。

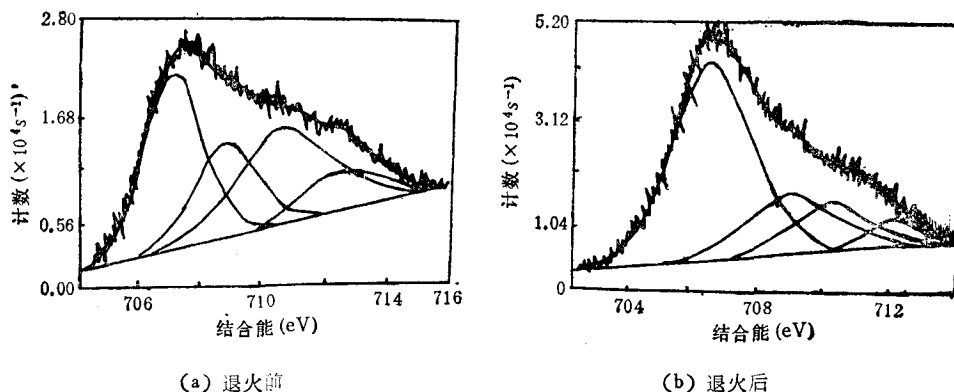
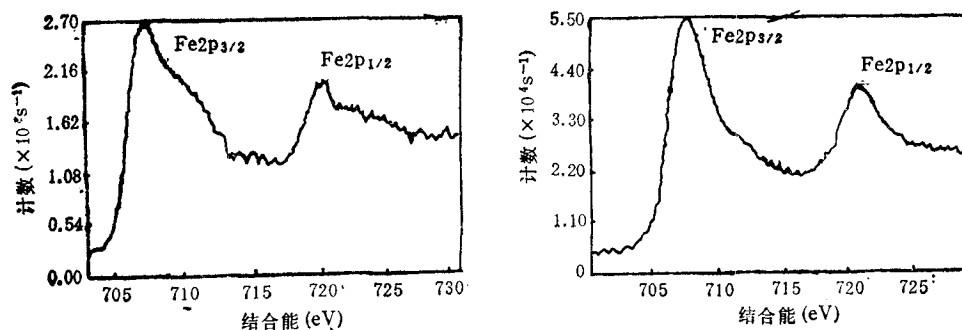


图 1 样品 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 峰拟合图

表 1 样品中 Fe 离子不同价态的相对含量 (atom%) 和峰位 (eV) 情况

价态 峰位 含量 类别	Fe^0		Fe_i^{2+}		Fe_{ii}^{2+}		Fe^{3+}	
	峰位	含量	峰位	含量	峰位	含量	峰位	含量
退火前	706.83	39.50	709.08	21.13	710.47	26.54	712.35	12.83
退火后	706.65	56.03	709.14	17.85	710.41	15.17	712.23	11.05

图 2(a), (b) 是 $\text{Fe}2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ 两个轨道上的电子结合能曲线。比较图 2(a), 图 2(b) 两图,前者谱峰宽而不对称,且在 714eV 位置附近出现较明显的伴峰;后者情况恰好相反。由此可以推断退火后的样品 Fe^0 增多,而 Fe^{2+} , Fe^{3+} 减少,并使得峰拟合图 1 (a), (b) 的结果得到进一步验证。因为 Fe^0 的光电子结合能曲线无伴峰存在,图 2(a) 中较明显的伴峰是由于 Fe^{2+} , Fe^{3+} 较多而引起的;退火后的样品谱峰相对窄些,则是由于注入层中的 Fe 较集中表现为一种价态 (Fe^0) 而造成。



2. Al, O 的状态

图 3(a), (b), (c) 是 O_{1s} 的电子结合能曲线. 由图 3 可知, 经过注入后的 O_{1s} 谱峰较宽, 它是由两个峰叠加而成, 表明注入层中不仅有 Al—O 键, 还有 Fe—O 键存在.

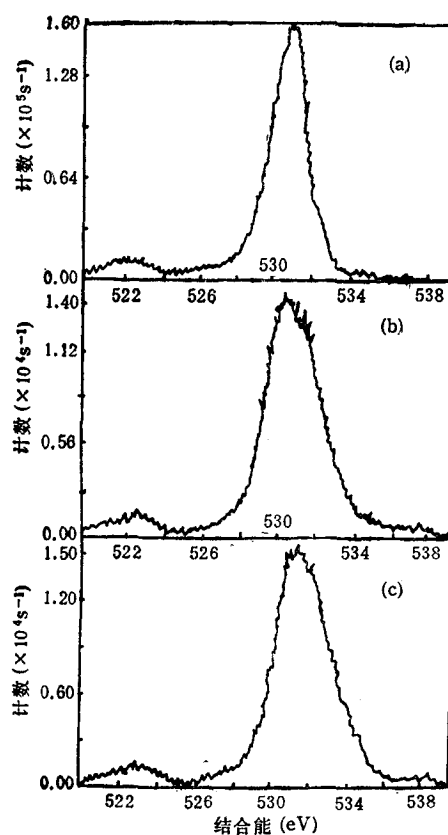


图3 O_{1s} 的 XPS 图
(a) 未注入样品; (b) 注入样品(退火前);
(c) 注入样品(退火后)

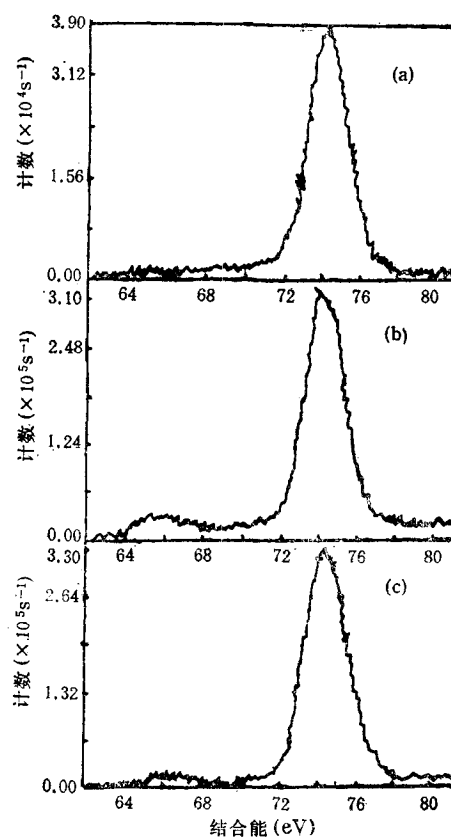


图4 Al₂p 的 XPS 图
(a) 未注入样品; (b) 注入样品(退火前);
(c) 注入样品(退火后)

Al2p 的光电子能谱如图 4(a), (b), (c) 所示, 注入前后样品的 Al2p 峰基本上一致, 只是图 4(b) 中的峰值偏离相对大些, 可能是因为样品注入时, Al^{3+} 受到 Fe 的轰击而产生一定程度的位置偏移, 经过退火后晶格又得到重新恢复。

表 2 样品中 O_{1s} Al2p 的峰位情况

类别	峰位	样品		
		未注入样品	注入样品(退火前)	注入样品(退火后)
O_{1s}		530.86	530.64	531.05
Al2p		74.26	73.95	74.30

3. 样品中的光电子全谱分析

图 5(a), (b) 是退火前后注入层的定性分析全谱结果, 两图基本一致。经 XPS 定量研究可知, 退火前后注入离子的原子百分含量均在 10% 左右, 表明样品的 Fe 基本上在真空退火时未挥发, 原因是退火温度不高, 时间又短(仅 30min)。基于增加宏观导电性能, 退火时间不能太长, 否则容易引起 Fe 的挥发, 影响导电性; 另一方面退火时间又不能很短, 必须要有充分的退火作用才能使得注入层中的原子达到电激活^[7]。图 5 中 Ar 的出现是样品在测试时由 Ar^+ 减薄而引入的。C 元素是在样品制备和注入过程中带进的, 以后将作专门讨论。

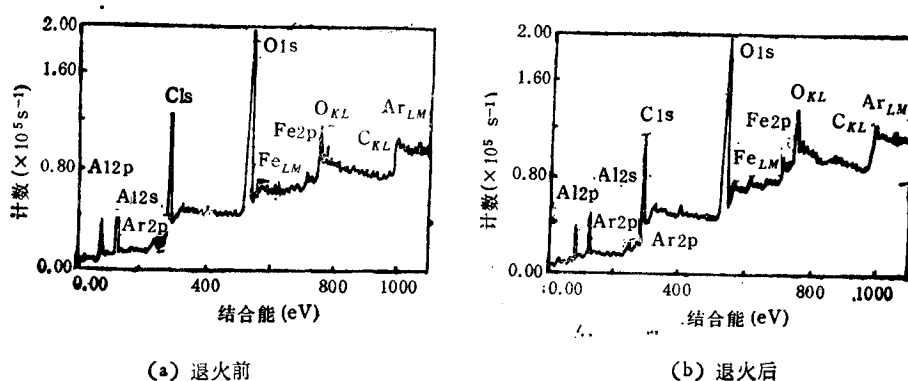


图 5 样品的 XPS 定性分析全谱

四、结 论

1. Fe 离子注入多晶 Al_2O_3 中主要以 Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} 四种形态存在, 研究过程中利用 XPS 峰拟合方法分析了各价态的相对含量。

2. Fe^{2+} 是个亚稳态, 当真空退火时, 很大一部分将转化为 Fe^0 。基于导电性能的考

虑,退火时间选择为 30min, 此时 Fe^0 由退火前的 39.50% 增至 56.03%.

3. 样品经过注入后 O_{1s} 谱峰由两个峰叠加而成,表明注入层中不仅有 Al—O 键,还有 Fe—O 键存在. Al_{2p} 的光电子能谱在注入前后基本上无变化.

- [1] 周志锋,物理, 17(1988), 164.
- [2] N. W. Suffield and G. Pearnaley, The 7th International Conference on Ion Implantation Technology, (1988), p. 541.
- [3] T. Parker and R. Kell, The 7th International Conference on Ion Implantation Technology, (1988), p. 551.
- [4] 李世普、王国梅、任卫、邢宁、陈晓明,硅酸盐学报, 13(1990), 237.
- [5] Shoji Noda *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B39** (1989), 684.
- [6] J. Kowalski *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **209/210** (1983), 1145.
- [7] S. Solmi, The 7th International Conference on Ion Implantation Technology, (1988), p. 77.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF Fe ION IMPLANTED POLYCRYSTALLINE Al_2O_3

LI SHI-PU FAN DONG-HUI WANG GUO-MEI XING NING REN WEI

Department of Materials Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070

(Received 22 August 1990)

ABSTRACT

In this paper, all ionic states in the polycrystalline Al_2O_3 implanted with Fe ions are studied by X-ray photoelectron spectroscopy. The Gaussian decomposition of spectra is done by computer, and the relative content of various valence of implanted Fe ion is obtained.

PACC: 3280F; 6180J