用 X-射线电子能谱仪分析 TiO₂ 光学薄膜

范正修

罗兴华

(中国科学院上海光学精密机械研究所) (上海测试技术研究所)

提 要

用 X-射线电子能谱仪对 TiO₂ 光学薄膜的组分和价态进行分析。为了避免静 电 效应 引起的 ESCA 谱峰移动,需要将 TiO₂ 薄膜淀积在 Si 基体上。可以看出,不论是有吸收的还是透明的 TiO₂ 膜,其主要成 分都是 TiO₂,在有吸收的 TiO₂ 薄膜中,部分 TiO₂ 已分解为钛的低价氧化物。TiO₂ 膜表面含有大量的 C,可能引起较大的表面吸收。

一、引 言

TiO₂ 在真空中加热蒸发时很容易分解, 所以, TiO₂ 薄膜的淀积一般都在比较高的气压 下(~10⁻⁴ Torr)进行,即便如此, 仍可能存在低价态氧化物, 从而导致薄膜性能下降。本文 从研究 TiO₂ 薄膜的组分和价态出发, 分析 TiO₂ 薄膜的表面状态和体内状态的差别以及光 学和其它性质与薄膜制备工艺之间的关系,这就不仅要对该薄膜进行光学性质的综合测试, 还应对薄膜的化学成分进行分析。在这一方面俄歇(Auger)电子能谱仪和 X-射线电子能 谱仪(ESOA)等表面分析技术是较为有效的分析手段。

电子能谱技术大约在七十年代中期开始在光学薄膜的分析中得到应用。1975年 Porteus 等人报导了他们用俄歇谱仪对溅射 A 膜表面的分析结果^[1]。之后,俄歇等电子能 谱技术逐渐成为分析薄膜淀积现象,探测薄膜成分,杂质及表面污染的重要手段。电子能谱 技术与 Ar 离子刻蚀技术相结合,不仅可以分析薄膜的表面状态,还可以分析薄膜的体内成 分和薄膜与薄膜、薄膜与基体之间的界面状况^[2]。这些从薄膜本身的成分变化、价态变化以 及薄膜材料之间、薄膜材料与空气和基体材料之间的相互作用相互渗透的分析更深刻的揭 示了薄膜光学和其它性质发生变化的内在机理^[3,4],为光学薄膜的研究开辟了新途径。

本文介绍了用电子能谱技术分析 TiO₂ 薄膜的初步结果,由于本文侧重于 TiO₂ 薄膜的 价态变化,所以采用的主要手段是 X-射线电子能谱仪,而把俄歇技术作为辅助方法。

二、ESCA 分析实验及其结果的分析

1. 样品的制备

TiO₂ 薄膜采用真空热蒸发技术制备,蒸发源为 E 型电子枪,原材料为上海钛白粉厂生产的化学纯 TiO₂ 粉料,淀积过程中,真空度维持在 5×10⁻⁵ Torr。为了观察薄膜的性质与热处理条件之间的关系,我们把未经烘烤的 TiO₂ 薄膜编号为 F₀,而把经过在空气中加热到

收稿日期: 1983年11月7日; 收到修改稿日期: 1984年1月6日

350℃ 且恒温 8 小时烘烤的 TiO₂ 薄膜编号为 F1, 作为一组 ESCA 分析样品。

2. ESCA 分析的实验技术

ESCA 分析是在 PHI-550 型电子能谱仪上进行的。 该仪器不仅具有多功能分析的 特点, 而且配有 Ar 离子溅射装置, 可进行表面的清洁和刻蚀。

最初的实验中,我们把 TiO₂ 膜淀积在 K₈ 玻璃上,结果测不出俄歇谱,而且 ESCA 有时 也会发生由静电效应引起的谱峰移动。 图1给出谱峰移动前后的 TiO₂ 薄膜 ESCA 全谱, 显然差异是很大的。为了克服分析过程中的静电效应,我们用硅基体代替 K₈ 玻璃基体,这 个问题便基本得到了解决。





在采用 Ar 离子刻蚀技术作薄膜的深度分析时, 必须注意溅射电压不能过高, 强流溅射 有可能导致 TiO₂ 薄膜的还原分解, 从而改变了 TiO₂ 薄膜的性质, 使分析结果发生谬误。 图 2(*a*)、(*b*)分别给出溅射之前和 4kV 电压溅射之后 Ti(2*P*_{1/2})和 Ti(2*P*_{3/2})的谱位图, 很明







3. TiO₂ 薄膜的价态分析

高价态氧化钛的 Ti(2 $P_{3/2}$)束缚能高,低价态氧化钛的 Ti(2 $P_{3/2}$)束缚能低,其对应关系 可从 ESOA 手册的谱图表中查出;也可以通过标样分析校准。在 Ti(2 $P_{3/2}$)的谱峰位由于 价态的变化发生位移时,O(1S)的谱峰位却基本不变。这样,我们可以用 O(1S)的谱峰位校 正 Ti(2 $P_{3/2}$)的谱峰位,在具体的分析过程中,可以用 Ti(2 $P_{3/2}$)-O(1S)的束缚能差 ΔBE_1 来表示 Ti(2 $P_{3/2}$)的谱峰位,Sayer 等人给出的结果是^[5]

 TiO_2 $\Delta BE_1 = 71.5 \pm 0.2 (eV)$, Ti_2O_3 $\Delta BE_1 = 73.4 \pm 0.2 (eV)$,TiO $\Delta BE_1 = 75.0 \pm 0.2 (eV)$,Ti $\Delta BE_1 = 77.0 \pm 0.2 (eV)$,

这里 ΔBE_1 是 O(1S) – Ti(2P_{3/2})的束缚能差,它们得到的 O(1S)的谱峰位为 530.1±0.1 eV, 由此推得的 TiO₂ 的 Ti(2P_{3/2})谱峰位为 458.4±0.2 eV,用 ΔBE_1 来表示 Ti(2P_{3/2})的谱峰 位,可以避免系统的或静电的谱位移动给测量带来的误差。

4. TiO2 薄膜的表面状态

由 TiO₂ 薄膜的 ESCA 全谱图可知,其表面附近的主要元素为 O、Ti 和 C,其中 O(1S) 的谱位是 530.6±0.1eV, O(1S)的谱位是 285.2±0.2eV, Ti(2P_{3/2})的谱位是 459±0.2eV。 由此得到 *4BE*₁ 为 71.5±0.2eV。很明显,它表明膜面基本是 TiO₂, 另加一部分吸附 C。

为了进一步搞清楚 TiO₂ 膜的表面特点, 弄清吸附 C 的来源, 我们不仅分析了 F₀ 和 F₁, 而且还分析了 Ti 片和 TiO₂ 粉料。分析结果由表 1 给出。 从表 1 给出的数据, 可以得出以下结论:

(1) 由于大气中的 O₂ 对材料的氧化作用,不论是纯 Ti 还是 Ti 的氧化物,不论材料呈 粉末状,还是薄膜状态,其表面基本都是 TiO₂。

(2) 薄膜表面吸附了大量的 C。 它们不纯是在真空淀积过程中引入的, 主要是大气污染的结果。对照 ESCA 手册的谱图表, 作者认为, 这些 C 很可能是游离 C。由于 C 的存在, 增加了薄膜吸收的因素, 薄膜之所以存在区别于体吸收的表面吸收, C 的吸附不能不是一个重要原因。

	成分比	. ì	普 峰	位	(oV)
件印	O:Ti:O	. O(1 <i>S</i>)	${\rm Ti}(2P_{3\prime 2})$	C(1S)	ΔBE_1
F ₀	45.5:24.2:30.3	530.6	459.2	285.3	71.4
\mathbf{F}_1	40.1:20.9:39.2	530.6	459.2	285.2	71.4
Ti 片	29.0:8.06:62.4		458.8		
TiO 粉	50.7:19.7:29.7	529.8	458.3	284.4	71.5

表 1

由于薄膜或材料的表面状况比较复杂,所以表1给出的结果也包含着若干干扰因素。为 了弄清这方面的问题,还必须附以另外的分析手段做更细致、更深入的工作。

5. TiO2 薄膜的深度分析

从上面的结果明显地看出, TiO₂ 薄膜的表面已经被大气污染。为了更深入的了解薄膜 本身的性质, 弄清薄膜内部和表面的差别, 还需要运用 Ar 离子刻蚀技术对薄膜做深度分析。 在实验过程中, 溅射电压控制在 1 kV, 刻蚀的深度用溅射的时间来确定。表 2 列出在不同 溅射时间下, O、Ti 和 O 三者的成分比, 图 3 给出不同溅射时间 Ti(2P_{3/2})的谱位图。在谱 图中同时标出 O(18)的谱位, 以便更准确地确定 Ti(2P_{3/2})的谱峰位。

样品编号	\mathbf{F}_{00}	F ₀₁	\mathbf{F}_{03}	${ m F}_{05}$	F_{03}
溅射时间(min)	0	1	3	5	8
O:Ti:C	45.5:24.2:30.3	57.2:25.2:17.2	60.6:23.9:15.4	63.6:22.9:13.5	63.7:23.4:12.9





 ${\bf F}_{01} \mbox{ TiO}_2$ film. Sputtered for one minute; sputtering voltage: 1kV



图 3(b) F₀₈ TiO₂ 膜的 Ti(2P_{3/2})ESCA 谱图 溅射 8 分钟, 溅射电压 1 k V

Fig. 3(b) Ti $(2P_{3/2})$ ESCA spectrum for F_{08} TiO₂ film. Sputtered 8 minutes; sputtering voltage: 1kV

由表 2 可以清楚的看到, 溅射一分钟之后薄膜的 O 含量便迅速变慢且趋于稳定, 说明 O 的含量主要集中在表面几十埃的深度范围内, 进入薄膜体之后, 其含量便很快减少到一个较稳定的值, 它很可能与真空系统的沾污有关。其次看到的是, 随着溅射时间的增加, O 和 Ti 的成分比(O/Ti)也相应增加, 这是一个错误的结果, 因为(O/Ti)的变化包含着比较复杂的信息。为了弄清楚这一点, 还需要对 Ti(2*P*_{3/2})的谱峰位变化进行分析。

由图 3(a)、(b)可以看出, 溅射引起 Ti(2P_{3/2})的谱图发生变化。 首先在谱图曲线的低能位部分发生某些小的突起, 随着溅射时间增加, 这种突起增多变高, 并使整个谱图变得较为矮胖, 与图 2 不同的是谱图的主峰位基本不变, 这说明在这种条件下薄膜的主要成分没有变化, 只是在 Ar 离子作用下薄膜中的某些TiO₂分解, 转化为低价态氧化物, 溅射时间越长, 分解就越严重, 并在一定时间趋于平衡。这个结果与 Sayers 等人的结果是一致的¹⁵¹。TiO₂

表 2

分解还原过程是氧离子减少的过程,从总的来讲这时的 O 和 Ti 的成分比(O/Ti)应该降低, 但是,由于原来计算元素成分比的程序中,只考虑主峰的高度,没有考虑峰的半宽,更没有考 虑到由于种种原因引起的谱峰加宽和有可能产生的伴峰,所以表 2 给出的结果反映不出这 种变化。说明在用 ESCA 分析含量时,仅仅计算 峰高是不够的,特别在 TiO₂ 分解后, Ti(2P_{3/2})峰产生分裂的条件下,比较准确的方法是用谱峰内包含的面积来计算(O/Ti)成分 比。下面是从现有的谱图出发,用计算面积的方法分析 O/Ti 的相对变化。得到的结果由 表 3 给出。

样 品 编 号	F ₀₀	\mathbf{F}_{01}	F_{03}	F_{05}	F_{03}
溅射时间(min)	0	1	3	5	8
O:Ti	1.88	1.84	1.80	1.79	1.72

表 3

由表 3 可以看出,随着溅射时间的增加,O/Ti 的数值逐步减少。这个结果是很容易理解的,因为,还原过程是失氧过程,随着溅射时间的增加,有更多的 TiO₂ 变成 Ti 的低价氧化物,使得 Ti 的成分相对增加。

为了确定低价态氧化钛的具体价态,首先必须确定溅射过程中所产生的 Ti(2 $P_{3/2}$)的新的峰位,为此,可以把相应的谱图减去接近高斯型的未经溅射的 Ti(2 $P_{3/2}$)谱峰图,由减得的曲线可以近似地定出 Ti(2 $P_{3/2}$)的新的峰位。当然,确定峰位还可以用其他方法,相比起来,这样做比较直观,也比较方便。图4 画出了 F₀₁-F₀₀ 相减之后的谱图,其峰位出现在 457.4 eV,即 $\Delta BE_1 = 73.3 \text{ eV}$; F₀₅-F₀₁ 相减之后的谱图,其峰位出现在 456.9 附近即 $\Delta BE_1 = 73.7 \text{ eV}$ 。



图 4 $F_{01}-F_{00}$ 和 $F_{05}-G_{01}$ 的 Ti $(2P_{3/2})$ ESCA 谱峰图 Fig. 4 Ti $(2P_{3/2})$ ESCA spectrum-peaks for $F_{01}-F_{00}$ and $F_{05}-F_{01}$



图 5 F₁₁和 F₁₁-F₁₀的 Ti($2P_{3/2}$) ESCA 谱峰图 Fig. 5 Ti($2P_{3/2}$) ESCA spectrum-peaks for F₁₁ and F₁₁-F₁₀

上面说过, 经过溅射刻蚀之后的 TiO₂ 薄膜, 其主成分仍是 TiO₂ 其它价态的氧化钛, 可以作为辅助成分, 在这种情况下, 图 4、图 5 所画出的谱图可以用只有 TiO₂ 存在时的二级近似处理。于是, 我们可以通过已知 TiO₂、TiO、Ti(或 Ti₂O₈)的精确峰位后, 用二次插值法求 各种价态的 Ti(2 $P_{3/2}$)峰位。反之, 已知某价态的 Ti(2 $P_{3/2}$)峰位, 也可由插值公式求出其价态。

6. 烘烤处理对 TiO2 薄膜的影响

TiO₂ 薄膜经过烘烤之后,其光吸收有明显的减少,这种变化是怎样引起的呢? 薄膜的成分和价态有些什么变化呢? 为此我们分析一下如下实验结果。

表4的结果是2-8-2和2-11-6两次样品用O(1S)和Ti(2P_{3/2})的谱峰的面积比得到的 相对数值(即O/Ti成分比),显然,经过烘烤之后的样品F₁其O/Ti的数值高于未经烘烤的 样品F₀。说明TiO₂膜的烘烤过程是氧化反应过程;反之,未经烘烤的TiO₂膜之所以有一 定吸收,正是部分TiO₂分解还原的结果。通过分析我们还发现,烘烤之后的薄膜,表面C的 吸附量也有一定程度的减少。

	42 =	
O:Ti 编号 样品	2-8-2	2-11-6
\mathbf{F}_{0}	1.90	1.88
	1.93	1.94

表 4

把 F₀和 F₁的 Ti $(2P_{3/2})$ 峰位相比较没发现规律性的差别,这主要因为二号的主要成分都是 TiO₂。

由于大气污染,很容易掩盖事物的本来面貌,否则结果会更清楚一些。对TiO₂进行深度分析,可以克服大气污染带来的影响,更明显地突出Fo和F₁的差别,然而由于Ar离子 溅射使TiO₂分解,形成了严重的干扰源,影响了分析结果。溅射电压降低之后,结果明显的 好转,但仍没有完全克服分解现象。虽然如此,我们还是可以从谱图中得到有用的信息。图 5 分别给出F₁₁-F₁₀的谱峰图,这里F₁₀和F₁₁分别表示烘烤过的TiO₂ 膜没有溅射和溅射一 分钟后的样品。比较图 4 和图 5,可以看出,F₁₁-F₁₀的谱峰为 457.8 eV(*ΔBE*₁=72.8 eV),高于F₀₁-F₀₀的谱峰(457.8 eV),说明 F₀样品还原分解更为严重。

为了提高 ESCA 技术分析光学薄膜的灵敏度,必须尽量排除干扰因素,这样,避免 Ar 离子溅射过程中材料的分解是很重要的。在这一方面今后还要做更多的探索和研究。

三、结 论

通过对 TiO₂ 薄膜的 ESCA 分析, 可以得到以下结论:

(1) TiO₂ 薄膜表面上存在大量的 O, 这些 O 主要来自大气污染, 部分来自真空室内的 污染。

(2) TiO₂ 薄膜吸附的 O 主要存在于深度为十几埃至几十埃的表面层内,表面层 之下,含量迅速减少。

(3) TiO₂ 薄膜的光吸收主要是由于部分 TiO₂ 失氧还原变为低价态氧化钛引起的。 大 气中加热烘烤可以使一部分低价态氧化钛再氧化。

(4) Ar 离子溅射, 在刻蚀薄膜的同时会引起 TiO2 薄膜内一部分 TiO2 分解, 变为低价

态氧化物,这个过程与薄膜淀积过程中 TiO₂ 的分解还原很相似。其主要特点是主要成分仍 是 TiO₂, Ti 的低价氧化物仅作为辅助成分。在 ESCA 的分析过程中,应尽量减少或克服这 种现象,以提高分析灵敏度和准确性。

(5) 烘烤过的 TiO₂ 薄膜, 其表面 O 含量, 一般低于未烘烤膜。

参考文献

- [1] A. J. Glass, A. H. Guenther; Appl. Opt., 1976, 15, No. 6 (Jun), 1510.
- [2] A. J. Glass, A. H. Guenther; Appl. Opt., 1977, 16, No. 5 (May), 1214.
- [3] K. H. Guenther; Appl. Opt., 1981, 20, No. 1 (Jan), 48.
- [4] T. W. Humpherys, R. L. Lusk et al.; «Laser Induced Damage in Optical Materials», (NBS special pub., 1979), 257.
- [5] C. N. Sayers, N. R. Armstrong; Surface Sci., 1978, 77, No. 2 (Oct), 301.
- [6] N. R. Armstrong, R. K. Quinn; Surface Sci., 1977, 67, No. 2 (Oct), 451.

X-ray photoelectron spectroscopy of TiO₂ films

FAN ZHENGXIU (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

> LUO XINGHUA (Shanghai Institute of Measure Technique)

(Reveived 7 November 1983; revised 6 January 1984)

Abstract

X-ray photoelectron spectroscopy has been used to analyse the composition and valence of TiO_2 films. The TiO_2 films are deposited on the Si substrate to avoid spectrumpeak shift induced by electricity. It is shown that main composition in both absorptive TiO_2 film and transparent TiO_2 film are TiO_2 . In the absorptive TiO_2 film partial TiO_2 is changes into titanium oxide with low valence. The large amount of C on the surface of TiO_2 film is responsible for the surface absorption.