

氩离子刻蚀技术在 X 射线光电电子能谱中的应用

李秋花, 姜志全, 刘建一, 刘婉婷

(中国科学技术大学理化科学实验中心, 安徽合肥 230026)

摘要: 利用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 及氩离子刻蚀技术, 通过改变氩离子枪的刻蚀模式, 研究了单氩离子模式和团簇氩离子模式下剖析不同深度范围内有机物 (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 和无机氧化物 (二氧化铈) 元素及化学态的变化。结果表明, 单氩离子模式刻蚀过程中很容易造成材料化学结构的破坏, 引起表面元素化学状态改变, 团簇氩离子模式下可以实现材料的无损深度剖析。

关键词: X 射线光电电子能谱, 氩离子刻蚀, 深度剖析

1 引言

X 射线光电电子能谱 (XPS) 是一种用途非常广泛的表面分析技术, 其分析深度来自材料表面 10nm 以内, 能提供样品的元素定性、定量与化学态信息, 并不能直接反映样品体相的化学状态。然而在研究各种材料的镀层, 有机/无机材料的界面, 尤其是近年来锂离子电池中间界面层界面元素组成与电池失效分析工作中, 需要将 XPS 技术扩展应用到材料内部结构的分析。因此, 本文结合氩离子刻蚀技术来研究不同深度范围内元素及化学态的变化。

本文以有机材料聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和无机氧化物二氧化铈 (CeO_2) 为研究对象, 通过改变团簇离子枪刻蚀模式进行深度剖析, 研究不同离子枪模式下刻蚀对材料元素化学状态的影响, 为进行类似样品 XPS 分析测试时提供参考及建议。

2 实验部分

2.1 样品及其制备

PET (岛津公司提供的标准品), CeO_2 (纯度 $\geq 99.99\%$, 国药集团)。取新鲜的 PET 薄膜样品剪为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 大小, 用绝缘双面胶带直接固定于样品台上。粉末样品置于两片铝箔之间, 用压片机进行压片 (压力为 6 MPa), 将压好的薄片用绝缘双面胶粘在样品台上。

2.2 XPS 团簇离子枪刻蚀研究

采用岛津公司生产的 Kratos AXIS SUPRA+ 型能谱仪以及选配的 VI 型团簇离子枪进行实验。仪器的 X 射线源是能量为 1486.6 eV 的单色化 Al 靶, X 射线束斑大小为 $300\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$ 。团簇离子枪单氩离子模式能量设定为 5000 eV, 团簇离子模式能量设定为 10 k eV (1000 Ar⁺)

和 5 keV (2000 Ar⁺)，刻蚀区域为 2.0mm×2.0mm。通过改变离子枪能量，获得不同能量下的 XPS 对比谱图。

3 结果与讨论

3.1 单氩离子模式刻蚀对材料的影响

以有机材料 PET 和无机氧化物 (CeO₂) 为例，采用单 Ar⁺刻蚀，分别刻蚀 30s，PET 的 C 1s 高分辨谱图如图 1 所示。

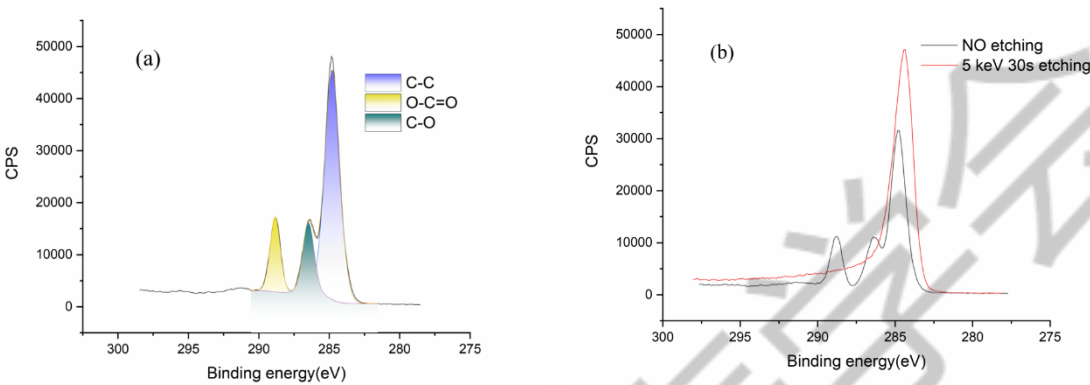


图 1 (a) 未刻蚀的 PET 表面 C 1s 高分辨谱图, (b) 单 Ar⁺刻蚀 30s 与未刻蚀 PET 的 C 1s 高分辨谱图对比

从图 1(a) 可以看出，对于未刻蚀的 PET 样品表面存在三种类型的 C 结构 (C-C, C-O, O-C=O)，用单 Ar⁺模式离子枪刻蚀 30s 后，从图 1(b) 可以看出，O-C=O 键消失，碳氧结构被破坏，这说明用单氩离子刻蚀有机材料能破坏其化学结构，刻蚀后的元素谱图不能准确反映材料的本征化学结构。

从图 2 可以看出，无机氧化物 CeO₂ 用能量为 5 keV 的单 Ar⁺模式刻蚀 30s 后，Ce 3d 在低结合能处出现光电子峰，这说明有低价态的 Ce 出现，Ce⁴⁺ 部分被还原。进一步说明了单 Ar⁺刻蚀模式在刻蚀此类无机氧化物材料时不可避免的对材料造成损伤。

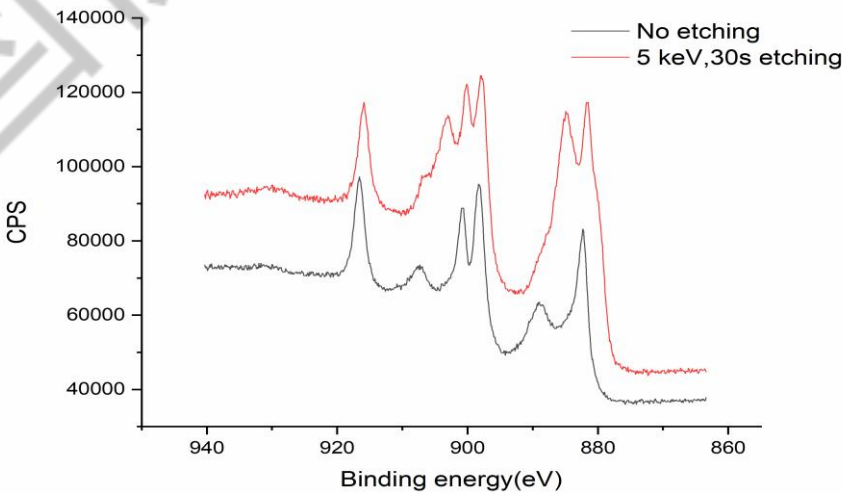


图2 CeO₂ 表面及刻蚀后 Ce 3d 高分辨谱图

3.2 团簇离子模式刻蚀对材料的影响

对于有机物材料 PET 用团簇模式 Ar 1000+, 能量为 10 keV 进行深度剖析, 时间分别为 30s、60s、180s 如图 3 所示。从图 3 可以看出, 用团簇模式刻蚀 PET, 表面及刻蚀 180s 后它们的 C 1s 谱图几乎能重合在一起, 这说明用团簇模式刻蚀 PET 碳氧结构未被破坏, 用团簇模式刻蚀能很好的避免有机材料化学键的断裂。

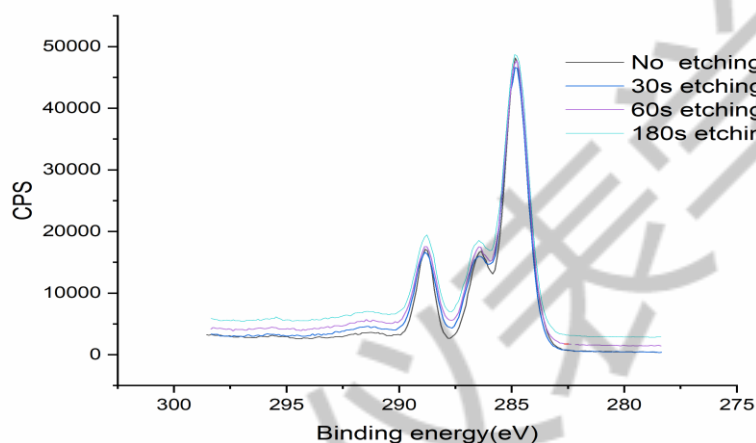


图3 氩团簇离子深度剖析 PET 的 C 1s 高分辨谱图

对于无机氧化物 CeO₂ 分别采用了两种团簇模式进行刻蚀, 从图 4 可以看出, 用 Ar1000+ 能量为 10 keV 的团簇模式深度剖析时 Ce 3d 谱图有明显的展宽, 这说明对氧化物结构造成了损坏。而用 Ar 2000+ 能量为 5 keV 的团簇模式刻蚀时 Ce 3d 峰与未刻蚀时重合性较好, 说明 Ce 仍然以一种氧化物的形式存在。这也证明了即使用团簇模式刻蚀, 如果刻蚀能量较高的话还是会对氧化物造成一定程度的还原, 所以在进行这类无机氧化物深度剖析时要选择合适的刻蚀能量, 以确保获得真实的化学结构信息。

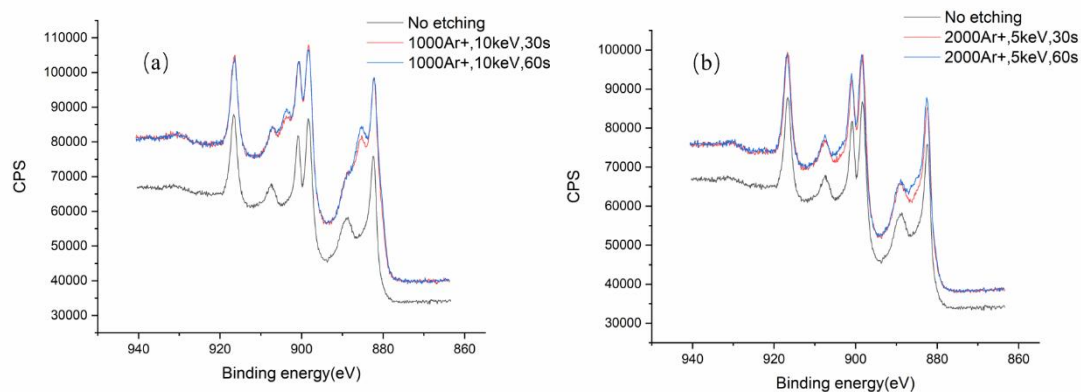


图 4 不同能量的团簇离子枪深度剖析 CeO₂ 中 Ce 3d 的高分辨谱图

4 结论

以有机聚合物 PET 和无机氧化物 CeO₂ 为例，分别用单氩离子模式和团簇离子模式进行了深度剖析研究，结果表明单氩离子刻蚀会对材料的化学结构造成一定程度的破坏，刻蚀后的 XPS 数据不能反映材料的本征化学状态，而团簇离子模式刻蚀能很好的避免材料化学结构的破坏，弥补了单离子模式刻蚀的不足，拓展了 XPS 分析领域。

参考文献:

- [1]李晓丽, 谢方艳, 龚力等, 氩离子刻蚀还原氧化铜的 XPS 研究, 分析测试学报 [J].2013,32(5):535-540.
- [2]单宇, 蔡斌, 王秀娜, 团簇离子枪对 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜的影响研究, 分析试验室 [J].2021, 40(3):281-285.
- [3]D.Aureau, K.Ridier, B.Berini, Y. Dumont, N.Keller, J.Vigneron, M. Bouttemy, A. Etcheberry, A. Fouchet, Advanced analysis tool for X-ray photoelectron spectroscopy profiling: Cleaning of perovskite SrTiO₃ oxide surface using argon cluster ion source, Thin Solid Films[J]. 2016, 601, 89-92.