

金属 Sn 氧化薄膜的真空退火与原位 XPS 测量*

严 辉 马黎君 陈光华

(北京工业大学应用物理系 北京 100022)

黄世平¹ 文华杰¹ 郭伟民²

(香港中文大学, 电子工程系¹, 化学系² 香港沙田)

摘 要

本文研究了在真空退火过程中金属 Sn 氧化薄膜表面上元素 Sn 和 O 的化学性质. 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 的表面分析方法, 发现在金属 Sn 氧化薄膜的表面上存在大量的吸附氧粒子 (O^- 和 O_2^-). 提高真空退火温度, 吸附氧粒子的数量增加, 同时吸附氧粒子的负电性变弱. 当退火温度低于 350°C 时, 吸附氧粒子数量的增加是起因于 $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn}_2\text{O}_3$ 的转变; 在这种情况下, 可以观察到 Sn_2O_3 是相对稳定的金属 Sn 氧化物, 继续提高退火温度, 达到 400°C 时, Sn 在金属 Sn 中的相对含量急剧增大, Sn 在金属 Sn 中相对含量增加的原因与金属 Sn 的价态 $\text{Sn}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^0$ 的转变相关, 在这个转变过程中伴随着 O 的释放和薄膜表面氧粒子的进一步堆积. 与温度低于 350°C 时的退火条件相比, XPS 的测量也发现, 在 400°C 的退火温度下, SnO_2 相对于 Sn_2O_3 反而成为比较稳定的金属 Sn 氧化物. 还讨论了金属 Sn 氧化薄膜表面上吸附氧粒子的吸附状态以及吸附状态与退火温度的关系.

关 键 词 金属 Sn 氧化薄膜, 高温退火, 原位 XPS 测量

分 类 号 O 484

1 引言

过去的二十几年中, 人们大力研究了以 SnO_2 为基的气敏器件的特性, 并取得了相当显著的进展. 目前, 已经研制出能够在较低温度下工作的 SnO_2 气敏器件, 而且适用于多种危险性的气体环境, 其中包括 CO 气体传感器^[1]、 NO_x 气体传感器^[2]、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 气体传感器^[3] 和 H_2 气体传感器^[4]. SnO_2 气敏器件中 SnO_2 的表面电导率, 不仅与表面吸附气体的种类有关, 而且与吸附气体的吸附状态有关. 一般相信, 气体在 SnO_2 表面的吸附状态, 不仅取决于气体的种类, 同时也取决于温度和气压的高低以及 SnO_2 表面上大量存在的吸附氧粒子^[5]. 尽管 SnO_2 气敏器件已经发展成为最常见的气敏器件, 但是, 人们更侧重于开发新型的 SnO_2 气敏器件和改善 SnO_2 气敏器件的工作性能, 相对忽视了对 SnO_2 表面上元素化学性质, 特别是吸附氧粒子吸附状态的研究. 在很大程度上, 这种研究的现状已经严重影响到优化 SnO_2 气敏器件工作稳定性、使用安全性和气体选择性的工作.

本文将报道真空退火过程中退火温度与金属 Sn 氧化薄膜表面上元素化学性质的关系. 采用真空蒸镀的方法制备出金属 Sn 的薄膜, 在室温下的空气中氧化. CO、 NO_x 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

* 1997-01-27 收到初稿, 1997-03-07 收到修改稿

和 H_2 等都是还原性气体, 所以, SnO_2 气敏器件工作在缺氧的气氛中^[5], 研究真空退火对于金属 Sn 氧化薄膜表面上元素化学性质的影响, 更有利于探讨在实际工作中 SnO_2 气敏器件与还原性气体反应前的 SnO_2 表面上吸附氧粒子的吸附状态. 利用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 的测试方法, 重点研究了金属 Sn 氧化薄膜在真空退火过程中, 薄膜表面上元素 Sn 和 O 的光电子能谱随退火温度变化的特征, 在本文中也讨论了吸附氧粒子的吸附状态及其随退火温度变化的机制.

2 实验过程

金属 Sn 薄膜制备过程, 是在一个通用的真空镀膜系统中, 利用金属 Sn 块材的热蒸发完成的. 金属 Sn 块材的纯度接近 99.95%. 衬底材料是电阻率为 $1\sim 10\Omega\cdot\text{cm}$ 的 Si 基片, 沉积时的衬底温度为 150°C . 选择适当的钨丝加热电流, 金属 Sn 薄膜的沉积速率估计在 $20\sim 50\text{\AA}/\text{s}$ 之间. 在室温空气中, 金属 Sn 的薄膜表面很快氧化, 并得到了部分氧化的金属 Sn 氧化薄膜.

XPS 是十分典型的表面分析和测试技术, 适用于研究元素化学的状态. XPS 的探测深度依赖于光电子在材料中平均自由程的长短, 光电子的平均自由程通常接近 100\AA ^[6]. 考虑到 XPS 探测深度的限制, 选择一个部分氧化的金属 Sn 氧化薄膜 (含金属 Sn 的氧化物和金属 Sn), 便于直接讨论温度对于薄膜表面上元素化学性质的影响以及薄膜中氧粒子再分布的状态. 本文中的 XPS 测量数据, 是在一个 Kratos AXIS-HS XPS 系统上得到的. 测量时的真空度一般达到了 $1.3\times 10^{-8}\text{Pa}$. 使用的 X 射线是 Mg 的 $K\alpha$ 特征线, 其能量 $h\nu=1253.60\text{eV}$. 退火过程是在同一个 XPS 系统中完成的, 退火的温度范围在 $250\sim 400^\circ\text{C}$, 退火时间为 1h. 为了很好反映退火过程中薄膜表面的元素化学状态, 使退火温度达到、并恒定在设置的温度. 恒温 1h 以后进行原位测量, 测量结束, 再升温到一个更高的退火温度.

3 结果与讨论

通过原子力显微镜的测量和分析, 观察到金属 Sn 氧化薄膜中金属 Sn 晶粒的高温氧化是一依赖晶面取向的各向异性过程, 在高温氧化的作用下金属 Sn 氧化薄膜的表面特征在另文中有较为详细的报道^[6].

图 1 所示的曲线是在金属 Sn 氧化薄膜表面上测量到的光电子能谱, 测量时的温度与室温一致. 从图 1 中可以发现, 金属 Sn 氧化薄膜表面的 $Sn3d_{5/2}$ 能谱具有相当复杂的结构. 与预期的不同, $Sn3d_{5/2}$ 不是由一个 Gaussian-Lorentzian 信号组成. 分析的结果 (见图 1) 表明, 得到的 $Sn3d_{5/2}$ 能谱起源于三个独立的 $Sn3d_{5/2}$ 信号, 其峰位分别在 485.14、486.78、487.56eV. 依据 Jie 等人^[7] 的研究, 峰位在 487.56eV 的 $Sn3d_{5/2}$ 信号来自于 SnO_2 中 Sn^{4+} 的 $Sn3d_{5/2}$, 而峰位分别在 485.14eV 和 486.78eV 的 $Sn3d_{5/2}$ 信号对应于金属 Sn 中的 Sn^0 和 Sn_2O_3 中的 Sn^{3+} . 面积积分可以得到金属 Sn 在这样三个化学状态中 Sn 的相对含量 (在金属 Sn 中的 5%、 Sn_2O_3 中的 52% 和 SnO_2 中的 43%). 这个结果表明, 由于受到空气中 O_2 的影响, 在金属 Sn 薄膜的表面区域可以形成完全氧化的 SnO_2 . 因此, 金属 Sn 薄膜的表面是相当化学活性的, 在室温下也非常容易与空气中的 O_2 发生反应, 并在金属 Sn 薄膜表面上生成金属 Sn 的氧化物. 在另一个工作中, 发现在 550°C 的 O_2 气氛中, 金属 Sn 的薄膜被完全氧

化, 并形成了唯一的 SnO_2 [6]. 同时, 在图 1 中可以看到金属 Sn 氧化薄膜中的 $\text{O}1s$ 能谱能够分解出峰位分别在 530.85、532.01、532.77 eV 的三个独立 $\text{O}1s$ 信号, 考虑到 Sn 和 O 电负性的差别, 以及在成键过程中可能发生的电荷转移现象, 峰位在 530.85 eV 的 $\text{O}1s$ 信号是与金属 Sn 氧化物中 O^{2-} 对应的 $\text{O}1s$ 信号, 另外两个独立的 $\text{O}1s$ 信号分别对应于吸附在薄膜表面氧粒子的 $\text{O}1s$ 信号. 然而在高温完全氧化的 SnO_2 薄膜表面, 观察到的吸附氧粒子只有一种状态 (图 1 中的 O_I), 其 $\text{O}1s$ 信号的峰位是在 532.77 eV 左右 [6]. 因此, 金属 Sn 氧化薄膜的表面上还存在另一种状态的吸附氧粒子 (图 1 中的 O_{II}). 在 SnO_2 的表面, 吸附氧粒子可能具有的形式是: 中性的氧分子 O_2 、负电性的氧分子 O_2^- 、负电性的氧离子 O^- [5]. 与属于物理吸附前者相比, 后两者的吸附是化学性质的, 并具有较强的吸附能. 在较低的温度 ($<180^\circ\text{C}$) 下, 氧同位素交换的实验已经指明, SnO_2 表面上吸附的氧粒子主要是负电性的氧分子 O_2^- [8]. 在以上讨论的基础上, 可以相信峰位在 532.77 eV 的 $\text{O}1s$ 信号对应于吸附的 O_2^- . 相对于吸附 O_2^- 中 $\text{O}1s$ 的峰位, 峰位 532.01 eV 的 $\text{O}1s$ 信号移向了较低结合能的位置. 所以, 与 $\text{O}1s$ 峰位在 532.77 eV 的吸附 O_2^- 相比, $\text{O}1s$ 峰位在 532.01 eV 有吸附氧粒子应该具有较强的负电性. 换句话说, $\text{O}1s$ 峰位在 532.01 eV 的吸附氧粒子可以认为是负电性的 O^- . 根据以上讨论, 说明在部分氧化的金属 Sn 氧化薄膜表面上同时存在负电性的吸附氧离子 O^- 和负电性的吸附氧分子 O_2^- .

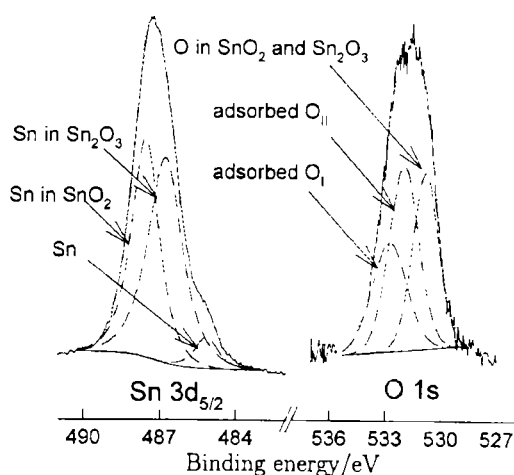


图 1 金属 Sn 氧化薄膜表面上元素 Sn 和 O 的 XPS 能谱

Fig.1 Elements Sn and O XPS spectra measured from the surface of the oxidized Sn film

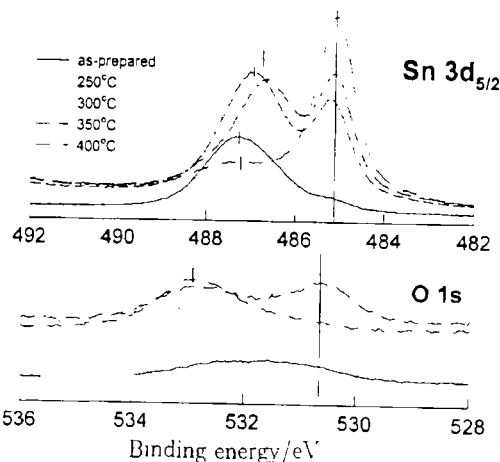


图 2 真空中不同退火温度下金属 Sn 氧化薄膜表面上元素 Sn 和 O 的 XPS 能谱

Fig.2 Elements Sn and O XPS spectra of the oxidized Sn film annealed in vacuum at different annealing temperatures

针对研究的目的, 图 1 中的结果显示室温下空气中氧化的金属 Sn 氧化薄膜表面是理想的研究对象. 对于一个部分氧化的金属 Sn 氧化薄膜样品, 图 2 所示的是在不同退火温度下测量到的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 光电电子能谱. 比较图 1 和图 2, 真空中的高温退火明显地改变了元素 Sn 和 O 光电电子能谱的形状, 在真空退火 (退火温度 $250\sim400^\circ\text{C}$) 的过程中, $\text{Sn}3d_{5/2}$ 光电电子能谱显示出两个主要信号的贡献: 其中一个信号的峰位几乎不随退火温度发生变化, 保

持在 485.14eV 左右, 而另一个信号的峰位随退火温度而变化. 比较图 1 的结果, 可以认为图 2 中峰位保持在 485.14eV 左右的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 信号与 Sn 中的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 对应, 另外一个对应于 Sn 氧化物中的 $\text{Sn}3d_{5/2}$. 注意到一个有趣的现象, 由于真空中高温退火的影响, $\text{O}1s$ 光电子能谱同样突出了两个主要的信号: 其中一个信号的峰位随退火温度的升高逐步移向较高结合能的位置, 从退火温度 250°C 下的 532.61eV 移到 400°C 下的 532.91eV; 另一个信号的峰位与退火温度的关系并不明显, 在 530.84eV 附近. 峰位在 532.61~532.91eV 之间的 $\text{O}1s$ 信号, 基本上可以认为是对应于吸附氧粒子中的 $\text{O}1s$, 而峰位在 530.84eV 附近的 $\text{O}1s$ 信号与金属 Sn 氧化物中的 $\text{O}1s$ 对应.

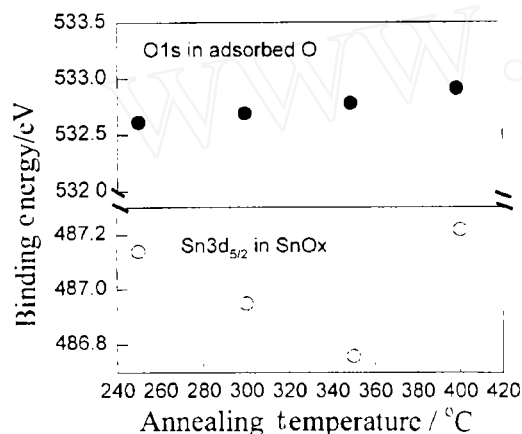


图 3 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的结合能与退火温度的关系
Fig.3 Dependence of binding energies of $\text{Sn}3d_{5/2}$ and $\text{O}1s$ on annealing temperature

$\text{Sn}3d_{5/2}$ and $\text{O}1s$ corresponding to Sn oxides and adsorbed oxygen particles, respectively

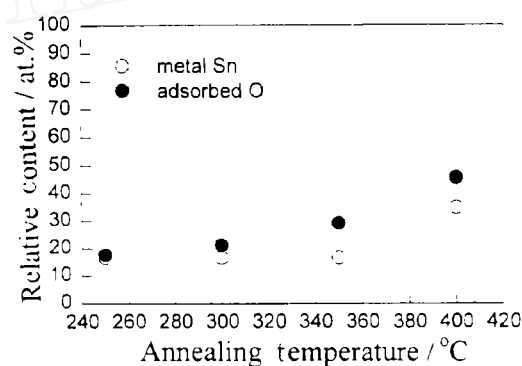


图 4 吸附氧粒子中 O 的相对含量和 Sn 在金属 Sn 中的相对含量与退火温度的关系

Fig.4 Dependence of the relative contents of O in the adsorbed oxygen particles and of Sn in metallic Sn on the annealing temperature, respectively

为了进一步简化问题的复杂性, 下面仅仅分析和讨论图 2 中所示的元素 Sn 和 O 光电子能谱中随退火温度变化的部分. 图 3 显示的是 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的结合能随退火温度的变化情况. 能够看出, 与金属 Sn 氧化物对应的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 结合能随退火温度的升高并没有显示出单调的变化: 在 250~350°C, 随退火温度的升高, $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的结合能缓慢地降低, 逐步接近 Sn_2O_3 中 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的结合能 (486.78eV); 一旦退火温度 >350°C, $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的结合能反而急剧增加, 更加接近 SnO_2 中的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的结合能 (487.56eV). 在 350°C 的退火温度以下, $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的结合能与退火温度的关系说明, 与 Sn^{3+} 对应的 Sn_2O_3 比与 Sn^{4+} 对应的 SnO_2 稳定, 同时 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 结合能随退火温度升高的原因与 $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn}_2\text{O}_3$ 的转变过程有关. 在这个转变过程中, 金属 Sn 价态发生了变化, 并引起 Sn 与 O 之间的电荷交换, 其本身也是一个退氧化的过程: $2\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{O}$. 当退火温度 >350°C 时, 既然与金属 Sn 氧化物对应的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 结合能反而接近 487.78eV, 因此, 与处于不完全氧化状态的 Sn^{3+} 相比, 处于完全氧化状态的 Sn^{4+} 却变得相对的稳定. 作为一个结果, 表明 >350°C 退火, 金属 Sn 的氧化状态主要依赖于热力学的平衡条件. 在 >250°C 的真空退火过程中, 与金属 Sn 氧化物中的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 结合能的变化不同, 吸附氧粒子中 $\text{O}1s$ 的结合能随退火温度的升高逐步增加. 在高温退火过程

中, 引起吸附氧粒子中 O1s 结合能增加的原因, 可以归结于吸附氧粒子状态的变化. 经过 250°C 的真空退火, O1s 的结合能大约为 532.61 eV, 接近 O_2^- 中的 O1s 的结合能, 说明经过 250°C 的真空退火吸附的负电性氧离子 O^- 与中性氧原子 O 发生了 $O^- + O \rightarrow O_2^-$ 的电化学反应, 中性氧原子 O 依赖于 $2SnO_2 \rightarrow Sn_2O_3 + O$ 的退氧化过程, 其结果使得吸附氧粒子中负电性氧分子 O_2^- 数量的增加, O_2^- 中 O1s 信号所占的比重随之增大. 随退火温度的升高并达到 350°C 时, 吸附氧粒子中 O1s 的结合能非常接近 O_2^- 中 O1s 的结合能 (532.77 eV). 因此, 在较高的退火温度下吸附氧粒子主要是负电性的氧粒子 O_2^- . 当退火温度提高到 400°C, 吸附氧粒子中 O1s 的结合能 (532.91 eV) 已经大于 O^- 中的 O1s 的结合能, 意味着薄膜表面上已经形成了部分中性的吸附氧分子 O_2 . 中性吸附氧分子的形成, 同样与退氧化过程中逃逸的中性氧原子有关, 可能的反应式是 $O + O \rightarrow O_2$. 中性的吸附氧分子中 O 原子之间没有任何的电荷转移, 所以, O_2 中 O1s 的峰位相对于 O_2^- 中 O1s 的峰位将会移动到更高的结合能的位置.

图 4 显示的是吸附氧粒子中 O 的相对含量以及 Sn 在金属 Sn 中的相对含量与退火温度的关系. 随退火温度的升高, 吸附氧粒子中 O 的相对含量增加; 在 350°C 的退火温度以下, Sn 在金属 Sn 中的相对含量几乎不变, 当退火温度高于 350°C 时, Sn 在金属 Sn 中的相对含量明显地增大. 在真空下的高温退火过程中, 吸附氧粒子中 O 的相对含量随退火温度增加, 吸附氧粒子增加的唯一来源是从金属 Sn 氧化物中逃逸出来的氧粒子. 在 350°C 退火, 从图 4 中可以看到吸附氧粒子中 O 的相对含量随退火温度增加的同时, Sn 在金属 Sn 中的相对含量并没有明显的变化. 所以, 在 350°C 的退火温度下, 随退火温度的升高只会发生 $SnO_2 \rightarrow Sn_2O_3$ 的转变, 与此同时伴随着 O 的逃逸 ($2SnO_2 \rightarrow Sn_2O_3 + O$) 和吸附氧粒子中 O 相对含量的增加, 与从图 3 中得到的结论完全一致. $SnO_2 \rightarrow Sn_2O_3$ 的转变过程中, 金属 Sn 的氧化态从 Sn^{4+} 转变到 Sn^{3+} , 所以, 导致吸附氧粒子中 O 的相对含量增加, 而金属 Sn 中 Sn 的相对含量几乎不变. 当退火温度 >350°C 时, 从图 3 的结果中已经知道 SnO_2 是相对稳定的, 图 5 中, Sn 中相对含量的增加表明, Sn_2O_3 中的 Sn^{+3} 转变为金属 Sn 中的 Sn^0 . 在 $Sn^{+3} \rightarrow Sn^0$ 的过程中, 同样伴随着退氧化的过程 ($Sn_2O_3 \rightarrow 2Sn + 3O$), 原子 O 的继续逃逸, 并相继吸附在薄膜的表面, 进一步导致吸附氧粒子的堆积. 因此, 金属 Sn 中 Sn 的相对含量急剧增加, 与此同时, 吸附氧粒子中 O 的相对含量也随之增加. 在一定的范围内, 部分堆积的中性氧原子相互成键, 并形成吸附的中性氧分子 O_2 .

4 结论

XPS 的测量表明金属 Sn 氧化薄膜的表面上同时存在化学吸附的负电性 O^- 和 O_2^- . 随退火温度的提高, 吸附氧粒子中 O 的相对含量增加, 同时与吸附氧粒子对应的 O1s 峰位逐步移向高结合能的位置, 意味吸附氧粒子从负电性较强的吸附状态转变到负电性较弱的吸附状态. 当退火温度 <350°C 时, Sn 在金属 Sn 中的相对含量几乎不随退火温度发生变化, 与 Sn 氧化物对应的 $Sn3d_{5/2}$ 峰位随退火温度的升高逐步移到 Sn_2O_3 中 $Sn3d_{5/2}$ 结合能的位置; 当退火温度 >350°C 时, 薄膜表面可能形成了物理吸附的中性 O_2 , 并且 Sn 在金属 Sn 中的相对含量迅速增加, 但是, 与 Sn 氧化物对应的 $Sn3d_{5/2}$ 峰位却移到了与 SnO_2 对应的 $Sn3d_{5/2}$ 结合能的位置, 说明热力学的平衡条件在这个高温退氧化过程中起着一定的作用.

参 考 文 献

- 1 Nitta M, Groppelli M. *J. Electron. Mater.*, 1979, **8**: 571-575
- 2 Sberveglieri G, Groppelli S, Nelli P. *Sensors and Actuators*, 1991, **B4**: 457-461
- 3 Park S S, Mackenzie J D. *Thin Solid Films.*, 1996, **274**: 154-159
- 4 Ansari S G, Boroojerdian P, Kulkarni S K, et al. *J. Matter. Science: Materials in Electronics*, 1996, **7**: 267-270
- 5 Hozer L. *Semiconductor Ceramics: Grain Boundry Effects*. Ellis Horwood, New York, 1994. 157-187
- 6 严 辉, 马黎君, 陈光华等人. 物理学报, 1997, **46** (8): 1058-1664
- 7 Jie L, Chao X. *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **119**: 37-41
- 8 Tamaka K, Miyahara K. *J. Chem. Soc. Commu.*, 1973, 887-891

Vacuum Annealing and in-Situ XPS Measurement of Oxidized Sn Films

YAN Hui MA Li-Jun CHEN Guang-Hua

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University Beijing 100022 China)

WONG Sci-Ping¹ MAN Wah-Kit¹ KWOK Wei-Man²

(Department of Electronic Engineering¹ Departement of Chemistry², the Chinese University of
Hongkong, Shatin, Hongkong China)

Abstract

The dependence of chemisitry properties of elements Sn and O on the surface of oxidized Sn films on vacuum annealing was studied. By using in-situ measurements of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it was found that great number of negatively charged particles (such as O^- and O_2^-) were adsorbed on the surface. The amount of the adsorbed oxygen particles increased with the annealing temperature (T_{ann}), and then the adsorbed oxygen particles became less charged. The increase in the number of the adsorbed oxygen particles is attributed to the transition from SnO_2 to Sn_2O_3 as $T_{ann} \leq 350^\circ C$. At $350 \leq T_{ann} \leq 400^\circ C$, the relative content of Sn in metallic Sn phase increased suddenly with T_{ann} due to the transition from Sn^{3+} to Sn^0 , which resulted in releasing and successively piling up of O particles adsorbed on the surface. Moreover, SnO_2 became more stable than Sn_2O_3 in the case of higher annealing temperauters, as say $T_{ann} \geq 350^\circ C$. The adsorbed states of the oxygen particles on the surface and the correlation between the adsorbed states and annealing temperature were also discussed.

Key words oxidized Sn film, vacuum annealing, in-situ XPS measurements