

文章编号: CN31-1363(2000)01-0188-05

## ITO 薄膜的光电子能谱分析

陈 猛, 裴志亮, 白雪冬, 黄荣芳, 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

**摘 要:** 运用 XPS 分析了 ITO 薄膜真空退火前后各元素化学状态的变化情况. 研究表明, 低温直流磁控反应溅射 ITO 薄膜退火前后 Sn 和 In 处于各自相同的化学状态中. O 以两种化合状态  $O_I$  和  $O_{II}$  存在, 其结合能值分别为  $529.90 \pm 0.30$  eV 和  $531.40 \pm 0.20$  eV, 分别对应着氧充足和氧缺乏状态. 两者面积之比  $R_{O_I/O_{II}}$  从薄膜表面到体内逐渐增大. 退火后薄膜表面的  $R_{O_I/O_{II}}$  小于未退火薄膜表面的  $R_{O_I/O_{II}}$ ; 经  $Ar^+$  刻蚀 20min 后, 退火薄膜体内的  $R_{O_I/O_{II}}$  大于未退火薄膜体内的  $R_{O_I/O_{II}}$ . 这些结果表明, ITO 薄膜中氧缺位状态主要分布在薄膜表层.

**关 键 词:** 化学状态; 光电子能谱; Gaussian 拟合

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

### 1 引言

掺锡氧化铟 ( $In_2O_3:Sn$ , 即 ITO) 氧化物半导体薄膜在光电子器件方面已获得了广泛的应用. 尽管人们用各种手段在较高的衬底温度 ( $>300^\circ C$ ) 下制备出了高质量的 ITO 薄膜 (可见光区透射率约 88%, 电阻率  $<2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ ), 低温以至室温下薄膜的制备及其性能研究却并未得到足够的重视<sup>[1,2]</sup>, 低温沉积薄膜在塑料液晶显示器、柔性电光器件、可折叠显示器等温度敏感衬底上的应用有显而易见的优势<sup>[3]</sup>. 另一方面, ITO 薄膜中复杂的原胞结构和复杂的掺杂机制 (氧缺位和  $Sn^{4+}$  对  $In^{3+}$  的替换) 导致对薄膜基本性质 (导电机理、能带结构等) 的认识还存在很大的差异<sup>[4~6]</sup>. ITO 薄膜中氧的化学状态对薄膜电学性能有决定性的影响, 特别是低温沉积薄膜 (低于  $200^\circ C$ , 通常形成非晶 ITO 薄膜)<sup>[7]</sup>. 研究薄膜中氧的化学状态, 对深入理解薄膜的电学性质是十分重要的.

本文利用直流磁控反应溅射铟锡合金靶, 室温下在硅 (100) 衬底上制备 ITO 薄膜, 并在真空中经  $300^\circ C$  退火 60min, 用 XPS 分析了退火前后薄膜中各元素的化学状态.

### 2 实验过程

样品制备是在普通商用直流磁控溅射设备上制得. 所用铟锡合金靶的质量比为 90%:10%. 基片为硅 (100). 真空退火在反应室中进行, 真空度  $<2 \times 10^{-3} Pa$ . 退火前薄膜的电阻率为  $9.40 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ , 退火后薄膜的电阻率为  $3.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ . 薄膜的 XRD 结果表明薄膜为立

收稿日期: 1999-02-11, 收到修改稿日期: 1999-05-24

基金项目: 沈阳市科技攻关项目

作者简介: 陈猛, 男, 1971 年生, 博士. 现通讯地址: 中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室, 上海 200050

方铁锰矿  $\text{In}_2\text{O}_3$  结构. XPS 的测量是在法国 RIBER 公司生产的 LAS-3000 表面分析系统上完成的. 结合能的定标采用  $\text{C}1s$  峰 (结合能为 285.0eV).

### 3 实验结果和讨论

图 1 给出了在 Si (100) 上室温制备和真空中退火 60min 后薄膜表面 Sn 的 XPS 谱图. 由图可知, 退火前表面 Sn  $3d_{3/2}$  的结合能为 486.60 eV, Sn  $3d_{5/2}$  为 495.15 eV, 其差值为 8.55 eV; 经真空中 300 °C 退火后表面 Sn  $3d_{3/2}$  的结合能为 486.15 eV, Sn  $3d_{5/2}$  为 494.60 eV, 其差值为 8.45 eV. 分别经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后 (约 30 nm), 未退火薄膜中 Sn  $3d_{5/2}$  与 Sn  $3d_{3/2}$  的差值为 8.50 eV; 退火后薄膜中 Sn  $3d_{5/2}$  与 Sn  $3d_{3/2}$  的差值为 8.45 eV. 从上可知, 无论退

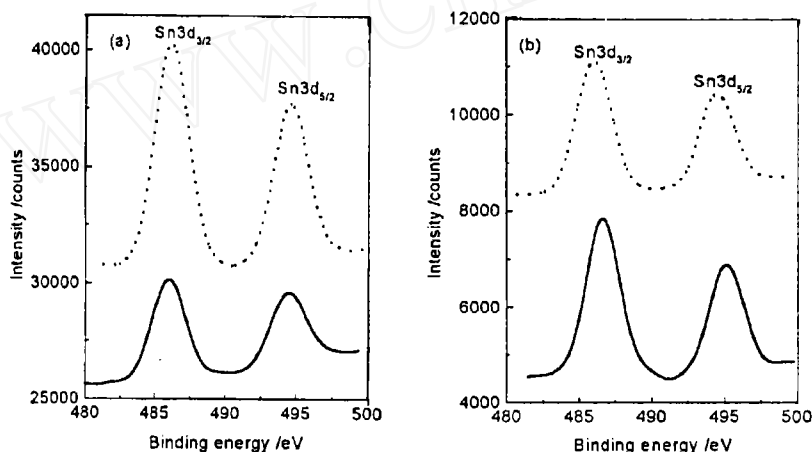


图 1 退火前 (a) 后 (b) 薄膜中 Sn  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$  的光电子能谱峰

Fig. 1 Sn  $3d_{3/2}$  and  $3d_{5/2}$  ESCA peaks for Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films before (a) and after annealing in vacuum at 300°C (b)

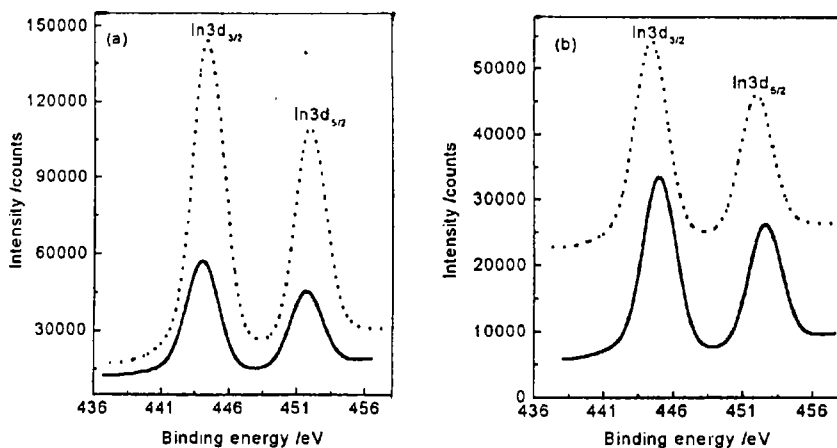


图 2 退火前 (a) 后 (b) 薄膜中 In  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$  的光电子能谱峰

Fig. 2 In  $3d_{3/2}$  and  $3d_{5/2}$  ESCA peaks for Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films before (a) and after annealing in vacuum at 300°C (b)

火前后或是刻蚀与否,  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  与  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  的结合能差为  $8.50 \pm 0.05 \text{ eV}$ , 考虑到实验误差, 认为退火前后 Sn 所处的化学状态相同, 即 Sn 以  $\text{Sn}^{4+}$  的形式存在<sup>[8]</sup>. 图 2 给出了对应图 1 的样品中 In 的 XPS 谱图. 退火前表面 In  $3d_{3/2}$  和 In  $3d_{5/2}$  的结合能分别为 444.00 eV 和 461.75 eV, 其差值为 7.75 eV;  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后, In  $3d_{3/2}$  和 In  $3d_{5/2}$  的结合能分别为 444.45 eV 和 452.00 eV, 其差值为 7.55 eV. 退火后表面 In  $3d_{3/2}$  和 In  $3d_{5/2}$  的结合能分别为 445.00 eV 和 452.60 eV, 差值为 7.60 eV; 经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后, In  $3d_{3/2}$  和 In  $3d_{5/2}$  的结合能分别为 444.45 eV 和 452.00 eV, 差值为 7.55 eV. 以上结果表明, 薄膜中 In  $3d_{5/2}$  和 In  $3d_{3/2}$  的结合能差为  $7.65 \pm 0.10 \text{ eV}$ . 这些值同金属 In 和 InO 中 In 的结合能值相差甚远, 结合对薄膜的 XRD 研究结果<sup>[9]</sup>, 认为退火前后薄膜中 In 均是以  $\text{In}^{3+}$  的形式存在的. 以上的结果表明, 直流磁控室温反应溅射 In/Sn 合金靶获得的为 Sn 掺杂的  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) 薄膜.

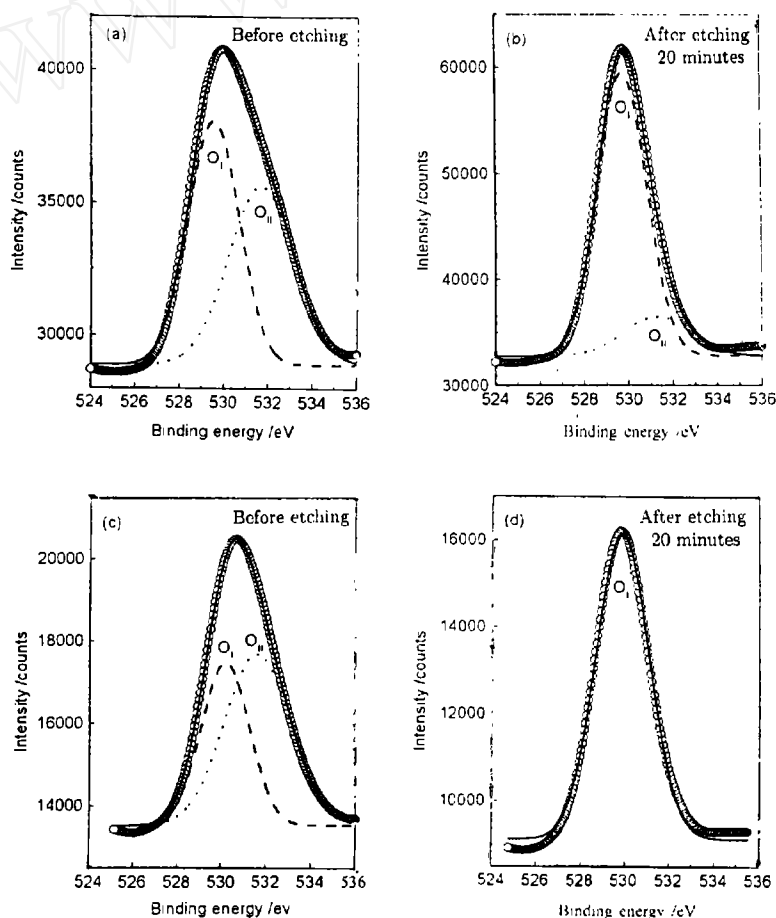


图 3 退火前 (a)、(b) 和退火后 (c)、(d) 薄膜表面及经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后 O1s 的光电子能谱及其 Gaussian 拟合峰

Fig. 3 O1s ESCA peaks and its Gaussian resolved peaks for in Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films before (a),(b) and after annealing at  $300^\circ\text{C}$  (c),(d)

Solid line: Gaussian fitting peak; dashed line:  $\text{O}_I$  peak; dotted line:  $\text{O}_{II}$  peak

图 3 给出了退火前后薄膜表面 (即未经  $\text{Ar}^+$  刻蚀) 及经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后  $\text{O}1s$  的 XPS 谱图. 由图可以明显的看出,  $\text{O}1s$  至少包含两种化学状态. 对在位薄膜表面 (图 3a) 的  $\text{O}1s$  峰进行 Gaussian 拟合结果表明,  $\text{O}1s$  可以分解为结合能分别为 529.56 eV 的  $\text{O}_I$  (dash line) 和 531.67 eV 的  $\text{O}_{II}$  (dot line) 的两个峰, 两峰差约为 2.11 eV. 然而, 这两个峰的拟合峰同测量得到的峰型约有差异, 如果用 3 个 Gaussian 峰对该峰进行拟合, 则所得峰同原峰相当吻合, 但第三个峰的结合能位于 535.40 eV 左右, 且峰半高宽很大, 面积很小. 与已知氧化物中  $\text{O}1s$  结合能比较, 第三个峰的存在是不可靠的. 因此, 认为两个 Gaussian 峰的拟合更合理,  $\text{O}_{II}$  的结合能值较大可能受到吸附氧或水蒸气的影响. 两峰面积之比  $R_{\text{O}_I/\text{O}_{II}}$  为 1.06; 经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后 (图 3b), Gaussian 拟合所得的  $\text{O}_I$  和  $\text{O}_{II}$  的结合能分别为 529.73 eV 和 531.28 eV, 面积之比为 5.25. 这表明薄膜体内  $\text{O}_{II}$  所占比例显著减小. 退火后薄膜表面 (图 3c)  $\text{O}1s$  峰的 Gaussian 拟合结果表明  $\text{O}_I$  峰位于 530.19 eV,  $\text{O}_{II}$  位于 531.62 eV, 面积比为 0.69; 经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 20min 后 (图 3d),  $\text{O}_I$  的结合能为 529.90 eV, 而  $\text{O}_{II}$  的峰几乎不存在. 比较上面的结果可知, 薄膜表面  $\text{O}_{II}$  所占比例较体内为高; 退火后薄膜表面  $\text{O}_{II}$  所占比例较之退火前薄膜表面  $\text{O}_{II}$  所占比例高, 而退火后薄膜体内  $\text{O}_{II}$  所占比例却较退火前薄膜体内  $\text{O}_{II}$  所占比例低. 对退火前后薄膜体内  $\text{O}1s$  这两个峰面积比从薄膜表面到体内的变化关系的详细研究表明<sup>[10]</sup>, 随从薄膜表面到体内的变化, 对应低结合能的  $\text{O}_I$  峰比例逐渐增大, 对应高结合能的  $\text{O}_{II}$  峰的比例逐渐减小. 缺氧状态下退火后的薄膜表面  $\text{O}_{II}$  峰占的比例较之未退火薄膜的大, 但随向薄膜体内的延伸而迅速地减小. Fan.J.C.C<sup>[8]</sup> 等曾报道认为, 薄膜中  $\text{O}1s$  的这两种状态对应了薄膜中 O 所处的不同化学状态: 氧充足和氧缺乏. 这两种不同的化学状态导致了  $\text{O}1s$  结合能的差异. 本实验表明, 对应不同  $\text{O}1s$  结合能的化学状态从薄膜表面到体内是变化的: 氧缺乏状态逐渐减少, 而氧充足状态逐渐增多. 尽管认为氧化物中  $\text{O}1s$  的这种双重结合能共存现象是普遍的<sup>[11]</sup>. 但对透明导电氧化物半导体薄膜来说, 氧缺乏状态意味着氧空位的数目, 而后者直接同薄膜中的载流子浓度数量相关. 通常认为, 一个氧空位提供 2 个自由电子并在能带结构中引入施主杂质能级. 因此, 氧缺乏状态随薄膜表面到体内的变化显示了薄膜表面到体内的导电机制的变化. 实验表明, 表面  $\text{O}_{II}$  所占比例愈高, 薄膜的导电性愈好. 因此, ITO 薄膜的导电可能并非整个薄膜体的均匀导电模式, 而很可能主要由氧缺乏的表面层导电决定<sup>[10]</sup>. 氧缺位状态对 ITO 薄膜导电机制的影响还需进一步做更深入的工作.

## 4 结论

退火前后薄膜表面及刻蚀后薄膜中  $\text{In } 3d_{5/2}$  和  $\text{In } 3d_{3/2}$  的结合能差为  $7.65 \pm 0.10$  eV,  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  和  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  的结合能差为  $8.50 \pm 0.05$  eV, 表明退火前后薄膜表面和体内 Sn 和 In 分别处于各自相同的化学状态中. 对  $\text{O}1s$  峰的 Gaussian 拟合表明, 它由足氧状态的低结合能  $\text{O}_I$  峰和缺氧状态的高结合能  $\text{O}_{II}$  峰构成. 其结合能值分别为  $529.90 \pm 0.30$  eV 和  $531.50 \pm 0.30$  eV. 薄膜表面  $\text{O}_{II}$  峰所占比例较体内所占比例大; 较之未退火薄膜, 真空退火处理后薄膜中  $\text{O}_{II}$  更趋向于薄膜表层. 这些结果表明, 氧缺乏状态主要存在于薄膜表层.

**致谢** 本实验中的光电子能谱测试是中国科学院金属研究所 24 室孙玉珍老师完成的, 在此表示诚挚的谢意.

## 参考文献:

- [1] Wu W F, Chiou B S. *Thin Solid Film.*, 1997, **298**: 221-227.
- [2] Dobrowolski J A, Ho F C, Menagh D, *et al.* *Appl. Opt.*, 1987, **26**: 5204-5211.
- [3] Chiou B S, Hsieh S T, Wu W F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1740-1744.
- [4] Hamberg I, Granqvist C G. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**: R123-R158.
- [5] Radhouane B H T, Takayuki B, Yutaka O, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 2631-2645.
- [6] Naoaki T, Hidefumi O, Shigesato Y, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 978-989.
- [7] Bellingham J R, Phillips W A, Adkins C J. *J. Phys: Condens. Matter.*, 1990, **2**: 6207-6221.
- [8] Fan J C C, Goodenough J B. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**: 3524-3531.
- [9] Chen M, Bai X D, Gong J, *et al.* *J. Mater. Sci. Tech.*, in press.
- [10] Chen M, Huang R F, Wen L S. '99 Asian Conference on Electrochemistry, Japan, May, 1999 (invited paper).
- [11] Bonnelle J P, Grimblot J, Huysser A D. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1975, **1**: 151-160.

## X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of ITO Thin Films

CHEN Meng, PEI Zhi-Liang, BAI Xue-Dong, HUANG Rong-Fang, WEN Li-Shi  
(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

**Abstract:** The chemical states of In, Sn and O in Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films were investigated by using X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that Sn and In respectively exist in a same chemical state for both as-deposited and post-annealed films. Two types of  $\text{O}^{2-}$  ions,  $\text{O}_\text{I}$  and  $\text{O}_\text{II}$ , can be distinguished by Gaussian simulation.  $\text{O}_\text{I}$  has a binding energy of  $529.90 \pm 0.30$  eV which is in oxygen sufficient region, and  $\text{O}_\text{II}$  has a binding energy of  $531.40 \pm 0.2$  eV which is in oxygen deficient regions. Oxygen deficient regions mainly exist in the surface layer.

**Key words** chemical state; XPS; Gaussian simulation