

同步辐射光电子能谱对 ITO 表面的研究*

来 冰 丁训民 袁泽亮 周 翔 廖良生 张胜坤 袁 帅 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

陆尔东 徐彭寿 张新夷

(中国科学技术大学同步辐射实验室 合肥 230019)

摘要 首次利用同步辐射光电子能谱(SRPES)研究了铟锡氧化物(ITO)薄膜表面的化学状态。发现 ITO 表面的铟和锡分别具有多种价态。对比真空退火前后 ITO 样品的电阻率与透射率,结合对 ITO 导电机理的分析讨论,可以认为 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 与 Sn_2O_4 的含量变化是影响 ITO 的导电与透光性能的主要原因。

PACC: 7960, 7360F, 7865

1 引言

铟锡氧化物(ITO)薄膜是一种具有较高电导率并且在可见光范围透明的材料,它可用真空淀积等方法涂覆于玻璃表面。这种既透光又导电的特殊性能使 ITO 被广泛用作多种光电子器件的电极材料,包括有机电致发光器件^[1,2],太阳能电池(solar cell)^[3,4],液晶显示器等。仅以有机电致发光器件为例,人们在镀有 ITO 薄膜的玻璃上淀积有机发光层或空穴传输层,利用 ITO 作阳极为复合发光提供空穴,发光层产生的光从 ITO 玻璃一侧透射出来。不同的 ITO 表面处理会对器件的发光效率和寿命产生影响。对此类器件的失效研究发现,热效应带来的 ITO/有机物界面受损和有机电致发光器件的失效有密切的关系^[5]。ITO 膜的性质往往直接影响着上述器件的工作性能。

对 ITO 的研究早期工作的重点主要在膜的制备上。近年来,随着有机发光器件逐渐成为研究的热点,人们开始关注 ITO 衬底的特性与器件性能间的关系。一些研究人员发现,对 ITO 表面进行适当处理能有效地改善有机发光器件的性能^[6-8]。但 ITO 表面的性质究竟如何影响它在器件中的应用仍是一个不十分清楚的问题。

迄今为止,对 ITO 表面化学成分的研究多用常规 X 射线光电子能谱(XPS)^[9]或俄歇电

* 国家自然科学基金资助课题(69776034)

来 冰 女, 1973 年出生, 硕士研究生, 从事凝聚态表面物理研究

丁训民 男, 副教授, 长期从事光电子能谱研究

1998-08-11 收到, 1999-02-03 定稿

子能谱(AES)^[6,10]. 由于不同价态的铟、锡氧化物的相对化学位移较小, 常规手段因分辨率的限制而无法准确地加以区分. 同步辐射光电子能谱(SRPES)因光子能量连续可变和单色性好, 具有二者无法与之相比的高表面灵敏度与分辨率, 使得更仔细地分析 ITO 表面化学状态成为可能

本文利用 SRPES 对 ITO 表面铟、锡的化学状态进行分析, 发现铟、锡在 ITO 中分别有三种氧化状态, 对样品进行真空 450 °C 退火后 In 进一步氧化, 而 Sn₂O₃ 成分增加. 结合表面成分的变化, 对退火后 ITO 电阻率的增加及透射率减小作了初步的探讨, 认为 In₂O₃ 与 Sn₂O₃ 的含量变化是影响 ITO 的导电性能与透光性能的主要原因

2 实验

本实验采用的样品为玻璃上淀积的厚约 1 μm 的 ITO 薄膜, 方块电阻 200 Ω/□. 样品经丙酮、酒精等有机溶剂依次超声清洗以去脂, 再在去离子水中超声清洗, 用 N₂ 吹干后传入 SRPES 的超高真空预室

SRPES 测量在中国科学技术大学国家同步辐射实验室进行. 谱仪上除了 SRPES 以外还有常规 XPS, 并带有退火装置. 实验过程中本底真空优于 5×10^{-8} Pa. 为了得到最表面的信息和最大的光电离截面, 对于 In 4d 和 Sn 4d, 我们选择的光子能量为 90 eV. 常规 XPS 采用 Al Kα 线作为激发源, 其光子能量为 1486.6 eV. 实验中还对样品真空退火前后分别测了透射率与电阻率的变化. 其中透射率用荧光光谱仪测量, 电阻率的测量使用国产数字式四极探针装置

3 实验结果与讨论

图 1、图 2 为常规清洗的 ITO 表面及在超高真空中经过退火处理后表面 In 4d、Sn 4d 的同步辐射光电子能谱. SRPES 所具备的高分辨率使得 4d 峰的自旋-轨道分裂得以分辨, 因此两者的谱峰均采用固定自旋-轨道分裂的高斯函数进行拟合. 参照以前的工作^[11], In 4d 和 Sn 4d 的自旋-轨道分裂值分别取 0.85 eV 和 1.00 eV, 4d_{5/2} 和 4d_{3/2} 分支比都是 1.5, In 4d 与 Sn 4d 的氧化态高斯峰宽分别为 0.71 eV 和 0.90 eV, 金属 In 4d 高斯峰宽 0.50 eV. 固定峰宽, 通过优化解谱得出峰位. 这里所说的峰位指的是以价带顶为参考点的芯能级主峰(d_{5/2})的结合能

图 1(a)、(b)和(c)所示分别为经清洗后、真空 450 °C 和 560 °C 退火后 ITO 表面 In 4d 的芯能级峰. 经过对谱峰的拟合, 对图 1(a)、(b)我们得到三种价态的 In 4d 峰, 峰位分别对应 17.7 eV、18.2 eV 和 18.8 eV. 图 1(c)除了以上三个峰外还有对应 16.9 eV 的峰. 由于铟在多种不同价态氧化物中的结合能相差 0.5~1.0 eV, 常规 XPS 谱很难准确地逐一区分出来. 已有的文献中常规 XPS 测量 In 3d_{5/2}, 给出金属 In 3d_{5/2} 的峰位在 443.8 eV^[12], 而 In₂O₃ 峰位在 444.9 eV^[13], 两者之间的化学位移是 1.1 eV. 对于 ITO 中铟氧化物 Kato^[14]等人认为在 445.0 eV 处但未进行解谱分析. 为了准确地辨认 In 的化学状态, 本实验对 ITO 表面进行了超高真空退火处理. 一般 In 的化合物在 500 °C 以上分解形成金属 In, 我们发现当样品在 560 °C 退火 15 min 后在 ITO 表面出现了金属 In, 但处于化合物状态的 In 仍存在. 图 1(c)即

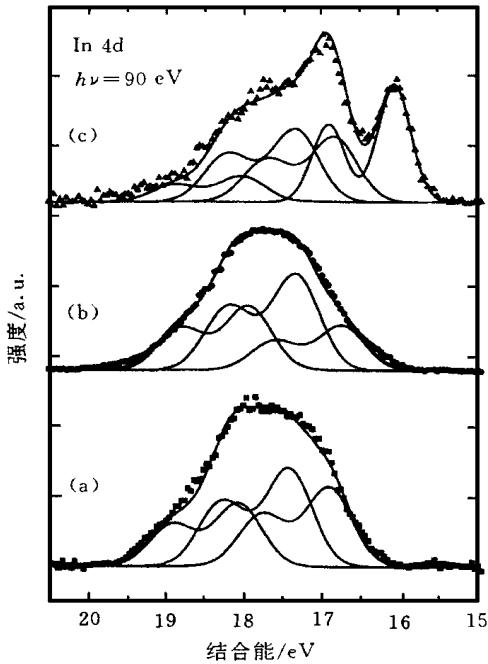


图 1 ITO 表面 In4d 芯电子能级的 SRPES 谱图
(a) 清洗后的 ITO, (b) 真空 450 退火,
(c) 真空 560 退火

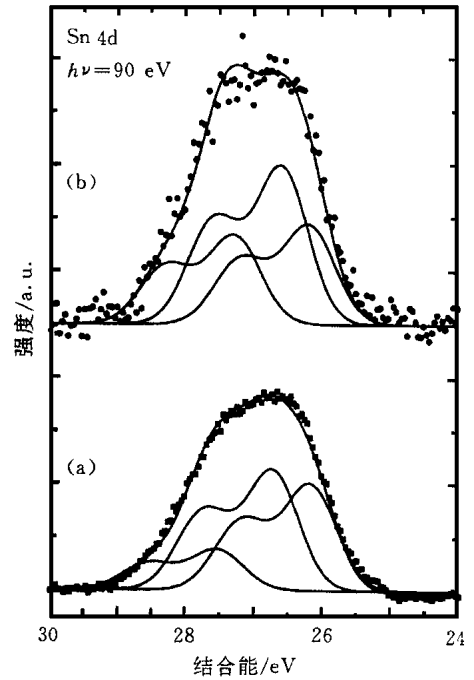


图 2 ITO 表面 Sn4d 芯电子能级的 SRPES 谱图
(a) 经清洗后的 ITO, (b) 真空 450 退火

560 退火后 In4d 的芯能级峰在 16.9eV 的峰是 In 的金属峰, 另外三个峰分别距离 In 金属峰 0.8eV、1.3eV 和 1.9eV。J. K. Han 等^[15]利用单色 XPS 测量硫化后的 InP 样品, 发现 In 的硫化物 In-S 和 In_2O_3 的 $\text{In}4d_{5/2}$ 峰相对于 InP 体的 $\text{In}4d_{5/2}$ 峰的化学位移是一样的。我们比较了 InP 硫化样品在真空退火后表面出现金属 In 的 In4d 芯能级同步辐射谱图, 发现 In-S 相对金属态 In 的化学位移为 1.3eV, 因此我们认为离金属 In 1.3eV (即结合能为 18.2eV) 的且峰最强的峰是 In_2O_3 的化学位移峰。ITO 中主要的成分是 In_2O_3 , 其峰最强也是理所当然的。我们从 SRPES 谱图上可以看到在 ITO 表面明显地还存在 In 的另两种化学状态。由于 In 是正三价的元素, 估计结合能高于 In_2O_3 的位移峰 (即结合能为 18.8eV) 有可能是在 ITO 薄膜制备过程中形成的更高价的锡氧化态, 但是这个化学状态在样品退火过程中始终存在, 因此对它的指认还有待于进一步的实验验证。 In_2O_3 是立方铁锰矿结构, 其中 In^{3+} 位于立方面心处, O^{2-} 分布在 In^{3+} 的四面体空隙处。稳定态的 In_2O_3 中 O^{2-} 是填满态, 当部分四面体空隙中的 O^{2-} 成为无序后会留出空位, 形成 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 。这些空位将对 In_2O_3 的导电机理产生影响。我们认为结合能为 17.7eV 的峰对应 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 。In 此时的价态介于 In_2O_3 与金属 In 之间, 但就现有的数据还无法确定 x 的大小。图 1(b) 给出了 ITO 在超高真空内 450 退火 15min 后测得的 In4d 峰。对比退火前的峰形, 发现退火后 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 成分明显减少, 而 In_2O_3 与结合能为 18.8eV 的化学状态成分比没有大的变化。由此, 我们认为在较高的温度下 ITO 表面 In 的低价氧化物量相对减少了。

图 2 所示的 Sn4d 的谱图中, (a) 是经清洁处理后送入真空腔体所测得的, (b) 是样品在

450 °C 退火 15 min 后测得的 XPS 经解谱多次拟合,可以得到三个峰,结合能分别对应 26.1 eV、26.6 eV 和 27.3 eV。ITO 中 Sn 的主要存在形式为 SnO₂,此时 Sn 的化合价为+ 4 价,相当于可以提供一个电子的施主,有助于提高 ITO 的导电性。从分峰谱中可以看到 26.6 eV 的峰强度最大,即对应了 SnO₂ 的化学态。在 450 °C 真空退火后 SnO₂ 占总的锡含量减少,这也将影响 ITO 的导电性能。Sn 与它的同族元素 Pb 和 Ge 一样具有一定的半金属特性,其氧化物并不完全遵守高价态对应高结合能的特点,早期用常规 XPS 谱得到的结果也不尽相同^[9, 16, 17]。1995 年 J. A. Tabor 等采用单色源的 XPS 测定 Sn 的氧化过程,提高了分辨率,发现 SnO 中 Sn3d_{5/2} 结合能比 SnO₂ 低 0.5 eV^[16]。由此,从 Sn4d 的同步辐射光电子能谱可以定出 SnO 对应了 26.1 eV 的结合能。John C. C. Fan 等^[9]提出 ITO 中除了 Sn 的一般氧化物 SnO₂ 和 SnO 以外还存在结构还不很清楚的第二相的 Sn₃O₄,对 ITO 薄膜的透明度有影响。Sn₃O₄ 往往容易在真空热淀积锡氧化物的过程中形成^[18]。ITO 中 Sn₃O₄ 的成分越多,其透射率也就越低,而且电阻率也会相应增大。在图 2 所示的 Sn4d 峰解谱后的分峰图中,看到在 SnO₂ 的高结合能方向有一个峰,并且锡的这种化学状态在 450 °C 退火后反而增加。比较退火前后样品的透射率发现退火后 ITO 的透射率由 90% 降至 85%,玻璃片颜色变暗。从图 1 中 In4d (b) 的谱图中并无单质 In 析出,可以排除由于金属 In 的偏析而导致 ITO 变暗的可能性,所以 ITO 变暗的主要原因是 Sn₃O₄ 的作用。我们推论对应 27.3 eV 的峰是 Sn₃O₄ 的贡献,当然准确的指认还需要用标样仔细测定。Fan 等认为 Sn 在 ITO 的表面只有 Sn²⁺ 与 Sn⁴⁺ 两种状态,而 Sn₃O₄ 主要存在于 ITO 体内。由于他们当时使用的是常规 XPS,分辨率和探测灵敏度受到限制。而我们采用 SRPES 在 ITO 表面观察到了 Sn₃O₄ 状态的存在,并且实验结果也反映了它对 ITO 透明度的影响。

由于器件工作时局部温度较高,热效应很难避免。那么器件发热后会对 ITO 玻璃的电学性质有些什么影响呢?对真空退火前后的 ITO 样品,我们用四极探针装置测量了其电阻率的变化。在退火前 ITO 的电阻率为 13.3 Ω·cm,退火后电阻率增至 41.0 Ω·cm。对其它 ITO 样品在真空 500 °C 以下退火,电阻率也出现了不同程度的增加。我们认为主要存在两个方面的原因。一是 In₂O_{3-x} 成分减少,即 ITO 中氧空位减少。在 In₂O_{3-x} 中,每个氧空位周围的 In³⁺-5s 比无氧空位时少一个与 O²⁻ 的共价键。因此对称的 In³⁺-5s 轨道在每个氧空位形成一个低于导带底的浅能级。当 x 较小时对称的 In³⁺-5s 轨道在每个氧空位形成一个可俘获两个电子的浅施主能级,对于 x 较大的 In₂O₃ 会形成简并半导体^[9]。所以当退火后 In 被进一步氧化,氧空位减少后会使得 ITO 电阻率变大。另一方面,对导电有贡献的另一主要成分 SnO₂ 的减少也将使 ITO 的电阻率提高。

利用已知的灵敏度因子和常规 XPS 所测的 In3d、Sn3d 和 O 1s 的强度,我们发现真空退火后 In、Sn 成分比变化不明显,而氧在退火后表面含量略有减少。所以我们认为决定 ITO 表面性质的主要原因来自于 ITO 表面 In、Sn 氧化状态的变化。表面灵敏度和分辨率都高的 SRPES 无疑是进行这方面研究的一个有效手段。

4 结论

利用 SRPES 研究 ITO 表面的化学状态发现,ITO 退火后电阻率增大与表面的 In₂O_{3-x} 成分和 SnO₂ 成分的减少有关。另外 Sn₃O₄ 成分增加后会使得 ITO 透射率降低。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl Phys Lett* , 1987, **51**: 913~ 915
- [2] J. H. Borroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown *et al* , *Nature*, 1993, **347**: 401~ 404
- [3] X. Li, M. W. Wanlass, T. A. Gessert *et al* , *Appl Phys Lett* , 1989, **54**: 2674~ 2676
- [4] V. Vasu, P. Manivannan and A. Subrahmanyam, *J. Appl Phys* , 1995, **77**: 5220~ 5224
- [5] 刘星元, 李文连, 虞家琪, 等, *发光学报*, 1997, **18**: 51~ 58
- [6] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm *et al* , *Appl Phys Lett* , 1997, **70**: 1348~ 1350
- [7] S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl Phys Lett* , 1996, **69**: 2160~ 2162
- [8] F. Li, H. Tang, J. Shinar *et al* , *Appl Phys Lett* , 1997, **70**: 2741~ 2743
- [9] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, *J. Appl Phys* , 1977, **48**: 3524~ 3531.
- [10] R. Banerjee, S. Ray, N. Basu *et al* , *J. Appl Phys* , 1987, **62**: 912~ 916
- [11] Z. L. Yuan, X. M. Ding, B. Lai *et al* , *Appl Phys Lett* , 1998, **73**: 2977~ 2979
- [12] P. A. Bertrand, *J. Vac Sci Technol* , 1981, **18**: 28~ 33
- [13] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong and T. Kuwana, *Anal Chem.* , 1997, **49**: 1228~ 1231
- [14] H. Kato, S. Takemura and Y. Nakajima, *J. Appl Phys* , 1997, **81**: 7313~ 7316
- [15] I. K. Han, E. K. Kim, J. Z. Lee *et al* , *J. Appl Phys* , 1997, **81**: 6986~ 6991.
- [16] J. Ashley Talor, S. M. Merchant and D. L. Prerry, *J. Appl Phys* , 1995, **78**: 5356~ 5361.
- [17] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis *et al* , *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1978, chapter II: 118
- [18] F. Gauzzi, B. Verdine, A. Maddalena and G. Principi, *Inorganica Chimica Acta*, 1985, **104**: 1~ 3

Synchrotron Radiation Photoelectron Study of ITO Surface

Lai Bing, Ding Xumin, Yuan Zeliang, Zhou Xiang, Liao Liangsheng,
Zhang Shengkun, Yuan Shuai, Hou Xiaoyuan

(State Key Laboratory of Applied Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Lu Erdong, Xu Pengshou, Zhang Xinyi

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science
and Technology of China, Hefei 230029)

Received 11 August 1998, revised manuscript received 3 February 1999

Abstract The surface chemical condition of ITO thin film is studied by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SRPES) for the first time. Several different chemical components of indium and tin on ITO surface were observed. By comparing the chemical state composition of the film before and after annealing under vacuum, the contents of $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ and Sn_3O_4 were found to be the major factors influencing the electrical conductivity and optical transparency of the film.

PACC: 7960, 7360F, 7865