

应用 XRD 薄膜附件测试 ITO 膜晶体结构

XRD-015

摘要：铟锡氧化物 (ITO) 薄膜是性能最为优异的透明导电薄膜。薄膜的结晶状态极大的影响薄膜的导电性能和透光性能。本文使用岛津 X 射线衍射仪，配置薄膜附件，测试了透明导电氧化物 ITO 薄膜，比较了两种不同的衍射几何得到的 XRD 谱图，结果表明掠入射非对称衍射几何可以得到更佳信噪比的谱图。物相解析结果表明，ITO 膜为体心立方结构，与 In_2O_3 结构相同。膜层结晶良好，呈现多晶状态，还存有一定的 (100) 择优取向。这个例子充分展示了岛津 XRD 薄膜附件在薄膜样品分析中的优势。

关键词：铟锡氧化物 ITO 掠入射 岛津 X 射线衍射仪

透明导电氧化物 (Transparent Conductive Oxide, 简称 TCO) 薄膜属于半导体光电子材料，被大量的应用于光电器件中。铟锡氧化物 (Indium Tin Oxide, 简称 ITO) 薄膜是性能最为优异的透明导电薄膜，它具有较低的电阻率、高可见光透过率、高红外线反射率和高微波衰减率，膜层硬度高，便于加工刻蚀，广泛地用于各种 LCD、OLED 平板显示器、太阳能电池、电致变色功能膜、红外遥感探测等诸多领域。

In_2O_3 为体心立方铁锰矿结构 ($a = 1.0118 \text{ nm}$), 为宽禁带绝缘体。在掺杂 SnO_2 后, Sn^{4+} 掺杂和 O^{2-} 空位使其可显著改变其载流子浓度, 使其导电性增加, 即掺杂 SnO_2 使 In_2O_3 转变成为 n 型半导体。ITO 膜作为一种宽带隙薄膜材料, 其带隙 E_g 为 $3.5 \sim 4.3 \text{ eV}$, 而紫外光区产生禁带的吸收阈值为 3.75 eV , 因此 ITO 膜对可见光有着良好的透光性^[1]。

薄膜的结晶状态直接影响到薄膜的各项特性。作为广泛利用的材料表征手段, 多晶 X 射线衍射仪可用于研究 ITO 膜的相组成和晶体结构, 在确定 ITO 膜结晶状态、是否有择优取向、晶粒尺寸分析、确定制膜和退火工艺参数等方面 XRD 有着不可替代的作用。

但是对于薄膜样品的 X 射线衍射测试, 常规 Bragg-Brentano 对称衍射几何 (B-B 衍射几何) 并不能得到很好的效果, 因为薄膜样品通常很薄, 常见的

厚度在 $2\text{-}5 \mu\text{m}$ 以下, 甚至只有几百 nm, 可以预期来自于薄膜层的衍射信号很弱, 如果衬底本身是多晶材料, 那么会导致薄膜信号淹没在衬底的衍射信号中。对于薄膜样品, 掠入射衍射是更佳的选择。在掠入射衍射测试中, X 射线以固定小角度掠入射薄膜, 并使用平行光路控制样品中信号采集深度, 光管和样品的角度位置保持不变, 检测器大角度范围旋转收集衍射信号 (图 1)。采用这种非对称衍射几何的好处是, 几乎可以完全屏蔽衬底的信号, 并且由于掠入射, 会增加 X 射线在薄膜中路程, 从而得到更强的薄膜信号和更低背景, 简而言之, 使用薄膜附件衍射谱图信噪比更好。



图 1 掠入射衍射光路——非对称衍射几何

本文使用配置薄膜附件的岛津 X 射线衍射仪, 使用两种不同的衍射几何测试了 ITO 膜, 结合物相分析对 ITO 膜的结构进行了分析, 从中可以看出掠入射衍射几何在薄膜测试中的优势所在。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000



1.2 分析条件

表 1 测试参数

仪器	: XRD-7000	附件	: 薄膜附件
激发源	: CuK α	波长 λ	: 0.15406 nm
单色化	: 石墨单色器	发散狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 2 s
扫描模式	: 掠入射步进扫描	角度范围	: 15-70°

1.3 样品制备

样品为片状，衬底为玻璃，由某 LCD 企业提供，直接放置于薄膜附件样品台，使用真空吸附的方式以避免划伤薄膜；

■ 结果与讨论

2.1 ITO 膜样品的测试谱图

采用两种不同的衍射几何对 ITO 膜样品进行测试。对于掠入射非对称衍射几何，X 射线以四个不同的掠入射角度掠入射薄膜，得到的衍射谱图见图 2。在掠入射衍射测试过程中，样品和光管都固定不动，检测器大角度范围旋转收集衍射信号（图 3）。从图 2 中可以明显看出 ITO 膜结晶良好，呈现多晶状态。随着掠入射角度的增加，参与衍射的薄膜厚度增大，衍射峰信号变强。掠入射角度为 0.5° 和 1° 的谱图，背底较为平整，而掠入射角度为 2° 和 3° 的衍射图中，15-35° 之间有明显的非晶峰存在，这是来自于玻璃衬底的衍射信号。众所周知，普通的白玻璃为非晶态固体，其衍射信号为馒头峰，没有尖锐的衍射峰存在。

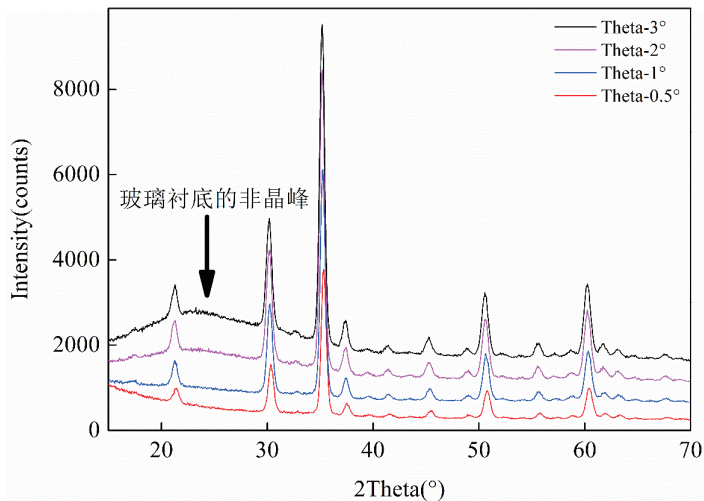


图 2 掠入射衍射几何的不同掠入射角的衍射谱图移位叠加



图3 掠入射非对称衍射几何实物图



图4 常规 B-B 对称衍射几何实物图

作为对比，这里也给出常规 B-B 对称衍射几何得到 XRD 衍射谱图（图 5）。在 B-B 衍射几何测试过程中，样品固定不动，光管和检测器为 θ - θ 耦合，即光管转过 θ 角，检测器也转过 θ 角（图 4）。可以看到衍射图谱中 ITO 膜的衍射峰叠加在玻璃衬底的馒头峰上，这是由于对称衍射几何中，入射 X 射线侵入玻璃衬底的结果。但总体来说，B-B 衍射几何的衍射谱图衍射峰强度弱，信噪比远差于掠入射衍射几何，一些较弱的衍射峰几乎无法分辨（图 5）。

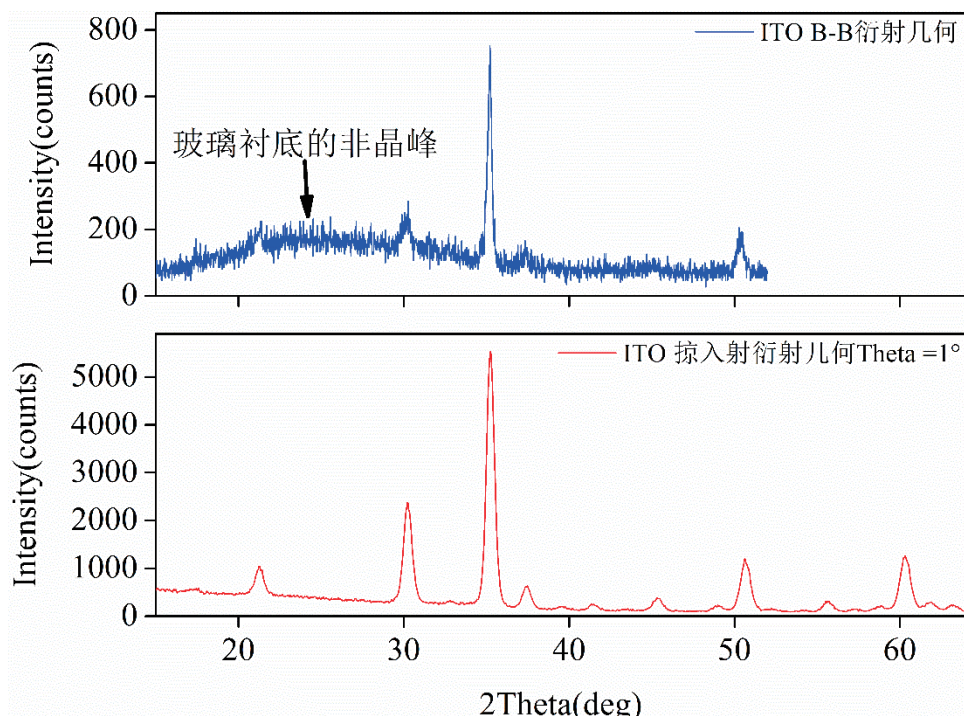


图5 两种不同衍射几何的谱图对比

2.2 ITO 物相解析

经 EDXRF 分析，样品中含有 In 和 Sn 元素（图 6）。选择掠入射角度 $\theta = 1^\circ$ 衍射谱图，对照 ICDD-PDF 卡片库进行检索匹配，结合 EDXRF 元素分析结果，确定样品物相，检索结果见图 7。

物相解析结果表明，谱图上没有见到独立的 SnO_2 或 SnO 的物相；ITO 膜为体心立方结构，这与 In_2O_3 结构相同，即掺 Sn 的 ITO 膜仍然保持了 In_2O_3 的结构。结合 EDXRF 元素分析结果，这说明 Sn 掺杂进入了 In_2O_3 的晶格形成了均一的固溶体结构。事实上，这正是 ITO 膜半导体化的机制之一。 Sn^{4+} 离子取代 In^{3+} 离子，多出的一个电子成为载流子的主要来源。这与 XPS 的分析结果相一致^[2]。

2.3 ITO 膜的择优取向

从卡片相对强度和实测谱图强度对比来看（图 7），ITO 膜中还存在一定的 (400) 择优取向。文献 [2] 报导用电子束蒸镀法制备的 ITO 膜为 (222) 择优取向。但也有文献报导了用溅射法制备择优取向为 (400) 方向的 ITO 膜^[3]。P Thilakan 等认为 ITO 薄膜的择优取向和淀积条件如衬底温度和淀积速率有关，一般能量较高的淀积手段易形成 [222] 方向择优取向的 ITO 薄膜^[4]。需要注意的是，择优取向影响 ITO 的光学带隙和迁移率，进而影响其透光性能和电学性能^[4]。

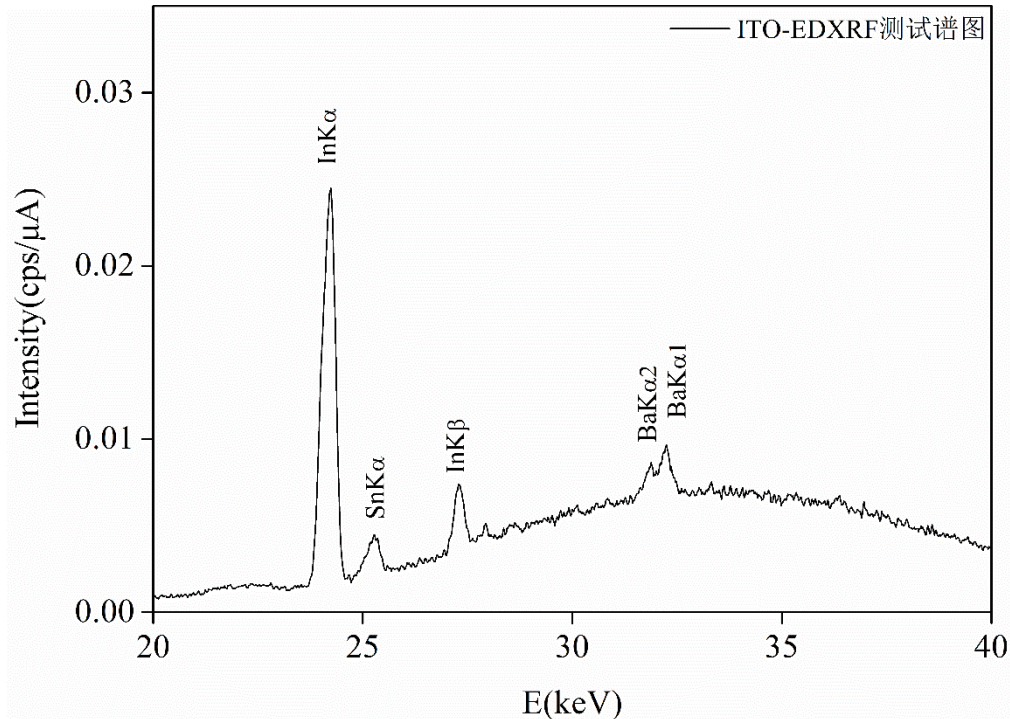


图 6 ITO 的 EDXRF 测试谱图

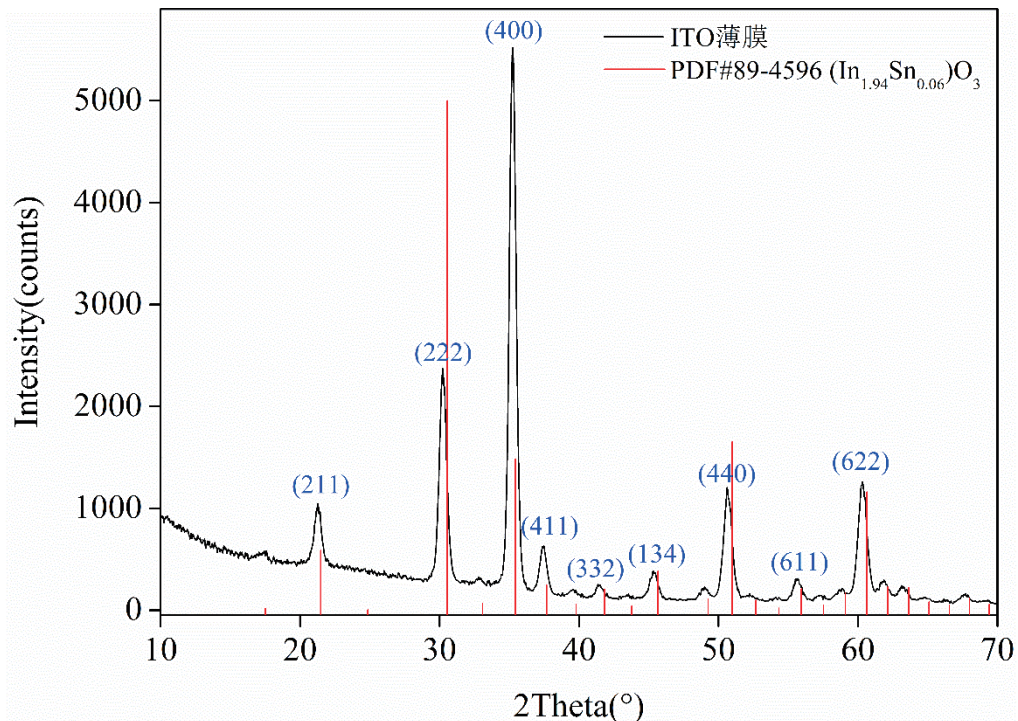


图 7 ITO 膜物相解析结果

■ 结论

本文使用岛津 X 射线衍射仪，配置薄膜附件，测试了透明导电氧化物 ITO 薄膜，比较了两种不同衍射几何得到的 XRD 谱图，掠入射非对称衍射几何可以得到更佳信噪比。物相解析结果表明，ITO 膜为体心立方结构，与 In_2O_3 结构相同。膜层结晶良好，呈现多晶状态，还存有一定的 (400) 择优取向。这个例子充分展示了岛津 XRD 薄膜附件在薄膜样品分析中的优势。

■ 参考文献

- [1] 邓建芳 . 低温 ITO 膜的制备及性能研究 [D]. 电子科技大学 ,2006;
- [2] 肖和平等 . 热退火处理对氧化铟锡薄膜光电特性的影响 [J]. 激光与光电子学进展 ,2017,54(01):311-316.
- [3] Li-jian Meng et al. Study of annealed indium tin oxide films prepared by RF reactive magnetron sputtering [J]. Vacuum,1995,46(7) :673— 680
- [4] P Thilakan et al. Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO thin films [J]. Vacuum,1997,48(5) :463— 466.

岛津应用云

