

文章编号: 0253-2239(2008)02-0403-06

氧化铟锡薄膜的椭偏光谱研究

孙兆奇^{1,2} 曹春斌^{1,2,3} 宋学萍^{1,2} 蔡琪^{1,2}

¹ 安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230029; ² 光电信息获取与控制教育部重点实验室, 安徽 合肥 230039
³ 安徽农业大学理学院, 安徽 合肥 230036

摘要 用溅射法在 Si 片上制备了厚度为 140 nm 的氧化铟锡(ITO)薄膜。X 射线衍射研究表明所制备的薄膜为多晶结构。在 1.5~4.5 eV 范围内对 ITO 薄膜进行了椭偏测量。分别用德鲁德-洛伦茨谐振子(Drude+Lorenz oscillators)模型、层进模型结合有效介质近似模型对椭偏参量 ψ 、 Δ 进行了拟合,得到 ITO 薄膜的折射指数 n 的变化范围在 1.8~2.6 之间,可见光范围内消光系数 k 接近于零,在 350 nm 波长附近开始明显变化,且随着波长的减小 k 迅速增加。计算得到直接和间接光学带隙分别是 3.8 eV 和 4.2 eV。并在 1.5~4.5 eV 段给出一套较为可靠的、具有实用价值的 ITO 介电常量和光学常量。

关键词 薄膜光学; 椭圆偏振术; 光学常量测量; 椭偏建模及解谱; ITO 薄膜
中图分类号 O484 **文献标识码** A

Study on Ellipsometric Spectra of ITO Film

Sun Zhaoqi^{1,2} Cao Chunbin^{1,2,3} Song Xueping^{1,2} Cai Qi^{1,2}

¹ School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China
² Key Laboratory of Photo-Electronic Information Acquisition and Manipulation, Ministry of Education, Hefei, Anhui 230029, China
³ School of Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China

Abstract Indium tin oxide (ITO) film with thickness of 140 nm was grown on Si substrate by sputtering method. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the film has the polycrystal structure. The film was studied with reflecting spectroscopic ellipsometry in the energy range 1.5~4.5 eV. Parameterized analyses, based on Lorenz oscillators combined with Drude model, Graded model associated with Bruggeman effective-medium approximation model, were used to determine the optical constants and the thickness of the thin film. The results show that the indices of refraction of ITO film are in the range of 1.8~2.6 and the extinction coefficients are close to zero in the visible range and increase sharply near the wavelength of 350 nm. The optical band gap of the ITO film was estimated. A set of applicable and valuable data of dielectric coefficients and optical constants of the film were listed.

Key words thin film optics; ellipsometry; optical constants measurement; ellipsometric model building and parameterized analyses; ITO film

1 引 言

透明导电薄膜具有接近金属的导电率、可见光范围内的高透射比、红外高反射比以及其半导体特性,广泛地应用于太阳能电池、显示器、气敏元件、抗静电涂层以及半导体/绝缘体/半导体(SIS)异质结^[1]、现代战机和巡航导弹的窗口等^[2]。由于氧化铟锡(ITO)薄膜材料具有优异的光电性能,近年来得以迅速发展,特别是在薄膜晶体管(TFT)^[3]制

造、平板液晶显示器(LCD)^[4]、太阳能电池透明电极^[5]以及红外辐射反射镜涂层、交通工具用玻璃除霜、建筑物幕墙玻璃^[6]等方面获得广泛应用。

椭偏测量技术因其精度高和非破坏性而越来越受到关注^[7~10]。随着椭偏仪自动化程度的提高,研究者可以快速获得薄膜的椭偏数据,但关键是如何建立适当的模型去拟合椭偏数据以获取薄膜精确的厚度和光学常量。本文对溅射法制备的 ITO 薄膜进行了

收稿日期: 2007-07-04; 收到修改稿日期: 2007-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(50642038)、教育部博士点专项基金(20060357003)、安徽省人才专项基金(2004Z029)和安徽大学人才队伍建设基金资助课题。

作者简介: 孙兆奇(1955—),男,回族,贵州贵阳人,教授,博士生导师,主要从事薄膜物理方面的研究。

E-mail: szq@ahu.edu.cn

椭圆偏振测量,采用不同的模型解谱,并提供了一套较为可靠的、具有实用价值的 ITO 薄膜光学常量。

2 实 验

2.1 样品制备

在 JGP560 I 型超高真空多功能磁控溅射仪上采用直流磁控溅射工艺制备了 ITO 透明导电薄膜。靶材为高纯度(99.99%)的氧化铟锡陶瓷靶(质量分数 90% In_2O_3 +10% SnO_2 , Φ 60 mm),基片为单面抛光硅片。在样品制备前,硅片先后经丙酮、酒精和去离子水超声各清洗 15 min,烘箱烘干。本底真空度 6.0×10^{-4} Pa,基体温度为室温,靶基距 6 cm,Ar 气流量 45 sccm(标准状态下 45 ml/min),溅射压强 1 Pa,溅射电压 320 V,溅射电流 0.14 A。

2.2 椭圆偏振原理及数据测量

椭圆偏振光谱法是利用椭圆偏振光经薄膜反射后,其偏振状态会随薄膜的厚度和光学性质而改变的特点,来测量薄膜的厚度和光学常量^[10,11]。反射式椭圆偏振光谱仪测量空气-薄膜-基片所构成的单层膜系统情况,如图 1 所示。

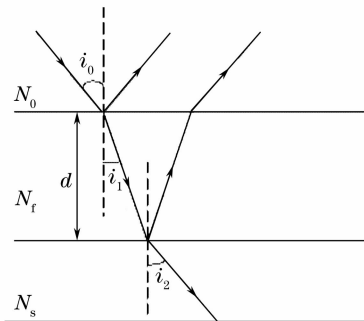


图 1 反射式椭圆偏振单层膜系统模型

Fig. 1 Monolayer system model of reflection type ellipsometry

若一束单色平行光以 i_0 入射角入射到薄膜,则在薄膜表面,利用反射、透射公式进行理论推导。由多束反射光干涉后的结果,并引入椭圆偏振参量 ψ 、 Δ ,得到椭圆偏振参量与入射媒质折射率 n_0 、薄膜厚度 d 及折射率 n_f 、基片折射率 n_s 、光束的入射角 i_0 和波长 λ 的函数关系:

$$F(\psi, \Delta) = F(n_0, n_f, n_s, i_0, \lambda, d), \quad (1)$$

若膜有吸收,则 n_f 为复折射率,可用 $n_f = n + ik$ 表示(n 和 k 分别为薄膜的光学折射率和消光系数)。方程中存在三个变量 n 、 k 、 d 。测出不同入射角 i_0 所对应的椭圆偏振参量 ψ 、 Δ 随波长 λ 的变化数据,建立适当模型通过解谱软件由(1)式算出薄膜的光学常量

$n(\lambda)$ 、 $k(\lambda)$ 和膜厚 d 。

采用 RAP-I 型入射角和波长可变的反射式全自动椭圆偏振光谱仪,入射角准确度优于 0.01° 。测量了所制备 ITO 膜的 ψ 、 Δ 在 270~775 nm 光谱范围内随波长 λ 的变化。光子能量范围为 1.5~4.5 eV,能量扫描间隔为 0.1 eV,入射角为 70° 。

2.3 椭圆数据分析

对实验所获得的椭圆数据建立适当的物理模型再利用线性回归分析方法进行解谱。先从简单理想化的模型开始,逐步将实际的薄膜结构信息考虑到模型中去,使计算的数据向实验数据接近。最终的模型选择要考虑以下标准:在全谱范围内计算的数据与实验数据要相当的一致;尽可能小的均方根误差:

$$\Delta_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [(Y_{\text{target}_j} - Y_{\text{calc}_j})^2 \times \omega_j^2]}{\sum_{j=1}^n \omega_j^2}}, \quad (2)$$

其中 n 为测量的椭圆数据(target)数目, Y_{target} 是椭圆偏振参量 ψ 和 Δ 的值, Y_{calc} 为拟合得到的椭圆偏振参量计算值, ω 是每个椭圆测量数据的权重,本实验中均取值为 1。

3 结果与分析

3.1 微结构分析

用 MAC M18XHF 型 X 射线衍射仪(CuK_α 射线源,管压为 40 kV,管流为 100 mA,掠射角为 2° ,扫速为 $8^\circ/\text{min}$)测量了淀积在硅片上的 ITO 薄膜 X 射线衍射谱,如图 2 所示。根据 In_2O_3 的粉末衍射文件(PDF)标准谱图(#71-2195)可知,ITO 薄膜为 In_2O_3 的立方结构,没有发现单质 Sn 或 Sn 氧化物(SnO 、 SnO_2)的特征峰,表明 Sn 已经溶入 In_2O_3 晶格中形成了固溶体。(222)、(400)、(440)和(622)衍射峰较强,薄膜呈多晶结构。

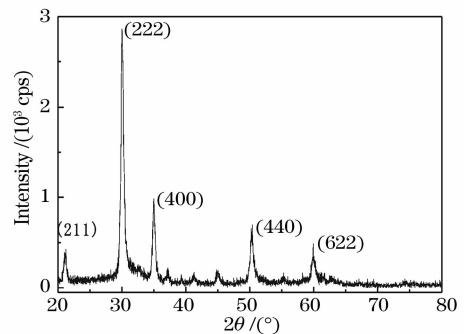


图 2 ITO 薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) pattern for ITO film

3.2、椭偏解谱

3.2.1 德鲁德-洛伦茨谐振子模型

在椭偏解谱实际应用中,首先要建立模型。建立模型有两层含义,其一是薄膜的结构模型,是单层膜还是多层膜,每层膜中是均质结构还是多元结构;其二是各膜层的算法模型,也就是色散关系模型。通常解谱软件中提供了适应各类材料的算法模型,也可以编辑公式设置自定义模型。对一些未知材料或者没有其他相应的技术手段预先获知膜厚、膜层结构等信息的薄膜进行拟合,则拟合时模型的建立和拟合参量初始值的设定比较困难。可先用均质单层模型且参量较少的算法模型。这样可以较快获得薄膜的厚度。再考虑薄膜的实际结构,运用较复杂模型进行拟合。考虑到 ITO 薄膜既透明又导电,与光场的作用既有自由电子的贡献也有晶格散射贡献,所以首先建立单层均质的德鲁德-洛伦茨谐振模型^[13],其色散关系如下:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \left[1 + \sum_{j=1}^m \frac{A_j^2}{(E_{center})_j^2 - E(E - i\nu)} - \frac{\omega_p^2}{E(E + i\nu)} \right], \quad (3)$$

式中谐振子数 j (在此取 1), 高频介电常量 ϵ_{∞} , 中心能量 E_{center} , 谐振子振幅 A_j (其数值为 $\sqrt{\omega_L^2 - \omega_T^2}$, ω_L 和 ω_T 分别为纵向和横向光学声子的角频率), 等离子体谐振频率 ω_p , 碰撞频率 ν 。以上参量的初始设置采用缺省值, 结合拟合结果逐一优化更改, 直至拟合达到满意效果。式中 E 为入射光光子的能量, 在输入椭偏数据时可以选择 E (单位: eV) 也可以选择波长 λ (单位: nm)。

椭偏参量 ψ 、 Δ 的拟合结果如图 3 所示。由图可以看出 ψ 在 500 nm 波长附近、 Δ 在 700 nm 附近拟合的均不够理想。结果所得均方根误差为 2.5358, 厚度为 123.7 nm。

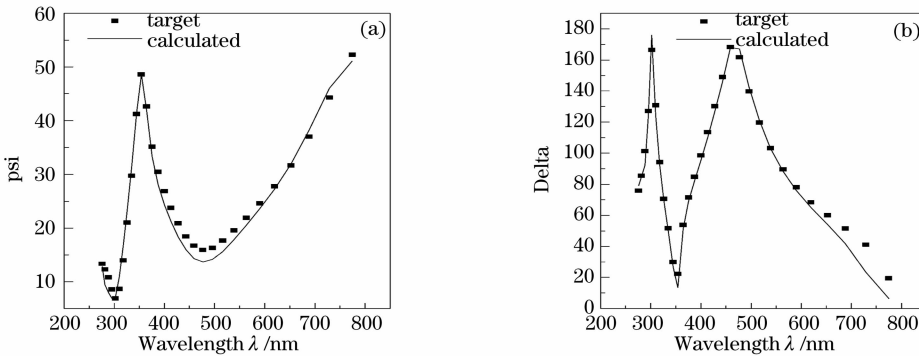


图 3 用德鲁德-洛伦茨谐振模型拟合 ψ 、 Δ 结果

Fig. 3 Fit results of ψ and Δ by Drude-Lorentz oscillator model

3.2.2 层进模型^[14]

利用单层德鲁德-洛伦茨谐振模型拟合得到薄膜的大致厚度为 120 nm 左右。由于在制备过程中薄膜的岛状生长模式使得靠近基片表面的薄膜有空隙, 随着膜厚的增加, 薄膜的空隙越来越少, 而空隙的组分比随着膜厚的增加可以看成线性递减^[12,13]。对于常温下制备且未退火的薄膜, 通常有一层表面粗糙层。而一种模型则认为整个薄膜是均质的, 必然会造成拟合结果与实际的偏差。设置的模型如图 4 所示。

膜的最上部是表面粗糙层, ITO 和空隙体积分数各占 50%, 厚约 8 nm。表面层以下是 ITO 层, 该层的总厚度设为 125 nm。将其分为 10 个等厚的分层, 设膜基界面处的分层中空隙占 15%。随着膜的生长空隙越来越少且呈线性变化, 最后其组分为零。其中 ITO 材料的色散关系仍然用方程 (3) 描述, 表

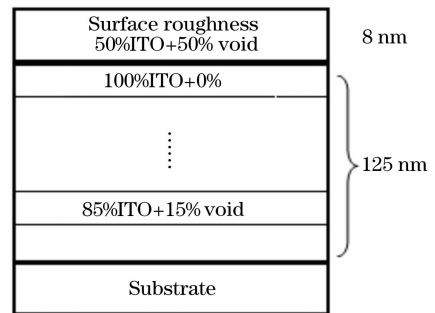


图 4 层进模型设置图

Fig. 4 Film set by graded model

面粗糙层中 ITO 和空隙的混合体用有效介质近似 (EMA) 中的布鲁格曼 (Bruggeman) 模型:

$$\sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon_j + Y\epsilon} = 0, \quad (4)$$

式中 ϵ 、 ϵ_j 分别是复合体和第 j 种材料的介电常量, f_j 是第 j 种材料的体积分数, Y 是相关的形状因子。

椭圆偏参量 ψ 、 Δ 的拟合结果如图 5 所示。均方根误差为 1.61477, 总厚度为 140.5 nm。各项标准均

优于上一种单一均质模型, 结果可靠。

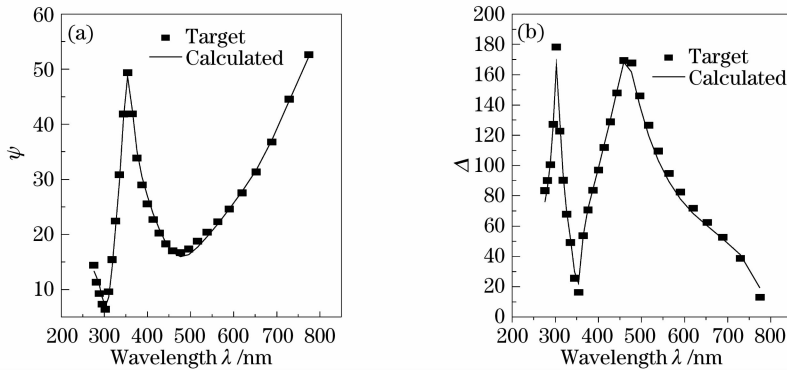


图 5 用层进模型拟合 ψ 、 Δ 结果

Fig. 5 Fit results of ψ , Δ by graded model

3.3 光学常量

图 6 为用层进模型拟合 ITO 薄膜所得的光学常量色散谱。

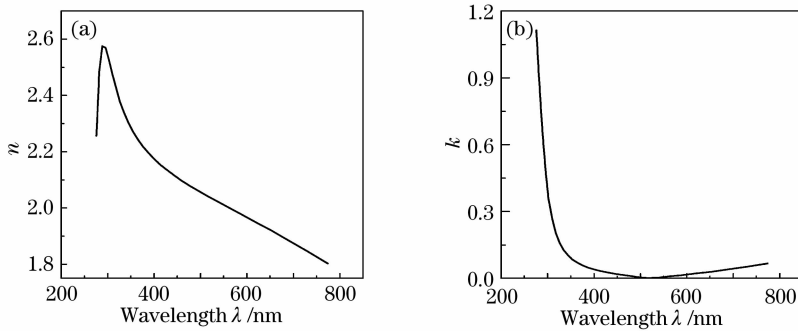


图 6 层进模型拟合所得 ITO 薄膜的光学常量

Fig. 6 Optical constants of ITO film obtained by using Graded model

可看出折射率 n 的变化范围在 1.8~2.6 之间, 可见光范围内消光系数 k 很小, 在 350 nm 波长处开始明显变化, 且随着波长的减小 k 迅速增加, 与相似制备条件下 M. Losurdo 等^[13] 报道的结果接近。而 S. Laux^[17] 报道的消光系数 k 在 400 nm 处明显变化; 陈猛等^[18] 所制备的 ITO 薄膜消光系数 k 在 430 nm 处迅速变化。这都是因为不同制备方法造成了薄膜的微结构的差异, 从而导致 ITO 薄膜在紫外波段光吸收阈值的不同。

拟合所得的不同波长处的介电常量和光学常量列入表 1。

(续表一)

表 1 不同波长处的 ITO 薄膜介电常量和光学常量
Table 1 Dielectric constants and optical constants of ITO film in different wavelength

E /eV	ϵ_1	ϵ_2	k	n
1.50000	3.12700	0.34815	0.09416	1.79110
1.60016	3.24189	0.24304	0.06744	1.80179
1.70022	3.41012	0.19255	0.05211	1.84739

E /eV	ϵ_1	ϵ_2	k	n
1.80020	3.55577	0.15114	0.04007	1.88610
1.90008	3.68362	0.11644	0.03033	1.91952
2.00000	3.79763	0.08667	0.02224	1.94888
2.10029	3.90103	0.06044	0.01530	1.97516
2.20018	3.99547	0.03692	0.00923	1.99889
2.30019	4.08347	0.01514	0.00375	2.02076
2.40039	4.16677	0.00560	0.00137	2.04127
2.50010	4.24631	0.02580	0.00626	2.06067
2.60025	4.32417	0.04623	0.01112	2.07949
2.70050	4.40134	0.06744	0.01607	2.09800
2.80054	4.47883	0.09000	0.02126	2.11643
2.90012	4.55766	0.11460	0.02684	2.13504
3.00048	4.64016	0.14244	0.03306	2.15436
3.10027	4.72665	0.17431	0.04008	2.17446
3.20031	4.81944	0.21193	0.04826	2.19585
3.30085	4.92075	0.25751	0.05802	2.21903
3.40044	5.03124	0.31314	0.06977	2.24413
3.50028	5.15473	0.38342	0.08438	2.27197

(续表二)

E / eV	ϵ_1	ϵ_2	k	n
3.60093	5.29509	0.47497	0.10310	2.30342
3.70090	5.45354	0.59551	0.12731	2.33875
3.80074	5.63353	0.75934	0.15960	2.37887
3.90120	5.83705	0.99030	0.20422	2.42462
4.00065	6.05358	1.31934	0.26655	2.47480
4.10122	6.25871	1.80855	0.35782	2.52720
4.20129	6.36381	2.52291	0.49084	2.56997
4.30038	6.17096	3.48997	0.67769	2.57492
4.40114	5.34371	4.54344	0.91390	2.48574
4.50018	3.84349	5.03103	1.11528	2.25551

3.4 吸收系数与光学带隙

多晶和非晶的 ITO 材料光吸收既有直接带间跃迁也有间接带间跃迁^[19]。直接跃迁的吸收光谱中的光学吸收系数可用(5)式表示：

$$ah\nu = B_d(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (5)$$

式中 B_d 是直接跃迁的吸收常量, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为带隙, α 为吸收系数; 间接跃迁的光学吸收系数则由(6)式表示：

$$ah\nu = B_i(h\nu - E_g)^2, \quad (6)$$

式中 B_i 是间接跃迁的吸收常量。

将吸收系数 α 的 $\alpha^{1/2}$ 和 α^2 作图, 在两曲线上沿吸收边作切线交于横轴的光子能量值对应的分别是间接带隙和直接带隙。由(7)式^[20]将椭偏数据拟合所得的消光系数 k 换算成吸收系数 α ：

$$\alpha \equiv 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda_0, \quad (7)$$

其中 λ_0 为真空中光的波长。作 $\alpha^{1/2}$ 和 α^2 关于波长的曲线, 如图 7 所示。

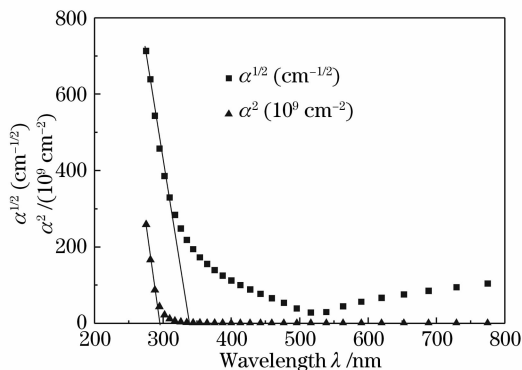


图 7 $\alpha^{1/2}$ 和 α^2 关于波长的图像

Fig. 7 $\alpha^{1/2}$ and α^2 as a function of the wavelength

作切线与横轴的交点分别为 329.7 nm 和 294.6 nm, 换算成光子能量是 3.8 eV 和 4.2 eV。所得的直接带隙 4.2 eV 与 Y. Ohhata^[12]、H. El Rhaleb^[12] 报道的相符, 而间接带隙 3.8 eV 均高于文献报道^[17,12]。这是因为本文所制备的 ITO 薄膜

主要为多晶结构。

4 结 论

用溅射法制备了厚度为 140 nm 的 ITO 薄膜, 利用椭偏技术对所制备的薄膜进行了测量和解谱。通过椭偏参量 ψ 、 Δ 的拟合图形、均方根误差和拟合时各个变量之间的影响因子等标准判断可知, 用层进模型比德鲁德-洛伦茨谐振模型拟合效果更好, 且符合薄膜的真实结构。得到 ITO 薄膜的折射指数 n 的变化范围在 1.8~2.6 之间, 可见光范围内消光系数 k 很小, 在 350 nm 波长附近开始明显变化, 且随着波长的减小 k 迅速增加。并给出光学常量在 1.5~4.5 eV 波段的数值。进一步计算得到了所制备 ITO 薄膜的直接光学带隙为 4.2 eV, 间接光学带隙为 3.8 eV。

参 考 文 献

- H. Nanto, T. Minami, S. Shooji *et al.*. Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications[J]. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**(4): 1029~1034
- Song Jianquan, Liu Zhengtang, Geng Dongsheng *et al.*. Design and application of antireflective and protective films software[J]. *Infrared Technology*, 2001, **23**(2): 1~7
宋健全, 刘正堂, 耿东生 等. 红外增透保护膜系统设计及应用[J]. *红外技术*, 2001, **23**(2): 1~7
- T. Schuler, M. A. Aegerter. Optical, electrical and structural properties of Sol-Gel ZnO:Al coatings[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**: 125~131
- F. El Akkad, A. Punnoose, G. Prabu. Propertis of ITO films prepared by rf magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. A*, 2000, **71**: 157~160
- Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yulaka Ohya *et al.*. Tin doped indium oxide thin films: electrical properties[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(5): 2631~2645
- J. Bartella, J. Schroeder, K. Witting. Characterization of ITO- and TiO_xN_y films by spectroscopic ellipsometry and XPS[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2001, **179**: 181~190
- Feng Xingwei, Su Yi, Ma Hongzhou *et al.*. New design of angle-variable spectroscopic ellipsometer (RPA type)[J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(4): 492~498
冯星伟, 苏毅, 马宏舟 等. 可变入射角波长扫描 RPA 型椭偏仪的研制[J]. *光学学报*, 1995, **15**(4): 492~498
- Zhang Ruizhi, Luo Jinsheng. Spectroscopic ellipsometry of strained Si/Ge superlattices[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(7): 870~873
张瑞智, 罗晋生. Si/Ge 应变层超晶格的椭偏光谱[J]. *光学学报*, 1997, **17**(7): 870~873
- Zhao Pei, Wu Fuquan, Hao Dianzhong *et al.*. Measurement of the delay of the quarter-wave plate by phase-modulated ellipsometry[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3): 379~382
赵培, 吴福全, 郝殿中等. 1/4 波片延迟量的相位调制椭偏测量法[J]. *光学学报*, 2006, **26**(3): 379~382
- Liao Qingjun, Wang Zhiheng, Wang Lei *et al.*. Ellipsometric data inversion of absorbing films by simulated annealing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(6): 683~687

- 廖清君,王植恒,王 磊 等. 模拟退火法在吸收薄膜的椭圆反演算法中的应用[J]. 光学学报, 2002, **22**(6): 683~687
- 11 A. K. Kulkarni, Kirk H. Schulz, T. S. Lim *et al.*. Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **345**: 273~277
- 12 H. El Rhaleb, E. Benamar, M. Rami *et al.*. Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2002, **201**: 138~145
- 13 M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto *et al.*. Interrelation between nanostructure and optical properties of oxide thin films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **151~152**: 2~8
- 14 R. A. Synowicki. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **313~314**: 394~397
- 15 M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto *et al.*. Parametrization of optical properties of indium-tin-oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: Substrate interfacial reactivity[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2002, **A20**(1): 37~42
- 16 Lijian Meng, Eddie Crossan, Andrei Voronov *et al.*. Indium-tin-oxide thin film prepared by microwave-enhanced D. C. reactive magnetron sputtering for telecommunication wavelengths [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **422**: 80~86
- 17 S. Laux, N. Kaiser, A. Zöler *et al.*. Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion-assisted evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **355**: 1~5
- 18 Chen Meng, Bai Dongxue, Pei Zhiliang *et al.*. Study on optical properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) films [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, **35**(9): 934~938
陈 猛,白雪冬,裴志亮 等. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)薄膜的光学特性研究[J]. 金属学报, 1999, **35**(9): 934~938
- 19 H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain *et al.*. *Semiconducting Transparent Thin Films* [M]. Bristol: IOP, 1995. 213
- 20 Fang Rongchuan. *Solid Optical Spectroscopy* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001. 5
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 5