

软 X 射线辐照引起的铟锡氧化物 表面光化学反应

刘黎明 熊玉卿 郭 云 李冠斌 杨得全

(中国空间技术研究院兰州物理研究所应用表面物理实验室,兰州 730000)

(1999 年 10 月 16 日收到,2000 年 4 月 8 日收到修改稿)

利用 XPS 原位研究了 Mg $K\alpha$ X 射线辐照对 ITO 表面的影响. 结果表明,随着 X 射线辐射时间的延长,表面辐照区域 In, Sn 相对含量增加,而 O 则逐渐减少,同时, In, Sn 3d 光电子峰随 X 射线辐射的增强而变化. 分析说明 X 射线的辐照导致了 ITO 表面光化学反应,氧的脱离使 In, Sn 有被还原的趋势,受损较重的 In 明显存在亚氧化态. In, Sn 俄歇参数的变化进一步证实 ITO 表面发生了光化学反应. 并讨论了 X 射线引起 ITO 表面光化学反应的机制.

关键词: X 射线辐照, 光电子能谱, 光化学反应

PACC: 8250G, 7960, 8250

1 引 言

铟锡氧化物即 ITO 是一种简并的 n 型半导体材料,由于对可见光有很高的透过率同时具有很高的电导率,因而被广泛地用于光电器件. 这种用途使 ITO 不可避免地暴露在各种辐射环境中,所以 ITO 膜的抗辐射能力成为一个关注的问题. 基于 ITO 制备的光电器件在辐射环境中的性能变化,研究 ITO 在辐射条件下的电离辐射损伤,对光电器件抗辐射加固有重要意义. 有实验表明经原子氢的辐射,ITO 膜的化学成分会发生变化,其光电性能变差^[1]. Morgan 等人证实了 ITO 膜对质子有极高的抗辐射阻力^[2]. Bowman 等人的研究则表明紫外辐射、热周期变化、电子辐射及电子和中子的同时辐射对 ITO 膜的损伤都很小,ITO 是空间用射频透光天线的一种理想的保护材料^[3]. 目前,低能 X 射线对 ITO 表面的电离损伤尚未见报道,但作者在对 ITO 膜的 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试中发现较长时间的采谱会引起表面变色. 本工作利用 XPS 对 ITO 样品进行原位低能 X 射线辐照和 XPS 分析,并对软 X 射线辐照引发的光化学机制进行了试探性解释.

2 实 验

本实验分析的 ITO 膜样品由莱宝公司提供,膜

基底为石英玻璃. 实验中对样品进行原位软 X 射线辐照(使用 Mg $K\alpha$ X 射线),接着进行原位 XPS 采谱,即在实验过程中所有的参数设置均保持不变. 整个实验过程是在英国 VG 公司生产的 ESCALAB-220IXL 表面分析系统中完成的. 实验中本底真空度优于 1.0×10^{-8} Pa, Mg $K\alpha$ X 射线采用 300 W, 辐照面积为 1 mm^2 ,入射 X 射线束与样品表面夹角为 50° ,能量分析器与样品表面垂直,通道能量设为 30 eV,透镜模式用大面积(带磁透镜). 样品先进行原始表面谱收集,接着经 X 射线辐照时间总计 15 A0, 60 90 min,然后各进行一次采谱. 实验数据用 VG 提供的 Eclipse V2.0 Rev02 专用软件进行处理.

3 结果与讨论

由于受 X 射线激发后只有非常表面的光电子才能逃逸出来(采样深度 5.0 nm 左右),所以一般认为 XPS 是非破坏性的表面分析技术^[4]. 但是,有研究发现, X 射线对聚合物材料有辐射损伤^[5,6]. 近来有报道软 X 射线辐照会引起光电池材料 InP 表面电子态变化^[7],而电极材料 Pd 在 XPS 分析时间内受到明显的 X 射线辐照损伤^[8]. 本实验分析的 ITO 样品表面有少量 C 污染,但为了不至于引入 Ar 离子束损伤,故未作 Ar 离子溅射清洁处理. 表 1 列出了 ITO 表面 O, In, Sn 三种成分的相对原子百分含

量随 X 射线辐照时间的变化. 明显可见, 随着辐照时间增加, In, Sn 含量增加而同时 O 含量递减, 即随着 X 射线辐照的增强, 表面逐渐缺氧而 In, Sn 则逐渐富集在表面. In, Sn, O 化学计量比的变化可能暗示 X 射线引起表面光化学反应.

表 1 ITO 表面氧、锡、铟三种成分随 X 射线辐照时间的变化

辐照时间 /min.	氧(O)	锡(Sn)	铟(In)
0	59.057	5.128	35.814
15	57.593	5.800	36.877
40	56.983	5.830	37.216
60	56.424	5.929	37.646
90	56.311	5.969	37.721

为了证实辐射区域 In, Sn 化学状态的改变, 图 1、2 分别给出了 Sn3d, In3d_{5/2} 光电子峰随 X 射线辐照时间的变化情况. 图 1 中 A, B, C 峰依次代表原始表面、X 射线辐照 15 min、X 射线辐照 90 min 收集的 Sn3d 光电子峰. 比较可见, A, B 两峰形状相同, 但 B 峰有更高的背底, 主要是因为经 X 射线辐射后二次电子产额变大, 增强了背底. A, B 两峰结合能为 486.7 eV, 对应 SnO₂ 状态的 Sn3d_{5/2}^[9]. 而 C 峰结合能位于 486.5 eV, 相对 A, B 两峰有 0.2 eV 的负化学位移. 参照金属态 Sn3d_{5/2} 结合能 485.0 eV^[10], 可认为经 X 射线辐射 SnO₂ 有向 Sn 转化的趋势.

图 2 中 D, E, F 峰依次代表原始表面、X 射线辐照 15 min、X 射线辐照 90 min 收集的 In3d 光电子峰, 与 Sn3d 变化情况相似, D, E 两峰峰形基本一

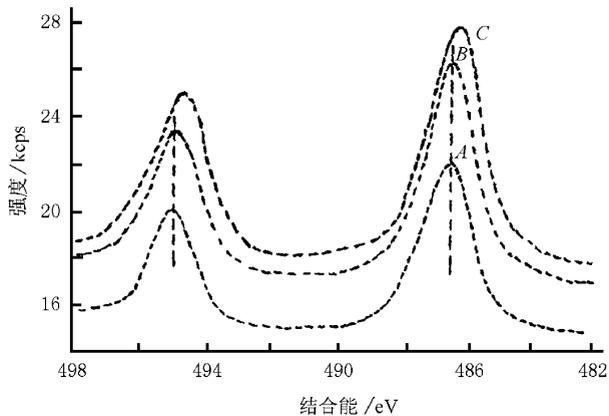


图 1 Sn3d 光电子峰随辐照时间的变化 (A 峰为原始表面收集的谱; B 为辐照 15 min 后收集的谱; C 峰为辐照 90 min 后收集的谱)

致, 峰位均在 444.6 eV, 说明此时 In 处于 In₂O₃ 的化学状态^[11]. 但 F 峰则明显不是一个高斯-洛伦兹峰, 而是多个峰的叠加结果.

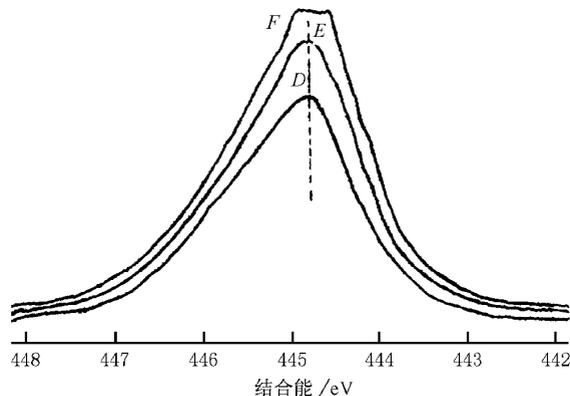


图 2 In3d_{5/2} 光电子峰随辐照时间的变化 (D 峰为原始表面收集的谱; E 为辐照 15 min 后收集的谱; F 峰为辐照 90 min 后收集的谱)

对 F 峰 (In3d_{5/2}) 进行优化迭代拟合, 拟合过程中峰位置、高度和面积均允许变动, 半高峰宽 (FWHM) 限制在 1.8—2.0 eV, 每个拟合的峰代表高斯和洛伦兹函数的线性组合, 并假定在本分析系统的实验条件下, 高斯成分和洛伦兹成分之比为 0.3 时最佳. 拟合结果如图 3 所示, 得到 P₁, P₂, P₃ 三个高斯-洛伦兹峰, 其结合能位置依次为 445.30 eV, 444.30 eV, 444.0 eV. 根据 Wagner 的研究结果^[10], P₁ 对应 InO_x 态, P₂ 对应 In₂O₃ 态, P₃ 对应 In 态. 可见, 经 90 min 的 X 射线辐照, ITO 表面逐渐分离出亚氧化态的 In, 甚至产生金属态 In. 相对而言, X 射线辐照对 In 原子的影响大于 Sn 原子.

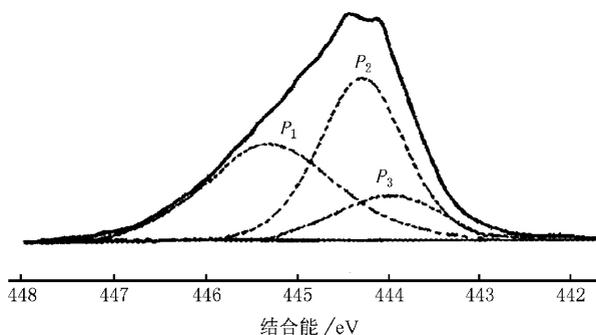


图 3 辐照 90 min 后采集的 In3d_{5/2} 光电子峰最优化拟合结果 (P₁, P₂, P₃ 结合能位置依次为 445.30 eV, 444.30 eV, 444.0 eV)

表 2 铟、锡俄歇参数随 X 射线辐照时间的变化
及相关参考的俄歇参数

辐照时间 t_{min}	α^*			
	铟 (In)	锡 (Sn)	参考的俄歇参数	参考文献
0	851.70	919.42	In	854.5 [11]
15	851.82	919.56	In ₂ O ₃	851.6 [12]
40	852.13	919.63	InO _x	851.7 [13]
60	852.30	919.91	Sn	922.4 [14]
90	852.86	920.80	SnO ₂	919.4 [12]
			SnO _x	919.2 [14]

为进一步确证以上光化学的发生,考查了 In, Sn 俄歇参数 α^* 随 X 射线辐照时间的变动情况(见表 2)。俄歇参数不受荷电效应的影响,故有很好的指纹鉴定作用。表中 $\alpha^* = E_{\text{KA}} + E_{\text{BP}}$, E_{KA} 代表 X 射线激发的 $M_4N_{45}N_{45}$ 俄歇发射电子的动能, E_{BP} 代表 $3d_{5/2}$ 光电子结合能。可以看到, X 射线辐照前, In, Sn 的俄歇参数 α^* 与参考文献给出的相关 In₂O₃ 态、SnO₂ 态的俄歇参数相同,而随着辐照增强, α^* 值逐渐增大并靠近相关金属态的俄歇参数值。这进一步证明了 In, Sn 在 X 射线的辐照作用下有被还原的趋势。但 X 射线辐照 90 min 后, In, Sn 的俄歇参数 α^* 与其金属态的俄歇参数值还有近 2.0 eV 的差值,这说明它们被还原的程度还是很低的。

X 射线辐照引起表面光化学的机制一般认为是被原子吸收的 X 射线能量不仅可以通过激发光子衰减,还可以通过激发电子、中子、离子的方式衰减^[15]。继基本的激发和俄歇衰减之后,可能有离子的释放过程发生,离子的势能可以转化为离子释放所需要的动能,而那些有足够能量克服表面势阻的离子可能挣脱表面其他原子的束缚逃逸到真空^[16]。可见,这类化学反应的过程是吸收了 X 射线能量的原子在能量衰减的过程中被活化,活化的原子具有流动性,由于其扩散和迁移,原子间的化学键受损,甚至被永久性破坏。较长时间的 X 射线辐照 ITO, 导致部分 In—O, Sn—O 键被打断,有些 In, Sn 原子迁移到表面,而氧可能迁移到别的未辐照区域,或扩散到衬底,甚至可能逃逸到真空。

4 结 论

ITO 表面的原位 MgK α X 射线辐照和原位 XPS 分析说明 X 射线引致了 ITO 表面光化学反应。由此可见,在 XPS 测试中(特别是在重复测试长时间采样如深度剖析实验中),应该谨慎处理那些对 X 射线敏感的材料,因为长时间的 X 射线辐照可能导致一些信息的改变。

- [1] Je-Hsiung Lan, J. Kanicki, *Thin Solid Films*, **304** (1997), 123.
- [2] D. V. Morgan, A. Salehi, Y. H. Aliyu, R. W. Bunce, D. Diskett, *Thin Solid Films*, **258** (1995), 283.
- [3] C. Bowman, A. Bogorad, G. Brucker, S. Seehra, T. Lloyd, *IEE Transaction on Nuclear Science* **37** (1990), 2134.
- [4] D. T. Clark, *Adv. Polym. Sci.*, **24** (1977), 125.
- [5] S. Akhter, K. Allan, D. Buchanan, J. A. Cook, A. Campion, J. M. White, *Appl. Surf. Sci.*, **35** (1988/89), 241; J. W. Rogers, J. A. Kelber, M. A. Henderson, J. M. White, *Appl. Surf. Sci.*, **35** (1988/89) 423.
- [6] A. H. K. Fowler, H. S. Munro, D. T. Clark, *Polym. Degrad. Stab.*, **11** (1985), 287.
- [7] N. M. D. Brown, J. A. Hewitt, B. J. Meenan, *Surface and Interface Analysis*, **18** (1992), 187.
- [8] Zhi-an Yang *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 1113 [Chinese] [杨志安、靳涛、杨祖慎、奎热西、崔明启、刘凤琴, *物理学报* **48** (1999), 1113]
- [9] A. W. C. Lin, *Anal. Chem.*, **49** (1977), 1228.
- [10] C. D. Wagner, *Handbook of X-ray and Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy* (D. Briggs, Heyden & Sons, London, 1977), Chapter 7.
- [11] D. T. Clark, *Thin Solid Films*, **70** (1980), 261.
- [12] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **49** (1977), 1228.
- [13] C. D. Wagner, *J. Chem. Soc. Far. Disc.*, **60** (1975), 306.
- [14] C. D. Wagner, *Faraday Discuss Chem. Soc.*, **60** (1975), 291.
- [15] A. P. Hitchcock, *Phys. Scr.*, **31** (1990), 159.
- [16] P. J. Feibelman, M. L. Knotek, *Phys. Rev.*, **18** (1978), 6531; M. L. Knotek, P. J. Feibelman, *Surf. Sci.*, **90** (1979), 78.

PHOTOCHEMICAL REACTION ON ITO SURFACE INDUCED BY SOFT X-RAY IRRADIATION

LIU LI-MING XIONG YU-QING GUO YUN LI GUAN-BIN YANG DE-QUAN

(*Lab of Applied Surface Physics, Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000, China*)

(Received 16 October 1999; revised manuscript received 8 April 2000)

ABSTRACT

ITO surface photochemical reaction induced by soft X-ray ($Mg K\alpha = 1253.60 \text{ eV}$) irradiation is investigated in-situ by XPS technique. The result shows that the content of In and Sn in the irradiated area goes up with the increasing irradiation time, while that of O falls. The changes of In3d, Sn3d XPS spectra and the Auger Parameter of In, Sn suggest that there is chemical reaction due to X-ray irradiation. It can be concluded that more photo-dissociation happens to In element according to the obvious fact that there exists sub-oxidized state of In after exposure to X-ray. The photochemical reaction mechanism induced by soft X-ray irradiation is discussed.

Keywords : irradiation by X-ray, photoelectron spectroscopy, photochemical reaction

PACC : 8250G, 7960, 8250