



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



تعیین ضخامت، چگالی و ناهمواری لایه نازک ITO با استفاده از تکنیک XRR

داود رئوفی^۱، عاطفه طاهرنیا^{۱،۲} و لیلا افتخاری^۱

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

۲. باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد ملایر، دانشگاه آزاد اسلامی، ملایر، ایران.

چکیده - در این تحقیق، لایه نازک اکسید ایندیوم قلع به روش تبخیر با پرتو الکترونی بر زیرلایه شیشه تهیه شده است. سپس با استفاده از تکنیک بازتاب سنجی پرتو x (XRR) نمودار لگاریتمی شدت برحسب 2θ (θ زاویه تابش پرتو x) رسم شده است و با استفاده از داده های حاصل از XRR ضخامت، چگالی و ناهمواری سطح لایه نازک محاسبه شده است. نتایج حاصله توافق خوبی با نتایج حاصل از AFM و طیف عبوری UV-VIS-NIR از خود نشان داده است.

کلید واژه - لایه های نازک، بازتاب پرتو x (XRR)، اکسید ایندیوم قلع (ITO).

Determination of Thickness, Density and Roughness of ITO Thin Film by XRR Technique

Davood Raoufi¹, Atefeh tahernia^{1,2}, Leila eftekhari¹

۱. Department of Physics, University of Bu Ali Sina, Hamedan, Iran.

2. Young researchers and Elite Club, Malayer Branch, Islamic Aazad University, Malayer, Iran.

Abstract- In this paper Indium Tin Oxide (ITO) thin films have been prepared on glass substrate by electron beam evaporation method. Then we use the X-ray reflectivity technique (XRR), and plot logarithmic chart of the intensity versus 2θ (θ is the incidence angle of x-ray). So, using the XRR data we compute the thickness, density and roughness of the ITO thin films. The results showed good agreement with AFM and transmittance spectra on UV-VIS-NIR range.

Keywords: Thin film, X-Ray reflectivity (XRR), Indium Tin Oxide (ITO).

۱- مقدمه

امروزه اکسیدهای رسانای شفاف (TCOs) با توجه به ویژگی های منحصر به فردشان مانند پایداری و کارایی بالا، توجه محققان را به خود جلب نموده اند. یکی از این رساناهای شفاف اکسید ایندیوم قلع (ITO) می باشد که با توجه به شکاف انرژی وسیع حدود ۳/۶۵ الکترون ولت شفافیت بالایی دارد. ITO علاوه بر شفافیت بالا در ناحیه مرئی و فروسرخ رسانندگی بالایی نیز دارد که منجر به استفاده ITO در ساخت ابزار اپتوالکترونیکی همچون نمایشگرهای کریستال مایع (LCDs)، سلول های خورشیدی، دیوهای آلی گسیلنده نور (OLEDs)، و نمایشگرهای صفحه تخت (FPDs) شده است [۱]. روش ساخت لایه، مرفولوژی سطح و در نتیجه ناهمواری را تحت تاثیر قرار می دهد. روش های متعدد ساخت لایه های نازک با توجه به کاربردهای مورد استفاده قرار می گیرند. در اینجا می توان به روش های تبخیر حرارتی، کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم DC، تبخیر پرتو الکترونی اشاره نمود [۲]. جهت آنالیز لایه های نازک تکنیک های مختلفی وجود دارد از جمله پراش پرتو x (XRD)، بازتاب پرتو x (XRR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف عبور و بازتاب UV-VIS-NIR، طیف رامان و لایه مورد بررسی به روش تبخیر با پرتو الکترونی تهیه شده است و از تکنیک XRR برای آنالیز لایه یعنی تعیین ضخامت، چگالی و ناهمواری آن استفاده شده است.

۲- روش آزمایش

لایه نازک ITO در این تحقیق به روش تبخیر پرتو الکترونی در دمای ۲۵۰ °C بر روی زیر لایه شیشه تهیه شده است. ماده هدف $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}$ با نسبت های وزنی $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}$ ۹۰/۱۰ wt % و SnO_2 ۱۰ wt % است. ابتدا بستره شیشه در استون با استفاده از فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه تمیز و سپس با گاز نیتروژن خشک شده است. گاز واکنش پذیر اکسیژن با درجه خلوص بالا به داخل سیستم وارد شده که آهنگ ورود آن توسط شارسنگ تنظیم می شود. فشار پایه محفظه خلا 10^{-6} میلی بار می باشد. لایه نازک پس از انباشت به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۳۰۰ °C در مجاورت هوا حرارت دهی شده است. مشخصه یابی لایه نازک تهیه

شده توسط یک دستگاه بازتاب سنج پرتو ایکس از نوع (XPERT-PRO) انجام شد طیف های بازتاب پرتو ایکس با استفاده از تکفام کننده $\text{CuK}\alpha (\lambda = 1/54 \text{ \AA})$ در بازه $2\theta < 40^\circ$ درجه و با گام روبش (θ/s) ۰/۰۰۲ اندازه گیری و بررسی شدند.

۳- تئوری

تکنیک XRR تحلیل منحنی شدت بازتاب حاصل از فرود خراشان پرتو x است که برای تعیین ضخامت لایه نازک به کار می رود. در این روش محدودیتی برای ضخامت لایه ها وجود ندارد و می توان لایه هایی با ضخامت چند نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر را اندازه گیری نمود که دقت این روش در حدود ۱-۳ آنگستروم می باشد. از دیگر مزیت های این روش غیر مخرب و غیرتماسی بودن آن می باشد که از شکسته شدن و یا تغییر شکل نمونه مورد بررسی جلوگیری می کند. همچنین یکی از ویژگی های برجسته این روش عدم نیاز به خلأ بالا است. علاوه بر تعیین ضخامت کاربرد این روش در تعیین پارامترهای چگالی و ناهمواری سطح توجه محققان را به خود جلب نموده است. دقت اندازه گیری ناهمواری سطح ۵/۰ در بازه ۱ تا ۳۰ آنگستروم است [۳]. روش XRR مختص ساختارهای کریستالی نیست و می توان ساختارهای غیرکریستالی را نیز مورد بررسی قرار داد [۴].

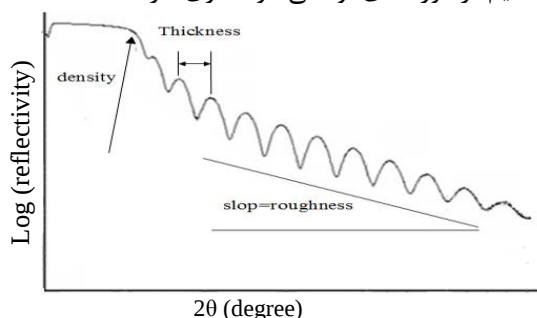
وقتی امواج الکترومغناطیس شامل طول موج های مرئی به طور عمود بر سطح نمونه می تابند، یک پرتو بازتابی و یک پرتو شکسته شده (عبوری) ایجاد می شود. ضریب شکست یک محیط برای موج فرودی تابع طول موج می باشد و طول موج های مختلف امواج الکترومغناطیس ضریب شکست های مختلفی را تجربه می کنند. در مورد پرتو x ضریب شکست محیط غلیظ کمتر از یک است و با استفاده از معادلات زیر به دست می آید [۵،۶]:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

$$\delta = \left[\frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \right] N_0 \rho \frac{\sum_i x_i (Z_i + f_i')}{\sum_i x_i M_i} \quad (2)$$

$$\beta = \left[\frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \right] N_0 \rho \frac{\sum_i x_i (Z_i + f_i'')}{\sum_i x_i M_i} \quad (2)$$

است. این نوسانات اولین بار در سال ۱۹۳۱ توسط Kiessing مشاهده شد [۴] و فریز های کیزینگ نامیده شدند. نوسانات به ضخامت لایه بستگی دارد و لایه های ضخیم تر دوره های نوسانی کوتاه تری دارند.



شکل ۲: منحنی لگاریتمی بازتاب شماتیک

برای چند لایه ای ها بازتاب پرتو x در فصل مشترک لایه ها رخ می دهد و به صورت تابعی از θ با استفاده از روابط زیر محاسبه می شود. هوا یا محیط بالای لایه ها با ضریب شکست n به عنوان $j=1$ و بالاترین لایه (لایه مجاور هوا) $j=2$ و به همین ترتیب لایه های بعدی و در نهایت زیر لایه $j=n+1$ به عنوان $n+1$ امین لایه در نظر گرفته می شود. ضریب بازتاب بین j امین و $j+1$ امین لایه $R_{j,j+1}$ می باشد و طبق روابط زیر محاسبه می شود [۷].

$$R_{j,j+1} = \frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{R_{j+1,j+2} \times F_{j,j+1} + 1} a_j^4 \quad (6)$$

$$F_{j,j+1} = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \exp\left(\frac{-8\pi^2 g_j g_{j+1} \sigma_{j+1}^2}{\lambda^2}\right) \quad (7)$$

$$a_j = \exp\left(\frac{-i\pi g_j d_j}{\lambda}\right) \quad (8)$$

$$g_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta} \quad (9)$$

ابتدا $R_{j,j+1}$ از مرز مشترک زیر لایه و لایه مجاور آن شروع می شود و سپس بازتاب بقیه فصل مشترک ها محاسبه می شود که $I/I_0 = R_{1,2}$ بازتاب پرتو x است.

علاوه بر ضخامت تغییر چگالی نیز منجر به تغییر منحنی بازتاب پرتو x می شود. نتایج دامنه نوسانات و همچنین زاویه حد اطلاعاتی در مورد چگالی لایه به ما می دهد. البته دامنه نوسانات به اختلاف چگالی بین لایه و زیرلایه بستگی دارد و اختلاف چگالی بزرگتر منجر به نوسانات با دامنه بزرگتر می شود. برای سطوح با ناهمواری بیشتر، پرتو x سریعتر کاهش می یابد. به عبارت دیگر ناهمواری بیشتر منجر به آهنگ افت شدت بازتاب سریعتر می شود.

که در اینجا $r_e = 2.818 \times 10^{-9} \text{ m}$ شعاع کلاسیکی الکترون، N_0 عدد آووگادرو، λ طول موج پرتو x، $\rho (\text{gr/cm}^3)$ چگالی، Z_i عدد اتمی اتم i ، x_i نسبت اتمی (نسبت مولی اتم i ام) و f' و f'' فاکتور پراکندگی اتمی اتم i ام است. طبق معادله ضریب شکست مختلط است مقدار پارامتر δ در این رابطه برای پرتو x در بازه 10^{-5} تا 10^{-6} می باشد و به طول موج پرتو x، چگالی و ترکیب ماده لایه بستگی دارد. پارامتر β نیز مربوط به جذب پرتو x است و به صورت زیر بیان می شود [۶،۴]:

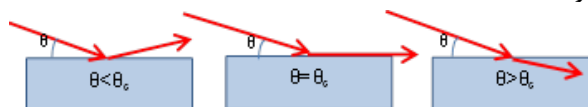
$$\beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad (4)$$

که μ ضریب جذب خطی می باشد. زاویه بحرانی نیز طبق رابطه زیر متناسب با جذر δ است [۷]:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (5)$$

معمولاً $0.5^\circ < \theta_c < 0.2^\circ$ می باشد.

بنابراین وقتی پرتو x به طور خراشان به سطح می تابد، اگر زاویه تابش کوچکتر از زاویه حد باشد پدیده بازتاب کلی رخ می دهد. البته بازتاب پرتو x به مقدار ضریب شکست و طول موج پرتو x بستگی دارد. منحنی بازتاب پرتو x برای فرود خراشان تحت زاویه های کوچکتر، مساوی و بزرگتر از زاویه حد در شکل زیر مشاهده می شود.



شکل ۱: منحنی بازتاب پرتو x برای فرود خراشان تحت زاویه های کوچکتر، مساوی و بزرگتر از زاویه حد

همانطور که مشاهده می شود برای زاویه های کوچکتر از θ_c بازتاب کلی رخ می دهد و پرتو درون ماده نفوذ نمی کند. با افزایش زاویه بازتاب پرتو x، بازتاب پرتو x سریعاً کاهش می یابد (برای $\theta > \theta_c$) نسبت پرتو x بازتابی متناسب با θ^4 کاهش می یابد و تحت زاویه θ_c نیز روی فصل مشترک منتشر می شود. اپتیک پرتو x برای یک باریکه پرتو x که بر سطح تخت فرود می آید توصیف شد. در ادامه به تحلیل منحنی بازتاب پرتو x برای به دست آوردن پارامترهای ساختاری لایه نازک می پردازیم.

در شکل ۲ منحنی بازتاب پرتو x از سطح یک لایه نوعی مشاهده می شود. به طور کلی محور y بازتاب پرتو x در مقیاس لگاریتمی است. در منحنی لگاریتمی بازتاب یک نمودار نوسانی مشاهده می شود که ناشی از تداخل پرتو x

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho}{\pi}} \quad (12)$$

که رابطه زیر برای ρ حاصل می شود:

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \pi}{\lambda^2 r_e} \quad (13)$$

$r_e = 2.818 \times 10^{-9}$ m شعاع کلاسیکی یک الکترون و λ طول موج مشخصه اشعه ایکس است. مجدداً بر اساس داده ها و استفاده از رابطه فوق مقدار 9.31×10^{-29} e/m برای نمونه ITO موجود به دست آمد. ناهمواری از دیگر مشخصاتی است که بوسیله داده های XRR می توان محاسبه نمود که در واقع روش کلی برای محاسبه آن بصورت نموداری است. در واقع باید روند افت نمودار در زوایای بزرگ را بررسی نمود که بصورت یک تابع نمایی است. توان این تابع نشان دهنده ناهمواری سطح است. برای کار در این قسمت ابتدا نمودار را در زوایای بزرگ (برای نمونه حاضر بین $1/5$ تا 2 درجه) رسم می کنیم و سپس یک نمودار تابع نمایی بر آن تطبیق می دهیم. مقدار به دست آمده برای ناهمواری سطح در حدود $1/5$ نانومتر به دست آمد. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با نتایج حاصل از طیف عبوری UV-VIS-NIR (محاسبه ضخامت) و AFM (محاسبه ناهمواری) می باشد.

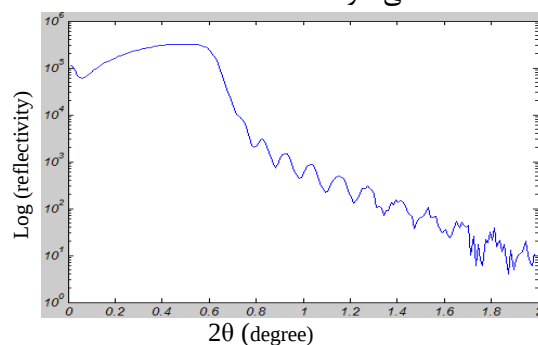
مراجع

- [1] Akita Y., Miyake Y., Nakai H., Oi H., Mita M., Kaneko S., Mitsuhashi M., Yoshimoto M., Evolution of Atomically Stepped Surface of Indium Tin Oxide Thin Films Grown on Nanoimprinted Glass Substrates, *Appl. Phys.* 4 (2011) 035201-1- 035201-3.
- [2] Raoufi D., Kiasatpour A., Fallah H., Rozatian A. S. H, Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 9085–9090.
- [3] Chason E., Chason Marc., In situ x-ray reflectivity measurements of thin film structural evolution *Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. Volume 12. Issue 4 (1994), 1565-1568.
- [4] Ju G., Fuchi S., Tabuchi M., Takeda Y., In situ X-ray reflectivity of indium supplied on GaN templates by metal organic vapor phase epitaxy, *Appl Phys.* 114. (2013) 124906-1- 124906-8.
- [5] Yasaka M., X-ray thin film measurement techniques X-ray reflectivity measurement, *rigaku*, 26(2010) 1-9.
- [6] Fujii Y., Estimation of Surface and Interface Roughness Using X-ray Reflectivity and TEM Observation, *Advances in Analytical Chemistry*. 3(2) (2013) 9-14.
- [7] Kojima I., li B., Structural characterization of thin films by x-ray Rreflectivity, *Rigaku*. 16 (1999) 31-42.
- [8] Monroy G.L., Bedzyk M.J., Chattopadhyay S., Characterization of Polystyrene Thin Films Using X-Ray Reflectivity, *Nanoscape*. Vol. 8, (2011) 18-21.

همچنین با افزایش ناهمواری دامنه نوسانات کاهش می یابد.

۴- نتایج و جمع بندی

در شکل زیر نمودار لگاریتمی طیف بازتاب پرتو x لایه ITO مشاهده می شود.



شکل ۳: منحنی لگاریتمی بازتاب لایه ITO

برای آنالیز لایه نازک تعیین زاویه بحرانی حائز اهمیت است. در نمودار لگاریتمی بازتاب بر حسب 2θ ، نقطه افت بازتاب مقدار زاویه بحرانی را می دهد. البته مقدار زاویه بحرانی را از منحنی بازتاب بر حسب 2θ نیز می توان یافت. برای تعیین دقیق تر زاویه بحرانی می توان نمودار بازتاب را بر حسب (θ/θ_c) نیز رسم نمود. در نموداری که بهترین θ_c در نظر گرفته شود افت شدت به طور واضح در نقطه $\theta/\theta_c = 1$ رخ می دهد.

مقدار به دست آمده بر حسب اطلاعات و نمودار رسم شده 25.5° می باشد. نوسانات تناوبی شدت، مربوط به ضخامت لایه نازک است و به همین دلیل می توان ضخامت یک لایه را بوسیله تبدیل فوری منحنی نوسانات به دست آورد. ضخامت از رابطه زیر تعیین می شود [۸]:

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\delta q} \quad (10)$$

که Δx ضخامت لایه است و δq اختلاف بردار موج بین دو ماکزیمم مجاور می باشد که q (بردار موج) از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta) \quad (11)$$

λ طول موج پرتو x است که در اینجا برابر $1.54 \text{ \AA}$ می باشد که بر اساس داده ها و استفاده از روابط بالا مقدار ضخامت 39.8 nm به دست آمد. با توجه به توضیحات گفته شده در بخش تئوری می توان چگالی سطح را نیز طبق رابطه زیر محاسبه نمود: