

Модификация структуры нанокристаллических пленок оксида индия и олова

© Л.К. Марков¹, И.П. Смирнова¹, А.С. Павлюченко¹, М.А. Яговкина¹, В.В. Аксенова^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² АО „СКТБ Кольцова“,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: l.markov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 18 июня 2024 г.

В окончательной редакции 14 августа 2024 г.

Принята к публикации 14 августа 2024 г.

Предложен способ комбинированного нанесения прозрачных проводящих пленок оксида индия и олова, заключающийся в последовательном осаждении материала методом магнетронного распыления и электронно-лучевого испарения на горячую подложку. Исследованы структурные особенности и оптические характеристики получаемых пленок. Рассматриваемый способ позволяет модифицировать плотность покрытия, а следовательно, профиль его эффективного показателя преломления. Контролируемое увеличение удельной поверхности пленок, достигаемое за счет роста нанокристаллов на второй стадии нанесения пленок, может быть востребовано в ряде новых приборов, например сенсорах.

Ключевые слова: оксид индия и олова, ИТО, наноструктурированная пленка, прозрачные проводящие оксиды, нанонити.

DOI: 10.61011/FTP.2024.06.58943.6796

1. Введение

Среди материалов, обеспечивающих электрическую проводимость, одновременно с оптической прозрачностью наибольшее распространение получил оксид индия и олова (ИТО). Благодаря оптимальному соотношению оптических и электрических характеристик тонкие пленки ИТО используются в качестве прозрачных проводящих контактов широкого ряда приборов. Интересной особенностью ИТО является его склонность к формированию пленок, состоящих из нанонитей с размерами, существенно меньшими, чем длина волны излучения. Таким образом, при определенных условиях осаждения может быть сформировано покрытие, имеющее градиент плотности, а следовательно, и эффективного показателя преломления в направлении, перпендикулярном подложке [1]. Известно, что такие покрытия могут обладать просветляющим эффектом за счет минимизации френелевского отражения на их границах [2,3], что позволяет использовать их в различных элементах оптоэлектроники.

В последнее время все активнее обсуждается возможность использования материала ИТО в таких приборах, как газовые сенсоры [4–6] или устройства фотокатализа [7,8]. Так как в данных устройствах реакции происходят на поверхности раздела материала и окружающей среды, обсуждавшиеся выше наноструктурированные пленки, обладая развитой поверхностью, могут существенно улучшить эксплуатационные характеристики (чувствительность, быстродействие) таких приборов.

Наиболее простым и технологичным способом формирования покрытий, содержащих нитевидные кристаллы

ИТО, является их осаждение вакуумными методами: электронно-лучевым испарением или магнетронным распылением на подложки, предварительно прогретые до высоких температур [9]. В обоих случаях рост нанонитей пленок происходит из расплавленных капель In–Sn по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [10]. Пленки, нанесенные электронно-лучевым испарением, содержат нитевидные нанокристаллы с практически постоянным по длине диаметром 15–20 нм, в то время как нанокристаллы пленок магнетронного распыления слегка конусообразные, их диаметр может в основании достигать 100 нм и уменьшаться к вершине до тех же 15–20 нм. Несмотря на структурные различия пленок, получаемых этими методами, для увеличения удельной поверхности пленок следует повышать температуру подложки во время их осаждения, а при нанесении пленок методом магнетронного распыления также необходимо проводить процесс в бескислородной атмосфере [11]. Однако возможности по увеличению степени структурирования пленок за счет изменения условий нанесения пленок ограничены. В конечном счете количество нитевидных кристаллов на единицу поверхности пленки, а следовательно, плотность и удельная поверхность пленки, будет зависеть от вероятности формирования капель расплавленного металла, из которых в дальнейшем происходит рост нанокристаллов. В настоящей статье предложено использовать комбинированный способ получения пленок ИТО, заключающийся в нанесении материала методом магнетронного распыления при высоких температурах подложки с последующим его нанесением методом электронно-лучевого испарения при тех же

температурах. Таким образом можно достичь значительного изменения морфологии пленок.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

В качестве подложек для осаждения пленок использовались предметные стекла из боросиликатного стекла толщиной 1.2 мм. На первом этапе на стеклах формировалась наноструктурированная пленка ИТО методом магнетронного распыления. Подложки предварительно нагревались в вакуумной камере до температуры 550°C. Для осаждения использовалась мишень ИТО (90 вес% In_2O_3 + 10 вес% SnO_2). В качестве рабочего газа использовался аргон высокой чистоты (99.999%). Пленки осаждались при постоянном токе 200 мА ($P \sim 130$ Вт) и давлении аргона 0.3 Па. Скорость осаждения составляла 10 нм/мин. На основании показания кварцевого датчика толщины были получены образцы с массовым содержанием материала, эквивалентным плотной пленке толщиной 300 нм. После осаждения камеру заполняли азотом высокой чистоты до давления, близкого к атмосферному (~ 80 кПа), и образец выдерживали в атмосфере азота в течение 10 мин без выключения нагрева. Затем на полученную пленку методом электронно-лучевого испарения наносился слой ИТО с массовым содержанием материала, эквивалентным плотной пленке толщиной 70 нм. Для напыления в качестве исходного материала использовались гранулы ИТО высокой чистоты (99.99%) (90 вес% In_2O_3 + 10 вес% SnO_2). Перед осаждением вакуумная камера откачивалась до базового давления $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Па. Подложки предварительно нагревались в вакуумной камере до температуры 550°C, с последующим осаждением материала при этой же температуре. Скорость осаждения также составляла 10 нм/мин. В последующем, как и при нанесении пленки методом магнетронного распыления, была проведена такая же процедура дополнительного отжига пленки в атмосфере азота. Для контроля и сравнения получаемых результатов на втором этапе нанесения комбинированной пленки в том же вакуумном процессе материал также наносился на отдельное чистое стекло.

Для получения РЕМ-изображений пленок использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F производства JEOL Ltd., Япония. Рентгенодифракционные измерения проводились на порошковом дифрактометре D2 Phaser (BrukerAXS, Germany). Спектры пропускания и отражения образцов исследовались на спектрометре OpTRonic Laboratories OL 770 (USA). Излучение падало на образец со стороны пленки, по нормали к его поверхности.

На рис. 1 представлены РЕМ-изображения всех пленок, полученных в эксперименте: пленка магнетронного распыления, полученная на первой стадии нанесения материала ИТО (образец А); результат осаждения на чистое стекло материала методом электронно-лучевого

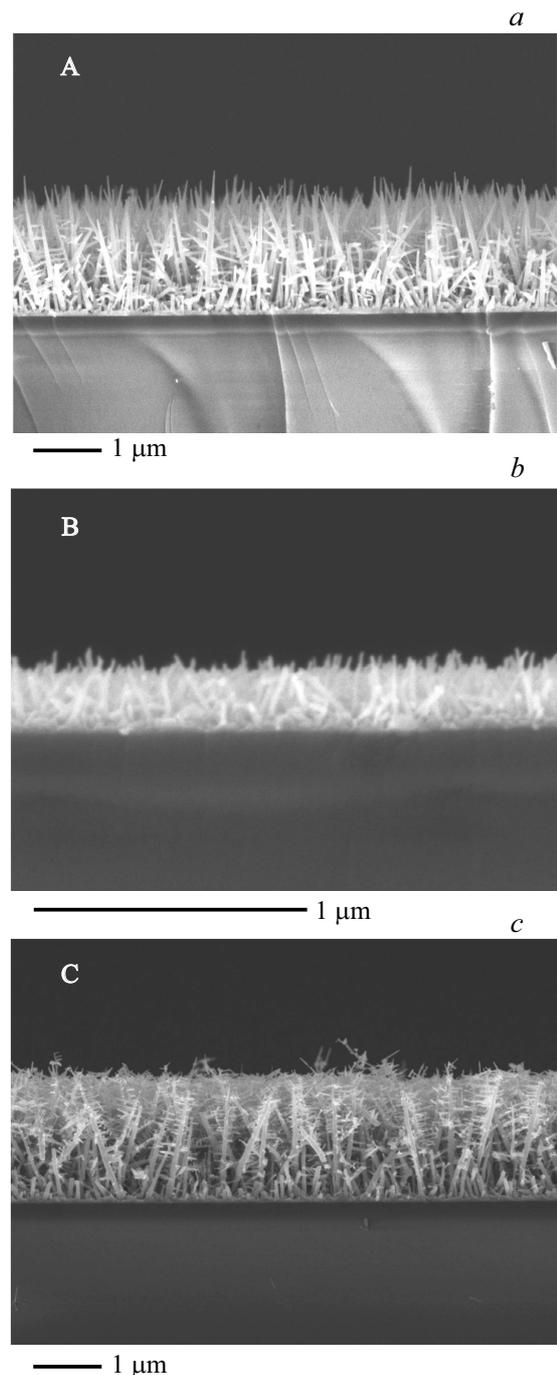


Рис. 1. РЕМ-изображения скола пленок, полученных при температуре 550°C: *a* — магнетронным распылением (образец А); *b* — электронно-лучевым испарением (образец В); *c* — комбинированным (магнетронным распылением + электронно-лучевым испарением) осаждением (образец С).

испарения (образец В); пленка, полученная в результате комбинированного осаждения (образец С).

Как видим из рис. 1, пористая часть пленки образца А состоит из нанонитей с поперечным размером, уменьшающимся от основания к вершине, многие из которых начинают формировать поперечные ветви. Так

как наноструктурированные пленки содержат в своем составе большое количество пустот, реальная толщина пленки может быть оценена величиной 1900 нм.

Пленка образца В имеет в своем составе нанонити практически одного сечения как у вершин, так и в основании. Толщина пленки составила ~ 250 нм за счет наличия пустот в ней.

Толщина пленки образца С практически не изменилась по сравнению с пленкой магнетронного распыления (образца А), так как осаждение материала методом электронно-лучевого испарения на второй стадии процесса изготовления пленок происходит внутри уже сформированного ранее материала: более крупные кристаллы пленки магнетронного распыления служат основанием для роста мелких кристаллов материала, полученного электронно-лучевым испарением, подобно тому, как ствол дерева обрастает мелкими веточками. Учитывая то, что эта пленка содержит материал, соответствующий плотной пленке толщиной 370 нм (300 нм на первой стадии нанесения + 70 нм на второй), средняя плотность пленки возрастает на величину, близкую к 23%. Кроме изменения самой плотности материала, также наблюдается изменение профиля плотности материала в пленке, потому что, как видим из рис. 1, вследствие значительной толщины пленки, полученной на первой стадии напыления, осаждение материала на второй стадии идет преимущественно в ее верхней части.

Следовательно, в образце С наблюдается изменение профиля эффективного показателя преломления по сравнению с образцом А. Исходя из данных экспериментов, проведенных нами дополнительно и не представленных в рамках настоящей работы, при меньших толщинах исходной пленки наблюдается более равномерное ее зарастивание по толщине. Таким образом, изменяя соотношение вещества, осажденного на первой и второй стадиях формирования пленок, можно варьировать как плотность получаемых покрытий, так и профиль распределения материала по толщине пленки.

Рентгенофазовый анализ полученных данных показал, что покрытия состоят исключительно из материала, имеющего объемно-центрированную кубическую решетку пространственной группы $I213$, с параметрами, близкими к кубическому оксиду индия In_2O_3 (PDF-2, № 01-080-5364, $a = 10.132 \text{ \AA}$). На рис. 2 приведены образцы дифракционных кривых для всех образцов, на которых отмечены индексы Миллера для наиболее ярких рефлексов. Там же для сравнения приведена модельная кривая поликристаллического ИТО на стеклянной подложке со средним ОКР-30 нм. Широкое гало в области 25° по шкале 2θ вызвано стеклянной подложкой.

Для структурного анализа особенностей покрытия использовался программный пакет TOPAS-5 (Bruker AXS, Germany). С помощью данного программного обеспечения проводился полнопрофильный анализ полученных экспериментальных дифракционных кривых по методу Ритвельда [12]. Оценивался средний размер области

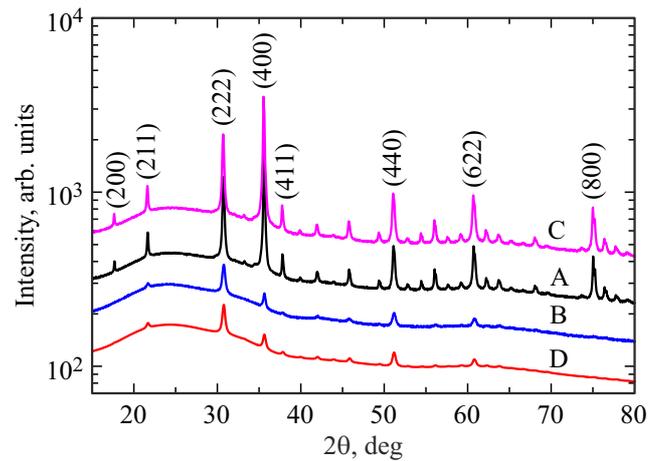


Рис. 2. Дифракционные кривые образцов А, В, С, а также расчетная кривая слоя ИТО на стекле (D).

когерентного рассеяния (ОКР), значение микронапряжений, параметр элементарной ячейки. Результаты моделирования дифракционных кривых приведены в таблице.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными работы [9], где сравнивались структурные особенности пленок, полученных магнетронным распылением и электронно-лучевым испарением. Дифрактограммы от образцов, полученных магнетронным распылением (А) и комбинированным осаждением (С), демонстрируют похожие результаты. Структуру этих образцов можно описать в модели, состоящей из двух фаз: первая — не имеющая текстуры, а вторая — текстурированная, с большим параметром ячейки, с большим размером кристаллитов и практически лишенная микронапряжений. Первая фаза — это сплошной подслой, непосредственно лежащий на подложке, а вторая — вытянутые кристаллы, затравкой для которых является подслой (рис. 1).

Образец В, полученный электронно-лучевым испарением, демонстрирует меньший размер кристаллитов и отсутствие текстуры. Этот образец описывается моделью, состоящей из одного компонента с ОЦК решеткой.

Сравнение данных структурного анализа пленок А и С (см. таблицу) показывает, что нанесение на образец, полученный магнетронным распылением, дополнительного материала электронно-лучевым испарением приводит к

Результаты моделирования дифракционных кривых

Образцы	Среднее значение ОКР, нм	Микронапряжение, ϵ_0	Параметр ячейки, \AA
А	200	$0.9 \cdot 10^{-4}$	10.139
	60	$9.0 \cdot 10^{-4}$	10.134
В	30	$6.0 \cdot 10^{-4}$	10.137
С	100	—	10.140
	40	$1.2 \cdot 10^{-4}$	10.135

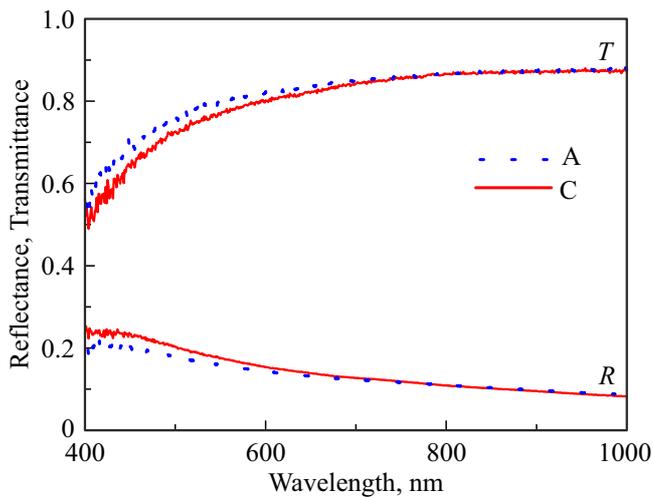


Рис. 3. Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок, полученных магнетронным распылением (А) и комбинированным осаждением (С). (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

понижению средних значений ОКР образца. Это утверждение находится в хорошем соответствии с данными растровой электронной микроскопии (рис. 1), согласно которым, как обсуждали выше, наблюдается рост мелких кристаллов материала во внешней части пленки. В то же время наблюдается уменьшение средних значений ОКР в обеих фазах образца С по сравнению с образцом А свидетельствует о том, что мелкие кристаллы, возникающие на втором этапе создания комбинированной пленки, не воспроизводят в точности структуру более крупных кристаллов, на которых происходит их рост. По всей видимости, этот материал осаждается в виде третьей фазы, но вклад от нее не приводит к существенному изменению дифракционной картины.

Спектры пропускания и отражения полученных пленок приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, отражение и пропускание пленок магнетронного и комбинированного нанесения практически не различаются в длинноволновой части спектра (красном и инфракрасном диапазонах), где возникновение новых кристаллитов не приводит к регистрируемому отражению излучения в силу малости их размеров по сравнению с длиной волны излучения. В то же время пленка комбинированного осаждения эффективнее отражает свет в коротковолновой части спектра, где длина волны излучения и размеры возникающих неоднородностей становятся сопоставимыми.

Полученные в экспериментах образцы демонстрировали следующие значения поверхностного сопротивления: А — 54 Ом/квadrat, С — 38 Ом/квadrat. Уменьшение сопротивления после нанесения материала электронно-лучевым испарением может быть связано как с осаждением части материала на нижний проводящий подслей, так и с организацией новых токопроводящих путей

вследствие замыкания ветвей в верхних частях пленки. Однако, поскольку, согласно рис. 2, толщины плотного слоя материала, осажденного непосредственно на стекле, не имеют видимых различий по толщине или морфологии поверхности, можно предположить, что основной вклад в изменение сопротивления пленки обеспечивается вторым фактором. Таким образом, с большой вероятностью можно констатировать, что в пленке комбинированного напыления существует два альтернативных пути протекания тока в пленке: непосредственно по нижнему плотному подслою, образуемому вначале нанесения пленки, а также шунтирующий его путь по перколяционной сетке, состоящей из нанонитей.

3. Заключение

Таким образом, предложенный метод нанесения пленок ГТО, заключающийся в двухстадийном осаждении материала на предварительно нагретые подложки методом магнетронного распыления с последующим осаждением его методом электронно-лучевого испарения, позволяет варьировать плотность, а следовательно, эффективный показатель преломления пленок. Рассмотренный метод обладает также возможностью контролируемого увеличения удельной поверхности материала пленок за счет роста большого количества тонких нанокристаллов на второй стадии процесса нанесения пленок. Большая удельная поверхность материала может быть востребована в ряде приборов, например сверхчувствительных сенсорах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова, С.И. Павлов. ФТП, **52**, 1228 (2018).
- [2] J.A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree. Appl. Optic, **41**, 3075 (2002).
- [3] T. Chaikereee, N. Mungkung, N. Kasayapanand, H. Nakajima, T. Lertvanithphol, K. Tantiwanichapan, A. Sathukarn, M. Horprathum. Optical Mater. (Amst.), **129**, 112439 (2022).
- [4] Y. Zhang, Q. Li, Z. Tian, P. Hu, X. Qin, F. Yun. SN Appl. Sci., **2**, 1 (2020).
- [5] A.S. Mokrushin, N.A. Fisenko, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, O.V. Glumov, N.A. Melnikova, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Talanta, **221**, 121455 (2021).
- [6] X. Zheng, X. Qiao, F. Luo, B. Wan, C. Zhang. Sensors Actuators B: Chem., **346**, 130440 (2021).
- [7] S. Kim, S.H. Kang, H.W. Choi, K.H. Kim. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **663**, 55 (2018).
- [8] J. Suo, K. Jiao, D. Fang, H. Bu, Y. Liu, F. Li, O. Ruzimuradov. Vacuum, **204**, 111338 (2022).

- [9] L.K. Markov, A.S. Pavluchenko, I.P. Smirnova, V.V. Aksenova, M.A. Yagovkina, V.A. Klinkov. *Thin Sol. Films*, **774**, 139848 (2023).
- [10] H.K. Yu, J.L. Lee. *Sci. Rep.*, **4**, 1 (2014).
- [11] В.В. Аксенова, И.П. Смирнова, Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, М.А. Яговкина. *ФТТ*, **65**, 2079 (2023).
- [12] W.A. Dollase. *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 267 (1986).

Редактор А.Н. Смирнов

Modified Structure of the Nanocrystalline ITO Films

*L.K. Markov*¹, *I.P. Smirnova*¹, *A.S. Pavluchenko*¹,
*M.A. Yagovkina*¹, *V.V. Aksenova*^{1,2}

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Koltsov's Design Bureau,
198095 St. Petersburg, Russia

Abstract A novel method for the combined deposition of transparent conducting films of indium and tin oxide has been suggested. The method consists of sequential deposition of the material by magnetron sputtering and electron beam evaporation onto a hot substrate. The structural features and optical characteristics of the resulting films have been studied. The considered method makes it possible to modify the density of the coating, and, hence, the profile of its effective refractive index. A controlled increase in the specific surface area of films, which is achieved by the growth of nanowhiskers at the second stage of film deposition, may be in demand in a number of new devices, for example, sensors.