

Влияние кислорода на процесс формирования наноструктурированных пленок оксида индия-олова

© В.В. Аксенова, И.П. Смирнова, Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, М.А. Яговкина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: valeriya11-12@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.
В окончательной редакции 30 июля 2023 г.
Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследовалось влияние наличия кислорода в смеси рабочих газов на процесс формирования пленок, полученных магнетронным распылением оксида индия-олова при высоких температурах. Добавление кислорода в рабочую атмосферу меняет механизм роста пленок. Пленки, выращенные в бескислородной плазме, представляют собой массив нитевидных нанокристаллов, а пленки, выращенные в кислородосодержащей среде, имеют слабо структурированную поверхность. По данным рентгеноструктурного анализа пленки различаются как по направлению преимущественной кристаллографической ориентации, так и по ее степени. В работе также сравниваются оптические характеристики исследуемых пленок.

Ключевые слова: наноструктурированные пленки, ИТО, прозрачные проводящие оксиды, магнетронное распыление, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56727.5065k

1. Введение

В большинстве современных опто- и фотоэлектронных приборов в качестве прозрачных проводящих контактов и токопроводящих покрытий используются пленки оксида индия-олова (ИТО). Структура таких пленок может меняться в зависимости от назначения и условий их использования. Как правило, применяются плотные пленки, получаемые методами вакуумного нанесения, с показателем преломления 1.9–2.1 в видимом диапазоне длин волн. Тем не менее, в ряде случаев для изменения коэффициента отражения света на границе пленка–окружающая среда могут применяться наноструктурированные пленки ИТО, обладающие более низким эффективным показателем преломления [1]. Поскольку в таких пленках показатель преломления может градиентно изменяться вдоль направления роста пленки, это позволяет создавать просветляющие покрытия на их основе. Кроме того, такие пленки обладают высокой удельной поверхностью, что позволяет применять их в качестве каталитических покрытий в электро- и фотохимических процессах, а также в качестве чувствительных и быстродействующих сенсоров различных газообразных и жидких веществ. Одним из наиболее распространенных методов получения таких пленок является метод магнетронного распыления.

Ранее было показано [2], что на процесс формирования того или иного вида поверхности пленки ИТО при магнетронном распылении влияют состав рабочей смеси газов и температура осаждения. При температуре подложки выше 150°C в бескислородной плазме газового разряда может начаться рост нанонитей по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). При распылении мишени ИТО происходит разложение оксида, в

результате чего на подложке осаждаются капли металла, если температура плавления металла ниже температуры подложки. По мере насыщения капель расплавленного металла кислородом из окружающей среды на границе между твердой фазой и каплями формируются слои оксида индия-олова, температура плавления которого выше температуры подложки. Так происходит непрерывное образование нитевидных нанокристаллов, диаметр которых определяется размером капель металла [3]. Соответственно, количество нитевидных кристаллов на единицу поверхности пленки, а следовательно, удельная поверхность пленки, будет зависеть от вероятности формирования капель расплавленного металла.

В работе исследуются свойства пленок оксида индия-олова, формируемых методом магнетронного распыления при высоких температурах, в зависимости от состава смеси рабочих газов.

2. Методика эксперимента

Пленки ИТО были выращены методом магнетронного распыления на подогреваемую до 550°C подложку на специализированной установке комбинированного электронно-лучевого и магнетронного напыления, производства фирмы Torr Int., США, в режиме постоянного тока как в плазме чистого аргона, так и смеси аргона с кислородом в соотношении 0.95:0.05 объемных процента, соответственно. После этого они отжигались в атмосфере азота при той же температуре. В качестве подложки использовались предметные стекла толщиной 1.2 mm из боросиликатного стекла с $n_d = 1.51$ и $\nu D \approx 60-62$, близкого по параметрам к BK7 из каталога Schott.

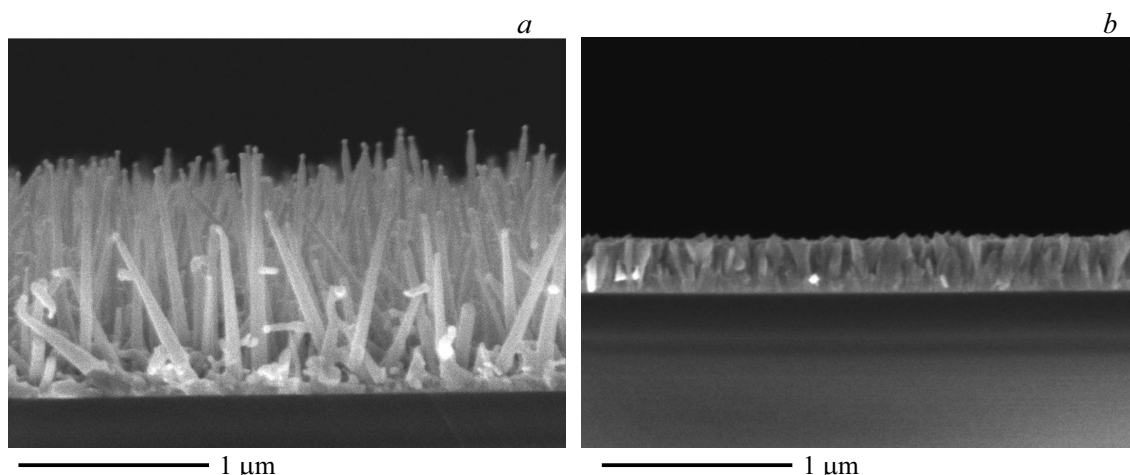


Рис. 1. РЭМ-изображение пленки ИТО, выращенной: *a* — в бескислородной атмосфере, *b* — в кислородосодержащей атмосфере.

Для контроля толщины пленок использовался кварцевый датчик, размещенный в рабочей камере и измеряющий массу наносимого материала. Массовое содержание вещества во всех пленках соответствовало его массовому содержанию в неструктурированной плотной пленке толщиной 220 нм.

Для получения РЭМ-изображений пленок использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F производства JEOL Ltd., Япония. Спектры пропускания и отражения образцов исследовались на спектро радиометре Optronic Laboratories OL 770. Излучение падало на образец со стороны пленки нормально к его поверхности.

Рентгенодифракционные измерения проводились на порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Germany). Дифракционные кривые от образцов записывались в широком диапазоне углов 2θ (градусов), шаг регистрации составлял 0.03 градуса, время накопления сигнала в точке — 20 сек. Температура в установке во время получения дифрактограмм составляла 41°C. Фазовый состав пленок определялся с помощью специализированного программного пакета EVA (Bruker AXS, Germany) основываясь на дифракционной базе данных ICDD, PDF-2, release 2014. Для структурного анализа особенностей покрытия использовался программный пакет TOPAS-5 (Bruker AXS, Germany). С помощью данного программного обеспечения проводился профильный анализ (метод Ритвельда) полученных экспериментальных дифракционных кривых.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения полученных пленок. Можно увидеть, что морфология пленок существенно отличается. Обе пленки состоят из подслоя, поверх которого выращен структурированный верхний слой. В случае роста пленки в разряде чистого аргона

верхний слой пленки образован массивом нитевидных кристаллов, ориентированных преимущественно в вертикальном направлении, с заполнением веществом не более 20% (рис. 1, *a*). Напомним, что данные структуры получаются в результате роста из зародышевых капель по механизму ПЖК. Верхний слой пленки, выращенной в кислородосодержащей среде, имеет более плотную зернистую структуру. Несмотря на то, что на приведенном РЭМ-изображении скола пленки, выращенной в кислородосодержащей среде, сложно оценить долю пустот в верхнем слое пленки, общая толщина пленки составила около 290 нм, что примерно на 30% больше толщины плотной пленки. Наличие избыточного количества кислорода в камере препятствует образованию капель, соответственно, для пленки, полученной в кислородосодержащей смеси (рис. 1, *b*), реализуется иной механизм роста. В этом случае распыляемый материал, насыщается кислородом еще до осаждения на подложку.

В таблице представлены результаты рентгенофазового анализа образцов. Рентгенофазовый анализ полученных дифракционных данных показал, что покрытия состоят исключительно из материала, имеющего объемно-центрированную кубическую решетку пространственной группы $I2_13$, с параметрами близкими к кубическому оксиду индия — In_2O_3 (PDF-2, № 00-044-1087). Однако соотношение интенсивностей рефлексов с различными индексами Миллера существенно отличается в разных образцах. Оценивался параметр элементарной ячейки, средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) — L_{vol} . Оба образца описываются в модели, состоящей из двух фаз: одна из которых имела слабо выраженную текстуру по направлениям $[001]$; вторая имела яркую текстуру по 2 направлениям $[001]$ (в образце без кислорода) и $[211]$ (с кислородом). При этом для пленки, напыленной в кислородосодержащей плазме, параметры ячейки фаз, из которых она состоит, сильно отличаются между собой. Исходя из параметров полученных фаз: их текстуры, размеров ОКР, а также массового содержания

Результаты рентгенофазового анализа

Состав рабочих газов	Ar		Ar + O ₂	
	Нижний подслой	Верхний подслой	Нижний подслой	Верхний подслой
Фаза				
Параметр ячейки a , Å	10.140	10.149	10.233	10.146
Среднее значение L_{vol} , nm	60	100	40	80
Направление преимущественной ориентации	[001]	[001]	[001]	[211]
Степень преимущественной ориентации (текстура)	0.1	0.9	0.1	0.4
Микронапряжения, ϵ_0	$1.80 \cdot 10^{-3}$	—	—	$2.20 \cdot 10^{-3}$
Содержание, %	7	93	45	55
Фактор достоверности модели, Rwp		3.25		2.88

фаз в пленке, был сделан вывод о соответствии фаз и наблюдаемых слоев пленок. Отметим также, что в проведенном нами недавнем исследовании [6], предложенный способ идентификации фаз, получаемых методом РФА, и слоев, наблюдаемых на РЭМ-изображениях, дает релевантные результаты при описании аналогичных пленок ИТО, наносимых при различных температурах в бескислородной атмосфере. В случае напыления пленки в кислородсодержащей атмосфере массовое содержание материала в слоях, согласно РЭМ-изображениям, имеет близкие значения, однако размер ОКР одной из фаз, определяемых рентгеновскими методами, превосходит размер ОКР второй в 2 раза, что также позволяет связать определяемые в рентгенофазовом анализе фазы с наблюдаемыми на РЭМ-изображениях слоями.

Согласно приведенным выше соображениям, подслой обеих исследованных пленок обладает очень слабой текстурой по направлению [001], однако степень текстурирования верхней части пленок различна и наиболее выражена в образцах, полученных в бескислородной среде. Интересной особенностью пленок, полученных в кислородсодержащей газовой смеси, является то, что их верхний слой текстурирован в ином направлении — [211], в отличие от пленок, нанесенных в бескислородной плазме, которые ориентированы в направлении [001].

На рис. 2 приведены дифракционные кривые обоих образцов. Индексы Миллера отмечены для наиболее ярких рефлексов. Широкое гало в области 25 градусов по шкале 2θ вызвано стекляннной подложкой.

Различия в кристаллической структуре пленок не ограничиваются особенностями текстуры. В случае пленки, нанесенной в бескислородной плазме, в подслое регистрируются микронапряжения, а структурированная верхняя часть практически лишена их. Пленка, полученная в кислородсодержащей среде, наоборот, демонстрирует микронапряжения в верхнем слое пленки при отсутствии их в подслое.

Результаты измерений оптических характеристик пленок (рис. 3) показывают, что пленки, выращенные в кислородсодержащей газовой смеси, обнаруживают интерференционный характер зависимостей пропуска-

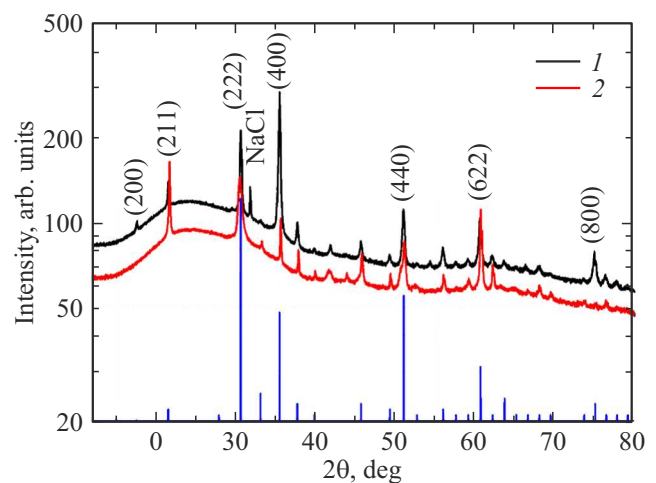


Рис. 2. Дифракционные кривые пленки, осажденной при температуре 550°C и полученной: 1 — в атмосфере аргона, 2 — в атмосфере аргона и кислорода. Синим цветом обозначена штрих-диаграмма карточки ICDD, PDF-2, № 00-044-1087, release 2014.

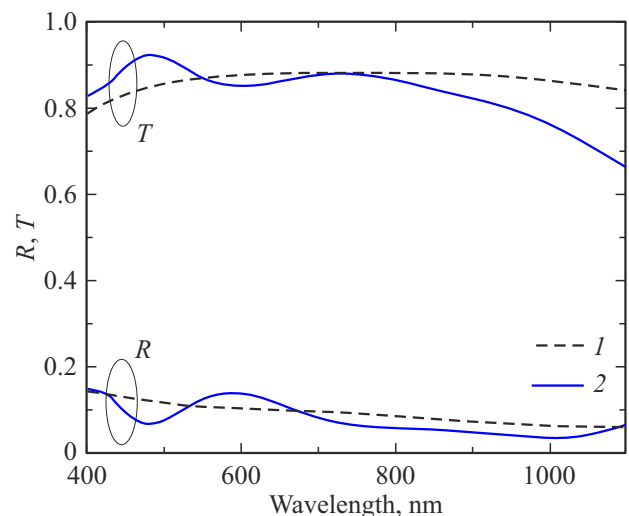


Рис. 3. Спектры отражения и пропускания пленки ИТО, полученной в атмосфере аргона (1), и пленки ИТО, полученной в кислородсодержащей атмосфере (2).

ния и отражения, поскольку обладают более резкой внешней границей. В то же время плавный градиент плотности пленок, нанесенных в бескислородной плазме газового разряда, вызывает плавный градиент их эффективного показателя преломления, обеспечивающий отсутствие интерференционных экстремумов в спектрах этих пленок.

4. Заключение

В настоящей работе были исследованы свойства пленок ИТО, получаемых методом магнетронного распыления на подложку, подогретую до 550°С. Было обнаружено, что добавление даже малого количества кислорода в состав смеси рабочих газов меняет механизм образования пленок, что существенно изменяет структуру получаемых пленок, а также направление и степень преимущественной ориентации зерен, из которых состоит пленка.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.I. Markina, A.P. Pushkarev, I.I. Shishkin, F.E. Komissarenko, A.S. Berestennikov, A.S. Pavluchenko, I.P. Smirnova, L.K. Markov, M. Vengris, A.A. Zakhidov, S.V. Makarov. *Nanophotonics* **9**, 3977 (2020).
- [2] M.J. Park, C.U. Kim, S.B. Kang, S.H. Won, J.S. Kwak, C.-M. Kim, K.J. Choi. *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1600684 (2017).
- [3] S. Banerjee, S. Mandal, A.K. Barua, N. Mukherjee. *Catal. Commun.* **87**, 86 (2016).
- [4] N. Yamamoto, K. Morisawa, J. Murakami, Y. Nakatani. *ECS Solid State Lett.* **3**, 84 (2014).
- [5] H.K. Yu, J.L. Lee. *Sci. Rep.* **4**, 1, 6589 (2014).
- [6] L.K. Markov, A.S. Pavluchenko, I.P. Smirnova, V.V. Aksenova, M.A. Yagovkina, V.A. Klinkov. *Thin Solid Films* **774**, 139848 (2023).

Редактор К.В. Емцев