13

Влияние промежуточного слоя на процесс формирования и свойства наноструктурированных пленок ITO

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

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: l.markov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2025 г.
В окончательной редакции 8 июля 2025 г.
Принято к публикации 17 июля 2025 г.

Исследован рост наноструктурированных пленок, полученных методом магнетронного распыления на стеклянные подложки с предварительно нанесенными плотными слоями оксида индия-олова (ITO) и без них. Показано, что промежуточный слой ITO облегчает зарождение нитевидных нанокристаллов при пониженных температурах на начальных стадиях роста пленок. Оптические измерения продемонстрировали просветляющую способность слоя нанокристаллов. С учетом пониженного поверхностного сопротивления получаемых пленок предложенный метод перспективен для широкого круга приложений, в том числе для изготовления прозрачных электродов оптоэлектронных приборов.

Ключевые слова: прозрачные проводящие оксиды, оксид индия-олова, ITO, наноструктурированные покрытия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.20.61403.20376

Оксид индия-олова (ITO) является одним из ключевых функциональных материалов в современной оптоэлектронике благодаря уникальному сочетанию высокой электропроводности и оптической прозрачности в видимом диапазоне длин волн. Широкое применение ITO в качестве прозрачных проводящих контактов для различных приборов, таких как жидкокристаллические дисплеи, сенсорные панели, светодиоды и солнечные элементы, стимулирует активные исследования способов управления его структурными и электрофизическими свойствами. В последние годы особое внимание уделяется наноструктурированным формам слоев ITO, включая пористые и состоящие из нанонитей, которые демонстрируют улучшенные характеристики за счет увеличения удельной поверхности и проявления новых физических эффектов. Открываются новые горизонты применения материала во всенаправленных просветляющих покрытиях, имеющих градиент эффективного показателя преломления [1], газовых сенсорах [2], медицинских электрохимических сенсорах [3], ионных микросуперконденсаторах [4], в процессах фотокатализа [5], электрохромных покрытиях [6], светорассеивающих поверхностях, способствующих выводу света из сред с высоким показателем преломления [7], а также полевых эмиттерах [8].

Пленки ITO, содержащие нитевидные нанокристаллы (ННК), могут быть получены различными методами: импульсным лазерным осаждением [9], молекулярно-пучковой эпитаксией [10], химическим осаждением из паровой фазы [11], электронно-лучевым испарением [12], ионно-ассистированным электронно-лучевым испарением [1], магнетронным распылением [13]. Образование ННК ITO происходит по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) в автокаталитическом процессе из зародышевых капель In–Sn. Соответственно данный процесс требует нагрева подложки до температур, превышающих температуру плавления композиции металлов в зародышевой капле. В работе [14] рассматривается, как температура подложки влияет на морфологию пленок оксида индия-олова, нанесенных на стеклянные подложки с использованием магнетронного распыления. Метод магнетронного распыления обладает рядом преимуществ среди других методов получения пленок, содержащих ННК ITO, ввиду его относительной простоты, возможности практически неограниченного масштабирования, а следовательно, промышленного использования. В настоящей работе предложен способ получения наноструктурированных пленок ITO, который существенно облегчает процесс зарождения и формирования ННК, в результате чего этот процесс можно проводить при сниженных температурах.

Пленки осаждались магнетронным распылением мишени ITO высокой чистоты (99.99 %) (90 mass% In_2O_3 + 10 mass% SnO_2) при постоянном токе 200 mA ($P \sim 130$ W) и давлении аргона высокой чистоты (99.999 %) 0.3 Pa на установке комбинированного нанесения пленок производства фирмы Torr Int. (США). В качестве подложек использовались предметные стекла из боросиликатного стекла толщиной 1.2 mm. В вакуумную камеру вместе с ними загружались такие же подложки, на которые предварительно был нанесен ровный плотный слой ITO, полученный по коммерчески доступной технологии на установке магнетронного распыления Astra-S производства фирмы Izovac Ltd. (Беларусь). Толщина этого слоя составляла 170 nm, а его поверхностное сопротивление — 10 Ω/□. На рис. 1 приводится полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображение использован-

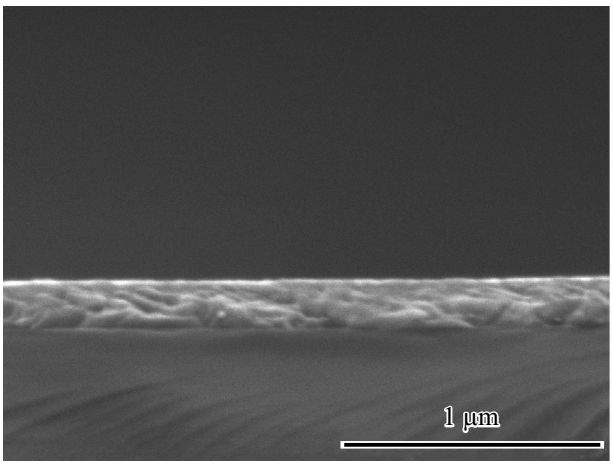

Рис. 1. РЭМ-изображение исходной подложки с предварительно нанесенным слоем ITO.

ной в экспериментах подложки со слоем ITO. РЭМ-изображения пленок в экспериментах были получены с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7001F производства JEOL Ltd. (Япония).

Температура подложек при осаждении наноструктурированной пленки составила 300 °C, а массовое содержание вещества в ней соответствовало его массовому содержанию в неструктурированной плотной пленке толщиной 150 nm. Нанесение пленок осуществлялось в атмосфере аргона. После нанесения пленки нагревались до температуры 550 °C и отжигались в атмосфере азота при этой же температуре в течение 10 min без извлечения из вакуумной камеры. Дополнительный отжиг способствует оптимальному соотношению проводимости и прозрачности пленок. Спектры пропускания и отражения образцов исследовались на спектрорадиометре Optronic Laboratories OL 770. Излучение падало на образец со стороны пленки перпендикулярно его поверхности. Рентгеновские дифракционные измерения проводились на порошковом дифрактометре D2 Phaser Powder Diffractometer (Bruker AXS, Германия). Используемое излучение Cu$K_{\alpha 1,\alpha 2}$; регистрация полупроводниковым линейным позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE (Bruker AXS, Германия) с раскрытием 5°. Расшифровка дифракционных кривых проводилась на основе дифракционной базы данных ICDD, PDF-2, release 2014 (Powder Diffraction File-2, ICDD, 2014) с помощью специализированного программного пакета EVA (Bruker AXS, Германия).

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 2), морфология полученных в эксперименте пленок ITO определяется подложкой, на которую осаждались пленки. Так, если при осаждении на чистую стеклянную подложку образование ННК только начинается: они имеют небольшую длину и низкую поверхностную плотность (рис. 2, *a*, и *c*), то при осаждении на подложку, предварительно покрытую слоем ровного ITO, сформированы выраженные нанонити с высокой поверхностной плотностью (рис. 2, *b* и *d*).

Так как для старта процесса ПЖК необходимо образование капель расплавленного металла на поверхности подложки, наблюдаемый эффект связан с более высокой вероятностью каплеобразования на поверхности слоя ITO, чем на поверхности стекла. Вероятно, на начальной стадии напыления определяющую роль играет смачиваемость поверхности каплями расплава металлов, которая в простейшем случае определяется согласно уравнению Юнга для краевого угла смачивания

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \qquad (1)$$

где γ_{SL}, γ_{SV}, γ_{LV} — поверхностные натяжения на границе раздела твердое тело–жидкость, твердое тело–пар и жидкость–пар соответственно. Следовательно, увеличение компоненты γ_{SV} приведет к уменьшению контактного угла смачивания. По всей видимости, поверхностное натяжение на границе раздела стекло–пар значительно превосходит поверхностное натяжение на границе раздела ITO–пар, что препятствует образованию капель на поверхности стекла, и образуется сплошной слой материала ITO. В дальнейшем по мере формирования сплошного подслоя на поверхности стекла меняются условия смачиваемости, и образование капли на подложке становится энергетически более выгодно. Таким образом, предварительно сформированный подслой ITO способствует более раннему и активному росту ННК. Данное предположение согласуется с продемонстрированными в работах [15,16] зависимостями плотности и распределения по размерам капель In–Sn, возникающих на подложке на ранней стадии процесса нанесения пленок ITO, от двух факторов: поверхностной энергии и энергии поверхностной диффузии подложки.

Рентгенофазовый анализ показал, что ITO имеет кубическую решетку с пространственной группой $Ia{-}3$. На приведенных дифрактограммах (рис. 3) отчетливо видно, что образец, выращенный на подслое ITO, обладает выраженной текстурой по плоскостям (h00), т.е. ННК вытягиваются по направлениям, перпендикулярным грани куба. На рисунке индексы этих отражений выделены красным (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи). На кривой от образца ITO, выращенного на чистом стекле, текстура очень слабо проявлена. Дифракционные пики на кривой образца, выращенного на подслое ITO, имеют выраженную асимметрию в сторону меньших углов по шкале 2θ (см. вставку к рис. 3). Это свидетельствует о том, что в образце присутствуют две фазы ITO, значительно различающиеся по параметрам ячейки и размерам кристаллитов.

Результаты профильного анализа дифракционных кривых приведены в таблице. Согласно данным таблицы, слой ННК, полученный на подслое ITO (третья строка таблицы), характеризуется бóльшим размером кристал-

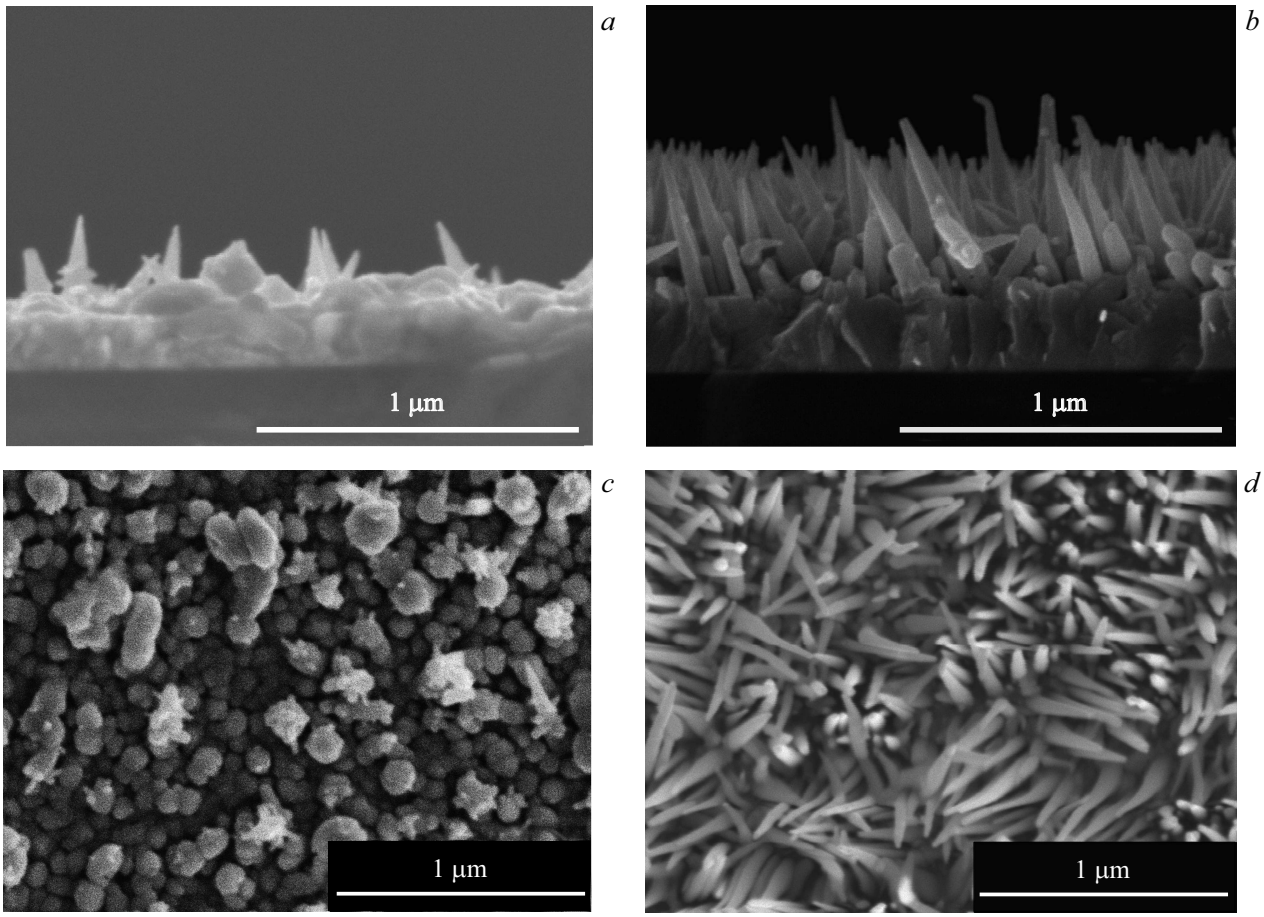

Рис. 2. РЭМ-изображения скола (*a*, *b*) и вида сверху (*c*, *d*) пленки, нанесенной при температуре 300 °C на стеклянную подложку (*a*, *c*) и на стеклянную подложку со слоем плотного ITO (*b*, *d*).

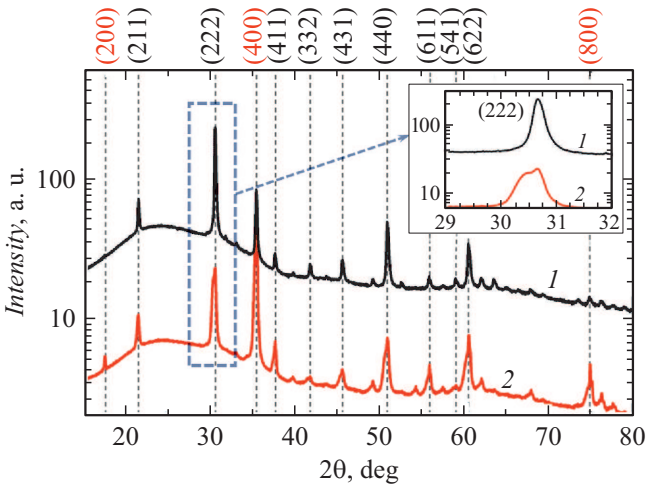

Рис. 3. Дифракционные кривые от образца на чистом стекле (*1*) и от образца на стекле с подслоем ITO (*2*). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

литов и меньшим значением микродеформаций, что связано с особенностью их роста по механизму ПЖК.

Спектры пропускания и отражения исследуемых образцов приведены на рис. 4. Там же приведены спектры стекла с ровной пленкой ITO, которое использовалось в качестве одной из подложек в эксперименте. По данным рис. 4 оба полученных образца имеют близкие оптические характеристики, позволяющие использовать их в качестве контактов высокоэффективных оптоэлектронных приборов. Следует отметить, что практически во всем диапазоне длин волн образец с развитыми ННК, выращенными на подложке с ровным слоем ITO, превосходит по коэффициенту пропускания саму подложку, несмотря на почти двукратное увеличение удельной массы пленки, а следовательно, поглощения света в ней. Таким образом, наноструктурированный слой благодаря градиенту эффективного показателя преломления оказывает просветляющий эффект на гладкую пленку. Больший коэффициент пропускания образца с наноструктурированной пленкой без подслоя ITO по сравнению с коэффициентом пропускания пленки, выращенной на подслое ITO, связан с меньшей удельной массой пленки в первом случае. При этом слой ННК, выращенный на подслое ITO, более эффективен для вывода света по сравнению со слоем ННК, выращенным

Результаты профильного анализа дифракционных кривых исследуемых образцов

Тип образца	Параметр ячейки a, Å	Размер кристаллитов, nm	Микродеформация ε_0	Фактор сходимости модельной и экспериментальной кривых R_{wp}
ННК на подложке из чистого стекла	10.159	200	$8.4 \cdot 10^{-4}$	2.2
ННК на подложке из стекла со слоем ITO	10.196	60	$17.7 \cdot 10^{-4}$	4.2
	10.139	300	$7.0 \cdot 10^{-4}$	

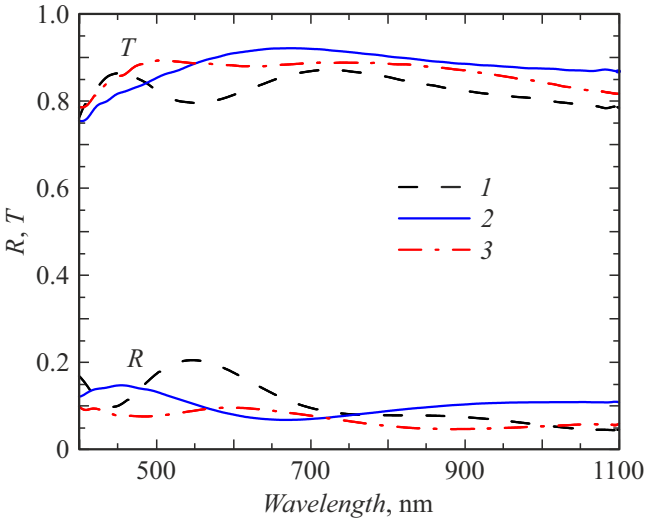

Рис. 4. Спектры пропускания и отражения образцов с различными пленками: исходной подложки со слоем гладкого ITO (*1*), со слоем наноструктурированного ITO, нанесенным на чистое стекло (*2*) и на стекло с гладким подслоем ITO (*3*).

на стекле, что подтверждается меньшим интегральным отражением этого образца (кривая *3* на рис. 4).

Измерения электрических характеристик полученных в эксперименте пленок дали следующие величины поверхностного сопротивления: пленка без подслоя ITO — 29 Ω/□, с подслоем ITO — 9 Ω/□. Поверхностное сопротивление подслоя ITO, как указано ранее, составило 10 Ω/□.

Таким образом, предложен новый способ создания пленок наноструктурированного ITO, использующий предварительное нанесение на стеклянную подложку плотного ровного подслоя ITO. В результате существенно упрощается процесс формирования нитевидных нанокристаллов ITO за счет изменения смачиваемости поверхности подложки каплями In–Sn. Одновременное снижение поверхностного электрического сопротивления наноструктурированных образцов позволяет использовать пленки в приложениях, требующих высоких плотностей тока. Градиент эффективного показателя преломления, обусловленный наноструктурой слоя ITO, оказывает просветляющий эффект, повышая пропускание и снижая отражение пленки.

Благодарности

Рентгеновские дифракционные измерения и РЭМ-исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] T. Chaikeeree, N. Mungkung, N. Kasayapanand, H. Nakajima, T. Lertvanithphol, K. Tantiwanichapan, A. Sathukarn, M. Horprathum, Opt. Mater., **129**, 112439 (2022). DOI: 10.1016/J.OPTMAT.2022.112439

[2] X. Zheng, X. Qiao, F. Luo, B. Wan, C. Zhang, Sens. Actuators B, **346**, 130440 (2021). DOI: 10.1016/J.SNB.2021.130440

[3] J. Suo, K.X. Jiao, J.H. Yi, D. Fang, O. Ruzimuradov, J. Cent. South Univ., **31** (3), 747 (2024). DOI: 10.1007/s11771-024-5590-y

[4] Y. Ding, Y. Lin, Y. Zhang, H. Jiang, M. Su, E. Xie, Z. Zhang, Appl. Phys. Lett., **125** (6), 063902 (2024). DOI: 10.1063/5.0220141

[5] J. Suo, K. Jiao, D. Fang, H. Bu, Y. Liu, F. Li, O. Ruzimuradov, Vacuum, **204**, 111338 (2022). DOI: 10.1016/J.VACUUM.2022.111338

[6] L. Filatov, V. Chernyavsky, I. Ezhov, L. Markov, A. Pavluchenko, I. Smirnova, P. Vishniakov, N. Yurchenko, P. Zhukov, M. Maximov, Mater. Today Commun., **44**, 112116 (2025). DOI: 10.1016/J.MTCOMM.2025.112116

[7] A.S. Pavluchenko, L.K. Markov, I.P. Smirnova, V.V. Aksenova, M.V. Mesh, D.S. Kolokolov, Mater. Lett., **372**, 137040 (2024). DOI: 10.1016/J.MATLET.2024.137040
[8] Z. An, Y. Shen, X. Xu, F. Shi, F. Song, Y. Yu, J. Dong, Y. Xu, L. Zhang, J. Zhao, J. Nanopart. Res., **26** (6), 132 (2024). DOI: 10.1007/s11051-024-06044-w
[9] G. Meng, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, A. Klamchuen, F. Zhuge, Y. He, S. Rahong, X. Fang, S. Takeda, T. Kawai, J. Am. Chem. Soc., **135** (18), 7033 (2013). DOI: 10.1021/ja401926u
[10] C. O'Dwyer, M. Szachowicz, G. Visimberga, V. Lavayen, S.B. Newcomb, C.M.S. Torres, Nat. Nanotechnol., **4** (4), 239 (2009). DOI: 10.1038/nnano.2008.418
[11] S.M. Yang, H.K. Yen, K.C. Lu, Nanomaterials, **12** (6), 897 (2022). DOI: 10.3390/nano12060897
[12] Y. Shen, Y. Zhao, J. Shen, X. Xu, JOM, **69** (7), 1155 (2017). DOI: 10.1007/s11837-017-2353-3
[13] Y. Zhang, Q. Li, Z. Tian, P. Hu, X. Qin, F. Yun, SN Appl. Sci., **2** (2), 264 (2020). DOI: 10.1007/s42452-020-2050-7
[14] L.K. Markov, A.S. Pavluchenko, I.P. Smirnova, V.V. Aksenova, M.A. Yagovkina, V.A. Klinkov, Thin Solid Films, **774**, 139848 (2023). DOI: 10.1016/J.TSF.2023.139848
[15] H.K. Yu, J.L. Lee, Sci. Rep., **4** (1), 6589 (2014). DOI: 10.1038/srep06589
[16] H.K. Yu, W.J. Dong, G.H. Jung, J.L. Lee, ACS Nano, **5** (10), 8026 (2011). DOI: 10.1021/nn2025836