

08,01

Диффузионная устойчивость ультратонких слоев Ag в многослойных металл-оксидных тонкопленочных структурах

© Н.С. Парашук, В.Д. Чхеидзе, А.Э. Таирова, К.А. Губина, Д.Н. Чаусов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

E-mail: parashchuk.ns@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 июля 2026 г.

В окончательной редакции 28 августа 2026 г.

Принята к публикации 28 августа 2026 г.

Исследованы закономерности диффузионной устойчивости ультратонких пленок Ag при отжиге многослойных структур ИТО/Ag/ИТО. Установлено, что термическая эволюция оптоэлектронных и морфологических свойств структур определяется конкуренцией процессов диффузионного перераспределения Ag и рекристаллизации ИТО при толщине Ag, соответствующей области перколяционного перехода. Впервые показано, что увеличение толщины слоев ИТО приводит к увеличению визуальных размеров диффузионных агрегатов Ag. Полученные результаты демонстрируют определяющую роль конфигурации многослойной структуры в обеспечении диффузионной устойчивости ультратонких пленок Ag.

Ключевые слова: тонкие пленки, перколяционные переходы, диффузия, термический отжиг.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63916.10389

1. Введение

Тонкопленочные структуры типа оксид/металл/оксид являются одним из наиболее перспективных подходов к изготовлению прозрачных токопроводящих покрытий для современных оптоэлектронных устройств благодаря возможности преодоления компромисса между оптической прозрачностью и электрической проводимостью, присущему однослойным структурам [1–4]. Наиболее перспективной вариацией оксид-металл/оксид являются структуры ИТО/Ag/ИТО, в которых слой серебра Ag обеспечивает электропроводность структуры, а оксид индия-олова ИТО выполняет функции корректировки профиля показателя преломления, поверхностно-активных слоев для снижения перколяционного порога Ag и инкапсулирующих покрытий для предотвращения окисления Ag [5–7].

В последние годы научным сообществом опубликовано множество работ, посвященных улучшению оптоэлектронных характеристик ИТО/Ag/ИТО структур [8–10]. Авторами показано, что использование ультратонких слоев Ag толщиной порядка нескольких нанометров позволяет уменьшить поверхностное сопротивление R_{sheet} более чем на порядок по сравнению с однослойным ИТО при сохранении высокого оптического пропускания T_{mean} путем настройки интерференционной картины [11,12]. Тем не менее, значительно меньше внимания уделяется стабильности данных структур, в частности — при термическом воздействии, являющимся неотъемлемой частью технологического процесса изготовления многих типов оптоэлектронных устройств [13–15]. В этом случае свойства структур ИТО/Ag/ИТО определяются не только исходной микроструктурой, но и эволюцией меж-

фазных границ, развитием процессов рекристаллизации и атомной межслойной диффузии [16].

Термический отжиг однослойных прозрачных токопроводящих оксидных структур, в частности — ИТО, является классическим методом повышения их оптоэлектронной эффективности. Отжиг способствует завершению процессов кристаллизации, увеличению размеров зерен, уменьшению концентрации дефектов и более эффективному встраиванию легирующей примеси Sn^{4+} в кристаллическую решетку In_2O_3 [17–19]. Тем не менее, присутствие промежуточного металлического слоя в структурах ИТО/Ag/ИТО может изменить характер происходящих процессов за счет увеличения диффузионной подвижности атомов Ag. В результате становится возможной их миграция через границы раздела металл/оксид, что приводит к уменьшению эффективной толщины сплошного токопроводящего металлического слоя [16]. Таким образом, особый интерес представляет конкуренция этих механизмов в структурах ИТО/Ag/ИТО при термическом отжиге.

В данной работе проведено систематическое исследование влияния конфигурации толщин слоев ИТО и Ag на процессы диффузионной деградации в структурах ИТО/Ag/ИТО после термического отжига в воздушной атмосфере. В отличие от большинства ранее опубликованных исследований основное внимание уделено не поиску оптимальных оптоэлектронных характеристик, а выявлению закономерностей развития диффузионных процессов в зависимости от геометрии многослойной системы. Для серии образцов с различными толщинами слоев выполнено комплексное исследование поверхностного сопротивления, оптического пропускания и смачиваемости до и после отжига. Полученные результаты

позволили определить области конфигураций толщин, в которых доминируют либо процессы рекристаллизации ИТО, либо процессы диффузионной деградации Ag. Впервые показано, что при фиксированной толщине Ag, соответствующей области перколяционного перехода, морфологическая выраженность диффузионной деградации определяется толщиной оксидных слоев ИТО.

2. Методика эксперимента

2.1. Формирование исследуемых структур

Напыление ИТО и Ag производилось с помощью PVD-методов. Осаждение ИТО осуществлялось DC-магнетронным методом из керамической мишени ($90:10 \text{ In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) диаметром 75 mm в атмосфере Ar при давлении 4 mTorr и мощности на мишени 80 W. Испарение Ag осуществлялось резистивным методом из W-лодочки. Напыления производились при остаточном давлении 8 μ Torr при комнатной температуре, контроль толщин образцов в процессе напыления осуществлялся с помощью кварцевых толщиномеров Inficon с резонансной частотой 6 MHz и разрешением 0.1 Å для учета динамики напыления.

2.2. Подготовка подложек

В качестве подложек использовались дисплейные стекла размерами $25 \times 25 \times 1.1$ mm, а их предварительная отмывка осуществлялась высокоочищенным изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне, последующей сушке в потоке воздуха и обработке в тлеющем разряде воздушной плазмы.

2.3. Отжиг образцов

Отжиг образцов производился в воздушной атмосфере при температуре 400°C в течение 60 min с помощью прецизионной плиточной печи Томьяналит ПЛ-01, имеющей точность удержания температуры 3°C.

2.4. Измерение поверхностного сопротивления

Исследование поверхностного сопротивления R_{sheet} осуществлялось с применением четырехконтактного зонда JG ST2258C, погрешность измерений которого составляет $\sim 0.5\%$ в диапазонах сопротивлений 50 mOhm/sq–100 MOhm/sq. Оценка достоверности результатов измерения R_{sheet} произведена по независимым измерениям 3-х образцов для каждой конфигурации, при этом погрешность измерения R_{sheet} составила менее 3%.

2.5. Измерение оптических свойств

Для исследования спектров и усредненного значения T_{mean} оптического пропускания без вычета вклада подложки был использован двулучевой спектрофотометр

Cintra 4040 с шириной щели 2 nm, а также с точностью установки длины волны 0.96 nm в диапазоне 190–900 nm. Оценка достоверности результатов измерения T_{mean} произведена по независимым измерениям 3-х идентичных образцов для каждой конфигурации, при этом погрешность измерения T_{mean} составила менее 1%.

2.6. Микрофотографии поверхностей

Микрофотографии поверхностей получены с помощью камеры ZWO ASI183MC PRO и оптического микроскопа NP-800 TRF в режиме отражения светового потока. Количественный анализ площади агрегатов Ag проводился с использованием программного обеспечения ImageJ по пороговому значению интенсивности излучения.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследование оптоэлектронных свойств однослойных ИТО и Ag структур позволило определить их микроструктурные свойства, включая формирование спектров пропускания и перколяционных переходов в зависимости от толщины. Анализ зависимости оптоэлектронных характеристик однослойных покрытий показал выраженную нелинейность оптического пропускания (рис. 1, *a*) и поверхностного сопротивления R_{sheet} (рис. 1, *b*).

Для однослойных структур ИТО увеличение толщины сопровождается снижением оптического пропускания в коротковолновой области спектра (рис. 1, *a*). Такое поведение обусловлено формированием недоокисленной микроструктуры, характерной для магнетронного распыления в атмосфере Ar при пониженной удельной мощности. В этих условиях неполное встраивание ионов Sn^{4+} в кристаллическую решетку In_2O_3 , а также наличие аморфной составляющей приводят к образованию дополнительных центров оптического поглощения и, как следствие, к увеличению оптических потерь в коротковолновой области спектра.

Для пленок Ag наблюдаются выраженные полосы поглощения, обусловленные локализованным поверхностным плазмонным резонансом в изолированных металлических островках при малых толщинах пленок [20]. По мере увеличения толщины происходит их коалесценция с последующим формированием сплошной металлической пленки и возрастает вклад свободных электронов, что приводит к уменьшению коэффициента пропускания, особенно в ближнем инфракрасном диапазоне.

Формирование сплошной микроструктуры подтверждается измерениями поверхностного сопротивления R_{sheet} (рис. 1, *b*). При толщине Ag ~ 5.3 nm наблюдается резкое снижение поверхностного сопротивления, соответствующее перколяционному переходу от островковой морфологии к непрерывному проводящему

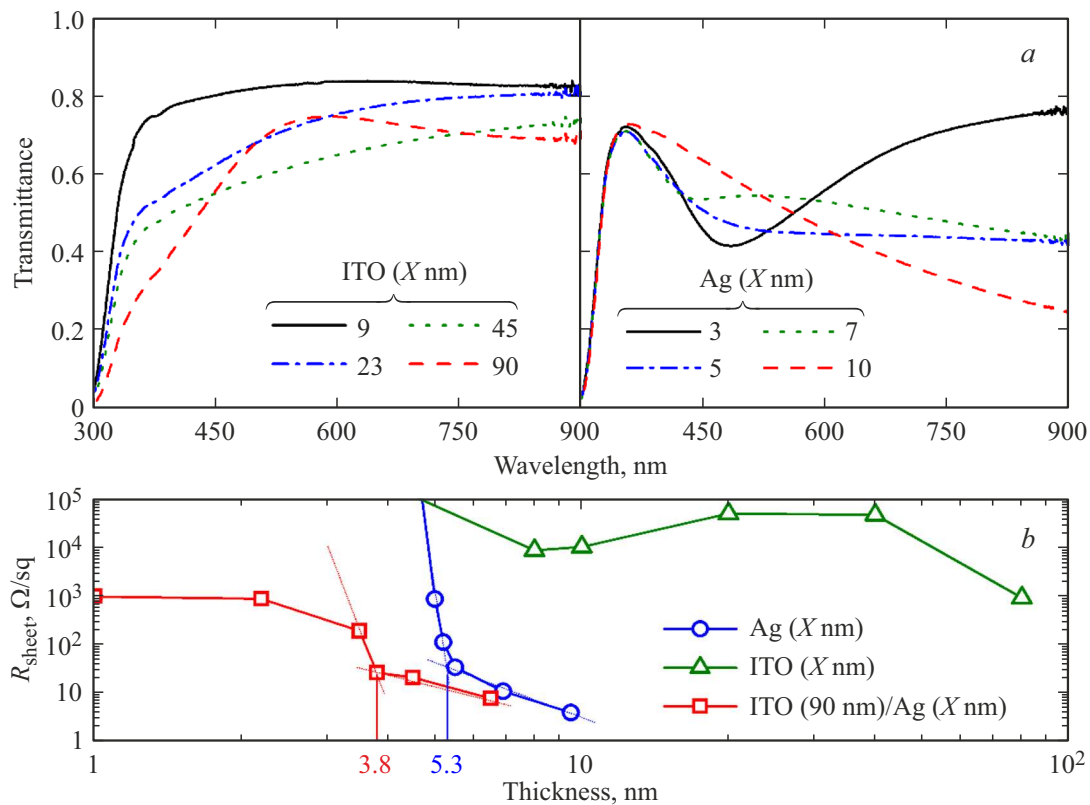


Рис. 1. *a* Оптическое пропускание и *b*) поверхностное сопротивление R_{sheet} структур ИТО, Аг и ИТО/Аг.

состоянию [21]. Именно эта область толщин представляет наибольший интерес для дальнейших исследований, так как любые процессы перераспределения материала способны существенно изменить свойства проводящего слоя. Введение слоя ИТО (рис. 1, *b*) позволяет снизить перколяционный порог Аг в структуре ИТО/Аг до 3.8 нм, что указывает на эффективность использования ИТО в качестве поверхностно-активного слоя.

Следующим этапом работы являлось исследование многослойных структур ИТО/Аг/ИТО с различными конфигурациями толщин оксидного и металлического слоев. Всего было изготовлено 18 структур, охватывающих диапазон параметров, характерных для прозрачных токопроводящих покрытий. Для удобства анализа влияния термического отжига свойства структур ИТО/Аг/ИТО экспериментальные данные представлены в виде интерполированных карт распределения усредненного оптического пропускания T_{mean} и изменений поверхностного сопротивления R_{sheet} до и после отжига.

Результаты измерения поверхностных сопротивлений представлены на рис. 2 в виде соотношения $R_{\text{annealed}}/R_{\text{pristine}}$, характеризующего изменение поверхностного сопротивления R_{sheet} после термического отжига относительно исходного состояния. Для большинства конфигураций ИТО/Аг/ИТО наблюдается положительное влияние отжига, заключающееся в снижении поверхностного сопротивления структур ($R_{\text{annealed}}/R_{\text{pristine}} < 1$) за счет рекристаллизации оксидных слоев, уменьшения

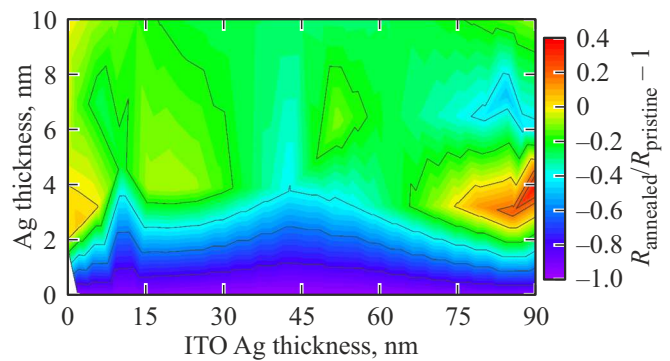


Рис. 2. Изменение поверхностного сопротивления $R_{\text{annealed}}/R_{\text{pristine}}$ структур ИТО/Аг/ИТО до- и после термического отжига.

концентрации дефектов и снижения рассеяния носителей заряда.

Тем не менее, в структуре ИТО (90 нм)/Аг (4 нм)/ИТО (90 нм) наблюдается обратная тенденция увеличения поверхностного сопротивления после термического отжига ($R_{\text{annealed}}/R_{\text{pristine}} > 1$). Полученные результаты указывают на наличие двух конкурирующих процессов, одновременно развивающихся при отжиге ИТО/Аг/ИТО. Первый процесс связан с рекристаллизацией оксидных слоев ИТО и способствует уменьшению поверхностного сопротивления R_{sheet} , а второй обусловлен увеличением

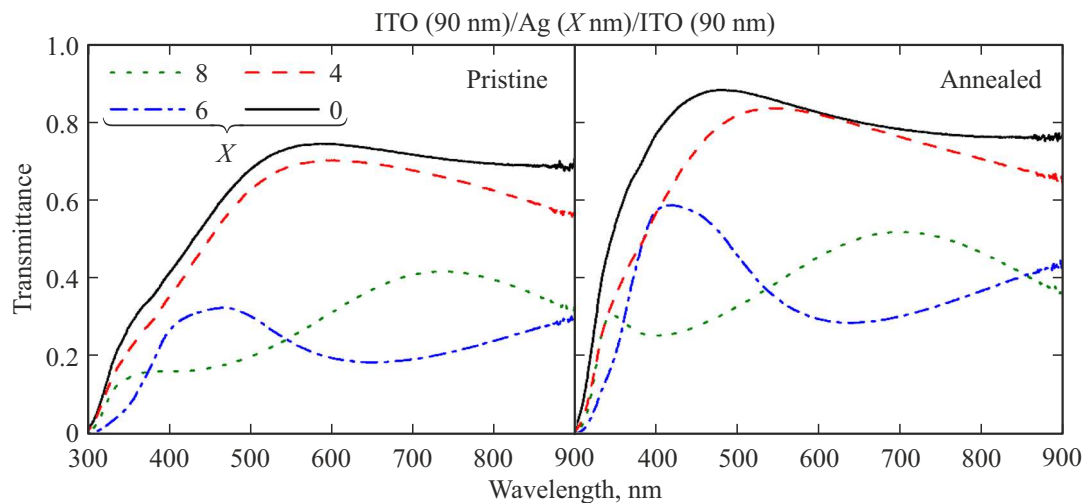


Рис. 3. Спектры оптического пропускания структур ИТО/Ag/ИТО до и после отжига.

диффузионной подвижности атомов Ag и последующим уменьшением толщины проводящего слоя. Так как толщина металлической прослойки составляет всего 4 nm соответствует области перколяционного перехода Ag, даже небольшое снижение толщины сплошного слоя Ag способно нарушить сплошность проводящей структуры, что приводит к увеличению поверхностного сопротивления R_{sheet} .

Спектры оптического пропускания структур ИТО/Ag/ИТО с фиксированной толщиной ИТО и варьируемыми толщинами Ag представлены на рис. 3. В отличие от однослойных структур, спектральные характеристики которых (рис. 1, а) определяются, преимущественно, толщиной и микроструктурными свойствами, спектры пропускания ИТО/Ag/ИТО определяются градиентом профиля показателя преломления за счет межслойной интерференции. Благодаря этому спектры оптимизированных ИТО/Ag/ИТО структур характеризуются широкой полосой пропускания с максимумом в средней части видимого диапазона. После термического отжига для большинства структур наблюдается увеличение оптического пропускания благодаря рекристаллизации ИТО, сопровождающейся уменьшением концентрации кислородных вакансий и других структурных дефектов, ответственных за поглощение света в коротковолновой области спектра.

Для количественной оценки прозрачности рассчитаны средние значения оптического пропускания T_{mean} структур ИТО/Ag/ИТО в диапазоне длин волн от 400–700 nm (рис. 4). Полученные зависимости показывают, что максимальное значение усредненного оптического пропускания T_{mean} среди ИТО/Ag/ИТО с толщиной Ag, превышающей перколяционный порог, после отжига наблюдается при конфигурации ИТО(90 nm)/Ag(4 nm)/ИТО(90 nm), что свидетельствует о дополнительном механизме, влияющем на оптические свойства системы. Следует отметить, что максимальный прирост прозрачности наблю-

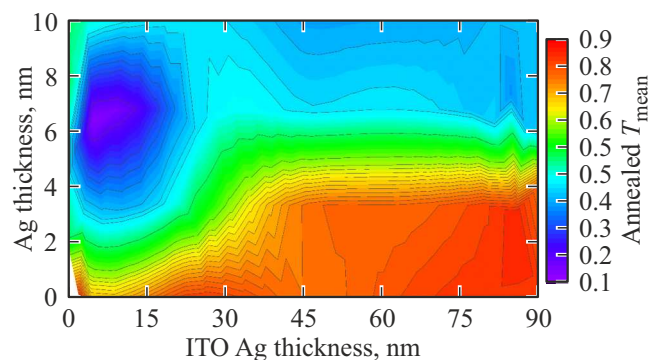


Рис. 4. Усредненное оптическое пропускание T_{mean} структур ИТО/Ag/ИТО после отжига.

дается именно в той области параметров, где изменение электрических характеристик становится наиболее чувствительным к толщине Ag. Это указывает на тесную взаимосвязь между изменением оптических и электрических свойств и подтверждает, что оба эффекта определяются общей структурной эволюцией многослойной системы при отжиге. Таким образом, именно структура ИТО(90 nm)/Ag(4 nm)/ИТО(90 nm) демонстрирует взаимосвязь между изменением оптических и электрических характеристик и может рассматриваться как наиболее чувствительная к процессам диффузионной деградации Ag.

Для подтверждения результатов электрических и оптических измерений проведено исследование морфологии поверхности многослойных структур ИТО/Ag/ИТО методом оптической микроскопии в режиме отраженного света (рис. 5, а). После термического отжига наблюдается формирование локальных образований с высокой отражательной способностью, наиболее интенсивно проявляющееся в структурах с толщиной Ag слоя 4 nm. Благодаря высокой прозрачности верхнего

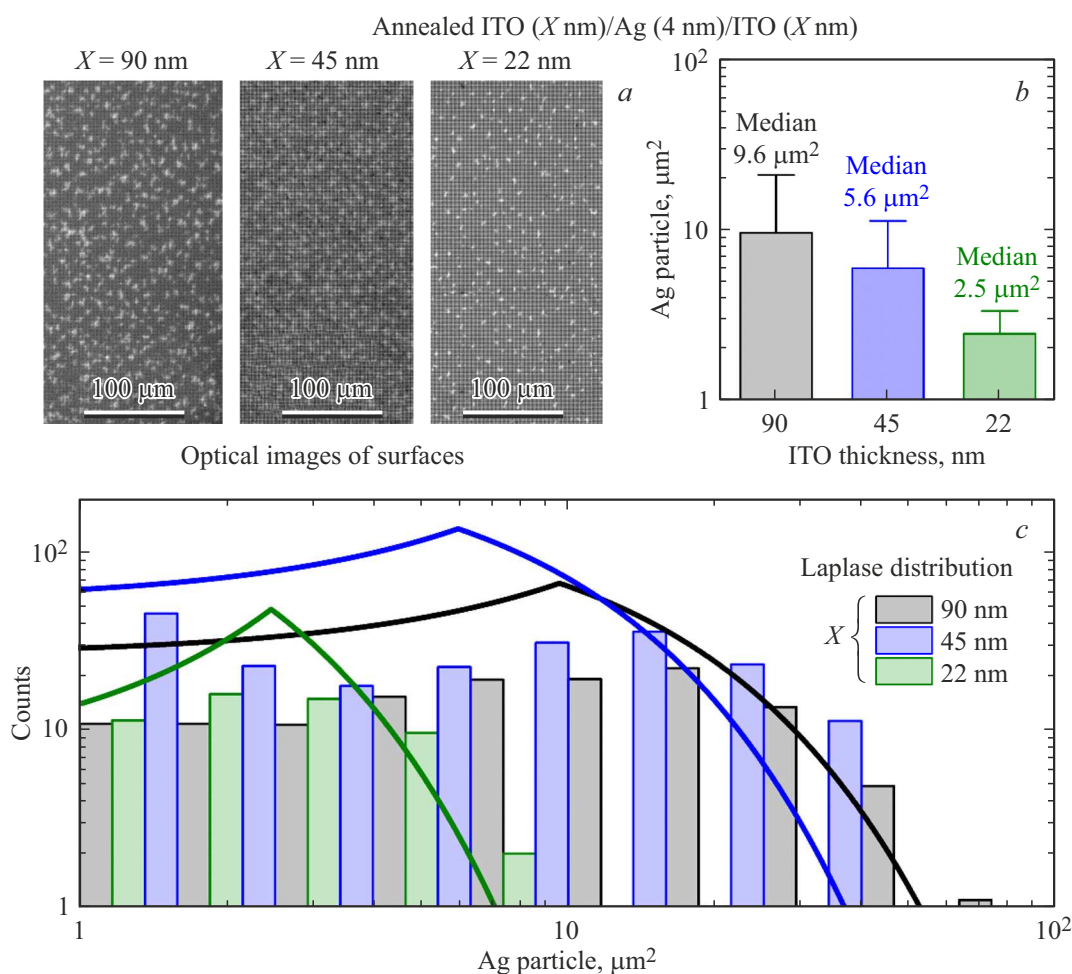


Рис. 5. Микрофотографии поверхностей (а), медианные значения и стандартное отклонение (b), а также распределение визуальной площади (с) агрегатов Ag в структурах ИТО/Ag/ИТО после отжига.

слоя ИТО можно сделать вывод о агрегации Ag и его диффузионного движения в слое ИТО.

Количественный анализ фотографий поверхности (рис. 5, b и рис. 5, c) показал, что визуальная площадь видимых агрегатов зависит от толщины ИТО-слоев. С увеличением толщины оксидных слоев ИТО медианная площадь агрегатов Ag возрастает от $2.5 \mu\text{m}^2$ для структуры ИТО(45 nm)/Ag(4 nm)/ИТО(45 nm) и достигаем $9.6 \mu\text{m}^2$ для структуры ИТО(90 nm)/Ag(4 nm)/ИТО(90 nm). Полученная зависимость свидетельствует о том, конфигурация многослойной структуры существенно влияет на интенсивность диффузионного перераспределения Ag при термическом отжиге. Вероятно, увеличение толщина ИТО приводит к возрастанию механических напряжений в структуре ИТО/Ag/ИТО вследствие увеличения количества объемных дефектов и соответствующих им каналов миграции Ag.

Увеличение размеров агрегатов хорошо коррелирует с результатами электрических и оптических измерений. Для структуры ИТО(90 nm)/Ag(4 nm)/ИТО(90 nm), характеризующейся повышенной площадью агрегатов,

после термического отжига фиксируются наиболее выраженное увеличение поверхностного сопротивления (рис. 2) и одновременный рост оптического пропускания (рис. 4), что подтверждает гипотезу об уменьшении эффективной толщины проводящего слоя Ag вследствие перераспределения материала. Таким образом, можно заключить, что морфологическая эволюция Ag является основной причиной изменения функциональных характеристик исследуемых структур ИТО/Ag/ИТО при толщине Ag, соответствующей области перколяционного перехода.

4. Заключение

В работе выполнено комплексное исследование электрических, оптических и морфологических свойств многослойных структур ИТО/Ag/ИТО при термическом отжиге. Установлено, что изменение функциональных характеристик структур ИТО/Ag/ИТО определяется конкуренцией процессов рекристаллизации оксидных слоев ИТО и диффузионного перераспределения слоя Ag.

Показано, что наиболее выраженную чувствительность к термическому воздействию демонстрирует структура ИТО(90 нм)/Ag(4 нм)/ИТО(90 нм), соответствующая области перколяционного перехода Ag. Для данной конфигурации после отжига наблюдаются максимальное увеличение поверхностного сопротивления, рост оптического пропускания и формирование наиболее крупных агрегатов Ag, что указывает на нарушение сплошности слоя Ag и согласуется с его термоиндуцированным перераспределением и агломерацией в многослойной структуре.

Количественный анализ микрофотографий поверхности показал, что при фиксированной толщине Ag (4 нм) медианная площадь агрегатов возрастает от 2.5 до $9.6 \mu\text{m}^2$ с увеличением толщины оксидных слоев ИТО. Это показывает наличие зависимости интенсивности диффузионного перераспределения Ag термическом отжиге от толщин слоев ИТО.

Таким образом, в работе установлено, что соотношение механизмов рекристаллизации ИТО и диффузионной деградации Ag в структурах ИТО/Ag/ИТО зависит от конфигурации толщин слоев. Полученные результаты расширяют представления о механизмах термической деградации оксидно-металлических прозрачных электродов и могут быть использованы при разработке термически стабильных многослойных прозрачных проводящих покрытий для оптоэлектронных устройств. В частности, для минимизации диффузионной деградации в приборах, где требуется использовать Ag толщиной вблизи перколяционного порога, предпочтительным является выбор более тонких слоев ИТО (например, 22 нм), которые обеспечивают более высокую устойчивость структуры к отжигу.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 26-19-00337).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.H. Nguyen, D.T. Papanastasiou, J. Resende, L. Bardet, T. Sanniccolo, C. Jiménez, D. Muñoz-Rojas, N.D. Nguyen, D. Bellet. *Small* **18**, 19, 2106006 (2022).
- [2] M. Morales-Masis, S. De Wolf, R. Woods-Robinson, J.W. Ager, C. Ballif. *Adv. Electron. Mater.* **3**, 5, 1600529 (2017).
- [3] A.I. Hofmann, E. Cloutet, G. Hadziioannou. *Adv. Electron. Mater.* **4**, 10, 1700412 (2018).
- [4] S. Sharma, S. Shrivastava, S. Kumar, K. Bhatt, C.C. Tripathi. *Opto-Electron. Rev.* **26**, 3, 223 (2018).
- [5] J. Han, C. Sung, C. Shin, Y. Kim, T.Y. Kim. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **249**, 112035 (2023).
- [6] C.M. Lee, Y.B. Kim, S. Sarker, D.H. Kim, T.W. Kim, S.H. Ullah Shah, H.W. Cho, T.-S. Bae, S.M. Yu, Y.-Ch. Kang, S. Han, P.J. Jesuraj, K.-J. Ko, M. Song, Ch.-S. Kim, S.Y. Ryu. *Adv. Mater. Interfaces* **11**, 2, 2300652 (2024).
- [7] Н.С. Парашук, А.Д. Курилов, Ю.Е. Бонюшкин, С.А. Стасхарный, А.В. Нуриев, А.А. Морозов, Д.Н. Чаусов. *Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии* **1**, 8, 16 (2025).
- [8] K.P. Chang, Y.W. Chien, P.H. Wang, C.C. Yen, Y.X. Lin, Y.J. Gao, W.Y. Wu, D.S. Wu. *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 2, 905 (2023).
- [9] K.-M. Lin, T.-R. Zhang, W.-T. Hsiao. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **36**, 8, 453 (2025).
- [10] S.J. Oh, S. Lee, K.C. Choi, J.H. Kwon, T.S. Kim. *J. Mater. Chem. C* **11**, 22, 7262 (2023).
- [11] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk. *Thin Solid Films* **326**, 1–2, 67 (1998).
- [12] C. Choi, J. Lee, S. Ghosh, M. Patel, J. Lee, P. Bhatnagar, N. Kumar, C.E. Osigwe, J. Kim. *Solar RRL* **8**, 4, 2300936 (2024).
- [13] H.J. Jeong, Y.S. Kim, S.G. Jeong, J.S. Park. *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 3, 1343 (2022).
- [14] Y. Zheng, W. Chen, Y. Chen, J. Chen, B. Zhao, Q. Zhang, X. Li. *Chem. Eng. J.* **464**, 142591 (2023).
- [15] C. Wang, Y. Zhao, T. Ma, Y. An, R. He, J. Zhu, C. Chen, S. Ren, F. Fu, D. Zhao, X. Li. *Nat. Energy* **7**, 8, 744 (2022).
- [16] H.S. Roh, S.H. Cho, W.J. Lee. *Physica Status Solidi A* **207**, 7, 1558 (2010).
- [17] Y. Ren, P. Liu, R. Liu, Y. Wang, Y. Wei, L. Jin, G. Zhao. *J. Alloys Compd.* **893**, 162304 (2022).
- [18] M. Ahmed, A. Bakry, A. Qasem, H. Dalir. *Opt. Mater.* **113**, 110866 (2021).
- [19] L.G. Daza, M. Acosta, R. Castro-Rodriguez, A. Iribarren. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **29**, 12, 2566 (2019).
- [20] E. Kusano. *J. Vac. Sci. Technol. A* **43**, 2, 023404 (2025).
- [21] M. Hövel, B. Gompf, M. Dressel. *Phys. Rev. B* **81**, 3, 035402 (2010).

Редактор А.Н. Смирнов