

Наноструктурированные покрытия ITO/SiO₂

© Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова

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

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

Поступила в Редакцию 10 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2019 г.

Принята к публикации 15 апреля 2019 г.

В настоящей работе изучалось влияние слоя SiO₂, нанесенного на наноструктурированные прозрачные проводящие пленки оксида индия и олова (ITO), на их оптические характеристики. Для этого на образцы с пленками ITO, содержащими нитевидные кристаллы преимущественно вертикальной ориентации и обладающими монотонно убывающим эффективным показателем преломления, наносили слои SiO₂ различной толщины методом магнетронного распыления. Показано, что при условии равномерного зарощивания нитей ITO слоем SiO₂ становится возможным достичь заметного просветления покрытия. Исследовалось также влияние слоя SiO₂ на оптические характеристики плотной, неструктурированной пленки ITO. Проведено сравнение полученных результатов для структурированного и неструктурированного покрытия ITO/SiO₂ с одинаковым массовым содержанием материала. Отмечено, что вследствие склонности материала ITO к деградации в процессе эксплуатации в составе прозрачных проводящих контактов результаты работы могут быть интересны также для создания более стойких к воздействию внешней среды покрытий.

Ключевые слова: прозрачные проводящие оксиды, оптоэлектронные приборы, просветляющие покрытия, оксид индия и олова, диоксид кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.47994.9135

1. Введение

Значительный прогресс в разработке устройств ввода и визуализации информации (дисплеев, сенсорных панелей, электронных чернил), оптоэлектронных приборов (светодиодов, лазеров, фотоприемников), а также антистатических и антиобледенительных покрытий создает стимулы к совершенствованию технологии получения используемых в них прозрачных проводящих контактов. Тонкие пленки оксида индия и олова (ITO) благодаря оптимальному соотношению прозрачности и электрической проводимости позволяют организовать контакты, обеспечивающие эффективное растекание тока при минимальных оптических потерях в области видимого излучения, и в настоящее время подавляющее большинство приборов используют их в составе прозрачных контактов там, где это необходимо.

Среди мер, направленных на увеличение коэффициента пропускания контакта, может выступать борьба с френелевским отражением на границах пленки, проводимая различными способами: путем текстурирования ее поверхности [1,2], созданием многослойных покрытий с различным показателем преломления за счет осаждения материала при разных режимах нанесения материала методом магнетронного распыления [3], изменения угла при наклонном падении материала [4–6], нанесения наноструктурированных пленок путем выбора технологических параметров, при которых происходит анизотропный рост пленок [7,8].

Если говорить о многокомпонентных покрытиях, то простейшим способом увеличения пропускающей способности пленки может быть нанесение просветляющего

покрытия в виде слоя материала с меньшим показателем преломления поверх сформированной пленки ITO. Показатель преломления материала ITO существенным образом зависит от способа ее получения, и для плотной пленки изменяется от 2.06 до 1.77 в диапазоне длин волн излучения 400–800 нм соответственно [9]. Диоксид кремния (SiO₂) характеризуется значительно менее выраженной дисперсией показателя преломления в области видимого излучения и с хорошей точностью может быть оценен значением, близким к 1.5. Следовательно, в случае неструктурированных плоскопараллельных покрытий нанесение пленки SiO₂ может обеспечить просветляющий эффект для покрытия ITO при соблюдении условий, необходимых для получения конструктивной интерференции. Такая задача легко решается для монохроматического излучения, распространяющегося в одном направлении, однако в большом количестве реальных приборов оценка влияния слоя SiO₂ на интегральный вывод света через покрытие ITO должна учитывать как спектральный состав излучения, так и его диаграмму направленности.

В работе [10] исследовалось влияние составного покрытия ITO/SiO₂ на вывод света из светодиодных кристаллов на основе GaN. Для этого изготавливались контакты на основе пленок ITO: пленки ITO, закрытые сплошным слоем SiO₂, и пленки ITO со сформированным на ней фотонным кристаллом, полученным травлением слоя SiO₂ через литографическую маску. По данным работы, нанесение ровного слоя SiO₂ на поверхность ITO приводило к просветляющему эффекту, что выражалось в увеличении на 8% оптической мощно-

сти светодиода, а травление слоя SiO₂ и изготовление фотонного кристалла приводило к дальнейшему увеличению оптической мощности еще на 17%.

Гораздо сложнее оценить влияние слоя SiO₂ в случае, если он наносится на наноструктурированные поверхности прозрачных проводящих оксидов. Как правило, элементы структуры таких покрытий, создаваемые для уменьшения френелевского отражения на границе, имеют размеры, существенно меньшие, чем длина волны излучения, и в этом случае можно рассматривать создаваемые слои как среду с неким эффективным показателем преломления. Стоит отметить, что хорошими просветляющими характеристиками для некогерентного излучения, распространяющегося в разных направлениях, обладают так называемые градиентные покрытия, в которых показатель преломления плавно меняется от одного до другого значения показателей преломления ограничивающих пленку сред (см., например, [11,12]).

Влияние слоя SiO₂ на оптические характеристики сложного структурированного контакта ITO/ZnO экспериментально изучалось в работе [13], где на слое ITO выращивались наноразмерные стержни ZnO, которые впоследствии покрывались слоем SiO₂. Показатель преломления ZnO, по данным авторов, составлял 2.08, что близко к показателю преломления ITO. В результате нанесения слоя SiO₂, по данным работы, коэффициент пропускания образцов на длине волны 470 нм увеличивался с 90 до 93%, что приводило к увеличению оптической мощности светодиодов на 5%.

Альтернативный способ создания градиентных покрытий на основе ITO/SiO₂ рассмотрен в [14], где одновременным распылением ITO и SiO₂ в разных пропорциях создавались слои с различным показателем преломления материала. В результате было достигнуто увеличение оптической мощности светодиодов на 13%.

В работе [15] нами был предложен метод создания пленок ITO с варьируемым значением среднего эффективного показателя преломления, сущность которого заключалась в двухстадийном процессе нанесения материала. На первой стадии наносилась пленка, состоящая в основном из нитевидных кристаллов, преимущественно вертикальной ориентации, с большим количеством пустот между ними. Поскольку масштабы неоднородностей в пленке существенно меньше длины волны видимого излучения, такие пленки характеризуются низким значением эффективного показателя преломления материала. В дальнейшем, на второй стадии процесса нанесения материала, на нитевидные кристаллы осаждался дополнительный слой материала, что приводило соответственно к увеличению среднего эффективного показателя преломления. Спектры пропускания и поглощения и соответствующие им профили эффективного показателя преломления в пленках, полученных указанным методом, с разным удельным массовым содержанием вещества обсуждались в [16].

В настоящей работе в рамках подхода, сформулированного в [15], в двухстадийном процессе были изготов-

лены и исследовались покрытия ITO/SiO₂, полученные нанесением слоя SiO₂ на наноструктурированные пленки ITO с низким значением показателя преломления. Изучалось влияние слоя SiO₂ на оптические характеристики пленок. Результаты такого исследования полезны как с точки зрения дополнительного улучшения оптических характеристик, так и для повышения химической стойкости и уменьшения деградации покрытия ITO в процессе эксплуатации.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Формирование наноструктурированных самоорганизующихся пленок ITO, имеющих в составе вытянутые нитевидные кристаллы, проводилось по технологии, описанной в [15]. Слой ITO осаждался со скоростью ~ 10 нм/мин методом электронно-лучевого испарения при нагреве подложки до температуры 450°C с последующим напуском в вакуумную камеру азота марки ОСЧ до давления, близкого к атмосферному (~ 800 мбар), и дальнейшей выдержкой образца в атмосфере азота в течение 10 мин без выключения нагрева. Поскольку пленки, полученные таким методом, содержат большое количество пустот, их плотность существенно ниже плотности неструктурированных плотноупакованных пленок. Такие покрытия легче характеризовать массовым содержанием вещества в пленке, а не ее условной толщиной. Поскольку контроль толщины пленок проводился в процессе их нанесения с помощью кварцевого датчика, измеряющего массу наносимого материала, а калибровка датчика осуществлялась на сплошном плотноупакованном материале, в дальнейшем мы будем для простоты изложения количество материала, наносимое в одном процессе напыления пленки, характеризовать толщиной пленки без пустот, содержащей такое же количество материала. В этом случае будет говориться о количестве материала „в эквиваленте плотной пленки“, т.е. фраза: „была нанесена пленка толщиной X нм в эквиваленте плотной пленки“, означает, что на подложку было осаждено такое же количество материала, как при нанесении плотноупакованной пленки толщиной X нм.

Осаждение материала SiO₂ методом магнетронного напыления с целью нанесения дополнительного покрытия на слой наноструктурированных пленок ITO проводилось со скоростью ~ 1.5 нм/мин при комнатной температуре.

Изучение оптических характеристик пленок на стекле осуществлялось на тестовых образцах, представляющих собой покровные стекла толщиной 0.17 мм, на одну сторону которых наносились исследуемые пленки. Спектры пропускания и отражения образцов исследовались на спектро радиометре Cary 430 производства фирмы Agilent. Излучение падало на образец со стороны пленки, нормально к его поверхности.

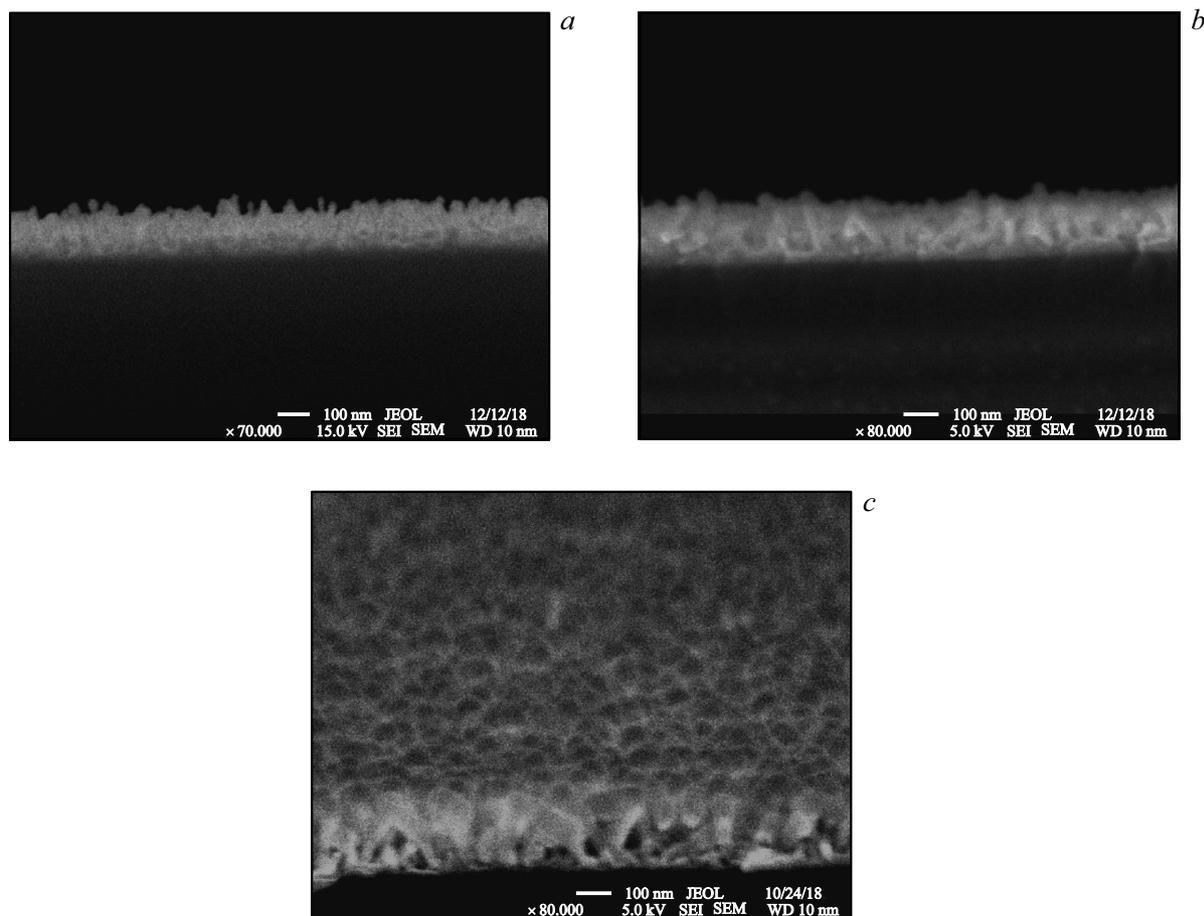


Рис. 1. РЭМ-изображения пленок ИТО толщиной 50 нм в эквиваленте плотной пленки, на которую нанесены слои SiO_2 толщиной 15 (*a*), 30 (*b*), 70 нм (*c*).

В работе в качестве исходной исследовалась пленка ИТО толщиной 50 нм в эквиваленте плотной пленки, на которую в дальнейшем наносились слои SiO_2 разной толщины. Исходная пленка ИТО состояла из более плотного (зародышевого) слоя, покрытого множеством нитевидных кристаллов различной длины, преимущественно ориентированных перпендикулярно плоскости подложки. Такое строение пленки обеспечивает монотонное изменение ее эффективного показателя преломления, приближающегося к единице на внешней границе пленки, и обеспечивает эффективный вывод света из нее во всем диапазоне длин волн оптического излучения [16]. За счет имеющихся в пленке пустот ее суммарная толщина превосходит в несколько раз толщину плотной пленки и составляет величину $\sim (130-150)$ нм.

На рис. 1 приведены полученные с помощью раствора электронного микроскопа (РЭМ) изображения комбинаций ИТО/ SiO_2 , в которых толщина пленки SiO_2 составила 15, 30 и 70 нм. Как видно из рисунка, нанесение материала SiO_2 приводит к зарастиванию им нитей ИТО. Аналогично тому, как это наблюдалось в [15] при нанесении дополнительного слоя ИТО, большая часть материала осаждается на вершинах нитей, постепенно

затеняя их нижние части, что приводит к образованию конусообразных структур. При нанесении пленки SiO_2 толщиной 70 нм происходило сращивание соседних элементов с образованием практически сплошного слоя SiO_2 (для удобства понимания на рис. 1, *c*, иллюстрирующем эту ситуацию, структура снята не в поперечном сечении, как на рис. 1, *a* и 1, *b*, а при наклоне плоскости подложки на 10°). Возникающий дополнительный слой материала SiO_2 нарушает монотонность изменения эффективного показателя преломления пленки и не подходит для получения просветляющих покрытий, поэтому в дальнейшем мы рассмотрим оптические характеристики пленок, изображенных на рис. 1, *a*, *b*.

Спектры отражения и пропускания исходного образца с пленкой ИТО, а также образцов, полученных нанесением на него слоя SiO_2 , приведены на рис. 2 (кривые 1–3). Как видно из рисунка, в обоих рассмотренных случаях нанесение слоя SiO_2 оказывает просветляющий эффект для наноструктурированных пленок ИТО, уменьшается отражение и увеличивается пропускание образцов. Однако, если при толщине дополнительного слоя в 15 нм эффект довольно слабый и в широком диапазоне длин волн кривые исходного и покрытого диоксидом крем-

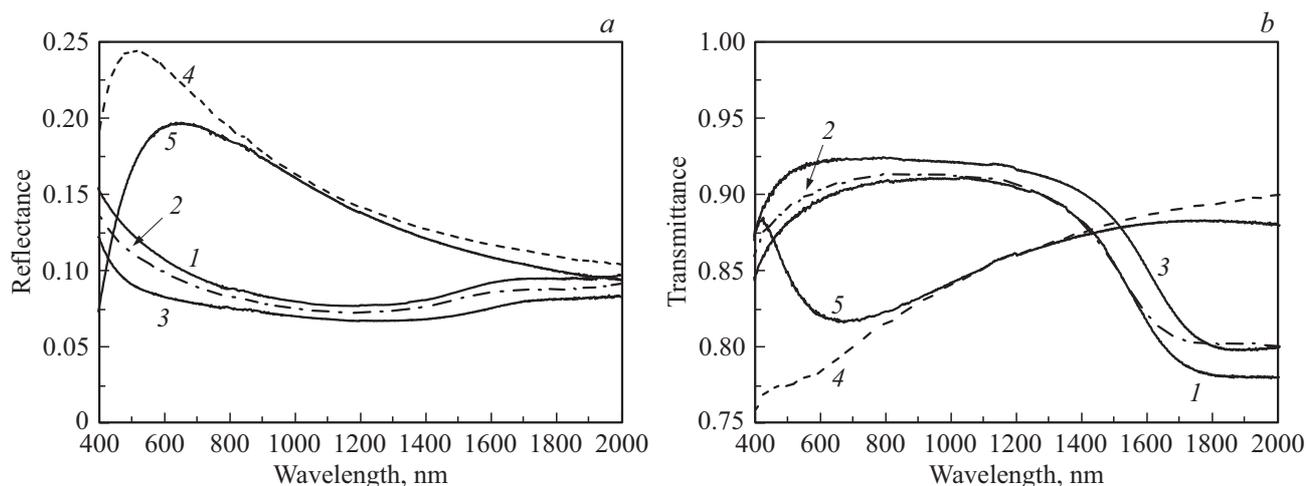


Рис. 2. Спектры отражения (*a*) и пропускания (*b*) образцов. 1 — наноструктурированный ITO (50 нм в эквиваленте плотной пленки); 2 — наноструктурированный ITO (50 нм в эквиваленте плотной пленки)/SiO₂ (15 нм); 3 — наноструктурированный ITO (50 нм в эквиваленте плотной пленки)/SiO₂ (30 нм); 4 — плотный ITO; 5 — плотный ITO/SiO₂ (30 нм).

ния образца практически совпадают, то влияние слоя толщиной 30 нм ярко выражено во всем исследованном диапазоне длин волн излучения.

Для оценки влияния слоя SiO₂ на свойства наноструктурированных пленок ITO был изготовлен образец, представляющий собой пленку ITO толщиной 50 нм на стеклянной подложке. Таким образом, массовое содержание материала в ней соответствовало содержанию материала в исходной наноструктурированной пленке. Плотная пленка была получена методом магнетронного распыления в разряде газовой смеси аргона с кислородом при комнатной температуре. Плотность такой пленки соответствует плотности плотноупакованного материала, и она характеризуется наиболее ровной, наноструктурированной, наружной границей. В дальнейшем на нее наносился слой SiO₂ толщиной 30 нм, который, как мы видели выше, приводил к заметному просветлению наноструктурированной пленки ITO. Спектры отражения и пропускания полученных образцов также приведены на рис. 2. Согласно результатам измерений, во всей области видимого излучения пленка SiO₂ оказывала просветляющий эффект, заметно снижая отражение и увеличивая коэффициент пропускания образца. При дальнейшем увеличении длины волны излучения кривые пропускания и отражения исходного и покрытого слоем кварца образцов практически совпадают, что, вероятно, связано с более существенной дисперсией показателя преломления ITO по сравнению с SiO₂. Поскольку, согласно измерениям, проведенным в [9], при длине волны излучения 1000 нм показатель преломления ITO находится на уровне 1.6, то малый контраст показателей преломления при таких длинах волн уже не обеспечивает достаточного просветляющего эффекта от нанесения пленки SiO₂. Не совсем ясным остается результат от нанесения слоя SiO₂ на пленку наноструктурированного ITO в области длин волн излучения 1500–2000 нм,

где, как мы видим из рисунка, образец со слоем SiO₂ одновременно характеризуется более низкими отражением и пропусканием света. Одним из объяснений такого поведения оптических характеристик исследованной композиции ITO/SiO₂ может быть включение при этих длинах волн механизма поглощения на границе раздела двух сред.

Отметим, что несмотря на заметное просветление, достигаемое с помощью дополнительного слоя SiO₂, наносимого на наноструктурированные пленки ITO, для всех образцов со структурированным ITO наблюдается существенно большее интегральное пропускание света в области видимого света, что, как обсуждалось выше, связано с градиентным характером показателя преломления наноструктурированных пленок. В то же время, как обсуждалось в [16], все образцы со структурированным ITO обнаруживают поглощение в инфракрасном диапазоне с длинами волн > 1000 нм, которое может быть связано с резонансными эффектами на элементах наноструктуры [17,18]. Интересно также отметить, что нанесение слоя SiO₂ на образцы структурированного ITO не приводит к дополнительному поглощению излучения с длинами волн > 1500 нм, как это наблюдалось в случае наноструктурированных образцов.

Влияние слоя SiO₂ на оптические характеристики структурированной и наноструктурированной пленок ITO совершенно различно, даже если обе они имеют одинаковый массовый состав и последовательность нанесения слоев. Как мы обсуждали выше, характер распространения света в структурированных пленках определяется профилем эффективного показателя преломления, а осаждение дополнительного материала в структуру пленки может быть как позитивным, так и негативным с точки зрения создания просветляющих покрытий. С одной стороны, если исходить из результатов поставленного эксперимента и литературных данных, нанесение слоя

SiO₂ на неструктурированные покрытия ИТО оказывает выраженный положительный эффект во всем спектре длин волн измерения, что в свою очередь должно проявляться и в случае структурированных покрытий. С другой стороны, поскольку распределение SiO₂ в структурированной пленке ИТО имеет сложный характер, то, во-первых, локальные толщины пленки SiO₂ могут варьироваться в широких пределах и, во-вторых, при определенных условиях профиль эффективного показателя преломления может потерять монотонность, что приведет к изменению условий прохождения света через образец (подобная ситуация, как мы обсуждали выше, наблюдалась при нанесении слоя SiO₂ толщиной 70 нм).

По данным исследования структуры образцов в электронном микроскопе можно заключить, что при нанесении слоя SiO₂ толщиной 30 нм зарастание нитей ИТО происходит наиболее равномерно по всей длине, в то время как нанесения слоя толщиной 15 нм недостаточно для покрытия нитей. Видимо, ситуация, при которой нити ИТО равномерно покрываются слоем SiO₂, наиболее эффективна с точки зрения дополнительного просветления материала, поскольку сохраняет монотонность показателя преломления покрытия. Другим позитивным эффектом от равномерного покрытия материала ИТО слоем химически стойкого диоксида кремния одновременно может стать повышение его стойкости к разным видам воздействия и уменьшение деградации во время эксплуатации.

Стоит также подчеркнуть, что в работе исследовались наноструктурированные пленки ИТО толщиной 50 нм в эквиваленте плотной пленки. В то же время при изготовлении контактов для сильноточных приложений, где проводимость такой пленки может оказаться недостаточной, целесообразно ввести дополнительный подслои плотного материала ИТО, обеспечивающий основной вклад в проводимость покрытия, а двухкомпонентные пленки, подобные исследованным в настоящей статье, могут наноситься сверху для вывода света и повышения химической стойкости покрытия, как это было рассмотрено, например, в [8,19,20].

3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе пленки ИТО, содержащие нитевидные кристаллы с большим количеством пустот между ними, покрывались слоем SiO₂ методом магнетронного распыления мишени. Исходные пленки представляли собой так называемые градиентные покрытия, в которых эффективный показатель преломления материала убывает по мере удаления от плоскости подложки. Как показали эксперименты, несмотря на то что данные пленки сами минимизируют френелевское отражение на границе раздела двух сред, дополнительный слой SiO₂, равномерно покрывающий нити ИТО, позволяет заметно увеличить коэффициент пропуска-

ния покрытия во всем видимом диапазоне длин волн излучения.

Результаты работы интересны не только с точки зрения оптимизации оптических свойств покрытий на основе ИТО, но также могут быть полезны для создания более стойких к воздействию внешней среды прозрачных проводящих покрытий, поскольку материал ИТО склонен к деградации и его пассивация химически стойким материалом может обеспечить позитивный эффект.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.H. Horng, C.C. Yang, J.Y. Wu, S.H. Huang, C.E. Lee, D.S. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 221101 (2005).
- [2] Y.C. Lee, C.E. Lee, T.C. Lu, H.C. Kuo, S.C. Wang. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 045013 (2008).
- [3] B.S. Chiou, J.H. Tsai. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **10**, 491 (1999).
- [4] J.K. Kim, T. Gessmann, E.F. Schubert, J.-Q. Xi, H. Luo, J. Cho, C. Sone, Y. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 013501 (2006).
- [5] M.F. Schubert, J.-Q. Xi, J.K. Kim, E.F. Schubert. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 141115 (2007).
- [6] J.K. Kim, S. Chhajed, M.F. Schubert, E.F. Schubert, A.J. Fischer, M.H. Crawford, J. Cho, H. Kim, C. Sone. *Adv. Mater.*, **20**, 801 (2008).
- [7] Z. Gong, Q. Li, Y. Li, H. Xiong, H. Liu, S. Wang, Y. Zhang, M. Guo, F. Yun. *Appl. Phys. Express*, **9**, 082102 (2016).
- [8] 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).
- [9] R.J. Moerland, J.P. Hoogenboom. *Optica*, **3**, 112 (2016).
- [10] H.H. Yen, H.C. Kuo, W.Y. Yeh. *Phys. Status Solidi C*, **5**, 2152 (2008).
- [11] D.J. Poxson, M.-L. Kuo, F.W. Mont, Y.-S. Kim, X. Yan, R.E. Welsler, A.K. Sood, J. Cho, S.-Y. Lin, E.F. Schubert. *MRS Bull.*, **36**, 434 (2011).
- [12] T. Aytug, A.R. Lupini, G.E. Jellison, P.C. Joshi, I.H. Ivanov, T. Liu, P. Wang, R. Menon, R.M. Trejo, E. Lara-Curzio, S.R. Hunter, J.T. Simpson, M.P. Paranthaman, D.K. Christen. *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5440 (2015).
- [13] C.-Y. Cho, N.-Y. Kim, J.-W. Kang, Y.-C. Leem, S.-H. Hong, W. Lim, S.-T. Kim, S.-J. Park. *Appl. Phys. Express*, **6**, 042102 (2013).
- [14] J.-Y. Cho, K.-J. Byeon, H. Lee. *Optics Lett.*, **36**, 3203 (2011).
- [15] Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, М.В. Кукушкин, Д.А. Закгейм, С.И. Павлов. *ФТП*, **50**, 1001 (2016).
- [16] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова, С.И. Павлов. *ФТП*, **52**, 1228 (2018).
- [17] S.Q. Li, P. Guo, L. Zhang, W. Zhou, T.W. Odom, T. Seideman, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang. *ACS Nano*, **5**, 9161 (2011).
- [18] P. Guo, R.D. Schaller, L.E. Ocola, B.T. Diroll, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang. *Nature Commun.*, **7**, 12892 (2016).
- [19] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова. *ФТП*, **53**, 181 (2019).
- [20] C.H. Chiu, P.C. Yu, C.H. Chang, C.S. Yang, M.H. Hsu, H.C. Kuo, M.A. Tsai. *Opt. Express*, **17** (23) 21250 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Nanostructured ITO/SiO₂ coatings

L.K. Markov, A.S. Pavluchenko, I.P. Smirnova

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this work, the effect of a SiO₂ layer deposited on nanostructured transparent conducting ITO films on the optical characteristics of the films has been studied. With this aim, SiO₂ layers with different thicknesses were deposited by the magnetron sputtering on the samples with ITO films composed of whisker crystallites with mainly vertical orientation and characterized by the monotonously decreasing refraction index. It has been shown that if ITO whiskers are uniformly overgrown by a SiO₂ layer, the appreciable blooming of coatings can be reached. The effect of a SiO₂ layer on the optical characteristics of dense nonstructured ITO films has been also studied. The results obtained for the structured and nonstructured ITO/SiO₂ coatings with equal mass content have been compared. It has been noted that due to the tendency of ITO films to degradation during the performance as transparent conducting contacts, the obtained results can be of interest to develop coatings more resistant to the effect of environment.