

Применение метода атомно-слоевого осаждения для получения наноструктурированных покрытий ИТО/ Al_2O_3

© Л.К. Марков¹, А.С. Павлюченко¹, И.П. Смирнова¹, М.В. Меш², Д.С. Колоколов^{2,3}

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

² АО „СКТБ Кольцова“, 198097 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии, Санкт-петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 11 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2020 г.

Принята к публикации 19 декабря 2020 г.

На полученные методом электронно-лучевого испарения наноструктурированные оптически прозрачные и проводящие покрытия из оксида индия + олова методом атомно-слоевого осаждения наносились дополнительные слои Al_2O_3 нанометровой толщины. Использовались покрытия из оксида индия + олова, содержащие нитевидные кристаллы преимущественно вертикальной ориентации и обладающие эффективным показателем преломления, монотонно убывающим в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Изучалось влияние толщины наносимого слоя Al_2O_3 на оптические характеристики получаемых образцов. Показано, что применение метода атомно-слоевого осаждения позволяет равномерно покрывать защитными оболочками нитевидные кристаллы наноструктурированных пленок из оксида индия + олова большой толщины, в которых верхние нити затеяют нижележащие, что позволит получать более стойкие к воздействию внешней среды просветляющие проводящие покрытия с требуемыми параметрами. При нанесении защитного слоя Al_2O_3 сохраняется градиентный характер показателя преломления, присущий исходной пленке ИТО.

Ключевые слова: метод атомно-слоевого осаждения, наноструктурированные пленки ИТО.

DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50742.9574

1. Введение

Нанесение оптически прозрачных пленок рассчитанной толщины на границу раздела двух сред с разным значением показателя преломления — один из классических способов просветления оптических изделий, использующий конструктивную интерференцию с целью снижения френелевского отражения на границе раздела сред. Однако однослойная изотропная пленка эффективна только для монохроматического излучения, распространяющегося в одном направлении. Поэтому для достижения просветления в широком диапазоне длин волн приходится применять покрытия, содержащие большое количество слоев (вплоть до 6–8). С другой стороны, альтернативный вариант подавления френелевского отражения предоставляют оптические покрытия, в которых показатель преломления материала меняется монотонно в направлении, перпендикулярном плоскости с нанесенным покрытием. При этом оптимального просветления можно достичь в случае, когда показатель преломления пленки меняется в пределах значений, ограничивающих его среду [1]. Отличительной чертой таких, так называемых градиентных, покрытий становится отсутствие зависимости коэффициента пропускания от длины волны или направления распространения излучения.

Для получения покрытия с ощутимым градиентом показателя преломления могут быть использованы разные подходы, один из которых заключается в создании

двухкомпонентной среды с размерами частиц значительно меньше длины волны излучения. В этом случае свет воспринимает среду как оптически однородную, с неким усредненным показателем преломления. Значение этого, эффективного, показателя преломления будет соответственно определяться процентным содержанием каждого вещества в составе покрытия. Действуя таким образом, (теоретически) можно получить весь спектр значений эффективного показателя преломления, лежащий в пределах значений показателей преломления исходных компонент.

Реализация подхода, позволяющего создать среду с усредненным значением показателя преломления, изложена, например, в работе [2], где совместным распылением оксида индия + олова (ИТО) и диоксида кремния (SiO_2) получали слои с разным значением показателя преломления, а в работе [3] также благодаря совместно распылению материалов SiO_2 и TiO_2 были получены среды, в которых показатель преломления варьировался в диапазоне 1.45–2.47. В работах [4,5] для получения проводящей среды с модифицированным показателем преломления наносились слои, состоящие из мелкодисперсных частиц оксида сурьмы и олова (antimony-doped tin oxide, АТО) или диоксида кремния, на которые наносился слой ИТО.

В качестве аналога двухкомпонентной среды можно также рассматривать слои с различной степенью пористости при том же, упомянутом выше, условии,

что размеры пор материала значительно меньше длины волны излучения. В этом случае также можно говорить о квазиоднородной среде, характеризующейся определенным значением эффективного показателя преломления. Соответственно, чем больше в среде содержится пор, тем ближе значение показателя преломления стремится к 1. Таким образом, среды с переменной пористостью могут быть рассмотрены как имеющие градиент эффективного показателя преломления материала.

Интересно, что, хотя основные технологические подходы к формированию таких покрытий только формируются [6], этот способ органично встроено в жизнь некоторых насекомых в природе [7,8]. В частности, поверхность роговицы глаза некоторых мотыльков содержит наноразмерные сосочки переменной толщины, формирующие градиентные покрытия, что приводит к отсутствию отражения на внешней границе глаза и соответственно к лучшей ориентации, особенно в условиях слабой освещенности.

Одним из способов получения пористых сред является осаждение материала при наклонном падении [9]. Сущность метода заключается в том, что при наклонном падении неоднородности, возникающие на первых стадиях напыления, затеняют участки на подложке, и дальнейшее осаждение материала идет неравномерно по площади подложки. Таким образом образуется пористая среда, причем степень пористости зависит от угла падения материала. Создание пористых сред для материала ИТО данным методом было показано в работах [10,11], а в работе [12] последовательным нанесением нескольких слоев материала оксида индия и олова при различных углах напыления создавалось градиентное покрытие, использовавшееся для более эффективного вывода света из светодиода кристалла.

Другой способ создания пористой среды с градиентом показателя преломления представлен в [13], где использовалась декомпозиция боросиликатных стекол при напылении при высоких температурах с последующим травлением.

Интересную возможность создания градиентных покрытий предоставляет способность материала ИТО при определенных условиях нанесения формировать кристаллы вытянутой формы (nanowires, nanowhisker, nanorods) [14–19], рост которых осуществляется по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) (vapor–liquid–solid, VLS в англоязычном варианте) [20,21]. Поскольку в этом случае рост кристаллов идет по границе раздела кристалл–жидкость из капель расплава нанометрового размера, поперечные размеры возникающих нитевидных кристаллов также крайне малы и составляют, как правило, 10–20 нм, что существенно меньше длины волны оптического излучения. Поскольку процесс роста идет одновременно из множества источников на подложке, образуются самоорганизующиеся наноразмерные структуры в виде „леса“ из „нанонитей“. Конкуренция между соседними нитями приводит к тому, что часть из них прекращает рост, а часть продолжает рост вплоть до

верхней границы пленки. Этот факт наряду с тем, что часть нитей ориентирована не строго перпендикулярно подложке, приводит к явно выраженному градиенту плотности материала при удалении от подложки и в результате к градиенту эффективного показателя преломления. В работе [22] компьютерным моделированием среды по экспериментальным спектральным зависимостям коэффициентов пропускания и отражения света были восстановлены профили распределения вещества и значения эффективного показателя преломления в наноструктурированных самоорганизующихся пленках ИТО, полученных методом электронно-лучевого испарения и осаждения на подложки, нагретые до температур выше 400°С. Расчет показал, что в таких пленках эффективный показатель преломления имеет монотонный характер и на внешней границе пленки приближается к значениям, близким к 1, с производной, стремящейся к нулю. При этом рост пленки ИТО начинается с более плотного (зародышевого) слоя, имеющего показатель преломления, близкий к показателю преломления неструктурированного материала.

Применение оптических проводящих покрытий, содержащих кристаллы вытянутой формы, с целью улучшения характеристик светоизлучающих диодов представлено в работах [23,24].

Поскольку структурированные пленки ИТО на внешних границах имеют область с крайне низким значением эффективного показателя преломления, при размещении оптических элементов на поверхности пленки можно существенно повысить контраст показателей преломления оптического элемента и окружающей среды. Таким образом в работе [25] за счет высокого оптического контраста удалось значительно повысить добротность нанолазера на основе перовскитного кристалла при размещении его на поверхности пленок структурированного ИТО.

В работе [26] изучалось влияние дополнительного слоя SiO₂, наносимого поверх наноструктурированных градиентных пленок ИТО методом магнетронного распыления, на их оптические характеристики. Было показано, что при равномерном покрытии нитей ИТО дополнительный слой SiO₂ может усиливать просветляющие свойства покрытия. В то же время наноразмерные нити ИТО обладают настолько развитой поверхностью, что могут быть подвержены воздействию окружающей среды, приводящей к деградации оптических характеристик материала. Поэтому нанесение химически стойкого прозрачного материала, покрывающего всю поверхность нитевидных кристаллов тонким, наноразмерным, слоем, также полезно с точки зрения улучшения эксплуатационных характеристик просветляющих покрытий на основе наноструктурированного ИТО. С учетом характера нанесения материала при магнетронном распылении становится затруднительным покрыть равномерным слоем затеняющие друг друга ветви „леса“, состоящего из нитевидных кристаллов, начиная с определенной толщины ИТО покрытия.

В настоящей работе для нанесения химически стойких прозрачных слоев на элементы наноструктурированного ИТО был использован метод атомно-слоевого осаждения (АСО). Данный метод заключается в осаждении тонких пленок из газовой фазы. Процесс основан на последовательных химических реакциях между парами реагентов, происходящих на поверхности подложки. Ключевой особенностью АСО является то, что количество вступающего в реакцию реагента строго определяется количеством свободных связей на поверхности подложки, а излишек реагентов удаляется из реактора. Кроме того, образуется химическая связь между атомами осаждаемого вещества и атомами подложки. Все это позволяет контролировать толщину получаемых пленок с высокой точностью. Исходя из сказанного выше, при выборе соответствующих режимов нанесения можно достичь равномерного покрытия создаваемой пленкой поверхности материала подложки независимо от ее геометрии и степени развитости. Для создания прозрачной оболочки нитевидных кристаллов ИТО в экспериментах настоящей работы наносились слои Al_2O_3 . Материал известен своими отличными изоляционными свойствами, химической стойкостью, в том числе низкой проницаемостью щелочных ионов, а также малым поглощением света в широком диапазоне длин волн излучения [27].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Наноструктурированные самоорганизующиеся пленки ИТО, имеющие в составе вытянутые нитевидные кристаллы, формировались по технологии, описанной в работе [28]. Слой ИТО осаждался со скоростью ~ 10 нм/мин методом электронно-лучевого испарения при нагреве подложки до температуры $450^\circ C$ с последующим напуском в вакуумную камеру азота ОСЧ до давления, близкого к атмосферному (~ 800 мбар), и дальнейшей выдержкой образца в атмосфере азота в течение 10 мин без выключения нагрева. Как мы обсуждали выше, плотность таких пленок существенно ниже плотности неструктурированных плотноупакованных пленок и соответственно толщина структурированных пленок в разы превышает толщину пленок без пор. 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 говорить о количестве материала „в эквиваленте плотной пленки“, т.е. фраза „пленка толщиной x в эквиваленте плотной пленки“ означает, что на подложку было осаждено такое же количество

материала, как при нанесении плотноупакованной пленки толщиной x .

Процесс атомно-слоевого осаждения слоев Al_2O_3 проводился на установке Picosun P-300B. Осаждение проводилось путем чередующихся напусков реагентов $TMA + H_2O$ (TMA — триметилалюминий). Время напуска составляло 0.1 с, время продувки составляло 3 с для TMA и 5 с для воды. В качестве газа-носителя использовался азот ОСЧ. Толщину наносимого слоя рассчитывали исходя из количества проведенных циклов процесса.

Изучение оптических характеристик пленок проводилось на тестовых образцах, представляющих собой предметные стекла толщиной 1.2 мм, на одну сторону которых наносили исследуемые пленки. Спектры пропускания и отражения образцов исследовались на спектрометре Optronic Laboratories OL 770. Излучение падало на образец со стороны пленки, нормально к его поверхности.

В первых экспериментах слой Al_2O_3 толщиной 1, 10 и 20 нм наносили на пленку ИТО толщиной 50 нм в эквиваленте плотной пленки (реальная толщина пленки с учетом пустот составила 160 нм). Температура процесса нанесения материала в методе АСО составляла $300^\circ C$. Изображения покрытий, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), представлены на рис. 1. Как показали эксперименты, применение метода АСО дало положительный результат: слой изолятора равномерно покрывает нитевидные кристаллы по всей их длине. При этом кривые измеренных зависимостей пропускания от длины волны излучения для образцов со слоем Al_2O_3 толщиной 1 и 10 нм практически совпадают с кривой пропускания исходной пленки ИТО, а нанесение пленки толщиной 20 нм приводит к небольшому (1–1.5%) падению коэффициента пропускания пленки практически во всем измеренном диапазоне длин волн излучения (400–1100 нм), что объясняется комбинацией двух факторов. Во-первых, как видно из рис. 1, суммарная плотность материала в образце с 20 нм Al_2O_3 существенно выше. Это приводит к изменению градиента показателя преломления в пленке и соответственно влияет на коэффициент пропускания света. Действительно, как показали измерения, отражение света от образца с пленкой Al_2O_3 толщиной 20 нм слегка превышает отражение от образцов с исходной пленкой ИТО, а также от пленок с защитными слоями толщиной 1 и 10 нм. Вторым фактором, приводящим к незначительному падению коэффициента пропускания пленки с защитным покрытием толщиной 20 нм, является появление дополнительного поглощения света образцом. Экспериментально измеренные спектры пропускания и отражения образцов дают возможность определения поглощения света в образце по формуле

$$A = 1 - (T + R), \quad (1)$$

где A , T и R — коэффициенты поглощения, пропускания и отражения соответственно. Как показали измерения,

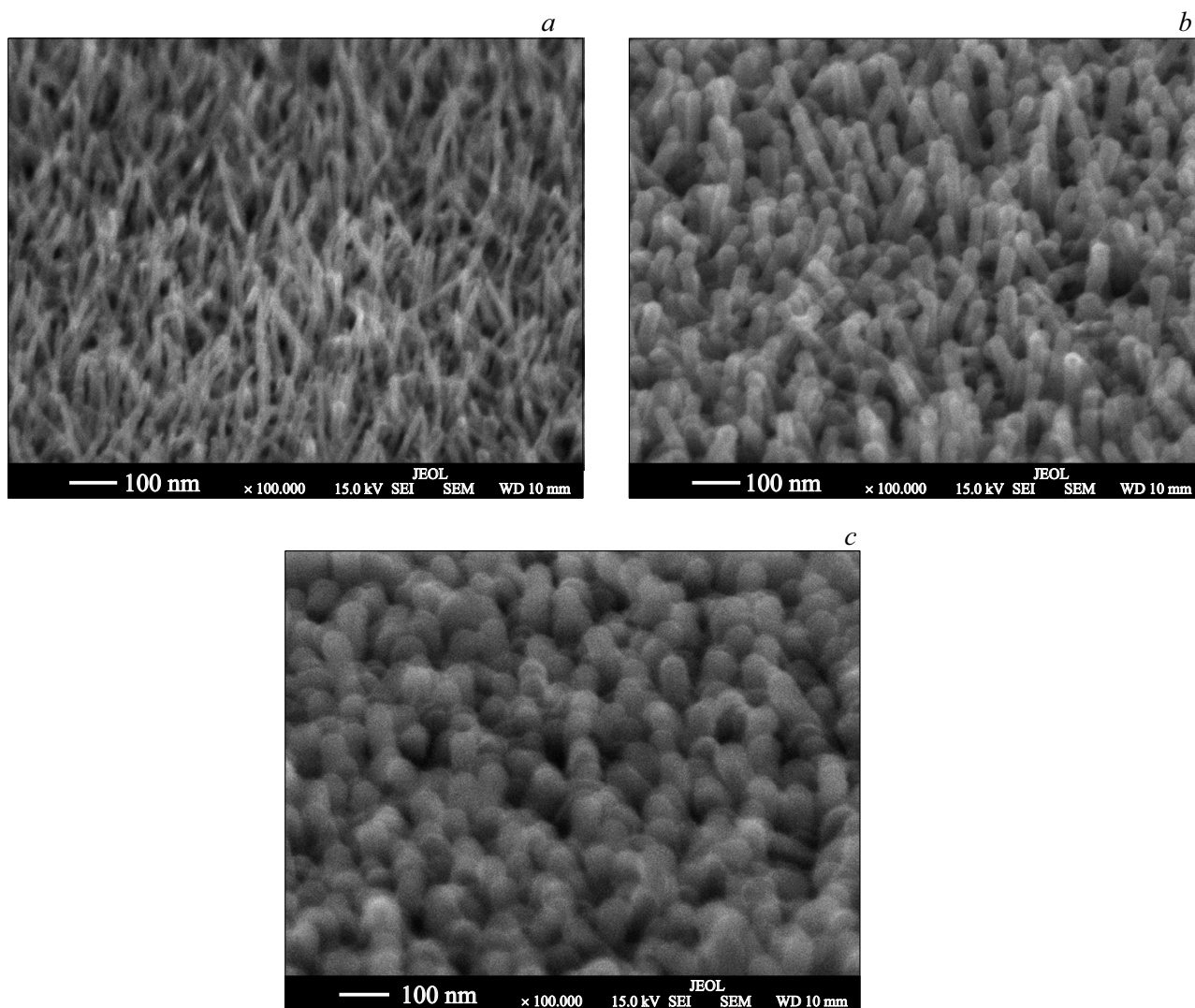


Рис. 1. РЭМ-изображения пленок ИТО толщиной 50 нм в эквиваленте плотной пленки, на которую нанесены слои Al_2O_3 толщиной 1 (a), 10 (b), 20 нм (c). Угол наклона подложки к углу зрения составляет 15° для всех изображений. Изображение исходной пленки ИТО не приводится.

образец с покрытием Al_2O_3 толщиной 20 нм вместе с дополнительным отражением обнаружил появление незначительного поглощения. Возможную причину появления поглощения света в этом образце и способ ее устранения мы рассмотрим далее при обсуждении покрытий на основе более толстых пленок ИТО.

Как обсуждалось в статье [26], нанесение методом магнетронного распыления пленки SiO_2 толщиной 30 нм на такие же исходные пленки ИТО приводило к заметному просветлению пленки, что может быть связано с модификацией профиля эффективного показателя преломления пленки вследствие более низкого значения показателя преломления SiO_2 по сравнению с показателем преломления ИТО. Показатель преломления материала Al_2O_3 , полученного методом АСО, зависит от подложки, на которую он нанесен. Так, например, согласно данным работы [27], показатель преломления пленки, нанесен-

ной на подложку $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, составляет 1.64–1.65 в диапазоне длин волн 400–800 нм соответственно. Конечно, определить точно показатель преломления нанометрового слоя материала, нанесенного на нанонити ИТО, не представляется возможным, но можно предположить, что величина и дисперсия показателя преломления такой пленки будут схожими с полученными в [27]. Учитывая, что показатель преломления материала ИТО принимает значения от 2.06 до 1.77 в диапазоне длин волн излучения 400–800 нм (см., например, [29]), достичь заметного просветления, нанося на нити близкий по значению показателя преломления слой Al_2O_3 , проблематично.

Исходя из сказанного выше можно считать, что в условиях проведенных экспериментов слой Al_2O_3 толщиной 10 нм является оптимальным для пленок ИТО указанной толщины, поскольку обеспечивает защиту покрытия, не ухудшая его оптических характеристик.

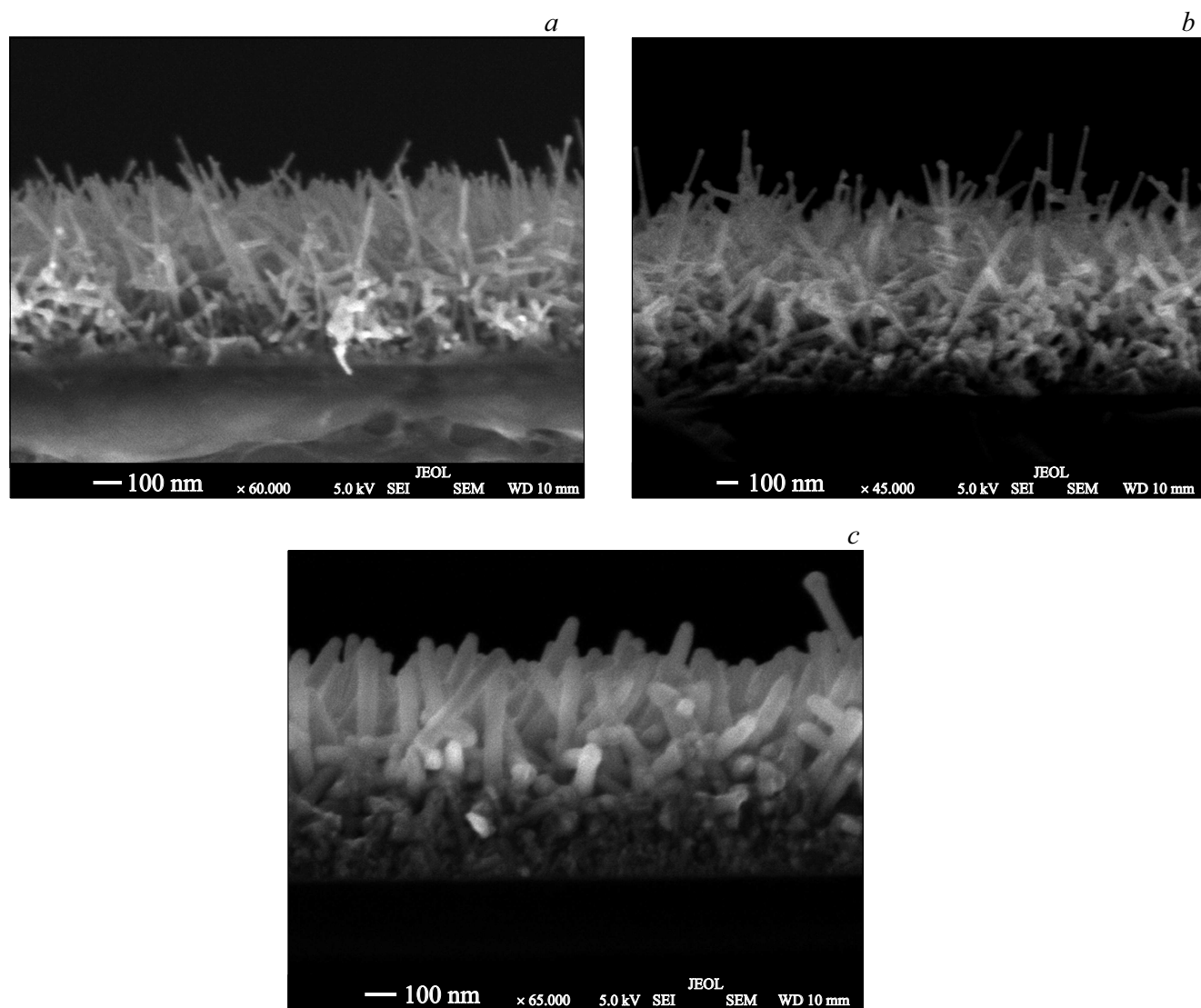


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечных сколов пленок ИТО толщиной 200 нм в эквиваленте плотной пленки (*a*), на которую нанесены слои Al_2O_3 толщиной 10 нм при температуре осаждения 300°C (*b*) и 20 нм при температуре осаждения 175°C (*c*).

Наибольший интерес, как обсуждалось выше, представляет возможность нанесения методом АСО защитных покрытий на более толстые пленки наноструктурированного ИТО, поскольку в них верхние нити затеяют нижележащие. С этой целью в эксперименте использовались пленки ИТО толщиной 200 нм в эквиваленте плотной пленки (реальная толщина пленки с учетом пустот составила ~ 700 нм). Толщина таких пленок, сопоставимая с длиной волны видимого излучения, обеспечивает им достаточные для большинства применений прозрачность и проводимость, однако требует учета интерференционных эффектов, снижающих коэффициент пропускания пленки. Изображение пленки, полученное в растровом электронном микроскопе, приведено на рис. 2, *a*. Осаждение слоя Al_2O_3 толщиной 10 нм (рис. 2, *b*) при температуре 300°C не привело к зарастанию нитевидных кристаллов ИТО по всей длине

кристалла, в отличие от того, как это происходило на пленках ИТО меньшей толщины.

Увеличение толщины слоя Al_2O_3 до 20 нм обеспечило полное закрытие всех нитей защитным слоем, однако пропускание света пленкой во всем исследованном диапазоне длин волн излучения существенно уменьшилось. Спектральные зависимости пропускания и отражения полученных образцов приведены на рис. 3. Там же для сравнения приводятся спектральные зависимости, измеренные на образце с исходной пленкой ИТО (кривые 1). На рис. 4 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения этих образцов, рассчитанные по формуле (1). Как видим, эффект увеличения поглощения при нанесении защитного покрытия, мало заметный на пленках ИТО малой толщины, проявился при увеличении толщины пленки в несколько раз. Для получения покрытия с оптимальным коэффициентом

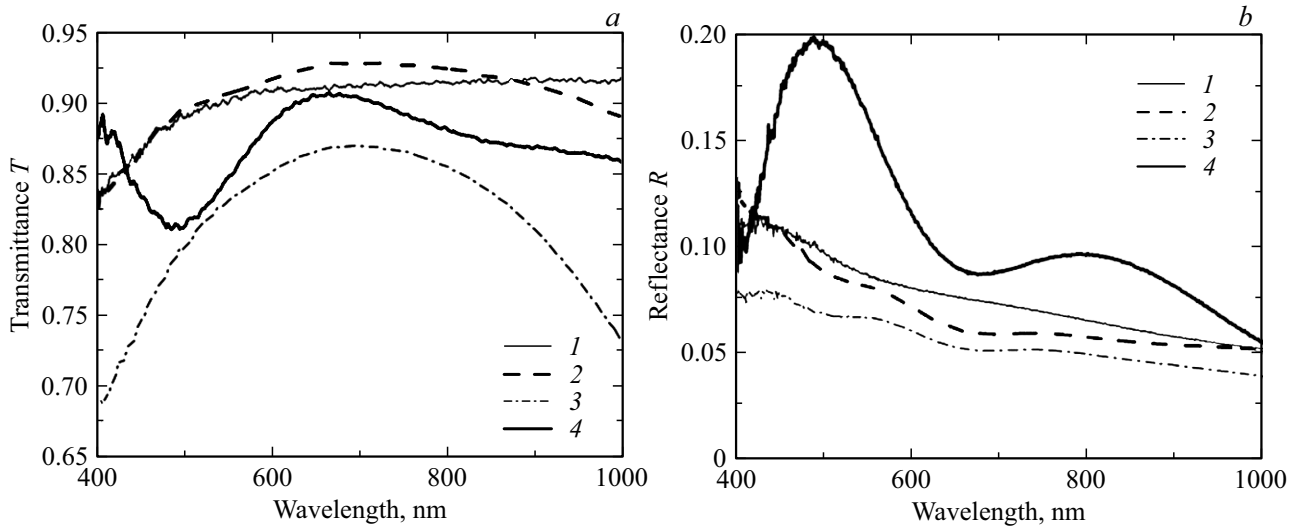


Рис. 3. Спектры отражения (а) и пропускания (b) образцов: 1 — наноструктурированный ИТО (200 нм в эквиваленте плотной пленки); 2 — наноструктурированный ИТО (200 нм в эквиваленте плотной пленки)/ Al_2O_3 (20 нм), полученный при температуре осаждения слоя Al_2O_3 175°C; 3 — наноструктурированный ИТО (200 нм в эквиваленте плотной пленки)/ Al_2O_3 (20 нм), полученный при температуре осаждения слоя Al_2O_3 300°C; 4 — неструктурированный ИТО(200 нм)/ Al_2O_3 (20 нм).

пропускания при сохранении полного закрытия нитей ИТО слоем Al_2O_3 была проведена серия экспериментов по нанесению слоя изолятора при других режимах его осаждения (мы планируем детально обсудить полученные зависимости свойств получаемого покрытия, а также характера осаждения слоя изолятора в рамках другой статьи). Как показали эксперименты, поставленную задачу можно решить уменьшением температуры проведения процесса АСО до значения 175°C. Изображение поперечного скола пленки ИТО, покрытой слоем Al_2O_3 толщиной 20 нм, осажденным при 175°C, приведено на рис. 2, с. Согласно изображению, нити полностью закрыты ровным слоем Al_2O_3 планируемой толщины (диаметр нити с покрытием равен ~ 60 нм). Отметим, что уменьшение температуры процесса не привело к заметному изменению структуры пленки, и поэтому покрытие, полученное при 300°C, на рис. 2 не показано. Спектры поглощения и отражения образцов приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что нанесение при температуре 175°C дополнительного слоя Al_2O_3 незначительно видоизменяет оптические характеристики пленки ИТО в видимом диапазоне длин волн. Наблюдается небольшое увеличение коэффициента пропускания образцов в диапазоне длин волн 550–850 нм, возникающее вследствие модификации внешней границы пленки и меньшего отражения света от нее. Как обсуждалось выше, близость значений показателей преломления ИТО и Al_2O_3 не позволяет добиться существенного просветления, однако в указанном диапазоне длин волн она обеспечивает измеримый прирост коэффициента пропускания образца. Стоит отметить также, что предпринятое снижение температуры процесса АСО с 300 до 175°C позволило практически полностью устранить дополнительное поглощение света, возникающее вслед-

ствие нанесения защитного слоя. На рис. 4 приводятся спектральные зависимости коэффициента поглощения света для обоих образцов. Как видно из рисунка, нанесение слоя Al_2O_3 при температуре 175°C не привело к увеличению поглощения света во всем диапазоне длин волн видимого излучения. В то же время в области ближнего инфракрасного излучения (длины волн > 850 нм) наблюдается повышение поглощения света в этих образцах.

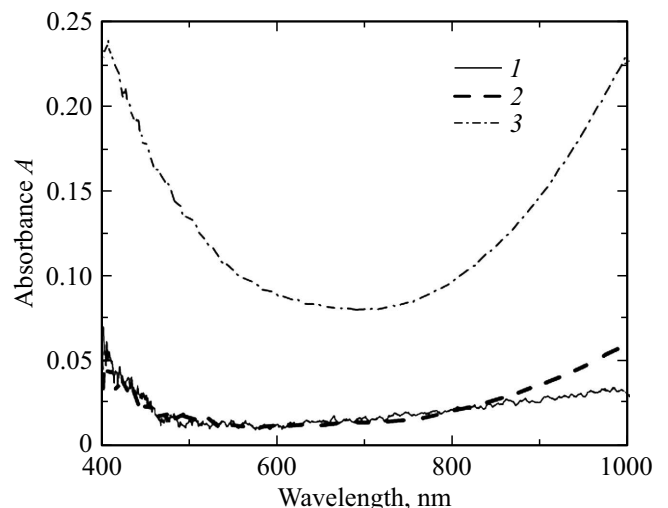


Рис. 4. Спектры поглощения образцов: 1 — наноструктурированный ИТО (200 нм в эквиваленте плотной пленки); 2 — наноструктурированный ИТО (200 нм в эквиваленте плотной пленки)/ Al_2O_3 (20 нм), полученный при температуре осаждения слоя Al_2O_3 175°C; 3 — наноструктурированный ИТО (200 нм в эквиваленте плотной пленки)/ Al_2O_3 (20 нм), полученный при температуре осаждения слоя Al_2O_3 300°C.

Значительное поглощение света в образцах с температурой нанесения слоя Al_2O_3 300°C (рис. 4, кривая 3) может быть объяснено уменьшением содержания кислорода в структуре нитевидных кристаллов, происходящим в процессе роста пленки Al_2O_3 вследствие увеличения скорости его диффузии при повышенных температурах. Большая удельная поверхность материала может обеспечить переход большого числа атомов кислорода из структуры пленки ИТО в структуру защитной пленки в стадии ее роста. Известно, что именно выбор оптимального уровня содержания кислорода в материале оксида индия + олова обеспечивает компромисс между проводимостью и прозрачностью пленок ИТО, и недостаток кислорода приводит к увеличению поглощения света материалом [30].

Сравнение оптических свойств структурированного и неструктурированного покрытий ИТО, защищенных пленкой изолятора, проводилось на следующем модельном эксперименте: методом магнетронного распыления в кислородосодержащей плазме при комнатной температуре изготавливался образец с плотной неструктурированной пленкой ИТО толщиной 200 нм. В дальнейшем методом АСО поверх нее наносилась пленка Al_2O_3 толщиной 20 нм. Таким образом, массовое содержание материала и последовательность нанесения слоев этого образца были такими же, как у образца со структурированной пленкой ИТО. Температура нанесения защитной пленки Al_2O_3 при нанесении на структурированную и неструктурированную пленки ИТО была также одинаковой и составила 175°C . Соответственно все различия оптических характеристик образцов объясняются только структурированием материала покрытия. На рис. 3 приведены спектры пропускания и отражения такого неструктурированного образца с защитной пленкой. Как и ожидалось, практически во всем измеренном диапазоне длин волн коэффициент пропускания неструктурированного образца заметно ниже, чем структурированного, и приближается к последнему лишь в нескольких точках, соответствующих выполнению условий конструктивной интерференции. Соответственно наблюдается существенно более высокое отражение света от образца с неструктурированной поверхностью. Таким образом, нанесение защитного слоя Al_2O_3 на образцы со структурированными пленками ИТО, сохраняя градиентный характер пленки, обеспечивает значительное просветление образцов в широком диапазоне длин волн и соответственно направлений, в котором распространяется излучение.

Стоит отметить: несмотря на то что метод АСО, как было показано, позволяет покрывать защитным слоем нитевидные кристаллы большой длины, сопротивление покрытия определяется толщиной зародышевого, плотного слоя ИТО, образующегося в начальное время нанесения наноструктурированной пленки. Дальнейшее увеличение толщины пленки идет за счет роста нитевидных кристаллов, не вносящих вклада в проводимость пленки. Поэтому, если толщина зародышевого слоя не обеспечивает необходимую для сильноточных приборов

проводимость, может быть использован прием, описанный в [23,31,32], когда на подложке создавался подслей плотного материала ИТО с достаточной проводимостью, поверх которого наносилось просветляющее покрытие по описанной в настоящей статье технологии.

3. Заключение

В рамках настоящего исследования на наноструктурированные пленки ИТО, характеризующиеся монотонным изменением эффективного показателя преломления в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, методом атомно-слоевого осаждения наносился дополнительный слой прозрачного химически стойкого материала Al_2O_3 . Показано, что применение метода АСО позволяет равномерно покрывать нанометровым слоем защитного материала нитевидные кристаллы, из которых состоит структурированная пленка ИТО. При этом, поскольку метод основан на последовательных химических реакциях между парами реагентов и подложкой, защитное покрытие может быть нанесено на структурированные пленки большой толщины. Оптимизация режимов нанесения материала методом АСО позволила свести к минимуму поглощение света покрытием, возникающее, по всей видимости, вследствие диффузии кислорода из нитей ИТО в защитную оболочку в процессе ее роста. Как показали эксперименты, покрытия с защитным слоем Al_2O_3 сохраняют градиентный характер показателя преломления, присущий исходной пленке ИТО, и даже позволяют добиться дополнительного просветления образцов, однако прирост коэффициента пропускания покрытия минимален вследствие близости показателей преломления материалов ИТО и Al_2O_3 . Результаты работы интересны с точки зрения получения более стойких к воздействию внешней среды просветляющих проводящих покрытий, поскольку большая удельная поверхность наноструктурированных пленок ИТО может вызывать ускоренные деградационные процессы, приводящие к потере прозрачности пленок. С этой точки зрения применение материала Al_2O_3 , известного своими отличными изоляционными характеристиками и химической стойкостью, является вполне обоснованным.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.W.S. Rayleigh. Proc. London Math. Soc., **11**, 51 (1880).
- [2] J.-Y. Cho, K.-J. Byeon, H. Lee. Optics Lett., **36**, 3203 (2011).
- [3] J.K. Kim, A.N. Noemaun, F.W. Mont, D. Meyaard, E.F. Schubert, D.J. Poxson, H. Kim, C. Sone, Y. Park. Appl. Phys. Lett., **93**, 221111 (2008).
- [4] P.G. O'Brien, D.P. Puzzo, A. Chutinan, L.D. Bonifacio, G.A. Ozin, N.P. Kherani. Adv. Mater., **22**, 611 (2010).

- [5] P.G. O'Brien, Y. Yang, A. Chutinan, P. Mahtani, K. Leong, D.P. Puzzo, L.D. Bonifacio, C.W. Lin, G.A. Ozin, N.P. Kherani. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **102**, 173 (2012).
- [6] Z.W. Han, Z. Wang, X.M. Feng, B. Li, Z.Z. Mu, J.Q. Zhang, S.C. Niu, L.Q. Ren. *Biosurface & Biotribology*, **2**, 137 (2016).
- [7] M. Kryuchkov, J. Lehmann, J. Schaab, V. Cherepanov, A. Blagodatski, M. Fiebig, V.L. Katanaev. *J. Nanobiotechnology*, **15**, 61 (2017).
- [8] M. Kryuchkov, O. Bilousov, J. Lehmann, M. Fiebig, V.L. Katanaev. *Nature*, **585**, 383 (2020).
- [9] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, M.J. Brett. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surf., Film.*, **13**, 1032 (1995).
- [10] M.F. Schubert, J.-Q. Xi, J.K. Kim, E.F. Schubert. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 141115 (2007).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] X.Y. Xue, Y.J. Chen, Y.G. Liu, S.L. Shi, Y.G. Wang, T.H. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 201907 (2006).
- [15] A.J. Chiquito, A.J.C. Lanfredi, E.R. Leite. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 4 (2008).
- [16] H.K. Yu, W.J. Dong, G.H. Jung, J.L. Lee. *ACS Nano*, **5**, 8026 (2011).
- [17] R. Rakesh Kumar, V. Gaddam, K. Narasimha Rao, K. Rajanna. *Mater. Res. Express*, **1**, 35008 (2014).
- [18] G.O. Setti, D.P. De Jesus, E. Joanni. *Mater. Res. Express*, **3**, 105021 (2016).
- [19] A.L. Beaudry, R.T. Tucker, J.M. Laforge, M.T. Taschuk, M.J. Brett. *Nanotechnology*, **23**, 105608 (2012).
- [20] 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**, 7033 (2013).
- [21] H.K. Yu, J.L. Lee. *Sci. Rep.*, **4**, 1 (2014).
- [22] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова, С.И. Павлов. *ФТП*, **52**, 1228 (2018).
- [23] 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).
- [24] Z. Gong, Q. Li, Y. Li, H. Xiong, H. Liu, S. Wang, Y. Zhang, M. Guo, F. Yun. *Appl. Phys. Express*, **9**, 082102 (2016).
- [25] 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).
- [26] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова. *ФТП*, **53**, 1052 (2019).
- [27] Y. Kim, S. M. Lee, C.S. Park, S.I. Lee, M.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3604 (1997).
- [28] Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, М.В. Кушкин, Д.А. Закгейм, С.И. Павлов. *ФТП*, **50**, 1001 (2016).
- [29] R.J. Moerland, J.P. Hoogenboom. *Optica*, **3**, 112 (2016).
- [30] L. Kerkache, A. Layadi, A. Mosser. *J. Alloys Compd.*, **485**, 46 (2009).
- [31] Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, И.П. Смирнова. *ФТП*, **53**, 181 (2019).
- [32] 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

Application of atomic layer deposition for obtaining nanostructured ITO/Al₂O₃ coatings

L.K. Markov¹, A.S. Pavluchenko¹, I.P. Smirnova¹, M.V. Mesh², D.S. Kolokolov^{2,3}

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Koltsov's Design Bureau,
198097 St. Petersburg, Russia

³ Institute of Chemistry, St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

Abstract In this work, additional nanometer-thick Al₂O₃ layers were grown by atomic layer deposition on nanostructured optically transparent conductive indium–tin oxide coatings obtained by electron-beam evaporation. The indium–tin oxide coatings formed by whiskers of predominantly vertical orientation and characterized by an effective refractive index decreasing monotonically in the direction perpendicular to the substrate were used. The effect of deposited Al₂O₃ layer thickness on optical characteristics of the obtained samples is studied. It has been shown that the use of atomic layer deposition method allows one to uniformly cover filamentary crystals of thick nanostructured indium–tin oxide films, in which the upper whiskers obscure the underlying ones, with protective shells; as a result, more resistant to the external environment antireflection conducting coatings with the desired parameters can be obtained. When a protective Al₂O₃ layer is deposited, the gradient behavior of the refractive index typical for the initial indium–tin oxide film is kept constant.