

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

На правах рукописи



Жидик Юрий Сергеевич

**Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок
оксида индия-олова и их применение в оптоэлектронных устройствах**

1.3.5 – физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
доктор технических наук,
профессор Троян П.Е.

ТОМСК 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Современное состояние исследований пленок ИТО (обзорная).....	19
1.1 Структура и свойства тонких плёнок ИТО	20
1.1.1 Электрические свойства плёнок ИТО	22
1.1.2 Оптические свойства плёнок ИТО.....	28
1.2 Вакуумные методы осаждения плёнок ИТО	29
1.3 Изменение электрических и оптических свойств пленок ИТО при внешних воздействиях.....	37
1.3.1 Воздействие УФ-излучения на пленки ИТО	38
1.3.2 Возбуждение плазмонного резонанса в пленках ИТО	42
1.3.3 Изменение электрических и оптических свойств пленок ИТО при воздействии электрического поля.....	46
1.4 Формулировка цели диссертационной работы	49
Глава 2 Технология синтеза тонких пленок ИТО. Физические, оптические и электрические свойства	51
2.1 Методики исследований свойств плёнок ИТО. Технологическое, измерительное и аналитическое оборудование	51
2.2 Технология осаждения плёнок ИТО методом реактивного магнетронного распыления	52
2.3 Исследование физических, оптических и электрических свойств пленок ИТО с низким удельным сопротивлением.....	68
2.4 Построение модели синтеза пленок ИТО с высокой электропроводностью ..	86
Выводы к главе 2	87
Глава 3 Влияние внешнего электрического поля на изменение электрических и оптических свойств пленок ИТО	90
3.1 Взаимосвязь концентрации электронов проводимости в пленках ИТО и их оптических характеристик	91
3.2 Тонкопленочный транзистор на основе ИТО	105

3.2.1 Моделирование изменения электропроводности пленок ИТО при воздействии внешнего электрического поля на примере структуры тонкопленочного транзистора	105
3.2.2 Изготовление и исследование характеристик тонкопленочного МДП-транзистора с пленкой ИТО в качестве канального слоя	113
3.3 Адсорбционный электрооптический модулятор на основе ИТО	117
3.3.1 Конструкции и принцип работы адсорбционных электрооптических модуляторов на основе ИТО	118
3.3.2 Разработка технологического маршрута изготовления адсорбционного электрооптического модулятора на основе ИТО/Si ₃ N ₄	124
3.3.3 Разработка технологического маршрута изготовления электрооптического модулятора на основе InP/InGaAs гетероструктуры с омическим самосовмещенным контактом ИТО/p-InGaAs	127
Выводы к главе 3	133
Глава 4 Фотоиндуцированные процессы в пленках ИТО при воздействии УФ-излучения	135
4.1 Исследование фотоэлектрического отклика пленок ИТО при воздействии УФ-излучения	135
4.2 Детектор УФ-излучения на основе пленок ИТО	146
4.3 Влияние УФ-излучения на чувствительность газового сенсора на основе ИТО	149
Выводы к главе 4	152
Глава 5 Другие применения плёнок ИТО	154
5.1 Слой растекания тока для светодиодов на основе гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN	154
5.1.1 Моделирование светодиода на основе AlInGaIn-гетероструктур со слоем растекания тока ИТО	155
5.1.2 Разработка технологического процесса осаждения пленок ИТО на поверхность p-GaN AlInGaIn-гетероструктуры	161

5.1.3 Изготовление и исследование параметров светодиода на основе AlInGaN-гетероструктуры со слоем растекания тока ITO	166
5.2 Оптически прозрачный электрод для химических исследований	169
5.3 Оптически прозрачный электрод для фотовольтаических устройств	172
5.4 Оптически прозрачное покрытие для экранирования микроволнового излучения	175
5.5 Тонкопленочный оптически прозрачный нагревательный элемент	179
5.6 Антистатическое покрытие для терморегулирующих элементов космических аппаратов	184
Выводы к главе 5	188
Заключение	191
Список литературы	195
Приложение А. Копии охранных документов на результаты интеллектуальной деятельности	228
Приложение Б. Документы, подтверждающие внедрение результатов диссертационного исследования	240

Введение

Актуальность темы исследования. Современное стремительное развитие приборов и устройств оптоэлектроники, радиофотоники и гибкой электроники неразрывно связано с поиском новых материалов и модификацией свойств известных материалов, способных одновременно обеспечивать высокую прозрачность в оптическом диапазоне и низкое удельное электрическое сопротивление [1–3]. К такому классу материалов относятся прозрачные проводящие оксиды (Transparent Conductive Oxides, TCO). Особым образом из материалов TCO выделяют покрытия оксида индия-олова (Indium Tin Oxide, ITO), обладающие рекордно низким удельным электрическим сопротивлением среди класса прозрачных проводящих оксидов (на уровне 10^{-4} Ом·см), при этом имеющие прозрачность до 90% в видимом диапазоне спектра, которая снижается в ИК-области спектра. Кроме того, им присуща также химическая стабильность и технологичность [3, 4]. ITO является наиболее доступным TCO-материалом на рынке и находит применение в солнечных элементах, плоских OLED- и жидкокристаллических дисплеях, сенсорных экранах и лазерной технике, а также в фотоэлектрических и оптоэлектронных приборах, включая прозрачные p-n-переходы [5].

В промышленности, начиная с 1968 года, когда ITO как материал был впервые получен, прежде всего используются относительно толстые (толщиной более 0,5–1 мкм) покрытия ITO, тогда как свойства тонких пленок ITO (толщиной до 100 нм) на сегодняшний день изучены недостаточно. Этим обусловлена актуальность разработки технологии синтеза и исследования свойств именно тонких пленок. Снижение толщины ITO в значительной степени позволяет влиять на их электрические и оптические свойства, повысить их оптическое пропускание за счет снижения поглощения в материале и интегрировать ITO в миниатюрные устройства оптоэлектроники и радиофотоники. Кроме того, в ближнем инфракрасном диапазоне тонкие пленки ITO демонстрируют близкое к нулевому значение действительной части относительной диэлектрической проницаемости

(epsilon-near-zero, ENZ), что открывает новые возможности для создания метаповерхностей и устройств нанофотоники [6]. В работе [7] показано, что ультратонкие пленки ИТО с управляемым режимом околонулевого показателя преломления могут быть эффективно использованы в телекоммуникационном диапазоне для нанофотонных устройств.

В последнее время разными коллективами все чаще сообщается об обнаружении и исследовании новых перспективных для практического использования свойств тонких пленок ИТО: фотоэлектрического и фотоманитного отклика при облучении УФ-излучением, модуляции показателей преломления и поглощения под действием электрического поля и т.д. Комплексные исследования оптических и электрических свойств пленок ИТО способствуют разработке на их основе перспективных элементов тонкопленочной оксидной электроники, оптоэлектроники и радиофотоники.

Конкретные свойства пленок ИТО сильно зависят от технологии их осаждения. Тонкие пленки ИТО могут быть получены различными методами, такими как термическое испарение в вакууме [8], магнетронное распыление [9], золь-гель метод, химическое осаждение из паровой фазы, электронно-лучевое испарение и распылительный пиролиз [9–13]. Перспективным методом осаждения пленок ИТО, позволяющим в широких пределах влиять на их свойства, является магнетронное распыление мишени In/Sn в кислородосодержащей атмосфере. Следовательно, в научном и прикладном аспекте важны обобщенные исследования влияния технологии синтеза тонких плёнок ИТО методом реактивного магнетронного распыления мишени In/Sn на их электрические и оптические свойства. В частности, для пленок малой толщины в процессе синтеза критически необходимо обеспечить формирование кислородных вакансий, активацию примесных атомов олова и формирование поликристаллической структуры, что в совокупности определяет уровень удельного сопротивления и оптической прозрачности [14].

В связи с вышеизложенным разработка технологических основ синтеза тонких низкоомных оптически прозрачных пленок ИТО с управляемыми

характеристиками методом магнетронного распыления и исследование их свойств применительно к конкретным устройствам электроники является научной проблемой, имеющей важное хозяйственное значение для отечественной электронной промышленности, а тематика диссертационной работы представляется актуальной.

Степень разработанности темы

Отработке технологии осаждения пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления посвятили свои работы Г.Г. Унтила, Л.П. Амосова, И.П. Смирнова, Л.К. Марков, О.А. Новодворский, Р.М. Закирова, А.И. Бажин, D.V. Morgan, P. Mohan Babu, G.A. Legeay, S.H. Kim.

Исследованием оптических и электрофизических свойств тонких пленок ИТО занимались прежде всего зарубежные учёные G.Falk, J.H.W. De Wit, J.F. Wager, M. Nisha, M. Marezio, I. Saadeddin, A. Pokaipisit, N. Boonyopakorn, P.M. Woodward, а среди отечественных исследователей значимый вклад в их развитие внесли Н.В. Каманина, В.А. Шалыгин, И.А. Тамбасов, Е.А. Гусева (Форш), А.С. Ильин, Н.Ю. Снежко, А.С. Бабурин.

Известными исследователями элементов и материалов для оксидной электроники являются А.Ш. Асваров, В.Н. Комащенко, S. Brotherton, A. C. Adams, K. Nakazawa, T. Miyasako, L. Zhang, S. Li.

Отработка технологических режимов и модернизация технологии осаждения пленок ИТО для различных практических применений в Томске ведётся несколькими коллективами: в ТУСУРе на кафедре физической электроники под руководством П.Е. Трояна, в научно-образовательном центре Б.П. Вейнберга НИ ТПУ – коллективом под руководством В.П. Кривобокова, в Институте сильноточной электроники СО РАН – С.В. Работкиным. Несмотря на широту использования пленок ИТО, обобщенные комплексные исследования их свойств отсутствуют. Между тем совокупность научных результатов таких исследований может значительно способствовать разработке на основе ИТО перспективных элементов электроники.

Цель работы – разработка технологических основ синтеза тонких низкоомных оптически прозрачных плёнок ИТО методом магнетронного распыления, комплексное исследование их оптических и электрофизических свойств, а также формирование на их основе многофункциональных покрытий для создания приборов оптоэлектроники и радиофотоники.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1) на основании физико-химической и технологической проработки разработать технологические основы синтеза тонких плёнок ИТО с удельным сопротивлением менее $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при интегральном коэффициенте пропускания в видимой области более 85% методом реактивного магнетронного распыления;

2) провести комплексные исследования физических (атомно-кристаллическая структура, морфология поверхности, фазовый состав), оптических (пропускание, отражение и поглощение излучения) и электрических (тип проводимости, зонно-энергетические характеристики, удельное сопротивление, параметры носителей заряда) свойств тонких плёнок ИТО;

3) провести исследование взаимосвязи электрических и оптических свойств пленок ИТО при изменении концентрации носителей заряда в их объеме с целью создания приборов оптоэлектроники и радиофотоники;

4) провести исследование фотоиндуцированных процессов в пленках ИТО при воздействии УФ-излучения;

5) оценить возможности применения плёнок ИТО для создания оптоэлектронных и радиофотонных приборов.

Достижение поставленной цели решает научную проблему, имеющую важное хозяйственное значение и заключающуюся в разработке технологии осаждения тонких пленок ИТО методом магнетронного распыления с контролируемыми электрическими и оптическими характеристиками и их применении для нужд предприятий электронной промышленности.

Научная новизна заключается в следующем (оригинальные результаты соответствуют пунктам 1 и 2 паспорта научной специальности 1.3.5. Физическая электроника в части разработки технических основ приборов, установок, систем и

технологических процессов, в области твердотельной электроники, полупроводниковой электроники и оптоэлектроники, а также в части практического применения физических явлений в твердотельных микро- и наноструктурах и полупроводниковых пленках).

1. *Разработана* качественная модель синтеза пленок ИТО с низким удельным сопротивлением методом реактивного магнетронного распыления, описывающая происходящие физические процессы при их осаждении. Синтез оптически прозрачных тонких пленок ИТО с высокой электропроводностью методом реактивного магнетронного распыления мишени In (90%)/Sn (10%) должен осуществляться при токе разряда 0,3 А, парциальных давлениях аргона $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., температуре подложки в процессе осаждения выше 300 °С с последующим отжигом в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин. Последующий после осаждения высокотемпературный отжиг пленок ИТО в бескислородной среде приводит к формированию кислородных вакансий, активации примесных атомов олова, а также к формированию поликристаллической структуры пленки.

2. *Разработаны* физические и технологические основы осаждения оптически прозрачных тонких пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления, *отличающиеся* тем, что позволяют целенаправленно управлять структурой осаждаемых пленок ИТО, их электрическими и оптическими свойствами.

3. *Впервые получены* комплексные научные знания о влиянии парциального давления кислорода в составе рабочей атмосферы на структурные, электрофизические и оптические свойства тонких плёнок ИТО, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления мишени In/Sn.

4. *Установлены* граничные условия эффективного взаимодействия электрического поля и свободных носителей заряда в тонких пленках ИТО позволяющие использовать ИТО в качестве канального слоя тонкопленочного транзистора и плазмонного слоя адсорбционного электрооптического модулятора: толщина пленок ИТО не более 30 нм, концентрация носителей заряда в ИТО на уровне 10^{18} см⁻³, напряженность внешнего электрического поля более 10^5 В/см.

5. *Установлена* роль УФ-излучения при обработке пленок ИТО, заключающаяся в разрушении в приповерхностном слое химических связей $\text{In} - \text{O}$, приводящая к повышению концентрации кислородных вакансий, а также в генерации дополнительных носителей заряда за счет тепловой ионизации примесных атомов олова.

6. *Предложена новая* технология формирования оптически прозрачного слоя растекания тока на основе $\text{In} + \text{Sn}/\text{ITO}$ к слою p-GaN светодиодной гетероструктуры $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$, позволяющего увеличить КПД светодиода более чем в 2 раза за счет равномерного растекания тока по всей светодиодной гетероструктуре, а также за счет устранения отражения сгенерированного оптического излучения от поверхности применявшихся ранее традиционных металлических контактов к слою p-GaN .

Теоретическая значимость работы

1. *Установлены и сформулированы* новые научные знания о физических и технологических процессах синтеза тонких пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления мишени In/Sn в кислородосодержащей атмосфере при разном парциальном давлении кислорода.

2. *Получены* новые научные знания об электрофизических и оптических свойствах тонких плёнок ИТО, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления мишени In/Sn в кислородосодержащей атмосфере при разном парциальном давлении кислорода.

3. *Проанализированы и систематизированы* результаты существующих исследований и дополнены новыми, полученными автором диссертации сведениями о процессах в тонких пленках ИТО, происходящих при внешних воздействиях.

Практическая значимость работы

1. Полученные результаты имеют важное хозяйственное значение, заключающееся в создании научных основ синтеза электропроводящих оптически прозрачных тонких пленок ИТО методом магнетронного распыления с

контролируемыми и управляемыми электрическими и оптическими характеристиками.

2. Проведены комплексные исследования оптических и электрических свойств тонких пленок ИТО с разным содержанием кислорода и показана перспектива их применения в устройствах оптоэлектроники и радиофотоники (светоизлучающие диоды, тонкопленочные транзисторы, электрооптические модуляторы), а также возможность использования пленок ИТО в качестве функциональных покрытий для изделий электроники (сенсоры УФ-излучения, газовые сенсоры, покрытие для экранирования микроволнового излучения, тонкопленочный нагревательный элемент, антистатическое покрытие для терморегулирующих элементов космических аппаратов).

3. Результаты работы использованы рядом промышленных предприятий и научных организаций (АО «НИИПП», ООО «ДЕФАН», ООО НПК «ТЕСАРТ», ООО «Лаборатория 23», ИПУ РАН, ИОНХ РАН, ИХР РАН, ТУСУР, ТГУ), а также при выполнении научных проектов (ФЦП, госзадания, гранты РФФИ и РНФ, Постановление Правительства РФ № 218).

Методология и методы исследования

Теоретическим основанием данного исследования послужили работы зарубежных и российских ученых по различным научным дисциплинам: физике, химии, электронике, электротехнике.

При выполнении исследований использовались экспериментальные методы (эксперимент, метод сравнения), а также эмпирическо-теоретические методы (метод аналогий, метод абстрагирования, метод индукции и дедукции). Большое количество данных получено в ходе физического эксперимента на объектах исследования с применением разрушающих и неразрушающих методов контроля (проведение электрических, оптических исследований, исследований структуры с помощью рентгенофазного анализатора, рентгеновской дифрактометрии, исследований поверхности методами растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии). Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием специализированных программ.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Синтез тонких пленок ИТО с высокой электропроводностью методом реактивного магнетронного распыления осуществляется при распылении металлической мишени In(90%)/Sn(10%) в смеси газов Ar (при парциальном давлении $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) и O₂ (при парциальном давлении $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.), температуре подложки 350 °С, токе разряда 0,3 А с последующим отжигом в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин. В процессе высокотемпературного отжига проходит формирование кислородных вакансий, активация примесных атомов олова, а также формирование поликристаллической структуры пленки. Вследствие этого концентрация носителей заряда увеличивается с $6,11 \cdot 10^{20}$ см⁻³ до $7,8 \cdot 10^{20}$ см⁻³, что подтверждает роль кислородных вакансий в процессе электропроводности ИТО, а их подвижность увеличивается с 8,9 до 32,1 см²/(В·с) за счет формирования поликристаллической структуры. Результатом описанных процессов является обеспечение удельного сопротивления ИТО менее $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

2. Пленки ИТО, осажденные методом реактивного магнетронного распыления по разработанной технологии, являются вырожденным полупроводником n-типа проводимости с положением уровня Ферми на (0,09–0,125) эВ выше дна зоны проводимости, удельным сопротивлением менее $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, эффективной массой носителей заряда $(0,36–0,38) \cdot m_0$, коэффициентом пропускания в видимой области спектра на уровне 80–90%, показателем преломления в видимой области спектра в диапазоне от 1,82 до 2,17.

3. При парциальном давлении напускаемого в зону распыления мишени In(90%)/Sn(10%) аргона $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., температуре подложки во время осаждения 350 °С путем варьирования парциального давления напускаемого кислорода в диапазоне $2,2 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и режима последующего после осаждения пленки ИТО отжига можно целенаправленно получить концентрацию электронов проводимости в тонких пленках ИТО в диапазоне значений от $3 \cdot 10^{19}$ до $9 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Нижнее значение концентрации электронов может быть уменьшено на порядок путем их анодирования. Воздействие внешнего электрического поля

напряженностью более 10^5 В/см на тонкие пленки ИТО с концентрацией носителей заряда в ее объеме на уровне 10^{18} см $^{-3}$ приводит к формированию слоя аккумуляции заряда, перераспределению концентрации носителей заряда в объеме ИТО и, как следствие, к изменению удельного сопротивления, показателей преломления и поглощения ИТО. Это позволяет использовать тонкие пленки ИТО с концентрацией носителей на уровне 10^{18} см $^{-3}$ в качестве канального слоя тонкопленочного транзистора и плазмонного слоя адсорбционного электрооптического модулятора.

4. Обработка пленок ИТО в составе газочувствительных сенсоров УФ-излучением с длиной волны менее 400 нм приводит к обратимому повышению их чувствительности к парам углеводородов не менее чем на 10%, что связано с повышением концентрации кислородных вакансий за счет разрушения в приповерхностном слое химических связей In – O.

5. Разработанная и внедренная в производство технология формирования оптически прозрачного слоя растекания тока на основе In+Sn/ИТО методом магнетронного распыления к слою p-GaN светодиодной гетероструктуры InGaN/AlGaIn/GaN обеспечивает коэффициент пропускания слоя растекания тока 80% на длине волны 450 нм и удельное контактное сопротивление $9 \cdot 10^{-4}$ Ом·см 2 , а также способствует повышению КПД светодиода более чем в 2 раза.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются их корреляцией с данными других известных работ в области ИТО; применением современного аналитического и измерительного оборудования; корреляцией между собой экспериментальных результатов, полученных на различном оборудовании; корреляцией результатов проведенного моделирования с полученными экспериментальными данными; апробацией полученных теоретических и экспериментальных результатов на конференциях и семинарах различного уровня; публикацией статей, содержащих полученные результаты, в рецензируемых научных журналах; внедрением результатов исследований в промышленное производство.

Использование результатов исследований

Полученные результаты имеют важное хозяйственное значение, заключающееся в создании научных основ синтеза электропроводящих оптически прозрачных тонких пленок ИТО методом магнетронного распыления с контролируемыми и управляемыми электрическими и оптическими характеристиками.

Результаты диссертационной работы использованы рядом промышленных предприятий и научных организаций:

1) НИ Томским государственным университетом и Институтом общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) при сборке сенситизированных красителями солнечных элементов с конфигурацией стекло / ИТО / мезопористый TiO_2 / безметалльный краситель / противозлектрод;

2) АО «НИИПП» в технологии формирования слоя растекания тока для светодиодного кристалла синего цвета свечения на основе гетероэпитаксиальной структуры $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$;

3) Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН (ИПУ РАН) при защите смотровых окон кожухов видеокамер малых летательных аппаратов от запотевания и обледенения;

4) Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (ИОА СО РАН) при разработке перспективного для систем связи и лидарных систем обнаружения объектов прототипа адсорбционного электрооптического модулятора на основе волновода Si_3N_4 , нагруженного ИТО;

5) ООО «ДЕФАН» при разработке прототипа быстродействующего и сверхчувствительного кремниевого фотодетектора с широким динамическим диапазоном;

6) ООО «Лаборатория 23» при формировании адгезионного слоя перед осаждением многослойных низкоэмиссионных тонкопленочных покрытий;

7) ООО НПК «ТЕСАРТ» и Лабораторией интегральной оптики и радиофотоники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники при разработке частотного фильтра на основе пленок ИТО для подавления электромагнитных помех в СВЧ-диапазоне;

8) Научно-исследовательским институтом светодиодных технологий Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники при формировании оптически прозрачных проводящих контактов для изготовления экспериментальных образцов органических светоизлучающих диодов.

9) Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН при формировании прозрачных электродов на листовом стекле для проведения научных исследований процессов электрополимеризации порфиринов;

10) ООО «Тинт-ит» при формировании прозрачных электродов для производства электрохромных панелей.

Результаты диссертационной работы использованы в ходе выполнения следующих научно-исследовательских работ:

1) научный проект «Теоретические исследования и экспериментальная разработка оптической приставки для анализа параметров компонентов высокоскоростных волоконно-оптических систем передачи аналогового и цифрового сигналов», выполняемой при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № FEWM-2024-0004 от 17.01.2024;

2) научный проект № 21-72-00124 «Физические основы возбуждения и распространения поверхностных электромагнитных волн в структурах диэлектрик/пленка ИТО для формирования оптических сенсоров», выполняемый при финансовой поддержке РНФ;

3) научный проект «Теоретические и экспериментальные исследования сверхширокополосных оптоэлектронных устройств волоконно-оптических систем передачи информации и радиофотоники на основе фотонных интегральных схем

собственной разработки» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-03-2020-237/1 от 05.03.2020г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040);

4) ПНИЭР «Создание отечественных электрооптических модуляторов на основе квантово-размерного эффекта Штарка для высокоскоростных 400 Гбит/с волоконно-оптических систем передачи информации», выполняемой при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 14.577.21.0281 от 23.10.2017, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0281;

5) проектная часть государственного задания № 8.4029.2017/ПЧ «Исследование методов построения интегрированных микроэлектронных и радиофотонных устройств на базе гетероструктурных технологий для перспективных межвидовых комплексов локации, навигации и связи с многоканальными фазированными антенными решетками», выполняемая при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, 2017–2019 гг.;

6) научный проект № 18-32-00708 «Физические основы формирования функциональных тонкопленочных покрытий методом ионно-плазменного распыления на поверхности гетероструктур пониженной размерности без образования в них радиационных дефектов», выполняемый при финансовой поддержке РФФИ;

7) научный проект № 18-29-11037 «Новые наноструктурированные функциональные материалы на основе сложных оксидов для оптически прозрачных электродов в устройствах фотовольтаики», выполняемый при финансовой поддержке РФФИ;

8) проект фундаментальных исследований РАН № 0293-2019-0006 «Исследование и разработка базовых принципов построения элементов радиофотонного тракта с частотами до 1 ТГц и построения систем на их основе», выполняемый при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ;

9) ОКР «Разработка базовой технологии изготовления особо плоских ОСИД-дисплеев методом принтерной печати», выполненная при финансовой

поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по государственному контракту № 12411.1006899.11.055 от 05.04.2012;

10) хоздоговорная работа № 73/10 от 15.07.2010 «Разработка высокоэффективных и надежных полупроводниковых источников света и светотехнических устройств и организация их серийного производства», выполненная в рамках Постановления Правительства РФ № 218.

Апробация результатов работы

Результаты позволили подготовить заявки, победившие в 9 конкурсах: 2 гранта РФФИ; 1 грант РНФ; 5 государственных заданий; ФЦП ИР.

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1) XI международной конференции «Пленки и покрытия – 2013» (Санкт-Петербург, 2013);

2) всероссийских научных конференциях с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2013, 2019);

3) международных конференциях специалистов по микронанотехнологиям и электронным приборам «EDM» (г. Новосибирск, 2014, 2019);

4) 5-й международной научно-практической конференции «Технология микро- и наноэлектроники в наносистемной технике» (г. Москва, 2016);

5) International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON 2019 (Томск, 2019);

6) 14-й международной конференции «Газоразрядные плазмы и их применение» (Томск, 2019);

7) 13-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, 2019);

8) XV Международной научной конференции «Прикладная оптика – 2022» (Санкт-Петербург, 2023);

9) 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2024);

10) Всероссийская научная конференция с международным участием «Невская фотоника – 2025» (Санкт-Петербург, 2025).

Личный вклад автора

Автору принадлежит ключевая роль в получении основных результатов исследований. Автором осуществлялись: постановка цели и задач научного исследования, обоснование актуальности исследований, планирование, организация и проведение большинства экспериментов по разработке технологических основ синтеза тонких низкоомных оптически прозрачных пленок ИТО и исследование электрических и оптических свойств тонких плёнок ИТО, а также формулирование научных выводов по каждой главе диссертации и обобщенных выводов по диссертационной работе. Все результаты, составляющие научную новизну и выносимые на защиту, получены автором лично.

Участие в проведении ряда экспериментов, расчетов и обсуждении результатов принимали д-р техн. наук, профессор С.В. Смирнов и д-р техн. наук, доцент Ю.В. Сахаров, канд. техн. наук С.В. Ишуткин. Новизна полученных результатов и выносимые на защиту научные положения формулировались в обсуждении с научным консультантом д-ром техн. наук, профессором П.Е. Трояном. Результаты по отдельным направлениям получены совместно с соавторами научных публикаций, входящими в научную группу автора.

Публикации по теме диссертации

По результатам исследований опубликовано 70 печатных работ, 18 из которых в рецензируемых журналах из перечня ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по специальности 1.3.5 Физическая электроника, 14 работ в изданиях, индексированных в базах научных публикаций SCOPUS и WoS. Получены 6 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ и 6 патентов на изобретения и полезные модели.

Структура и объем диссертации

В состав диссертации входят введение, 5 разделов, заключение, список источников из 288 наименований и 2 приложения. Объем диссертации с приложениями составляет 251 с., в т.ч. 105 рисунков и 20 таблиц.

Глава 1 Современное состояние исследований пленок ИТО (обзорная)

Тонкие пленки прозрачных проводящих оксидов (TCO) на основе In_2O_3 , SnO , ZnO , легированных атомами различных материалов, широко используются в устройствах оптоэлектроники при формировании прозрачных электродов сенсорных панелей, плоских дисплеев, оптически прозрачных электропроводящих омических контактов полупроводниковых оптоэлектронных приборов и других современных устройств, в том числе элементов прозрачной электроники.

В настоящее время среди TCO наиболее широкое распространение и применение получил оксид индия, легированный атомами олова (ITO). Это связано с тем, что пленка ITO обладает высокой электропроводностью порядка 10^{-4} Ом·см и высоким коэффициентом пропускания на уровне 90% в видимой части спектра. В данной главе приведен обзор современного состояния исследований структурных, электрических и оптических свойств пленок ITO.

Концентрация и подвижность носителей заряда, ширина запрещенной зоны, морфология поверхности и другие свойства пленок ITO в значительной степени зависят от технологии их осаждения и конкретных технологических режимов. В связи с этим в подразделе 1.2 приведен обзор методов осаждения пленок ITO.

В научном и прикладном аспектах важную роль занимают исследования пленок ITO, посвященные изучению влияния электромагнитного излучения на электрические и оптические свойства пленок, а также описание происходящих при этом фотоиндуцированных процессов. Использование таких процессов может способствовать созданию устройств оптоэлектроники с принципиально новыми возможностями: сенсорных устройств, тонкопленочных транзисторов и пространственных модуляторов света и т.д. Описание происходящих в пленках ITO фотоиндуцированных процессов приведено в подразделе 1.3.

1.1 Структура и свойства тонких плёнок ИТО

Кристаллическая и электронная структура пленок ТСО, а также химические свойства легирующих эти материалы атомов играют важную роль в изменении их оптических и электрических свойств.

Оксид индия имеет структуру, представляющую объемно-центрированную кубическую решётку, в которой атомы индия и кислорода послойно чередуются, и напоминает структуру биксбиита $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ (рисунок 1.1) [15]. Наличие электронов проводимости в оксиде индия связано с образованием кислородных вакансий [16, 17]. Стехиометрическая формула оксида – In_2O_3 , отражающая кристаллическую структуру с ионами In^{3+} и O^{2-} в решётке. Оцененная постоянная решетки In_2O_3 составляет 10,118 нм. Ионы O^{2-} занимают сильно искаженные тетраэдрические окружения с углами In-O-In в диапазоне от 100 до 126° [18–20].

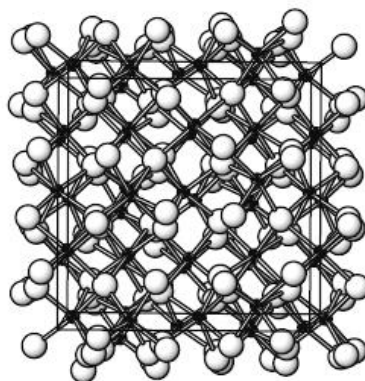


Рисунок 1.1 – Структура элементарной ячейки In_2O_3
(In – маленькие закрашенные сферы, O – большие светлые сферы) [15]

Одна элементарная ячейка In_2O_3 состоит из 80 атомов индия и олова. 32 позиции занимают катионы индия на двух типах отличающихся позиций. Одна четверть катионов расположена на тригонально сжатых октаэдрических позициях, называемых b-позициями, а остальные три четверти – на сильно искаженных октаэдрических d-позициях [21]. Атомы индия в позициях b и d находятся в центре искаженного куба, шесть углов которого заняты атомами кислорода, а два оставшихся угла пусты (рисунок 1.2). В случае b-узлов кислородные вакансии

располагаются по диагонали тела; для узла d они расположены по диагонали грани [22].

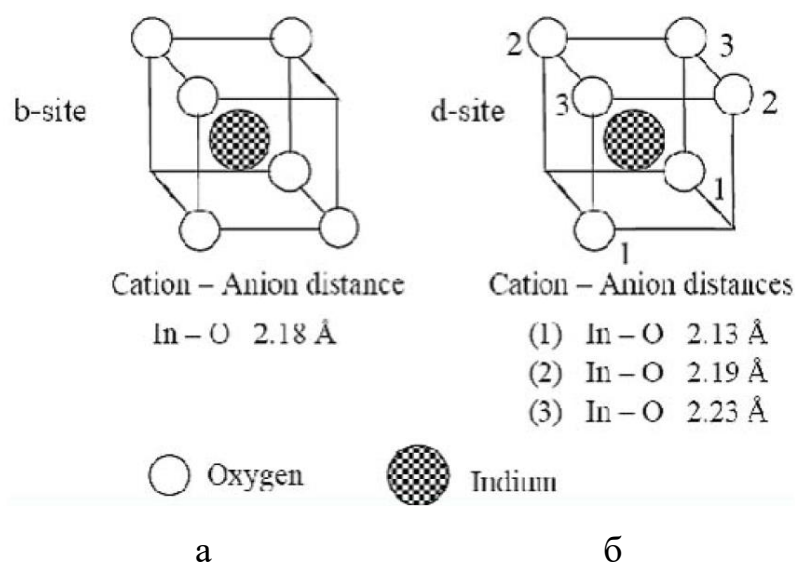


Рисунок 1.2 – Структура оксида индия: а – восемь атомов кислорода расположены внутри сжатых октаэдров (b-позиция) и имеют шесть равноудаленных атомов кислорода на расстоянии 2,18 Å (а); б – восемь атомов кислорода расположены в углах сильно искаженного октаэдра (d-позиция) и удаленных от катионов на расстояния 2,13, 2,19 и 2,23 Å (б) [22]

При легировании In_2O_3 атомами Sn^{4+} , которые замещают ионы In^{3+} , нарушается локальная электронейтральность и образуется ИТО [23–25]. Кубическая структура биксбиита сохраняется при легировании оловом до предела растворимости Sn в In_2O_3 , который варьируется между 4 и 10 атомарными % Sn [15].

Электрические и оптические свойства прозрачных проводящих оксидов являются функцией кристалличности материала [26]. В работах [27–30] показано, что плёнки ИТО, осажденные при температуре 300 К, являются аморфными. При более высоких температурах в структуре пленок преобладает кристаллическая фаза [30].

Кристаллизация плёнок начинается при температуре подложки от 150 [30] до 200 °С [31]. При дальнейшем увеличении температуры подложки за счет большей подвижности адатомов наблюдается рост размеров кристаллитов и увеличение

структурного совершенства плёнок ИТО, а также активация примесных атомов [30–33].

Подробное описание факторов, влияющих на электрические и оптические свойства пленок ИТО, приведены в п. 1.1.1 и 1.1.2 соответственно, а также в подразделе 1.2.

1.1.1 Электрические свойства плёнок ИТО

Значительные усилия исследователей были направлены на развитие понимания электронной структуры и химии дефектов, которые способствуют необычным физическим свойствам TCO [34]. Текущее понимание происхождения комбинированных свойств высокой электропроводности и высокой оптической прозрачности материалов TCO основано как на теоретических, так и на экспериментальных исследованиях.

В настоящее время известно, что ZnO , In_2O_3 и SnO_2 являются простыми валентными соединениями, содержащими ионы металлов с заполненными электронными состояниями ns и оксидные анионы с конфигурацией валентных электронов $2s^2 2p^6$ [18]. Эти уровни дают схематическую диаграмму энергетических уровней (рисунок 1.3), которая применима ко всем трем соединениям.

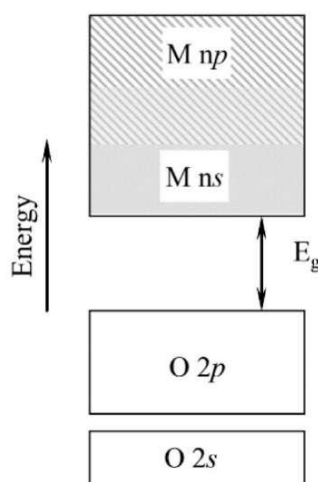


Рисунок 1.3 – Схематическая диаграмма энергетических уровней для ZnO , In_2O_3 и SnO_2 [18]

Дно зоны проводимости исходных нелегированных ZnO, In_2O_3 и SnO_2 в основном образуется в результате гибридизации электронных состояний ns с состояниями оксидных анионов $2s$. Уровень Ферми находится между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны, что делает исходные нелегированные материалы ТСО широкозонными изоляторами. Формирование кислородных вакансий в ТСО, являющихся донорными центрами, приводит к образованию донорного уровня непосредственно под зоной проводимости. Уровень Ферми при этом смещается в область между донорным уровнем и дном зоны проводимости.

При легировании In_2O_3 примесными атомами Sn $5s$ -электроны Sn вносят значительный вклад в электронные состояния вокруг дна зоны проводимости, вызывая сдвиг уровня Ферми в зону проводимости. Это свойство материала делает ИТО сильно вырожденным полупроводником n -типа [35, 36]. Электронная энергетическая зонная структура ИТО была теоретически рассчитана несколькими авторами [31–33, 37, 38] и в обобщенном виде представлена на рисунке 1.4 (слева представлен низкий уровень легирования, справа – высокий уровень легирования).

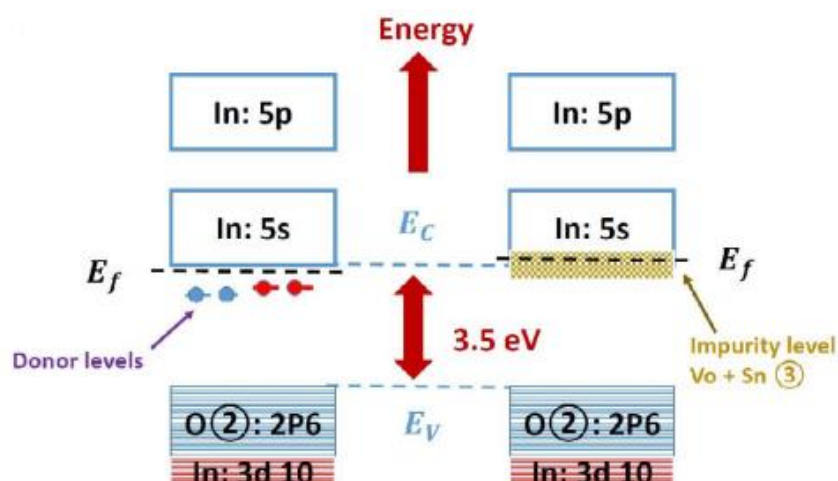


Рисунок 1.4 – Схематическая модель энергетической зоны для оксида индия, легированного оловом с низким (слева) и высоким (справа) уровнем легирования

На практике, помимо примесных легирующих атомов, исследовано довольно большое разнообразие одновременно проявляющихся дефектов, влияющих на

электропроводность пленок ТСО. Рассмотрение таких дефектов необходимо для понимания механизма электропроводности пленок ТСО.

1. Образование кислородных вакансий

В первую очередь коллективы исследователей электрофизических свойств пленок ТСО соглашались с тем, что наличие свободных носителей заряда в ТСО обусловлено дефектами в виде кислородных вакансий, наиболее широко исследованных в ZnO [39]. Кислородные вакансии имеют стабильное зарядовое состояние и являются донорными центрами, поставляя носители заряда – свободные электроны. При этом теоретические расчёты положения донорного уровня в ZnO различными методами показывают, что он обычно оказывается довольно глубоким, лежащим значительно ниже дна зоны проводимости. В работе [40] глубокое залегание донорного уровня подтверждается экспериментально.

Наблюдая за оптическим порогом ионизации кислородной вакансии методом электронного парамагнитного резонанса, исследователи оценили положение донорного уровня в ZnO, поставляющего два электрона проводимости, на 0,9 эВ ниже дна зоны проводимости. Подобные исследования, проведенные в [37] для пленок ИТО, показали, что кислородные вакансии здесь также образуют донорный уровень, но мелкозалегающий. Положение донорного уровня в ИТО находится на 0,02–0,03 эВ ниже дна зоны проводимости. Вероятно, именно поэтому ИТО обладает наибольшими значениями электропроводности среди ТСО.

Невыясненным остается вопрос о возможности образования кислородных вакансий в значительных количествах при осаждении пленок ТСО. Различия в величине энергии образования кислородной вакансии при теоретических расчетах приводит к разбросу в возможно образуемой концентрации этих дефектов на порядки. Например, высокая энергия образования кислородной вакансии по расчетам Джанотти и Ван де Валле [41, 42] и Ли и др. [43] предполагает наличие пренебрежимо малой концентрации таких дефектов в условиях равновесия. Напротив, при гораздо более низких энергиях образования кислородных вакансий, рассчитанных в [44] и в [45], возможно ожидать более высокие концентрации этих дефектов – до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Экспериментально этот вопрос не проясняется. Существует несколько исследований, которые указывают на пренебрежимо малую концентрацию кислородных вакансий в материале после его осаждения с ионным ассистированием, необходимым и способствующим для введения таких дефектов [41, 42]. В то же время в других исследованиях делается вывод о наличии кислородных вакансий без необходимости дополнительного ассистирования [46].

2. Междоузельные катионы

Теоретические расчеты также позволяют рассмотреть другие собственные дефекты в ТСО.

Килич и Зунгер в [47] обнаружили, что межузельные катионы Sn являются мелкими донорами в SnO_2 и, кроме того, имеют низкую энергию образования, что позволяет считать такие дефекты вероятным источником носителей зарядов в этом материале. Последующие теоретические исследования [48, 49] показали, что энергия образования изолированных внедрений Sn на самом деле очень высока для материала n-типа, указывая на то, что такие дефектные центры вряд ли будут присутствовать в SnO_2 в значительных количествах. Кроме того, рассчитанный в [48] миграционный барьер очень низкий, что вызывает сомнения в стабильности таких центров. Межузельный цинк также считается причиной проводимости n-типа в ZnO [50]. Однако в последующих теоретических исследованиях обнаружены довольно высокие энергии образования и низкие барьеры миграции для катионов, внедренных в ZnO , а также в другие ТСО-материалы [42, 44, 51]. Кроме того, с помощью оптического обнаружения электронного парамагнитного резонанса в ZnO после его электронного облучения были зарегистрированы межузельные частицы цинка, которые начинают участвовать в электропроводности только при низких температурах [52]. Следовательно, межузельные катионы вряд ли будут давать значительный вклад в электропроводность ТСО при нормальных условиях.

3. Катионные вакансии

Согласно теоретическим расчетам другим изолированным естественным дефектом, который имеет энергию образования, сравнимую с кислородными вакансиями или межузельными катионами, является одиночная катионная

вакансия [42]. Фактически энергия образования катионной вакансии уменьшается с увеличением положения уровня Ферми, что особенно важно для типичного положения уровня Ферми в ТСО n-типа проводимости вблизи дна зоны проводимости. Однако такие дефекты являются акцепторами [42, 49] и поэтому не могут вносить вклад в проводимость n-типа. Вероятнее всего, эти дефекты могут играть важную роль в качестве компенсирующих центров, ограничивая достижимую плотность носителей и, следовательно, проводимость ТСО. Действительно, этот дефект был обнаружен как доминирующий компенсирующий акцептор в ZnO n-типа [55].

4. Примесные уровни

Легирование ТСО-материалов примесными атомами является наиболее распространенным методом увеличения концентрации носителей заряда за счет образования неглубоких примесных уровней в зонной структуре ТСО.

Наиболее широко используемые сочетания таких материалов следующие: оксид индия, легированный оловом; оксид цинка, легированный алюминием; оксид цинка, легированный галлием, и оксид олова, легированный фтором.

Стоит учитывать, что помимо изменения электропроводности в результате модифицирования оксидных материалов путем их легирования атомами металлов ухудшается и их прозрачность. При этом, с одной стороны, рассеяние электронов проводимости на примесных и внедрённых атомах, кислородных вакансиях, фононах, дефектах, границах зёрен при низких уровнях легирования значительно понижает их подвижность и приводит к увеличению сопротивления плёнок прозрачных проводящих оксидов. С другой стороны, в сильно вырожденных пленках ТСО удельное сопротивление также снижается за счет рассеяния носителей заряда на ионизированной примеси (рисунок 1.5) [56].

Таким образом, для любых процессов легирования прозрачных проводящих оксидов существует оптимальный уровень легирования, который приводит к их минимальному сопротивлению. На рисунке 1.6 представлена зависимость удельного сопротивления плёнок ИТО от уровня легирования примесными атомами Sn, приведенное в [56].

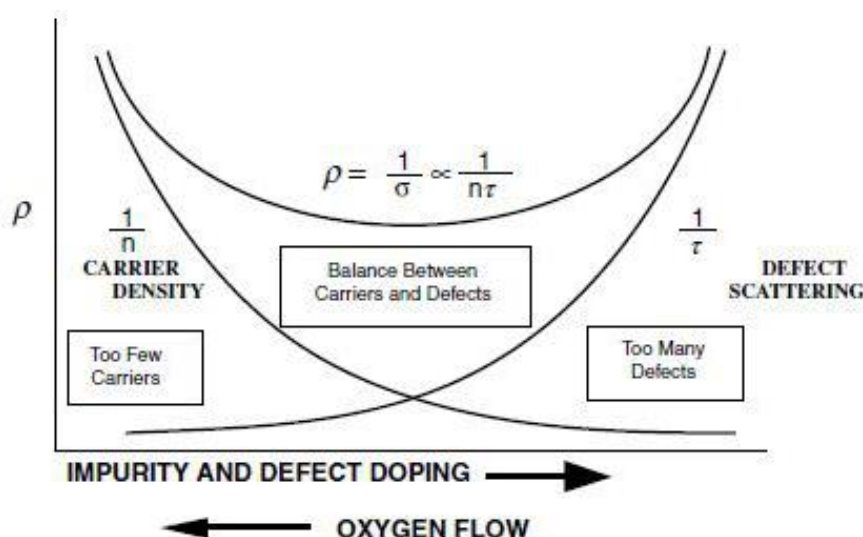


Рисунок 1.5 – Качественная модель легирования прозрачных проводящих оксидов [56]

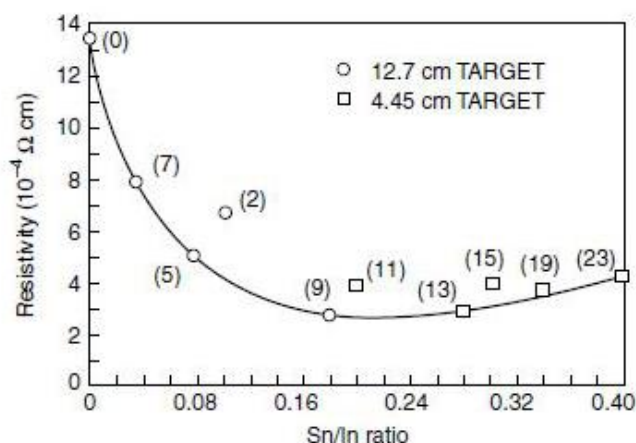


Рисунок 1.6 – Зависимость удельного сопротивления ИТО от соотношения атомов Sn/In (мол.%) [56]

Минимальное удельное сопротивление плёнок ИТО ($3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) в работе [40] было достигнуто при концентрации SnO_2 10 мол.%. При такой же концентрации легирующей примеси в работе [57] было получено минимальное удельное сопротивление ИТО – $1,77 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Такое снижение удельного сопротивления в пленках ИТО обусловлено следующим. При легировании In_2O_3 атомами Sn часть ионов Sn^{4+} в решетке материала замещают ионы In^{3+} , становясь донорными центрами. Каждый примесный ион Sn^{4+} , с одной стороны, приводит к увеличению концентрации электронов проводимости, с другой – вызывает рассеяние электронов. Не все атомы Sn становятся замещающими и занимают узлы

кристаллической решётки. Некоторые из них, занимая междоузельные положение, становятся центрами рассеяния электронов проводимости, не внося вклада в увеличение проводимости. Дальнейшее увеличение концентрации междоузельных атомов Sn приводит к возрастанию потерь, связанных с рассеянием электронов, что является причиной возрастания сопротивления при высоком отношении Sn/In.

Таким образом, обобщая результаты рассмотренных экспериментальных и теоретических работ, можно сделать вывод, что природа электропроводности пленок ИТО однозначно не установлена по причине одновременного проявления нескольких процессов, вносящих как положительный, так и отрицательный вклад в электропроводность.

1.1.2 Оптические свойства плёнок ИТО

Оптические свойства пленок ИТО связаны с их электрическими свойствами и определяются зонной структурой и имеющимися дефектами. Согласно теории Друде такая взаимосвязь оптических и электрических свойств материала обусловлена взаимодействием компонента электрического поля света со свободными электронами ИТО. Типичные спектры пропускания, отражения и поглощения для плёнок ИТО представлены на рисунке 1.7 [58].

Плёнки ИТО имеют высокую прозрачность в видимой области спектра пропускания (400–750 нм). Это связано с широкой оптической запрещенной зоной ИТО (более 3,5 эВ), препятствующей межзонным переходам.

В УФ-диапазоне пленки ИТО демонстрируют высокое поглощение излучения. Это поглощение связано с межзонными переходами. Положение края поглощения определяется шириной запрещенной зоны, которая сильно зависит от способа осаждения ИТО и находится в диапазоне от 3,6 до 4,3 эВ [59]. Также поглощение излучения пленкой ИТО наблюдается при длине волны около 1500 нм. В работах [16] и [60] такое увеличение поглощения связывают с плазмонной длиной волны (λ_p на рисунке 1.7), когда частота света совпадает с частотой осцилляций электронов в ИТО.

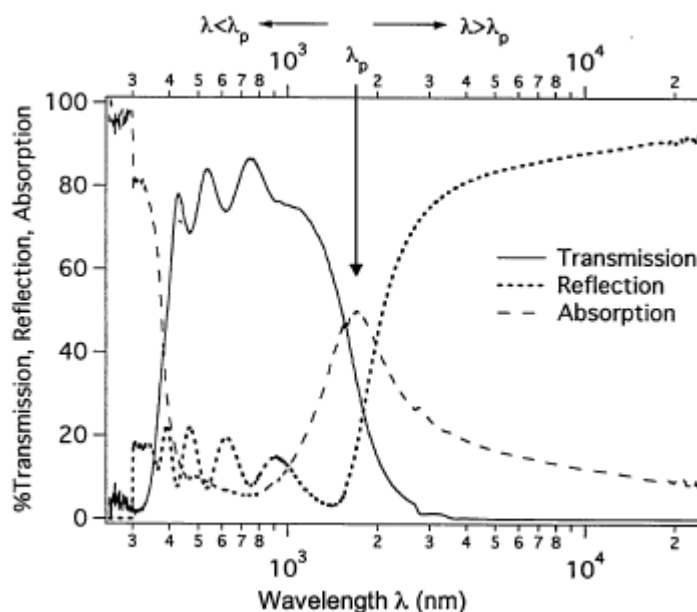


Рисунок 1.7 – Спектры пропускания, отражения и поглощения ИТО [58]

В ИК-диапазоне при длине волны излучения, превышающей λ_p , пленки ИТО демонстрируют сильное отражение, подобное отражению металлов.

Таким образом, на оптические свойства плёнок ИТО напрямую оказывает влияние концентрация носителей заряда [61]. Концентрация электронов влияет на изменение коэффициента пропускания в коротковолновой и длинноволновой областях спектра пропускания. С увеличением концентрации электронов обе эти границы обычно сдвигаются в коротковолновую область спектра. Подвижность электронов проводимости не влияет на плазменную длину волны или коротковолновую границу пропускания [45]. В результате этого достижение наиболее оптимальных значений высокой проводимости и широкой полосы пропускания возможно при высоком значении подвижности электронов и низком значении их концентрации.

1.2 Вакуумные методы осаждения плёнок ИТО

Анализ научно-технической литературы показывает, что, начиная с 1954 года, когда впервые были получены плёнки ИТО [62], начались всесторонние

исследования электрофизических свойств этого класса материалов. На данный момент существует множество методов осаждения для получения высококачественных пленок ИТО, таких как высокочастотное (RF) магнетронное распыление [63] и магнетронное распыление постоянным током [9], испарение электронным пучком [64], импульсное лазерное осаждение (PLD) [65], спрей-пиролиз [66] и т.д.

Развитие технологий осаждения ИТО привело фактически к соревнованию за обеспечение наиболее низкого удельного сопротивления при сохранении прозрачности в оптическом диапазоне. В таблице 1.1 приведены некоторые наилучшие результаты, достигнутые при осаждении плёнок ИТО разными методами на стеклянных подложках [62].

Таблица 1.1 – Значения удельного сопротивления плёнок ИТО, осажденных разными методами

Метод осаждения	$\rho, 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	Год
Реактивное испарение	0,7	1980
Реактивное электронно-лучевое испарение	0,44	1993
Плазменное электронно-лучевое испарение	2,6	1993
Магнетронное распыление	1,79	2012
ВЧ магнетронное распыление	0,95	2002
Импульсное лазерное осаждение	1,79	2012
Осаждение из газовой фазы (CVD)	1,5	2003
Золь-гель метод	8	2002
Спрей-пиролиз	5	1981
Пирозоль-метод	1,6	2008

Приведенные результаты показывают, что плёнки ИТО, осажденные вакуумными методами, обладают наименьшими значениями удельного сопротивления. Наиболее используемыми методами вакуумного осаждения являются термическое и электронно-лучевое испарение, а также магнетронное распыление металлических и керамических мишеней.

Авторы [64, 67] проводят сравнение электрических и оптических свойств плёнок ИТО, осаждённых методами электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления. В работах отмечено, что плёнки ИТО, осажденные методом магнетронного распыления, отличаются низким удельным сопротивлением вследствие более высоких значений концентрации и подвижности носителей. Кроме того, такие плёнки более плотные и имеют ровную внешнюю границу, в то время как пленки ИТО, осажденные электронно-лучевым испарением, склонны к образованию кристаллитов нитевидной формы (рисунок 1.8).

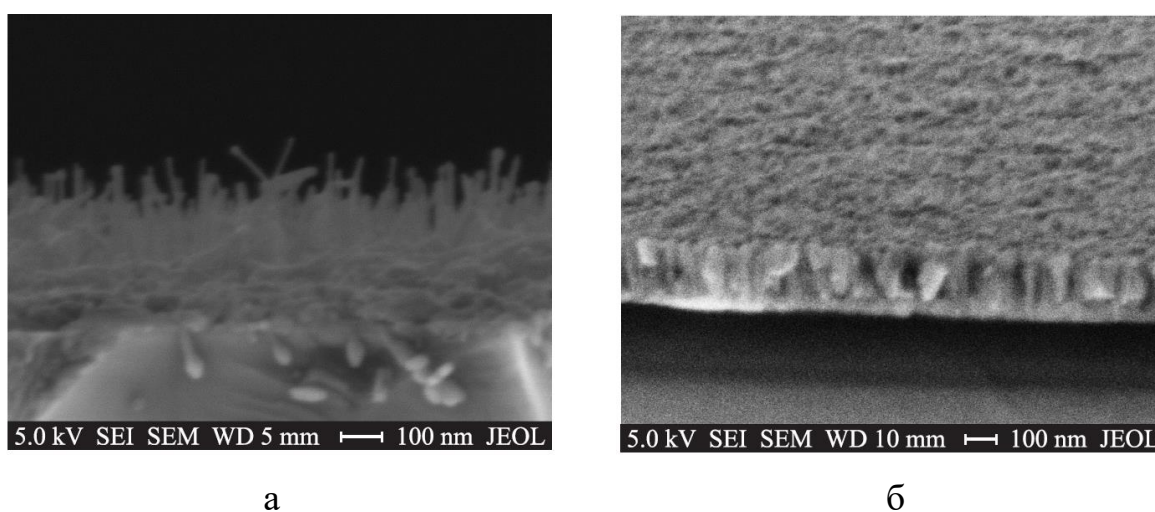


Рисунок 1.8 – Микроскопические изображения плёнок ИТО, осажденных разными методами: а – электронно-лучевое испарение; б – магнетронное напыление [67]

Оцененное значение показателя преломления плёнки ИТО, осажденной методом реактивного магнетронного распыления, в работе [68] при длине волны 420–450 нм лежит в диапазоне от 2,06 до 2,11. Для плёнки, осажденной методом электронно-лучевого испарения, в силу ее пористости показатель преломления оказывается существенно ниже: от 1,34 до 1,36.

Таким образом, с точки зрения получения наилучших электрофизических свойств плёнок ИТО наиболее перспективным методом осаждения является магнетронное распыление. При варьировании различных технологических параметров (давление рабочего газа, состав рабочей атмосферы, ток газового разряда и т.д.) данный метод позволяет управлять свойствами получаемых

покрытий в довольно широком диапазоне [29]. По этой причине в диссертационной работе более детальное рассмотрение отводится методу осаждения пленок ИТО магнетронным распылением.

Осаждение пленок ИТО может осуществляться путем распыления металлической мишени из сплава In/Sn в кислородосодержащей атмосфере или путем распыления керамической мишени ИТО в атмосфере аргона.

Поиск оптимального состава мишени для нанесения плёнок ИТО показал, что в области малых значений (от 0 до 10%) концентраций легирующего окисла SnO_2 в мишени $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ наблюдается увеличение концентрации носителей заряда. Это явление объясняется тем, что Sn^{4+} является донором, и путем замещения In^{3+} в решетке In_2O_3 появляется дополнительный электрон, который соответственно увеличивает концентрацию свободных носителей заряда. Далее, в области от 10 до 50% содержания SnO_2 в мишени $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ наблюдается монотонное уменьшение концентрации носителей заряда. Таким образом, был определен наиболее оптимальный состав магнетронной мишени для получения тонких плёнок ИТО: SnO_2 – 10%; In_2O_3 – 90% [69]. Однако, несмотря на экспериментально установленный оптимальный состав распыляемой мишени, проблема управления электрофизическими свойствами плёнок ИТО, осаждаемыми магнетронным распылением, на настоящий момент является актуальной.

В работе [70] проведено сравнение плёнок, полученных реактивным распылением мишени, состоящей из сплава индия (90%) и олова (10%), в режиме постоянного тока (режим DC) и в импульсном режиме со средней частотой 40 кГц (режим MF) в атмосферах воздуха (~21% кислорода) и газовой смеси аргона (80%) с кислородом (20%). Плёнки осаждали в течение 15 минут на подложки, температура которых составляла 20 °C, 150 °C и 200 °C. Результаты экспериментов влияния условий нанесения плёнок ИТО на их характеристики приведены в таблице 1.2, где P_0 – остаточное давление в камере; P_P – рабочее давление; N – мощность тока на мишени; $T_{\text{П}}$ – температура подложки; τ – время осаждения плёнки; h – толщина полученной плёнки.

Таблица 1.2 – Условия получения плёнок ИТО и их характеристики

Режим	P_0 , Па	P_p , Па	N , Вт	$T_{пл}$, °C	τ , мин	h , нм	ρ , Ом/□
Ag + O ₂ режим <i>MF</i>	0,013	0,07	30	200	15	254	118
	0,013	0,07	30	150	15	250	6000
	0,013	0,07	30	20	15	234	> 4000000
Ag + O ₂ режим <i>DC</i>	0,013	0,07	30	200	15	250	—
Воздух режим <i>DC</i>	0,013	0,2	20	200	15	130	23070
	0,013	0,2	20	150	15	138	> 4000000
	0,013	0,2	20	20	15	153	> 4000000

Из таблицы 1.2 видно, что режим работы магнетрона (*DC* или *MF*) заметного влияния на скорость осаждения не оказывает, но существенно влияет состав рабочего газа. Скорость осаждения пленок ИТО в смеси Ag + O₂ практически в два раза выше, чем в воздухе. Проводя рентгеноструктурный анализ плёнок ИТО на установке ДРОН-4-07 и сравнивая дифрактограммы полученных плёнок ИТО с дифрактограммой коммерческого ИТО фирмы Asahi U (рисунок 1.9), авторы сделали несколько важных выводов.

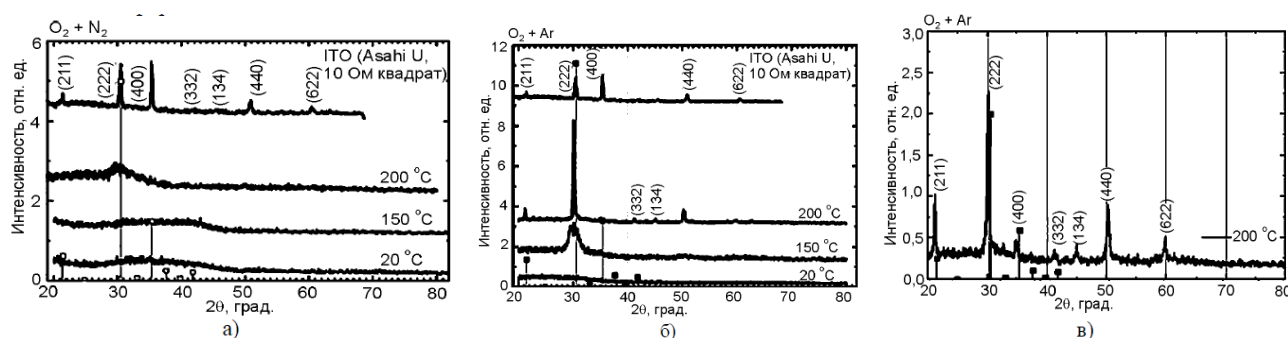


Рисунок 1.9 – Дифрактограммы плёнок ИТО, полученных в разных режимах работы магнетрона и в разных газовых средах: в режиме *DC* в среде воздуха (а); в режиме *MF* в газовой среде Ag + O₂ (б); в режиме *DC* в газовой среде Ag + O₂ (в) [71]

Во-первых, результаты исследований показали, что в *DC*-режиме работы магнетрона на дифрактограммах пленок ИТО, осажденных на подложки при комнатной температуре в газовой среде воздуха, наблюдается очень широкий

диффузный горб в области углов $2\theta = 30\div 50^\circ$, что указывает на аморфную структуру полученной пленки. С повышением температуры подложки до 150°C ширина диффузного горба уменьшается ($2\theta = 30\div 45^\circ$), а его высота увеличивается, что указывает на происходящие структурные изменения в пленке. Это согласуется с данными работы [71], в которой показано, что диффузный горб вблизи угла $2\theta = 31^\circ$ также указывает на аморфную структуру пленки ИТО.

Дифрактограммы пленок ИТО, осажденных в *MF*-режиме работы магнетрона в атмосфере газовой смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ при комнатной температуре подложки, также указывают на их аморфную структуру, что обусловлено влиянием температуры подложки на формирование их аморфной или кристаллической структуры. Пленки ИТО с кристаллической структурой в *MF*-режиме работы магнетрона в газовой смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ начинают формироваться при температуре выше 150°C . Так, на дифрактограммах таких пленок (рисунок 1.9б) при росте температуры подложки наблюдается повышение интенсивности дифракционных пиков и снижение их ширины. При температуре подложки 200°C , независимо от режима магнетронного распыления металлической мишени из сплава индий-олово, в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ и в среде воздуха формируются поликристаллические пленки ИТО, степень кристалличности которых зависит от режима работы магнетрона.

Таким образом, установлено, что без нагрева подложек образуются аморфные пленки ИТО, которые обладают высокой (более 80%) прозрачностью и высоким поверхностным сопротивлением (более $4\text{ МОм}/\square$). На подложках, нагретых до температуры 200°C , формируются кристаллические пленки ИТО с преимущественной ориентацией кристаллитов $\langle 111 \rangle$. Кристаллические пленки, осажденные в атмосфере воздуха в *DC*-режиме работы магнетрона при температуре подложки 200°C , сохраняют высокую прозрачность, а их сопротивление существенно снижается ($23\text{ кОм}/\square$) по сравнению с аморфными. Наименьшим сопротивлением ($118\text{ Ом}/\square$) обладают кристаллические пленки ИТО, полученные в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ в *MF*-режиме работы магнетрона, однако их прозрачность снижена до 40%.

Увеличение электропроводности плёнок ИТО, осажденных на нагретые до 200 °С подложки, связано с повышением подвижности носителей заряда, обусловленным как релаксацией напряжений в пленках и формированием более совершенной структуры, так и увеличением числа примесных ионов Sn^{4+} в решетке In_2O_3 , находящихся в электрически активном состоянии. Изменения оптических свойств плёнок ИТО при варьировании температуры стеклянной подложки связаны с эффектом Бурштейна – Мосса [72, 73]. Значения ширины запрещенной зоны зависят от структурного совершенства плёнок ИТО и могут изменяться в интервале 3,6–4,3 эВ: чем меньше структурное совершенство плёнок, тем больше ширина запрещенной зоны.

Похожие результаты исследований структурных свойств плёнок ИТО методом рентгеновской дифракции приведены авторами в [74] (рисунок 1.10).

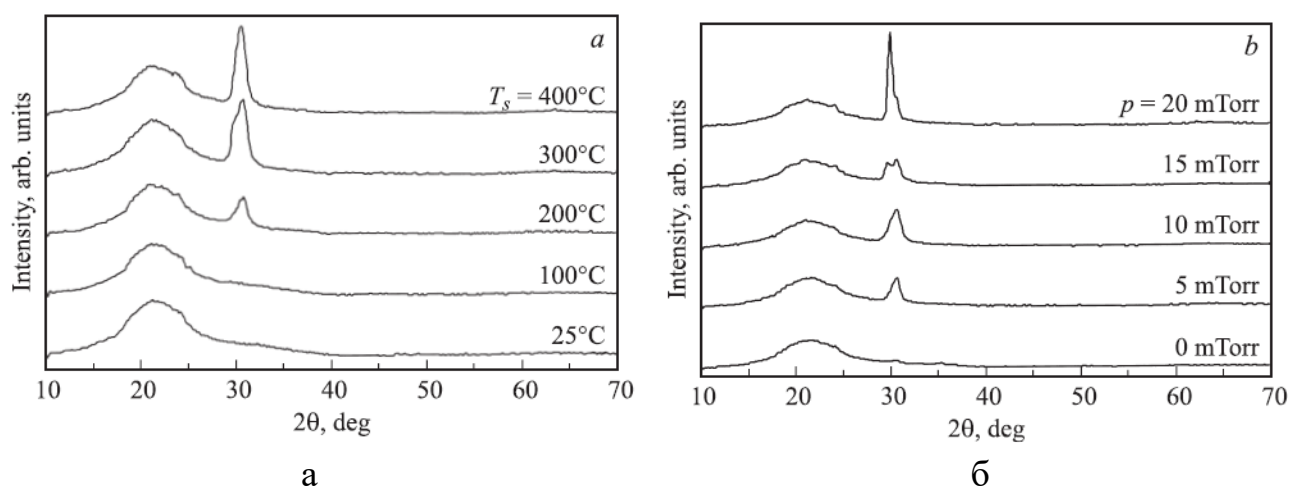


Рисунок 1.10 – Нормированные дифрактограммы плёнок ИТО как функции температуры подложки T_s (а) и давления кислорода p (б) [75]

При исследовании влияния температуры подложки на физические свойства плёнок ИТО использовалась мишень из индия с 5 ат. % содержанием олова. Осаждение осуществлялось при парциальном давлении кислорода 10 мТорр. На рисунке 1.10а показано, что при температурах подложки во время осаждения ниже 200 °С плёнки ИТО являются аморфными. При температурах подложки более 200 °С в дифрактограммах появляется дифракционный пик, соответствующий узлу решетки In_2O_3 (222), интенсивность которого возрастает. Авторы отмечают, что с

увеличением температуры подложки ширина дифракционного пика на его полувысоте снижается, что связано со снижением количества структурных дефектов плёнки и увеличением размеров зерен кристаллитов [75].

При изучении влияния парциального давления кислорода на структурные параметры плёнок ИТО использовалась также мишень с 5% атомарным содержанием олова, а температура подложки составляла 300 °С. В случае бескислородного осаждения (рисунок 1.106) плёнки ИТО аморфны, однако даже небольшое добавление кислорода в процессе роста приводит к появлению дифракционного пика (222). При давлении кислорода 10 мТорр начинает проявляться дифракционный пик вблизи $2\theta = 29,8^\circ$, соответствующий фазе SnO. При дальнейшем увеличении давления кислорода интенсивность дифракционного пика, соответствующего фазе SnO, значительно возрастает.

Дополнительно методом АСМ было установлено, что шероховатость плёнок, осажденных на подложки при комнатной температуре, составляла 5 нм и уменьшалась с ростом температуры подложки. Минимальная шероховатость 2 нм достигалась при температурах подложки более 300 °С. Изменение концентрации легирующей примеси и давления кислорода при температуре осаждения 300 °С существенного влияния на шероховатость плёнок не оказывало. Из этого можно сделать вывод, что конечное формирование кристаллической структуры плёнок ИТО происходит при температуре подложки выше 300 °С.

В работе [76] показано, что помимо нагрева подложки уменьшению сопротивления пленок ИТО способствует сопутствующее ионное асистирирование. Пленки ИТО осаждались в процессе реактивного ВЧ магнетронного распыления мишени из сплава In/Sn(94/6) в кислородсодержащей газовой смеси ($\text{Ar}/\text{O}_2 = 90/10$). Конденсация пленок производилась на стеклянные подложки при температурах 25, 50, 100, 150 °С. В ходе процесса осаждения подложки поочередно проходили области магнетрона и ионного источника. Суммарное давление газовой смеси при напылении составляло 0,25 Па; ВЧ-мощность магнетронного разряда 300 Вт, ток разряда – 30, 50 и 70 мА. Результаты исследований показали, что с увеличением тока ионной обработки удельное сопротивление пленок ИТО уменьшается при всех

температурах конденсации. Уменьшение удельного сопротивления происходило преимущественно за счет увеличения концентрации основных носителей заряда от $5 \cdot 10^{16}$ до $1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Данный факт авторы объясняют тем, что ионное ассистирование пленок ИТО в процессе их осаждения способствует формированию кислородных вакансий, увеличивающих концентрацию электронов проводимости.

Таким образом, получение оптически прозрачных пленок ИТО с высокой электропроводностью возможно при обеспечении внешних воздействий, приводящих к увеличению концентрации кислородных вакансий, а также к активации примесных атомов олова и формировании кристаллической структуры.

1.3 Изменение электрических и оптических свойств пленок ИТО при внешних воздействиях

В настоящее время практически все имеющиеся научные работы, связанные с пленками ИТО, посвящены исследованию их оптических и электрических свойств с целью их применения в качестве прозрачных проводящих контактов. При этом исследование изменения электрических и оптических свойств пленок ИТО при внешних воздействиях может способствовать созданию устройств оптоэлектроники с принципиально новыми возможностями. Тонкие пленки ИТО могут улучшить чувствительность плазмонных сенсоров за счёт того, что позволяют сдвигать плазмонную частоту в зависимости от внешних воздействий. Изменение фотоэлектрических свойств ИТО при поглощении УФ-излучения позволяет создать на его основе фотодетекторы и фотопреобразователи УФ-излучения. При воздействии электрического поля на пленки ИТО в широких пределах изменяется показатель поглощения, что дает возможность создания на их основе тонкопленочного электрооптического модулятора. При этом природа описанных явлений является слабо изученной.

Следовательно, исследование происходящих в пленках ИТО фотоиндуцированных и фотомагнитных процессов является в настоящее время задачей новой и не решенной в полном объеме.

1.3.1 Воздействие УФ-излучения на пленки ИТО

При облучении пленок ИТО УФ-излучением за счет поглощения квантов света происходит изменение электрических свойств пленок. В работе [77] показано, что при облучении пленок In_2O_3 светом ртутной газоразрядной лампы с мощностью излучения $0,223 \text{ Вт/см}^2$ регистрировалось изменение их сопротивления (рисунок 1.11).

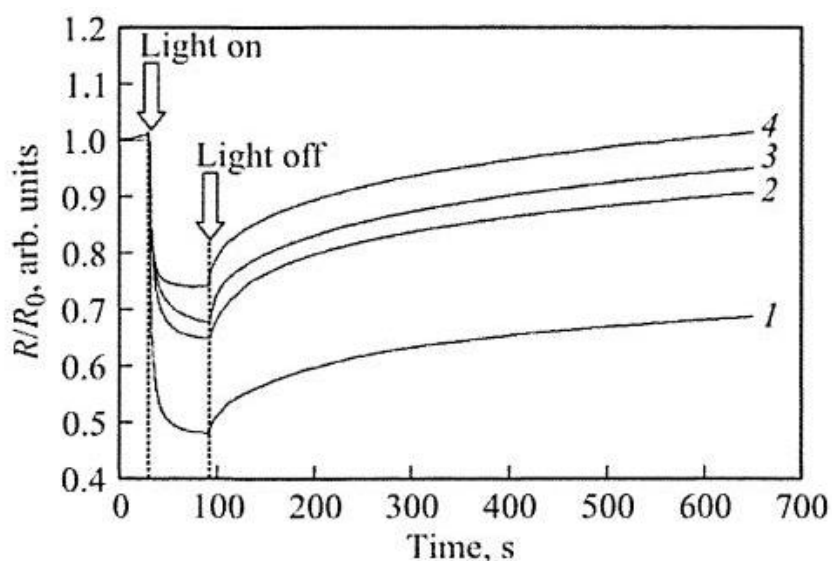


Рисунок 1.11 – Изменение сопротивления пленок In_2O_3 при их облучении УФ-излучением, осажденных при разных температурах подложек:
1 – 25 °C; 2 – 40 °C; 3 – 80 °C; 4 – 100 °C [77]

При засветке пленок In_2O_3 УФ излучением происходит уменьшение их сопротивления. Причем, наибольшую чувствительность (снижение сопротивления на 52 %) показывают аморфные пленки с высоким удельным сопротивлением.

В настоящее время существует несколько предположений, объясняющих влияние УФ-излучения на электрические свойства пленок In_2O_3 : это генерация экситонных пар, десорбция кислородных адсорбатов и фотовосстановление [78].

Ширина запрещенной зоны пленок оксида индия в зависимости от способа изготовления может иметь значение от 3,6 эВ до 4,3 эВ. В связи с этим при облучении пленки оксида индия светом с длиной волны менее 355 нм будет

наблюдаться переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Однако в спектре используемой в исследованиях ртутной газоразрядной лампы полосы с длиной волны менее 355 нм имеют малую интенсивность [77]. Поэтому такое снижение сопротивления пленки оксида индия, вероятнее всего, обусловлено большим количеством поверхностных дефектов и межзеренных границ, которые приводят к изменению зонной структуры оксида индия. Следовательно, переход электрона из валентной зоны в зону проводимости возможен и при энергиях света меньших ширины запрещенной зоны [78, 79]. В результате описанного перехода будут образовываться экситонные пары. Однако при выключении источника УФ-излучения ожидаемого резкого скачка увеличения сопротивления пленки In_2O_3 не происходит.

Второе предположение, объясняющее влияние УФ-излучения на изменение электрических свойств пленок In_2O_3 , связано с десорбцией кислородных адсорбатов. Десорбция кислородных адсорбатов с поверхности пленки In_2O_3 во время облучения УФ-светом теоретически может увеличить подвижность носителей заряда и повысить проводимость пленки [80]. Такое влияние УФ-излучения на проводимость пленки оксида индия в данном случае возможно, но оно не является доминирующим.

Третьим предполагаемым процессом, поясняющим наблюдаемое явление, является механизм фотовосстановления. При поглощении пленкой In_2O_3 УФ-излучения фотообразованная дырка рекомбинирует с электроном в связи $\text{In} - \text{O}$. Это в свою очередь вызывает разрушение химической связи $\text{In} - \text{O}$. Освобождение атомов кислорода и их миграция к поверхности пленки, где каждые два атома кислорода образуют молекулу O_2 , ведут к формированию кислородных вакансий, являющихся источниками электронов проводимости [81, 82].

Описанное снижение сопротивления пленок оксида индия при их облучении УФ-излучением может применяться при создании измерителя энергии импульсов эксимерных лазеров. Так, в работе [83] с использованием пленок ИТО измерялась энергия излучения KrF эксимерного лазера Coherent COMPex 102F. Длина волны лазера составляла 248 нм, длительность лазерного импульса – 22 нс. Энергия

импульса лазерного излучения варьировалась от 10 до 150 мДж. При поглощении излучения лазера пленкой ИТО появляющаяся на электродах во время облучения разность потенциалов регистрировалась с помощью осциллографа [84]. Авторами было продемонстрировано, что погрешность измерений с помощью измерителя на основе фотоэлектрического отклика ИТО не превышает погрешность измерений детектора на основе пирозлектриков. Диапазон плотностей энергий, регистрируемых детектором без дополнительных модификаций, составляет от 200 мкДж/см² до 78 мДж/см². Чувствительный элемент на основе пленки ИТО обладает большим быстродействием по сравнению с пирозлектрическим детектором. При этом поскольку пленки ИТО не обладают пирозлектрическим эффектом, то разрабатываемый измеритель не подвержен влиянию механических воздействий. Температура чувствительного элемента оказывает меньшее воздействие на показания прибора, что позволяет использовать его для непрерывных измерений энергии. Исследуемый измеритель, в отличие от пирозлектрического детектора, не требует калибровки нулевого значения энергии.

Другое практическое применение изменения электрического сопротивления пленок ИТО при их облучении УФ-излучением демонстрируется в работах [85] и [86], где авторы используют влияние УФ-излучения на изменение электрических свойств ИТО для повышения чувствительности газовых сенсоров. Так, в [85] авторы отмечают, что при помещении образца ИТО в среду NO₂ его электропроводность начинает снижаться. При последующем перемещении образца в атмосферу сухого воздуха электропроводность продолжает снижаться (рисунок 1.12). Однако при сопутствующем облучении образца ИТО УФ-излучением при перемещении его из атмосферы NO₂ в атмосферу сухого воздуха происходит отклик образца и его электропроводность начинает увеличиваться.

Исследования чувствительности пленок ИТО к УФ-излучению приводятся и в [86], где авторы исследуют временные зависимости спада фотопроводимости In₂O₃ после выключения УФ в среде воздуха, вакуума и аргона при комнатной температуре (рисунок 1.13).

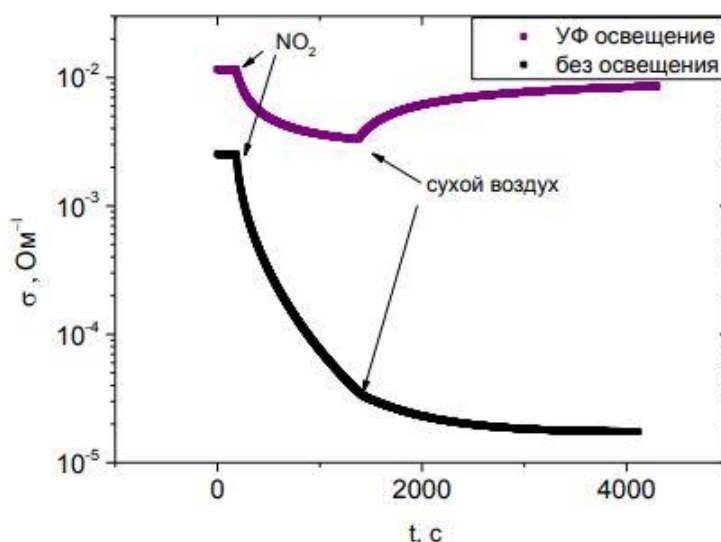


Рисунок 1.12 – Отклики ИТО на изменение атмосферы окружающих газов при облучении УФ и после облучения [85]

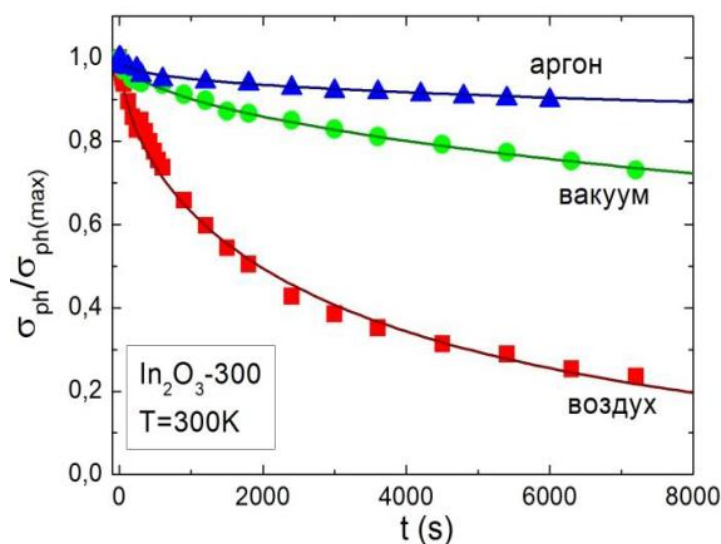


Рисунок 1.13 – Кинетика спада фотопроводимости образца In_2O_3 в атмосфере воздуха, вакуума и аргона [86]

Анализ результатов показывает: спад фотопроводимости в вакууме и аргоне происходит значительно медленнее, чем на воздухе, а это свидетельствует, что в наблюдаемом явлении важную роль играют молекулы кислорода.

Таким образом, приведенные исследования указывают на наличие отклика электропроводности пленок ИТО при их облучении УФ-излучением. Однако детальное описание механизмов отклика в работах не приводится.

1.3.2 Возбуждение плазмонного резонанса в пленках ИТО

Большой интерес в современной физике при исследовании наночастиц металлов и тонких электропроводящих пленок представляет резонансное возбуждение поверхностных плазмонов – коллективных колебаний электронов проводимости металла при их взаимодействии с электрическим полем световой волны вблизи границы раздела металл/диэлектрик [87–89]. При падении света на границу металл/диэлектрик под углом, превышающим угол полного внутреннего отражения, часть света проникает в металл и распространяется в нем в виде быстро затухающей электромагнитной волны. Последняя возбуждает колебания свободных электронов металла. Коллективные колебательные движения электронов принято описывать как квазичастицы – поверхностные плазмоны (рисунок 1.14) [88].

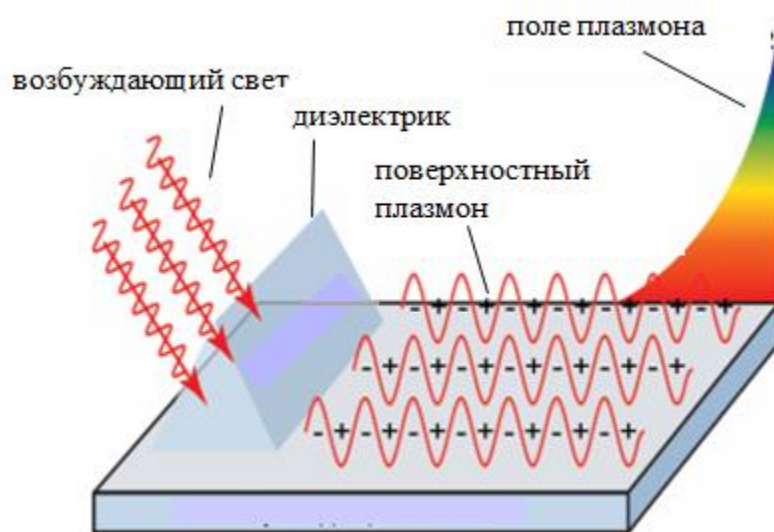


Рисунок 1.14 – Возбуждение поверхностного плазмона на проводящей пленке

Если проводящая пленка достаточно тонкая, то значительная часть затухающей в металле электромагнитной волны достигает противоположной поверхности пленки. И тогда резонанс поверхностных плазмонов становится чувствительным к свойствам той среды, которая контактирует с пленкой с внешней

стороны. От её диэлектрической постоянной зависит положение минимума кривой плазмонного резонанса.

Для эффективного возбуждения таких колебаний частота света должна быть ниже собственной частоты колебаний электронов (плазмонной частоты) [89]. Поэтому при возбуждении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в металлических пленках используется свет с частотой видимого и ближнего инфракрасного диапазона спектра, так как плазмонная частота большинства металлов находится в ультрафиолетовой области. Частота плазмонного резонанса зависит от концентрации носителей заряда:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e^* \varepsilon \varepsilon_0}}, \quad (1.1)$$

где n – концентрация свободных носителей заряда;

e – элементарный электронный заряд;

m_e^* – эффективная масса электронов;

ε – диэлектрическая проницаемость материала;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Изменение состава среды на поверхности электропроводящего материала смещает резонансную частоту. Это смещение может использоваться для характеристики свойств нанесенного вещества [92].

Перед такими датчиками открылась широкая область применений: научные исследования в области биохимии, обнаружение опасных загрязнений, отравляющих и химически вредных примесей в питьевой воде, контроль концентрации разных ингредиентов [93]. Появилась возможность быстрого обнаружения вредных вирусов, бактерий, биохимических веществ в жидкостях. В связи с этим исследование закономерностей возбуждения поверхностного плазмонного резонанса, а также исследование новых резонансных материалов представляется актуальной задачей.

Традиционно в качестве плазмонного материала используются золото, серебро, алюминий и медь [94–97]. Прозрачные проводящие оксиды (ТСО)

являются хорошими кандидатами плазмонных материалов, работающих в инфракрасном диапазоне частот из-за их низких оптических потерь и долговечности. Концентрация свободных носителей в ТСО может быть достаточно высокой, чтобы этот материал демонстрировал металлоподобное поведение в ближнем инфракрасном и среднем инфракрасном диапазонах и мог использоваться для манипуляции световым излучением (рисунок 1.15) [6]. Более того, в отличие от оптических свойств благородных металлов, которые нельзя настроить или изменить, диэлектрическую проницаемость ТСО можно регулировать с помощью легирования и/или процесса изготовления [98–101], что обеспечивает определенные преимущества для проектирования различных плазмонных и нанофотонных устройств.

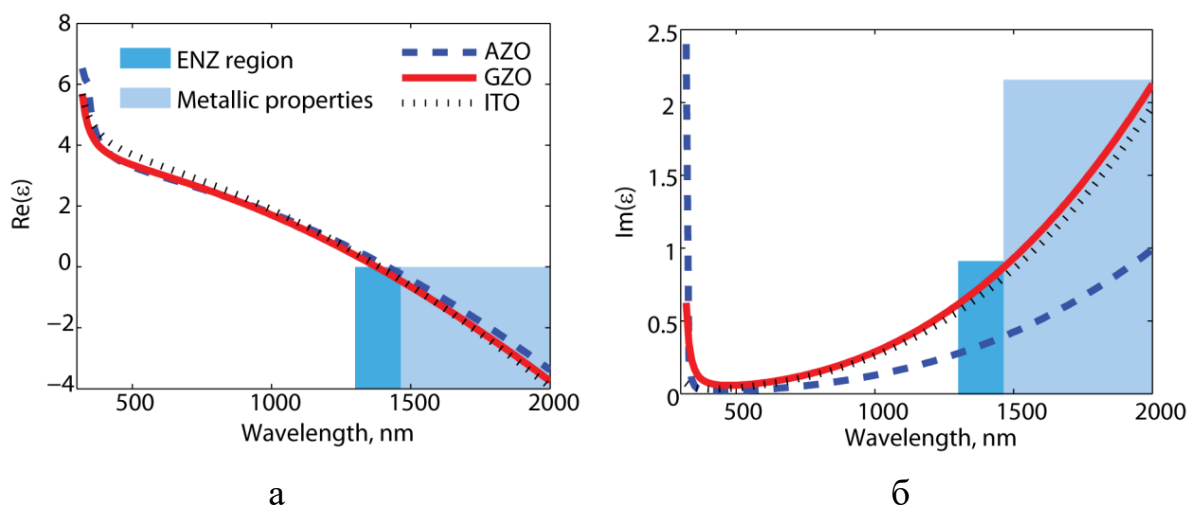


Рисунок 1.15 – Дисперсия действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости высоколегированных прозрачных проводящих оксидов: AZO – оксид цинка, легированный алюминием; GZO – оксид цинка, легированный галлием; ITO – оксид индия, легированный оловом [6]

В качестве примера практического использования в работе [99] представлено исследование волоконно-оптического датчика для обнаружения газообразного хлора с использованием метода поверхностного плазмонного резонанса. Газочувствительный волоконно-оптический датчик состоит из безсердцевинного оптоволокна с нанесенными на его поверхности пленками серебра (40 нм) и оксида цинка (18 нм). При контактировании такой системы с газообразным хлором при

концентрации от 10 ppm до 100 ppm авторы наблюдали сдвиг резонансной длины волны на 39 нм.

В работе [102] авторы показывают, что применение массивов из гексагональных дисков, в составе которых присутствует ИТО, позволяет увеличить чувствительность в 10 раз. Подобный подход демонстрируется и в [103], где исследовалось возбуждение ППР в периодических массивах микродисков ИТО и Au. Возбуждение ППР в таких структурах находится в инфракрасной области спектра.

В [104] авторы, исследуя массивы из наностержней ИТО, приходят к выводу, что при различной обработке сформированной структуры длина волны наблюдаемого плазмонного резонанса может смещаться как в длинноволновую область спектра при отжиге структуры в кислородосодержащей среде, так и в коротковолновую область при отжиге ИТО в бескислородной среде (рисунок 1.16).

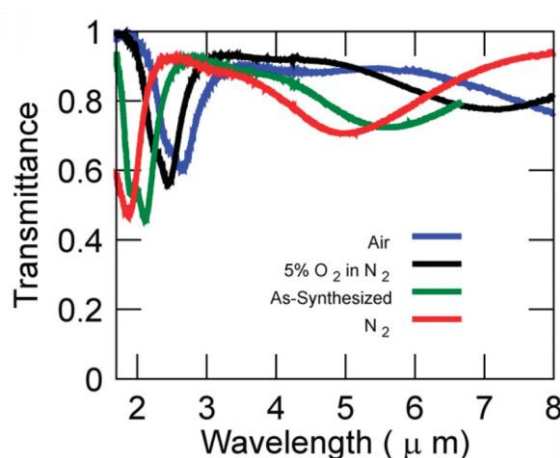


Рисунок 1.16 – Спектры коэффициента пропускания массивов наностержней ИТО, отожженных в воздухе, в смеси 5% кислорода и газообразного азота, а также в атмосфере чистого азота [104]

Смещение плазмонного резонанса при такой обработке ИТО, по всей видимости, связано с изменением концентрации электронов проводимости в ИТО. Возможность обеспечения в пленках ИТО высокого значения концентрации электронов проводимости позволяет сместить длину волны плазмонного резонанса в видимую область спектра. Подобный результат наблюдается и в работе [105].

Таким образом, при изменении в пленках ИТО концентрации электронов проводимости путем выбора режимов их легирования и осаждения появляется возможность управления «плазменным краем» поглощения и отражения, что является весьма актуальным для анализа химических и биологических веществ. Это позволяет получить плазмонный резонанс на той длине волны, где чувствительность оптического сенсора будет максимальной.

1.3.3 Изменение электрических и оптических свойств пленок ИТО при воздействии электрического поля

Перспективной для практического применения является возможность модуляции распределения свободных носителей заряда в приповерхностном слое тонкой пленки ИТО при приложении внешнего электрического поля. В работе [106] авторами показано, что под действием приложенного электрического поля к конденсаторной структуре Au/ITO/SiO₂/Au на границе «диэлектрик – проводящий оксид» образуется аккумулирующий слой (рисунок 1.17), в результате чего происходит изменение зонной диаграммы (рисунок 1.17 б) и возникает увеличение концентрации носителей заряда с $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (рисунок 1.17 в).

Описание изменения действительной части показателя преломления описывается моделью Друде – Лоренца:

$$\Delta n_{\text{index}} = \frac{-e^2 \lambda_0^2}{8\pi^2 c^2 \varepsilon_0 n_{\text{index}}} \left(\frac{\Delta n}{m_e^*} + \frac{\Delta p}{m_h^*} \right), \quad (1.2)$$

где Δn и Δp – избыточные плотности электронов и дырок в слое накопления сверх их значений в условиях равновесной плоской зоны;

e – элементарный электронный заряд;

λ_0 – длина волны в свободном пространстве;

c – скорость света в вакууме;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

m_e^* и m_h^* – эффективные массы электронов и дырок соответственно.

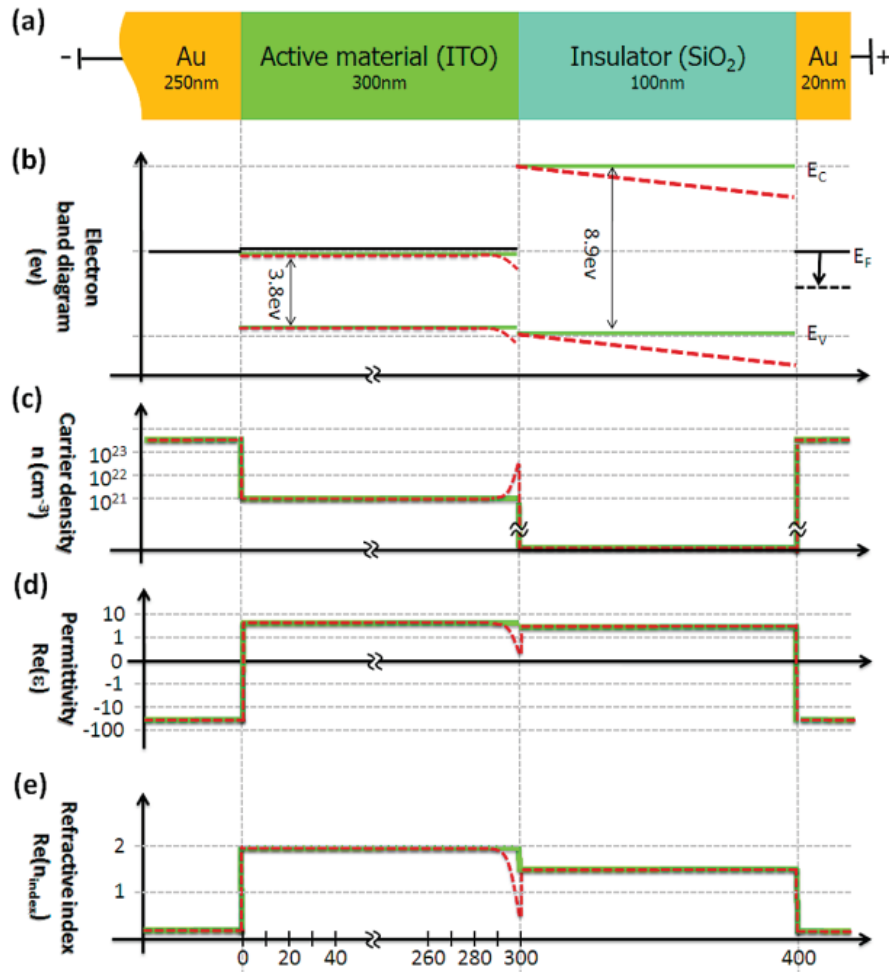


Рисунок 1.17 – МОП-структура с накоплением заряда (красный пунктир) и без него (сплошной зеленый) [106]

Упрощенная модель Друде показывает, что при приближении концентрации носителей заряда к значению 10^{21} см^{-3} создаются значительные изменения показателя преломления в видимой области. Изменение показателя преломления связаны со сдвигом плазменной частоты в сторону видимых частот с увеличением плотности носителей и может быть описано моделью Друде для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}, \quad (1.3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала;

ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость;

ω – угловая частота;

ω_p – плазменная частота;

Γ – частота релаксации.

Рассчитанная таким образом дисперсия диэлектрической проницаемости в предположении, что $\varepsilon_\infty = 1$, $\Gamma = 0$ и $m^* = m_e$ (масса покоя электрона), приведена на рисунке 1.18 [106].

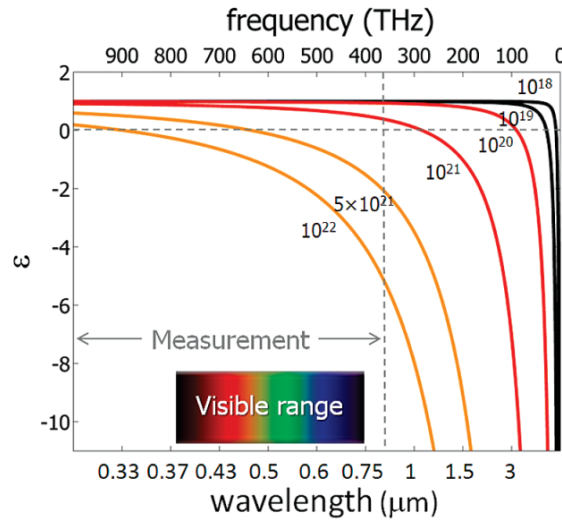


Рисунок 1.18 – Дисперсия диэлектрической проницаемости при изменении концентрации носителей [106]

Для каждой кривой на рисунке 1.18 плазменная частота соответствует точке, где $\varepsilon = 0$. Две черные кривые иллюстрируют типичные вырожденные полупроводники. Начиная с плотности носителей 10^{18} см^{-3} , приложенное напряжение формирует тонкий аккумулирующий слой с плотностью носителей 10^{19} см^{-3} и сдвигает плазменную частоту в сторону видимых частот в этом слое. Толщина аккумулирующего слоя по разным оценкам не превышает нескольких нанометров [107, 108]. В случае ИТО с равновесной плотностью носителей 10^{20} см^{-3} при накоплении возможно увеличение плотности носителей заряда в аккумулирующем слое до 10^{21} см^{-3} , что соответствует сдвигу частоты плазмы в сторону более высоких частот ближнего инфракрасного диапазона. В этом случае существенные изменения диэлектрической проницаемости накопительного слоя происходят на видимых частотах.

Такое изменение концентрации носителей заряда в тонком слое ИТО вблизи границы раздела ИТО/диэлектрик, во-первых, приводит к изменению его удельного электрического сопротивления. Это делает возможным применение ИТО в качестве тонкого канального слоя тонкопленочного транзистора при условии подбора толщины ИТО и начальной концентрации для его полного перекрытия под действием электрического поля. Во-вторых, по мере увеличения плотности носителей заряда в приграничном слое вблизи границы ИТО/диэлектрик его свойства приближаются к металлическим, а локальная диэлектрическая проницаемость уменьшается. Следовательно, воздействие электрического поля приводит к возможности модуляции показателей преломления и поглощения ИТО вблизи границы раздела ИТО/диэлектрик. Такая особенность плёнок ИТО делает перспективным их применение в адсорбционных электрооптических модуляторах оптического и ИК-излучения. Обе области применения изменения электрических и оптических свойств пленок ИТО при воздействии электрического поля имеют высокую актуальность для исследований.

1.4 Формулировка цели диссертационной работы

Сочетание оптических и электрических характеристик плёнок ИТО делают их необходимым и перспективным материалом для изготовления приборов оптоэлектроники. Основная часть научных работ исследовательских коллективов посвящена разработке технологии синтеза плёнок ИТО. Исследованию происходящих при синтезе пленок ИТО процессов, приводящих к обеспечению высоких значений электропроводности и оптической прозрачности в видимой области спектра, посвящено значительно меньше внимания. Однако именно комплексное изучение таких процессов в сочетании с исследованием электрофизических и оптических свойств тонких пленок ИТО позволит обеспечить основу для получения их низкого электрического сопротивления. Важным аспектом здесь являются исследования изменения электрических и оптических свойств пленок ИТО при внешних воздействиях. Проведение таких исследований

является актуальным и в значительной степени позволит расширить области применения пленок ИТО.

В связи с изложенным выше цель данной работы заключается в разработке технологических основ синтеза тонких низкоомных оптически прозрачных плёнок ИТО методом магнетронного распыления, комплексное исследование их оптических и электрофизических свойств, а также формирование на их основе multifunctional покрытий для создания приборов оптоэлектроники и радиофотоники.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1) на основании физико-химической и технологической проработки разработать технологические основы синтеза тонких плёнок ИТО с удельным сопротивлением менее $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при интегральном коэффициенте пропускания в видимой области более 85% методом реактивного магнетронного распыления;

2) провести комплексные исследования физических (атомно-кристаллическая структура, морфология поверхности, фазовый состав), оптических (пропускание, отражение и поглощение излучения) и электрических (тип проводимости, зонно-энергетические характеристики, удельное сопротивление, параметры носителей заряда) свойств тонких плёнок ИТО;

3) провести исследование взаимосвязи электрических и оптических свойств пленок ИТО при изменении концентрации носителей заряда в их объеме с целью создания приборов оптоэлектроники и радиофотоники;

4) провести исследование фотоиндуцированных процессов в пленках ИТО при воздействии УФ-излучения;

5) оценить возможности применения плёнок ИТО для создания оптоэлектронных и радиофотонных приборов.

Глава 2 Технология синтеза тонких пленок ИТО. Физические, оптические и электрические свойства

В данной главе приводятся описания технологического, измерительного и аналитического оборудования, а также результаты разработки технологии синтеза низкоомных тонких плёнок ИТО и исследования их физических, оптических, электрических свойств.

Основные результаты проведенных исследований опубликованы в работах [16, 98, 111–114, 117, 118, 120, 129, 130–137, 146, 149].

2.1 Методики исследований свойств плёнок ИТО. Технологическое, измерительное и аналитическое оборудование

Изготовление экспериментальных образцов осуществлялось с использованием установки вакуумного напыления тонких пленок EPOS-PVD. Установка оснащена двухступенчатой системой получения высокого вакуума на основе турбомолекулярного насоса с автоматическим управлением. Осаждение тонкопленочных структур реализуется DC магнетронной системой распыления, подключенной к источнику питания APEL-M-1.5. Осаждение тонких пленок металлов проводится с использованием резистивного термического испарения. В процессе осаждения тонкопленочных покрытий в рабочей камере предусмотрен нагрев подложек до 500 °C резистивным нагревателем. В качестве рабочих газов для магнетронного распыления реализована система подачи в зону распыления мишени аргона и кислорода через двухканальную систему регуляторов расхода газа РРГ-12.

Структура поверхности экспериментальных образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Nanoeducator I (ООО «НТ-МДТ», Россия), растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 55 с блоком Raith 150TM (Carl Zeiss, Германия). Элементный состав анализировался с помощью ИК-спектрометра Фурье Infracum FT-801 с приставкой на отражение, а также с

использованием растрового электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония) с микроанализатором Quantax 50 EDX (Bruker, Германия). Толщины исследуемых плёнок ИТО определялись по торцевым РЭМ-изображениям сколов подложек с нанесенной пленкой, а также измерялись с помощью оптических профилометров PROFILM3D (Filmetrics, США) и SuperView W1 (Chotest, КНР). Эксперименты по исследованию оптических характеристик плёнок ИТО и эмиссионного спектра плазмы газового разряда при синтезе ИТО проводились с использованием спектрометра AvaSpec-ULS2048 (Avantes, Голандия), а также спектрофотометров UV-2700 и UV – 3600 plus (Shimadzu, Япония). Эллипсометрические измерения выполнялись с помощью спектрального эллипсометрического комплекса «Эллипс 1891 САГ» (НПК «Центр нанотехнологий», Россия). Рентгенофазовый анализ проводился посредством рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Швейцария) с полупроводниковым Si Пельтье-детектором, а также с использованием дифрактометра настольного рентгеновского «Дифрей-401» (АО «Научные приборы», Санкт-Петербург). Измерение ионного состава плазмы газового разряда осуществлялось квадрупольным масс-спектрометром RGA-300 (Stanford Research Systems, США).

2.2 Технология осаждения плёнок ИТО методом реактивного магнетронного распыления

Подготовка образцов является важной частью исследования, поскольку от этого этапа во многом зависят свойства исследуемых плёнок. Для исследования электрофизических свойств плёнки ИТО осаждались на диэлектрические ситалловые подложки СТ-50-1 размером 600х480х0,6 мм. В качестве подложек для исследования оптических свойств плёнок ИТО использовались подложки двух типов: предметное стекло размером 75х25х1 мм для измерения оптических характеристик в видимом диапазоне и кварцевое стекло KB-1 размером 20×20×4 мм для измерения оптических характеристик в расширенном спектральном диапазоне.

Исследование морфологии поверхности и состава, а также проведение рентгенофазового анализа образцов пленок ИТО проводилось при их нанесении на полированные полупроводниковые подложки из нелегированного высокоомного кремния.

Очистка. Перед нанесением тонких плёнок ИТО непосредственно перед помещением в вакуумную камеру подложки подвергали тщательной очистке [109].

Очистка ситалловых, стеклянных и кремниевых подложек проводилась в растворе перекиси водорода и аммиака в воде $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$. Полный технологический цикл очистки подложек по данной технологии включает: кипячение в указанном растворе в течение 20 мин, промывку в деионизованной воде, подогретой до 50–60 °С, в течение 5–10 мин (до полной отмывки от раствора, т.е. до образования сплошной плёнки воды без разрывов), кипячение в дистиллированной воде в течение 10 мин с последующей обработкой в парах изопропилового спирта в течение 30 мин. Такая методика обладает лучшими обезжиривающими свойствами по сравнению с органическими растворителями и не вызывает повышения микронеровностей поверхности [110].

Осаждение пленок ИТО. Для проведения исследований тонкие пленки ИТО осаждались на установке вакуумного напыления тонких пленок EPOS-PVD методом реактивного магнетронного распыления мишени In(90%)/Sn(10%) в кислородосодержащей атмосфере на предварительно очищенные подложки. Для предотвращения захвата примесей растущей в процессе осаждения пленкой ИТО перед ее осаждением предварительно проводилась продувка каналов подачи в рабочую камеру аргона и кислорода, а также осуществлялась очистка мишени в среде рабочей атмосферы («тренировка» мишени).

При достижении рабочей атмосферы производилось осаждение пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления при температуре подложек 300 °С в течение 20 мин при токе разряда 0,15 А.

Как было отмечено в главе 1, получение оптически прозрачных пленок ИТО с высокой электропроводностью возможно при обеспечении внешних воздействий, приводящих к увеличению концентрации кислородных вакансий, а также к

активации примесных атомов олова и формированию кристаллической структуры [98, 111, 112].

Важнейшим фактором при осаждении пленок ИТО с минимальным удельным сопротивлением и максимальным коэффициентом пропускания является подбор состава газовой смеси аргон-кислород [113, 114]. Диапазон изменения процентного содержания кислорода в составе газовой смеси, встречающийся у различных научных коллективов, изменяется в пределах от 5 до 35% [57, 115–117]. Следует отметить, что оптимальное соотношение газов Ar и O₂ в составе рабочей смеси для конкретных условий осаждения может изменяться в некоторых пределах в зависимости от скорости откачки атмосферы из вакуумной камеры, мощности разряда магнетронной распылительной системы, температуры подложки во время осаждения и т.д.

Экспериментальный подбор оптимального соотношения парциальных давлений аргона и кислорода при корректировке технологии осаждения тонких пленок на установке EPOS-PVD осуществлялся путем постепенного снижения парциального давления O₂ рабочей смеси газов Ar + O₂ в вакуумной камере от напыления к напылению на 3–5% относительно начального его содержания в составе газовой смеси в 30%. Такое снижение производилось до тех пор, пока в растущей пленке не стали появляться недоокисленные атомы In и Sn, т.е. пока прозрачность полученных пленок ИТО не начала ухудшаться. Проводимость и прозрачность недоокисленных пленок ИТО, осажденных при недостатке кислорода, удается значительно повысить посредством последующего отжига в кислородосодержащей атмосфере, в процессе которого происходит перестройка структурной сетки ИТО и неполные окислы восстанавливаются до полных [118]. Проводимость пленок ИТО, осажденных с избытком кислорода, также удается повысить путем их последующего отжига в бескислородной среде, в результате которого происходит кристаллизация пленок, активация примесных атомов олова и образование кислородных вакансий.

Таким образом, для определения оптимального содержания кислорода в составе рабочей газовой атмосферы было подготовлено 8 серий экспериментальных

образцов пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении кислорода, по 5 штук в каждой серии для усреднения результата. Парциальное давление Ar во время напыления составляло $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и не менялось, обеспечивая стабильное горение магнетронного разряда; парциальное давление O₂ постепенно снижалось в диапазоне от $1,13 \cdot 10^{-3}$ до $3,6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. После осаждения пленки ИТО прекращалась подача рабочих газов и без развакуумирования рабочей камеры образцы подвергались высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин.

Результаты измерения поверхностного сопротивления пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении кислорода в рабочую камеру с целью определения оптимального значения для осаждения низкоомных пленок ИТО, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты определения оптимального содержания кислорода в составе рабочей газовой смеси для осаждения низкоомных пленок ИТО

Серия образцов	P _{O2} , мм рт. ст.	ρ _S до отжига, Ом/□	ρ _S после отжига, Ом/□
1	$1,13 \cdot 10^{-3}$	2475	661
2	$9,4 \cdot 10^{-4}$	1107	85,2
3	$8,5 \cdot 10^{-4}$	1021	78,9
4	$7,2 \cdot 10^{-4}$	873	49,4
5	$6,1 \cdot 10^{-4}$	639	13,0
6	$5,2 \cdot 10^{-4}$	316	8,6
7	$4,3 \cdot 10^{-4}$	594	24,5
8	$3,6 \cdot 10^{-4}$	681	37,3

В результате корректировки технологических режимов осаждения пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления было установлено, что наименьшим удельным поверхностным сопротивлением и высокой оптической прозрачностью обладают пленки, осажденные при распылении мишени In(90%)/Sn(10%) в смеси газов Ar (при парциальном давлении $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) / O₂ (при парциальном давлении $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) и температуре подложки 350 °С при токе разряда 0,3 А с последующим отжигом в вакууме при температуре 450 °С

в течение 20 мин. Проведение высокотемпературного отжига пленок ИТО способствует снижению удельного поверхностного сопротивления более чем на порядок. Измерение толщины полученных образцов пленок ИТО показала, что при увеличении парциального давления напускаемого кислорода более $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. толщина осаждаемых покрытий при неизменных других параметрах резко снижается с 60 нм до 10–15 нм, что по всей видимости обусловлено снижением скорости распыления мишени.

На рисунке 2.1 приведены зависимости изменения тока и падения напряжения в плазме газового разряда при изменении парциального давления кислорода в рабочей камере [119].

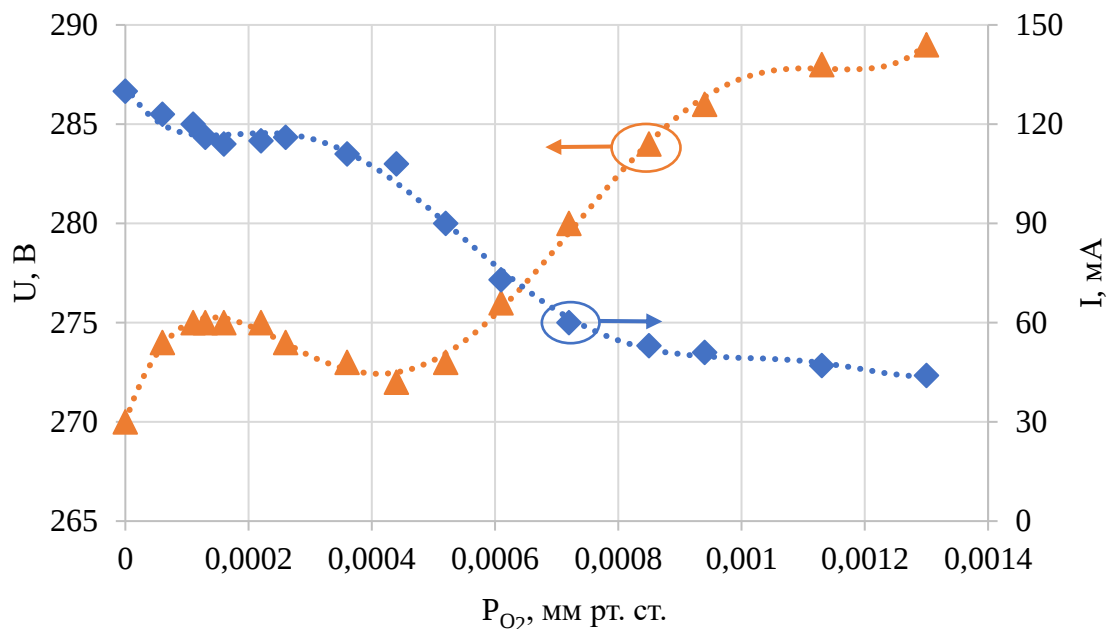


Рисунок 2.1 – Зависимости изменения тока и падения напряжения в плазме газового разряда при изменении парциального давления напускаемого кислорода (парциальное давление аргона постоянное и составляет $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.)

Значительное снижение тока газового разряда и, соответственно, увеличение падения напряжения в разрядном промежутке наблюдаются при увеличении парциального давления напускаемого в рабочую камеру кислорода больше $5,0 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Это обусловлено переходом работы магнетрона в оксидный

режим, связанный с окислением поверхности распыляемой мишени [120]. Стоит заметить, что именно при парциальном давлении напускаемого кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. осаждаемые пленки ИТО имеют наименьше удельное сопротивление и высокую оптическую прозрачность.

Эмиссионные спектры плазмы газового разряда, полученные в ходе осаждения пленок ИТО при разных парциальных давлениях напускаемого в зону распыления мишени кислорода, были измерены с использованием спектрометра AvaSpec-ULS2048 и представлены на рисунке 2.2.

Расшифровка эмиссионных линий излучения плазмы газового разряда осуществлялась по таблицам спектральных линий [121], а также уточнялась по базе данных «Atomic Spectra Database» [122]. Полученные эмиссионные спектры плазмы магнетронного разряда при осаждении ИТО отражают зависимость изменения интенсивности спектральных линий излучения плазмы при изменении парциального давления напускаемого кислорода. Однако расшифровка эмиссионных линий показала, что практически все наблюдаемые в видимом диапазоне спектра линии с высокой интенсивностью принадлежат ионам аргона и кислорода.

Присутствующие эмиссионные линии разнозарядных ионов металлов обладают значительно меньшей интенсивностью и соответствуют по большей части редким неустойчивым валентностям. Стоит отметить, что выбор соотношения интенсивностей определенных эмиссионных линий, соответствующих кислороду и аргону, и их соотношение с эмиссионной линией трехвалентного индия на длине волны 450,85 нм может позволить контролировать корректный состав рабочей газовой смеси при синтезе низкоомных пленок ИТО.

Более точный контроль состава газовой атмосферы можно осуществлять, ориентируясь на интенсивность спектральных линий ионов In^{+3} и Sn^{+4} , но согласно таблицам спектральных линий [121] они находятся в ближней ИК-области за пределами диапазона чувствительности используемого спектрометра AvaSpec-ULS2048.

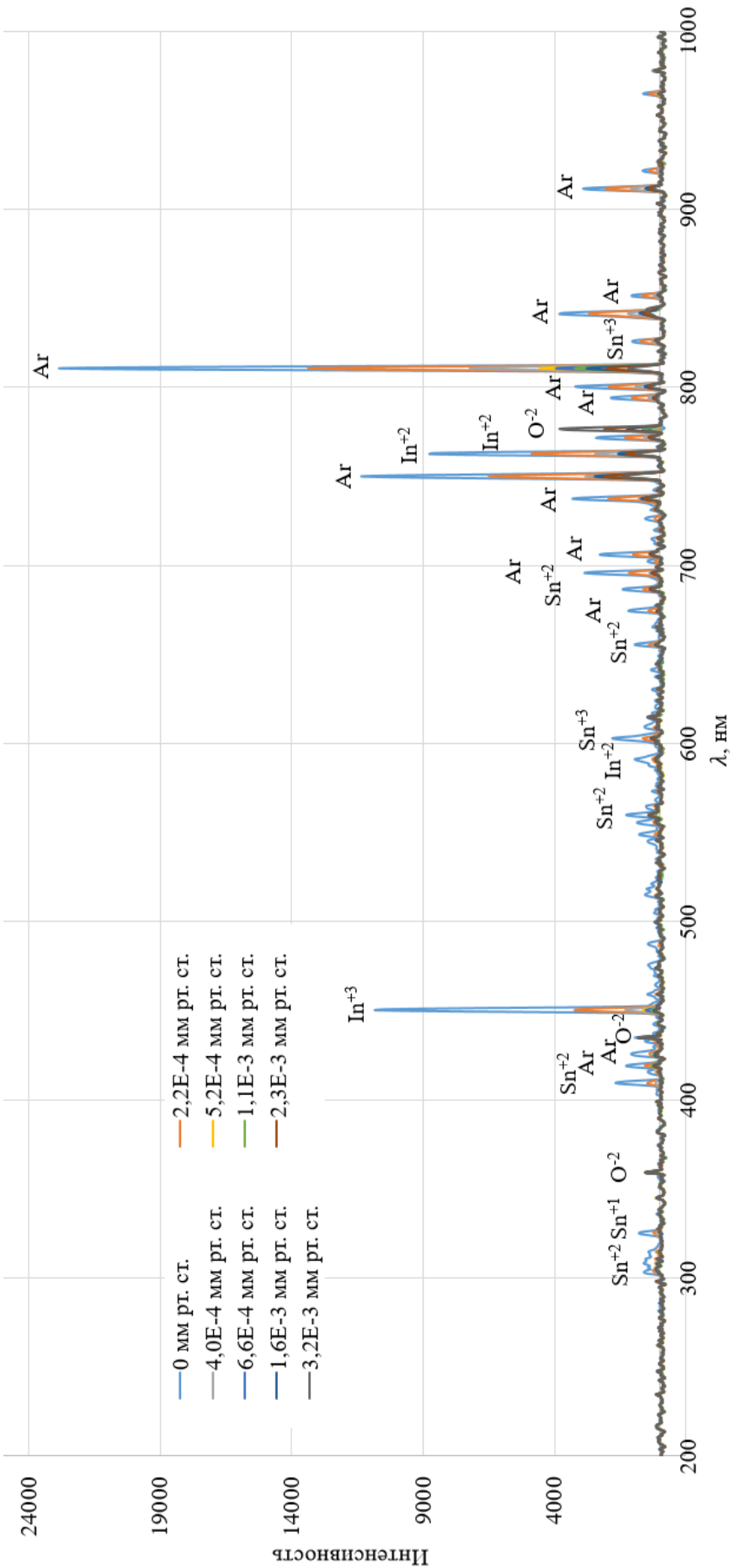


Рисунок 2.2 – Эмиссионные спектры плазмы газового разряда при изменении парциального давления напускаемого кислорода (парциальное давление аргона постоянное и составляет $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.)

Для установления взаимосвязи содержания кислорода в составе рабочей газовой смеси и свойств осаждаемых пленок ИТО были проведены исследования ионного состава плазмы газового разряда модифицированным анализатором остаточных газов RGA-300. Магнетронный разряд характеризуется высокой степенью ионизации материала мишени и, следовательно, значительным присутствием ионов металлов в плазме [124]. Поскольку осаждение пленок ИТО осуществляется в смеси газов Ar / O_2 , плазма разряда содержит в себе атомы и ионы как распыляемого материала, так и рабочего газа. Таким образом, ионный состав плазмы в магнетронном разряде является двухкомпонентным, а соотношение ионных компонентов металла и газа может изменяться в широком диапазоне. В этом контексте анализ массы ионов в плазме магнетронного разряда при осаждении пленок ИТО занимает центральное место в понимании процессов при их осаждении. Внешний вид модернизированной для исследований экспериментальной установки представлен на рисунке 2.3. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.4 и соответствует исследованиям, описанным в [124].



Рисунок 2.3 – Внешний вид экспериментальной установки при измерении массы ионов в плазме газового разряда

Плазма газового разряда генерируется в планарной магнетронной системе распыления (рисунок 2.4). Металлическая мишень In(90%)/Sn(10%) (1) имеет диаметр 76 мм и толщину 4 мм. Внешнее кольцевое магнитное поле и внутреннее магнитное поле образуются постоянными магнитами NdFeB (2 и 3 соответственно). В качестве магнитопровода (4) используется стальной магнитный диск. Магнетрон расположен в вакуумной камере (5) установки EPOS-PVD. Масса ионов в плазме газового разряда проводилась с помощью модифицированной версии стандартного квадрупольного масс-спектрометра серии RGA-300 (6).

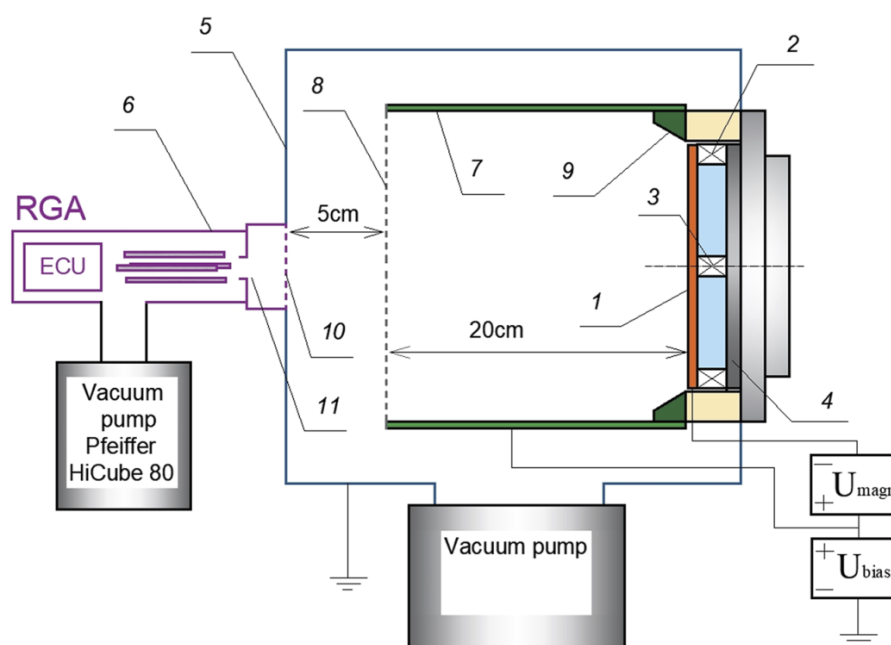


Рисунок 2.4 – Схема используемой для измерения массы ионов в плазме газового разряда экспериментальной установки:

1 – медная мишень; 2 – внешний магнит; 3 – внутренний магнит; 4 – магнитопровод; 5 – вакуумная камера; 6 – модифицированный квадрупольный масс-спектрометр RGA-300; 7 – экспандер; 8 – расширительная сетка; 9 – магнетронный анод; 10 – входная сетка масс-спектрометра; 11 – спектрометр входной диафрагмы; U_{magn} – источник питания от магнетронного разряда; U_{bias} – смещение напряжения питания

В стандартной конфигурации RGA для ионизации молекул остаточного газа используется ионизатор с катодом накаливания, установленный на входе в спектрометр. Однако проводимый в рамках этих исследований анализ плазмы не

требует использования ионизатора. По этой причине, как и в [124, 125], входной блок ионизатора RGA был заменен на плоскую входную диафрагму с центральной апертурой диаметром 1,4 мм. Поскольку корпус RGA и коллектор заземлены, плазма магнетронного разряда должна быть смещена в сторону положительного потенциала относительно заземленной входной диафрагмы, чтобы сформировать направленный поток ионов на вход спектрометра. Для этого на анод магнетронной системы распыления (9) подается положительный потенциал от источника питания $U_{\text{bias}} = 80 \text{ В}$. Для уменьшения влияния извлечения ионов на работу магнетронного разряда в измерительной системе используется цилиндрический расширитель (7) длиной 20 см, изготовленный из немагнитной нержавеющей стали. Конец расширителя экранирован металлической сеткой (8) с размером ячеек $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Расширитель электрически соединен с магнетронным анодом (9). Таким образом, введение ионов в анализатор осуществляется от плоской границы расширителя. Сетка расширителя (8) расположена достаточно далеко от основной области ионизации, чтобы не перехватывать электроны в области распыляемой мишени за счет анодного потенциала. Входная диафрагма квадрупольного масс-спектрометра также экранирована металлической сеткой с малой ячейкой (10), за которой расположена входная диафрагма (11) масс-спектрометра. Диаметр диафрагмы составляет 3 мм, расстояние между сеткой (8) и сеткой (10) – 5 см.

Проведенные исследования ионного состава плазмы газового разряда при распылении металлической мишени $\text{In}(90\%)/\text{Sn}(10\%)$ в смеси газов Ar (парциальное давление $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$) / O_2 (парциальное давление $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) при разном токе разряда приведены на рисунке 2.5.

Выполненные исследования показывают, что с увеличением тока разрядной системы пропорционально увеличивается и концентрация ионов в составе плазмы газового разряда.

На рисунке 2.6 приведены результаты измерения ионного состава плазмы газового разряда при различных парциальных давлениях напускаемого кислорода. Ток магнетронной распылительной системы составлял 150 мА.

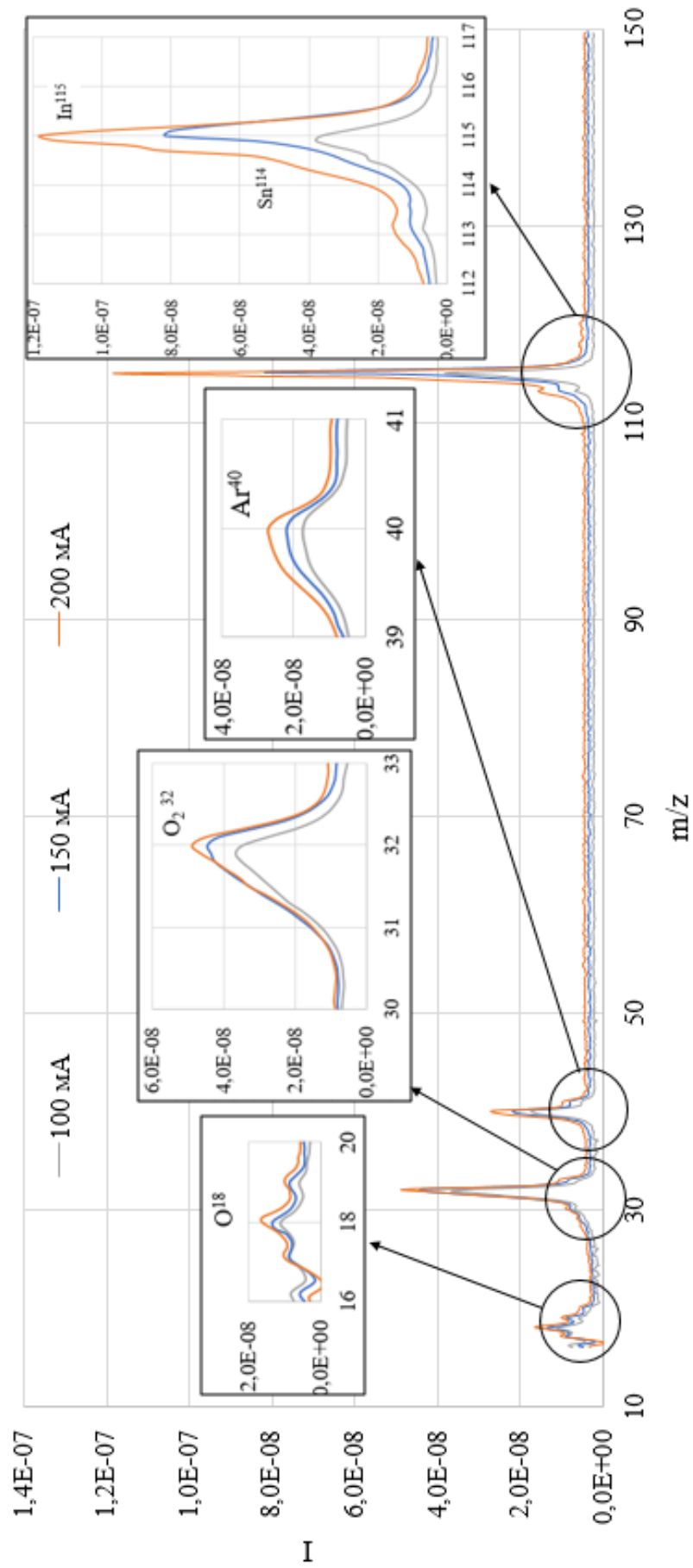


Рисунок 2.5 – Ионный состав плазмы газового разряда при распылении мишени In(90%)/Sn(10%) в смеси газов Ar/O₂ при разном токе разряда (парциальное давление аргона $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., парциальное давление кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.)

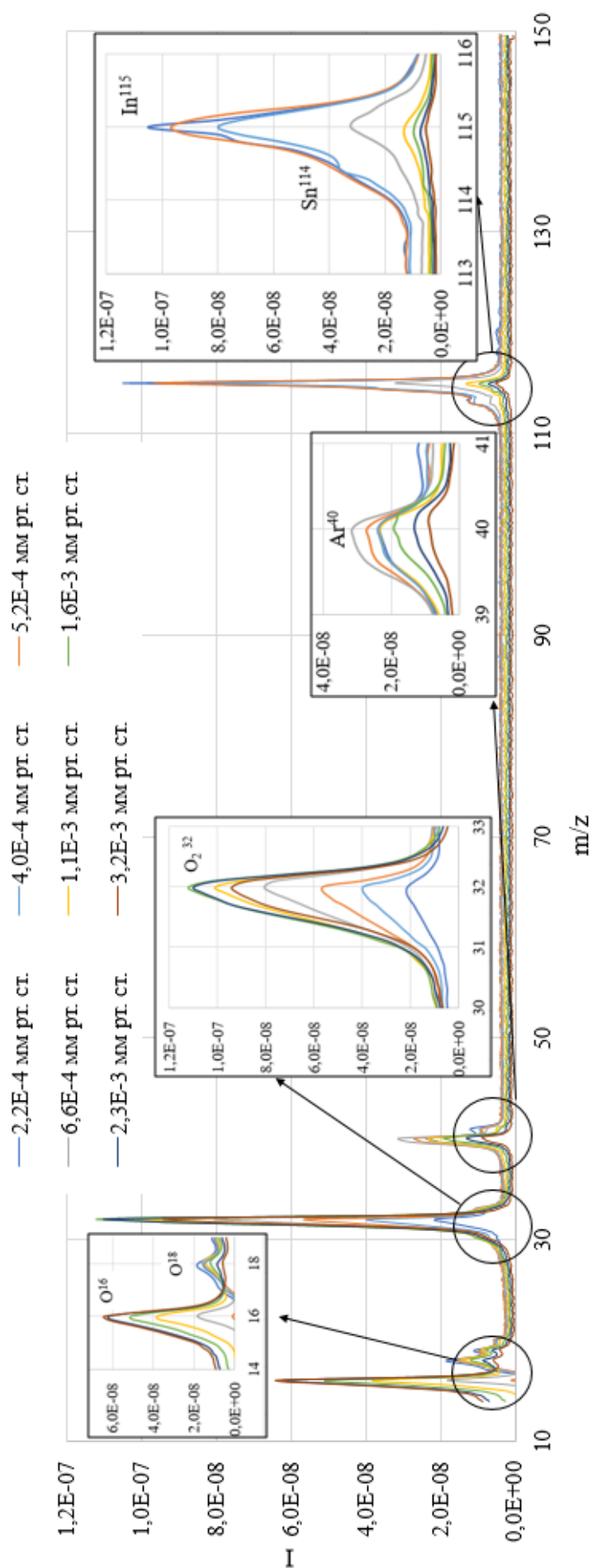


Рисунок 2.6 – Ионный состав плазмы газового разряда при токе магнетронной системы распыления 150 мА и различных парциальных давлений напускаемого кислорода (парциальное давление аргона постоянное и составляет $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.)

Исследование ионного состава плазмы газового разряда при различных парциальных давлениях напускаемого кислорода показало, что при парциальном давлении напускаемого в рабочую камеру кислорода менее $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в составе плазмы газового разряда основную часть составляют изотопы металлов In^{115} и Sn^{114} . При этом атомарный кислород O^{16} отсутствует, а содержание молекулярного кислорода O^{32} очень мало. Увеличение парциального давления напускаемого кислорода более $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. ведет к резкому снижению концентрации изотопов металлов, возрастанию молекулярного кислорода и появлению высокой концентрации атомарного кислорода (рисунок 2.6, первая вставка).

Помимо удельного сопротивления, изменение парциального давления напускаемого кислорода оказывает значительное влияние на структуру пленок ИТО. На рисунке 2.7 приведены РЭМ-изображения образцов пленок, осажденных на кремниевые подложки при температуре 350°C и варьируемых парциальных давлениях кислорода от 0 до $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. без проведения высокотемпературного отжига и с отжигом при температуре 450°C в течение 20 мин. Для уравнивания толщин исследуемых образцов пленок ИТО, осаждаемых при парциальном давлении кислорода больше $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., когда происходит окисление поверхности распыляемой мишени (см. рисунок 2.1), время их осаждения было увеличено с 10 до 40 мин. Используемое при осаждении исследуемых образцов парциальное давление кислорода и режимы их высокотемпературной обработки, а также измеренные и усредненные по РЭМ-изображениям на сколе подложки значения их толщин приведены в таблице 2.2.

Анализ РЭМ-изображений на рисунке 2.7 показывает, что количество кислорода в процессе синтеза пленок ИТО оказывает значительное влияние на их рост и морфологию поверхности. Магнетронное распыление металлической мишени In/Sn в бескислородной среде приводит к конденсации на подложке больших каплеобразных структур (рисунок 2.7а), что указывает на значительное количество достигаемой подложки жидкой фазы в соответствии с механизмом роста «пар – жидкость – твердое тело» [126].

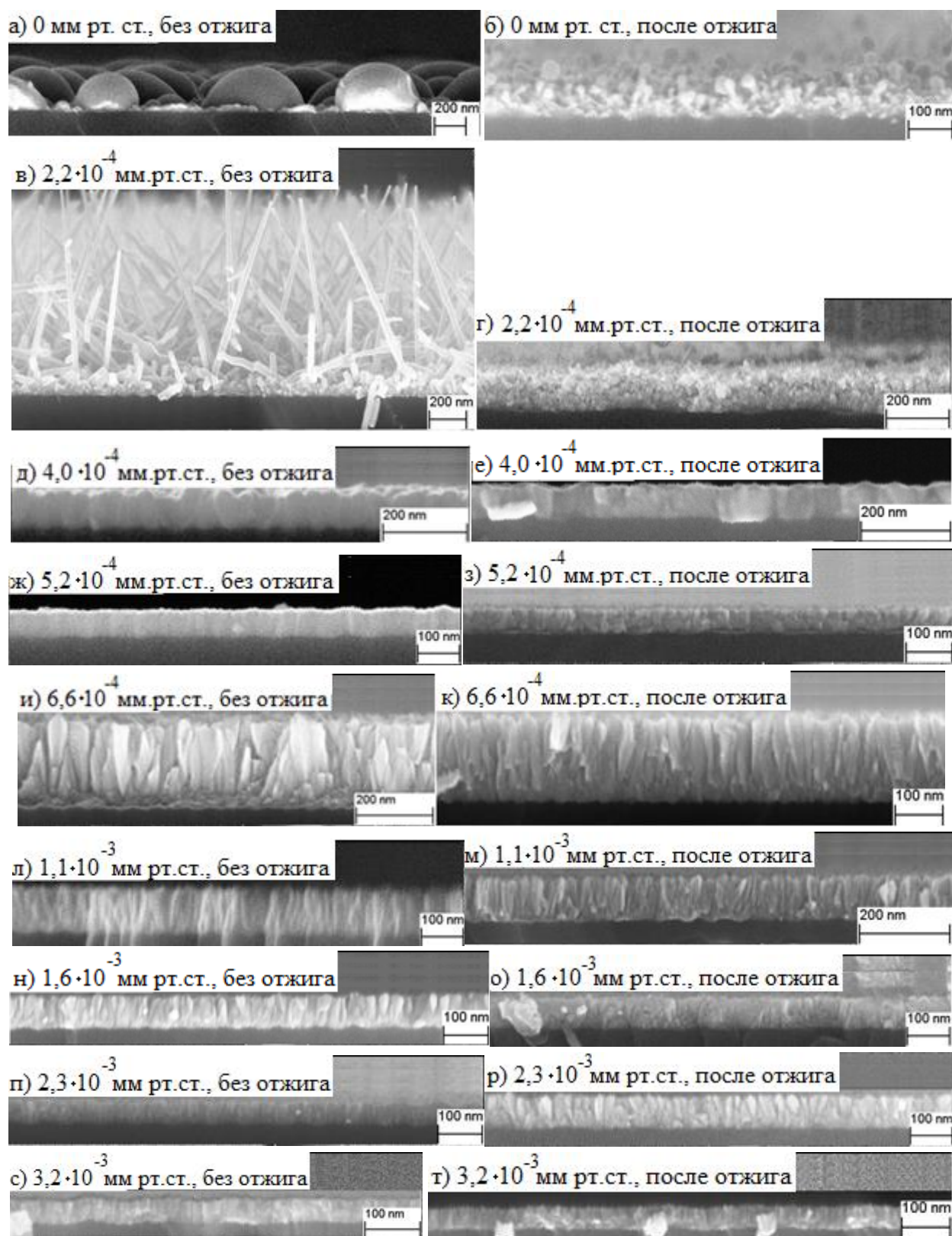


Рисунок 2.7 – РЭМ-изображения торцевых сколов экспериментальных образцов пленок ИТО, осажденных при варьируемом парциальном давлении напускаемого кислорода от 0 до $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. без проведения высокотемпературного отжига и с отжигом

Во время синтеза при высокой температуре подложки атомы In и Sn достигают ее поверхности, где они могут образовывать одинарную связь в каплях сплава In/Sn. Радиус таких капель достигает 200 нм при толщине сплошного формируемого между ними слоя около 30 нм. При проведении высокотемпературного отжига из капель сплава In/Sn происходит формирование нанопроволок ИТО (рисунок 2.7 б). Тщательное наблюдение показывает появление крошечных шариков на кончике каждой нанопроволоки, что еще раз подтверждает механизм роста «пар-жидкость-твердое тело» [127].

Таблица 2.2 – Технологические режимы осаждения и отжига исследуемых образцов пленок ИТО

РЭМ-изображение на рисунке 2.7	P_{O_2} , мм рт. ст.	Режим отжига	Время осаждения, мин	Средняя толщина осажденной пленки, нм
а	0	Без отжига	10	Сплошной слой 30 нм + каплеобразные структуры высотой до 220 нм
б		450°C, 20 мин	10	Сплошной слой 30 нм + нанопроволоки высотой до 150 нм
в	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Без отжига	10	Сплошной слой 130 нм + наностержни высотой до 2 мкм
г		450°C, 20 мин	10	120
д	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Без отжига	10	95
е		450°C, 20 мин	10	75
ж	$5,2 \cdot 10^{-4}$	Без отжига	10	65
з		450°C, 20 мин	10	50
и	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Без отжига	40	220
к		450°C, 20 мин	40	180
л	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Без отжига	40	110
м		450°C, 20 мин	40	95
н	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Без отжига	40	72
о		450°C, 20 мин	40	72
п	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Без отжига	40	50
р		450°C, 20 мин	40	50
с	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Без отжига	40	40
т		450°C, 20 мин	40	40

При небольшом содержании в рабочей камере кислорода с парциальным давлением $2,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (рисунок 2.7в) ИТО формируется в виде наностержней. В работе [128] дается описание подобному процессу. Авторы показали, что In_2O_3 и SnO_2 могут растворяться в каплях сплава $\text{In}\backslash\text{Sn}$ и образовывать расплавы тройного сплава с одинарной связью $\text{In}\backslash\text{Sn}\backslash\text{O}$ [128]. В атмосфере с дефицитом кислорода при высокой температуре нанокристаллы $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ будут расти в определенном направлении из капель сплава $\text{In}\backslash\text{Sn}\backslash\text{O}$ [126]. Стоит отметить, что в наблюдаемом случае длина сформированных наностержней составляет до 2 мкм при толщине сплошного нижнего слоя ИТО около 70 нм. Последующий высокотемпературный отжиг сформированных наностержней (рисунок 2.7г) приводит к их оплавлению и уплотнению, в результате чего формируется пористый слой пленки ИТО. Исчезновение сферических частиц в пленке по сравнению с рисунком 2.7в указывает на уменьшение количества жидкой фазы, присутствующей во время роста.

При парциальном давлении кислорода в рабочей камере на уровне $4,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (рисунки 2.7 д-з) на подложке формируется сплошная плотная пленка ИТО, сохраняющая свою структуру и после проведения высокотемпературного отжига. Следует отметить, что в последующем измеренное удельное электрическое сопротивление осажденных при этом парциальном давлении кислорода пленок ИТО оказалось наименьшим среди всех режимов. При парциальном давлении кислорода $6,6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и более осаждаемые пленки имеют слоистую структуру (рисунок 2.7 и-т), а их удельное электрическое сопротивление увеличивается.

Таким образом, проведенные исследования при разработке технологии синтеза низкоомных плёнок ИТО с высокой прозрачностью методом реактивного магнетронного распыления подтверждают определенное оптимальное парциальное давление напускаемого в рабочую камеру кислорода в диапазоне $4,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

2.3 Исследование физических, оптических и электрических свойств пленок ИТО с низким удельным сопротивлением

Для установления физических процессов, происходящих при синтезе пленок ИТО и приводящих к обеспечению низкого значения их удельного сопротивления при одновременно высоком коэффициенте пропускания в видимой области светового спектра, в работе были проведены комплексные исследования физических, оптических и электрических свойств пленок ИТО, осажденных по описанной технологии при парциальном давлении кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

С целью изучения причины значительного снижения удельного сопротивления пленок ИТО при их высокотемпературном отжиге в вакууме прежде всего были измерены концентрации и подвижности носителей заряда в пленках, подверженных высокотемпературному отжигу и осажденных без него, с использованием эффекта Холла – возникновения поперечной разности потенциалов в образцах (U_H) при помещении в магнитное поле исследуемого образца плёнки ИТО, через который проходит постоянный ток (рисунок 2.8).

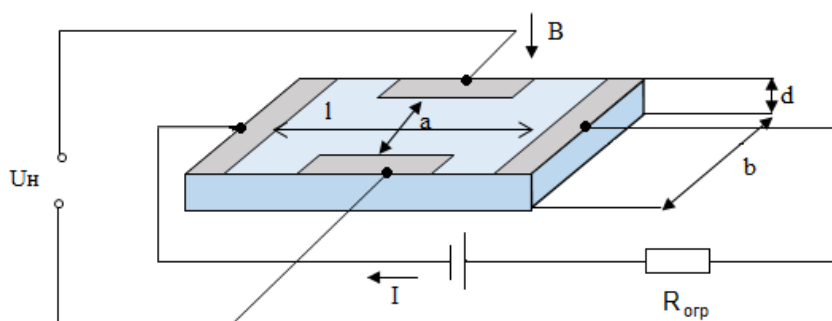


Рисунок 2.8 – Геометрия образцов для проведения измерения концентрации и подвижности носителей заряда

Для обеспечения протекания тока через образец два противоположных сформированных контакта подключались к источнику постоянного тока через последовательно включенный токоограничивающий резистор $R_{огр}$ сопротивлением 1,2 кОм. ЭДС Холла U_H измерялась высокоточным вольтметром, подключенным к двум другим противоположно расположенным контактам. Для обеспечения

перпендикулярно пронизывающего образец магнитного поля закрепленные на несущем подложкодержателе образцы помещались в магнитное поле электромагнита с магнитной индукцией 300 мТл.

При проведении измерений возникающая ЭДС Холла может быть описана в виде

$$U_H = aR_H jB, \quad (2.1)$$

где j – плотность тока через образец, А/м²;

B – магнитная индукция, $B = 300$ мТл;

e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл;

a – расстояние между электрическими контактами, м;

U_H – ЭДС Холла, В;

R_H – коэффициент Холла, м³/Кл.

Ток I протекает через образец, как показано на рисунке 2.1, через его поперечное сечение $S = db$. Таким образом, плотность тока будет равна:

$$j = \frac{I}{db}, \quad (2.2)$$

где d – толщина исследуемой плёнки ИТО, м;

b – ширина исследуемой плёнки ИТО, м.

Коэффициент Холла, определяемый из формулы (2.1):

$$R_H = \frac{U_H}{ajB}. \quad (2.3)$$

Проводимость определим следующим образом:

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{l}{db}, \quad (2.4)$$

где U – напряжение на источнике питания, В.

Концентрация носителей заряда вычислялась по формуле

$$n = \frac{r_H}{eR_H}, \quad (2.5)$$

где r_H – Холл-фактор, коэффициент, значение которого определяется типом рассеяния носителей заряда в материале. В данных измерениях принимается

$r_H = 1,18$, так как рассеяние при комнатной температуре происходит преимущественно на фононах.

Подвижность носителей выражается по формуле

$$\mu = \frac{\sigma}{ne}. \quad (2.6)$$

В таблице 2.3 приведены результаты исследования электронно-кинетических характеристик носителей заряда в экспериментальных образцах низкоомных пленок ИТО, осажденных при парциальном значении напускаемого кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., до и после проведения высокотемпературного отжига. Анализ полученных результатов показал, что после проведения высокотемпературного отжига пленок ИТО снижение удельного поверхностного сопротивления обусловлено одновременным увеличением и концентрации, и подвижности носителей заряда [129–131].

Таблица 2.3 – Изменения электронно-кинетических характеристик носителей заряда в пленках ИТО при их высокотемпературной обработке

Режим	ρ_v , Ом·см	n , см ⁻³	μ , см ² /(В·с)
До отжига	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{20}$	8,9
После отжига	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{20}$	32,1

Помимо снижения удельного поверхностного сопротивления пленок ИТО при их высокотемпературном отжиге, было зафиксировано уменьшение толщины осажденного слоя на 10–15%. Исследование морфологии поверхности пленок ИТО показало, что при высокотемпературном отжиге происходит их уплотнение (рисунок 2.9). Перед проведением высокотемпературного отжига плёнок ИТО морфология их поверхности представлена полусферическими структурами, размер которых лежит в диапазоне от 2 до 10 мкм (рисунок 2.9 а). Такие полусферические структуры на поверхности пленок обусловлены захватом газов рабочей атмосферы при осаждении пленок. При высокотемпературном отжиге происходит выравнивание поверхности плёнок ИТО (рисунок 2.9 б). Подобные процессы

наблюдались и при исследовании других тонких пленок оксидов металлов [132, 133].

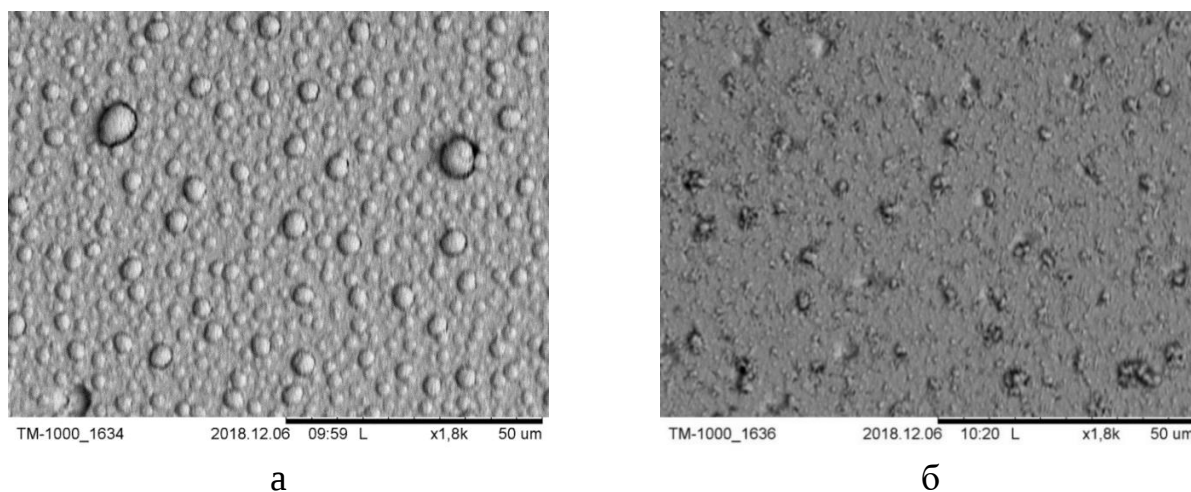


Рисунок 2.9 – Морфология поверхности пленок ИТО до отжига (а) и после высокотемпературного отжига в вакууме (б)

Кроме того, исследования морфологии поверхности низкоомных плёнок ИТО на подложках из полированного кремния до и после высокотемпературного отжига проводились с использованием сканирующего зондового микроскопа NanoEducator I. Полученные топографические изображения плёнок ИТО представлены на рисунке 2.10.

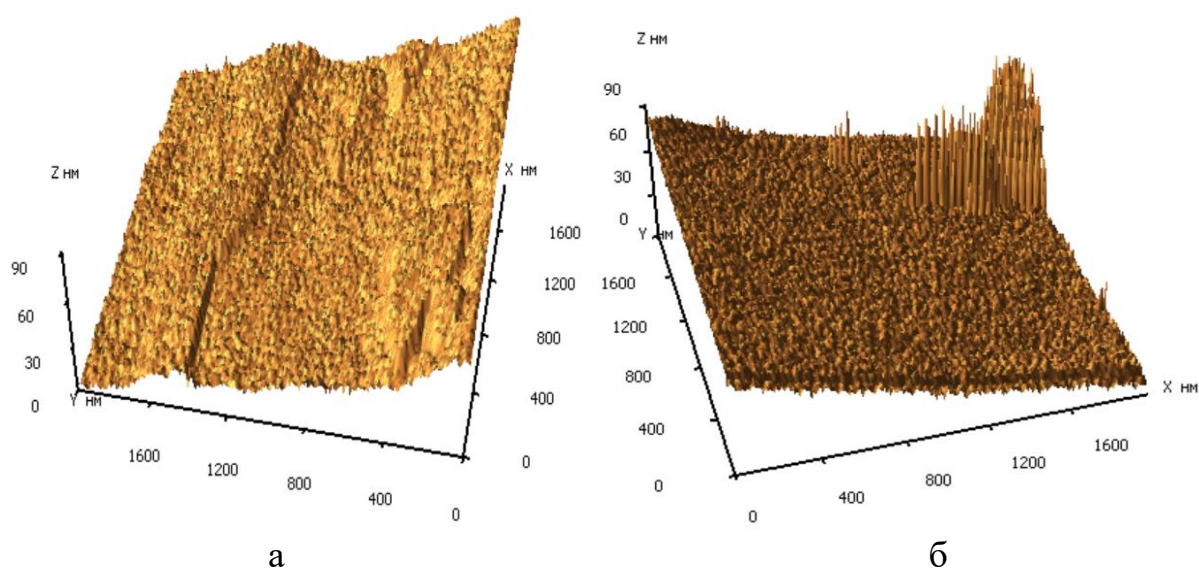


Рисунок 2.10 – СЗМ-изображения рельефа плёнок ИТО до отжига (а) и после высокотемпературного отжига в вакууме (б)

СЗМ-изображения рельефа исследуемых пленок ИТО также показывают, что после проведения высокотемпературного отжига поверхность пленки имеет меньшую шероховатость [134]. На рисунке 2.11 приведены гистограммы распределения размера зерен плёнок ИТО.

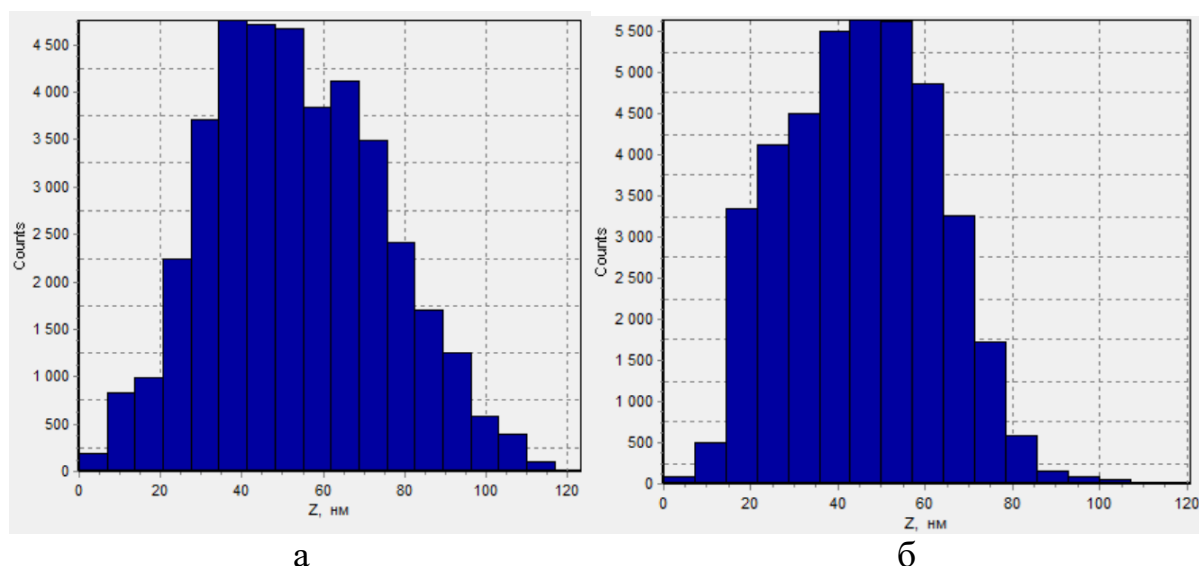


Рисунок 2.11 – Гистограмма распределения размера зерен плёнок ИТО до отжига (а) и после высокотемпературного отжига в вакууме (б)

Средняя шероховатость плёнок ИТО, осажденных на полированном кремнии без высокотемпературного отжига, составляет $\Delta\bar{h}=17,57$ нм, средний размер зерна – 40 нм, в то время, как средняя шероховатость плёнок ИТО после проведения высокотемпературного отжига в вакууме была $\Delta\bar{h}=14,28$ нм. В результате отжига зёрна укрупняются и их средний размер увеличивается до 60 нм.

Анализ результатов изменения фазового состава пленок ИТО показал, что пленки, осажденные на подложку без нагрева, обладают только аморфной фазой (рисунок 2.12 а). При осаждении ИТО на подложку, нагретую до 350 °С, частично образуется кристаллическая структура (рисунок 2.12 б) с ориентацией плоскости отражения (211) и сравнительно менее выраженная кристаллическая структура с ориентацией плоскости отражения (440). При этом размер кристаллитов увеличивается с ростом температуры отжига, что было ранее показано в [16].

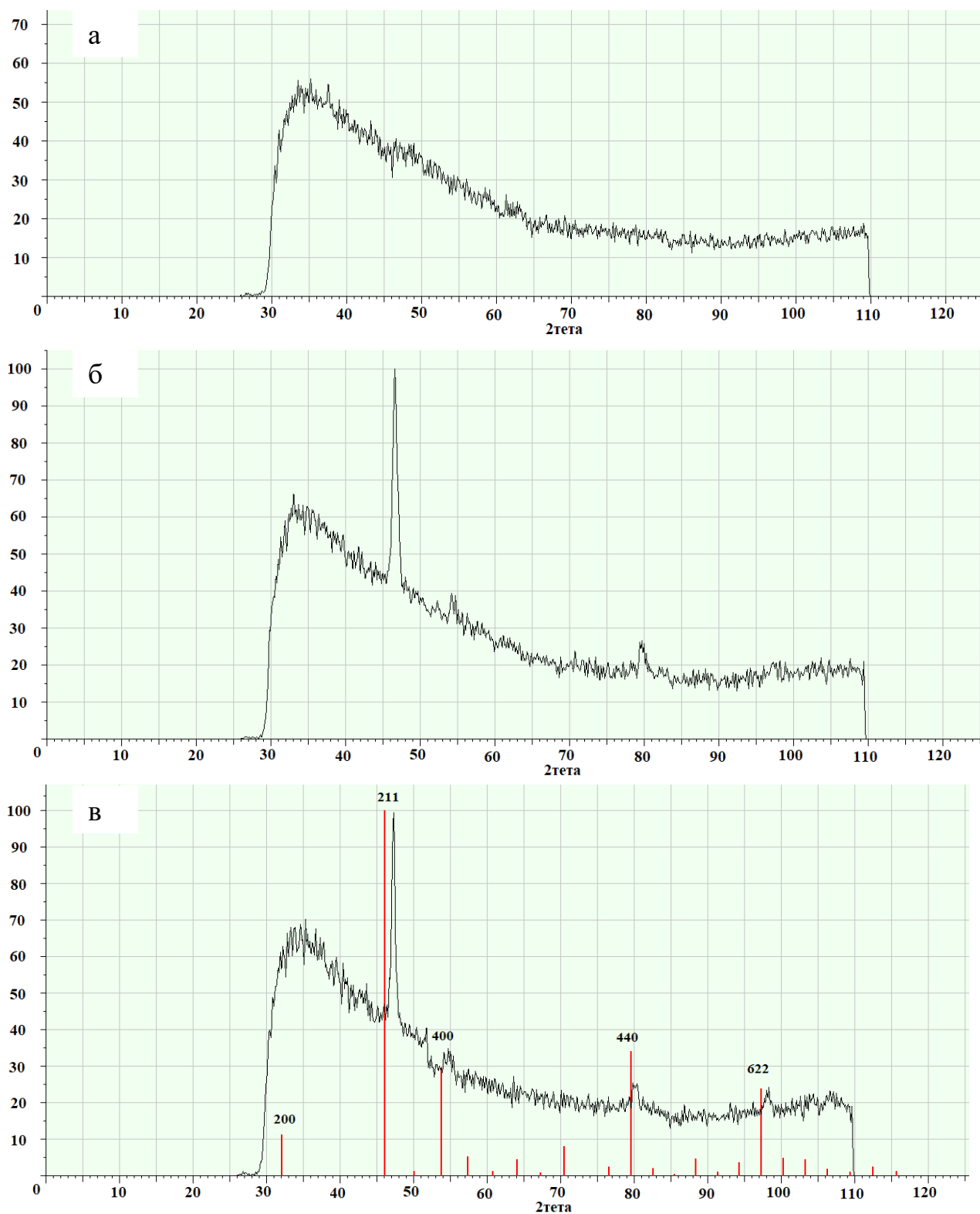


Рисунок 2.12 – Рентгенограмма низкоомных плёнок ИТО, осажденных на подложку без нагрева (а), при 350°C (б) и после высокотемпературного отжига в вакууме при 450°C в течение 20 мин (в). Красные маркеры показывают референсную рентгенограмму пленок ИТО из справочной базы данных

Последующий высокотемпературный отжиг пленок ИТО при 450 °С приводит к сохранению имеющихся кристаллических плоскостей, что, вероятно, указывает на сформированную кристаллическую структуру оксида индия (рисунок 2.12 в). Помимо этого, после дополнительного высокотемпературного отжига на рентгенограмме появляются дополнительные пики, соответствующие плоскостям отражения (400) и (622), что может указывать на активацию примеси олова. Общая рентгенограмма, полученная после дополнительного отжига синтезированных пленок ИТО в вакууме при 450 °С, хорошо согласуется с референсной рентгенограммой пленок ИТО из базы данных дифрактометра (красные маркеры на рисунке 2.12). Таким образом, увеличение подвижности носителей заряда пленок ИТО после проведения высокотемпературного отжига связано с изменением их фазового состава (рисунок 2.12), влияние которого описано в [135]. О значительном влиянии режима отжига на характеристики плёнок ИТО также свидетельствуют результаты работ [32, 33, 117, 136].

Наряду с исследованиями электрических свойств плёнок ИТО особую актуальность представляет изучение механизма их электропроводности и изменения энергии активации электропроводности. Четкие знания механизма электропроводности плёнок ИТО и взаимосвязи энергии активации электропроводности с энергетическими характеристиками примесных атомов необходимы для получения наилучших электрических характеристик плёнок ИТО, синтезированных при различных условиях, а также для формирования приборов твердотельной и оксидной электроники. Исследования механизма электропроводности подверженных и не подверженных высокотемпературному отжигу плёнок ИТО проводились по методике, заключающейся в измерении температурной зависимости электропроводности [137].

Температурная зависимость электропроводности полупроводников определяется температурной зависимостью как концентрации носителей заряда, так и их подвижности. Подвижность носителей заряда в значительно меньшей степени зависит от температуры по сравнению с температурной зависимостью их концентрации. Поэтому можно считать, что электропроводность полупроводника

растет с температурой примерно по тому же закону, что и концентрация электронов и дырок:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{2kT}\right), \quad (2.7)$$

где σ_0 – электропроводность при $T \Rightarrow \infty$.

Если прологарифмировать выражение (2.7), то оно примет вид:

$$\ln(\sigma) = (\ln \sigma_0) - \left(\frac{\Delta E_0}{2kT}\right) \left(\frac{1}{T}\right). \quad (2.8)$$

В координатах $\ln(\sigma)$, $-(1/T)$ эта зависимость будет представлена прямой линией с углом наклона, тангенс которого пропорционален $\Delta E_0/2k$ (рисунок 2.13 а).

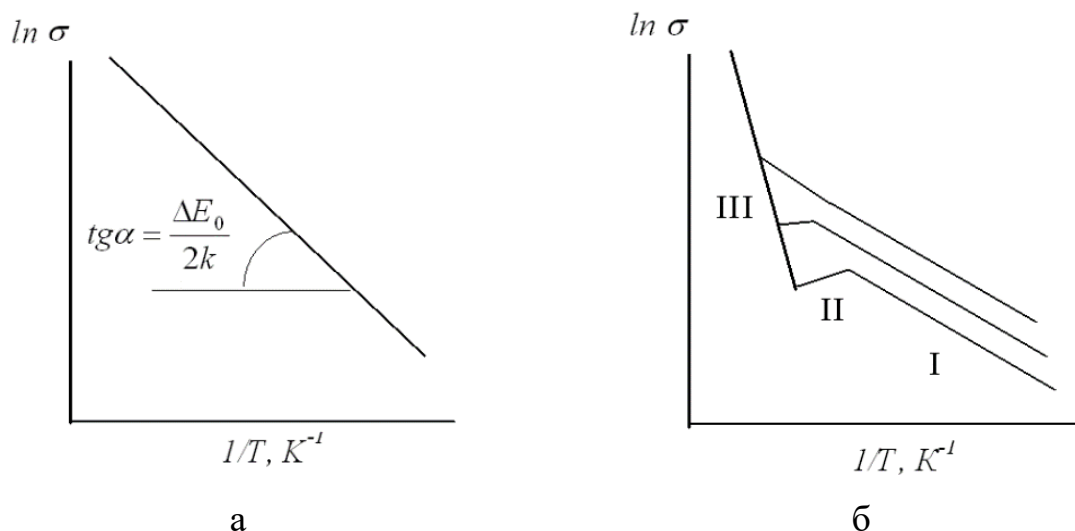


Рисунок 2.13 – Температурная зависимость электропроводности полупроводника: а – собственной проводимости; б – примесной проводимости

В примесном полупроводнике зависимость $\sigma(T)$ более сложная (рисунок 2.13 б). При низких температурах концентрация носителей заряда определяется интенсивностью процесса ионизации примесей, а $\mu \sim T^{3/2}$. При высоких температурах большая часть носителей заряда получается за счет генерации электронно-дырочных пар, а $\mu \sim T^{-3/2}$.

Для низких температур на кривой хорошо выделяется участок I примесной электропроводности. После того как примеси исчерпаны, электропроводность может несколько уменьшаться за счет падения подвижности носителей (участок II). Участок III соответствует собственной электропроводности. В случае когда концентрация примеси достаточно велика, участок II отсутствует. Процесс генерации электронно-дырочных пар в таком случае начинается, когда примеси еще не исчерпаны.

Следует отметить, что механизм электропроводности в пленках ИТО может несколько отличаться от описанного механизма электропроводности в полупроводниках вследствие вклада в него нескольких составляющих: электропроводности, обусловленной наличием донорных кислородных вакансий; примесной электропроводности, обусловленной наличием атомов четырехвалентного олова. Присутствие нескольких механизмов требует весьма нетривиального подхода к исследованию их вклада в общую электропроводность. В связи с этим были проведены измерения температурной зависимости электропроводности плёнок ИТО в диапазоне температур от 300 до 550 К. Экспериментальные температурные зависимости были сняты с нескольких образцов, усреднены и, учитывая, что $\sigma \sim 1/R$, перестроены в координатах $\ln(1/R)$ от $1/T$ (рисунок 2.14).

Приведенные температурные зависимости электропроводности образцов плёнок ИТО с последующим отжигом в вакууме и без него показывают существенное отличие в механизмах их электропроводности.

Температурная зависимость электропроводности образцов, не подвергавшихся отжигу после напыления, имеет возрастающий вид, схожий с соответствующей зависимостью для высоколегированного примесного полупроводника, приведенного на рисунке 2.13 б.

Электропроводность образцов, подверженных высокотемпературному отжигу после напыления, с увеличением температуры монотонно возрастает, но после нагрева до 400 °С стремительно снижается. Данный результат указывает на

кардинальную смену механизма электропроводности, который становится ближе к электропроводности металлов.

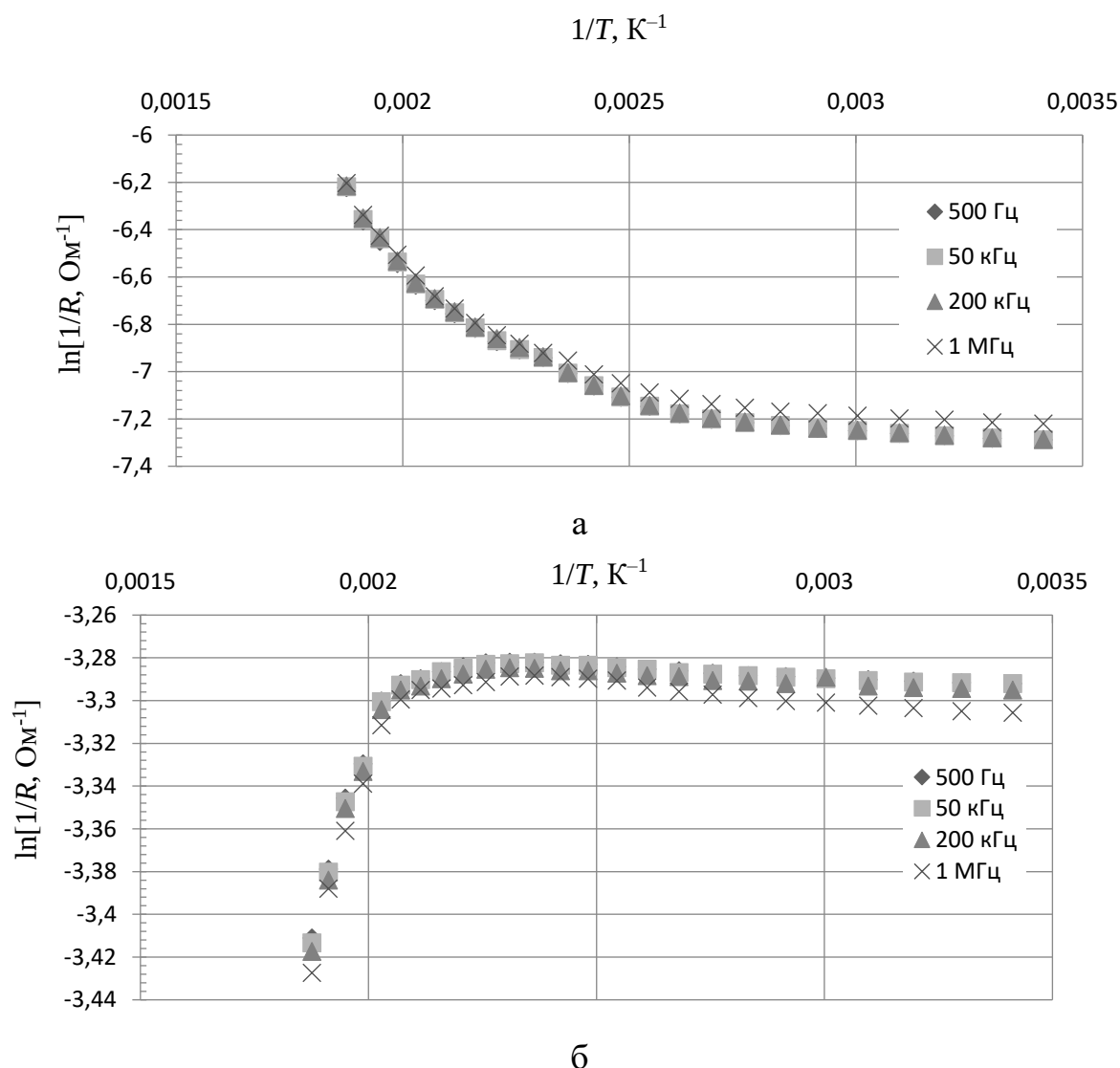


Рисунок 2.14 – Температурные зависимости электропроводности пленок ИТО, полученных без проведения высокотемпературного отжига (а) и плёнок ИТО, подверженных последующему отжигу в вакууме после осаждения

Таким образом, на построенных зависимостях электропроводности исследуемых образцов плёнок ИТО от температуры можно выделить следующие характерные участки, определяющие доминирующие механизмы электропроводности плёнок. В диапазоне температур от 300 до 400 К при увеличении температуры электропроводность обоих образцов монотонно возрастает, наиболее вероятно, за счет процессов ионизации примесных атомов Sn.

Рассчитанные на этом участке значения энергии активации электропроводности для образцов плёнок ИТО, осажденных без последующего отжига и с проведением высокотемпературного отжига, составили 0,0212 эВ и 0,0017 эВ соответственно. Отличие энергии активации электропроводности на порядок после проведения высокотемпературного отжига плёнок указывает на образование в запрещенной зоне материала примесных уровней [138]. Это в свою очередь свидетельствует о том, что в результате проведения высокотемпературного отжига примесь в пленках ИТО становится полностью электрически активной.

При дальнейшем увеличении температуры происходит резкий спад электропроводности пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу (рисунок 2.14 б). Это можно связать с истощением примесных уровней, когда концентрация носителей заряда не увеличивается, а подвижность носителей продолжает падать. Электропроводность образцов, не подвергавшихся отжигу после напыления, с увеличением температуры выше 400 К продолжает возрастать, при этом рассчитанная энергия активации электропроводности на данном участке возросла на порядок до значения 0,321 эВ (рисунок 2.14 а). Вероятно, это связано с активацией примесной электропроводности.

Зависимость электропроводности от частоты (рисунок 2.14) указывает на возможность наличия дополнительного прыжкового переноса носителей заряда по уровням локализации за счет электрон-фононного взаимодействия (проводимость Мотта) [138].

Чтобы установить положение уровня Ферми для носителей заряда плёнок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу, были сняты экспериментальные данные по термоЭДС контакта металл/пленка ИТО [131].

Для измерения термоЭДС образец ИТО помещается в измерительную установку. Нагретая медная игла в процессе измерения несколько раз опускается на образец, тем самым локально его нагревая. Методика эксперимента предполагала измерение возникающей разности потенциалов на образце пленки ИТО при наличии градиента температур в месте касания нагретой иглы и образца, находящегося при комнатной температуре.

ТермоЭДС определялась из эксперимента:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta T}, \quad (2.9)$$

где ΔU – падение напряжения на горячем и холодном конце, В;

ΔT – разность температур горячей (игла) и холодной (образец) частей, град.

Коэффициент термоЭДС α выражается через разность уровней зоны проводимости и уровня Ферми для полупроводника n-типа проводимости. Поэтому по формуле (2.9) можно легко найти энергетический промежуток $E_C - E_F$, определяющий степень вырождения полупроводника:

$$\alpha T e = E_C - E_F + (r + 2) k T, \quad (2.10)$$

где T – температура окружающей среды, $T = 300$ К;

e – элементарный заряд электрона, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл;

r – показатель степени, $r = 2$ при рассеянии на ионах примеси [116];

k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Оцененная из формулы (2.10) разность энергий $E_C - E_F$ с учетом оцененного усредненного значения коэффициента термоЭДС составит:

$$\begin{aligned} E_C - E_F &= 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} - (2 + 2) \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = \\ &= 1,4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = -0,09 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Таким образом, уровень Ферми лежит на 0,09 эВ выше дна зоны проводимости, следовательно, полученные пленки ИТО, подверженные высокотемпературному отжигу, являются вырожденным полупроводником n-типа. Полученное значение укладывается в типичный диапазон значений $(E_C - E_F)$ для ИТО, который по разным оценкам составляет от 0,1 до 1,0 эВ [139, 140]. Положение уровня Ферми, оцененное с использованием коэффициента термоЭДС, сильно зависит от эффективной плотности энергетических состояний в зоне проводимости, а следовательно, и от обработки поверхности ИТО. Например, в работе [141] авторами было показано, что после обработки поверхности ИТО в кислородной плазме произошло увеличение работы выхода с 4,3 до 6,1 эВ. Этот

прием авторы использовали для выравнивания электронных энергетических уровней с целью настройки свойств контактов приборов оптоэлектроники.

При измерении коэффициента термоЭДС на поверхности образцов ИТО неизбежно будут адсорбированные газы, что приводит к заполнению кислородных вакансий в приповерхностном слое и, следовательно, к уменьшению концентрации свободных электронов. При этом известно, что значение положения уровня Ферми зависит от концентрации свободных электронов – чем выше уровень легирования, тем глубже находится уровень Ферми в зоне проводимости. Это согласуется с формулой, связывающей положение уровня Ферми с концентрацией носителей и эффективной массой:

$$(E_C - E_F) = -\frac{\ln \frac{n}{N_C} kT}{e}, \quad (2.11)$$

где n – концентрация электронов проводимости, м^{-3} ;

N_C – эффективная плотность энергетических состояний в зоне проводимости, м^{-3} .

В свою очередь эффективная плотность энергетических состояний в зоне проводимости может быть оценена как

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi k T m_e^*}{h^3} \right)^{3/2}, \quad (2.12)$$

где m_e^* – эффективная масса электрона в ИТО, кг;

h – постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Анализ научной литературы показывает, что эффективная масса носителей заряда в пленках ИТО не является постоянной величиной – это связано с ее зависимостью от концентрации свободных электронов и непараболической зонной структуры. Значения эффективной массы носителей заряда в ИТО, полученные в различных исследованиях, варьируются в широком диапазоне. Так, в работе [142] методом оптической спектроскопии было установлено, что эффективная масса растет с увеличением концентрации носителей от приблизительно $0,31m_0$

до $0,43m_0$ при изменении концентрации от $1,0 \cdot 10^{19}$ до $8,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Современные исследования подтверждают эти значения. Например, в работе [143] с использованием модели квазилинейного зонда Кейна для азот-легированных пленок ИТО были получены параметры непараболичности зоны, включая эффективную массу электронов проводимости $0,21m_0$. В то же время описанные в работе [144] результаты исследований, посвященных влиянию отжига в вакууме, показывают, что эффективная масса электронов проводимости после проведения отжига пленок ИТО в вакууме может увеличиваться от $0,3m_0$ до $0,5m_0$.

Приняв на основе проведенного анализа значение эффективной массы электронов в сильнолегированных пленках ИТО равным $0,4m_0$, уточнённое положение уровня Ферми исследуемых низкоомных пленок ИТО дополнительно было оценено с использованием формул (2.11) и (2.12):

$$N_C = 6,32 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3},$$

$$(E_C - E_F) = -0,125 \text{ эВ}.$$

Полученное значение положение уровня Ферми, оцененное с учетом поверхностных состояний ИТО, также указывает на вырождение ИТО и энергетически находится на $0,035 \text{ эВ}$ выше оценённого значения с использованием коэффициента термоЭДС, что обусловлено захватом электронов поверхностными состояниями.

Стоит также отметить, что оцененное значение плотности состояний на краю зоны проводимости меньше измеренного значения концентрации носителей заряда, что также соответствует вырожденному легированию в полупроводниках и подтверждает вырожденность ИТО [145].

На рисунке 2.15 приведены измеренные оптические спектры пропускания и отражения экспериментальных образцов низкоомных плёнок ИТО до и после проведения отжига. Представленные спектры пропускания были измерены относительно пропускания чистого кварцевого стекла КВ-1 без осажденных пленок, взятого за базовую линию пропускания (спектры измерены с вычетом вклада подложки) [146].

Анализ полученных спектров пропускания пленок ИТО на подложках из кварцевого стекла (рисунок 2.15) показал, что максимальное пропускание оптического излучения наблюдается в области длин волн 0,35–1 мкм. Проведение высокотемпературного отжига пленок ИТО приводит к уменьшению оптического поглощения.

Согласно теории Друде вследствие взаимодействия компонента электрического поля света со свободными электронами прозрачных проводящих оксидов существует взаимосвязь между оптическими и электрическими свойствами материала [25, 58].

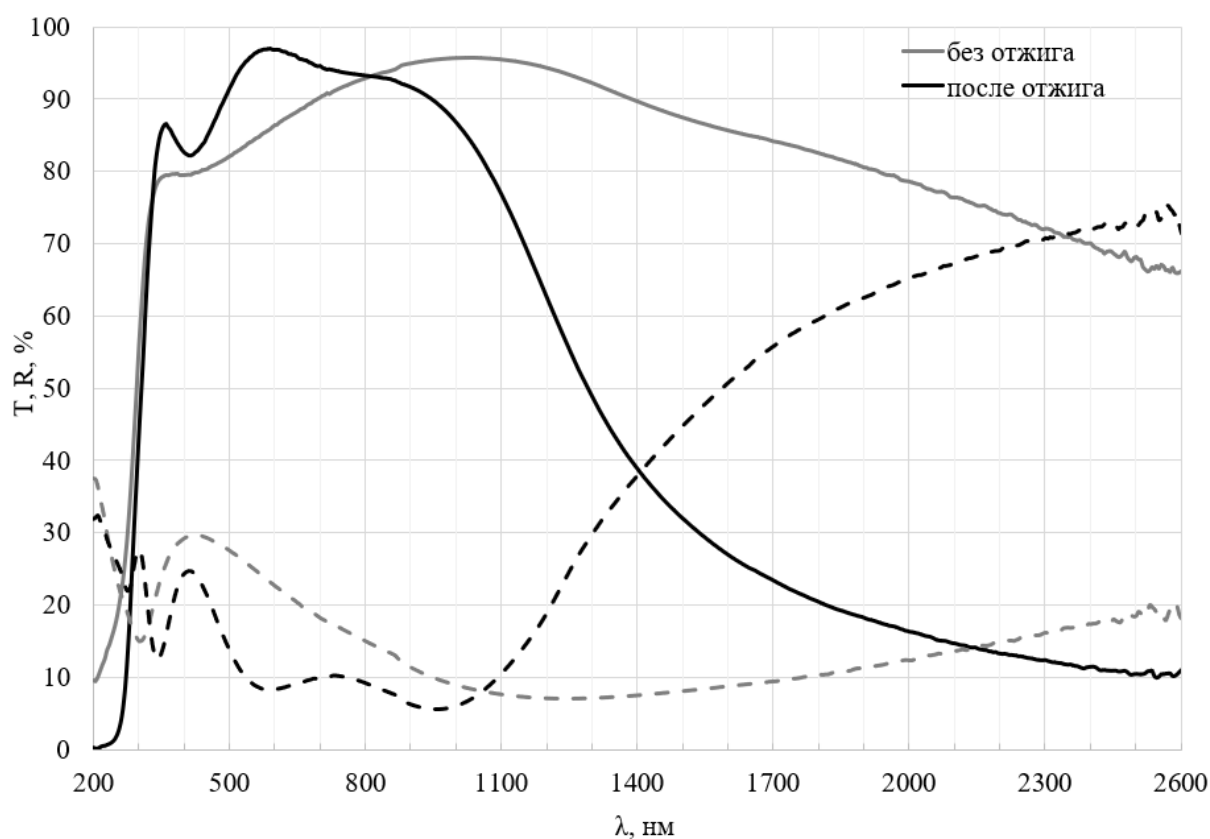


Рисунок 2.15 – Спектры пропускания (сплошные линии) и отражения (штриховые линии) низкоомных пленок ИТО до (серый цвет) и после (черный цвет) проведения высокотемпературного отжига

Плѐнки ИТО имеют высокую прозрачность в видимой области спектра пропускания. Уменьшение пропускания и увеличение отражения светового

излучения пленкой ИТО наблюдается при длине волны более 1000 нм. Этот переход, соответствующий максимуму поглощения, связан с возбуждением волны объемного плазмонного резонанса, когда частота света совпадает с частотой осцилляций электронов в ИТО. При длине волны излучения менее длины волны возбуждения объемного плазмонного резонанса волновая функция является осциллятором и свет может беспрепятственно проходить сквозь ИТО. Когда длина волны превышает длину волны возбуждения объемного плазмонного резонанса, наблюдается отражение света.

Измеренные спектры пропускания и отражения низкоомных пленок ИТО в УФ-диапазоне длин волн от 200 до 500 нм позволяют рассчитать коэффициент поглощения по методу Тауца [147]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right), \quad (2.13)$$

где d – толщина пленки ИТО, нм.

Ширина оптической щели, оцененная по методу Тауца, связана с коэффициентом поглощения уравнением

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2.14)$$

где $h\nu$ – энергия падающего фотона, эВ;

A – константа;

n – показатель, зависящий от типа переходов. Для ИТО, который является полупроводником с прямыми разрешенными переходами, $n = 1/2$.

Для определения значения ширины оптической щели образцов низкоомных пленок ИТО до и после отжига были построены зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона в координатах Тауца $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. Результаты построения приведены на рисунках 2.16 и 2.17.

После построения графиков в координатах Тауца были определены линейные участки, соответствующие резкому росту поглощения (край поглощения), а также проведены касательные вплоть до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения и является искомым значением ширины оптической щели (ΔE_{opt}).

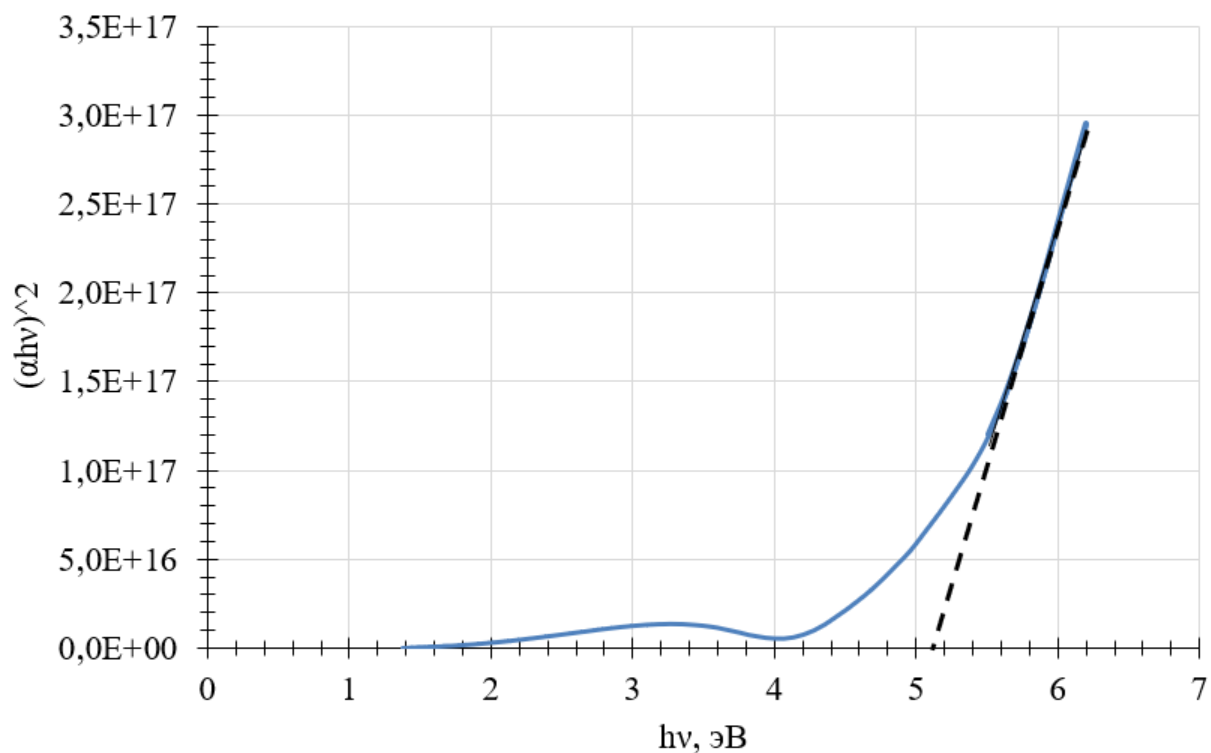


Рисунок 2.16 – Построение зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона в координатах Тауца для пленок ИТО до проведения высокотемпературного отжига

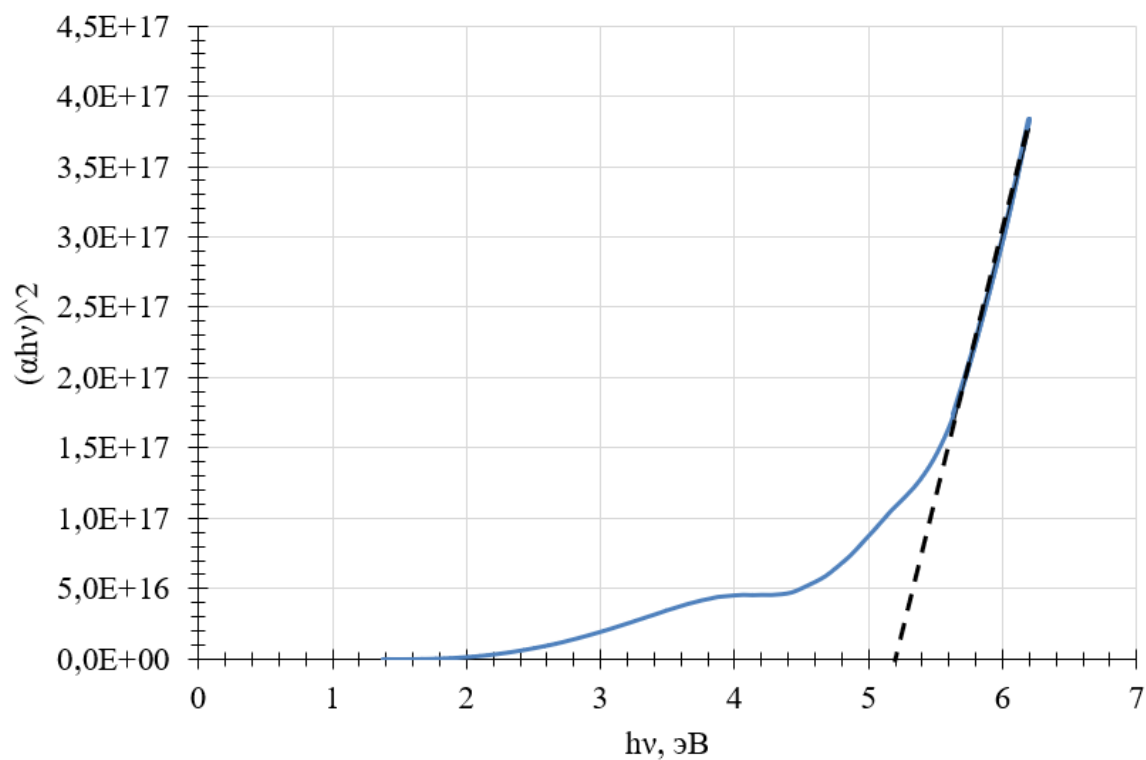


Рисунок 2.17 – Построение зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона в координатах Тауца для пленок ИТО после проведения высокотемпературного отжига

Результаты оценки ширины оптической щели Тауца показали значения 5,12 эВ для низкоомных пленок ИТО до высокотемпературного отжига и 5,2 эВ для низкоомных пленок ИТО после проведения высокотемпературного отжига.

Зафиксированное увеличение оптической щели Тауца пленок ИТО после проведения высокотемпературного отжига в вакууме, вероятнее всего, связано с эффектом Бурштейна – Мосса, при котором смещение уровня Ферми вверх увеличивает оптическую запрещенную зону [148]. В случае вырожденного полупроводника электрон из валентной зоны может быть переброшен в зону проводимости только выше уровня Ферми, поскольку все состояния ниже уровня Ферми являются занятыми. Таким образом, из-за поднятия уровня Ферми наблюдается увеличение оптической щели Тауца (кажущейся ширины запрещенной зоны) на величину сдвига Бурштейна – Мосса.

На рисунке 2.18 приведена экспериментальная дисперсия показателя преломления низкоомных пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу.

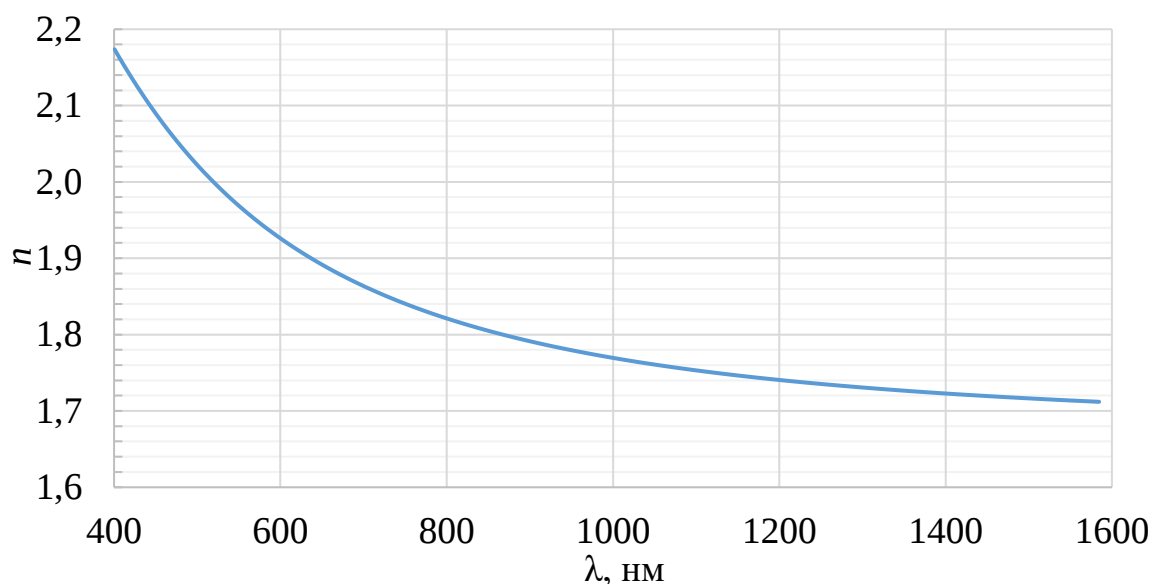


Рисунок 2.18 – Дисперсия показателя преломления низкоомных пленок ИТО

Показатель преломления пленок ИТО, осажденных по разработанной технологии в видимой области спектра, лежит в диапазоне от 1,79 до 2,17. Таким

образом, пленки, осажденные методом реактивного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом в вакууме, оптически более плотные по сравнению с пленками ИТО, осажденными другими методами. Например, для плёнки ИТО, нанесенной методом электронно-лучевого испарения, в силу ее пористости оцененный в работе [68] показатель преломления оказывается существенно ниже: от 1,34 до 1,36.

2.4 Построение модели синтеза пленок ИТО с высокой электропроводностью

Полученные результаты отработки технологии осаждения оптически прозрачных низкоомных пленок ИТО показывают, что концентрация и подвижность носителей заряда, ширина запрещенной зоны, морфология поверхности и другие свойства полученных пленок в значительной степени зависят от технологии их осаждения и конкретных технологических режимов. При этом очевидно, что наличие свободных носителей заряда в исследованных образцах ИТО обусловлено присутствием нескольких одновременно проявляющихся дефектов, детально рассмотренных в главе 1.

Основными дефектами в структуре ИТО, дающими наиболее значительный вклад в их электропроводность, являются кислородные вакансии и введенные примесные атомы четырехвалентного олова. В результате проведенных исследований было показано, что при проведении высокотемпературного отжига происходит диффундирование из объема плёнки ИТО атомов кислорода, внедренных между узлами кристаллической решетки или расположенных на границах зерен. Одновременно с этим происходит активация введенных примесных атомов Sn^{4+} , замещающих атомы In^{3+} в узлах кристаллической решетки ИТО. Образующиеся кислородные вакансии и замена трехвалентного индия на атомы четырехвалентного олова в узлах кристаллической решетки являются донорными центрами, приводящими к образованию донорного уровня, увеличению их концентрации и смещению уровня Ферми в зону проводимости.

Важным полученным результатом является обнаружение смены механизма проводимости пленок ИТО с полупроводникового на металлический при проведении их высокотемпературного отжига. Снижение энергии активации электропроводности образцов пленок ИТО на порядок после проведения высокотемпературного отжига также указывает на уменьшение ширины энергетического зазора между зоной проводимости и валентной зоной за счет образования примесных уровней. Это в свою очередь свидетельствует о том, что в результате проведения высокотемпературного отжига примесь в пленках ИТО становится полностью электрически активной и ведет к смещению положения уровня зарядовой нейтральности из-за изменения равновесного состояния дефектных центров. Кроме того, оцененное положение уровня Ферми указывает на вырождение пленок ИТО после проведения их отжига.

Таким образом, синтез оптически прозрачных тонких пленок ИТО с высокой электропроводностью методом реактивного магнетронного распыления мишени In (90%)/Sn (10%) должен осуществляться при токе разряда 0,3 А в атмосфере смеси газов Ar/O₂ при парциальных давлениях аргона $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., температуре подложки в процессе осаждения выше 300 °С с последующим отжигом в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин. Последующий после осаждения высокотемпературный отжиг пленок ИТО в бескислородной среде приводит к формированию кислородных вакансий, активации примесных атомов олова, а также к формированию поликристаллической структуры пленки [149].

Выводы к главе 2

В данной главе сформулированы технологические основы синтеза тонких плёнок ИТО с удельным сопротивлением менее $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при интегральном коэффициенте пропускания в видимой области более 85% методом реактивного магнетронного распыления, а также проведены комплексные исследования физических (атомно-кристаллическая структура, морфология поверхности,

фазовый состав), оптических (пропускание, отражение и поглощение излучения) и электрических (тип проводимости, зонно-энергетические характеристики, удельное сопротивление, параметры носителей заряда) свойств тонких плёнок ИТО.

Показано, что синтез низкоомных тонких пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления осуществляется при распылении металлической мишени In(90%)/Sn(10%) в смеси газов Ar (при парциальном давлении $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) / O₂ (при парциальном давлении $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) и температуре подложки 350 °С при токе разряда 0,3 А с последующим отжигом в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин.

Установлено, что начиная с парциального давления напускаемого кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. происходит окислением поверхности распыляемой металлической мишени, что приводит к резкому снижению скорости распыления. Проведенные исследования ионного состава плазмы газового разряда при распылении металлической мишени показали, что при парциальном давлении напускаемого в рабочую камеру кислорода менее $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в составе плазмы газового разряда основную часть составляют изотопы металлов In¹¹⁵ и Sn¹¹⁴. При этом атомарный кислород O¹⁶ отсутствует, а содержание молекулярного кислорода O³² очень мало. Увеличение парциального давления напускаемого кислорода более $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. ведет к резкому снижению концентрации изотопов металлов, возрастанию молекулярного кислорода и появлению высокой концентрации атомарного кислорода.

Анализ РЭМ-изображений торцевых сколов экспериментальных образцов пленок ИТО, осажденных при варьированном парциальном давлении напускаемого кислорода от 0 до $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. показал, что количество кислорода в процессе синтеза пленок ИТО оказывает значительное влияние на их рост и морфологию поверхности. Магнетронное распыление металлической мишени In/Sn в рабочей смеси газов Ar/O₂ с дефицитом кислорода приводит к росту нанокристаллов In₂O₃:Sn в определенном направлении, формируя нанопроволки и наностержни. Последующий высокотемпературный отжиг сформированных наностержней приводит к их оплавлению и уплотнению, в результате чего

формируется пористый слой пленки ИТО. При парциальном давлении кислорода в рабочей камере на уровне $4,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. на подложке формируется сплошная плотная пленка ИТО, сохраняющая свою структуру и после проведения высокотемпературного отжига.

Проведение исследований электрических свойств тонких плёнок ИТО показало, что проведение высокотемпературного отжига тонких пленок ИТО в вакууме после их осаждения способствует значительному снижению удельного поверхностного сопротивления вследствие повышения концентрации носителей заряда (что обусловлено формированием кислородных вакансий) и увеличения подвижности носителей зарядов (обусловлено изменением фазового состава осажденных пленок). Установлено, что в результате проведения высокотемпературного отжига пленок ИТО происходит смена механизма их электропроводности с полупроводникового на металлический. Оценка положения уровня Ферми в синтезированных пленках ИТО показало, что уровень Ферми лежит на 0,09 – 0,125 эВ выше дна зоны проводимости, что указывает на вырождение полупроводника. Смещение уровня Ферми в низкоомных пленках ИТО вверх в результате их высокотемпературного отжига приводит к увеличению оптической щели Тауца на величину сдвига Бурштейна – Мосса.

Глава 3 Влияние внешнего электрического поля на изменение электрических и оптических свойств пленок ИТО

Проведенные во второй главе исследования электрофизических свойств пленок ИТО подтвердили, что данный материал является сильно вырожденным полупроводником n-типа проводимости с максимальной концентрацией носителей зарядов, достигающей практически 10^{21} см⁻³. При этом конкретное значение концентрации носителей пленок ИТО сильно зависит от условий их синтеза методом реактивного магнетронного распыления (в частности, от температуры подложки во время осаждения и температуры отжига после их осаждения, а также от концентрации атомов кислорода в составе рабочей атмосферы).

Поскольку исследуемые образцы ИТО представляют собой тонкую пленку с достаточно высокой концентрацией электронов проводимости, можно предположить, что воздействие внешнего электрического поля, линии напряженности которого направлены перпендикулярно ее плоскости, приводит к дрейфу носителей заряда и, следовательно, к изменению их концентрации в приповерхностном слое ИТО. В свою очередь изменение распределения концентрации носителей заряда по толщине пленок ИТО вызывает изменение их электрических и оптических характеристик.

Описанное взаимодействие внешнего электрического поля с носителями заряда в пленках ИТО обладает перспективным практическим применением при изготовлении на основе ИТО активных элементов электроники и радиофотоники. В данной главе приводятся результаты исследования зависимости электрических и оптических свойств данных пленок при изменении концентрации носителей заряда в их объеме, а также результаты разработки тонкопленочного транзистора и тонкопленочного адсорбционного электрооптического модулятора на основе ИТО.

Основные результаты проведенных исследований опубликованы в работах [60, 92, 150, 152, 154–157, 208, 209, 212–231].

3.1 Взаимосвязь концентрации электронов проводимости в пленках ИТО и их оптических характеристик

Для оценки влияния изменения концентрации электронов проводимости тонких пленок ИТО на их оптические характеристики была подготовлена серия образцов, осажденных при разном парциальном давлении кислорода, в диапазоне от $2,2 \cdot 10^{-4}$ до $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. аналогично образцам, характеристики которых указаны в таблице 2.2. Парциальное давление напускаемого аргона в процессе осаждения всех образцов сохранялось постоянным и составляло $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Ток разряда составлял 150 мА, температура подложек в процессе осаждения – 350 °С. После осаждения ИТО прекращалась подача рабочих газов и для части образцов осуществлялся отжиг в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин.

Удельное объемное сопротивление подготовленных таким образом образцов пленок ИТО рассчитывалось из измеренного четырехзондовым методом Ван-дер-Пау поверхностного сопротивления ИТО с учетом их толщины (таблица 2.2) и приведено в таблице 3.1, а также на рисунке 3.1.

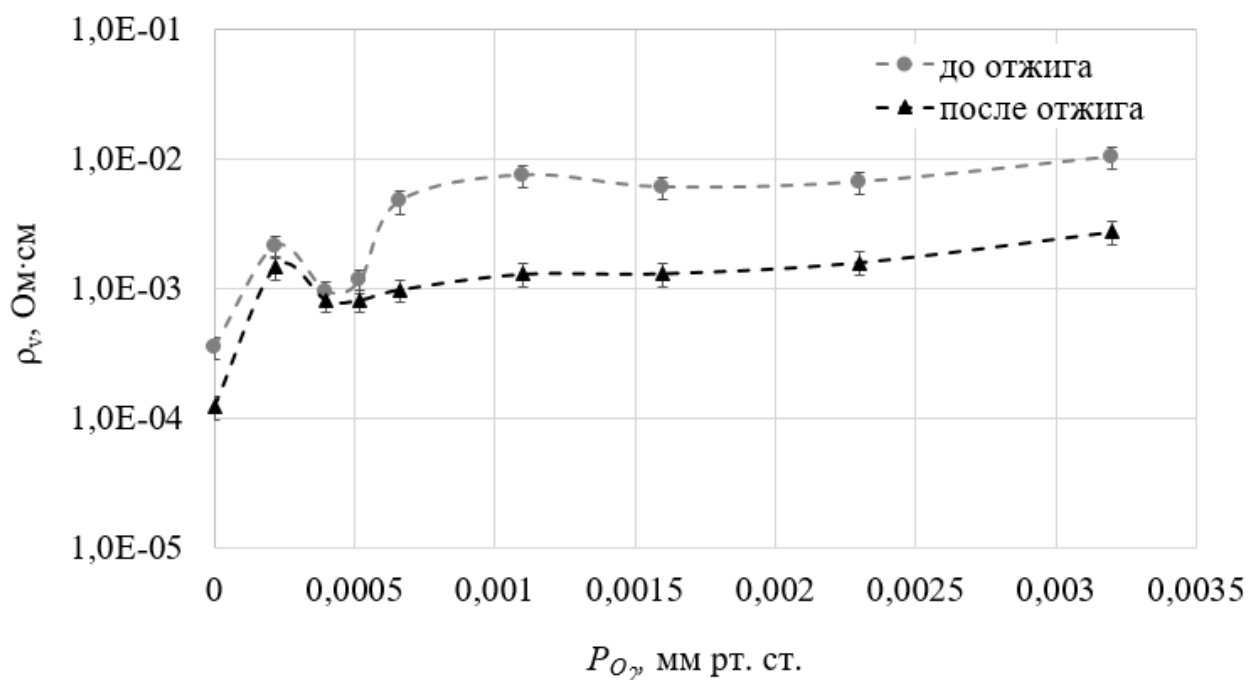


Рисунок 3.1 – Изменение удельного объемного сопротивления пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении напускаемого кислорода

Таблица 3.1 – Значения удельных поверхностного и объемного сопротивлений пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении напускаемого в зону распыления мишени кислорода

P_{O_2} , мм рт. ст.	Режим отжига	ρ_s , Ом/□	d , нм	ρ_v , Ом·см
0	Не проводился	117,8	30	$3,53 \cdot 10^{-4}$
	450°C, 20 мин	40,8	30	$1,22 \cdot 10^{-4}$
$2,2 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	158,6	134	$2,13 \cdot 10^{-3}$
	450°C, 20 мин	122,4	120	$1,47 \cdot 10^{-3}$
$4,0 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	100	95	$9,50 \cdot 10^{-4}$
	450°C, 20 мин	108,8	75	$8,16 \cdot 10^{-4}$
$5,2 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	176,7	65	$1,15 \cdot 10^{-3}$
	450°C, 20 мин	95,2	50	$4,76 \cdot 10^{-4}$
$6,6 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	213	220	$4,69 \cdot 10^{-3}$
	450°C, 20 мин	54,4	180	$9,79 \cdot 10^{-4}$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	679,8	110	$7,48 \cdot 10^{-3}$
	450°C, 20 мин	136	95	$1,29 \cdot 10^{-3}$
$1,6 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	838,4	72	$6,04 \cdot 10^{-3}$
	450°C, 20 мин	181,3	72	$1,31 \cdot 10^{-3}$
$2,3 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	1323,3	50	$6,62 \cdot 10^{-3}$
	450°C, 20 мин	317,2	50	$1,59 \cdot 10^{-3}$
$3,2 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	2578,7	40	$1,03 \cdot 10^{-2}$
	450°C, 20 мин	906,4	40	$3,63 \cdot 10^{-3}$

Изменение удельного объемного сопротивления пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении напускаемого в зону распыления мишени кислорода, связано непосредственно с изменением концентрации носителей заряда. Таким образом были получены экспериментальные образцы пленок ИТО с заведомо отличающимися начальными значениями концентрации носителей заряда. Изменение концентрации носителей заряда в таких пленках ведет к изменению оптических свойства плёнок ИТО [61, 150]. На рисунках 3.2–3.10 попарно приведены спектры пропускания и отражения полученных образцов пленок ИТО, осажденных при разных значениях парциального давления напускаемого кислорода (таблица 3.1), до и после проведения высокотемпературного отжига. Спектры пропускания образцов пленок ИТО, осажденных на кварцевых подложках в указанных режимах, были измерены

относительно опорного спектра пропускания воздушной среды для минимизации искажения результата измеряемой системы «воздух – ИТО – подложка – воздух». Спектры отражения измерялись относительно толстого алюминиевого зеркала, осажденного электронно-лучевым испарением.

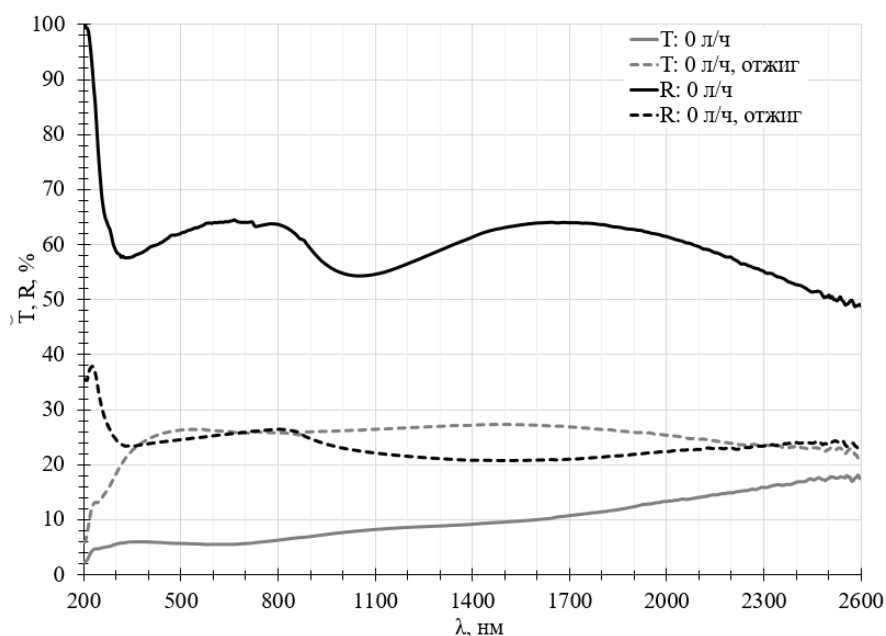


Рисунок 3.2 – Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок In/Sn, осажденных без напуска кислорода, до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

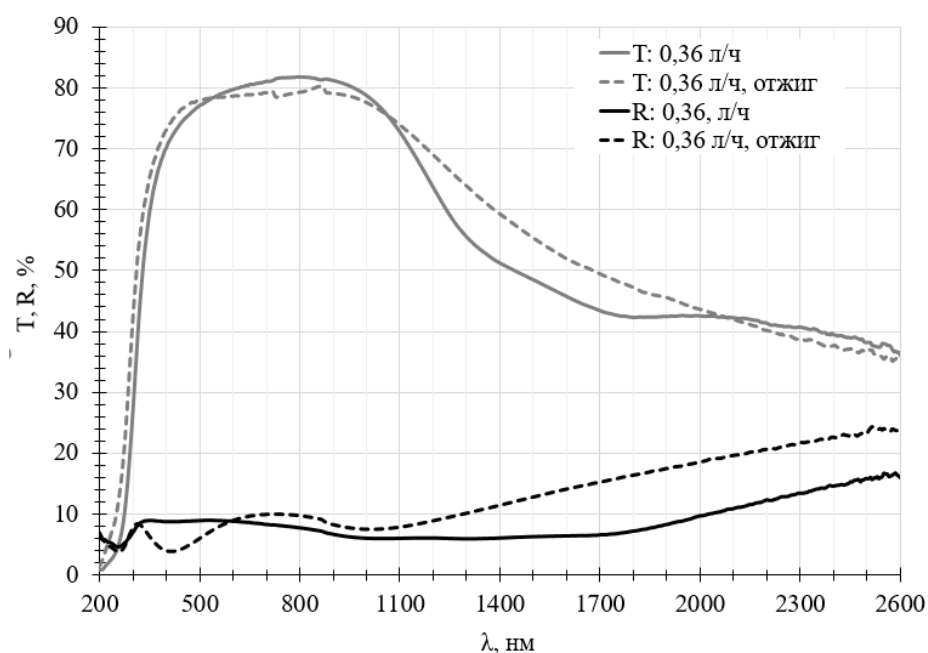


Рисунок 3.3 – Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $2,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

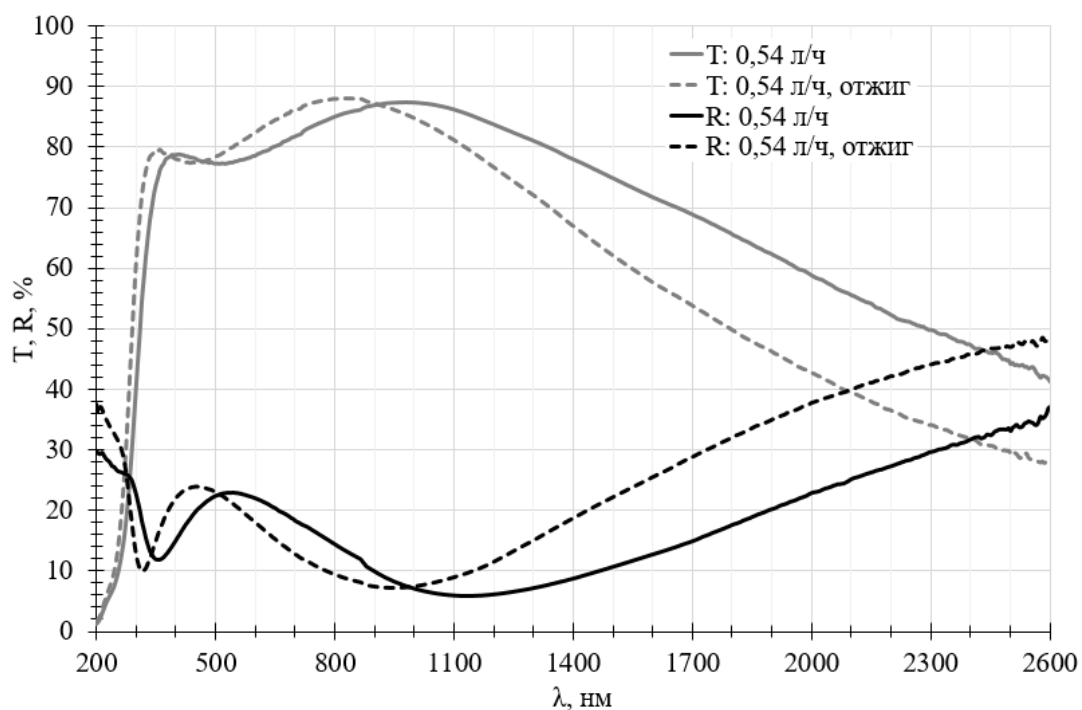


Рисунок 3.4 – Спектры пропускания (Т) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $4,0 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

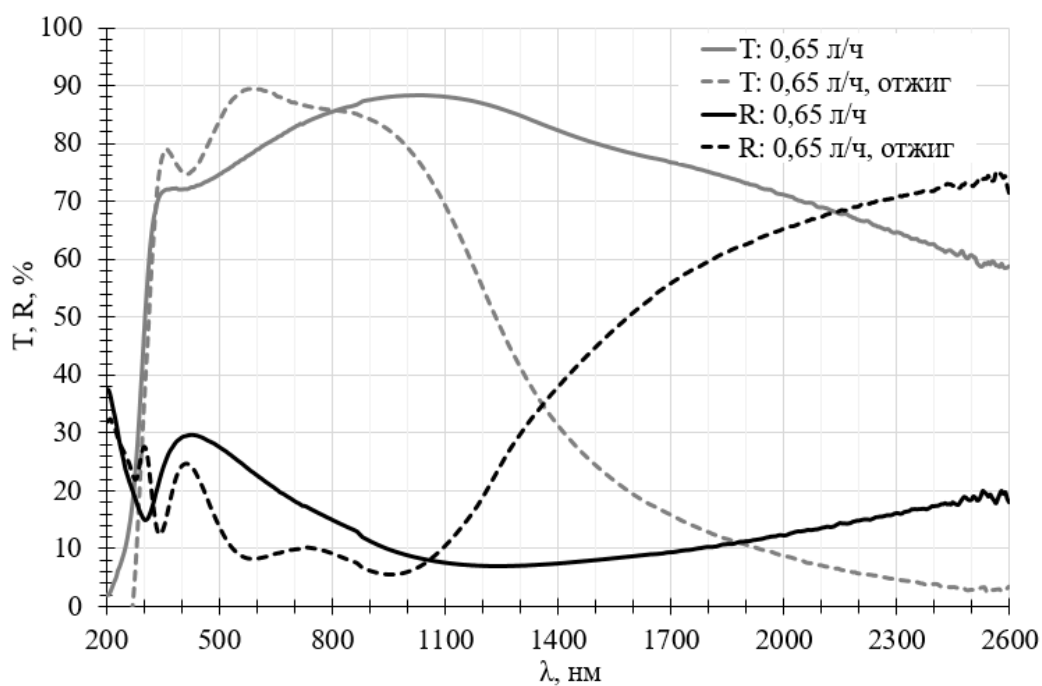


Рисунок 3.5 – Спектры пропускания (Т) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

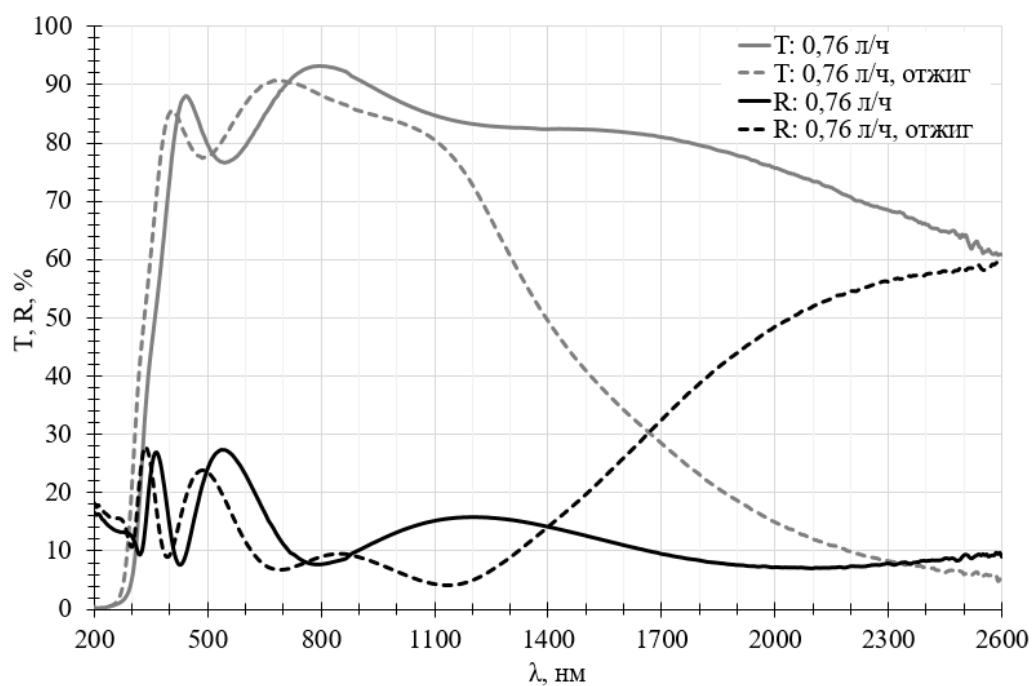


Рисунок 3.6 – Спектры пропускания (Т) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $6,6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

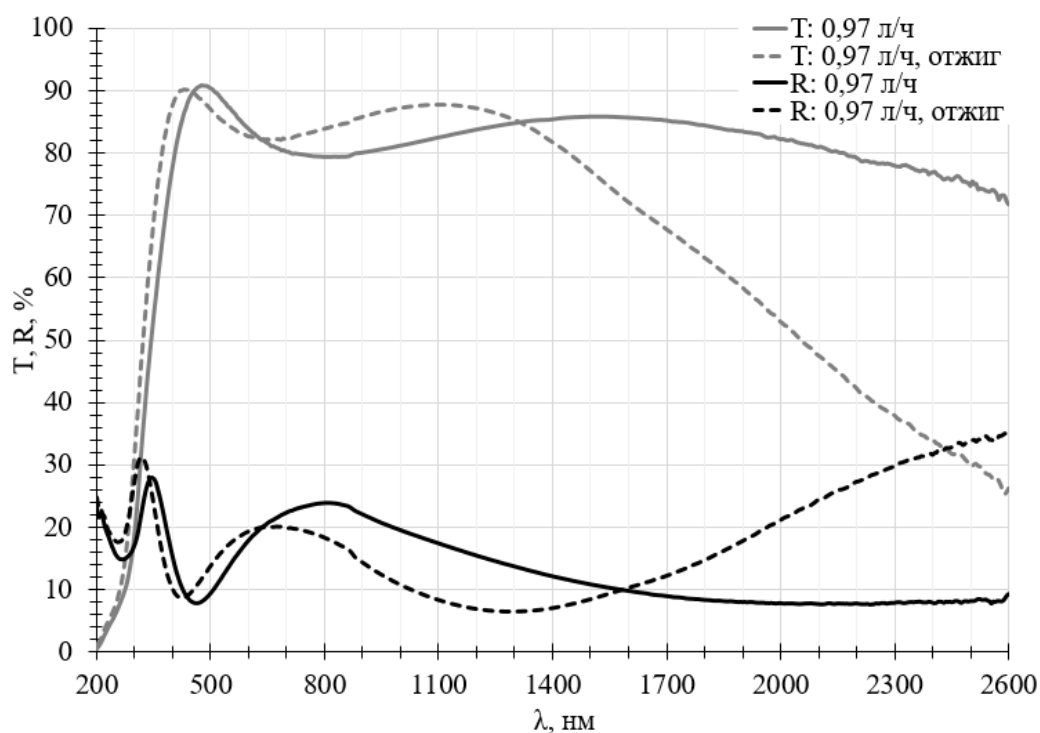


Рисунок 3.7 – Спектры пропускания (Т) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $1,1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

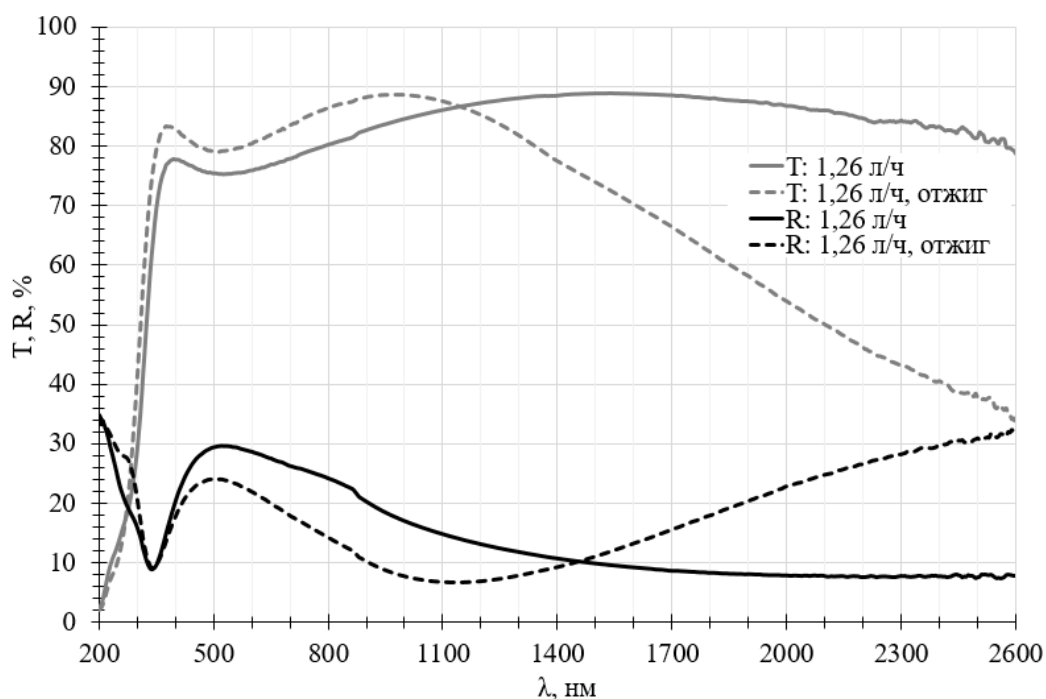


Рисунок 3.8 – Спектры пропускания (Т) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $1,6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

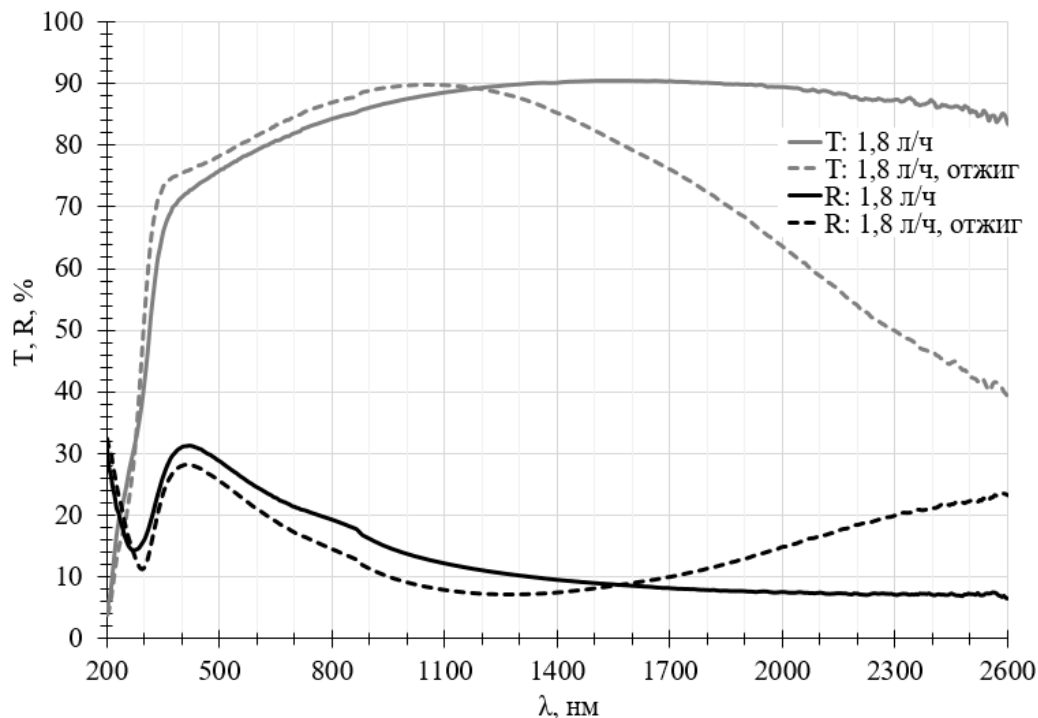


Рисунок 3.9 – Спектры пропускания (Т) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $2,3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

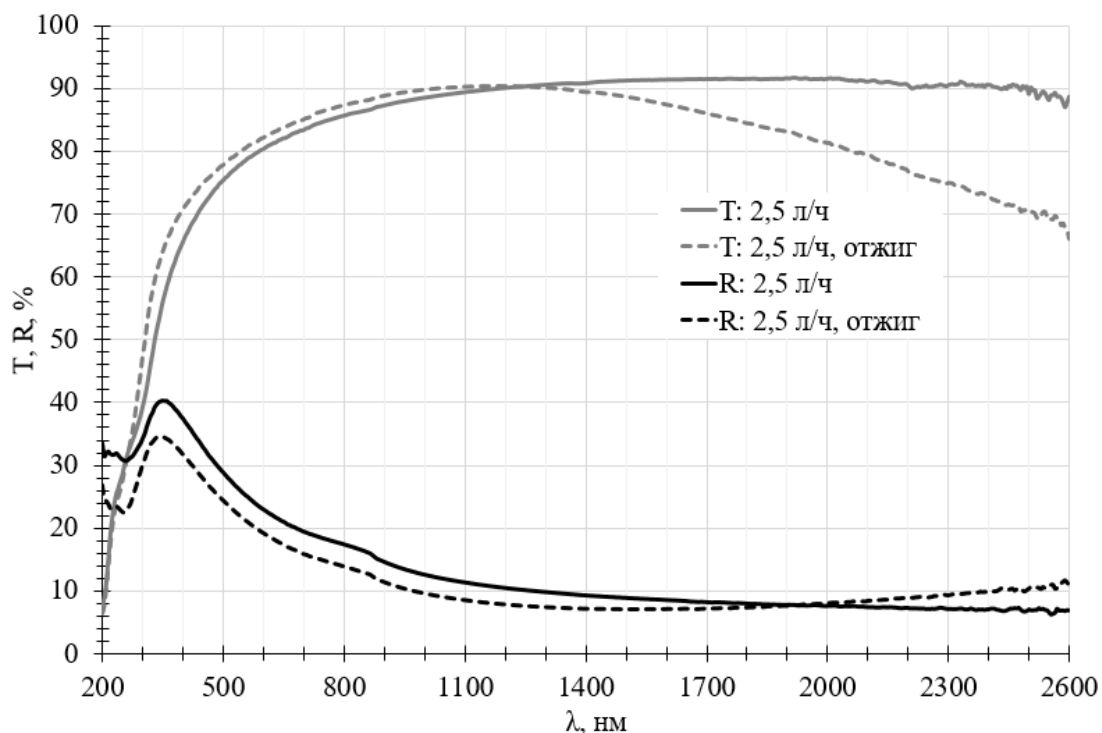


Рисунок 3.10 – Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении напускаемого кислорода $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., до (—) и после (---) проведения высокотемпературного отжига

Полученные экспериментальные спектры пропускания и отражения пленок ИТО, осажденных при разных значениях парциального давления напускаемого кислорода до и после проведения высокотемпературного отжига, коррелируют с измеренным значением их удельного сопоставления. Низкоомные пленки ИТО, осажденные при парциальном давлении кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. после проведения высокотемпературного отжига, обладают наименьшим удельным объемным сопротивлением со средним значением $4,76 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. При этом теоретическое нахождение резонансной частоты волны соответствует длине волны 1375 нм, где коэффициент пропускания и отражения принимают равные значения (рисунок 3.5) [60, 151, 152]. Резонансная частота других образцов с большим удельным сопротивлением смещается в длинноволновую область спектра. Такое поведение соответствует формуле, устанавливающей взаимосвязь между резонансной частотой и концентрацией носителей заряда в плазмонных материалах (формула (1.1)).

С использованием указанной зависимости по определённой на спектрах пропускания резонансной длине волны в точках, где $T = R$, была оценена концентрация носителей заряда для исследуемых образцов пленок ИТО с разной степенью окисления. Такой подход для определения концентрации носителей заряда является общепринятым и использовался, например, в [151] и [153]. Погрешность при определении резонансной длины волны не превышала 2%. Для образцов, резонансная длина волны которых больше 2600 нм, экспериментально построенные спектры были аналитически продолжены с использованием модернизированной программы для расчёта спектральных характеристик коэффициентов пропускания и отражения систем «тонкая пленка – оптически прозрачная подложка» на основе формул Френеля без учета поглощения света в пленке и подложке [154]. Оцененные значения резонансной длины волны экспериментальных образцов и рассчитанные значения концентрации носителей, а также подвижности носителей с учетом удельного объемного сопротивления приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Электрические параметры пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении напускаемого в зону распыления мишени кислорода, оцененные из их оптических характеристик

P_{O_2} , мм рт. ст.	Режим отжига	λ_p , нм	ρ_v , Ом·см	n , см ⁻³	μ , см ² /(В·с)
$2,2 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	3480	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{20}$	21,1
	450°C, 20 мин	2975	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{20}$	22,3
$4,0 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	2710	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{20}$	28,6
	450°C, 20 мин	2100	$8,16 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{20}$	20,0
$5,2 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	3680	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{20}$	43,6
	450°C, 20 мин	1375	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$8,94 \cdot 10^{20}$	14,7
$6,6 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	4150	$4,69 \cdot 10^{-3}$	$9,81 \cdot 10^{19}$	13,6
	450°C, 20 мин	1680	$9,79 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{20}$	10,7
$1,1 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	4985	$7,48 \cdot 10^{-3}$	$6,81 \cdot 10^{19}$	12,3
	450°C, 20 мин	2440	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{20}$	17,0

Продолжение таблицы 3.2

P_{O_2} , мм рт. ст.	Режим отжига	λ_p , нм	ρ_V , Ом·см	n , см^{-3}	μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
$1,6 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	5540	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$5,51 \cdot 10^{19}$	18,8
	450°C, 20 мин	2620	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{20}$	19,4
$2,3 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	5925	$6,62 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{19}$	19,6
	450°C, 20 мин	2900	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{20}$	19,6
$3,2 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	7490	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{19}$	20,1
	450°C, 20 мин	4400	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{20}$	19,6

Для удобства анализа полученных и приведенных в таблице 3.2 данных об изменении электронно-кинетических характеристик носителей заряда в исследуемых образцах пленок ИТО, осажденных без высокотемпературного отжига и с проведением отжига, они графически представлены на рисунках 3.11 и 3.12 соответственно.

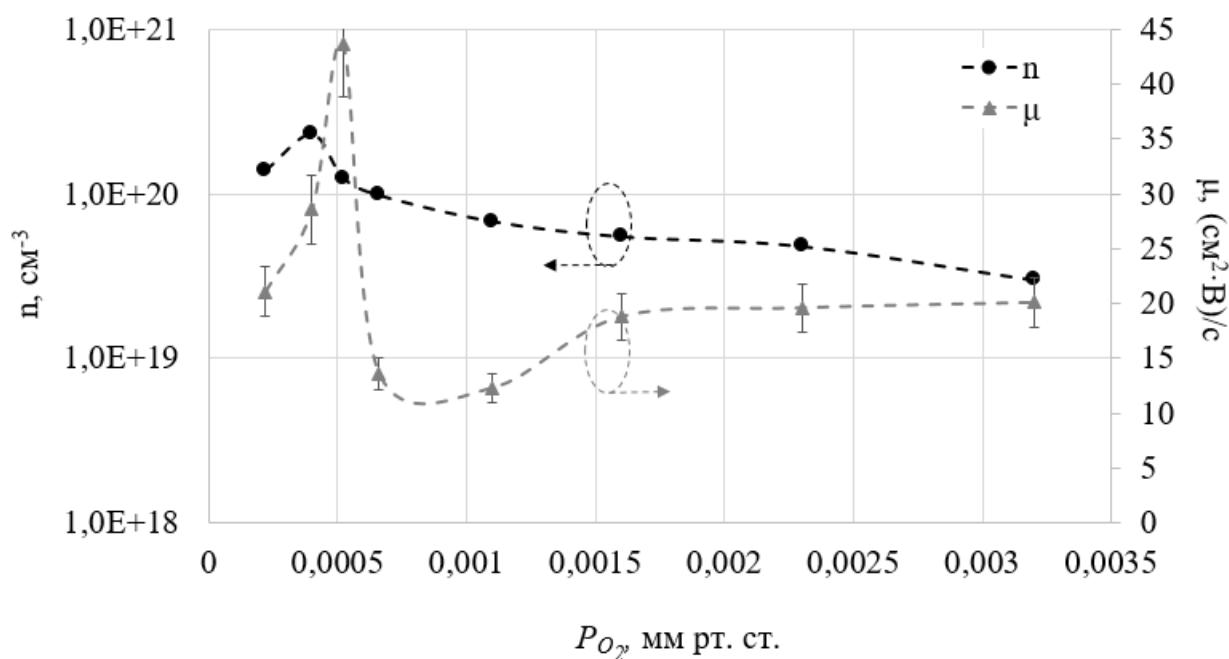


Рисунок 3.11 – Изменение концентрации и подвижности носителей заряда пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении напускаемого кислорода и не подверженных последующему отжигу

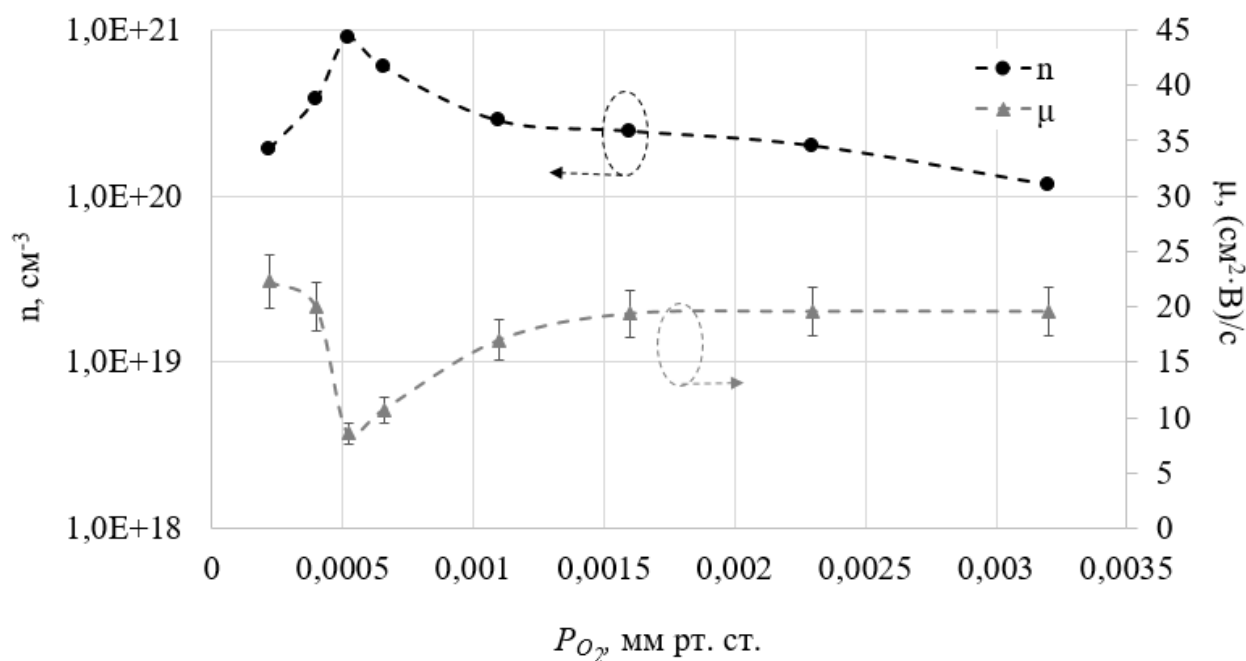


Рисунок 3.12 – Изменение концентрации и подвижности носителей заряда пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении напускаемого кислорода и подверженных последующему отжигу в вакууме

Анализ зависимостей на рисунках 3.11 и 3.12, а также их сопоставление с результатами, полученными в подразделе 2.2 диссертации, показывают, что технологические режимы осаждения пленок ИТО влияют на изменение электрических и структурных свойств наиболее явно именно при переходном режиме работы магнетрона от металлического к оксидному, что происходит при парциальном давлении напускаемого кислорода около $5,0 \cdot 10^{-4}$ – $8,0 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (рисунок 2.1) [155, 156].

Помимо спектров пропускания и отражения, изменение концентрации носителей в пленках ИТО влияет также и на изменение дисперсий показателей преломления и поглощения [157]. Измерение названных показателей образцов пленок ИТО, осажденных на подложках Si при разных значениях расхода напускаемого кислорода (таблица 3.1), до и после проведения высокотемпературного отжига осуществлялось с использованием спектрального эллипсометра ЭЛЛИПС-1891 САГ. Спектральный диапазон измерений составлял от 400 до 1000 нм, измерения выполнялись в одноугловой геометрии при фиксированном угле падения излучения 70° от нормали к поверхности образца.

Измеренные данные применялись для описания двухслойной модели «кремниевая подложка – пленка ИТО». Полученные экспериментальные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ были использованы для последующей оптической подгонки и извлечения дисперсионных характеристик исследуемых структур. Каждый образец измерялся трижды для повышения статистической надёжности результатов и контроля воспроизводимости экспериментальных данных.

Для интерпретации экспериментальных спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ применяются модели Коши, Форухи – Блумера и Зельмейера. Применение модели Коши в сравнении с моделью Форухи – Блумера и дисперсионной формулой Зельмейера при исследовании прозрачных материалов показано в работе [158] при обработке эллипсометрических измерений пленок оксида цинка. Авторами установлено, что модель Коши способна хорошо описать поглощение. В отличие от нее модель Форухи – Блумера основана на физике электронных переходов в полупроводнике. При сравнении в указанной работе полученных результатов было установлено, что модель Коши обладает наилучшим качеством спектральной подгонки среди трех моделей, хотя разница в качестве подгонки незначительна. Оцененный в работе [158] разброс значений толщины пленки ZnO, полученных с помощью моделей Зельмейера, Коши и Форухи – Блумера, составляет менее 3% и хорошо согласуется с измеренными толщинами образцов методом АСМ.

Для интерпретации экспериментальных данных в настоящей работе была использована параметрическая дисперсионная модель Коши [159] с классическим приближением, предполагающим отсутствие поглощения ($k(\lambda) \approx 0$). Показатель преломления задавался выражением

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4, \quad (3.1)$$

где A – безразмерный параметр, характеризующий показатель преломления при стремлении длины волны к бесконечности;

B – подгоночный коэффициент, характеризующий кривизну и амплитуду показателя преломления для видимого диапазона длин волн;

C – подгоночный коэффициент, характеризующий кривизну и амплитуду показателя преломления в УФ-диапазоне.

Для упрощения схождения моделей при решении обратной задачи эллипсометрии – подбора параметров модели, обеспечивающих наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных данных, – в качестве ориентира были использованы экспериментально измеренные значения толщин образцов пленок ИТО (таблица 3.1), которые в процессе сходимости модели уточнялись. Толщины образцов пленок ИТО, обеспечившие сходимость используемой модели Коши, также приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Толщины исследуемых пленок ИТО, оцененных при решении обратной задачи эллипсометрии с использованием модели Коши

P_{O_2} , мм рт. ст.	Режим отжига	$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{Коши}}$, нм
0	Не проводился	30	21
	450°C, 20 мин	30	65
$2,2 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	134	552
	450°C, 20 мин	120	95
$4,0 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	95	92
	450°C, 20 мин	75	71
$5,2 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	65	60
	450°C, 20 мин	50	59
$6,6 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	220	235
	450°C, 20 мин	180	181
$1,1 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	110	108
	450°C, 20 мин	95	94
$1,6 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	72	72
	450°C, 20 мин	72	71
$2,3 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	50	53
	450°C, 20 мин	50	52
$3,2 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	40	38
	450°C, 20 мин	40	42

Анализ полученных результатов показал, что качество подгонки при решении обратной задачи эллипсометрии существенно зависит от морфологии поверхности образцов. Наилучшее соответствие экспериментальных и модельных спектров наблюдалось для образцов с однородной и гладкой структурой поверхности, что соответствует предположениям модели о плоских границах раздела и минимальном рассеянии. В то же время наибольшие отклонения при подгонках модели наблюдались для образцов, осажденных при малых значениях парциального давления кислорода ($2,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и менее), что и обусловлено выраженной шероховатостью их поверхности и ведет к дополнительному рассеянию света и нарушению предположения об идеальной границе раздела. На рисунках 3.13 и 3.14 приведены оценённые с использованием модели Коши дисперсии показателя преломления образцов тонких пленок ИТО с разной степенью окисления до и после отжига в вакууме.

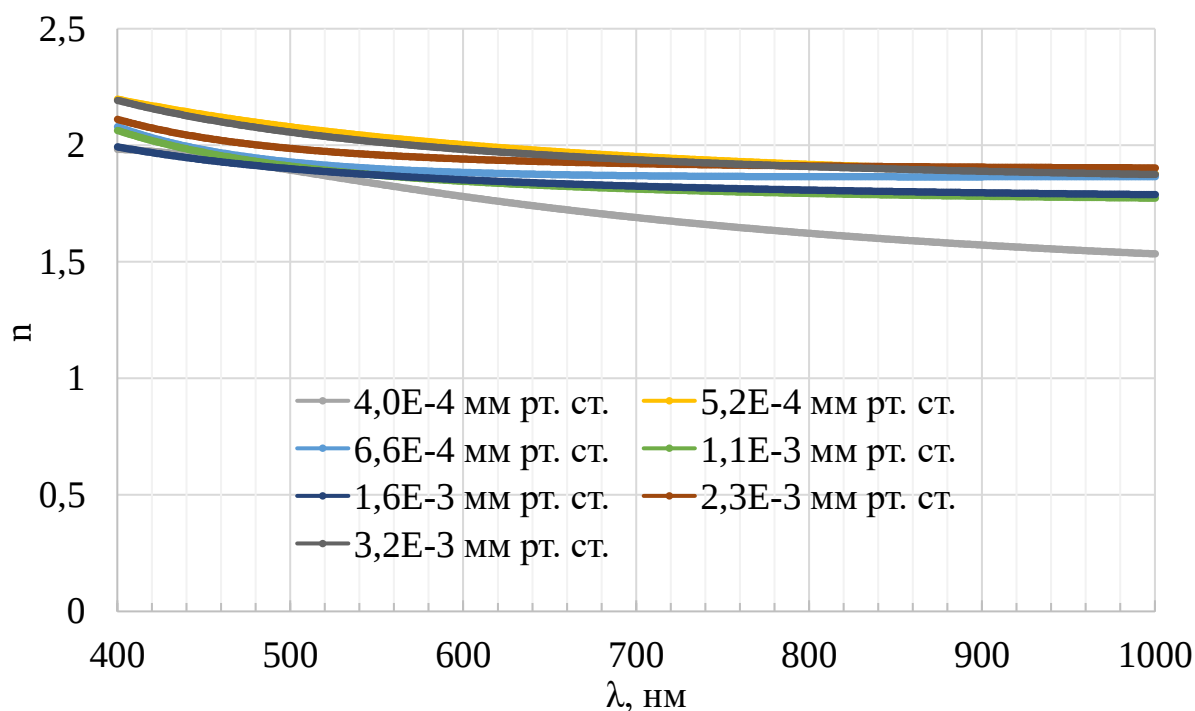


Рисунок 3.13 – Дисперсия оценённого по модели Коши показателя преломления пленок ИТО, осажденных при разном парциальном давлении кислорода без отжига в вакууме

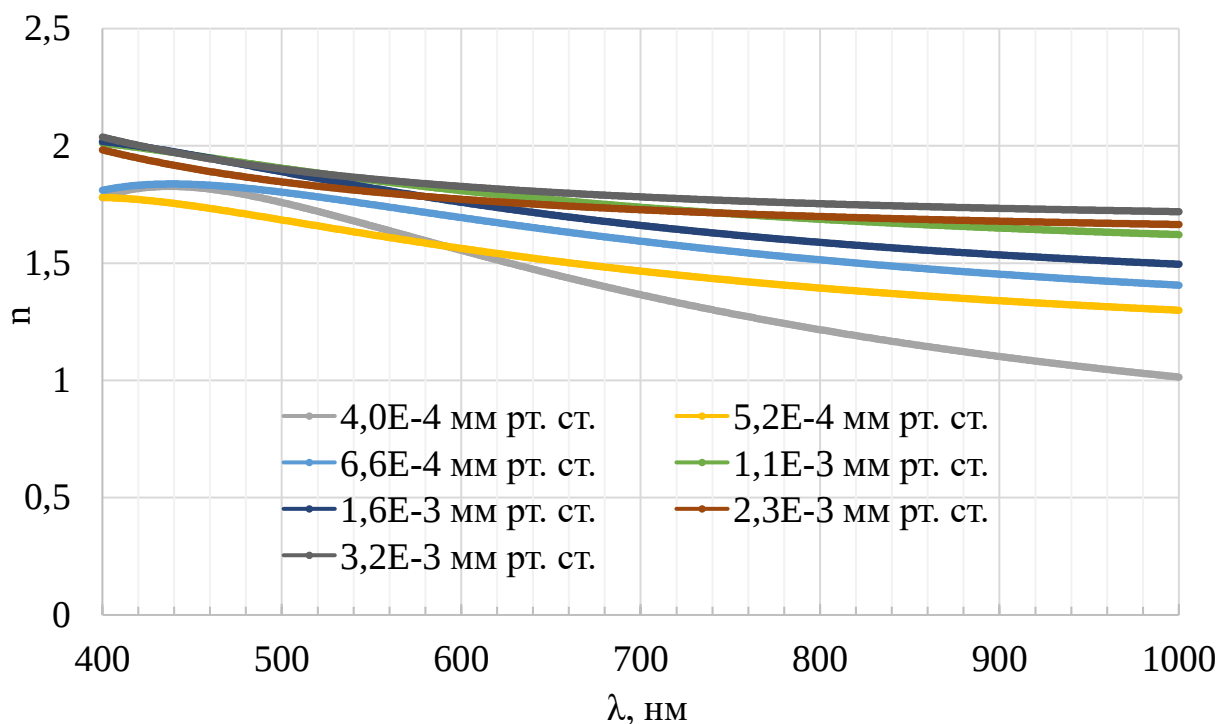


Рисунок 3.14 – Дисперсия оценённого по модели Коши показателя преломления пленок ITO, осажденных при разном парциальном давлении кислорода и подверженных высокотемпературному отжигу в вакууме

Полученные спектральные зависимости показателя преломления указывают на взаимосвязь концентрации носителей заряда исследуемых тонких пленок ITO с разной степенью окисления и их оптических характеристик. Это позволяет при воздействии на пленку ITO нанометровой толщины внешнего электрического поля, линии напряженности которого направлены поперечно ее плоскости, управлять ее электропроводностью и оптическим поглощением, что открывает возможности использования тонких пленок ITO в приборах оптоэлектроники и радиофотоники. Разработка таких приборов приведена в следующих подразделах.

3.2 Тонкопленочный транзистор на основе ИТО

3.2.1 Моделирование изменения электропроводности пленок ИТО

при воздействии внешнего электрического поля на примере структуры тонкопленочного транзистора

Изменение электропроводности пленок ИТО при воздействии внешнего электрического поля прежде всего позволяет создать на их основе тонкопленочный транзистор. Такой транзистор является классом полевых металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) транзисторов и представляет собой нанесенные последовательно проводящий слой (затвор), слой диэлектрика и активный полупроводниковый слой (канал) [1]. Обобщенная структура тонкопленочного транзистора приведена на рисунке 3.15.

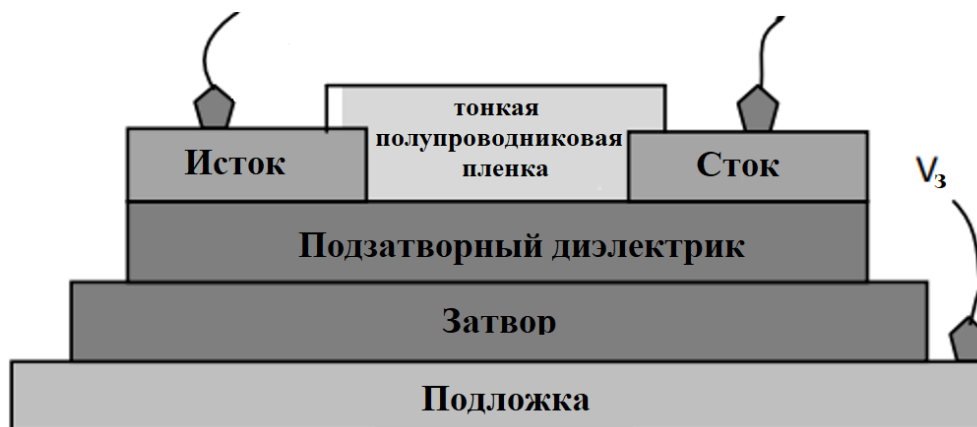


Рисунок 3.15 – Схематичное изображение структуры тонкопленочного транзистора

При воздействии на тонкую полупроводниковую пленку поперечного внешнего электрического поля происходит перераспределение концентрации носителей заряда в ее объеме, приводящее к изменению сопротивления канала. Типовые выходная и передаточная характеристики n -канального МДП-транзистора приведены на рисунке 3.16.

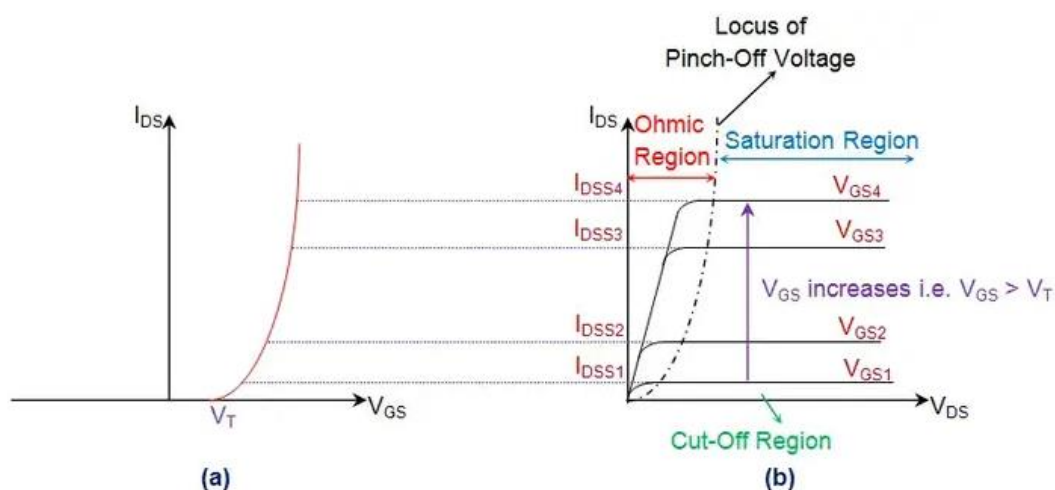


Рисунок 3.16 – Передаточная (а) и выходная (б) характеристики п-канального МДП-транзистора

Наиболее частое применение тонкоплёночные транзисторы находят в цепях управления пикселей жидкокристаллических дисплеев (AMLCD) [161]. В данной технологии транзисторы подключают запоминающие конденсаторы к шине с данными на момент записи информации в субпиксель и переключают запоминающий конденсатор в режим сохранения заряда на все остальное время. Под действием электрического поля жидкие кристаллы данного субпикселя поворачивают плоскость поляризации проходящего через них света от тыловой подсветки на угол, пропорциональный этому напряжению. На рисунке 3.17 представлен вид структуры транзистор-пиксель AMLCD.

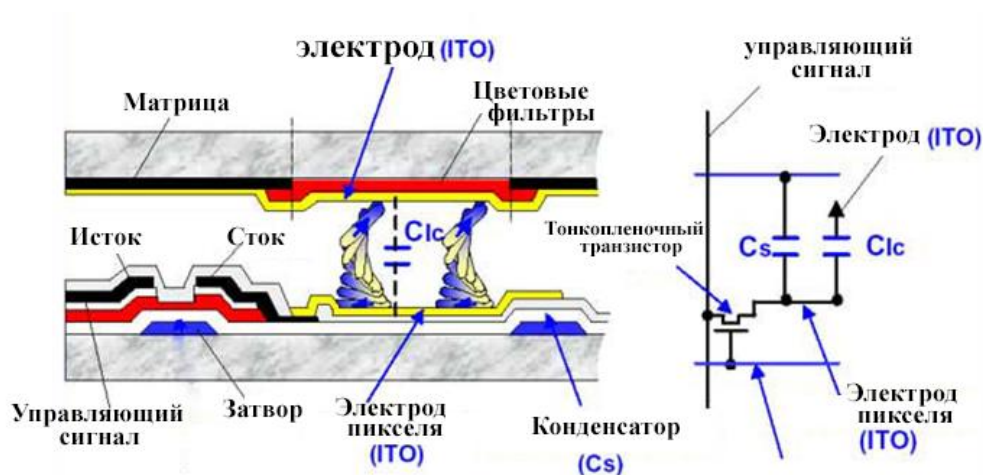


Рисунок 3.17 – Вид структуры транзистор-пиксель в TFT-LCD [161]

Также в настоящее время началось стремительное применение тонкопленочных транзисторов в сфере гибкой и прозрачной электроники [162–166]. Ключевым преимуществом гибкой электроники является возможность ее интеграции в различные сферы, которые остаются недоступными для традиционной электроники на основе полупроводниковых монокристаллов благодаря гибкости и растяжимости используемых материалов подложек (рисунок 3.18).

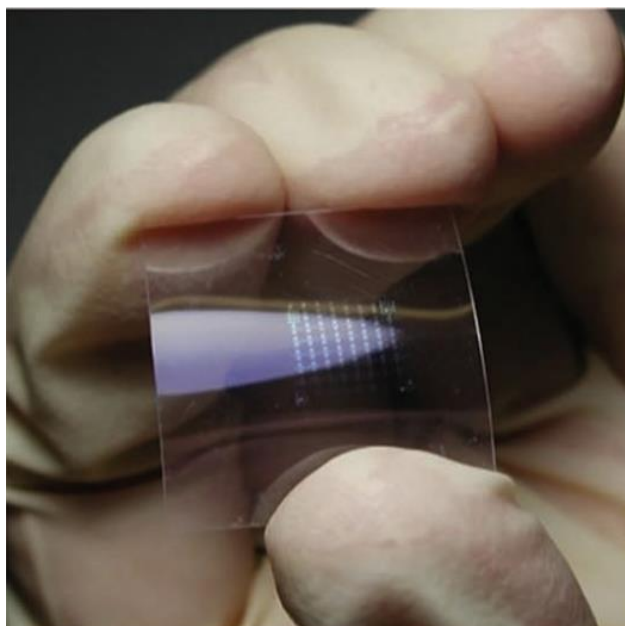


Рисунок 3.18 – Изображение набора прозрачных тонкопленочных транзисторов на гибкой подложке

Тонкопленочные транзисторы имеют несколько основных конструктивных вариаций, отличающихся расположением электродов (рисунок 3.19): верхний затвор – верхний контакт, верхний затвор – нижний контакт, нижний затвор – нижний контакт и нижний затвор – верхний контакт. Следует отметить, что тонкопленочные транзисторы с различными конфигурациями могут иметь совершенно разные характеристики при условии использования одних и тех же материалов. В копланарной конфигурации контакты истока и стока с изоляционным слоем находятся по одну сторону относительно канального слоя, тогда как в шахматной конфигурации контакты истока и стока с изоляционным

слоем находятся на противоположных сторонах канального слоя. Как шахматная, так и копланарная конфигурации далее подразделяются на конструкции с нижним и верхним расположением затвора. Благодаря меньшей эффективной площади контакта копланарная структура обладает повышенной паразитной устойчивостью по сравнению со ступенчатой структурой [167]. Кроме того, ступенчатая структура обычно используется в тонкопленочных структурах из аморфного кремния, в то время как копланарная структура популярна в структурах из поликристаллического кремния [168].

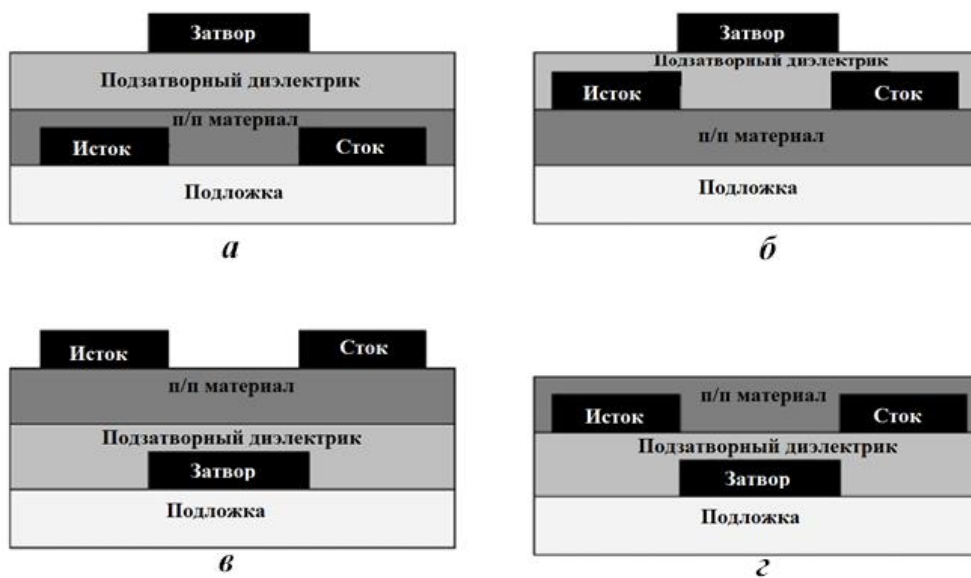


Рисунок 3.19 – Конфигурации тонкопленочных транзисторов:
а, б – с верхним расположением затвора;
в, г – с нижним расположением затвора

Пленки прозрачных проводящих оксидов получили широкое распространение в качестве материала для канального слоя МДП-транзисторов и активно применяются в технологиях AMOLED [169, 170] и AMLCD благодаря относительно высокой подвижности носителей (более $10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и высокой однородности [171]. Недавно некоторые группы сообщили о разработанных тонкопленочных транзисторах, которые используют для канального слоя ИТО [172, 173] и IGZO/ИТО [174]. Одним из способов достижения высокой подвижности носителей в канальном слое является использование электрического двойного слоя

EDL-TFT [175–178] (рисунок 3.20). Другой подход в изготовлении быстродействующего МДП-транзистора заключается в применении ультратонкого канального слоя ITO [179–188].

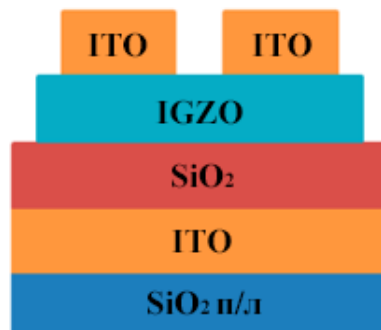


Рисунок 3.20 – Структура тонкопленочного транзистора с двойным электрическим слоем

Отдельного внимания требует выбор материала подзатворного диэлектрика, так как от его свойств также зависят характеристики изготавливаемого транзистора. В большинстве случаев предпочтение отдается диоксиду кремния из-за его высокой электрической прочности (10^7 В/см), диэлектрической проницаемости (4,3), универсальности применения и простоты технологии получения. Однако для улучшения параметров получаемых транзисторов используют оксид алюминия или тантала нанометровой толщины (20 нм) [189, 190], оксид циркония [191] и различные полимеры. Например, в работе [192] спрессованное целлюлозное волокно выступает в роли гибкой подложки и одновременно подзатворного диэлектрика. Контактные площадки стока и истока тонкопленочного транзистора изготавливаются из металлических пленок.

Основным требованием к толщине и концентрации носителей материала затвора является такое их сочетание, когда при приложении поперечного электрического поля изменение концентрации носителей приводит к закрытию проводящего канала. Для определения оптимального соотношения этих параметров затвора была создана модель тонкопленочного транзистора с нижним расположением затвора и верхним расположением металлических контактов (сток и исток) к канальному слою ITO (рисунок 3.19 в).

На рисунке 3.21 представлена геометрия моделируемого тонкопленочного транзистора, состоящего из затвора (алюминий), подзатворного диэлектрика (SiO_2), проводящего канала ИТО и верхних электродов (алюминий). Электрофизические параметры указанных материалов были взяты из работ [160, 177] и приводятся в таблице 3.4. Для выбора оптимальных толщин слоев SiO_2 и ИТО структура тонкопленочного транзистора моделировалась с толщиной подзатворного диэлектрика 10, 50 и 100 нм; толщина канального слоя принималась равной 20 и 30 нм.

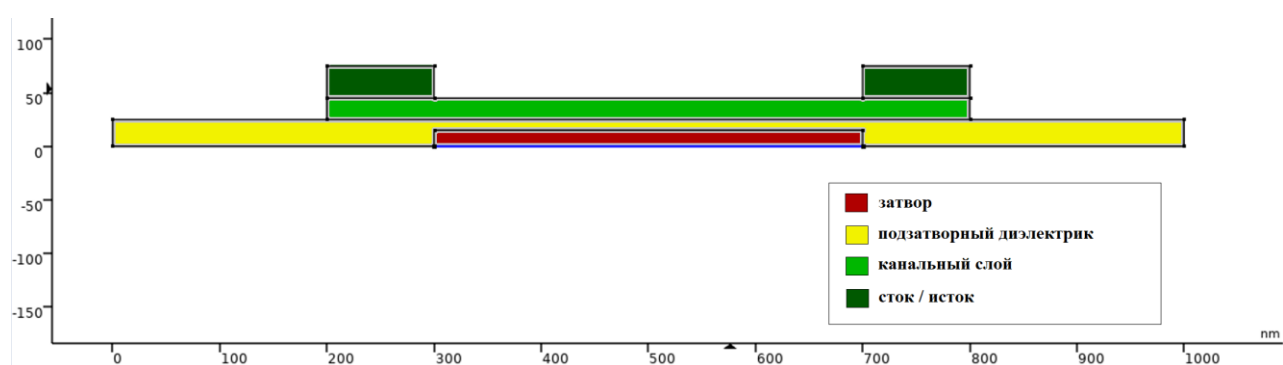


Рисунок 3.21 – Геометрия моделируемого тонкопленочного транзистора

Таблица 3.4 – Используемые при моделировании электрофизические параметры материалов проводящего канала и подзатворного диэлектрика тонкопленочного транзистора

Материал	SiO_2	ИТО
Ширина запрещенной зоны, эВ	8	3,5
Электронное сродство, эВ	1	4,5
Плотность состояний у дна зоны проводимости, м^{-3}	$2,86 \cdot 10^{25}$	$2,5 \cdot 10^{25}$
Плотность состояний у потолка валентной зоны, м^{-3}	$2,65 \cdot 10^{25}$	$7 \cdot 10^{24}$
Подвижность электронов, $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,01

На рисунках 3.22 и 3.23 представлены примеры полученных результатов моделирования распределения электронов проводимости и электрического потенциала в структуре тонкопленочного транзистора (толщина подзатворного диэлектрика 10 нм, толщина канального слоя 20 нм, начальная концентрация

электронов проводимости в канальном слое $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при приложенном к затвору напряжении $V_g = -10 \text{ В}$.

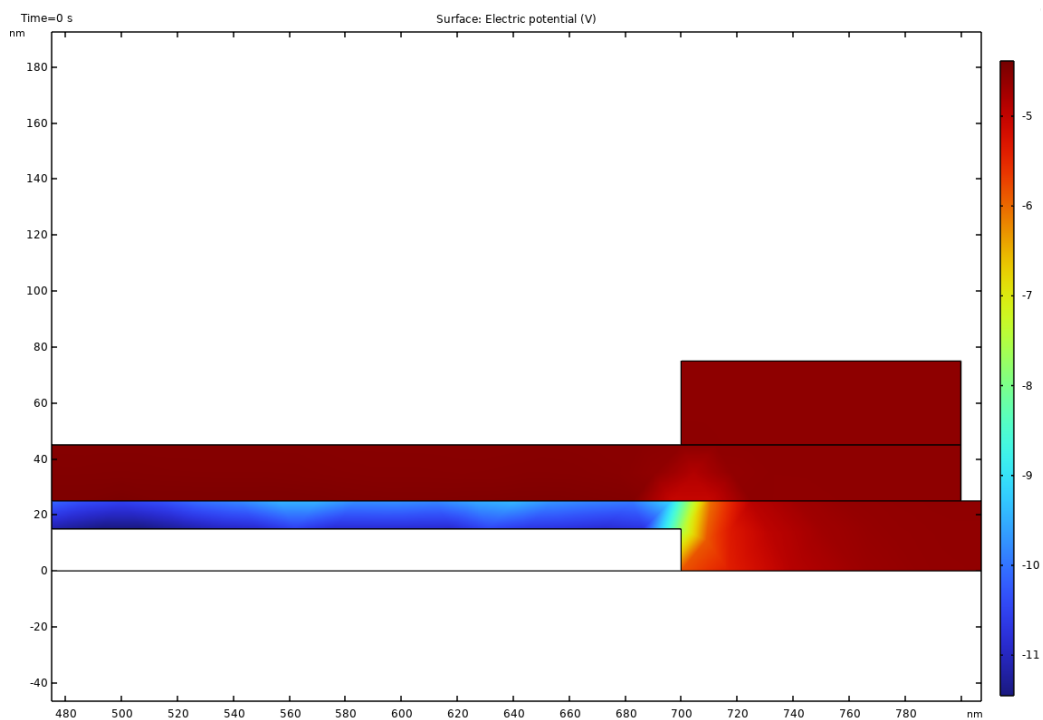


Рисунок 3.22 – Распределение электрического потенциала в структуре моделируемого тонкопленочного транзистора

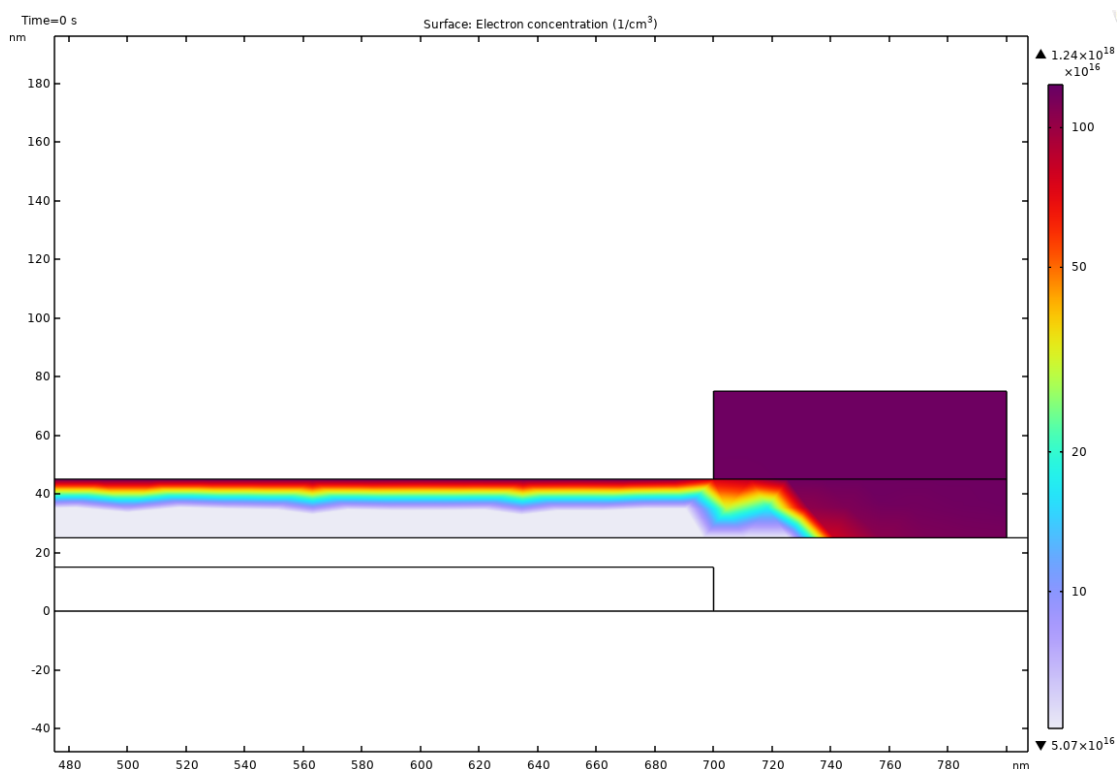


Рисунок 3.23 – Распределение электронов проводимости в канальном слое моделируемого тонкопленочного транзистора

Для удобства анализа результаты моделирования распределения электронов в канальном слое при различных значениях напряжения затвор-исток приведены в виде графиков на рисунках 3.24–3.26 для транзисторов с различными толщинами подзатворного диэлектрика и канального слоя.

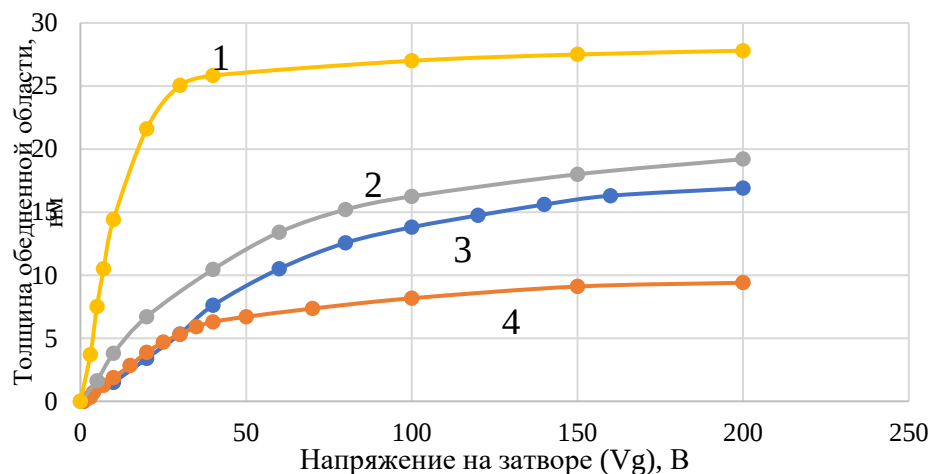


Рисунок 3.24 – Зависимость степени перекрытия канала от напряжения затвор-исток в транзисторной МДП-структуре с толщинами подзатворного диэлектрика 100 нм, канального слоя 30 нм при разном значении концентрации носителей в канальном слое: 1 – $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 – $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ 4) $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

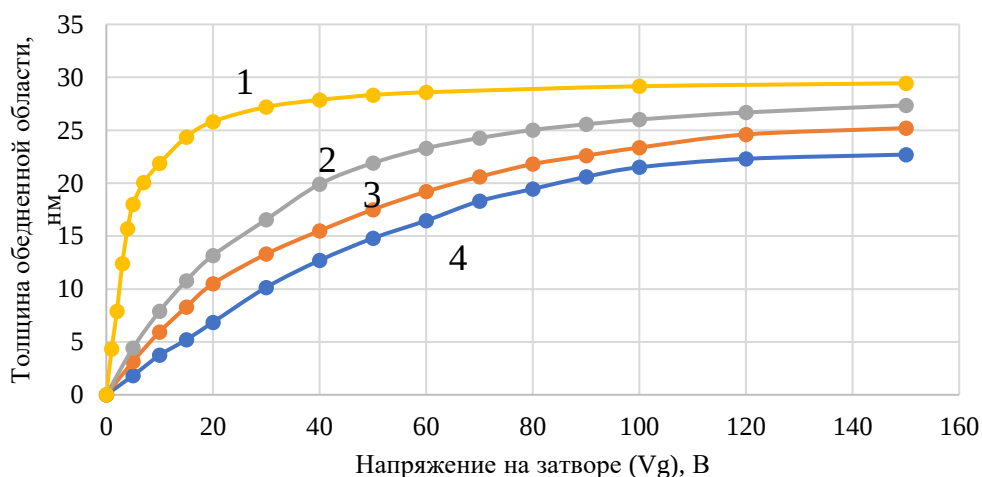


Рисунок 3.25 – Зависимость степени перекрытия канала от напряжения затвор-исток в транзисторной МДП-структуре с толщинами подзатворного диэлектрика 50 нм, канального слоя 30 нм при разном значении концентрации носителей в канальном слое: 1 – $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 – $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

На графиках под толщиной обедненной области подразумевается толщина проводящего канала, в которой концентрация носителей заряда уменьшается не менее чем на два порядка относительно начального значения.

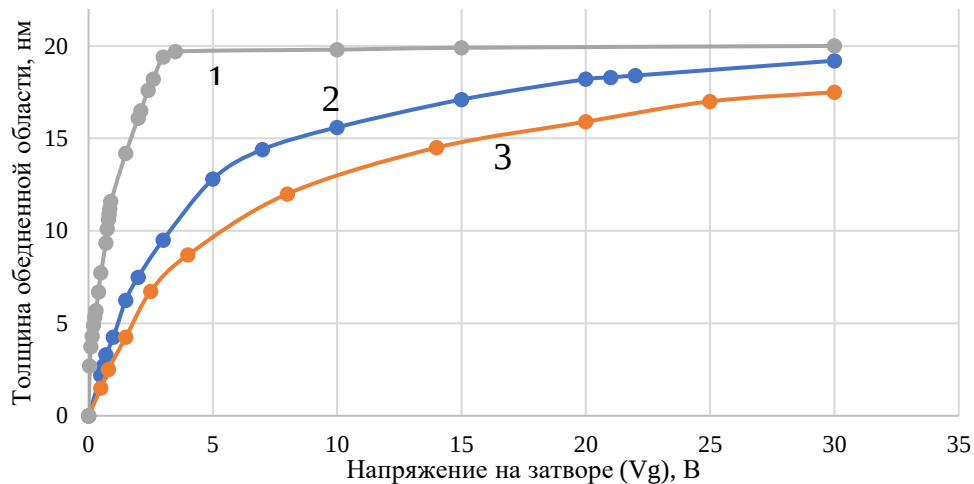


Рисунок 3.26 – Зависимость степени перекрытия канала от напряжения затвор-исток в транзисторной МДП-структуре с толщинами подзатворного диэлектрика 10 нм, канального слоя 20 нм при разном значении концентрации носителей в канальном слое:
 1 – $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 – $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Анализ полученных результатов показывает, что полное перекрытие канала тонкопленочного транзистора происходит при толщине канального слоя 30 нм. При этом для полного перекрытия канала такой толщины при приложенном напряжении меньше пробивного напряжения подзатворного диэлектрика требуется использовать в качестве канального слоя пленку ИТО с концентрацией носителей заряда на уровне $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

3.2.2 Изготовление и исследование характеристик тонкопленочного МДП-транзистора с пленкой ИТО в качестве канального слоя

Для изготовления структур тонкопленочного МДП-транзистора с пленкой ИТО в качестве канального слоя с концентрацией носителей заряда на уровне $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ производилось осаждение высокоомных пленок ИТО методом

магнетронного распыления по отработанной технологии при парциальном давлении напуска кислорода в рабочую камеру $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (таблица 3.2) без проведения высокотемпературного отжига. Для дополнительного снижения концентрации носителей заряда осажденных в указанном режиме тонких пленок ИТО до необходимого значения проводилось их анодирование в растворе лимонной кислоты с молярной концентрацией 0,001М (уровень кислотности соответствовал 3-4) с использованием ограничителя тока (рисунок 3.27), описанным в [193]. В качестве электрода использовалась серебряная пластина. В процессе анодирования при приложенном напряжении 110 В плотность тока составляла $0,6 \text{ мА} \cdot \text{см}^2$. Время анодирования тонких пленок ИТО толщиной до 30 нм составляло 15 мин. Указанная плотность тока при анодировании высокоомных пленок ИТО была выбрана в связи с тем, что при токе более $0,65 \text{ мА} \cdot \text{см}^2$ уже наблюдается электрохимическое травление пленки ИТО.

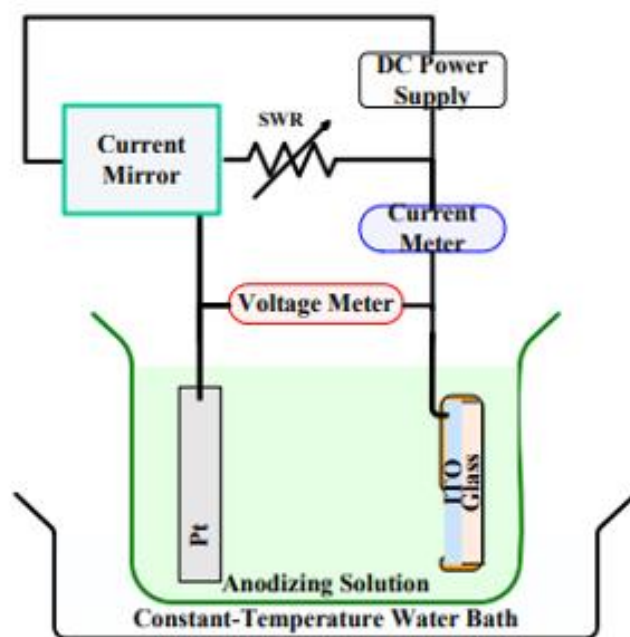


Рисунок 3.27 – Схема стенда для проведения процесса анодирования пленок ИТО [193]

В таблице 3.5 приведены изменения электрофизических параметров пленок ИТО после проведения их анодирования в указанном режиме.

Таблица 3.5 – Электрофизические свойства пленок ИТО до и после их анодирования

Момент измерения	ρ_v , Ом·см	n , см ⁻³	μ , см ² /(В·с)
До анодирования	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{19}$	20,1
После анодирования	$2,23 \cdot 10^{-1}$	$1,83 \cdot 10^{18}$	15,3

Таким образом, на керамических подложках были изготовлены тестовые структуры тонкопленочных МДП-транзисторов с нижним расположением затвора. Ширина канала в полученных структурах составляет 1,5 мм, его длина – 3 мм. Затвор расположен по середине канала под слоем диэлектрика SiO₂, ширина которого 1,5 мм. Толщина подзатворного диэлектрика SiO₂ составила 70 нм.

На рисунках 3.28 и 3.29 приведены измеренные и усредненные выходные и передаточные характеристики изготовленных транзисторных структур.

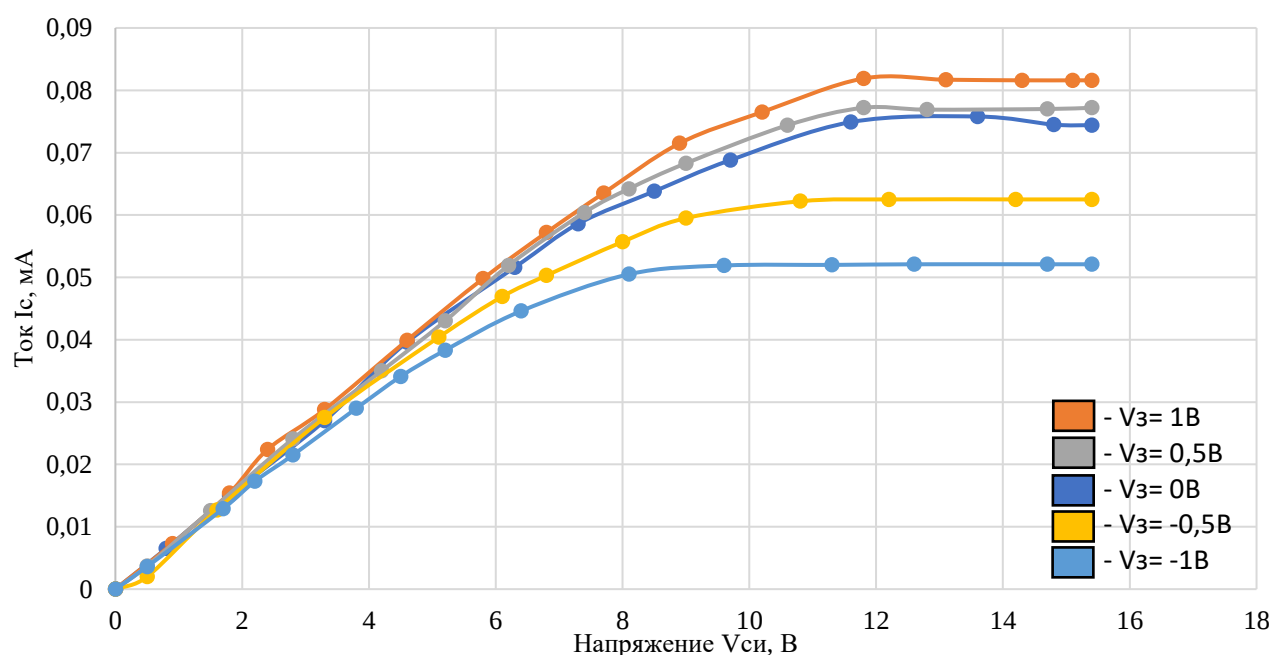


Рисунок 3.28 – Усредненное семейство выходных характеристик изготовленных тонкоплёночных транзисторов с анодированными пленками ИТО в качестве канального слоя

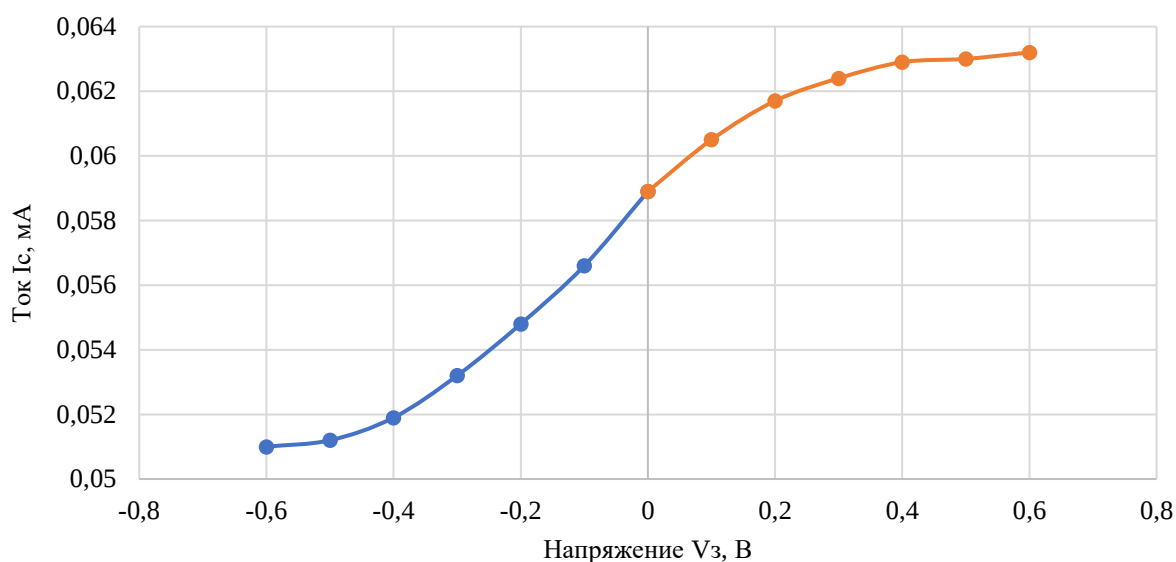


Рисунок 3.29 – Усредненная передаточная характеристика изготовленных тонкопленочных транзисторов при напряжении сток-исток $V_{си} = 15$ В

Усредненные передаточные характеристики транзисторов соответствуют передаточной характеристике полевого транзистора со встроенным каналом. В таблице 3.6 приведены основные определённые характеристики исследуемых транзисторных структур.

Таблица 3.6 – Основные параметры исследуемых тонкопленочных МДП-транзисторов с пленкой ИТО в качестве канального слоя

Параметр	Оцененное значение
Ток утечки затвора I_z , мкА	0,08
Крутизна характеристики S , мкА/В (при $V_{си} = 15$ В)	17
Внутреннее сопротивление канала R_0 , кОм	119,4
Начальный ток стока I_{c0} , мкА	75,8
Напряжение насыщения $U_{нас}$, В (при $V_z = 0$ В)	10,8
Максимально допустимое напряжение затвор-исток $V_{зи_{max}}$, В	1,7

Крутизна передаточной характеристики транзистора определялась по формуле

$$S = \frac{I_2 - I_1}{U_2 - U_1}, \quad (3.1)$$

где I_1, I_2 – ток в точках 1 и 2;

U_1, U_2 – напряжение в точках 1 и 2.

Внутреннее сопротивление канала определялось как

$$R_0 = \frac{U}{I}, \quad (3.2)$$

где I – ток в точке насыщения канала;

U – напряжение в точке насыщения канала.

Таким образом, изменение электропроводности пленок ИТО при воздействии внешнего электрического поля позволяет использовать их в качестве канального слоя тонкопленочных МДП-транзисторов с пленкой ИТО в качестве канального слоя.

3.3 Адсорбционный электрооптический модулятор на основе ИТО

Благодаря активному использованию облачных технологий, интерактивного телевидения ультравысокого разрешения, всевозможных социальных сетей, рынок информационных технологий растет практически в геометрической прогрессии и, как следствие, одним из трендов развития современных систем связи является увеличение плотности передаваемой информации на значительные расстояния с минимальными искажениями и постепенным снижением удельной стоимости телекоммуникационного оборудования. Ограниченные возможности передачи информации по металлическим проводам и путем беспроводных соединений по каналам радиосвязи привели к интенсивному развитию волоконно-оптических линий связи и многоканальных методов передачи.

Модуляторы излучения являются одними из важнейших активных элементов интегральных оптических систем, современных телекоммуникационных сетей, радиочастотной фотоники, а также высокопроизводительных вычислительных систем. Они обеспечивают возможность управления световыми сигналами путем

изменения их амплитуды, фазы или частоты, что позволяет осуществлять различные манипуляции с оптическим излучением.

Все указанные выше приложения требуют эффективных модуляторных систем с компактными форм-факторами, которые легко интегрируются с элементами кремниевой электроники и фотоники и обеспечивают синергию обработки материалов, близкую к кремниевой КМОП-технологии. Существующие же электрооптические модуляторы не всегда отвечают заданным требованиям, в то время как новые электрооптические материалы, пригодные для создания модуляторов, открывают новые возможности для разработки устройств. Кроме того, в условиях нестабильности экономики и нарушении цепочек поставок из-за рубежа немаловажной является организация массового производства фотонных компонентов внутри страны с целью обеспечения технологического суверенитета.

ITO является одним из перспективных материалов для построения элементов нелинейной оптики, демонстрируя значительное изменение показателя преломления на телекоммуникационных частотах. Проведенные исследования влияния воздействия электрического поля на изменение электрических и оптических свойств пленок ITO дают предпосылки для последующей разработки адсорбционного электрооптического модулятора на основе ITO.

3.3.1 Конструкции и принцип работы адсорбционных электрооптических модуляторов на основе ITO

Исследования возможностей создания модуляторов оптического излучения на основе различных фотонных материалов ведутся с 80-х годов прошлого столетия. Среди подходящих для этого материалов выгодно отличаются фотонные кристаллы, обладающие нелинейно-оптическими свойствами либо же эффектом Поккельса [194]. Широко распространённым материалом для таких применений стал ниобат лития LiNbO_3 . Существует множество различных конструкций и вариантов модуляторов на основе ниобата лития. Такие устройства обеспечивают высокую скорость модуляции, однако их производство связано с трудностью получения и обработки кристаллов ниобата лития [195].

Помимо ниобата лития, довольно часто для создания устройств фотоники применяются гетероструктуры на основе материалов A^3B^5 , например, InGaAsP/InP. Их преимуществами по сравнению с LiNbO₃ являются возможность интеграции с другими устройствами на монолитной интегральной схеме, низкие потери и низкий разброс параметров [196]. Среди недостатков таких модуляторов выделяют высокую стоимость и сложность технологии изготовления гетероструктур.

Также ведется разработка электрооптических модуляторов и на основе кремния [197–199]. За последнее время были созданы модуляторы на основе термоэффекта [197, 198] или на основе кремниевого p-i-n-диода [199, 200].

Кроме указанных материалов за последние 10 лет большой интерес вызвали оптические модуляторы, представляющие собой плазмонный волновод металл-оксид-полупроводник, который эффективно концентрирует электрическое поле оптических мод в области толщиной несколько нанометров, состоящей из слоя ИТО с изменяемым (настраиваемым) коэффициентом поглощения [8]. В таблице 3.7 приведены сравнительные характеристики основных технологий создания модуляторов оптического излучения.

Таблица 3.7 – Сравнение основных параметров электрооптических модуляторов, выполненных на основе разных платформ [8]

Тип модулятора	Длина активной области модулятора, мкм	Управляющее напряжение, В	Коэффициент экстинкции, дБ	Вносимые потери (в активной зоне), дБ
Ниобат лития	150–5000	2,3–9	< 20	0,1
p-i-n-диод	100–2000	1,8–6,5	3,1–7,5	1,5–6
InGaAs/InP	300–500	1,5–3	> 40	< 1
На основе TCO	1,3–32	4–16	> 1	1–6

Реализация плазмонных модуляторов на основе TCO осуществляется с помощью двух видов конструкций. Первая конструкция описана в [201] и представляет собой обычную структуру на основе кремниевого волновода, поверх которого была нанесена структура МОП (рисунок 3.30). В приведенной конструкции модулятора верхний и нижний электроды находятся на большом расстоянии друг от друга – порядка 61 мкм. Огромное расстояние между

электродами в таком исполнении приводит к очень низкому электрическому полю в слое ИТО и, следовательно, к малому коэффициенту затухания. Однако структура проста в изготовлении и позволяет проследить модуляцию оптического сигнала.

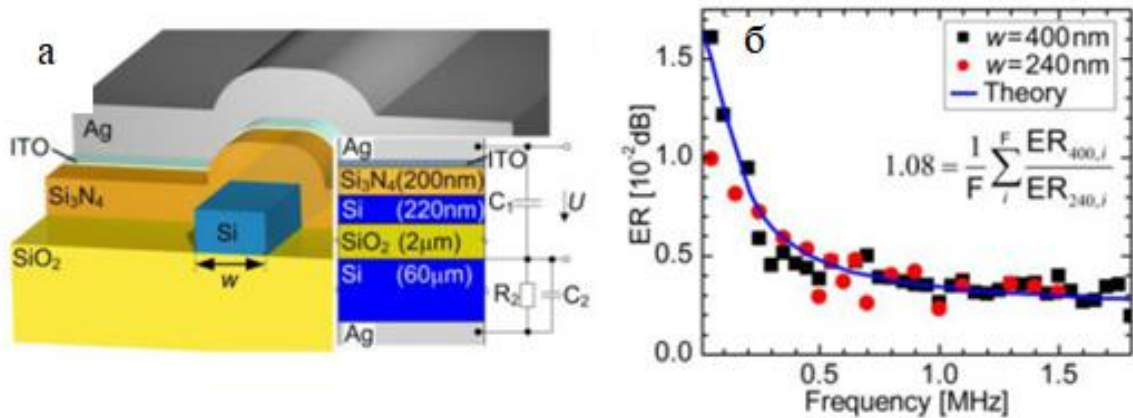


Рисунок 3.30 – Структура плазмонного модулятора с измеренными коэффициентами экстинкции [201]: 3D-схема изготовленного устройства и его сосредоточенная модель (а); измеренные частотные зависимости коэффициентов экстинкции (б)

Для изготовления устройства авторы использовали стандартную пластину кремний-на-изоляторе с кремниевым слоем толщиной 220 нм на скрытом оксиде толщиной 2 мкм. Кремниевые полосковые волноводы имели ширину 240 нм и 400 нм и высоту 220 нм. Поверх волновода был нанесен нитрид кремния толщиной 200 нм. Далее слои ИТО (10 нм)/Ag (250 нм) наносились поверх слоя Si₃N₄. Длина модулятора – 10 мкм. Для уменьшения расстояния между электродами задняя часть пластины частично утончалась, после чего на нижней части кремниевой подложки формировался электрический контакт из Ag. Экспериментальные измерения характеристик проводились при воздействии поляризованного монохроматического света ТМ на длине волны 1,55 мкм. Результаты измерений коэффициентов затухания для частот модуляции до 1,8 МГц показаны на рисунке 3.34б для волноводов шириной 400 нм (■) и 240 нм (●). Измеренные коэффициенты затухания невелики, но четко обнаружимы.

Подобным образом выглядит структура электрооптического модулятора, описанная в [202]. Авторы показывают, что воздействие электрического поля

приводит к локальному изменению диэлектрической проницаемости ИТО по мере накопления все большего числа электронов, в конечном итоге достигающего околонулевого значения диэлектрической проницаемости (ENZ). Граничные условия, налагаемые областью ENZ, изменяют волноводные моды таким образом, что их перекрытие со слоем накопления электронов увеличивает оптические потери [203].

Вторая конструкция плазмонного модулятора на основе Si/ITO описана в [108]. От предыдущих вариантов ее отличает последовательность осажденных на Si-волновод слоев диэлектрика и слоя ИТО (рисунок 3.31).

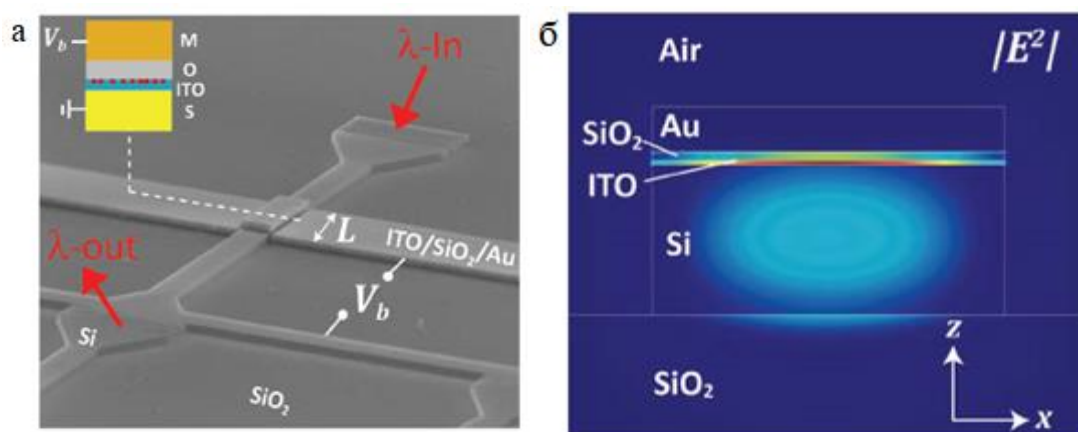


Рисунок 3.31 – Схематическое изображение сверхкомпактного интегрированного в волновод кремниевого модулятора и его микрофотография (а) и результаты моделирования распространяющейся оптической моды (б)

Сверхкомпактный модулятор состоит из кремниевого полоскового волновода (ширина 800 нм, высота 340 нм) и металлической золотой площадки с затворным оксидом SiO_2 толщиной 20 нм и активным слоем ИТО толщиной 10 нм, расположенным между ними (рисунок 3.31 а). Схема поперечного сечения смоделированного модулятора (рисунок 3.31 б) иллюстрирует принцип его работы. При приложении напряжения смещения на интерфейсе ИТО- SiO_2 формируется слой накопления носителей заряда в ИТО, что увеличивает мнимую часть показателя преломления и приводит к увеличению потерь проходящей оптической моды.

Эффективность этого плазмонного модулятора различной длины показывает коэффициент затухания 5 дБ и более 20 дБ для длин устройств 5 и 20 мкм

соответственно. Эти результаты соответствуют коэффициенту затухания 1 дБ/мкм, что является самым высоким значением среди всех известных электрооптических модуляторов на основе Si [204, 205]. Высокая производительность устройств является прямым результатом как сильного оптического ограничения МОП-структуры, так и способности ИТО изменять свой оптический показатель преломления и потери при электрическом смещении. В контрольных образцах авторов, где слой ИТО опущен, модуляция пучка не наблюдалась даже для более длинных устройств длиной до 30 мкм.

Авторы [208] также провели численное моделирование характеристик этого устройства. Модель Друде – Лоренца использовалась для описания диэлектрической проницаемости ИТО и ее изменения в зависимости от концентрации носителей при электрическом смещении [106, 201, 206]. Чтобы использовать эту модель для численного моделирования устройств, необходимо найти концентрации носителей заряда в ИТО, соответствующие включенному (ON, без приложенного напряжения) и выключенному (OFF, с воздействием приложенного напряжения), которые авторы получили экспериментально. Проведенные авторами четырехзондовые измерения пленки ИТО дали значение ее сопротивления в состоянии ON $R_{sq} = 4708 \text{ Ом}/\square$, а при толщине пленки 80 нм удельное сопротивление $\rho = 0,038 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что соответствует концентрации электронов проводимости в состоянии ON $n_{\text{ITO}}(\text{ON}) = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для моделирования состояния OFF модулятора авторы использовали 2D аналитическую модель, описывающую дисперсионное соотношение по всей МОП-структуре. Используя этот подход, авторы нашли плотность носителей заряда пленки ИТО для состояния OFF, из которой получили параметры материала n и k с помощью модели Друде – Лоренца. Эти результаты приведены в таблице на рисунке 3.32а, которая соответствует изменению плотности носителей заряда $6,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ между состояниями ON и OFF. Уровень легирования кремния был выбран достаточно низким ($5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) для снижения оптических потерь. Используя эти данные, авторы численно смоделировали распределение электрического поля плазмонной моды и наложили плотность электрического поля

по всей структуре модулятора, чтобы найти пик плотности электрического поля, совпадающий с активным слоем ИТО (рисунок 3.32б). Кроме того, приложенное смещение формирует слой накопления на границе ИТО-SiO₂, который значительно увеличивает мнимую часть показателя преломления ИТО, чем обусловлена его модуляция. Рисунок 3.32в подчеркивает изменение мнимой части показателя преломления материалов модулятора при приложении напряжения.

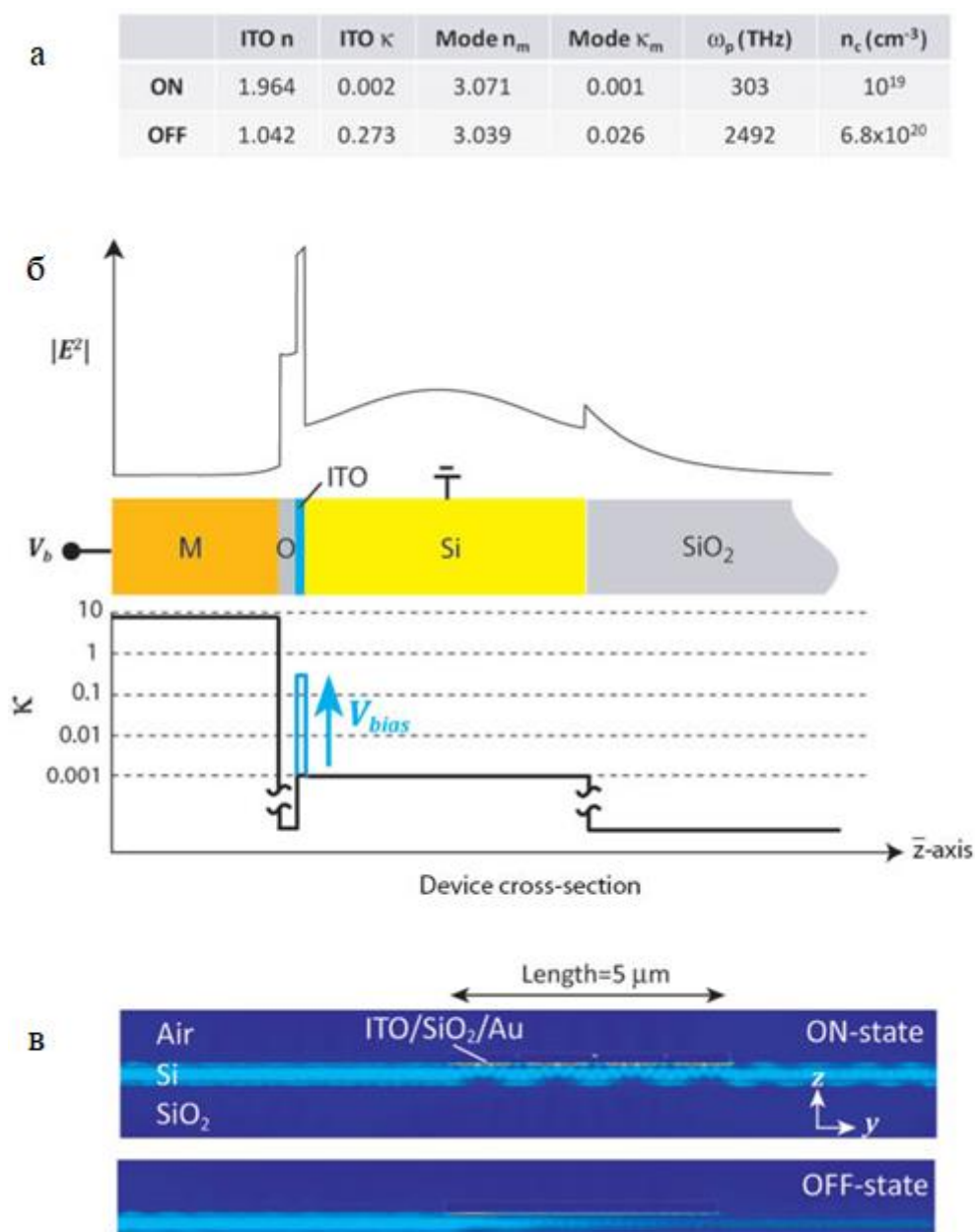


Рисунок 3.32 – Сводная таблица с характеристиками материалов электрооптического модулятора (а); схематическая структура МОП-модулятора с распределением в ней напряженности электрического поля и показателя поглощения (б); результаты моделирования методом конечных элементов для модулятора длиной 5 мкм (в)

Таким образом, образуемый на границе раздела ИТО/диэлектрик слой накопления носителей заряда приводит к увеличению поглощения в нем моды оптического излучения, что может эффективно использоваться для создания электрооптических адсорбционных модуляторов. Оценка толщины слоя накопления зарядов в ИТО дает разные значения. В работе [107] авторы делают вывод, что толщина заряженного слоя составляет около 1 нм, поскольку именно такая толщина получается при решении уравнений дрейфа и диффузии электронов. В других публикациях подразумевается, что вообще весь ИТО приобретает значительные изменения свойств, когда оказывается под напряжением [108].

Уменьшение толщины диэлектрика, а также замена SiO_2 диэлектриком с высоким значением диэлектрической проницаемости (например, HfO_2) способствуют увеличению заряда аккумулирующего слоя. При соблюдении всех описанных условий можно достигнуть значений экстинкции около 2,3 дБ/мкм для моды ТЕ-волновода и плавникового плазмонного интерфейса [107].

3.3.2 Разработка технологического маршрута изготовления адсорбционного электрооптического модулятора на основе ИТО/ Si_3N_4

При выполнении аналитического обзора было выяснено, что особую актуальность в настоящее время имеет разработка, изготовление и исследование электрооптического модулятора для длин волн 1310–1550 нм на основе Si_3N_4 технологии. Это вызвано тем, что волноводы на основе Si_3N_4 имеют меньшие потери проходящего по ним оптического излучения и способны пропустить большую оптическую мощность [207]. При этом приборов для детектирования и модулирования сигналов, выполненных на основе волноводов из Si_3N_4 , нет. Поэтому реализация адсорбционного электрооптического модулятора на основе слоев Si_3N_4 /ИТО является задачей актуальной. С этой целью был разработан технологический маршрут (рисунок 3.33), включающий следующие блоки технологических операций:

1) выращивание диэлектрического слоя SiO_2 на подготовленной подложке из кремния (рисунок 3.33 а);

2) формирование диэлектрического слоя Si_3N_4 методом плазмохимического осаждения с последующим осаждением слоя ИТО заданной концентрации методом магнетронного распыления по разработанной технологии (рисунок 3.33 б);

3) формирование оптического волновода путем проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок с последующим плазмохимическим травлением ИТО- и Si_3N_4 -плёнок (рисунок 3.33 в);

4) вскрытие слоя SiO_2 для формирования нижнего омического контакта к полупроводниковой подложке (рисунок 3.33 г);

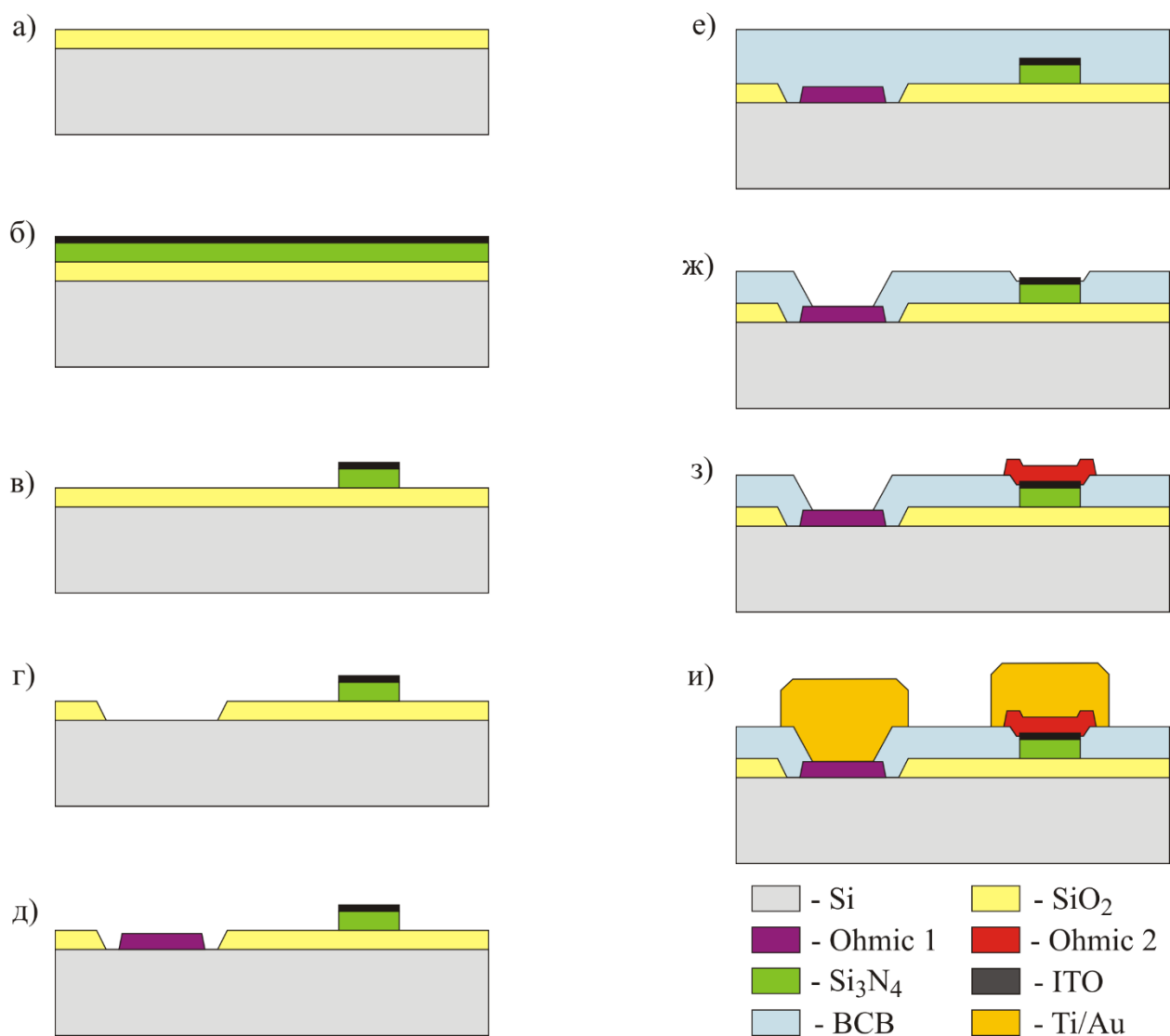


Рисунок 3.33 – Технологический маршрут изготовления адсорбционного электрооптического модулятора на основе ИТО/ Si_3N_4

5) формирование нижнего омического контакта к полупроводниковой подложке (ohmic 1) путем проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок, травления плёнок оксида кремния с последующим электронно-лучевым напылением металлизации, выполнения фотолитографии и отжига сформированной топологии на основе металлических плёнок (рисунок 3.33 д);

6) планаризация подложек пленкой ВСВ, экспонирование и проявление окон, предназначенных для соединения первого и второго уровней металлизации (рисунок 3.33 е);

7) плазмохимическое травление плёнки ВСВ до вскрытия металлизации контактных площадок (рисунок 3.33 ж);

8) формирование верхнего омического контакта к металлизации волновода (ohmic 2) путем нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок, травления плёнок оксида кремния с последующим электронно-лучевым напылением металлизации, выполнения фотолитографии и отжига сформированной топологии на основе металлических плёнок (рисунок 3.33 з);

9) формирование толстой металлизации на основе золота путем магнетронного напыления на подложку металлического золотого подслоя, проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок, последующего электрохимического осаждения толстого слоя золота, операций удаления фоторезистивной маски и гравировки подслоя (рисунок 3.33 и);

10) проведение операции скрайбирования для разделения пластины на кристаллы электрооптических модуляторов;

11) осаждение на торцы кристаллов модуляторов антиотражающего покрытия на основе разработанных процессов осаждения тонких оксидных плёнок.

Разработанный технологический маршрут позволяет реализовать адсорбционный электрооптический модулятор для устройств сверхвысокочастотной обработки и передачи информации, а также вычислительных схем и систем направления оптического излучения.

3.3.3 Разработка технологического маршрута изготовления электрооптического модулятора на основе InP/InGaAs гетероструктуры с омическим самосовмещенным контактом ITO/*p*-InGaAs

Приведенный в п. 3.3.1 обзор современного состояния исследований различных устройств электрооптической модуляции показал преимущества в виде высокого быстродействия и хорошего коэффициента экстинкции у модуляторов на основе гетероструктур InGaAsP/InP. Для таких модуляторов тонкие пленки ITO с низким удельным сопротивлением могут успешно применяться при формировании омического контакта к слою *p*-InGaAs [208]. Во-первых, такой контакт позволяет использовать технику самосовмещения при формировании интегральных волноводных *p*n-диодов. Формирование самосовмещенного омического контакта относительно *p*n-диода улучшает его характеристики и обеспечивает наилучшую однородность параметров по площади пластины. Техника самосовмещения позволяет делать более узкие волноводы, так как не требуется делать допуски на совмещение омического контакта с волноводом, а также позволяет избежать технологически возникающих паразитных емкостей, образуемых в обычных случаях краями омического контакта и подложкой. Второе преимущество связано с возможностью формирования омических оптически прозрачных контактов для электрооптических модуляторов. В-третьих, в связи с заменой драгоценных металлов, традиционно используемых в составе многослойных омических контактов, несомненно, такая замена целесообразна с экономической точки зрения.

Для реализации электрооптического модулятора на основе InP/InGaAs-гетероструктуры с омическим самосовмещенным контактом проводилось исследование омических характеристик контактов ITO/*p*-InGaAs путем измерения их вольт-амперных характеристик (ВАХ) и контактного сопротивления. Также проводилось сравнение этих параметров с традиционно используемой многослойной структурой Ti/Pt/Au с толщинами слоев 50/25/400 нм, осажденной электронно-лучевым испарением, и которая после высокотемпературного отжига образует омический контакт к высоколегированным слоям *p*-типа проводимости

полупроводников группы A^3B^5 . На рисунке 3.34 представлены измеренные ВАХ исследуемого контакта $ITO/p\text{-InGaAs}$ до и после высокотемпературного отжига при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин.

Анализ полученных ВАХ (рисунок 3.34) показал, что контакт $ITO/p\text{-InGaAs}$ уже без отжига имеет симметричную относительно начала координат характеристику, близкую к линейной. После проведения высокотемпературного отжига контакта $ITO/p\text{-InGaAs}$ его ВАХ становится линейной и контактное сопротивление уменьшается до приемлемых для практического использования значений порядка $10^{-5} - 10^{-4}\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Для объяснения получения омической ВАХ контакта $ITO/p\text{-InGaAs}$ с учетом параметров обоих материалов, а также с учетом того, что после отжига плёнки ITO являются вырожденным полупроводником и в целом обладают свойствами металла, построена зонная энергетическая диаграмма контакта (рисунок 3.35).

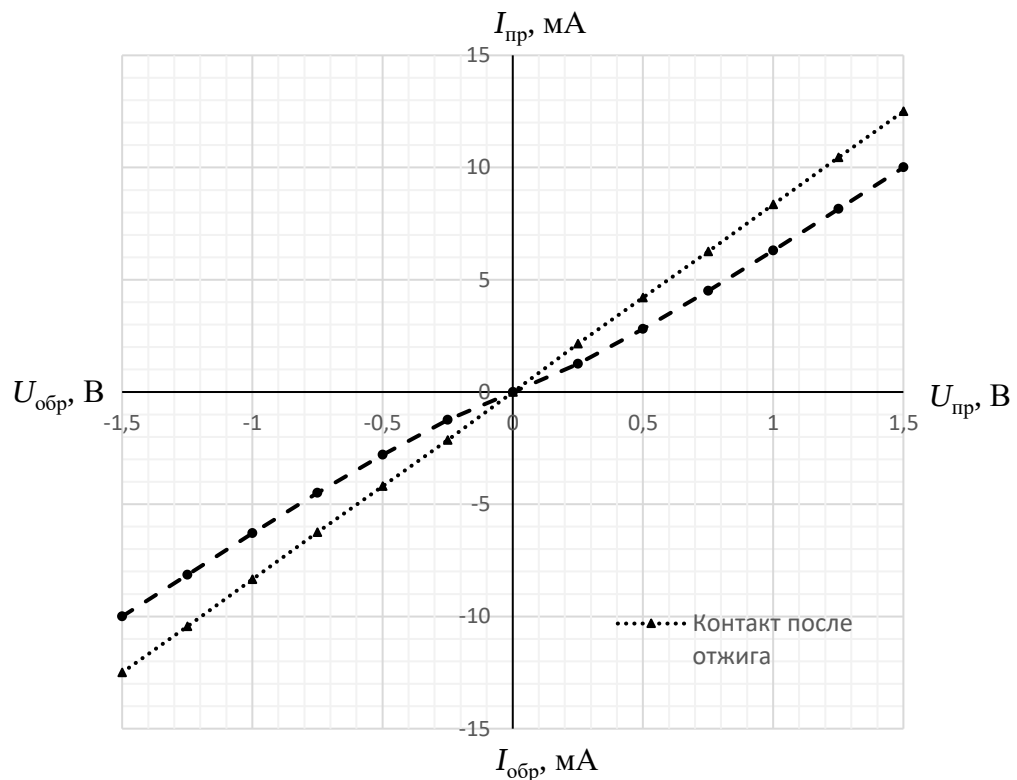


Рисунок 3.34 – Вольт-амперные характеристики контакта $ITO/p\text{-InGaAs}$ до и после высокотемпературного отжига

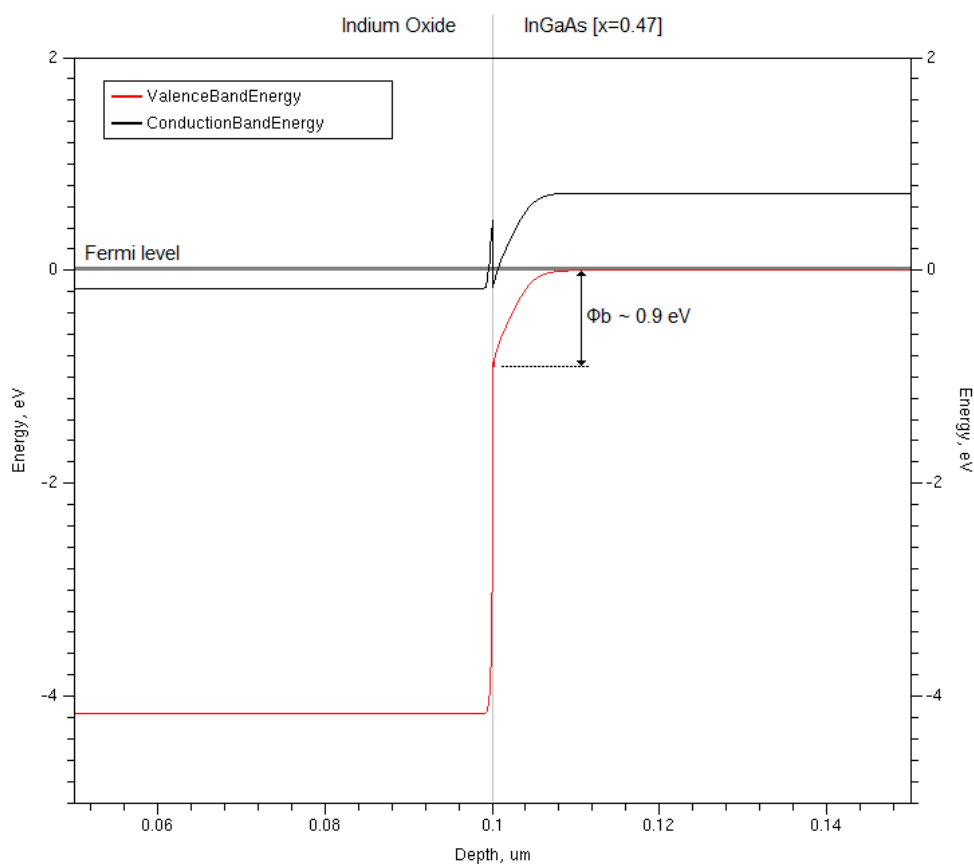


Рисунок 3.35 – Зонная энергетическая диаграмма контакта ITO/*p*-InGaAs

Оценка построенной зонной энергетической диаграммы показывает, что вследствие высокой степени легирования обоих контактных материалов (параметры слоя InGaAs приведены в работе [209]) барьер получился достаточно тонким (единицы нанометров), поэтому можно говорить о туннельном механизме переноса. Подобный механизм токопереноса используется для формирования несплавного омического контакта к p^{++} -GaAs или p^{++} -InGaAs [210].

Полученные результаты исследования характеристик омического контакта ITO/*p*-InGaAs, а также результаты отработки технологии плазмохимического травления InP/InGaAs-гетероструктуры в индуктивно-связанной плазме $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ для формирования оптических волноводных структур [212–222] позволили разработать технологический маршрут изготовления электрооптических модуляторов с использованием технологии самосовмещенного с волноводом омического контакта (рисунок 3.36).

Разработанный технологический маршрут состоит из следующих блоков технологических операций:

1) нанесение плёнки ITO на поверхность гетероэпитаксиальной структуры InP/InGaAs методом магнетронного распыления с применением отклоняющей системы и последующим нанесением диэлектрического слоя нитрида кремния методом плазмохимического осаждения (рисунок 3.36 а);

2) формирование диэлектрической маски путем проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок с последующим плазмохимическим травлением диэлектрических плёнок, удаления фоторезистивной маски, плазмохимического травления в разработанных режимах плёнки ITO и полупроводника р-типа проводимости по маске сформированного диэлектрического рисунка (рисунок 3.36 б);

3) формирование диэлектрической маски путем проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок с последующим плазмохимическим травлением диэлектрических плёнок, удаления фоторезистивной маски, плазмохимического травления в разработанных режимах полупроводника i-типа проводимости по маске сформированного диэлектрического рисунка (рисунок 3.36 в);

4) удаление остатков диэлектрической маски плазмохимическим травлением с последующим проведением отжига сформированной топологии на основе плёнок ITO;

5) формирование диэлектрической маски путем проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок с последующим плазмохимическим травлением диэлектрических плёнок, удаления фоторезистивной маски, плазмохимического травления в разработанных режимах полупроводника n-типа проводимости по маске сформированного диэлектрического рисунка, нанесения пассивирующего диэлектрического слоя нитрида кремния (после данной операции на поверхности подложки полностью изготавливаются все пассивные интегральные оптические элементы электрооптического модулятора) (рисунок 3.36 г);

6) формирование омических контактов AuGeNi к полупроводникам n-типа проводимости путем проведения операций нанесения/экспонирования и

проявления фоторезистивных плёнок, травления плёнок нитрида кремния с последующим электронно-лучевым напылением многослойной металлизации, проведения обратной фотолитографии и отжига сформированной топологии на основе металлических плёнок (после данной операции на поверхности подложки полностью изготавливаются все активные интегральные оптические элементы электрооптического модулятора) (рисунок 3.36 д);

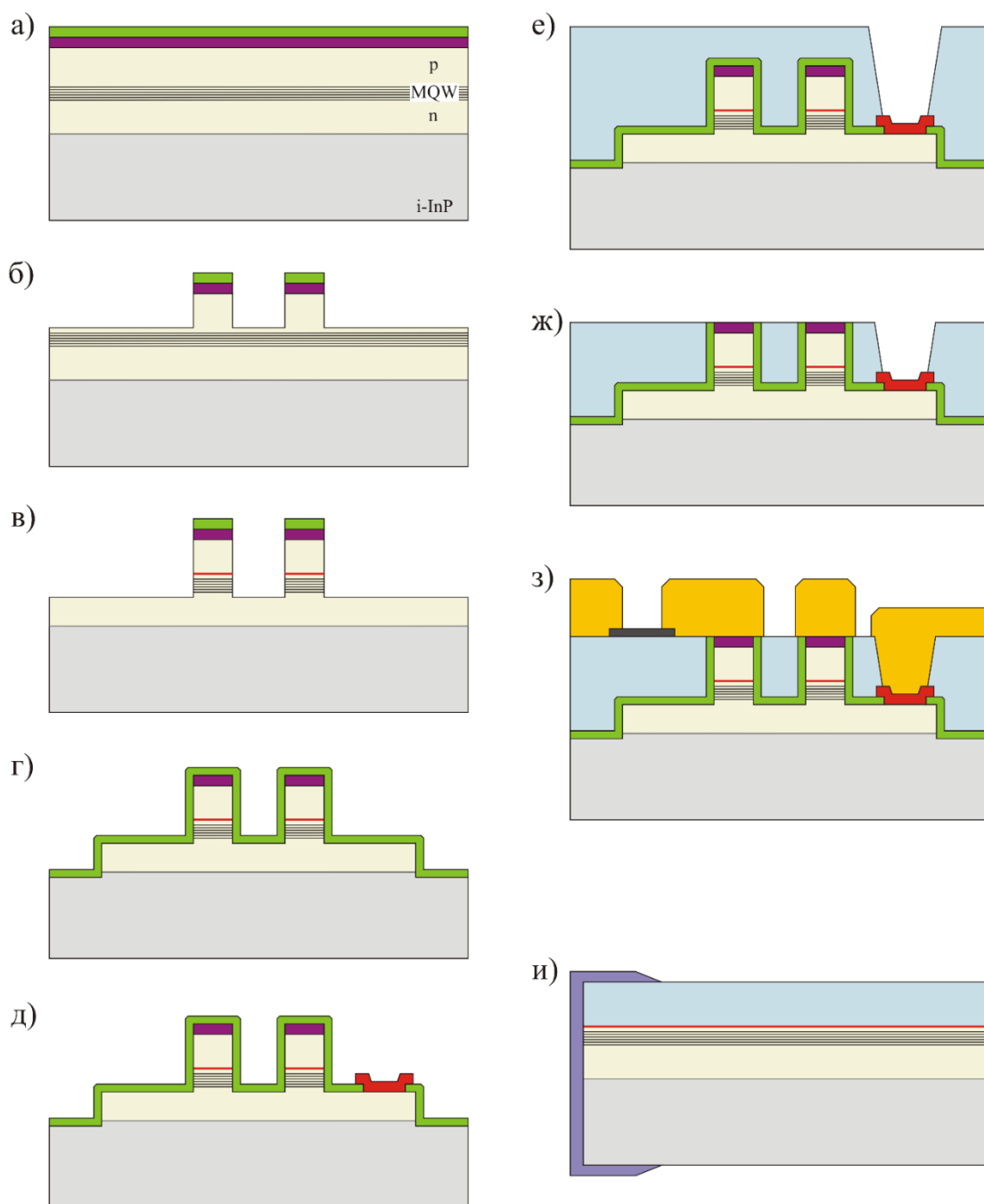


Рисунок 3.36 – Технологический маршрут изготовления электрооптического модулятора, функционирующего на основе эффекта Штарка, с использованием технологии самосовмещенного с волноводом омического контакта

7) планаризация подложек пленкой ВСВ, экспонирование и проявление окон, предназначенных для соединения первого и второго уровней металлизации (рисунок 3.36 е);

8) плазмохимическое травление плёнки ВСВ до вскрытия омических контактов к полупроводникам р-типа проводимости (рисунок 3.36 ж);

9) формирование тонкопленочного резистора путем проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок с последующим электронно-лучевым напылением резистивной металлизации, обратной фотолитографии, осаждения толстой металлизации на основе золота путем магнетронного напыления на подложку металлического золотого подслоя, проведения операций нанесения/экспонирования и проявления фоторезистивных плёнок, последующего электрохимического осаждения толстого слоя золота, операций удаления фоторезистивной маски и гравировки подслоя (после данного блока операций формируются все электрические соединения, включая СВЧ микрополосковые линии и контактные площадки электрооптического модулятора) (рисунок 3.36 з);

10) проведение операции скрайбирования для разделения пластины на кристаллы электрооптических модуляторов;

11) осаждение на торцы кристаллов модуляторов антиотражающего покрытия на основе разработанных процессов осаждения плёнок TiO_x и ITO (рисунок 3.36 и).

Для последующего измерения характеристик изготовленных электрооптических модуляторов Маха-Цендера с использованием технологии самосовмещенного с волноводом омического контакта ITO/ $p\text{-InGaAs}$, [223, 224], а также для других компонентов радиофотоники в бескорпусном исполнении, описанных в [225, 226], были разработаны, реализованы и исследованы различные системы вывода излучения из радиофотонных компонентов в оптическое волокно, описанные в [227–230], показавшие высокую эффективность.

Следует сказать, что для оптоволоконных систем ввода/вывода оптического излучения из устройств радиофотоники тонкие пленки ITO, осажденные на

поверхность оптического волновода, могут выступать как антиотражающее покрытие. Данный подход устранения преломления светового излучения был использован при вводе излучения в полупроводниковый волновод оптического приемника на основе монолитной 0,25 мкм SiGe BiCMOS-технологии [231]. Проведение измерений характеристик данного интегрального оптического приемника с нанесенным антиотражающим покрытием показало, что оптические потери, а также потери СВЧ-сигнала составляют порядка 5–10 дБ и имеют частотно-зависимый характер.

Выводы к главе 3

В данной главе приводятся результаты исследования взаимосвязи электрических и оптических свойств пленок ИТО при изменении концентрации носителей заряда в их объеме с целью создания приборов электроники. Проведенные экспериментальные и расчётные исследования отобразили взаимосвязь между электрическими и оптическими характеристиками тонких пленок ИТО через изменение концентрации носителей заряда.

Полученные экспериментальные спектры пропускания и отражения пленок ИТО, осажденных при разных значениях парциального давления напускаемого кислорода до и после проведения высокотемпературного отжига, коррелируют с измеренными значениями их удельного объемного сопоставления. Показано, что для пленок ИТО с широким диапазоном значений удельного объемного сопротивления концентрация носителей заряда достоверно может быть оценена через определение резонансной частоты по спектрам пропускания и отражения. При этом с учетом возможности моделирования спектральных характеристик коэффициентов пропускания и отражения в ближней и средней ИК области диапазон оцениваемых значений концентрации носителей заряда через определение резонансной частоты превышает диапазон возможных к оценке значений методом Холла.

Показано, что начальная концентрация носителей заряда в пленках ИТО, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления, зависит от парциального давления кислорода и температуры подложки при напылении и последующем отжиге. При этом получаемая концентрация электронов проводимости может лежать в диапазоне значений от $3 \cdot 10^{19}$ до практически $9 \cdot 10^{20}$ см^{-3} . Нижнее значение концентрации электронов в пленках ИТО также может быть уменьшено до $1 \cdot 10^{18}$ см^{-3} путем их анодирования.

Воздействие внешнего электрического поля напряженностью более 10^5 В/см на тонкие пленки ИТО с начальной концентрацией носителей в ее объеме на уровне 10^{18} см^{-3} приводит формированию слоя аккумуляции заряда, который приводит к перераспределению концентрации носителей заряда и, как следствие, к изменению удельного сопротивления пленок ИТО. Это позволило использовать тонкие пленки ИТО в качестве канального слоя тонкопленочного МДП-транзистора. Помимо изменения сопротивления, наличие слоя аккумуляции заряда в приповерхностном слое ИТО приводит к изменению показателей преломления и поглощения и позволяет реализовать на базе ИТО адсорбционный электрооптический модулятор.

Также показано, что низкоомные пленки ИТО, осажденные на *p*-InGaAs слой InP/InGaAs-гетероструктуры после отжига при температуре 300 °С в течение 10 минут формирует омический контакт. Это дает возможность изготовления электрооптических модуляторов на основе InP/InGaAs-гетероструктуры с использованием технологии самосовмещенного с волноводом омического контакта.

Глава 4 Фотоиндуцированные процессы в пленках ИТО при воздействии УФ-излучения

Отмеченные в п. 1.3.1 диссертации работы некоторых исследовательских коллективов показывают наличие отклика электропроводности пленок ИТО при их облучении УФ-излучением, но детальное описание механизмов отклика в работах не приводится. Природа происходящих процессов в ИТО при поглощении УФ-излучения и динамика их протекания не изучены в полной мере, так как они сильно зависят от стехиометрии, метода осаждения и морфологии поверхности пленок. Однако понимание этого процесса способно предложить новые актуальные сферы их применения. В данной главе исследуется фотоэлектрический отклик тонких пленок ИТО, осажденных методом реактивного магнетронного распыления в разных технологических режимах, с целью выявления ключевых факторов, определяющих механизмы фотоиндуцированных в ИТО процессов под действием УФ-излучения.

Основные результаты проведенных исследований опубликованы в работах [232, 243–245].

4.1 Исследование фотоэлектрического отклика пленок ИТО при воздействии УФ-излучения

Для исследования фотоэлектрического отклика при воздействии УФ-излучения пленки ИТО толщиной 70 нм осаждались методом реактивного магнетронного распыления мишени In/Sn (90%/10%) в смеси газов Ar (парциальное давление $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) и O₂ (парциальное давление $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). Сразу же после осаждения одна из серий из образцов пленок ИТО была подвержена высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре 450 °C в течение 20 мин. Особенности технологических режимов осаждения пленок ИТО и их измеренное удельное поверхностное сопротивление приведены в таблице 4.1. В качестве подложек использовалось предметное стекло с размерами 25×75 мм. Для

обеспечения электрического контакта к ИТО по краям подложек осаждалась термическим испарением пленка алюминия толщиной 100 нм таким образом, что в центре оставался квадратный незапылённый участок ИТО с размерами 25×25 мм (рисунок 4.1 а).

Таблица 4.1 – Параметры исследуемых образцов пленок ИТО

Номер образца	Температура подложки, °С	Режим отжига ИТО	Удельное поверхностное сопротивление, Ом/□
1	25	Без отжига	570
2	300	Без отжига	112
3	300	Отжиг в вакууме при 450°С в течение 20 мин	22

Подготовленные образцы помещались в затемненный короб с установленной внутри него ХеСl-эксилампой барьерного разряда таким образом, что интенсивность УФ-излучения при облучении образца составляла 25 мВт/см² (рисунок 4.1б).

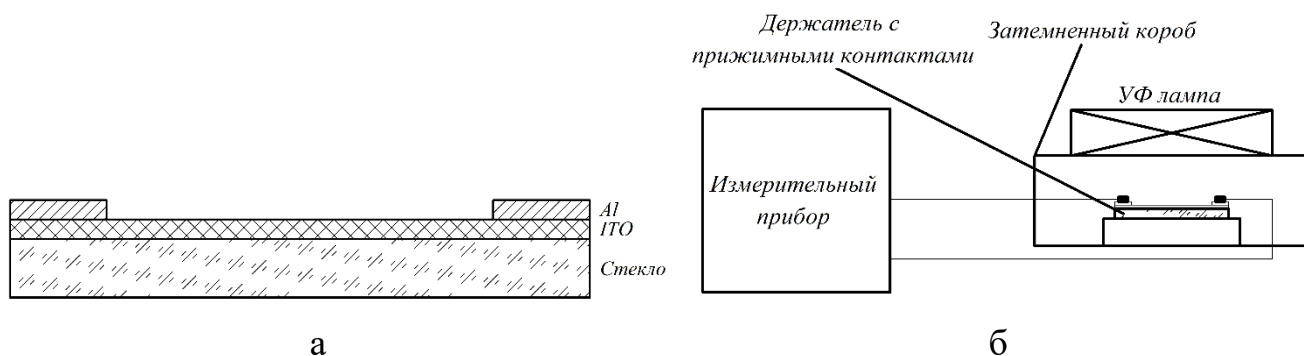


Рисунок 4.1 – Структура исследуемых образцов (а) и схема используемой экспериментальной установки (б)

Спектр излучения используемой ХеСl-эксилампы приведен на рисунке 4.2. Контроль сопротивления образцов пленок ИТО и возникающей разности потенциалов на контактных площадках подготовленных образцов проводился с использованием цифрового мультиметра KEITHLEY DMM6500.

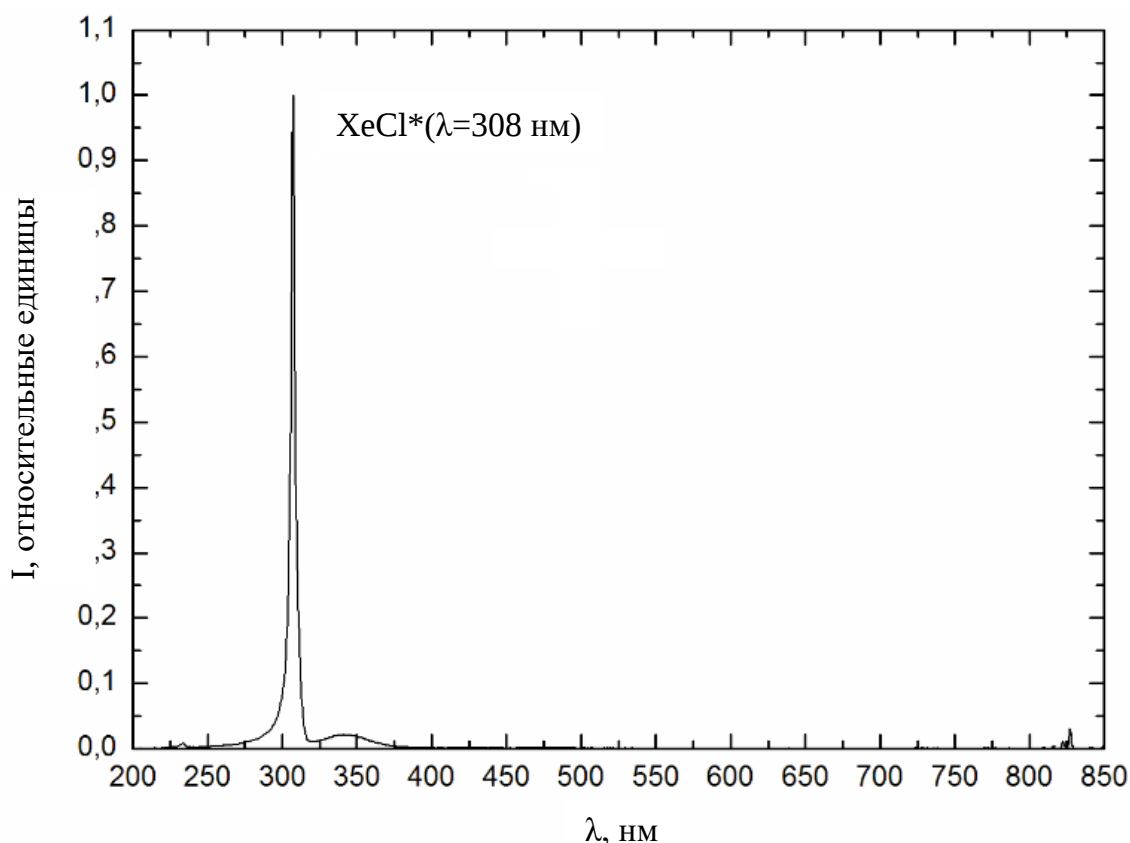


Рисунок 4.2 – Спектр излучения ХеСl-эксилампы

Методика проводимых исследований заключалась в контроле изменения электрического сопротивления и возникающей на контактных площадках исследуемых образцов разницы потенциалов при их облучении УФ-излучением в течение 10 мин, а также при последующей релаксации пленок в течение этого же времени без воздействия УФ-излучения [232].

При воздействии УФ-излучения для всех образцов пленок ИТО наблюдался резкий спад сопротивления (рисунок 4.3). Для наглядности и сравнительного анализа крутизны изменения сопротивления образцов полученные результаты были нормированы на начальные значения сопротивлений.

Результаты исследований показали, что при воздействии УФ-излучения сопротивление образцов пленок ИТО, не подверженных высокотемпературному отжигу (образцы № 1 и № 2), начинает резко уменьшаться.

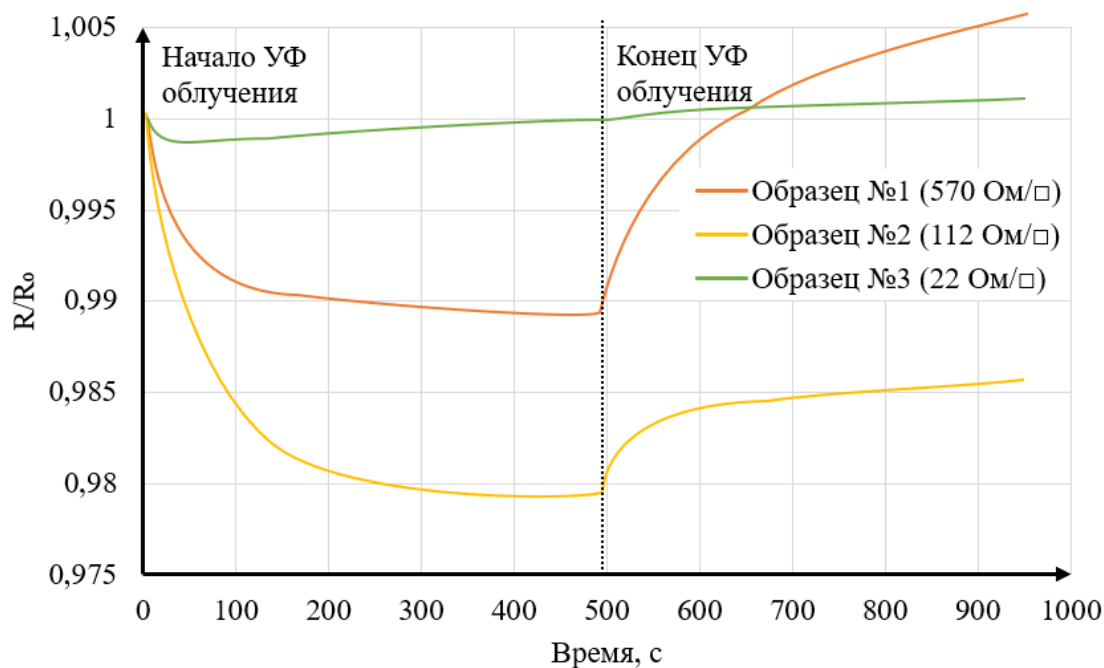


Рисунок 4.3 – Графики изменения сопротивления образцов пленок ИТО при УФ-экспозиции

После того как воздействие УФ-излучения на образцы пленок ИТО прекращается, их сопротивление возвращается к первоначальному значению. Такое экспоненциальное снижение сопротивления пленок ИТО при облучении УФ-излучением и его восстановление после облучения, вероятно, обусловлено разрушением химической связи $\text{In} - \text{O}$, освобождением атома кислорода и его миграцией к поверхности пленки, где происходит десорбция. При этом резкое снижение сопротивления образцов в первые 30 секунд облучения указывает на прохождение процессов в приповерхностном слое пленок до глубины поглощения УФ-излучения. После выключения УФ-излучения процесс десорбции кислорода прекращается, а количество хемосорбированных атомов кислорода увеличивается [232, 233]. В результате протекания указанных процессов образование дополнительных электронов проводимости в образцах пленок ИТО № 1 и № 2 дает существенный вклад в снижение их удельного сопротивления.

При облучении УФ-излучением образца ИТО № 3 изменение его сопротивления происходит иначе по сравнению с не подвергнутыми высокотемпературному отжигу образцами пленок ИТО № 1 и № 2. Это связано с тем, что начальная концентрация электронов проводимости в образце № 3

значительно больше по сравнению с образцом № 2, а также с тем, что после высокотемпературного отжига он обладает металлическим типом электропроводности. При облучении образца № 3 УФ-излучением в начальный момент времени его сопротивление незначительно снижается из-за появления дополнительных носителей заряда, но далее сопротивление начинает расти, что вызвано увеличением температуры образца поликристаллической пленки ИТО № 3, имеющего металлический тип электропроводности (подраздел 2.3 диссертации) и положительный ТКС. Подтверждение этому предположению будет приведено ниже.

Рост концентрации носителей заряда в пленках ИТО при их облучении УФ-излучением подтверждается оценкой методом Холла в соответствии с методикой, описанной в подразделе 2.3. Обработанные результаты расчётов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Усредненные результаты расчета концентрации носителей заряда в пленках ИТО до и после их облучения в течение 20 мин

Номер образца	Концентрация носителей заряда до облучения, см ⁻³	Концентрация носителей заряда после облучения, см ⁻³
Образец № 2 ($P_{O_2}=5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., без отжига)	$1,39 \cdot 10^{20}$	$5,54 \cdot 10^{20}$
Образец № 3 ($P_{O_2}=5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., с отжигом)	$6,91 \cdot 10^{20}$	$9,15 \cdot 10^{20}$

Указанные десорбционные процессы, происходящие в пленках ИТО при облучении УФ-излучением, фиксируются и на Фурье-спектрах отражения ИК-излучения от исследуемых образцов [234]. ИК-отражение по сравнению с пропусканием несёт больше информации о состоянии в приповерхностной области, поэтому больше отвечает задаче проводимых исследований [235]. На рисунке 4.4 приведен измеренный на ИК-спектрометре Фурье Infracum FT-801

фурье-спектр отражения от образца пленки ИТО № 2, имеющий максимальный отклик к облучению УФ-излучением до и после облучения.

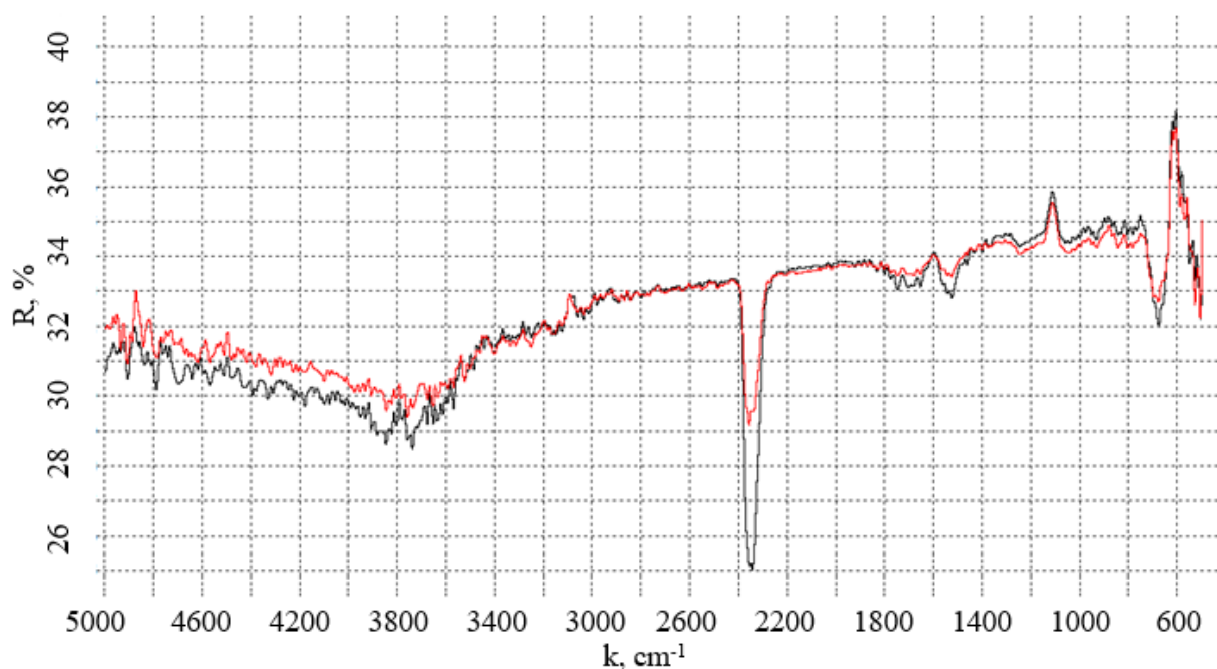


Рисунок 4.4 – ИК фурье-спектр отражения от образца пленки ИТО № 3
(красная линия – до облучения УФ-излучением,
черная линия – после облучения УФ-излучением)

Фурье-спектры отражения ИК-излучения от пленок ИТО имеют явно регистрируемую полосу поглощения около 2350 см^{-1} . Полоса поглощения на 2350 см^{-1} в первую очередь соответствует антисимметричным валентным колебаниям молекулы углекислого газа (CO_2) [235]. Снижение интенсивности данной полосы поглощения при облучении пленок ИТО УФ-излучением указывает на усиление десорбции молекул CO_2 , а значит и на увеличение разорванных химических связей $\text{In} - \text{O}$. Кроме того, на спектре наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения на 1700 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) [235, 236].

Полосы поглощения небольшой интенсивности, ответственные за гидроксильную группу в спектрах ИК-отражения (3615 см^{-1} соответствует капиллярной воде, 3725 см^{-1} соответствует хемосорбированным молекулам воды), также свидетельствуют о наличии этих групп, локализованных на катионах индия

[235, 237]. При облучении пленок ИТО УФ-излучением интенсивность этих полос снижается, что может быть вызвано испарением гидроксильных групп.

Первоначальное наличие описанных карбонильной и гидроксильной групп на поверхности образцов пленок ИТО, по всей видимости, вызвано адсорбционными процессами углекислого газа и молекул воды из воздуха, так как поверхность ИТО химически активна и обладает высокой поверхностной энергией.

Изменение концентрации электронов проводимости в пленках ИТО при облучении УФ-излучением, а также их возбуждение и дрейф приводят к появлению разности потенциалов на электродах исследуемых образцов (рисунок 4.5).

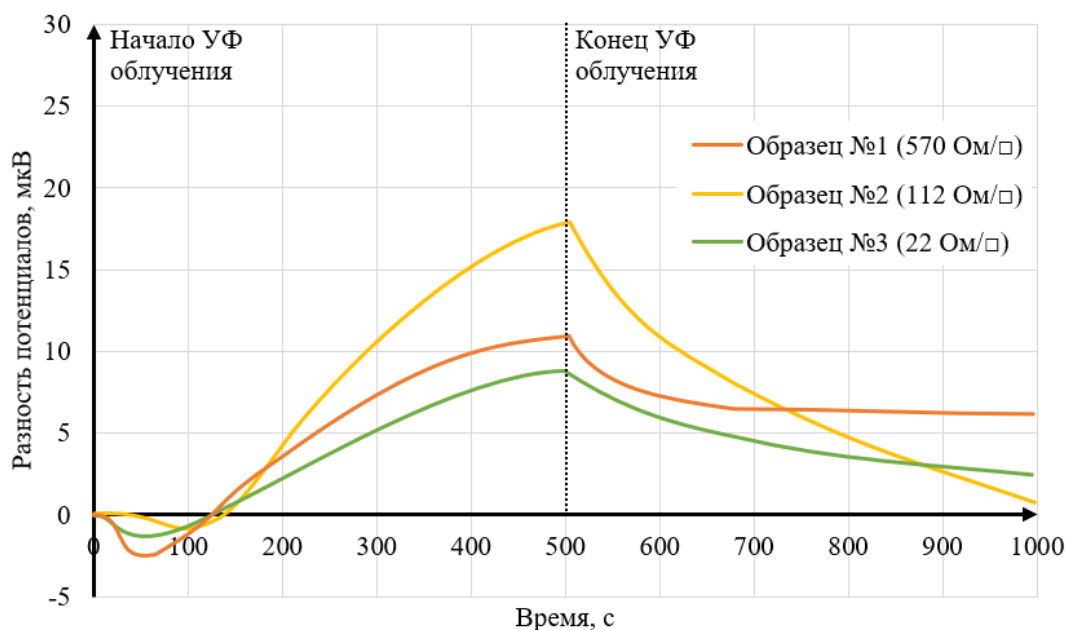


Рисунок 4.5 – Изменение возникающей на электродах исследуемых образцов разности потенциалов при облучении УФ-излучением

Полученные результаты показали, что у всех образцов возникающая разность потенциалов на контактных площадках увеличивается при облучении УФ-излучением. Причем в начале облучения наблюдается рост разности потенциалов обратной полярности. Смена знака возникающей разности потенциалов на контактах образца, по всей видимости, обусловлена наличием двух механизмов возникновения ЭДС.

Одной из возможных причин появления разницы потенциалов в симметричных структурах Al/ИТО/Al может являться нагрев образцов при УФ-

засветке ХеСІ-эксилампой барьерного разряда. Проведенные нами ранее исследования показали, что подверженные высокотемпературному отжигу поликристаллические пленки ИТО (образец № 3) имеют положительный ТКС, соответствующий металлическому типу проводимости. В то время как аморфные пленки ИТО, не подвергнутые отжигу (образцы № 1 и № 2), имеют полупроводниковый тип электропроводности с отрицательным ТКС [137]. Эти заключения согласуются и с другими работами [238, 239].

С целью проверки подобного предположения была исследована зависимость температуры и возникающей на обкладках разницы потенциалов образца пленки ИТО № 2, имеющего наибольшую чувствительность к УФ-излучению, от времени облучения при прямом облучении УФ пленок ИТО и при отсутствии облучения УФ (между образцом и источником УФ-излучения был помещен светонепроницаемый экран), но при работающем источнике УФ-излучения. С этой целью приведенная на рисунке 4.1 экспериментальная установка была дополнена термопарой для измерения температуры образца и светонепроницаемым экраном, препятствующим облучению образца УФ-излучением. Результаты проведенных измерений приведены на рисунке 4.6.

Анализ полученных результатов показывает, что действительно при облучении образца пленки ИТО УФ-излучением его температура увеличивается на 9 °С. Причем скорость роста температуры повторяет скорость роста разности потенциалов на контактных площадках. При закрытии экспериментального образца светонепрозрачным экраном скорость роста температуры значительно снизилась, а нагрев образца произошел на 4 °С. Такая взаимосвязь температуры образца и возникающей на его контактах разности потенциалов подтверждает существенный вклад температурной составляющей. Однако следует заметить, что скорость роста разности потенциалов и её максимально достигнутое значение в случае облучения ИТО УФ-излучением значительно больше, чем только при повышении температуры.

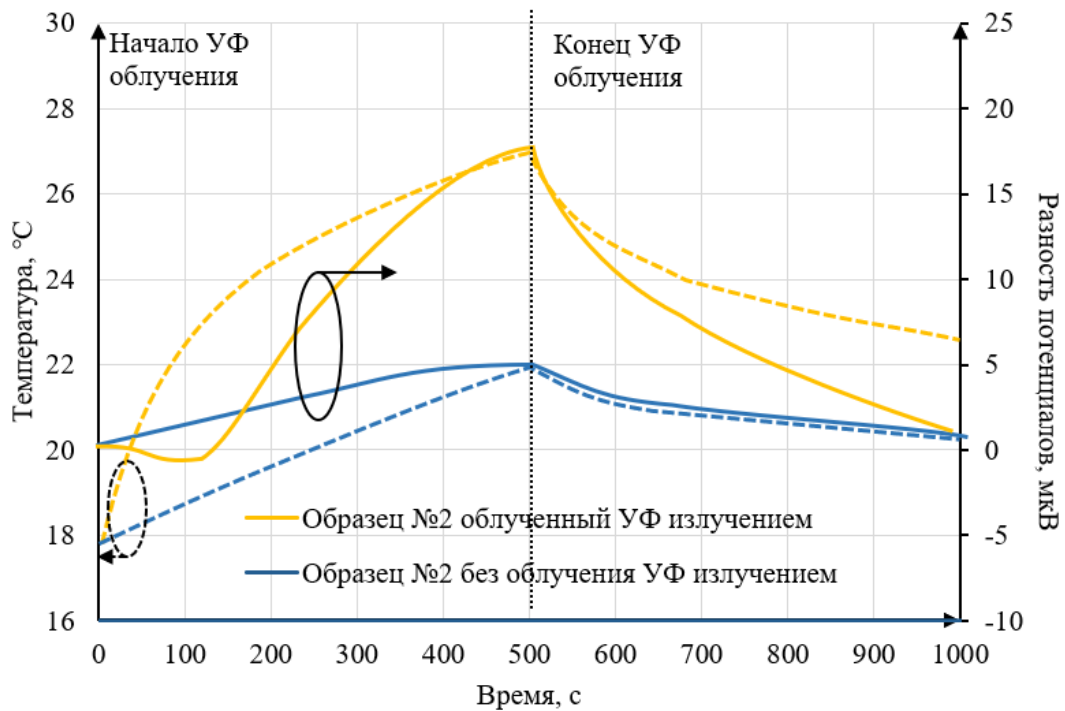


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры образца № 2 и возникающей на его контактах разницы потенциалов от времени облучения УФ-излучением

Кроме того, при закрытии экспериментального образца светонепрозрачным экраном на графике изменения разности потенциалов пропадает начальный участок, на котором происходит смена знака возникающей ЭДС. Это указывает на отсутствие генерации дополнительных носителей заряда в ИТО за счет образования кислородных вакансий, проявляющихся при облучении ИТО УФ-излучением и показанной в предыдущих случаях. В данной ситуации происходит только тепловая генерация носителей заряда, характерная для полупроводникового механизма электропроводности ИТО [137].

Генерация новых носителей заряда в пленках ИТО при их облучении УФ-излучением проявляется и в изменении ширины оптической щели. С использованием спектрофотометра UV-2700 (Shimadzu, Япония) до и после длительного облучения пленок ИТО УФ-излучением были измерены их спектры пропускания и отражения образцов, из которых была рассчитана дисперсия коэффициента поглощения. Определение ширины оптической щели исследуемых в данном подразделе образцов пленок ИТО показало ее увеличение в среднем на 0,08 эВ, что, вероятно, обусловлено сдвигом Берштейна – Мосса.

Таким образом, можно выделить следующие основные процессы, происходящие в пленках ИТО при воздействии УФ-излучения. Во-первых, происходит генерация носителей заряда за счет десорбции адсорбированных атомов с поверхности ИТО и образования кислородных вакансий. Кроме этого, генерация носителей заряда осуществляется за счет активации примесных атомов олова. Во-вторых, происходит разделение сгенерированных носителей заряда за счет градиента температуры и неравномерности освещенности ИТО в середине образцов и на участках, закрытых алюминиевыми контактными площадками, по принципу эффекта Дембера [240, 241].

Исследования по изменению дозы УФ-облучения также подтвердили обозначенную роль УФ-излучения в снижении сопротивления пленок ИТО. Для проведения таких исследований образец пленки ИТО № 2 облучался УФ-излучением ХеСl-эксилампы барьерного разряда на разном расстоянии от ее поверхности. Нормированная мощность УФ-излучения используемой лампы составляла 25 мВт/см^2 на расстоянии 1 см от ее поверхности. Схема измерительной установки приведена на рисунке 4.7.

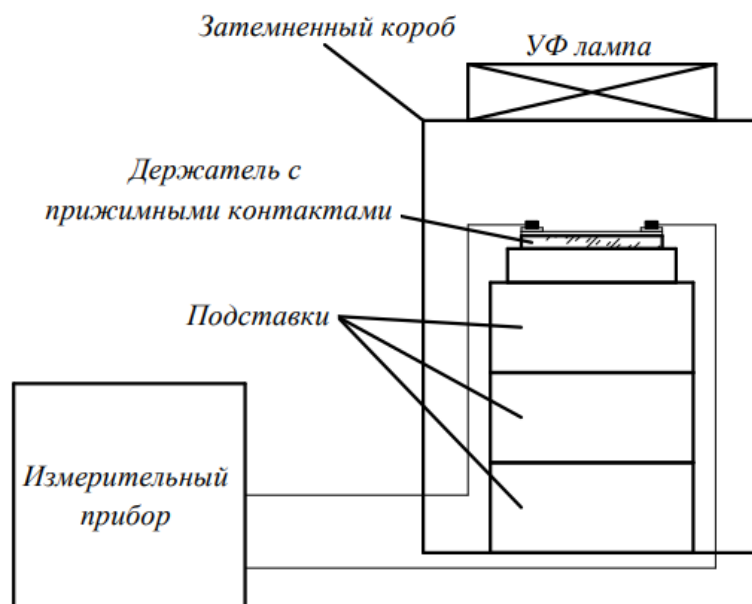


Рисунок 4.7 – Схема измерительной установки

На рисунке 4.8 приведены полученные зависимости изменения сопротивления образца пленки ИТО при облучении УФ-излучением на разном

расстоянии от источника УФ. Для удобства интерпретации полученные результаты были перестроены в зависимость величины относительного снижения сопротивления образцов ИТО от расстояния до источника УФ-излучения (рисунок 4.9).

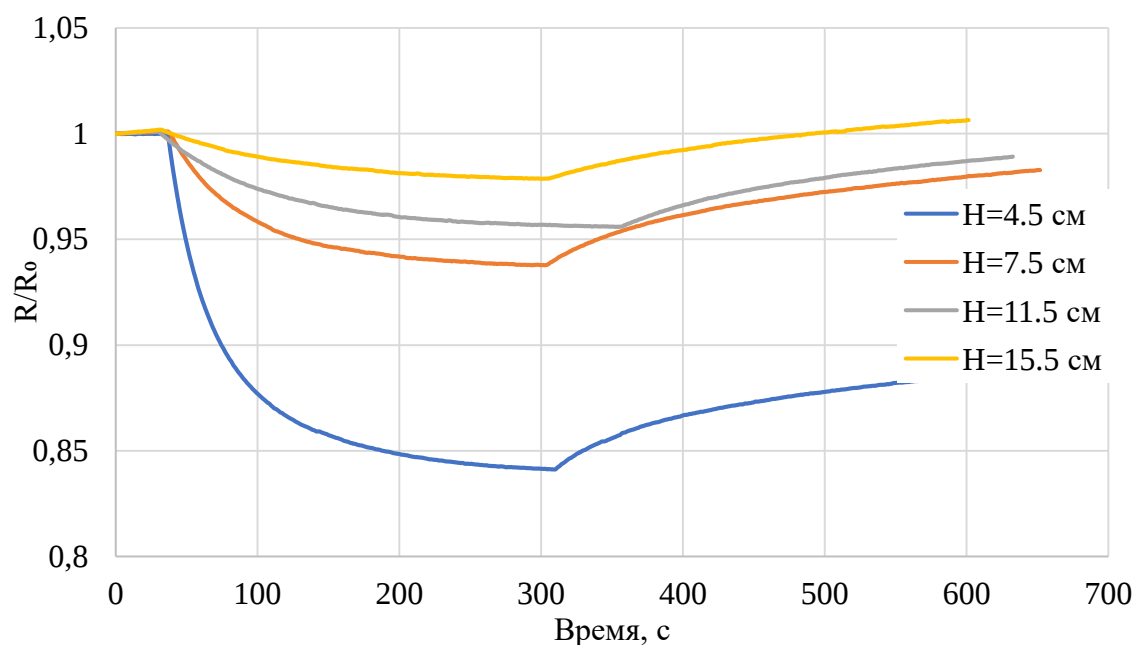


Рисунок 4.8 – Изменение сопротивления при облучении УФ для образца № 1

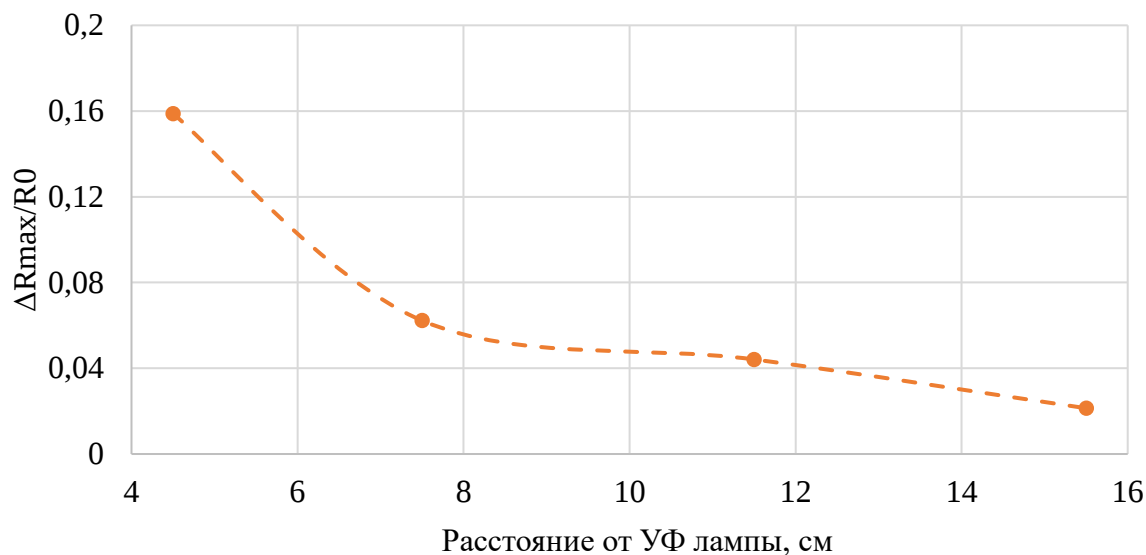


Рисунок 4.9 – Зависимость чувствительности пленок от расстояния до источника излучения

Обобщая полученные результаты, наибольшая крутизна чувствительности пленок ИТО при смене расстояния «источник УФ – образец» до 7,5 см, скорее всего, обусловлена генерацией носителей за счет теплового воздействия и воздействия

УФ-излучения. При дальнейшем увеличении расстояния «источник УФ – образец» тепловое воздействие на пленки ИТО значительно снижается.

4.2 Детектор УФ-излучения на основе пленок ИТО

Проведенные экспериментальные исследования фотоэлектрического отклика в пленках ИТО демонстрируют возможность их применения в качестве детектора УФ-излучения, обладающего рядом преимуществ по сравнению с пирозлектрическими и термоэлектрическими измерителями [242]. Основное преимущество таких детекторов в том, что они являются «солнечно-слепыми», то есть позволяют фиксировать излучение исключительно техногенного характера, игнорируя фоновое естественное излучение.

При разработке детектора УФ-излучения была выбрана рабочая пленка ИТО, полученная методом магнетронного распыления мишени In/Sn (90%/10%) при парциальном давлении напускаемого кислорода в камеру $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., без последующего отжига (пленка аналогична ранее исследованной в подразделе 4.1 серии образцов № 2). Чувствительность датчика можно увеличить не только за счет повышения чувствительности активного слоя ИТО к воздействию УФ-излучения, но и за счет конструкции датчика. При облучении всей поверхности большей чувствительностью будет обладать датчик с большим сопротивлением при одинаковом относительном изменении сопротивления. Такие сопротивления можно получить за счет большого коэффициента формы K_f , показывающего соотношение длины и ширины резистора. При разработке детектора УФ-излучения фоторезистивного типа были рассмотрены различные варианты топологических форм чувствительных пленок ИТО с различным коэффициентом формы K_f . На рисунке 4.10 приведены исследованные топологии фоторезисторов на основе пленок ИТО. Штриховкой обозначен резистивный слой ИТО, закрашен черным цветом металлический электрод.

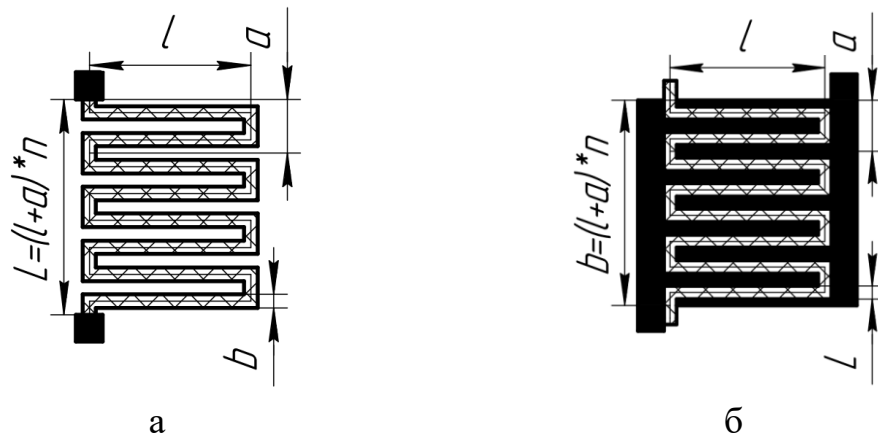


Рисунок 4.10 – Используемые топологические формы фоторезисторов:
а – меандр с $K_{\Phi} > 1$; б – меандр с $K_{\Phi} < 1$

Обозначенные топологии датчиков УФ-излучения формировались с использованием трафаретных масок. Активный слой ИТО осаждался методом магнетронного распыления мишени In/Sn (90%/10%) при парциальном давлении напускаемого кислорода в рабочую камеру, равном $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., без последующего отжига. В качестве материала электродов использовался алюминий, осаждаемый методом термического испарения в вакууме. Темновое сопротивление датчиков составило 1770 Ом при $K_{\Phi} > 1$ и 98 Ом при $K_{Phi} < 1$. Были исследованы зависимости сопротивлений полученных структур от времени обработки УФ-излучением. Полученные зависимости для образца с $K_{\Phi} > 1$ и с $K_{\Phi} < 1$ представлены на рисунках 4.11 и 4.12 соответственно.

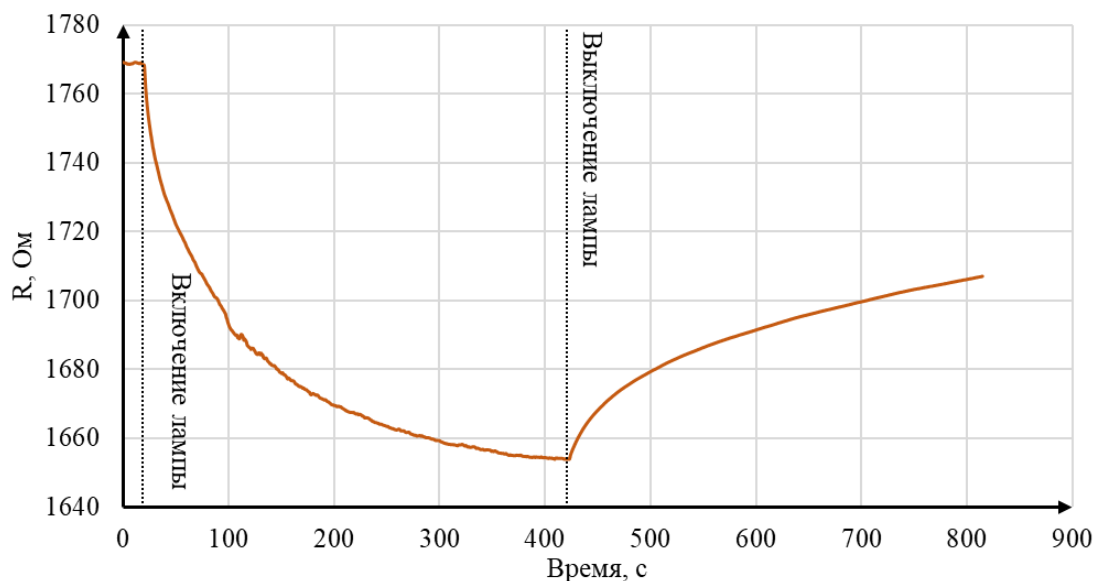


Рисунок 4.11 – Зависимость сопротивления от времени облучения
для образца с $K_{\Phi} > 1$

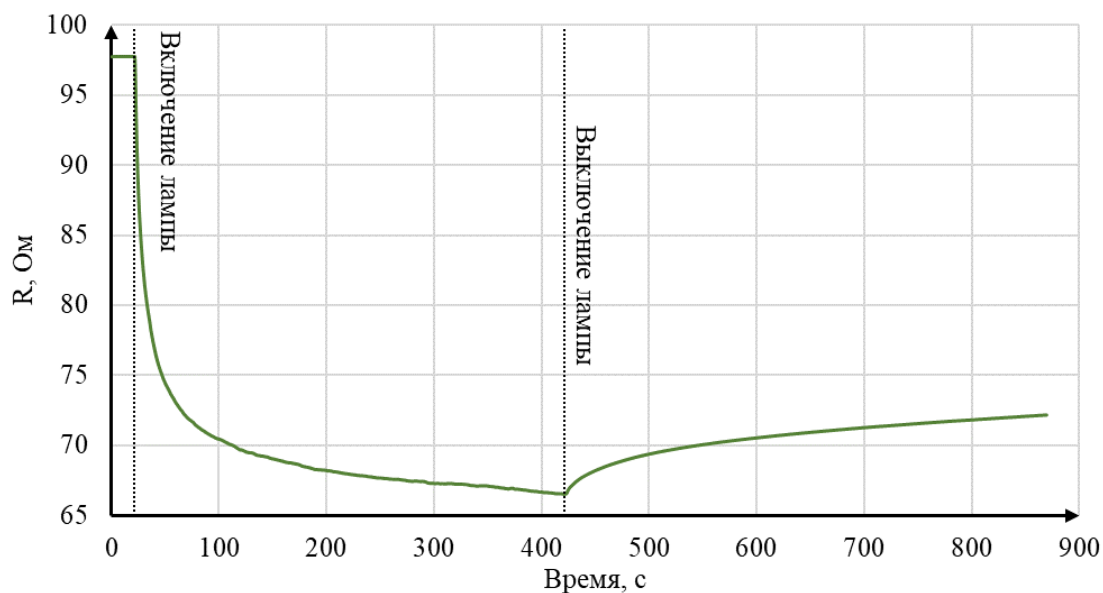


Рисунок 4.12 – Зависимость сопротивления от времени облучения для образца с $K_F < 1$

Для сравнения крутизны изменения сопротивления полученные результаты были нормированы на значения темнового сопротивления (рисунок 4.13).

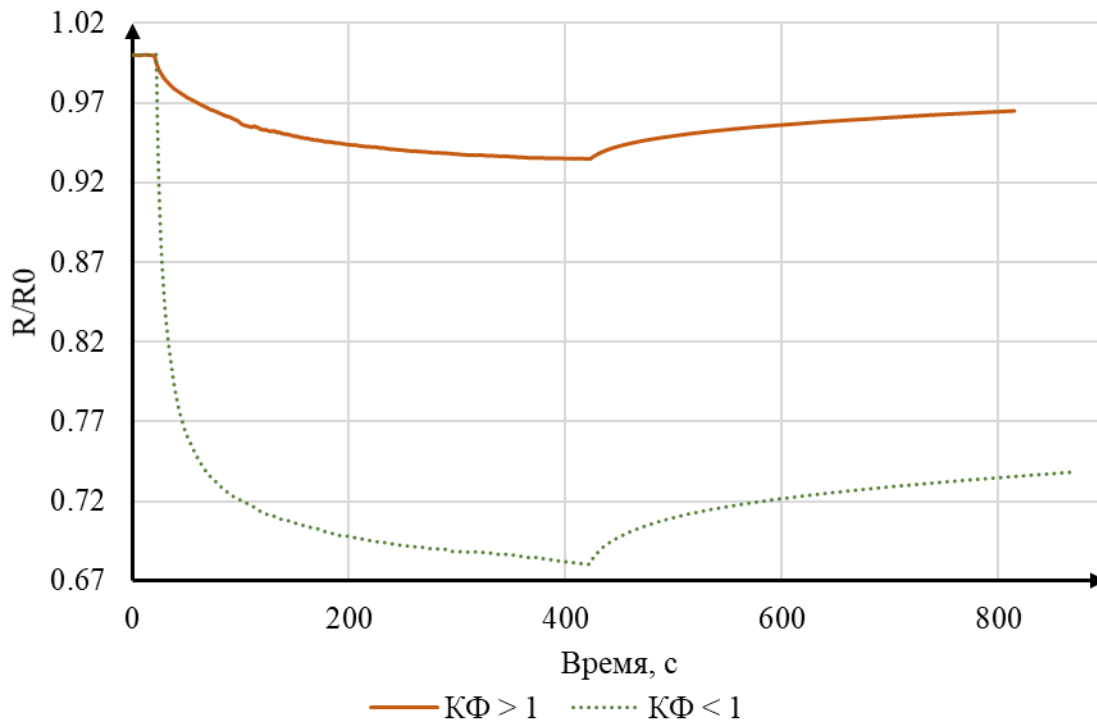


Рисунок 4.13 – Относительное сопротивление образцов от времени облучения

Анализ графиков, приведенных на рисунке 4.13, показывает, что большей крутизной обладает структура с $K_{\Phi} < 1$.

4.3 Влияние УФ-излучения на чувствительность газового сенсора на основе ИТО

Увеличение концентрации носителей заряда в пленках ИТО при их облучении УФ-излучением имеет важное практическое применение для повышения чувствительности плазмонных и волноводных сенсоров анализа показателя преломления веществ. Примером этого стали проведенные исследования по влиянию чувствительности тонких пленок ИТО к адсорбированию на их поверхности углеводородов различных концентраций при облучении УФ-излучением [243, 244].

Исследуемые образцы пленок ИТО помещались в эксикатор с гидрофильным сорбентом (силикагелем) над чашкой Петри с испаряемыми веществами: ацетоном $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$, изопропиловым спиртом $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ и нефтяным растворителем нефрас С2-80/120 с химической формулой C_8H_{15} . Воздух из эксикатора предварительно был вытеснен. Эксикатор с загруженными в него образцами пленок ИТО и каждым испаряемым веществом подвергался нагреву в сушильном шкафу SNOL 67/350 (Литва) до температуры 60 °С. Концентрации содержания молекул испаряемого вещества в объеме эксикатора отражены в таблице 4.3 и в ходе экспериментов поддерживались неизменными.

Таблица 4.3 – Используемые концентрации испаряющихся веществ

Испаряемое вещество и его химическая формула	Концентрация газа, ppm
Ацетон $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$	98,08
Изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	90,22
Нефрас С2-80/120 C_8H_{15}	86,36

В процессе нагрева образцов в атмосфере испаряемых веществ их сопротивление контролировалось измерителем иммитанса Е7-22 (Беларусь). Поскольку пары испаряемых веществ обладают свойствами газа-восстановителя, то при их адсорбции на поверхность исследуемых образцов пленок ИТО наблюдается резкий спад сопротивления до определенных для каждого из испаряемых веществ значений, что связано с уменьшением количества мигрирующих хемосорбированных ионов кислорода на чувствительном слое [245].

На рисунке 4.14 представлены результаты исследования изменения чувствительности образцов пленок ИТО, нагретых до температуры 60 °С. Величина чувствительности сенсорного отклика исследуемых образцов определялась как отношение изменения сопротивления пленок ИТО при воздействии активного газа к их первоначальному сопротивлению:

$$S = \frac{|R_{air} - R_{gas}|}{R_{air}} \cdot 100\%.$$

Образцы пленок ИТО подвергались воздействию паров испаряемых веществ, а затем выносились в атмосферу воздуха для восстановления сопротивления до первоначального значения.

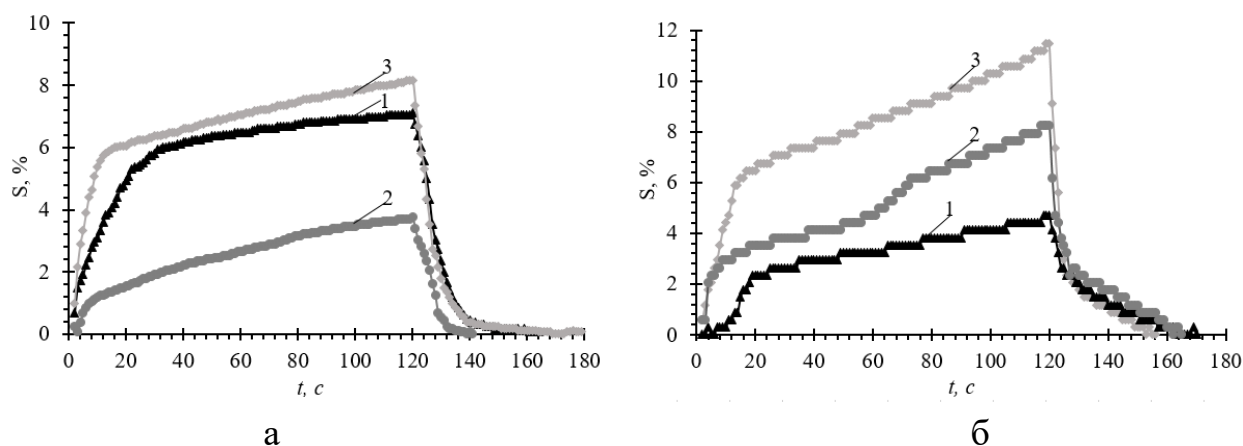


Рисунок 4.14 – Временная зависимость чувствительности образцов пленок ИТО без предварительного отжига (а) и с проведением отжига в вакууме (б) при температуре $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при адсорбции паров испаряющихся веществ:
1 – изопропилового спирта; 2 – нефраса С2-80/120; 3 – ацетона

Зависимости чувствительности пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу после осаждения, демонстрируют большую чувствительность пленок к адсорбирующимся веществам. При неоднократной адсорбции на поверхность подверженных высокотемпературному отжигу пленок ИТО паров испаряемых веществ максимальное значение чувствительности к определенному веществу остается практически неизменным. Таким образом, для увеличения чувствительности пленок ИТО к адсорбируемым парам испаряемых веществ необходимо обеспечение максимальной концентрации носителей заряда. С этой целью были проведены измерения чувствительности пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу к парам изопропилового спирта, нефраса С2-80/120 и ацетона при их одновременной засветке ультрафиолетовым излучением, источником которого являлись светодиоды с длиной волны 400 нм.

На рисунке 4.15 приведены сравнительные результаты исследования изменения чувствительности образцов пленок ИТО, нагретых до температуры 60 °С, подверженных и не подверженных УФ-облучению.

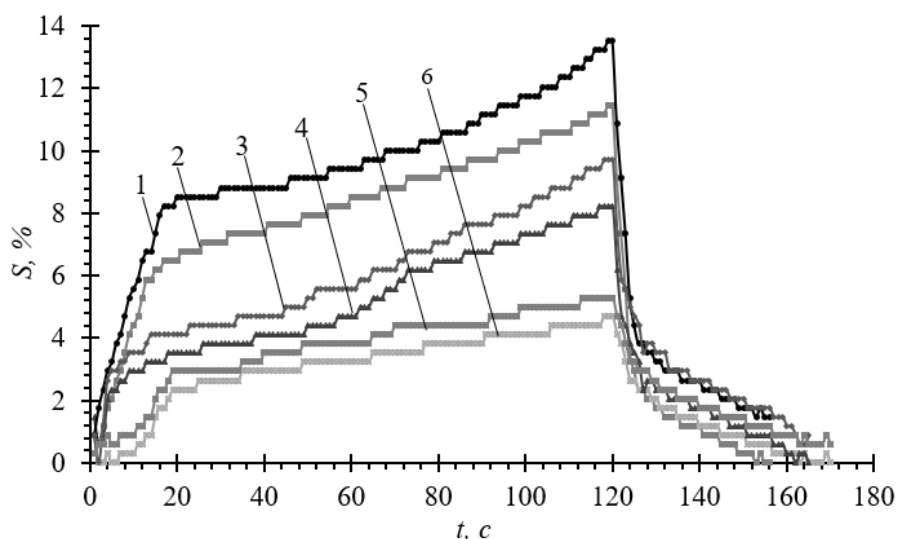


Рисунок 4.15 – Временная зависимость чувствительности образцов пленок ИТО, подверженных предварительному отжигу в вакууме при температуре $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при адсорбции паров испаряющихся веществ: 1, 3, 5 – газовая среда ацетона, нефраса и изопропила соответственно под УФ-излучением; 2, 4, 6 – газовая среда ацетона, нефраса и изопропила соответственно без воздействия УФ-излучения

Результаты исследования показали, что при облучении пленок ИТО УФ-излучением с длиной волны 400 нм происходит увеличение их чувствительности к адсорбирующимся веществам относительно первоначального значения в среднем на 10%.

Выводы к главе 4

Исследование изменения электрических характеристик пленок ИТО при их УФ-экспозиции позволило установить основные механизмы, приводящие к их фотоэлектрическому отклику. Прежде всего при облучении ИТО УФ-излучением за счет разрушения химических связей с атомами газов на поверхности пленок и в приповерхностном слое происходит генерация носителей зарядов. Показано, что снижение сопротивления ИТО при облучении УФ-излучением обусловлено десорбцией с их поверхности атомов кислорода и группы CO_2 соединений.

Исследование изменения сопротивления пленок ИТО, осажденных в разных технологических режимах, показало, что максимальную чувствительность к облучению УФ-излучением имеют поликристаллические пленки ИТО с низким содержанием кислородных вакансий (с низкой концентрацией электронов проводимости). Помимо этого, установлено, что генерация дополнительных носителей заряда в ИТО также обусловлена тепловой ионизацией примесных атомов олова. При УФ-экспозиции тонкопленочных структур Al/ИТО/Al на металлических контактных площадках зарегистрирован рост разницы потенциалов, связанный с разделением сгенерированных носителей зарядов за счет градиента температуры и неравномерности освещенности ИТО в середине образцов и на участках, закрытых алюминиевыми контактными площадками.

Проведенные исследования фотоэлектрического отклика пленок ИТО при воздействии УФ-излучения показывают возможность использовать такой пленки в качестве чувствительного слоя детектора УФ-излучения.

Кроме того, обнаружено, что облучение УФ-излучением газовых сенсоров на основе ИТО способствует увеличению их чувствительности на 10%. На основе проведённых исследований была составлена модель происходящих при облучении УФ-излучением фотоиндуцированных и релаксационных процессов в пленках ИТО.

Глава 5 Другие применения плёнок ИТО

Проведенные в рамках диссертационного исследования работы по исследованию свойств пленок ИТО позволили рассмотреть возможность их использования для решения ряда прикладных задач, описанных в данной главе. Указанные применения подтверждены публикациями [98, 246, 248, 250–254, 256–258, 260, 273–276, 283–285] и актами использования результатов, приведенными в приложении Б.

5.1 Слой растекания тока для светодиодов на основе гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN

В настоящее время полупроводниковые источники белого света на основе AlInGaN-гетероструктур являются самыми развивающимися и модернизируемыми благодаря своим преимуществам перед другими источниками света. Этим обусловлено большое количество работ, связанных с улучшением их характеристик и повышением эффективности [246–249].

Одним из подходов, позволяющих существенно увеличить эффективность полупроводниковых источников белого света на основе кристалла планарной конструкции, является использование слоя растекания тока [246, 248, 249]. Такой слой должен обладать низким удельным сопротивлением и высокой прозрачностью для проходящего через него сгенерированного излучения. На данный момент имеется большое количество используемых материалов, наиболее перспективным из которых является ИТО.

Осаждение ИТО магнетронным распылением при изменении различных технологических параметров позволяет в очень широких пределах контролировать его свойства. Однако при нанесении покрытий этим методом на поверхность микро- и наноразмерных гетероструктур полупроводниковых приборов они подвергаются значительной бомбардировке высокоэнергичными заряженными

частицами. Это вызывает в ней появление радиационных дефектов и ведет к деградации характеристик гетероструктуры [246].

Таким образом, в данном подразделе приводятся результаты исследований по определению оптимальных характеристик слоя растекания тока ITO для светодиодов на основе AlInGaN-гетероструктур, а также результаты разработки технологии осаждения пленок ITO на поверхность p-GaN гетероструктуры без ее деградации.

5.1.1 Моделирование светодиода на основе AlInGaN-гетероструктур со слоем растекания тока ITO

На первом этапе работ выполнялось моделирование параметров и характеристик кристалла светодиода на основе AlInGaN-гетероструктур со слоем растекания тока ITO [250]. Целью моделирования являлось прослеживание зависимости и определение оптимальных электрических и оптических параметров ITO, а также диапазона допустимого контактного сопротивления контакта ITO / p-GaN.

Моделирование производилось путем решения связанной электро-тепло-оптической задачи с использованием специализированного программного комплекса SimuLED, который является продуктом программного обеспечения для разработки и оптимизации конструкций светодиодных структур. Комплекс позволяет моделировать трехмерное распространение тока и теплопередачи в кристалле светодиода, оценить генерацию фотонов в активной зоне кристалла, проследить траектории их распространения и экстракции.

Исходным вариантом моделирования планарного кристалла светодиода на основе AlInGaN-гетероструктуры стал светодиодный кристалл с гребенчатой топологией контактов АО «НИИПП» (г. Томск) [251, 252]. Размеры кристалла составляют 965×965 мкм. Площадь активной зоны с учетом вытравленной мезы составила $0,625 \text{ мм}^2$. На рисунке 5.1, а также в таблице 5.1 приведены структура

модели, толщины и материалы слоев. На рисунке 5.2 изображена топология омических контактов.

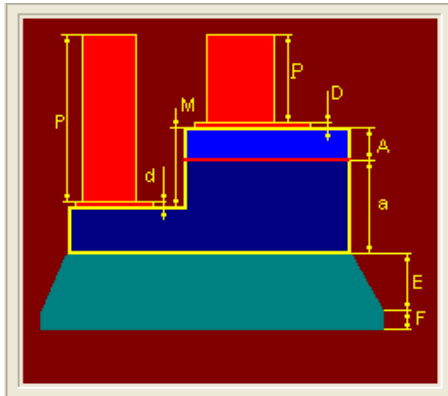


Рисунок 5.1 – Структура моделируемого светодиодного кристалла

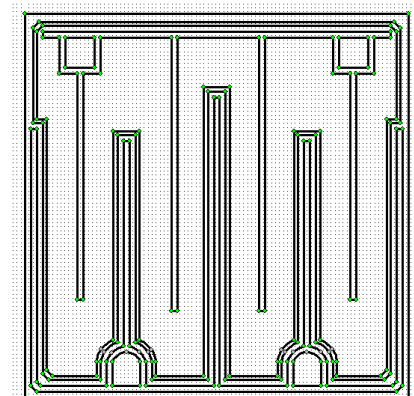


Рисунок 5.2 – Топология контактов моделируемого светодиодного кристалла

Таблица 5.1 – Задаваемые при моделировании толщины и материалы слоев светодиодного кристалла

Слой светодиодной гетероструктуры	Материал / толщина, мкм	σ , 1/(Ом·см)	λ , Вт/(м·К)
<i>n</i> -semiconductor (<i>a</i>)	<i>n</i> -GaN / 4		120
<i>p</i> -semiconductor (<i>A</i>)	<i>p</i> -GaN / 0,5		120
mesa depth (<i>M</i>)	----- / 0,7	-----	-----
<i>p</i> -electrode (<i>D</i>)	Ni-Au / 0,03-0,1	$3.727 \cdot 10^5$	267
<i>n</i> -electrode (<i>d</i>)	Ti-Al-Ni-Au / 0,05-0,15-0,1-0,1	$2.814 \cdot 10^5$	194.4
<i>p</i> -pad (<i>p</i>)	Au / 2,5	$4.5 \cdot 10^5$	320
<i>n</i> -pad (<i>P</i>)	Au / 2,5	$4.5 \cdot 10^5$	320
top substrate (<i>E</i>)	Sapphire / 100	-----	40
bottom substrate (<i>F</i>)	Sapphire / 0	-----	40

Задаваемые контактные сопротивления между слоями структуры следующие: *p*-electrode / ITO – $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см²; ITO / *p*-GaN – $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см²; *n*-electrode / *n*-GaN – $4 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² [210]. Значение тока смещения составляло 0,15 А.

Основные полученные результаты моделирования светодиодного кристалла приведенной конструкции представлены на рисунке 5.3. Их анализ показывает, что поля распределения плотности тока, внутренней квантовой эффективности, выделяемой в виде тепла мощности и мощности оптического излучения, имеют схожие контуры областей максимальных и минимальных значений.

Плотность тока (рисунок 5.3 а) при удалении от металлизаций омических контактов стремительно уменьшается. При этом внутренняя квантовая эффективность (рисунок 5.3 б), наоборот, возрастает. Такая взаимосвязь указывает на снижение внутренней квантовой эффективности в активной зоне светодиода при ее разогреве протекающим током.

Расчёты показывают, что основную часть выделившегося из структуры тепла порядка 80% составляет тепловыделение в активной области как за счет джоулева разогрева, так и за счет поглощения части генерируемого оптического излучения. Однако значительную долю также составляет и тепло, выделившееся на контактных границах слоев структуры пропорционально контактным сопротивлениям.

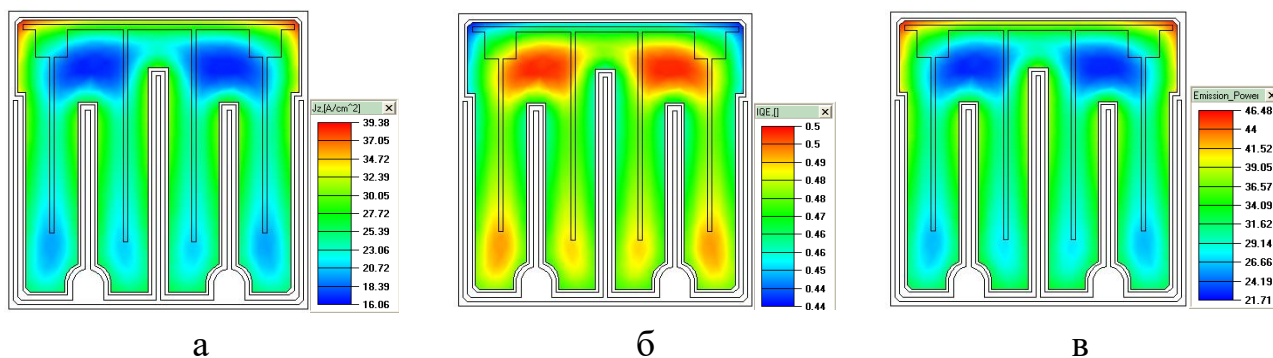


Рисунок 5.3 – Поля распределения электрических и оптических характеристик по поверхности активной области смоделированной светодиодной структуры: а – распределение плотности тока, A/cm^2 ; б – распределение внутренней квантовой эффективности, %; в – распределение полной сгенерированной в активной области оптической мощности, $\text{Вт}/\text{cm}^2$

Чтобы исследовать влияние изменения величины контактного сопротивления слоя растекания тока ИТО к приконтактной области полупроводника

p-GaN на характеристики смоделированной светодиодной структуры, была произведена серия расчетов с изменяющимся контактным сопротивлением ITO / p-GaN от $7,5 \cdot 10^{-2}$ до $7,5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см². Наиболее значимые результаты расчетов представлены на рисунках 5.4 и 5.5.

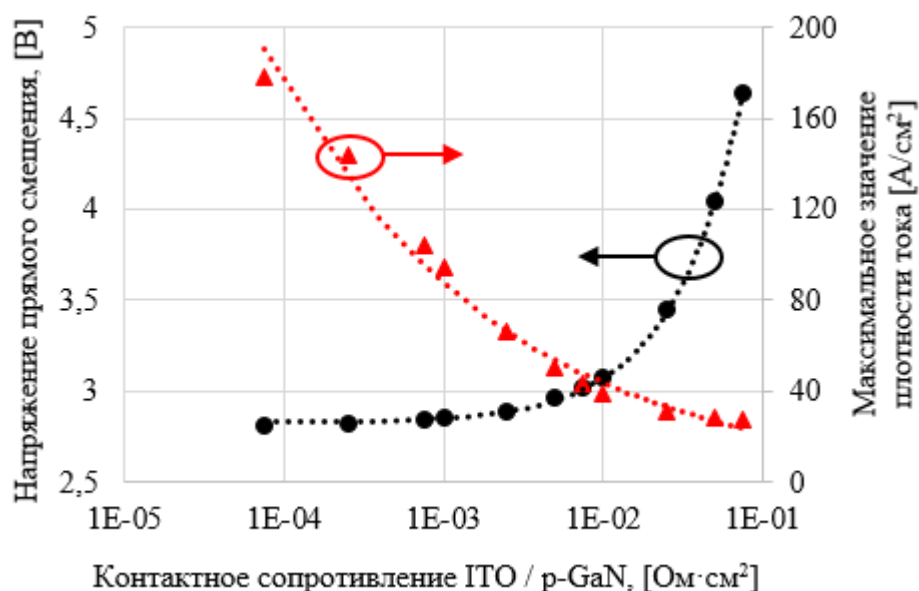


Рисунок 5.4 – Зависимости напряжения прямого смещения светодиода (▲) и максимального значения плотности тока (●) от контактного сопротивления ITO / p-GaN

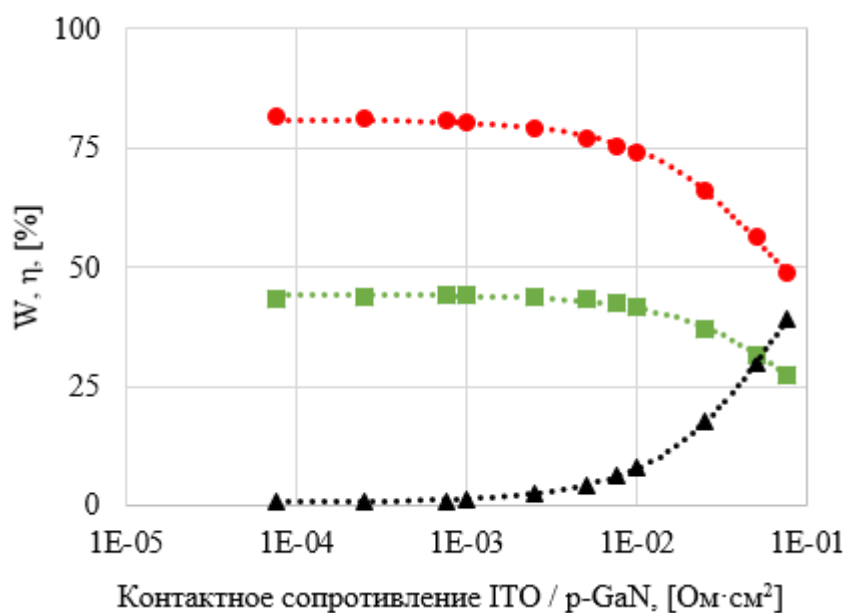


Рисунок 5.5 – Влияние изменения контактного сопротивления ITO / p-GaN на долю выделения тепла в области контакта ITO / p-GaN (▲) в активной зоне (●), а также на результирующий КПД светодиода (■)

Анализ полученных и приведенных на рисунках 5.4 и 5.5 результатов показывает, что при уменьшении контактного сопротивления ИТО/p-GaN происходит снижение резистивных потерь в этой области, вследствие чего снижается падение напряжения и тепловыделение в этой области. Существенное выделение тепла на границе ИТО/p-GaN, приводящее к снижению эффективности светодиода, наблюдается при контактном сопротивлении более $1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. С другой стороны, анализ зависимости максимального значения плотности тока от контактного сопротивления ИТО / p-GaN (рисунок 5.4) показывает, что снижение этого сопротивления приводит к усилению стягивания тока вблизи металлических электродов. Это может приводить к электрическому пробоем структуры.

Важным параметром слоя растекания тока является его толщина, так как она влияет не только на электрические (удельное поверхностное сопротивление), но и на оптические (пропускание и поглощение) характеристики. Оценка влияния толщины плёнки ИТО на характеристики светодиода проводилась при значении контактного сопротивления ИТО/p-GaN $1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Значения некоторых рассчитанных параметров светодиодной структуры представлены на рисунках 5.6 и 5.7.

Анализ влияния толщины плёнки ИТО на характеристики светодиода (рисунок 5.6) показывает, что увеличение толщины слоя растекания тока приводит к снижению его поверхностного сопротивления. Это в свою очередь способствует более равномерному распределению тока и внутренней квантовой эффективности по активной области светодиода. Однако, с другой стороны, как и ожидалось, при увеличении толщины плёнки ИТО со 100 до 500 нм растет и доля поглощаемых в объеме ИТО сгенерированных фотонов с 36 до 45% соответственно, что ведет к снижению эффективности экстракции генерируемого светового излучения (рисунок 5.7). Таким образом, наиболее оптимальной толщиной слоя растекания тока ИТО является 130 нм.

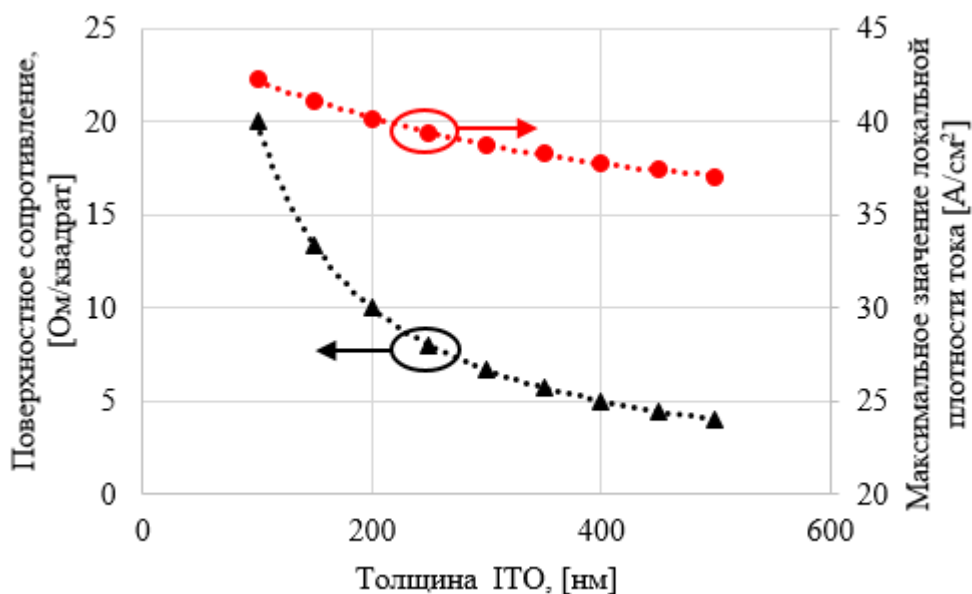


Рисунок 5.6 – Зависимости удельного поверхностного сопротивления пленки ITO ($\blacktriangle$) и максимального значения локальной плотности тока ($\bullet$) в светодиодной структуре от толщины слоя ITO

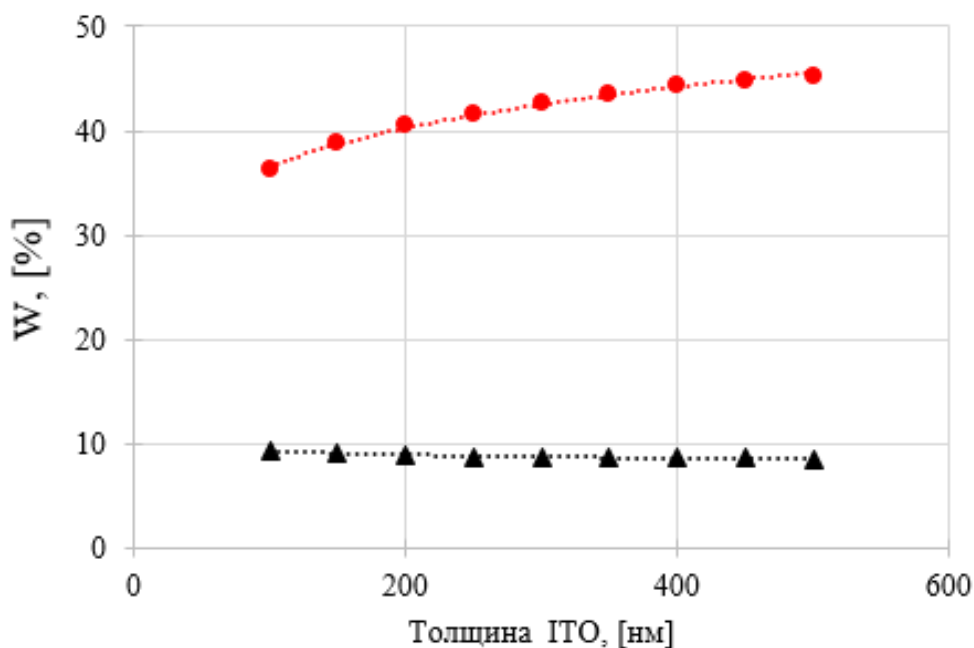


Рисунок 5.7 – Зависимость доли поглощаемой в active zone ($\blacktriangle$) и в top p-contact ($\bullet$) мощности оптического излучения от изменения толщины слоя ITO

Полученные результаты подтвердили факт о том, что повышение концентрации электронов в ITO, с одной стороны, благоприятно влияет на токораспределение, но, с другой стороны, увеличивает поглощение проходящего

через ИТО света, отрицательно влияя на долю его извлечение из чипа. В частности, было оценено, что увеличение электропроводности с 2000 до 5000 См/см при неизменной электронной подвижности приводит к соответствующему росту коэффициента поглощения от 320 до 850 см⁻¹. В связи с этим в технологии изготовления светодиодов с применением плёнок ИТО становится важным не только контроль толщины плёнки, но и условий ее нанесения и отжига.

5.1.2 Разработка технологического процесса осаждения пленок ИТО на поверхность p-GaN AlInGaN-гетероструктуры

Для использования пленок ИТО в качестве слоя растекания тока светодиодов на основе AlInGaN-гетероструктур была разработана технология их синтеза, обеспечивающая удельное поверхностное сопротивление 15 Ом/квадрат при толщине 130 нм.

Отработка технологии осаждения пленки ИТО на поверхность p-GaN светодиодной AlInGaN-гетероструктуры без ее деградации и с обеспечением сопротивления контакта ИТО / p-GaN в диапазоне от 10⁻² до 10⁻⁴ Ом·см² реализовывалась двумя этапами.

Во-первых, исследовалась эффективность устранения влияния бомбардировки полупроводниковой гетероэпитаксиальной подложки высокоэнергетичными заряженными частицами с помощью магнитной отклоняющей системы и с использованием буферных покрытий, осаждаемых на поверхность подложки перед нанесением пленки ИТО [253, 254]. Вторая задача связана с обеспечением необходимого контактного сопротивления контакта ИТО / p-GaN.

Анализируя результаты работ различных коллективов, приведенных в [63, 66, 255], наиболее технологичным представляется метод устранения электронно-ионной бомбардировки при помощи эффекта магнитного смещения, который может быть реализован в стандартной магнетронной распылительной системе планарного типа с одним катодом, если снабдить ее отражающими элементами.

Так, создав между катодом магнетронной распылительной системы и подложкой магнитное поле, параллельное поверхности катода, оно в процессе напыления будет воздействовать на высокоэнергетичные заряженные частицы, силой Лоренца отклоняя их от поверхности подложки и предотвращая ее бомбардировку.

С целью обеспечения наиболее близкого к задуманной картине распространения вектора напряженности магнитного поля магнитной отклоняющей системы (МОС) было проведено моделирование возможных вариантов МОС. Результаты такого моделирования позволили создать магнитную систему, отклоняющую проходящие через нее высокоэнергетичные заряженные частицы плазмы газового разряда. Созданная МОС выполнена в виде прямоугольного корпуса из стали с закрепленными в нем с двух противоположенных сторон магнитов таким образом, чтобы созданное ими магнитное поле во внутренней части системы было направлено ортогонально движению осаждаемых на поверхность полупроводниковой гетероэпитаксиальной структуры атомов распыляемой мишени [256, 257].

Оценка эффективности созданной МОС производилась путем измерения параметров плазмы газового разряда в процессе осаждения пленок ИТО одиночным ленгмюровским зондом, установленным вблизи подложки.

Проведенные исследования показали, что применение МОС дало уменьшение энергии достигающих подложки электронов более чем в 3,5 раза и снижение их концентрации на порядок. При этом было установлено, что уменьшение влияния плазмы газового разряда на растущую пленку ИТО вызвало уменьшение скорости её роста и увеличение сопротивления. При более детальном изучении поверхностей плёнок ИТО было замечено, что полученные плёнки с низким поверхностным сопротивлением, осажденные без отвода плазмы от подложки, обладают ровной однородной структурой, в то время как на пленках, осажденных с применением отводящей системы, обнаружены ярко выраженные трещины, которые, являясь дефектами плёнок, несомненно, увеличили их поверхностное сопротивление.

Растрескивание плёнки при ее напылении с применением МОС обусловлено тем, что, отводя высокоэнергетичные электроны от подложки, которые ее разогревали, была значительно снижена температура подложки во время напыления. Измерения температуры подложки при отклонении плазмы газового разряда от подложки показали ее снижение на 100–120 °С. В результате в растущей пленке возникают сильные механические напряжения. Кроме того, взаимодействие магнитных полей магнетронной системы распыления и МОС приводит к неоднородному распределению плазмы газового разряда над распыляемым катодом, из-за чего скорость распыления катода неравномерная. Перечисленные последствия затрудняют использование исследуемого метода снижения электронно-ионной бомбардировки подложки при осаждении низкоомного слоя растекания тока ITO на поверхность p-GaN.

Для устранения бомбардировки полупроводниковой гетероэпитаксиальной структуры высокоэнергетичными заряженными частицами в работе также исследовалась эффективность использования буферных покрытий, осаждаемых на поверхность гетероструктуры перед нанесением пленки ITO [258]. Наилучшая технология осаждения пленок ITO на поверхность p-GaN с использованием буферных покрытий отбиралась исходя из получения установленного ранее оптимального контактного сопротивления ITO / p-GaN, обеспечения омической вольт-амперной характеристики этого контакта, а также исходя из обеспечения максимального коэффициента пропускания на длине волны излучения светодиода 450 нм. В качестве исследуемых контактных систем на основе пленок ITO с буферными подслоями использовались Ni/ITO (10/120 нм), Ni/Au/ITO (5/10/120 нм), In+Sn/ITO(2/120 нм). Контактная система была получена методом магнетронного распыления металлической мишени In/Sn в течение малого времени в атмосфере Ar для получения металлического слоя 2 нм, после чего в состав рабочей атмосферы добавлялся кислород для формирования на подложке пленки ITO.

Для сравнения контактного сопротивления также был подготовлен традиционно используемый эталонный омический контакт к p-GaN на основе

тонкопленочной системы Ni/Au (5/200 нм). Приведенные контактные системы осаждались на поверхность p-GaN AlInGaN-гетероструктуры. Определение удельного контактного сопротивления производилось при помощи метода длины передачи (TLM). Данный метод основан на измерении полного сопротивления между двумя контактами как функции расстояния между этими контактами и описан в [259].

На рисунке 5.8 приведены спектры пропускания исследуемых контактных систем. С точки зрения прозрачности в синем спектре лучшие результаты показывают контактные системы Ni/Au/ITO и In+Sn/ITO.

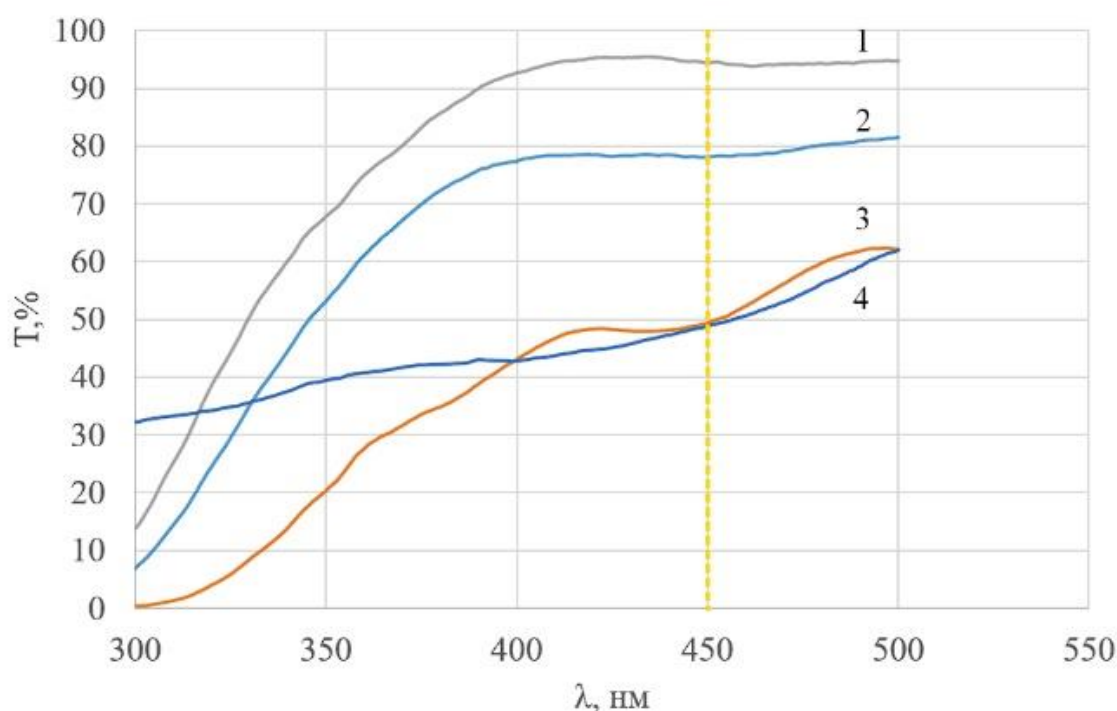


Рисунок 5.8 – Спектральная зависимость коэффициента пропускания образцов:
1 – In+Sn/ITO, 2 – Ni/Au/ITO, 3 – Ni/ITO, 4 – Ni/Au

На рисунке 5.9 отображены вольт-амперные характеристики исследуемых контактных систем, полученные методом Кельвина.

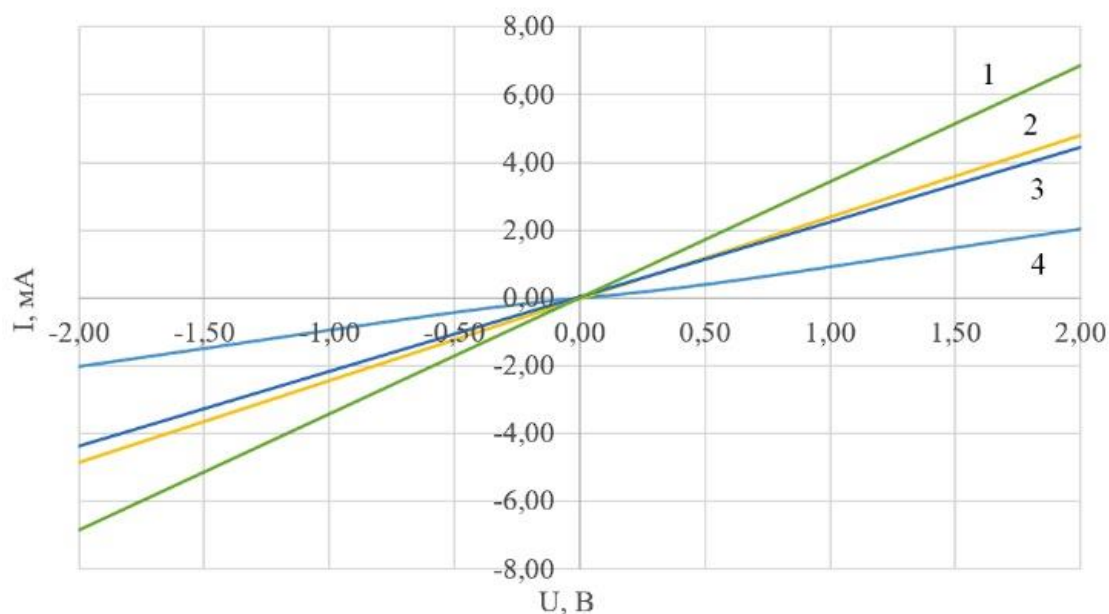


Рисунок 5.9 – Сравнение вольт-амперных характеристик контактов к p-GaN: 1 – Ni/Au, 2 – In+Sn/ITO, 3 – Ni/Au/ITO, 4 – Ni/ITO

Наиболее крутая вольт-амперная характеристика наблюдается у контакта на основе Ni/Au, что говорит о наименьшем удельном контактном сопротивлении. В таблице 5.2 приведены рассчитанные значения удельного контактного сопротивления исследуемых контактных систем.

Таблица 5.2 – Удельное контактное сопротивление исследуемых контактных систем

Контактная система	Ni/ITO	Ni/Au/ITO	ITO	Ni/Au
ρ_c , Ом·см ²	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$

В совокупности параметров лучшими характеристиками обладает контактная система In+Sn/ITO с удельным контактным сопротивлением $\rho_c = 8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см² при коэффициенте пропускания 94% на длине волны излучения 450 нм. Полученное значение удельного контактного сопротивления системы In+Sn/ITO соответствует определенному в результате моделирования оптимальному диапазону значений от 10^{-2} до 10^{-4} Ом·см², а также согласуется с экспериментально полученными значениями в работе [259].

5.1.3 Изготовление и исследование параметров светодиода на основе AlInGaN-гетероструктуры со слоем растекания тока ITO

Изготовление светодиодных кристаллов основе AlInGaN-гетероструктуры со слоем растекания тока ITO проводилось на базе технологической линейки АО «НИИПП», г. Томск. Были изготовлены светодиодные кристаллы размером 550×1000 мкм с различными вариантами контактов к р-слою GaN [248]. Последовательность изготовления кристалла схематически представлена на рисунке 5.10.

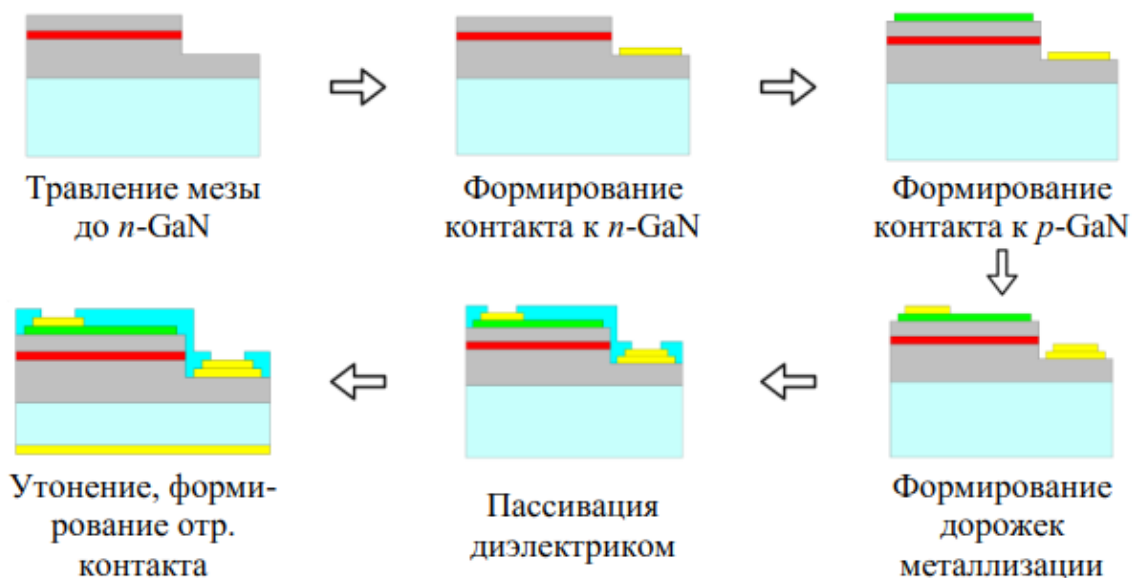


Рисунок 5.10 – Последовательность изготовления кристалла планарной конструкции

В первую очередь проводилось реактивное ионное травление нитрида галлия на глубину 0,5 мкм для обеспечения доступа к *n*-слою. Далее осуществлялось формирование контакта к *n*-слою, в качестве которого выступала система металлов Ti/Al/Mo/Au (10/100/50/100 нм). В качестве контакта к *p*-слою были использованы следующие системы: Ni/Au (1/10 нм), Ni/Au/ITO (5/10/120 нм) и In+Sn/ITO(2/120 нм). Для равномерного растекания тока по всей площади кристалла далее формировались дорожки металлизации на основе Ni/Au (50/400 нм). После проводилась пассивация поверхности кристалла слоем

диэлектрика SiO_2 толщиной 0,45 мкм. Далее выполнялось утонение и полировка сапфировой подложки до толщины 150–200 мкм с последующим формированием отражающего контакта $\text{Ni}/\text{Ag}/\text{Au}$ (1/100/100 нм). На заключительном этапе осуществлялась лазерная резка пластины на отдельные кристаллы. Все слои металлизации получены методом электронно-лучевого испарения, а плёнка ITO – методом магнетронного распыления.

Измерение электрических характеристик изготовленных кристаллов светодиодов осуществлялось на оборудовании, указанном в [260]. Результаты измерений показали, что все подготовленные образцы светодиодов со слоем растекания тока ITO обладают схожими значениями напряжений в диапазоне 3,04–3,1 В при прямом токе 120 мА. Однако мощность испускаемого оптического излучения кристалла отличалась и была напрямую связана с прозрачностью контакта к p-GaN. Для кристаллов с контактом Ni/Au , $\text{Ni}/\text{Au}/\text{ITO}$ и $\text{In}+\text{Sn}/\text{ITO}$ мощность излучения составила 41, 70 и 101 мВт соответственно (рисунок 5.11). Внешний вид рабочего кристалла показан на рисунке 5.12.

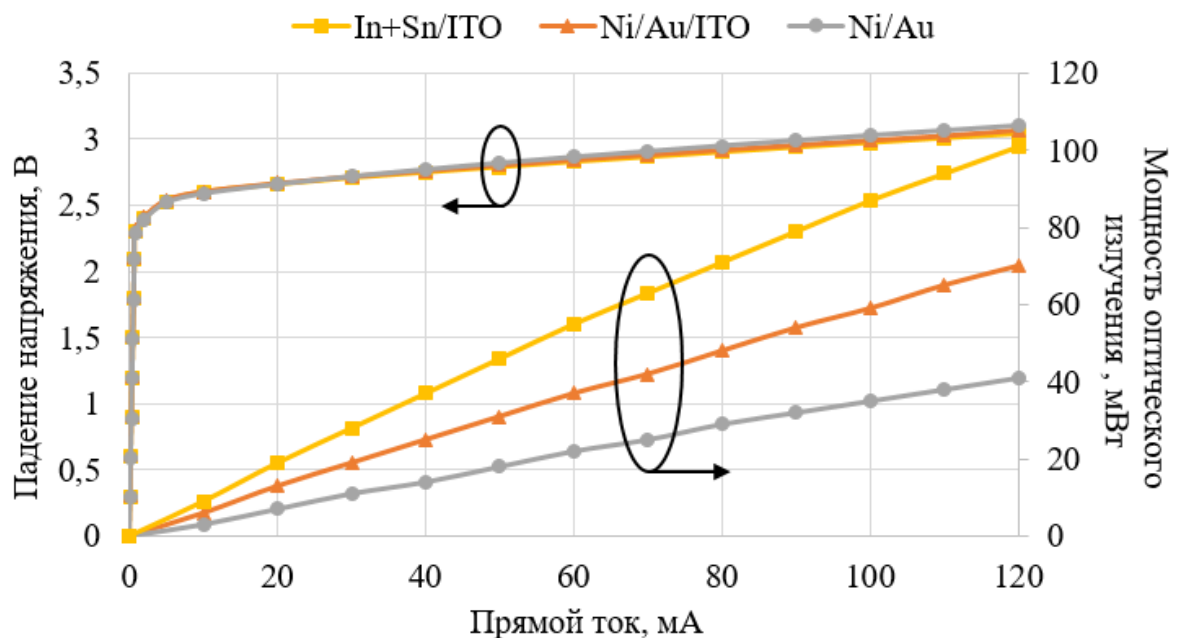


Рисунок 5.11 – Зависимость напряжения и мощности излучения от прямого тока для кристаллов с различным контактом к p-GaN

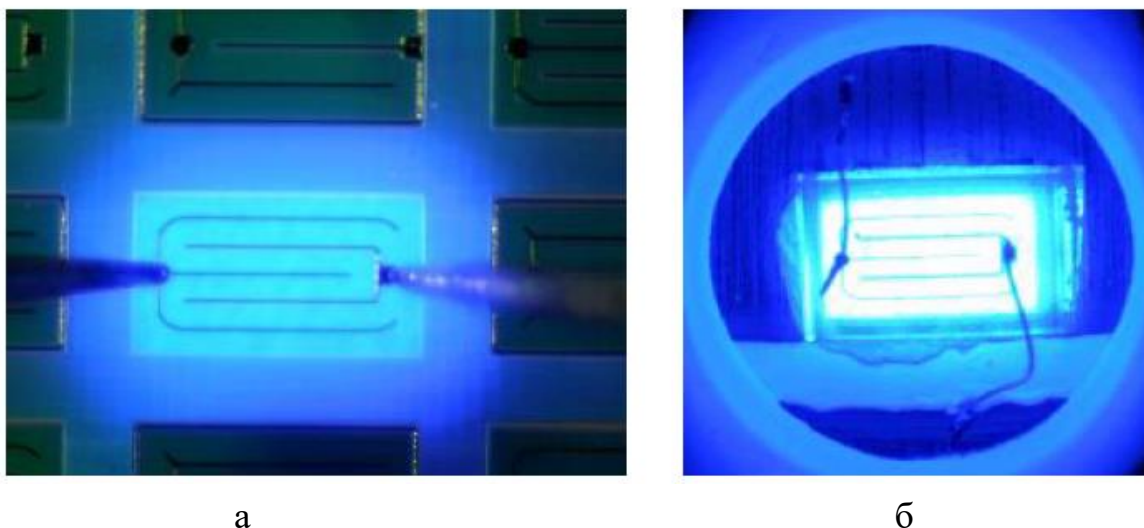


Рисунок 5.12 – Внешний вид рабочего кристалла на пластине (а)
и в корпусе (б)

Таким образом, проведенное моделирование параметров и характеристик кристалла светодиода на основе AlInGaN-гетероструктур со слоем растекания тока ITO позволило проследить влияние электрических и оптических параметров ITO на конечные характеристики светодиода. В результате исследований было установлено, что оптимальная толщина ITO составляет 130 нм, а сопротивление контакта ITO / p-GaN должно быть в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-4} Ом·см².

Реализация и исследование различных технологий осаждения ITO на поверхность p-GaN светодиодной гетероструктуры AlInGaN показали, что наиболее эффективным решением защиты поверхности гетероструктуры оказалось использование буферных слоев. В работе при осаждении пленки ITO в качестве буферного слоя выступила двухслойная структура: тонкая металлическая плёнка In + Sn, осажденная методом магнетронного распыления мишени In(90%)/Sn(10%) в бескислородной среде, и основная плёнка ITO, осажденная в том же вакуумном цикле при добавлении кислорода. Такая комбинация позволила получить низкие значения удельного контактного сопротивления ITO / p-GaN на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см² при высокой прозрачности.

Использование системы In+Sn/ITO в качестве контакта к p-GaN позволило увеличить мощность излучения более чем в 2,5 раза относительно применения полупрозрачного контакта Ni/Au. Описанные технологические подходы

формирования слоя растекания тока на основе пленок ИТО внедрены в производство полупроводниковых светодиодов синего цвета свечения АО «НИИПП», что подтверждено соответствующим актом использования результатов.

5.2 Оптически прозрачный электрод для химических исследований

Стекла с нанесенным покрытием оксида индия-олова (ИТО-стекла) являются одним из наиболее востребованных материалов для современных химических исследований: электрохимический синтез и полимеризация, электрохимический катализ, биохимические и биосенсорные исследования, исследования в органических средах. При проведении таких исследований покрытия ИТО выполняют функцию прозрачных рабочих электродов (ИТО-электроды), позволяя одновременно осуществлять электрохимические измерения и оптический мониторинг происходящих процессов.

Так, при электрохимическом синтезе и полимеризации ИТО-электроды широко используются для электрохимической полимеризации функциональных мономеров, в частности порфиринсодержащих соединений. Например, электрохимическая полимеризация мономеров с порфириновыми группами успешно проводится на ИТО-стеклах с получением электропроводящих полимерных пленок, что открывает возможности для создания новых фотоэлектрохимических материалов и солнечных элементов [261, 262]. Электрохимическая полимеризация PEDOT (поли-3,4-этилендиокситиофена) на ИТО-электродах из органических растворов применяется для создания анодов органических солнечных батарей. Кроме того, ИТО-стекла служат подложкой для нанесения каталитических систем на основе порфиринов, используемых для электрохимического восстановления углекислого газа. Электрополимеризация аминифункционализированных металлопорфиринов на ИТО-стеклах демонстрирует каталитическую активность в реакции восстановления CO_2 , что подтверждается значительным увеличением тока восстановления в присутствии углекислого газа [263, 264].

ITO-электроды применяются в изучении окислительно-восстановительных реакций биомолекул. Например, исследования переноса электрона гемоглобина на ITO-электродах показали высокую стабильность системы в полимерных электролитах [265]. Многочисленные работы подтверждают использование модифицированных ITO-электродов в качестве высокочувствительных сенсоров для детектирования биомаркеров, патогенов, пестицидов и фармацевтических препаратов благодаря широкому потенциалу окна электрохимической стабильности и низкому фоновому току [266].

Несмотря на такую широкую востребованность при химических исследованиях, тонкие пленки ITO обладают ограниченной устойчивостью к электрохимическому воздействию и агрессивным средам [267, 268]. Систематические сравнительные исследования показывают, что при электрохимической поляризации ITO-электродов наблюдается значительная шероховатость поверхности, свидетельствующая о микроструктурных изменениях в отличие от алмазных электродов, сохраняющих стабильность при тех же условиях. В частности, в тестах с сильными кислотами (1 М HNO_3) и щелочами (1 М NaOH), а также в органических растворителях (гексан, толуол, метанол, дихлорметан) при 48-часовой экспозиции и 2-часовой электрохимической поляризации при плотностях тока более 5 mA/cm^2 ITO демонстрирует ухудшение электрохимических характеристик [269].

Таким образом, целью описанных в данном подразделе работ является анализ применимости пленок ITO с разной степенью окисления в качестве оптически прозрачных электропроводящих покрытий для химических исследований. Понимание механизмов деградации в зависимости от параметров осаждения пленок ITO, их кристаллической структуры и морфологии является критически важным для обеспечения воспроизводимости результатов, выбора оптимальных режимов электрохимических экспериментов и создания стабильных сенсорных систем.

При проведении исследований образцы пленок ITO, осажденные с разной степенью окисления (при парциальных давлениях напускаемого кислорода,

указанных в таблице 3.1) и подвергнутые высокотемпературному отжигу после осаждения, подвергались травлению в наиболее часто применяемых кислотосодержащих травителях ИТО [270–272]:

- 1) 10 мл HCl + 5 мл HNO_3 + 385 мл H_2O ;
- 2) 5% HCl ;
- 3) HCl + HNO_3 + H_2O в соотношении 1:5;
- 4) 0,6 М щавелевой кислоты с добавлением NH_4F 40% в соотношении 10:1;
- 5) концентрированная 38% HCl .

Проведенные исследования показали, что травление пленок ИТО, осаждённых при парциальном давлении кислорода менее $4 \cdot 10^{-4}$ Па, успешно осуществляется в большинстве используемых травителей. По всей видимости, это связано с пористой структурой синтезированных в этих условиях пленок (рисунок 2.7 а-г). Время травления пленок ИТО толщиной 100 нм в таком случае составляет менее 1 мин.

Время травления высокоомных образцов пленок ИТО, осажденных при парциальном давлении кислорода более $4 \cdot 10^{-4}$ Па, составляет более 20 мин, что не технологично. Однако травление этих образцов удалось осуществить в концентрированной кислоте HCl , при этом время травления низкоомных пленок ИТО толщиной 100 нм, осажденных в диапазоне парциальных давлений напускаемого кислорода от $4 \cdot 10^{-4}$ до $5,2 \cdot 10^{-4}$ Па, достигало трех минут. Время травления пленок ИТО, синтезированных при большем парциальном давлении кислорода, увеличивается. Проведенная операция контактной фотолитографии низкоомных пленок ИТО через фоторезистивную маску показала, что боковых подтравов тестовых структур нет (рисунок 5.13).

Таким образом, проведенные исследования показали, что низкоомные пленки ИТО, синтезированные по разработанной технологии, обладают высокой стойкостью к кислотным средам. При этом отработанная технология травления пленок ИТО для реализации операции фотолитографии предполагает их травление в концентрированной кислоте HCl .

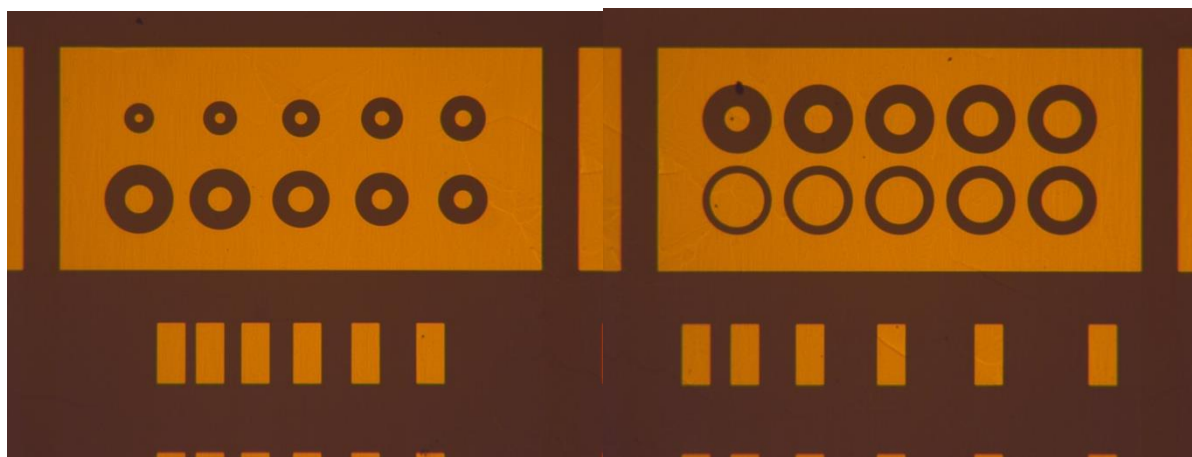


Рисунок 5.13 – Результаты травления низкоомных пленок ИТО через фоторезистивную маску в концентрированной кислоте HCl

Стойкость к электрохимическому воздействию химических сред и устойчивость к органическим и неорганическим растворителям низкоомных пленок ИТО, синтезированных по разработанной технологии, были использованы при проведении исследований процессов электрополимеризации порфиринов на подготовленных ИТО-стеклах и в качестве оптически прозрачных электродов электрохромных устройств, что подтверждено соответствующими работами [273–275] и актами использования результатов исследований (приложение Б).

5.3 Оптически прозрачный электрод для фотовольтаических устройств

Растущие потребности в автономных источниках энергии со стороны различных сфер жизнедеятельности человека, проблемы ограниченности традиционных ресурсов и экологической безопасности требуют развития возобновляемых источников энергии, одним из которых является солнечная энергия. Одним из основных трендов в современной солнечной энергетике является создание некремниевых фотовольтаических устройств, в которых применяются широкозонные полупроводниковые материалы и тонкопленочные структуры на их основе. В данном подразделе приведены результаты применения низкоомных пленок ИТО, осажденных по разработанной и описанной в главе 2 технологии, в качестве оптически прозрачных электродов сенсibilизированных

солнечных элементов на базе широкозонных полупроводников, сенсibilизированных органическими и металлоорганическими красителями [276]. Такие сенсibilизированные солнечные элементы относительно дешевы и просты в изготовлении в отличие от широко применяемых в настоящее время кремниевых солнечных элементов. Ключевыми составляющими конструкции сенсibilизированных солнечных элементов, которые определяют их эффективность, являются электроды (в частности, фотоанод, отвечающий за перенос электронов) и краситель, поглощающий солнечное излучение. Эффективность сенсibilизированных солнечных элементов зависит как от работы данных отдельных составляющих, так и от их взаимодействия в системе в целом.

Для обеспечения высокой эффективности солнечной ячейки к материалу фотоанода предъявляется целый ряд требований: малый размер частиц (10–20 нм), высокая удельная площадь поверхности (порядка 100 м²/г), низкое удельное электрическое сопротивление, высокое пропускание в видимой области спектра, отсутствие в материале аморфных или высокодефектных фаз, снижающих перенос носителей зарядов [276]. Улучшение качества фотоанодов было получено за счет применения в них оптически прозрачного электрода на основе пленок ИТО, осажденных методом реактивного магнетронного распыления при парциальном давлении напускаемого кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. с последующим высокотемпературным отжигом после нанесения в атмосфере азота при температуре 600 °С. За счет формирования в ИТО примесных уровней азота и большей температуры отжига полученные пленки имели удельное сопротивление ниже полученного ранее. Оцененные методом Холла значения концентрации и подвижности носителей заряда составили $6,51 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и 57,7 см²/(В·с) соответственно, интегральный коэффициент пропускания оптического излучения в видимой области – более 86%.

В дальнейшем на подготовленные стеклянные подложки с сформированным низкоомным слоем ИТО толщиной 130 нм наносился слой мезопористого TiO₂, который в последующем окрашивался пушпульными красителями на основе N-алкилтиено[3,2-b]индола в качестве донорной части и фрагмента 2-цианакриловой

кислоты в качестве акцепторной части, связанные линкером из одного звена тиафена, которые характеризуются максимумом поглощения при 470–505 нм, молярным коэффициентом экстинкции от 32856 до 44260 $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и значениями ширины запрещенной зоны от 1,67 до 1,92 эВ. На рисунке 5.14 приведены фотографии этапов прокрашивания слоев нанокристаллического TiO_2 .

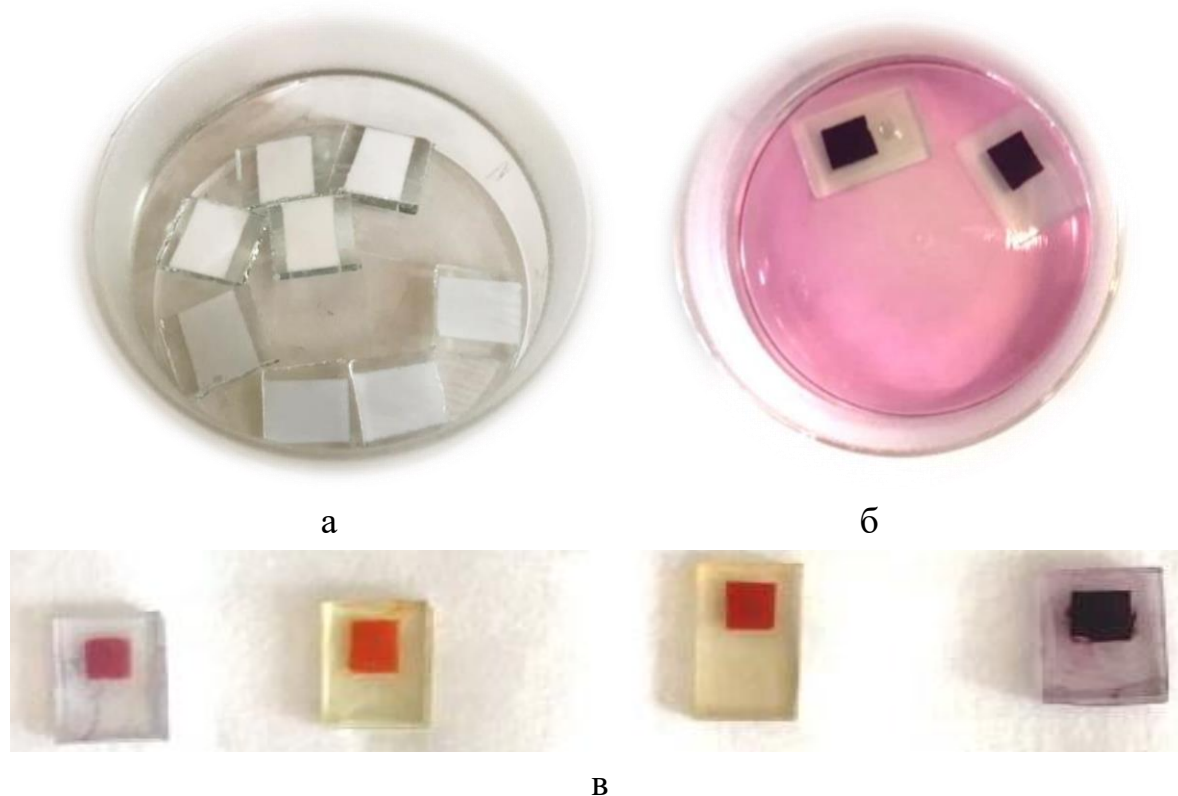


Рисунок 5.14 – Процесс прокрашивания слоев нанокристаллического TiO_2 :
 ИТО-стекла с нанесенным слоем мезопористого TiO_2 (а);
 ИТО-стекла, помещенные в краситель (б); готовые фотоаноды (в)

После изготовления сенсibilизированных солнечных элементов с улучшенными характеристиками фотоанодов проводились сравнительные исследования их характеристик по отношению к подготовленным сенсibilизированным солнечным элементам на основе коммерческого красителя Ruthenizer 535 компании Solaronix [277]. Результаты измерений характеристик сенсibilизированных солнечных элементов с разными красителями приведены на рисунке 5.15.

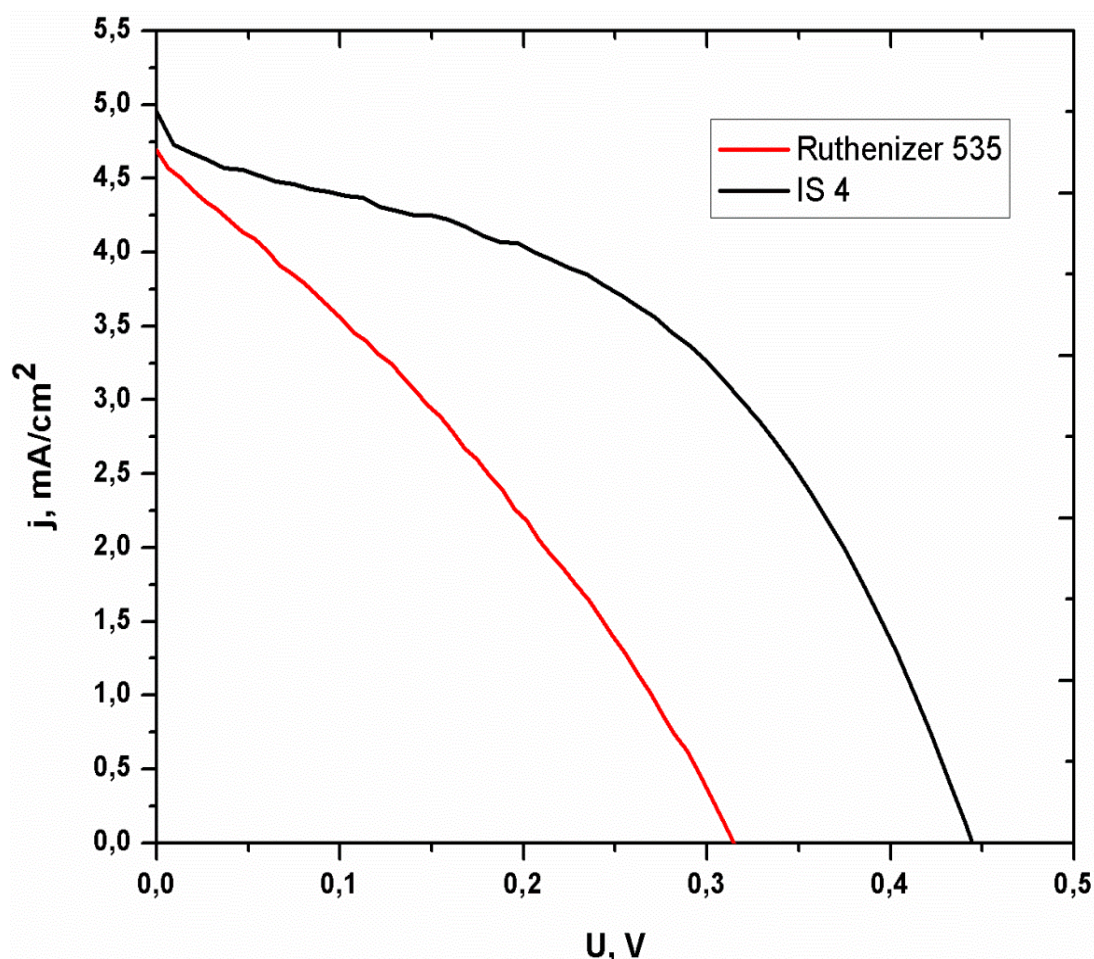


Рисунок 5.15 – Вольт-амперные характеристики солнечных элементов с разными фотоанодами

Сравнение характеристик подготовленных сенсibilизированных солнечных элементов с двумя типами фотоанодов показало, что солнечный элемент с фотоанодом на основе осажденных по описанной технологии низкоомных пленок ITO, мезопористого TiO_2 и пушпульного красителя на основе N-алкилтиено[3,2-b]индола обладает более чем в 2 раза большей эффективностью по сравнению с подготовленным фотоанодом на основе коммерческих материалов.

5.4 Оптически прозрачное покрытие для экранирования микроволнового излучения

Обширное использование оптоэлектронных устройств, таких как видеокамеры, лазерные указки, лазерные дальномеры и т. д., в некоторых областях

применения в современном мире сталкивается с трудностями в их эксплуатации. Одна из проблем заключается в необходимости работы этих устройств в условиях воздействия электромагнитного излучения, отличного от базового, стандартного излучения. В основном длины волн электромагнитных помех лежат в микроволновом диапазоне, соответствующих частотам от 0,3 до 300 ГГц.

Одним из решений проблемы является экранирование чувствительных элементов оптоэлектронных устройств от помех с помощью частотных фильтров. При этом такие фильтры не должны мешать работе устройства в нормальном диапазоне длин волн.

В настоящее время существует множество вариантов фильтров, способных справиться с этой задачей, например металлические сетки, тонкие пленки проводящих материалов, различные типы пористых материалов и полимерные композиты. Среди них наиболее перспективными представляются тонкие проводящие пленки оксидных полупроводников.

Исследование эффективности экранирования микроволнового излучения оптически прозрачными пленками ИТО с разным удельным сопротивлением, осажденными по разработанной технологии, проводилось с использованием векторного анализатора цепей Anritsu ShockLine MS46122B, прошедшего предварительную калибровку с использованием калибровочного набора Anritsu типа SOLT. Подготовленные оптические стекла толщиной 1 мм с нанесенными на их поверхность пленками ИТО с толщинами 200 нм и 500 нм, осажденными при парциальных давлениях напускаемого кислорода $4,0 \cdot 10^{-4}$ и $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., помещались между парными коаксиально-волноводными переходами (КВП), подключенными к портам векторного анализатора цепей (рисунок 5.16). Используемые в исследованиях две пары КВП обеспечивали полосы пропускания исследуемой цепи от 8 до 12 ГГц и от 24 до 32 ГГц.

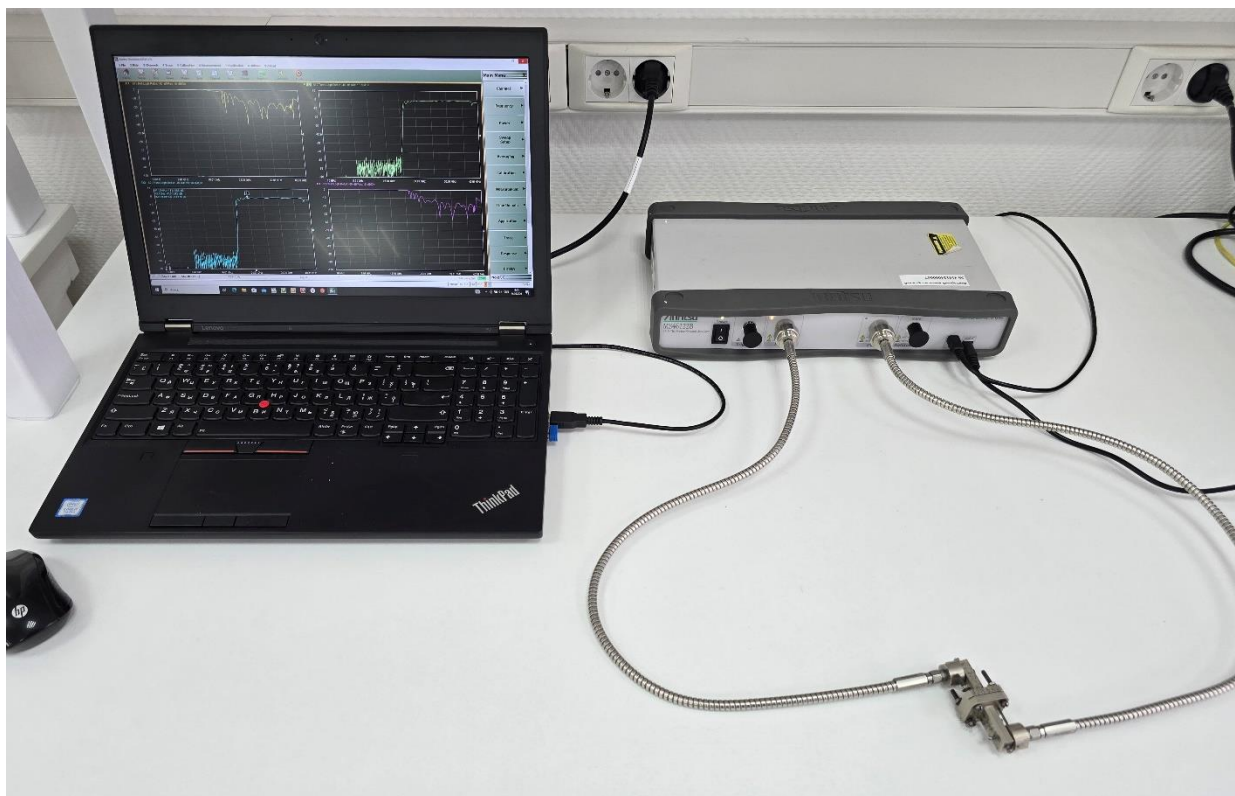
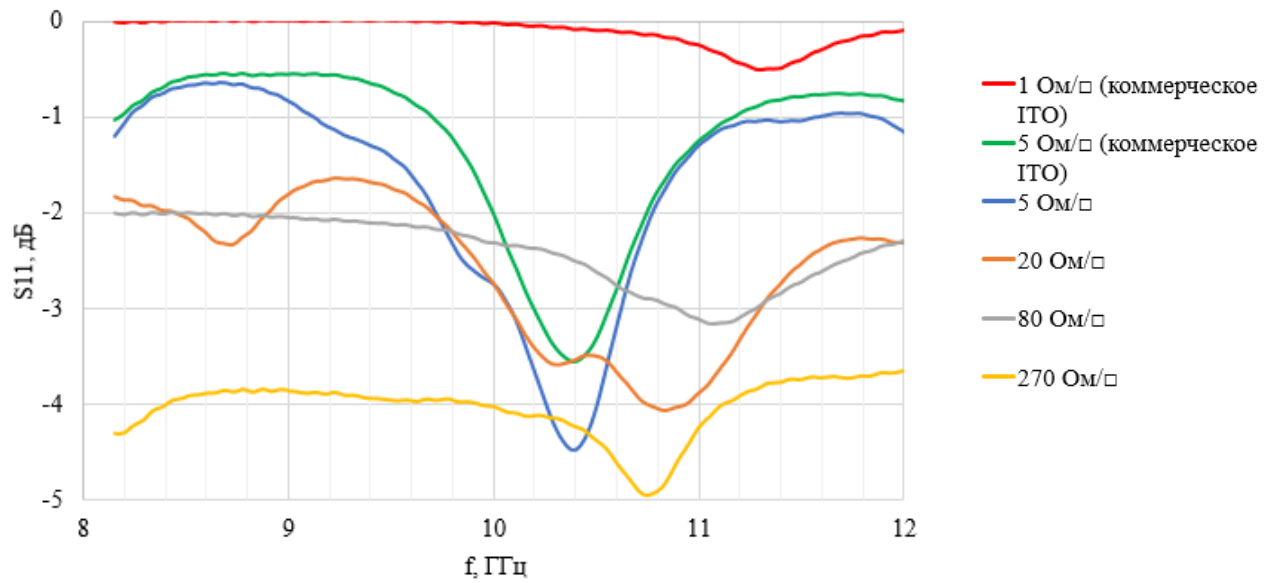


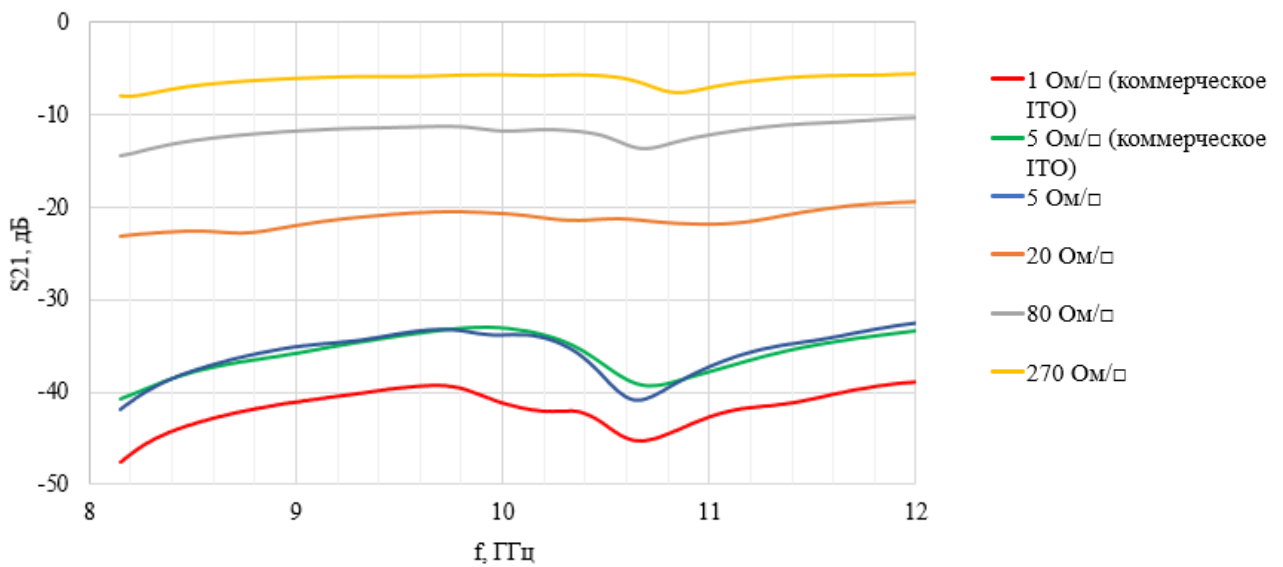
Рисунок 5.16 – Экспериментальная установка для исследования экранирования микроволнового излучения пленками ИТО

Помещая исследуемые образцы оптического стекла с нанесёнными пленками ИТО в зазор между КВП, были измерены коэффициенты отражения (S_{11}) и пропускания (S_{21}) в указанных частотных диапазонах. Результаты измерения в частотных диапазонах 8–12 ГГц и 24–32 ГГц приведены на рисунках 5.17 и 5.18 соответственно. Для сравнения эффективности экранирования микроволнового излучения в диапазоне частот 8–12 ГГц также измерялись аналогичные образцы коммерческих пленок ИТО с удельным сопротивлением 1 Ом/□ и 5 Ом/□.

Анализ полученных результатов показывает, что пленки ИТО могут успешно использоваться в качестве оптически прозрачного экрана микроволнового излучения. Причем эффективность экранирования увеличивается со снижением слоевого сопротивления ИТО. Максимально полученное затухание СВЧ-сигнала было получено при использовании ИТО с удельным поверхностным сопротивлением 5 Ом/□ и составило более 33 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц и более 27 дБ в диапазоне частот 24–32 ГГц.

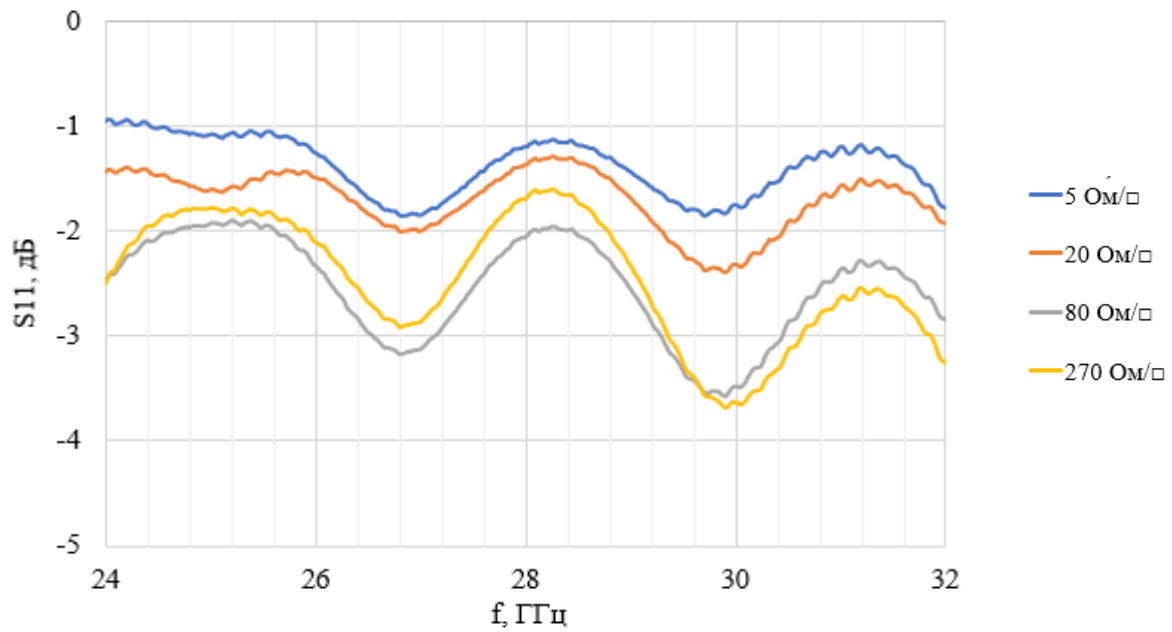


а

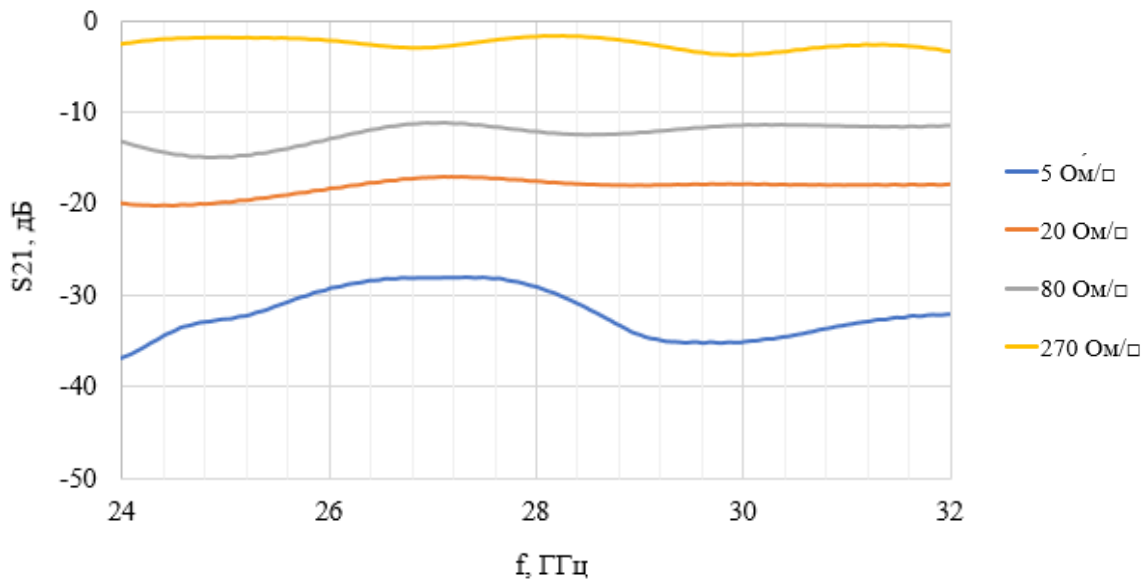


б

Рисунок 5.17 – Коэффициенты отражения S_{11} (а) и пропускания S_{21} (б) в диапазоне частот 8–12 ГГц системы «стеклянная подложка/пленка ИТО» с разным удельным сопротивлением



а



б

Рисунок 5.18 – Коэффициенты отражения S_{11} (а) и пропускания S_{21} (б) в диапазоне частот 24–32 ГГц системы «стеклянная подложка/пленка ИТО» с разным удельным сопротивлением

5.5 Тонкопленочный оптически прозрачный нагревательный элемент

Обледенение и запотевание светопрозрачных ограждений являются критическими факторами, снижающими безопасность и функциональность широкого спектра технических систем. В авиации обледенение иллюминаторов

кабины пилотов, обтекателей радаров и датчиков угла атаки приводит к катастрофическим последствиям, ежегодно нанося ущерб авиационной отрасли [278]. В автомобильной промышленности запотевание и обледенение лобовых стекол и оптических элементов систем ADAS (Advanced Driver Assistance Systems), лидаров, камер критически снижает качество их работы [279]. В охранных системах запотевание и обледенение объективов видеокамер наблюдения также мешает их качественной работе.

Традиционные механические методы (дворники) неприменимы для объективов камер, авиационных датчиков и не решают проблему запотевания изнутри. Системы пневматического обогрева (bleed air) в авиации отбирают до 5–10% мощности двигателей, что критически снижает топливную эффективность и увеличивает углеродный след [280]. Проводные резистивные нагреватели, внедряемые в стекла, обладают главным недостатком – они перекрывают до 15–20% площади обзора, создавая «слепые зоны» и дифракционные искажения, что недопустимо для прецизионной оптики [281].

Альтернативой в описанных случаях выступает использование тонкоплёночных оптически прозрачных нагревательных элементов, работающих на основе эффекта джоулева нагрева. Ключевым требованием к таким элементам является сочетание высокой оптической прозрачности в видимом диапазоне (более 80–85%) и низкого удельного поверхностного сопротивления для обеспечения равномерного тепловыделения без локальных перегревов, которые могут привести к термическому растрескиванию стекла [282]. Основным резистивным материалом для таких тонкоплёночных оптически прозрачных элементов могут выступать пленки ITO.

В работах [98, 283–285] было показано, что на основе пленок ITO можно разработать конструкцию тонкоплёночных оптически прозрачных нагревательных элементов (ТОПНЭ), способных нагревать поверхности до 100 °C (рисунок 5.19). Полученная зависимость температуры нагревательного элемента на основе пленки ITO сопротивлением 40 Ом/□ от поданной мощности, нормированной на единицу площади, приведена на рисунке 5.19 б [285].

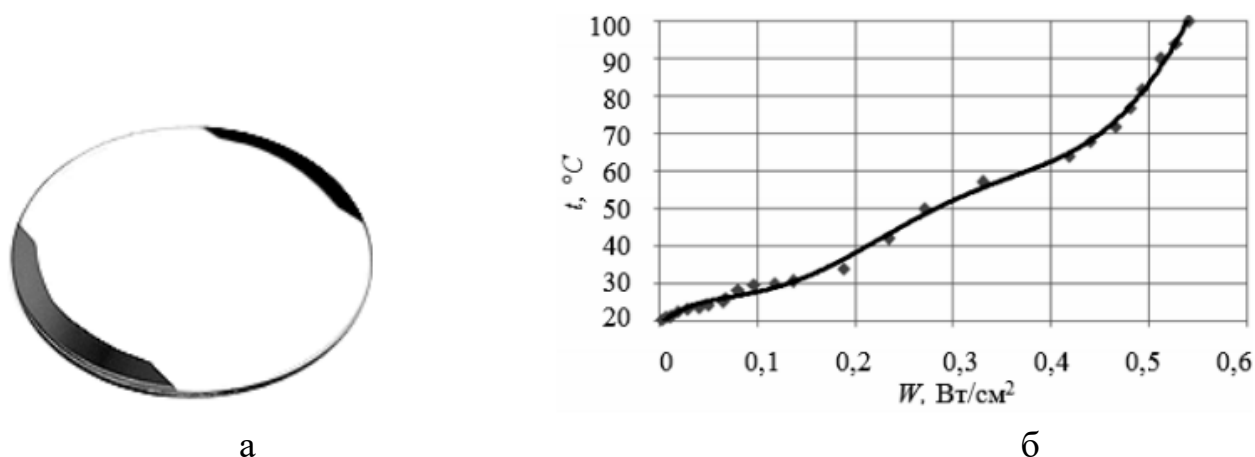


Рисунок 5.19 – Нагревательный элемент на основе резистивной пленки ИТО (а) и зависимость температуры его нагрева от затраченной мощности тока (б)

В данном подразделе приводятся результаты исследований, направленных на выбор оптимального удельного сопротивления пленок ИТО при изготовлении ТОПНЭ для обогрева поверхности смотрового окна видеокамер малых летательных аппаратов от запотевания и обледенения.

Для проведения указанных исследований были изготовлены экспериментальные образцы смотровых окон, на поверхность которых осаждались пленки ИТО с разным удельным сопротивлением методом реактивного магнетронного распыления мишени In(90%)/Sn(10%) в атмосфере смеси газов Ar/O₂ с разным процентным содержанием кислорода. Конкретные значения парциального давления напускаемого кислорода и сопротивление для каждого исследуемого образца приведены в таблице 5.3.

Экспериментально определенные значения зависимости температуры нагрева образцов от затраченной мощности тока, нормированной на площадь образца, приведена на рисунке 5.20.

Таблица 5.3 – Режим осаждения и удельное поверхностное сопротивление исследуемых пленок ИТО при изготовлении ТОПНЭ

Номер образца	P_{O_2} , мм рт. ст.	Режим отжига	ρ_s , Ом/□
1	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Не проводился	700
2	$2,3 \cdot 10^{-3}$	450°C, 20 мин	320
3	$1,1 \cdot 10^{-3}$	450°C, 20 мин	230
4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Не проводился	100
5	$5,2 \cdot 10^{-4}$	450°C, 20 мин	75

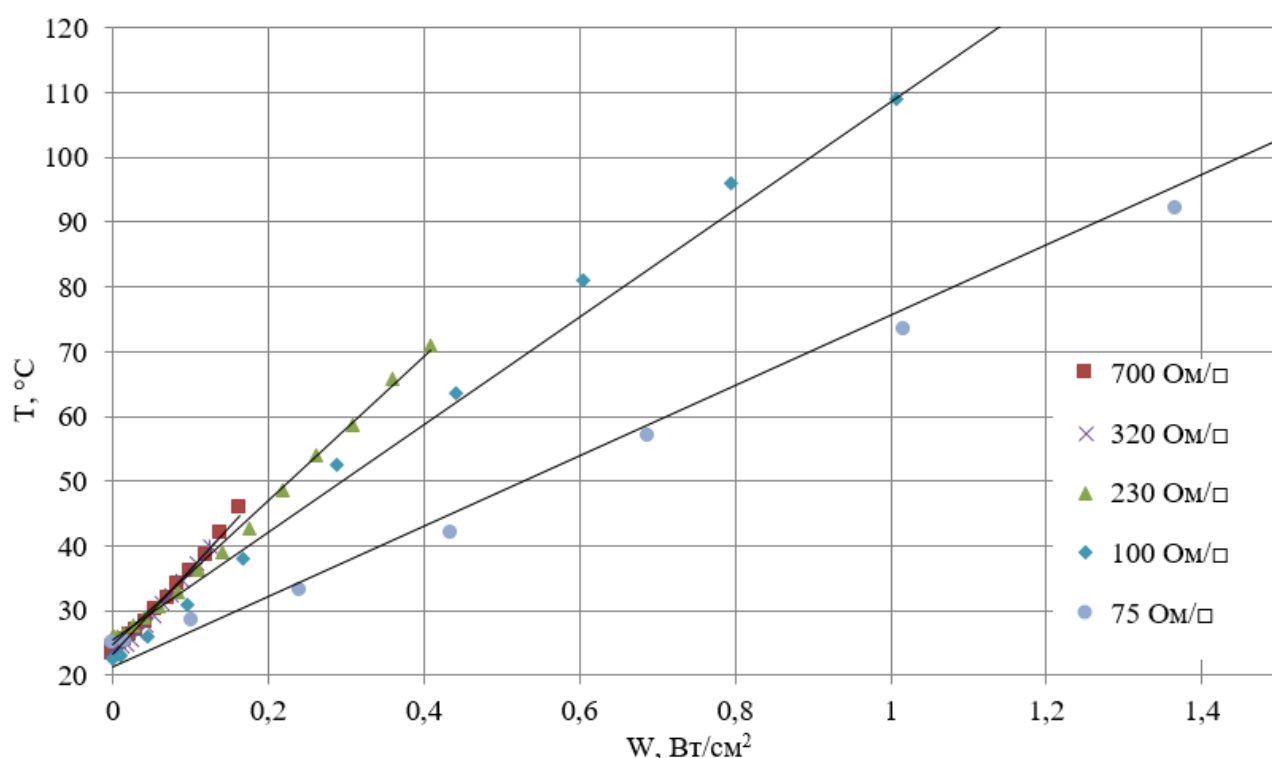


Рисунок 5.20 – Зависимость температуры нагрева ТОПНЭ от нормированной на площадь элемента затраченной электрической мощности

Анализ приведенных на рисунке 5.20 зависимостей показывает, что пленки ИТО с удельным поверхностным сопротивлением 100 Ом/□ обеспечивают наиболее эффективный нагрев образцов смотровых окон. Именно пленки данного сопротивления в дальнейшем были использованы в качестве нагревательных элементов. Проведенные в дальнейшем исследования по оценке времени размораживания образца смотрового окна с тонкопленочным нагревателем в виде пленки ИТО сопротивлением 100 Ом/□ показали, что слой наледи со средней

толщиной 1 мм при подведенной электрической мощности 1 Вт/см² расплавляется за 15 секунд нагрева.

При применении пленок ИТО в качестве ТОПНЭ становится крайне важно обеспечить сохранение их характеристик при длительном высокотемпературном воздействии. Результаты таких исследований были проведены в [284, 285].

Исследуемые пленки ИТО с удельным поверхностным сопротивлением 100 Ом/□ наносились на предварительно очищенные ситалловые подложки методом магнетронного распыления в описанном выше режиме. Исследование температурной стабильности параметров пленок ИТО при их высокотемпературном нагреве осуществлялось следующим образом. Подготовленные образцы с нанесенными пленками ИТО и сформированными металлическими контактными площадками помещались в муфельную печь, где выдерживались 15 и 30 мин при температуре 200 °С в атмосфере воздуха. До и после временной выдержки проводились измерения их поверхностного сопротивления. Результаты измерений представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Изменение удельного поверхностного сопротивления пленок ИТО от времени выдержки в печи при температуре 200 °С

Контролируемый параметр	Время высокотемпературной выдержки		
	До нагрева	При выдержке 15 мин	При выдержке 30 мин
ρ_s , Ом/□	8,1	21,8	18,9

Сравнение экспериментальных данных для образцов, полученных по второй технологии, показало, что при их выдержке в печи в течение 15 мин наблюдается увеличение поверхностного сопротивления. Увеличение поверхностного сопротивления связано с уменьшением концентрации носителей заряда в пленки ИТО после нагрева, что, вероятно, происходит из-за диффундирования кислорода из пленки в атмосферу во время нагрева. При дальнейшей выдержке поверхностное сопротивление пленок продолжает снижаться. Это объясняется увеличением концентрации носителей заряда при активации введенной примеси олова. В целом

высокотемпературный нагрев практически не изменяет поверхностное сопротивление пленок ИТО, осажденных методом реактивного магнетронного распыления по описанной технологии. Стоит отметить, что проведенная высокотемпературная выдержка пленок ИТО приводит к небольшому увеличению интегрального значения коэффициента пропускания на 3%.

Таким образом, было показано, что тонкие пленки ИТО с удельным сопротивлением 100 Ом/□ могут быть успешно использованы при защите смотровых окон кожухов видеокамер малых летательных аппаратов от запотевания и обледенения. В частности, формирование ТОПНЭ на основе тонких пленок ИТО на поверхности смотрового окна позволило поддерживать их температуру выше температуры запотевания. Это улучшило качество изображения высотных дронов, что подтверждено соответствующим актом использования результатов.

5.6 Антистатическое покрытие для терморегулирующих элементов космических аппаратов

С 1980-х годов для космических аппаратов, функционирующих на ГСО и ВЭО, одним из основных терморегулирующих покрытий радиаторов систем терморегулирования является покрытие класса оптический солнечный отражатель «ОСО-С» на основе квадратных пластин из радиационно стойкого стекла К-208 с нанесённой на тыльной стороне металлизацией с высоким коэффициентом отражения (рисунок 5.21). Подобные терморегулирующие покрытия обеспечивают поддержание заданного теплового режима работы бортовой аппаратуры, что напрямую влияет на надёжность, срок активного существования и эффективность выполнения целевых задач космическими аппаратами любого назначения – от навигационных спутников системы ГЛОНАСС до межпланетных станций.

Лицевой поверхностью таких терморегулирующих покрытий является диэлектрическое стекло К-208, а потому может накапливать в процессе эксплуатации значительный электрический заряд и служить источником

электростатических разрядов, отрицательно влияющих на бортовую аппаратуру и способных вызвать отказ чувствительной электроники.

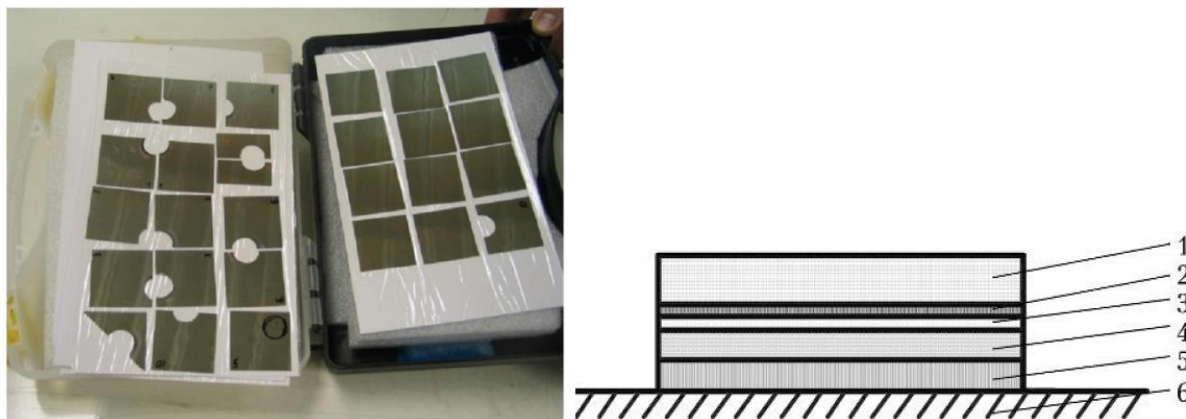


Рисунок 5.21 – Внешний вид (слева) и структура (справа) штатного пакета терморегулирующего покрытия К-208Ср [1]: 1 – пластина стекла К-208; 2 – отражающий слой серебра; 3 – защитный слой нержавеющей стали; 4 – защитный слой эпоксидного лака ЭП-730; 5 – клей СКТН или СКТНФ с наполнителем «алюминиевая паста АСП»; 6 – металл с анодно-окисным покрытием и подслоем П-11

Тонкая проводящая пленка ИТО, нанесенная на лицевую поверхность стекла К-208 терморегулирующего покрытия класса ОСО, позволяет удалять накопленный заряд, обеспечивая равномерное распределение потенциала по поверхности покрытия и предотвращая локализованное накопление энергии. Целью описанных в данном подразделе работ являлась разработка технологических решений по созданию антистатического покрытия на основе оксида индия-олова для терморегулирующего покрытия класса ОСО на основе радиационно стойкого стекла К-208, обеспечивающего эффективное удаление электростатического заряда при сохранении стабильности термооптических характеристик в условиях воздействия факторов космического пространства. Так, современные космические аппараты, функционирующие на геостационарной орбите, проектируются со сроком эксплуатации 15 лет и более. В этих условиях терморегулирующие покрытия должны сохранять стабильность не только термооптических характеристик, но и электрофизических параметров, обеспечивающих защиту от электростатических разрядов. Результаты

космического эксперимента «Эпсилон» на КА «Ямал-200» показали, что покрытие К-208Ср имеет наименьшую деградацию ($a_s = 0,09$ за 10,5 лет) по сравнению с альтернативными покрытиями, что подтверждает перспективность его модернизации путём интеграции антистатического ИТО-слоя. Технология изготовления терморегулирующих покрытий класса ОСО на основе радиационно стойкого стекла отработана в организациях ракетно-космической отрасли РФ. Модернизирование этого элемента антистатическим покрытием на основе ИТО-слоя обеспечит минимальные изменения в производственной цепочке. В работе [286] приводятся исходные значения термооптических характеристик терморегулирующих элементов покрытия К-208Ср: $a_s \leq 0,09$; $\varepsilon \geq 0,85$. С учетом максимально допустимого значения поглощательной способности солнечного излучения $a_s = 0,12$ введение антистатического слоя ИТО в состав терморегулирующего элемента не должно увеличивать поглощательную способность солнечного излучения более чем на 0,03. Изменение поглощательной способности солнечного излучения более чем на 0,03 является критерием отказа терморегулирующих покрытий. Этим обусловлен поиск оптимального значения удельного сопротивления пленок ИТО для их использования в составе антистатического покрытия, так как, с одной стороны, лучшие результаты по уравниванию накопленного потенциала показывают низкоомные пленки ИТО. С другой же стороны, исследования, приведенные в главе 3, показали, что увеличение концентрации носителей заряда смещают резонансную частоту в коротковолновую область, вследствие чего увеличивается отражение ИТО в ближней ИК-области и увеличивается a_s .

Для проведения исследований было подготовлено несколько образцов терморегулирующих покрытий К-208Ср с нанесенными на их поверхность пленками ИТО (образцы ОСО + ИТО) с удельным поверхностным сопротивлением $100 \text{ Ом}/\square$, $10^4 \text{ Ом}/\square$ и $10^5 \text{ Ом}/\square$, для которых в последующем были измерены спектры отражения солнечного излучения (рисунок 5.22). Для расчета относительного изменения a_s был также получен спектр отражения от образца терморегулирующего покрытия К-208Ср без антистатического слоя ИТО.

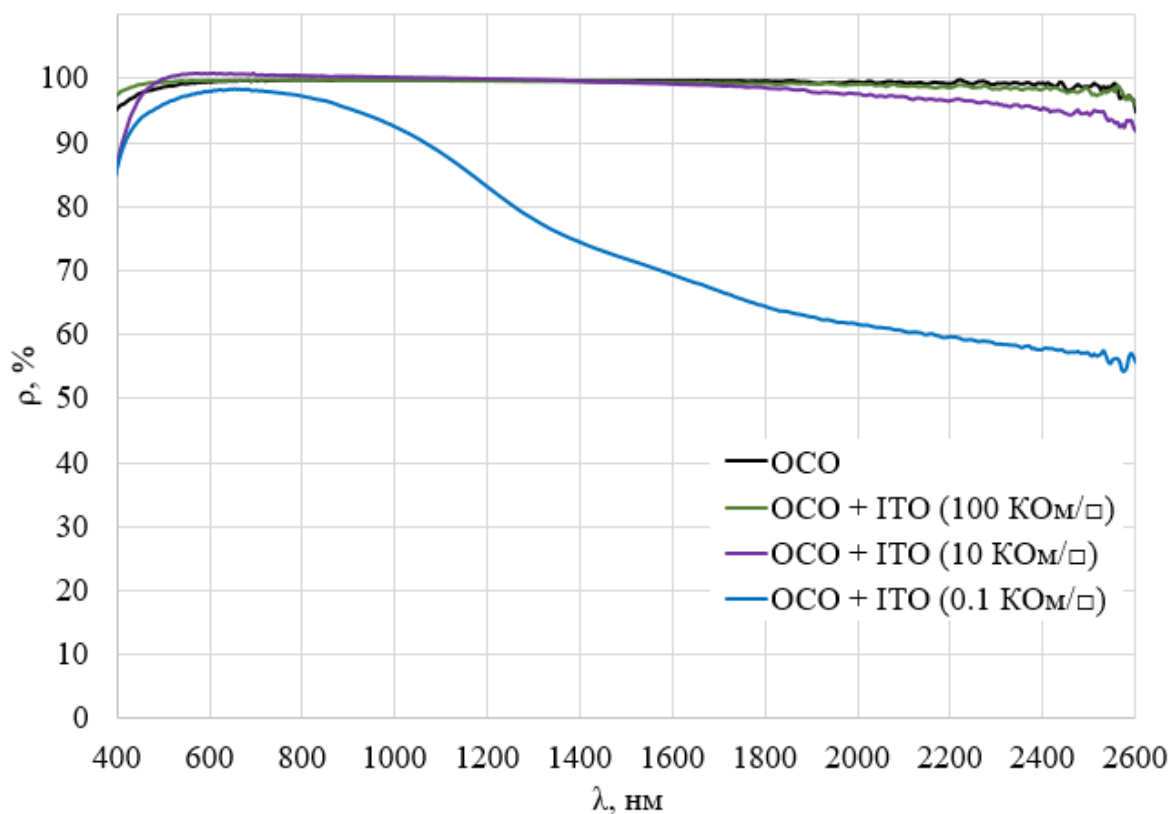


Рисунок 5.22 – Спектр отражения образцов ОСО с нанесенными на поверхность пленками ИТО разного удельного сопротивления

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения был рассчитан согласно международным стандартам [287, 288] из спектров отражения по выражению:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \rho_{\lambda}}{n}, \quad (5.1)$$

где ρ_{λ} – спектральная отражательная способность;

I_{λ} – спектр излучения Солнца;

$\lambda_1 - \lambda_2$ – диапазон солнечного спектра (в области 0,2–2,5 мкм Солнце излучает 98% всей энергии);

n – количество равноэнергетических участков солнечного спектра.

Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения Δa_s определяли в диапазоне длин волн от 400 до 2500 нм из разности его значений до напыления пленки ИТО (a_{s0}) и после ($a_{s\text{ITO}}$) напыления:

$$\Delta a_s = a_{s\text{ITO}} - a_{s0}. \quad (5.2)$$

Результаты оценки изменения коэффициента поглощения солнечного излучения исследуемых образцов ОСО с нанесёнными на их поверхность пленками ИТО разного удельного сопротивления приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Результаты оценки изменения коэффициента поглощения солнечного излучения образцов ОСО + ИТО с разным удельным сопротивлением

ρ_s ИТО, Ом/□	100	10^4	10^5
Δa_s	0,1	0,005	0,0048

Таким образом, пленки ИТО с удельным сопротивлением на уровне 10^4 Ом/□ успешно можно использовать в качестве антистатического слоя терморегулирующих покрытий К-208Ср. Стоит отметить, что осаждение антистатического слоя ИТО на поверхность теплоотражающего элемента методом магнетронного распыления обеспечивает электрический контакт между электропроводным слоем ИТО и защитным слоем нержавеющей стали или нихрома самого теплоотражающего элемента с контактным сопротивлением, не превышающим 10^6 Ом, и способствует стеканию накопленного на поверхности ОСО электрического заряда. Кроме этого, учитывая высокое отражение пленками ИТО микроволнового сигнала, они могут быть использованы в радиотехнических целях при нанесении на рабочую поверхность зеркал и рефлекторов антенных устройств из композиционных неметаллических материалов.

Выводы к главе 5

В подразделе исследованы возможности применения плёнок ИТО в светодиодах и в качестве функциональных материалов для других приложений.

Для применения пленок ITO в качестве слоя растекания тока светоизлучающего диода путем моделирования были определены требования к удельному сопротивлению ITO, толщине и оптимальному значению контактного сопротивления ITO / p-GaN. Экспериментально была разработана технология осаждения слоя ITO на поверхность p-GaN светодиодной гетероструктуры AlInGaN. Разработанная технология основана на предварительном осаждении тонкой металлической плёнки In + Sn методом магнетронного распыления мишени In(90%)/Sn(10%) в бескислородной среде, а затем основной плёнки ITO, осажденной в том же вакуумном цикле при добавлении кислорода. Такая комбинация позволила получить низкие значения удельного контактного сопротивления ITO / p-GaN на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см² при высокой прозрачности ITO. Использование системы In+Sn/ITO в качестве контакта к p-GaN позволило увеличить мощность оптического излучения светодиода более чем в 2 раза относительно применения традиционного полупрозрачного контакта Ni/Au.

Проведенный анализ применимости пленок ITO с разной степенью окисления в качестве оптически прозрачных электропроводящих покрытий для химических исследований показал, что низкоомные пленки ITO толщиной 100 нм, осажденные в диапазоне парциальных давлений кислорода от $4 \cdot 10^{-4}$ до $5,2 \cdot 10^{-4}$ Па имеют удовлетворительную стойкость к электрохимическому воздействию химических сред и устойчивость к органическим и неорганическим растворителям. Это позволило их использовать при проведении исследований процессов электрополимеризации порфиринов на подготовленных ITO-стеклах, в качестве оптически прозрачных электродов электрохромных и фотовольтаических устройств.

Проведенные исследования эффективности экранирования микроволнового излучения оптически прозрачными пленками ITO с разным удельным сопротивлением показали, что пленки ITO могут успешно использоваться в качестве оптически прозрачного экрана микроволнового излучения. Максимальное полученное затухание СВЧ-сигнала было наблюдалось при использовании ITO с

удельным поверхностным сопротивлением $5 \text{ Ом/}\square$ и составило более 33 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц и более 27 дБ в диапазоне частот 24–32 ГГц.

Показано, что резистивные пленки ИТО с удельным поверхностным сопротивлением $100 \text{ Ом/}\square$ могут быть эффективно использованы в качестве тонкопленочного оптически прозрачного нагревательного элемента смотрового окна видеокамеры.

Возможность смещения резонансной частоты высокоомных пленок ИТО с удельным сопротивлением на уровне $10^4 \text{ Ом/}\square$ в длинноволновую область позволили их применить в качестве антистатического слоя для терморегулирующего покрытия космического аппарата класса оптический солнечный отражатель К-208Ср. Проведенные исследования показали, что введение такого антистатического слоя в состав терморегулирующего покрытия К-208Ср увеличивает коэффициента поглощения солнечного излучения на 0,005, что является допустимым для эксплуатации терморегулирующего покрытия.

Все указанные применения пленок ИТО в качестве функциональных слоев внедрены, что подтверждается соответствующими актами, приведенными в приложении Б.

Заключение

На основании проведенных исследований разработаны технологические основы синтеза низкоомных оптически прозрачных тонких плёнок ИТО методом магнетронного распыления, проведены комплексные исследования оптических и электрофизических свойств тонких плёнок ИТО с разным содержанием кислорода, а также исследованы многофункциональные покрытия на их основе для приборов оптоэлектроники и радиофотоники.

Анализ результатов проведенных исследований позволил сделать следующие основные выводы.

1. Синтез низкоомных тонких пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления осуществляется при распылении металлической мишени In(90%)/Sn(10%) в смеси газов Ar (при парциальном давлении $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) / O₂ (при парциальном давлении $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) и температуре подложки 350 °С при токе разряда 0,3 А с последующим отжигом в вакууме при температуре 450 °С в течение 20 мин. Установлено, что начиная с парциального давления напускаемого кислорода $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. происходит окисление поверхности распыляемой металлической мишени, в составе плазмы газового разряда возрастает концентрация ионов кислорода и резко снижается концентрация изотопов металлов. Показано, что магнетронное распыление металлической мишени In/Sn в рабочей смеси газов Ar/O₂ с дефицитом кислорода приводит к росту нанокристаллов In₂O₃:Sn в определенном направлении, формируя нанопроволки и наностержни. Последующий высокотемпературный отжиг сформированных наностержней приводит к формированию пористой пленки ИТО. При парциальном давлении кислорода в рабочей камере на уровне $4,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. на подложке формируется сплошная плотная пленка ИТО.

2. Установлено, что процессе высокотемпературного отжига пленок ИТО в вакууме сразу после их осаждения проходит формирование кислородных вакансий, активация примесных атомов олова, а также формирование поликристаллической структуры пленки. Вследствие этого концентрация носителей заряда

увеличивается с $6,11 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $7,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что подтверждает существенную роль кислородных вакансий в процессе электропроводности ИТО, а их подвижность увеличивается с 8,9 до 32,1 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ за счет формирования поликристаллической структуры. Результатом описанных процессов является обеспечение удельного сопротивления ИТО менее $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При проведении высокотемпературного отжига пленок ИТО происходит смена механизма их электропроводности с полупроводникового на металлический. Оценка положения уровня Ферми в синтезированных пленках ИТО показала, что уровень Ферми лежит на 0,09 – 0,125 эВ выше дна зоны проводимости, что указывает на вырождение полупроводника. Коэффициент пропускания низкоомных пленок ИТО в видимой области спектра составляет более 85 %, показатель преломления в видимой области спектра находится в диапазоне от 1,82 до 2,17.

3. Концентрация носителей заряда в пленках ИТО, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления, зависит от парциального давления кислорода и температуры подложки при напылении и последующем отжиге. При этом получаемая концентрация электронов проводимости может лежать в диапазоне значений от $3 \cdot 10^{19}$ до практически $9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Нижнее значение концентрации электронов в пленках ИТО также может быть уменьшено на порядок путем их анодирования. Воздействие внешнего электрического поля напряженностью более 10^5 В/см на тонкие пленки ИТО с начальной концентрацией носителей в ее объеме на уровне 10^{18} см^{-3} приводит формированию слоя аккумуляции заряда, который приводит к перераспределению концентрации носителей заряда и, как следствие, к изменению удельного сопротивления ИТО и к изменению показателей преломления и поглощения. Это позволяет использовать тонкие пленки ИТО в качестве канального слоя тонкопленочного МДП-транзистора и плазмонного слоя адсорбционного электрооптического модулятора.

4. Установлено, что при облучении ИТО УФ-излучением за счет разрушения химических связей с атомами газов на поверхности пленок и в приповерхностном слое происходит генерация носителей зарядов. Максимальную чувствительность к облучению УФ-излучением имеют поликристаллические пленки ИТО с низкой

концентрацией электронов проводимости. Генерация дополнительных носителей заряда в ИТО также обусловлена тепловой ионизацией примесных атомов олова. При УФ-экспозиции тонкопленочных структур Al/ИТО/Al на металлических контактных площадках наблюдается рост разницы потенциалов, связанный с разделением сгенерированных носителей зарядов за счет градиента температуры и неравномерности освещенности ИТО. Таким образом продемонстрирована возможность использования ИТО в качестве чувствительного слоя детектора УФ-излучения, а также возможность увеличения чувствительности газовых сенсоров на основе ИТО при их облучении УФ-излучением.

5. Исследованы возможности применения плёнок ИТО в качестве функциональных материалов для приборов электроники. Введение в состав синего светоизлучающего диода на основе гетероструктуры InGaN/AlGaN/GaN оптически прозрачного слоя растекания тока на основе ИТО с тонким металлическим подслоем In + Sn, осажденных по разработанной и внедренной в производство технологии, способствует повышению КПД светодиода более чем в 2 раза относительно применения полупрозрачного контакта Ni/Au. Низкоомные пленки ИТО имеют удовлетворительную стойкость к электрохимическому воздействию химических сред и устойчивость к органическим и неорганическим растворителям, что использовано при проведении химических исследований и разработке электрохромных и фотовольтаических устройств. Использование низкоомных пленок ИТО с удельным поверхностным сопротивлением 5 Ом/□ в качестве оптически прозрачного экрана микроволнового излучения снижает СВЧ сигнал на величину более 33 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц и более 27 дБ в диапазоне частот 24–32 ГГц. Резистивные пленки ИТО использованы в качестве тонкопленочного оптически прозрачного нагревательного элемента смотрового окна видеокамеры. Показана возможность применения высокоомных пленок ИТО в качестве антистатического слоя для терморегулирующего покрытия космического аппарата класса оптический солнечный отражатель.

Результаты диссертационной работы представлены в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий для публикации основных научных

результатов диссертаций [98, 111, 112, 132, 133, 137, 214, 223, 224, 226, 227, 232, 246, 250, 253, 251, 256, 273], в изданиях, индексируемых в международных базах научных публикаций [16, 60, 117, 130, 131, 135, 209, 212, 213, 225, 228, 243, 248, 285], а также в трудах международных и российских симпозиумов и конференций [113, 118, 134, 136, 149, 155, 245, 258, 275].

Совокупность изложенных в диссертационной работе результатов исследований, научно обоснованных технических и технологических решений может быть квалифицирована как решение важной хозяйственной проблемы, заключающейся в разработке технологии осаждения тонких пленок ИТО методом магнетронного распыления с контролируемыми электрическими и оптическими характеристиками и их применении для нужд предприятий электронной промышленности.

Список литературы

1. Advances of indium tin oxide in catalysis and cell / Xi Jiao, Sh. Li, Zepeng Lv, H. Jiao // *Materials Today Communications*. – 2025. – Vol. 44. – P. 112058.
2. Basic deposition methods of thin films / B. Janarthanan, C. Thirunavukkarasu, S. Maruthamuthu, M. A. Subramanian // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – Vol. 1241, N 2. – P. 130606.
3. Nisha. Overall aspect for designing magnetron sputtering plasma sources and their applications in the deposition of ITO films / Nisha, Bibhuti B. Sahu // *AIP Advances*. – 2024. – Vol. 14, N 5. – P. 050702.
4. ITO metasurface assisted quasi near-field focusing for enhanced photoresponse in ZnO photodetectors / Ajinkya Palwe, Chandan Kumar, Shobha Shukla, Sumit Saxena // *Applied Surface Science*. – 2025. – Vol. 707. – P. 163583.
5. Transparent Conductive Oxide Electrodes in Perovskite Solar Cells: Challenges, Strategies, and Outlook / Chengcheng Sang, Chengxu Yang, Jiakuo Yang [et al.] // *ChemSusChem*. – 2026. – Vol. 19. – P. 202502745.
6. Babicheva, V. Transparent conducting oxides for electro-optical plasmonic modulators / V. Babicheva, A. Boltasseva, A. V. Lavrinenko // *Nanophotonics*. – 2015. – Vol. 4, N 1. – P. 165–185. – DOI 10.1515/nanoph-2015-0004.
7. Herman, L. A. Berreman-assisted optical characterization of sub-percolation threshold, ultrathin near-zero-index films / L. A. Herman, J. Hu, Z. Liu // *Journal of Physics: Photonics*. – 2025. – Vol. 7, N 2. – P. 025009.
8. ITO film stack engineering for low-loss silicon optical modulators / E. S. Lotkov, A. S. Baburin, I. A. Ryzhikov [et al.] // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – P. 6321. – DOI 10.1038/s41598-022-09973-5.
9. Shen, Y. Study of indium tin oxide films deposited on colorless polyimide film by magnetron sputtering / Y. Shen, Z. Feng, H. Zhang // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 193. – Article 108809.
10. Tuning optical properties of ITO films grown by rf sputtering: Effects of oblique angle deposition and thermal annealing / L. G. Daza, M. Acosta, R. Castro-

Rodríguez, A. Iribarren // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2019. – Vol. 29, N 12. – P. 2566–2576.

11. Alam, F. Synthesis of indium oxide microparticles using aerosol assisted chemical vapour deposition / F. Alam, D. J. Lewis // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, N 38. – P. 22487–22490.

12. Mehta, R. Sol-gel synthesized indium tin oxide as a transparent conducting oxide with solution-processed black phosphorus for its integration into solar-cells / R. Mehta, M. Min, A. B. Kaul // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2020. – Vol. 38, N 6. – Article 063203.

13. Murali, A. Plasma-assisted chemical vapor synthesis of indium tin oxide (ITO) nanopowder and hydrogen-sensing property of ITO thin film / A. Murali, H. Y. Sohn // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5, N 6. – Article 065045.

14. A Review of Transparent Conducting Films (TCFs): Prospective ITO and AZO Deposition Methods and Applications / J. Patel, R. K. Sharne, M. A. Quijada, M. M. Rana // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14, N 24. – P. 2013. – DOI 10.3390/nano14242013.

15. Falk, G. Sintering of ceramics – new emerging techniques / G. Falk. – Croatia: InTech, 2012. – 587 p. – ISBN 978-953-51-0017-1.

16. Nanoscale ITO Films for Plasmon Resonance-Based Optical Sensors / Y. Zhidik, A. Ivanova, S. Smirnov, K. Zhidik // Coatings. – 2022. – Vol. 12, N 12. – P. 1868–1879. – DOI 10.3390/coatings12121868.

17. De Wit, J.H.W. Electrical properties of In_2O_3 / J.H.W. De Wit // Journal of Solid State Chemistry. – 1973. – Vol. 8, N 2. – P. 142–149.

18. Wager, J. F. Transparent electronics / J. F. Wager, D. A. Keszler, R. E. Presley. – New York: Springer, 2008. – 212 p. – ISBN 978-0-387-72341-9.

19. Nisha, M. Growth and characteristics of radio frequency magnetron sputtered indium tin oxide thin films: thesis for the award of the degree of doctor of philosophy / M. Nisha. – Kerala, India, 2006. – 198 p.

20. Interstitial oxygen in tin-doped indium oxide transparent conductors / O. Warschakow, Lj. Miljadic, D. E. Ellis [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89. – P. 616–619.
21. Wilson, A.J.C. The International Union of Crystallography, International Tables for Crystallography / A. J. C. Wilson. – Kluwer Academic, 1992. – ISBN 0-7923-6590-9.
22. Marezio, M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths / M. Marezio // Acta Crystallographica. – 1966. – Vol. 20. – P. 723–728.
23. Defect structure of tin-doped indium oxide / O. Warschakow, D. E. Ellis, G. B. Gonzalez, T. O. Mason // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – Vol. 86. – P. 1700–1706.
24. Saadeddin, I. Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO_2 and In_2O_3 : ceramics and thin films: Ph.D thesis in the field of material science / I. Saadeddin. – An-Najah National University, Palestine, 2007. – 191 p.
25. Palmer, G. B. Conductivity and transparency of ZnO/SnO_2 -cosubstituted In_2O_3 / G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9. – P. 3121–3126.
26. High Electron Mobility W-doped In_2O_3 Thin Films / P. F. Newhouse, C. H. Park, D. A. Keszler [et al.] // MRS Online Proceedings Library. – 2005. – Vol. 905. – P. 87:112108/1–112108/3.
27. Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Polymer Substrates / S. H. Mohamed, F. M. El-Hossary, G. A. Gamal, M. M. Kahlid // Acta Physica Polonica A. – 2009. – Vol. 115, N 3. – P. 704–708.
28. Pokaipisit, A. Influence of annealing temperature on the properties of ITO films prepared by electron beam evaporation and ion-assisted deposition / A. Pokaipisit, M. Horprathum, P. Limsuwan // Kasetsart Journal (Natural Sciences). – 2008. – Vol. 42. – P. 362–366.
29. Bias voltage dependence properties of DC reactive magnetron sputtered indium oxide films / P. Mohan Babu, B. Radhakrishna, G. Venkata Rao, P. Sreedhara // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2004. – Vol. 6, N 1. – P. 389–394.

30. Effects of substrate temperature and vacuum annealing on properties of ITO films prepared by radiofrequency magnetron sputtering / N. Boonyopakorn, N. Sripogpun, C. Thanachayanont, S. Dangtip // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 27, N 10. – P. 103.

31. Wohlmutha, W. Properties of R.F. magnetron sputtered cadmium-tin-oxide and indium-tin-oxide thin films / W. Wohlmutha, I. Adesida // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 479. – P. 223.

32. Oka, N. High-rate deposition of high-quality Sn-doped In_2O_3 films by reactive magnetron sputtering using alloy targets / N. Oka, Yu. Kawase, Yu. Shigesato // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – P. 4101.

33. Balasubramanian, N. Electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide (ITO) films dependence on substrate temperature and tin concentration / N. Balasubramanian, A. Subrahmanyam // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 22. – P. 206.

34. The electronic structure of oxides / P. M. Woodward, H. Mizoguchi, Y.-I. Kim, M. W. Stoltzfus // *Metal oxides: chemistry and applications*. – 1st ed. – New York: CRC Press, 2006. – P. 62. – На англ. яз. – ISBN 978-0-824-72371-2.

35. Lin, J.-J. Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport / J.-J. Lin, Z.-Q. Li // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – Vol. 26. – P. 21.

36. Electronic and optical properties of broad-spectrum transparent and conductive oxide films / C. Zhao, S. Zhang, K. Yan, X. Huang // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 2026. – Vol. 44, N 2. – URL: https://www.researchgate.net/publication/401464317_Electronic_and_optical_properties_of_broad-spectrum_transparent_and_conductive_oxide_films.

37. Granqvist, C. G. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications / C. G. Granqvist, A. Hultaker // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 411. – P. 1.

38. Структура и свойства тонких пленок оксида индий-олово, полученных методом реактивного магнетронного распыления / Ю. С. Жидик, А. А. Чистоедова, Е. В. Жидик, А. Е. Петрюк // *Прикладная физика*. – 2020. – № 2. – С. 59–63.

39. McCluskey, M. D. Structure and stability of N–H complexes in single-crystal ZnO / M. D. McCluskey, S. J. Jokela // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 107. – P. 35.
40. Further Characterization of Oxygen Vacancies and Zinc Vacancies in Electron-Irradiated ZnO / S. M. Evans, N. C. Giles, L. E. Halliburton, L. A. Kappers // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – P. 7.
41. Janotti, A. Oxygen vacancies in ZnO / A. Janotti, C. G. van de Walle // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87, N 12. – P. 2053360.
42. Janotti, A. Native point defects in ZnO / A. Janotti, C. G. van de Walle // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – P. 223014040.
43. Lee, W. J. Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO / W. J. Lee, J. Kang, K. J. Chang // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 24117.
44. Lany, S. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides / S. Lany, A. Zunger // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98, N 4. – P. 45501.
45. Erhart, P. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects / P. Erhart, K. Albe, A. Klein // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 205203.
46. Nature of Native Defects in ZnO / F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, K. G. Lynn // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – P. 085502.
47. Kılıc, C. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂ / C. Kılıc, A. Zunger // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 88. – P. 095501.
48. Sources of Electrical Conductivity in SnO₂ / A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, C. G. van de Walle // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 55502.
49. Godinho, K. G. Surface Sensitivity in Lithium-Doping of MgO: A Density Functional Theory Study with Correction for on-Site Coulomb Interactions / K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 70200.

50. Look, D. C. Residual Native Shallow Donor in ZnO / D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82. – P. 2552–2555.
51. Erhart, P. Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide / P. Erhart, K. Albe // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88. – Art. 201918.
52. Vlasenko, L. S. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K / L. S. Vlasenko, G. D. Watkins // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, N 3.
53. Vlasenko, L. S. Defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation at 4.2 K: Study by optical detection of electron paramagnetic resonance / L. S. Vlasenko, G. D. Watkins // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 115212. – URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.69.115212>.
54. Godinho, K. G. Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂ / K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, Is. 1. – P. 439–448. – URL: <https://pubs.acs.org/jpcck/article-abstract/113/1/439/599424/Energetic-and-Electronic-Structure-Analysis-of?redirectedFrom=fulltext>.
55. Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO / F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91, N 20. – P. 205502.
56. Facchetti, A. Transparent Electronics: From Synthesis to Applications / A. Facchetti, T. J. Marks. – USA: Wiley, 2010. – 452 p.
57. Амосова, Л. П. Электрооптические свойства и структурные особенности аморфного ИТО / Л. П. Амосова ; ФТИ им. А.Ф. Иоффе. – СПб: Физика и техника полупроводников, 2015. – 426 с.
58. Pasquarelli, R. M. Solution processing of transparent conductors: from flask to film / R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40, N 11. – P. 5406–5441.

59. Manificier, J.-C. Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure / J.-C. Manificier, M. De Murcia, Fillard E. Vicario // *Thin Solid Films*. – 1977. – Vol. 41, N 2. – P. 127–135.

60. Electrical Conductivity and Optical Properties of Nanoscale Titanium Films on Sapphire for Localized Plasmon Resonance-Based Sensors / K. Korotkova, D. Bainov, S. Smirnov [et al.] // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, N 12. – P. 1–7.

61. Shigesato, Y. Doping mechanisms of tin-doped indium oxide films / Y. Shigesato, Y. Hayashi, T. Haranoh // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 61. – P. 73–75.

62. Влияние концентрации олова на состав, оптические и электрические свойства плёнок ИТО, осажденных методом ультразвукового спрей-пиролиза на кремний и стекло / Г. Г. Унтила, Т. Н. Кост, А. Б. Чеботарева, М. А. Тимофеев // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46, № 7. – С. 984.

63. Annealing Effects on Opto-Electronic Properties of Sputtered and Thermally Evaporated Indium-Tin-Oxide Films / D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunco, A. Salehi // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 312. – P. 268.

64. Отражающий р-контакт на основе тонких плёнок ИТО для флип-чип-светодиодов AlGaInN / Л. К. Марков, И. П. Смирнова, А. С. Павлюченко [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1564.

65. Transition from the above mentioned gap states RL Henry / V. J. Bellitto, B. D. Thoms, D. D. Koleske, A. E. Wickenden // *Surface Science*. – 1999. – Vol. 80. – P. 430.

66. Effects of surface treatments and metal work functions on electrical properties at p-GaN/metal interfaces / H. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Koide [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 81, N 3. – P. 1315–1322.

67. Оптимизация технологии нанесения тонких плёнок ИТО, применяемых в качестве прозрачных проводящих контактов светодиодов синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов / И. П. Смирнова, Л. К. Марков, А. С. Павлюченко [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2014. – Т. 48, вып. 1. – С. 61.

68. Применение двухслойных плёнок ИТО в составе отражающих контактов светодиодов синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов / Л. К. Марков, И. П. Смирнова, А. С. Павлюченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, вып. 12. – С. 129.

69. Лигамет [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ligamet.org> (дата обращения: 10.02.2026).

70. Влияние режима магнетронного распыления и состава реакционного газа на структуру и свойства плёнок ИТО / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов [и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 342.

71. Legeay, G. A. Gradual annealing of amorphous sputtered indium tin oxide: Crystalline structure and electrical characteristics / G. A. Legeay, X. A. Castel // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 4121.

72. Moss, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide / T. S. Moss // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1954. – Vol. 67, N 10. – P. 775–782.

73. Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb / E. Burstein // Physical Review. – 1954. – Vol. 93. – P. 632.

74. Импульсное лазерное осаждение тонких плёнок ИТО и их характеристики / Д. А. Зуев, А. А. Лотин, О. А. Новодворский [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 425.

75. Electrical and optical characteristics of ITO films by pulsed laser deposition using a 10 wt.% SnO₂-doped In₂O₃ ceramic target / S. H. Kim, N. Park, T. Y. Kim, G. Y. Sung // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 475, N 1. – P. 262–266.

76. Влияние ионной обработки в процессе ВЧ магнетронного распыления на толщину и показатель преломления ИТО плёнок / Е. А. Зайцева, Р. М. Закирова, П. Н. Крылов [и др.] // Вестник Удмуртского Университета. Серия: Физика. Химия. – 2012. – Вып. 2. – С. 26–30.

77. Эффект фотооблучения и температуры на электрические и оптические свойства In₂O₃ пленок, полученных автоволновым окислением / И. А. Тамбасов,

В. Г. Мягков, А. А. Иваненко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 2. – С. 220–224.

78. Photoreduction of Mesoporous In_2O_3 : Mechanistic Model and Utility in Gas Sensing / T. Wagner, C. D. Kohl, S. Morandi [et al.] // Chemistry – a European Journal. – 2012. – Vol. 18, N 26. – P. 8216–8223.

79. Журбина, И. А. Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова / И. А. Журбина, О. И. Цетлин, В. Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 2. – С. 4.

80. Muraoka, Y. Photoinduced conductivity in tin dioxide thin films / Y. Muraoka, N. Takubo, Z. Hiroi // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 105, N 10. – Art. 103702.

81. King, P. D. C. Conductivity in transparent oxide semiconductors / P. D. C. King, T. D. Veal // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, N 33. – P. 334214.

82. Surface Origin of High Conductivities in Undoped In_2O_3 Thin Films / S. Lany, A. Zakutayev, T. O. Mason [et al.] // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 108, N 1. – P. 016802.

83. Мешковский, И. К. Измеритель энергии импульсов эксимерного лазера на основе фотоэлектрического эффекта пленок оксида индия-олова / И. К. Мешковский, С. А. Плясцов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 256–262.

84. Мешковский, И. К. Фотоэлектрический и фотомагнитный отклик пленок оксида индия-олова / И. К. Мешковский, С. А. Плясцов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15, № 6. – С. 969–975.

85. UV effect on NO_2 sensing properties of nanocrystalline In_2O_3 / A. Ilin, M. Martyshov, E. Forsh [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 231. – P. 491–496.

86. Influence of In_2O_3 Nanocrystals size on the sensitivity to NO_2 / M. N. Martyshev, E. A. Forsh, A. V. Marikutsa [et al.] // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2011. – Vol. 6, N 4. – P. 452–455.

87. Никоноров, Н. В. Волноводная фотоника : учеб. пособие / Н. В. Никоноров, С. М. Шандаров. – СПб: ИТМО, 2008. – 143 с.

88. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.

89. Иванов, А. С. Исследование межмолекулярных взаимодействий с помощью оптических биосенсоров, работающих на эффекте поверхностного плазмонного резонанса / А. С. Иванов // Современные технологии в медицине. – 2012. – № 4. – С. 142–153. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-mezhmolekulyarnyh-vzaimodeystviy-s-pomoschyu-opticheskikh-biosensorov-rabotayuschih-na-effekte-poverhnochnogo>.

90. Сотников, Д. В. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса / Д. В. Сотников, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев // Успехи биологической химии. – 2015. – Т. 55. – С. 391–420.

91. Mayer, K. M. Localized surface plasmon resonance sensors / K. M. Mayer, J. H. Hafner // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111. – P. 3828–3857.

92. Чистоедова, А. А. Наноразмерные пленки ИТО для химических сенсоров / А. А. Чистоедова, Ю. С. Жидик // Электронные средства и системы управления : материалы докладов Международной научно-практической конференции. – 2019. – № 1-1. – С. 82–85.

93. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications / S. Zeng, D. Baillargeat, H. P. Ho, K. T. Yong // Chemical Society Reviews. – 2014. – Vol. 43. – P. 3426–3452.

94. Highly sensitive local surface plasmon resonance in anisotropic Au nanoparticles deposited on nanofibers / M. Saigusa, K. Tsuboi, Y. Konosu [et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2015. – Vol. 37. – P. 1–8. – DOI 10.1155/2015/829273.

95. Liu, Y. Screening sensitive nanosensors via the investigation of shape-dependent localized surface plasmon resonance of single Ag nanoparticles / Y. Liu, C. Z. Huang // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – P. 7458–7466. – DOI 10.1039/C3NR01952G.

96. Enhanced sensitivity of surface plasmon resonance phase-interrogation biosensor by using oblique deposited silver nanorods / H. Y. Chung, C. C. Chen, P. C. Wu [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9. – P. 476–480. – DOI 10.1186/1556-276X-9-476.

97. Su, W. Design of a highly sensitive surface plasmon resonance sensor using aluminum based diffraction grating / W. Su, G. Zheng, X. Li // *Optics Communications*. – 2012. – Vol. 285. – P. 4603–4607. – DOI 10.1016/j.optcom.2012.07.026.

98. Троян, П. Е. Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления / П. Е. Троян, Ю. В. Сахаров, Ю. С. Жидик // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*. – 2014. – № 1 (31). – С. 99–102.

99. Searching for better plasmonic materials / P. R. West, S. Ishii, G. Naik [et al.] // *Laser & Photonics Reviews*. – 2010. – Vol. 4. – P. 795–808.

100. Naik, G. Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver / G. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – P. 3264–3294.

101. Optimization of Al-doped ZnO films for low loss plasmonic materials at telecommunication wavelengths / H. Kim, M. Osofsky, S. M. Prokes [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 171103.

102. Li, Z. Indium–Tin–Oxide Nanostructures for Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy: A Numerical Study / Z. Li, Z. Zhang, K. Chen // *Micromachines*. – 2019. – Vol. 10. – P. 241. – DOI 10.3390/mi10040241.

103. Surface-Enhanced Infrared Absorption for the Periodic Array of Indium Tin Oxide and Gold Microdiscs: Effect of in-Plane Light Diffraction / R. Kamakura, T. Takeishi, S. Murai [et al.] // *ACS Photonics*. – 2018. – Vol. 5. – P. 2602–2608. – DOI 10.1021/acsp Photonics.7b01265.

104. Infrared Plasmonics with Indium–Tin-Oxide Nanorod Arrays / S. Q. Li, P. Guo, L. Zhang [et al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 9161–9170. – DOI 10.1021/nn203406f.

105. Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide / H. Jiang, Y.-R. Zhou, F.-Z. Liu, Y.-Q. Zhou // Acta Physica Sinica. – 2018. – Vol. 67, N 17. – DOI 10.7498/aps.67.20180435.

106. Feigenbaum, E. Unity-Order Index Change in Transparent Conducting Oxides at Visible Frequencies / E. Feigenbaum, K. Diest, H. Atwater // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10, N 6. – P. 2111–2116.

107. Edge-plasmon assisted electro-optical modulator / I. A. Pshenichnyuk, G. I. Nazarikov, S. S. Kosolobov [et al.] // Physical Review B. – 2019. – Vol. 100, is. 19. – DOI 10.1103/PhysRevB.100.195434.

108. Ultra-compact silicon nanophotonic modulator with broadband response / V. J. Sorger, N. D. Kimura, R.-M. Ma, X. Zhang // Nanophotonics. – 2012. – Vol. 1, is. 1. – P. 17–22. – DOI 10.1515/nanoph-2012-0009.

109. Лучкин, А. Г. Очистка поверхности подложек для нанесения покрытий вакуумно-плазменными методами / А. Г. Лучкин, Г. С. Лучкин // Вестник КГТУ. – 2012. – № 15. – С. 208.

110. Углов, А. А. Адгезионная способность плёнок / А. А. Углов, Л. М. Анищенко, С. Е. Кузнецов. – М.: Радио и связь, 1987. – 104 с.

111. Ионно-плазменные методы получения наноструктур / Т. И. Данилина, П. Е. Троян, Ю. В. Сахаров, Ю. С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2017. – Т. 20, № 3. – С. 40–45.

112. Жидик, Ю. С. Технология получения электропроводящих пленок ИТО высокой оптической прозрачности с низким значением величины удельного поверхностного сопротивления / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2012. – № 2-2 (26). – С. 169–171.

113. Troyan, P. E. Synthesis of conducting films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ with the method of magnetron sputtering and their electrophysical properties / P. E. Troyan, Yu. S. Zhidik, Yu. V. Sakharov // International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM). Proceedings. – 2014. – P. 98–101.

114. Жидик, Ю. С. Исследование влияния режима магнетронного распыления мишени $\text{In}(90\%)/\text{Sn}(10\%)$ на параметры пленок ИТО / Ю. С. Жидик, А. А. Ватюк, Е. Е. Воронюк // Современные техника и технологии : сборник докладов XX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2014. – С. 33–34.

115. Амосова, Л. П. Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку / Л. П. Амосова, М. В. Исаев // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 10, вып. 84. – С. 127.

116. Gupta, L. Bandgap narrowing and the band-structure of tin-doped indium oxide films / L. Gupta, A. Mansingh, P. K. Srivastava // Thin Solid Films. – 1989. – Vol. 176, N 1. – P. 33.

117. Deposition of the low resistive ITO-films by means of reactive magnetron sputtering of the In/Sn target on the cold substrate / Yu. S. Zhidik, P. E. Troyan, E. V. Baturina [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – P. 012055.

118. Жидик, Ю. С. Разработка технологии напыления пленок ИТО методом магнетронного распыления и ее адаптация в условиях промышленного производства / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян, Ю. В. Сахаров // Технология микро- и нанoeлектроники в наносистемной технике : труды 5-й международной научно-практической конференции. – М., 2016. – С. 87–89.

119. Жидик, Ю. С. Исследование характеристик плазмы газового разряда при осаждении низкоомных пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления / Ю. С. Жидик, А. В. Москалев // Материалы XXX Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных

«Научная сессия ТУСУР - 2025», 21–23 мая 2025 г. – Томск, 2025. – Ч. 1. – С. 187–190.

120. Сахаров, Ю. В. Технология синтеза и электрофизические свойства пористых пленок диоксида кремния / Ю. В. Сахаров, П. Е. Троян, Ю. С. Жидик // Пленки и покрытия-2013 : труды 11-й Международной конференции. – 2013. – С. 194–196.

121. Таблицы спектральных линий. Справочник / А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский [и др.]. – М.: Гл. ред. физ.-мат. литературы издательства «Наука», 1977. – 798 с.

122. Atomic Spectra Database [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения: 25.03.2026).

123. Parameters and properties of a pulsed planar vacuum magnetron discharge / A. V. Vizir, E. M. Oks, M. V. Shandrikov, G. Yushkov // Vacuum. – 2020. – Vol. 178. – P. 109400.

124. Modified residual gas analyzer for measuring the ion mass-to-charge composition of a repetitively pulsed plasma / M. V. Shandrikov, A. A. Cherkasov, E. M. Oks, A. V. Vizir // AIP Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 025017. – DOI 10.1063/5.0081234.

125. Ion mass-to-charge ratio in planar magnetron plasma with electron injections / M. V. Shandrikov, A. S. Bugaev, E. M. Oks [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2018. – Vol. 51. – P. 415201. – DOI 10.1088/1361-6463/aadbd6.

126. Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth / Y. Q. Chen, J. Jiang, B. Wang, J. G. Hou // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2004. – Vol. 37. – P. 3319–3322.

127. Ghosh, S. Probing of O₂ vacancy defects and correlated magnetic, electrical and photoresponse properties in indium-tin oxide nanostructures by spectroscopic techniques / S. Ghosh, B. N. Dev. // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 891–899.

128. Frank, G. The solubilities of Sn in In_2O_3 and of In in SnO_2 crystals grown from Sn-In melts / G. Frank, L. Brock, H. D. Bausen // *Journal of Crystal Growth*. – 1976. – Vol. 36. – P. 179–180.

129. Жидик, Ю. С. Исследование электрических свойств пленок ИТО, осажденных магнетронным распылением / Ю. С. Жидик, А. А. Чистоедова, П. Е. Троян // *Наука. Технологии. Инновации : сборник научных трудов : в 9 ч.* – Новосибирск, 2020. – Ч. 6. – С. 19–23.

130. Investigation of electrophysical properties of ITO films / Yu. S. Zhidik, P. E. Troyan, V. V. Kozik [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2020. – Vol. 63, N 7. – P. 1139–1143.

131. Structure and properties of ITO thin films obtained by reactive magnetron sputtering / Yu. S. Zhidik, A. A. Chistoedova, E. V. Zhidik, A. E. Petryuk // *Applied Physics*. – 2020. – N 2. – P. 59–63.

132. Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида титана разной степени окисления / С. Е. Ручкин, Ю. С. Жидик, Ю. Н. Юрьев [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2022. – Т. 48, вып. 17. – С. 33–36. – DOI 10.21883/PJTF.2022.17.53285.19150.

133. Сахаров, Ю. В. Технология синтеза и свойства пористых оксидных пленок / Ю. В. Сахаров, П. Е. Троян, Ю. С. Жидик // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*. – 2015. – № 4 (38). – С. 72–75.

134. Влияние электронно-ионной бомбардировки на процесс формирования и свойства пленок сложного состава ионно-плазменным методом / Ю. С. Жидик, А. А. Чистоедова, Е. В. Жидик, Т. И. Данилина // *Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Международной конференции / редкол.: В. В. Углов [и др.]*. – 2019. – С. 446–449.

135. Study of the influence of diamond-like carbon film deposition technology on the change of its physical and mechanical characteristics / A. A. Runts, S. E. Ruchin, Yu. S. Zhidik [et al.] // *Applied Physics*. – 2021. – N 6. – P. 58–62. – DOI 10.51368/1996-0948-2021-6-58-62.

136. Исследование влияния высокотемпературного отжига пленок ИТО на их электрофизические свойства / Ю. С. Жидик, А. А. Чистоедова, Е. В. Жидик, С. В. Смирнов // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Международной конференции / редкол.: В. В. Углов [и др.]. – 2019. – С. 386–389.

137. Сахаров, Ю. В. Исследование механизмов электропроводности пленок оксида индия, легированного оловом / Ю. В. Сахаров, П. Е. Троян, Ю. С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2015. – № 3 (37). – С. 85–88.

138. Фатеев, М. П. Теория прыжкового переноса в неупорядоченных системах / М. П. Фатеев // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6. – С. 1053.

139. Improvement of electrical properties of ITO thin films by melt-free ultra-short laser crystallization / N. Farid, A. Sharif, R. K. Vijayaraghavan [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Vol. 54, N 18. – P. 185103.

140. The effect of post-annealing on Indium Tin Oxide thin films by magnetron sputtering method / J. H. Park, F. Christopher Buurma, S. Sivananthan, T. Gessert // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 307. – P. 388–392.

141. Interplay of cleaning and de-doping in oxygen plasma treated high work function indium tin oxide (ITO) / A. Irfan, S. Graber, F. So, Y. Gao // Organic Electronics. – 2012. – Vol. 13, N 10. – P. 2028–2034.

142. Ohhata, Y. Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In_2O_3 films / Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida // Thin Solid Films. – 1979. – Vol. 59, N 2. – P. 255–261.

143. Quasilinear Kane conduction band model in nitrogen-doped indium tin oxide / M. Markwitz, S. Back, E. Trewick [et al.] // Physical Review B. – 2024. – Vol. 109, N 11.

144. Tailoring structural, electrical, and optical properties of ITO thin films via vacuum-pressure annealing: An experimental and theoretical study / C. A. Vilca-Huayhua, S. Mishra, M. A. R. Martinez [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1017. – P. 178909.

145. Electron mobility variations in surface-charged indium tin oxide thin films / S. Dasgupta, M. Lukas, K. Dössel [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 085425.

146. Свето пропускающие проводящие покрытия ИТО / А. А. Чистоедова, А. Е. Петрюк, Ю. С. Жидик, С. В. Смирнов // *Наука. Технологии. Инновации* : сборник научных трудов : в 9 ч. / под ред. А. В. Гадюкиной. – 2018. – Ч. 3. – С. 285–289.

147. Improving Bandgap Determination by Optical Spectroscopy: Comparative Evaluation of ISARS, UV-vis, and Diffuse Reflectance / H. Pham, J. C. Neves, R. Yan [et al.] // *ACS Measurement Science Au*. – 2025. – Vol. 5, N 5. – P. 666–676.

148. Tuning the structural, electrical, and optical properties of ITO thin films via thickness control and vacuum annealing / C. A. V. Huayhua, B. D. A. Huacarpuma, L. A. R. Junior [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2025. – Vol. 48. – P. 113605.

149. Жидик, Ю. С. Полифункциональные пленки ИТО для устройств фотоники / Ю. С. Жидик // *Сборник научных трудов всероссийской научной конференции с международным участием «Невская фотоника-2025»*. – СПб., 2025. – С. 168.

150. Влияние парциального давления кислорода при напылении пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления на их электрические свойства / А. Н. Шалев, Ю. С. Жидик, А. В. Харкавый, Е. В. Жидик // *Электронные средства и системы управления: материалы докладов Международной научно-практической конференции*. – 2019. – № 1-1. – С. 77–79.

151. Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings / H. Askari, H. Fallah, M. Askari, M. C. Mohmmadieyh // *Materials Science (cond-mat.mtrl-sci)*. – September 2014.

152. Исследование характеристик поверхностного плазмонного резонанса в пленках ИТО / А. А. Иванова, Ю. С. Жидик, С. В. Смирнов, К. В. Овчарова // *Прикладная оптика – 2022* : сборник тезисов XV Международной научной конференции. – СПб., 2023. – С. 296–297.

153. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices / H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86, N 11. – P. 6451–6461. – DOI 10.1063/1.371708.

154. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2021669291, Российская Федерация. Программа для расчёта спектральных характеристик коэффициентов пропускания и отражения систем тонкая пленка – оптически прозрачная подложка : № 2021668365 : заявл. 19.11.2021 : опубл. 25.11.2021 / Иванова А. А., Смирнов С. В., Жидик Ю. С. ; правообладатель ТУСУР. – 1 с.

155. Influence of gas discharge plasma on forming process and properties of complex films / Yu. S. Zhidik, T. I. Danilina, A. A. Chistoedova, E. V. Zhidik // *Journal of Physics: Conference Series*. The proceeding 14th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" ; Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2019. – Vol. 1391, N 1. – Article number 012154.

156. Жидик, Ю. С. Особенности технологии синтеза прозрачных проводящих оксидных пленок / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян, В. В. Козик // *Полифункциональные химические материалы и технологии : сборник статей материалов Международной научной конференции / под ред. Ю. Г. Слижова*. – 2019. – С. 54–56.

157. Влияние парциального давления кислорода при осаждении плёнок ИТО методом реактивного магнетронного распыления на их оптические свойства / А. С. Кузьмин, С. П. Иваничко, Ю. С. Жидик, Д. М. Моховиков // *Электронные средства и системы управления : материалы докладов Международной научно-практической конференции*. – 2023. – № 1-1. – С. 97–99.

158. Liu, Y. C. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models / Y. C. Liu, J. H. Hsieh, S. K. Tung // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 510, Is. 1–2. – P. 32–38. – DOI 10.1016/j.tsf.2005.10.089.

159. Technical note. Cauchy and related empirical dispersion Formulae for Transparent Materials [Electronic resource]. – URL: <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/spectroscopic-ellipsometry/cauchy-dispersion-module/> (accessed: 30.04.2026).

160. Arai, T., Morosawa, N., Tokunaga K. [et al.] // Proc. SID Dig. – 2019. – P. 1033–1036.
161. Ultra-thin elevated channel poly-Si TFT technology for fully-integrated AMLCD system on glass / S. Zhang, C. Zhu, J. K. O. Sin, J. N. Li // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2000. – Vol. 47, N 3. – P. 569–575.
162. Transparent flexible circuits based on amorphous-indium–gallium–zinc–oxide thin-film transistors / M. Mativenga, M. H. Choi, J. W. Choi, J. Jang // IEEE Electron Device Letters. – 2011. – Vol. 32, N 2. – P. 170.
163. Development of 8-in. oxide-TFT-driven flexible AMOLED display using high-performance red phosphorescent OLED / Y. Nakajima, M. Nakata, T. Takei, H. Fukagawa // Journal of the Society for Information Display. – 2014. – Vol. 22, N 3. – P. 137.
164. Fabrication of flexible amorphous indium-gallium-zinc-oxide thin-film transistors by a chemical vapor deposition-free process on polyethylene naphthalate / H. Xu, J. Pang, M. Xu, M. Li // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2014. – Vol. 3, N 9. – P. Q3035.
165. Repeatedly foldable AMOLED display / R. Komatsu, R. Nakazato, T. Sasaki [et al.] // Journal of the Society for Information Display. – 2015. – Vol. 23, N 2. – P. 41.
166. Versatile electronic skins for motion detection of joints enabled by aligned few-walled carbon nanotubes in flexible polymer composites / H. Zhu, X. Wang, J. Liang, H. Lv // Advanced Functional Materials. – 2017. – Vol. 27, N 21. – P. 1606604.
167. Saji, K. J. Experimental Techniques, Characterization Tools and Thin Film Transistors / K. J. Saji. – 2011. – P. 105–126.
168. Lars, H. Electrolyte-Gated Organic Thin Film Transistors / H. Lars. – Linköping Studies in Science and Technology. Dissertations, 2011. – P. 1389.
169. Low-temperature poly-Si TFT-LCD with integrated 6-bit digital data drivers / Y. Matsueda [et al.] // Dig. SID Int. Symp. – 1996. – P. 89–92.
170. An 8-bit digital data driver for color TFT-LCDs / F. Kato [et al.] // Dig. SID Int. Symp. – 1996. – P. 247–250.

171. Lewis, A. G. Polysilicon TFT circuit design and performance / A. G. Lewis, D. D. Lee, R. H. Bruce // IEEE Journal of Solid-State Circuits. – 1992. – Vol. 27. – P. 1833–1841.
172. Brotherton, S. D. Polycrystalline silicon thin film transistors / S. D. Brotherton // Semiconductor Science and Technology. – 1995. – Vol. 10. – P. 721–738.
173. Adams, A. C. VLSI Technology / A. C. Adams ; ed. S. M. Sze. – New York: McGraw Hill, 1983. – 93 p.
174. Nakazawa, K. // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69. – P. 1703.
175. Matsumura, H., Hosoda, Y., Furukawa, S. // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1993. – Vol. 283. – P. 623.
176. Arai, T., Morosawa, N., Tokunaga K. [et al.] // Proc. SID Dig. – 2010. – P. 1033–1036.
177. Mo, Y., Kim, M., Kang, C. [et al.] // Proc. SID Dig. – 2018. – P. 1037–1040.
178. Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices / J. S. Park, W. J. Maeng, H. S. Kim, J.-S. Park // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520, N 6. – P. 1679–1693.
179. Jiang, J., Sun, J., Zhu, L. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99, N 11. – P. 113504.
180. Lu, A., Sun, J., Jiang, J. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95, N 22. – P. 222905-1–222905-3.
181. Kim, S. I., Kim, C. J., Park, J. C. [et al.] // IEDM Tech. Dig. – 2007. – P. 583–586.
182. Miyasako, T. Ferroelectric-Gate Thin-Film Transistors Using Indium-Tin-Oxide Channel with Large Charge Controllability / T. Miyasako, M. Senoo, E. Tokumitsu // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86. – P. 162902.
183. One-Shadow-Mask Self-Assembled Ultralow-Voltage Coplanar Homo Junction Thin-Film Transistors / A. Lu, J. Sun, J. Jiang, Q. Wan // IEEE Electron Device Letters. – 2010. – Vol. 31. – P. 1137–1139.

184. Amorphous Indium Tin Oxide Thin-Film Transistors Fabricated by Cosputtering Technique / X. Xu, L. Zhang, Y. Shao [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2016. – Vol. 63. – P. 1072–1077.

185. Nanometre-Thin Indium Tin Oxide for Advanced High-Performance Electronics / S. Li, M. Tian, Q. Gao [et al.] // Nature Materials. – 2019. – Vol. 18. – P. 1091–1097.

186. BEOL Compatible 15-nm Channel Length Ultrathin Indium-Tin-Oxide Transistors with $I_{on} = 970$ mA/mm and On/Off Ratio Near 10^{11} at $V_{ds} = 0.5$ V / S. Li, M. Tian, C. Gu [et al.] // Proc. IEEE Int. Electron. – DOI 10.1109/IEDM19573.2019.8993488.

187. BEOL Compatible Dual-Gate Ultra Thin-Body W-Doped Indium-Oxide Transistor with $I_{on} = 370 \mu\text{A}/\mu\text{m}$, $SS = 73 \text{ mV/dec}$ and I_{on}/I_{off} ratio $> 4 \times 10^9$ / W. Chakraborty, B. Grisafe, H. Ye [et al.] // Proc. Symp. VLSI Tech. – IEEE, 2020. – P. 1–2.

188. Top-Gate Short Channel α -IGZO TFT with the Most Aggressively Scaled Sub-1.2 nm EOT: Achieving SS of 80 mV/decade, DIBL of 17.6 mV/V, and the Highest G_m/SS / K. Han, S. Samanta, C. Sun [et al.] // Proc. Symp. VLSI Tech. – IEEE, 2020. – P. 1–2.

189. Fabrication of indium-tin-oxide thin-film transistor using anodization / L. Xie, Y. Shao, X. Xiao [et al.] // 2014 21st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD). – Kyoto, Japan, 2014. – P. 101–103. – DOI 10.1109/AM-FPD.2014.6867136.

190. Indium–Tin-Oxide Transistors with One Nanometer Thick Channel and Ferroelectric Gating / M. Si, J. Andler, X. Lyu [et al.] // ACS Nano. – 2020. – Vol. 14, N 9. – P. 11542–11547.

191. Adamopoulos, G., Thomas, S., Wöbkenberg, P. H. [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – Vol. 23. – P. 1894.

192. Fortunato, E. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances / E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, N 22. – P. 2945–2986.

193. Lin, J.-L. Study of Sodium Ion Selective Electrodes and Differential Structures with Anodized Indium Tin Oxide / J.-L. Lin, H.-Y. Hsu // *Sensors*. – 2010. – Vol. 10, N 3. – P. 1798–1809. – DOI 10.3390/s100301798.

194. Триумф кремниевой фотоники [Электронный ресурс]. – URL: <https://compress.ru/article.aspx?id=10206> (дата обращения: 30.06.2026).

195. High performance electro-optic modulator based on thin-film lithium niobate [Electronic resource]. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11801-022-2049-y> (accessed: 30.06.2026).

196. Investigation of the modulation efficiency of depleted InGaAsP/InP ridge waveguide phase modulators at 1.55 μm [Electronic resource]. – URL: https://www.researchgate.net/publication/239053201_Investigation_of_the_Modulation_Efficiency_of_InGaAsPInP_Ridge_Waveguide_Phase_Modulators_at_155_m (accessed: 30.06.2026).

197. Chung, S. Low-loss photonic integrated systems / S. Chung, M. Nakai, H. Hashemi // *Optics Express*. – 2019. – Vol. 27. – P. 13430–13459.

198. Yang, S. Enhancing thermo-optic efficiency through inverse-designed mode-cycling topology / S. Yang, H. Jia, L. Zhang // *Optics Express*. – 2026. – Vol. 34, N 5. – P. 8685–8697. – URL: https://www.researchgate.net/publication/401158148_Enhancing_thermo-optic_efficiency_through_inverse-designed_mode-cycling_topology.

199. Low loss and high speed silicon optical modulator based on a lateral carrier depletion structure [Electronic resource]. – URL: https://www.researchgate.net/publication/51397643_Low_loss_and_high_speed_silicon_optical_modulator_based_on_a_lateral_carrier_depletion_structure (accessed: 30.06.2026).

200. High-performance Mach–Zehnder modulator using tailored plasma dispersion effects in an ITO/graphene-based waveguide [Electronic resource]. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-022-17125-y> (accessed: 30.06.2026).

201. Surface plasmon polariton absorption modulator / A. Melikyan, N. Lindenmann, S. Walheim, P.M. Leufke // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19, N 9. – P. 8855–8869. – DOI 10.1364/OE.19.008855.

202. Electro-optical modulation of a silicon waveguide with an “epsilon-near-zero” material / Alok P. Vasudev, Ju-Hyung Kang, Junghyun Park, X. Liu // *Optics Express*. – 2013. – Vol. 21, N 22. – P. 26387–26397. – DOI 10.1364/OE.21.026387.

203. Vlasov, Y. Losses in single-mode silicon-on-insulator strip waveguides and bends / Y. Vlasov, S. McNab // *Optics Express*. – 2004. – Vol. 12, N 8. – P. 1622.

204. A high-speed silicon optical modulator based on a metal-oxide-semiconductor capacitor / A. Liu, R. Jones, L. Liao [et al.] // *Nature*. – 2004. – Vol. 427. – P. 615–619. – DOI 10.1038/nature02310.

205. A graphene-based broadband optical modulator / M. Liu, X. Yin, E. Avila, B. Geng // *Nature*. – 2011. – Vol. 474. – P. 64–67. – DOI 10.1038/nature10067.

206. Thickness dependence of surface plasmon polariton dispersion in transparent conducting oxide films at 1.55 μm / F. Michelotti, L. Dominici, E. Descrovi [et al.] // *Optics Letters*. – 2009. – Vol. 34, N 6. – P. 839–841. – DOI 10.1364/OL.34.000839.

207. Ultra-low-loss on-chip resonators with sub-milliwatt parametric oscillation threshold / X. Ji, F. Barbosa, S. Roberts, A. Dutt // *Optica*. – 2017. – Vol. 4, Is. 6. – P. 619–624.

208. Патент на изобретение № 2729964 С1, Российская Федерация, МПК H01L 21/28. Способ формирования оптически прозрачного омического контакта к поверхности полупроводникового оптического волновода электрооптического модулятора : № 2019141844 : заявл. 17.12.2019 : опубл. 13.08.2020 / Жидик Ю. С., Ишуткин С. В., Троян П. Е. ; патентообладатель ТУСУР. – 9 с.

209. Multi-Parameter Optimization of an InP Electro-Optic Modulator / M. Stepanenko, I. Yunusov, V. Arykov, P. Troyan // *Symmetry*. – 2020. – Vol. 12, N 11. – P. 1–18. – DOI 10.3390/sym12111920.

210. Бланк, Т. В. Механизмы протекания тока в омических контактах металл–полупроводник (обзор) / Т. В. Бланк, Ю. А. Гольдберг // *Физика и техника полупроводников*. – 2017. – № 41(11). – С. 1281.

211. Stareev, G. A controllable mechanism of forming extremely low-resistance nonalloyed ohmic contacts to group III-V compound semiconductors / G. Stareev, H. Künzel, G. Dortmann // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74, Is. 12. – P. 7344–7356. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/74/12/7344/495401/A-controllable-mechanism-of-forming-extremely-low>.

212. The Method of Low Temperature ICP Etching InP/InGaAsP Heterostructure in Cl₂-based Plasma for Integrated Optics Applications / S. V. Ishutkin, V. S. Arykov, I. V. Yunusov, M. Stepanenko // Micromachines. – 2021. – Vol. 12, N 12. – Article number 1535. – DOI 10.3390/mi12121535.

213. Technological Development of an InP-Based Mach–Zehnder Modulator / S. Ishutkin, V. Arykov, I. Yunusov, M. Stepanenko // Symmetry. – 2020. – Vol. 12, N 12. – P. 1–10. – DOI 10.3390/sym12122015.

214. Плазмохимическое травление InP/InGaAs гетероструктуры в индуктивно связанной плазме Cl₂/Ar/N₂ для формирования оптических волноводных структур / С. В. Ишуткин, В. С. Арыков, Ю. С. Жидик, П. Е. Троян // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2018. – Т. 21, № 4. – С. 28–32.

215. Development of technology formation of the optical waveguide structures based on InP by plasma etching / S. V. Ishutkin, V. S. Arykov, I. V. Yunusov, M. V. Stepanenko // International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM. – Novosibirsk, 2019. – P. 53–58.

216. Low temperature ICP etching of InP/InGaAsP heterostructure in Cl₂-based plasma / S. V. Ishutkin, V. S. Arykov, I. V. Yunusov, M. V. Stepanenko // Journal of Physics: Conference Series. The proceeding 14th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" ; Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2019. – Vol. 1393, N 1. – Article number 012088.

217. Патент на полезную модель № 202078 U1, Российская Федерация, МПК H01L 21/68. Адаптер полупроводниковой пластины : № 2020131796 : заявл.

28.09.2020 : опубл. 29.01.2021 / Жидик Ю. С., Ишуткин С. В., Троян П. Е. ; заявитель ТУСУР. – 9 с.

218. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2019660654, Российская Федерация. Picture Marker: № 2019619407 : заявл. 29.07.2019 : опубл. 09.08.2019 / Жидик Ю. С., Ишуткин С. В., Троян П. Е. ; правообладатель ТУСУР. – 1 с.

219. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2019660761, Российская Федерация. Reticle Mapper: № 2019619323 : заявл. 29.07.2019 : опубл. 13.08.2019 / Жидик Ю. С., Ишуткин С. В., Троян П. Е. ; правообладатель ТУСУР. – 1 с.

220. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2019662832, Российская Федерация. Transformation XY to UV : № 2019619410 : заявл. 29.07.2019 : опубл. 03.10.2019 / Жидик Ю. С., Ишуткин С. В., Троян П. Е. ; правообладатель ТУСУР. – 1 с.

221. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2021680950, Российская Федерация. Расчёт состава слоев мультиквантовых ям DFB лазера : № 2021680114 : заявл. 10.12.2021 : опубл. 16.12.2021 / Арыков В. С., Жидик Ю. С., Степаненко М. В. [и др.] ; правообладатель ТУСУР. – 1 с.

222. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2020665304, Российская Федерация. InGaAsP/InP MQW EOM Optimazer : № 2020664288 : заявл. 19.11.2020 : опубл. 26.11.2020 / Степаненко М. В., Юнусов И. В., Арыков В. С. [и др.] ; правообладатель ТУСУР. – 1 с.

223. Алгоритм автоматического контроля внешнего вида ИС на основе вычисления пиксельного расстояния / Б. В. Ширяев, Д. П. Аргунов, Ю. С. Жидик [и др.] // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 432–446.

224. Модулятор Маха-Цендера на основе InP с управляемым коэффициентом экстинкции / С. В. Ишуткин, В. С. Арыков, И. В. Юнусов [и др.] // Журнал технической физики. – 2023. – Т. 93, № 11. – С. 1622–1630.

225. Microassembly of an ultra-wideband electro-optical modulator with an integrated laser / I. V. Yunusov, V. S. Arykov, M. V. Stepanenko [et al.] // *Applied Physics*. – 2024. – N 1. – P. 91–95. – DOI 10.51368/1996-0948-2024-1-91-95.

226. Фотонная интегральная схема для системы стабилизации длины волны излучения перестраиваемого лазера С-диапазона / А. А. Шейнбергер, В. Е. Трутнева, М. В. Степаненко [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2026. – Т. 52, № 10. – С. 29–34.

227. Разработка и изготовление коллимирующей волоконной сферической микролинзы для системы вывода излучения из радиофотонных компонент в оптическое волокно / Ю. С. Жидик, А. А. Шейнбергер, М. В. Степаненко, П. Е. Троян // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2024. – Т. 24, № 6. – С. 871–879. – DOI 10.17586/2226-1494-2024-24-6-871-879.

228. Study of the Systems for Laser Diode Radiation Output Into a Single-Mode Optical Fiber / A. A. Sheinberger, M. V. Stepanenko, Yu. S. Zhidik [et al.] // *Photonics Russia*. – 2023. – N 7. – P. 526–541. – DOI 10.22184/1993-7296.FRos.2023.17.7.526.538.

229. Шейнбергер, А. А. Реализация и исследование коллимирующей оптической системы на основе волоконных сферических микролинз для бесконтактных оптических соединителей / А. А. Шейнбергер, М. С. Цехановская, Ю. С. Жидик // *Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР*. – 2024. – № 1-2. – С. 35–38.

230. Патент на полезную модель № 222410 U1, Российская Федерация, МПК G02В 6/32. Оптический соединитель : № 2023130226 : заявл. 21.11.2023 : опубл. 22.12.2023 / Жидик Ю. С., Степаненко М. В., Цехановская М. С., Шейнбергер А. А. ; заявитель ТУСУР. – 5 с.

231. Разработка и экспериментальное исследование интегрального оптического приемника на основе 0,25 мкм SiGe-БиКМОП-технологии для линий передачи со скоростью 25 Гб/с / А. С. Коряковцев, А. А. Коколов, Д. А. Конкин [и

др.] // Электронные средства и системы управления : материалы докладов Международной научно-практической конференции. – 2019. – № 1-1. – С. 53–56.

232. Жидик, Ю. С. Фотоэлектрический отклик пленок ИТО при воздействии УФ излучения / Ю. С. Жидик, С. М. Верхаланцев, Д. О. Реннер // *Materials. Technologies. Design.* – 2026. – Vol. 8, № 1(24). – С. 53–62.

233. Gupta, R. K. High sensitivity UV photodetector based on ITO thin films / R. K. Gupta, K. Ghosh, P. K. Kahol // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 476, N 1–2. – P. 50–52. – DOI 10.1016/j.jallcom.2008.09.024.

234. ИК спектры нанокристаллических ИТО плёнок, полученных реактивным ВЧ магнетронным напылением с ионно-лучевой обработкой / П. Н. Крылов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова [и др.] // *Химическая физика и мезоскопия.* – 2014. – № 2. – С. 235–240.

235. Практикум по колебательной спектроскопии: учебное пособие / Т. Н. Носенко, В. Е. Ситникова, И. Е. Стрельникова, М. И. Фокина. – СПб.: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.

236. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

237. Царюк, В. И. Инфракрасная спектроскопия воды, содержащейся в целлюлозе / В. И. Царюк, А. В. Францессон // *Высокомолекулярные соединения.* – 1991. – Т. 33, № 2. – С. 334–341.

238. Liu, W. Photoelectric properties of ITO thin films deposited by DC magnetron sputtering / W. Liu, S. Cheng // *Journal of Semiconductors.* – 2011. – Vol. 32, N 1. – P. 013002. – DOI 10.1088/1674-4926/32/1/013002.

239. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light emitting devices / H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz // *J. Appl. Phys.* 1999. – Vol. 86, N 11. – P. 6451–6461.

240. Ismail, R. A. Photovoltaic properties of ITO/p-Si heterojunction prepared by pulsed laser deposition / R. A. Ismail, O. A. Abdulrazzaq, A. M. Ali // *International*

Journal of Modern Physics B. – 2020. – Vol. 34, N 32. – P. 2050321. – DOI 10.1142/S021797922050321X.

241. Gurevich, Yu. G. Dember effect: Problems and solutions / Yu. G. Gurevich, A. V. Meriuts // Physics Letters A. – 2013. – Vol. 377, N 39. – P. 2673–2675. – DOI 10.1016/j.physleta.2013.08.003.

242. Мешковский, И. К. Фотоэлектрический и фотоманитный отклик пленок оксида индия-олова / И. К. Мешковский, С. А. Плясов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15, № 6(100). – С. 969–975.

243. Investigation of the sensitivity of ITO thin films to chemicals adsorbed on their surface / Yu. S. Zhidik, K. V. Zhuk, A. A. Ivanova [et al.] // Applied Physics. – 2023. – N 6. – P. 72–77. – DOI 10.51368/1996-0948-2023-6-72-77.

244. Исследование чувствительности пленок оксида индий-олова (ITO) к адсорбированным на их поверхность веществам / А. В. Майкова, Ю. В. Сахаров, Ю. С. Жидик, А. В. Мостовщиков // Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения: тезисы докладов Международной конференции. – Новосибирск, 2022. – С. 450–451.

245. Sakharov, Y. Energy efficient sensors based on carbon-modified silica films / Y. Sakharov, P. Troyan, Yu. Zhidik // 2019 International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON 2019 - Proceedings. – 2019. – Article number 8729582. – DOI 10.1109/SIBCON.2019.8729582.

246. Жидик, Ю. С. Слой растекания тока на основе пленок ITO для светодиодов синего цвета свечения / Ю. С. Жидик, Д. И. Засухин, О. Н. Минин, П. Е. Троян // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2025. – № 94. – С. 204–212.

247. Silver-Nanowire-Based Localized-Surface-Plasmon-Assisted Transparent Conducting Electrode for High-Efficiency Light-Emitting Diode / J.-Y. Kim, G.-G. Oh, E. Kim, H. S. Kim // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, No. 16. – P. 7747. – DOI 10.3390/app11167747.

248. Development of a semiconductor white light source with a high color rendering index / Yu. S. Zhidik, I. F. Garipov, S. R. Karpov [et al.] // *Applied Physics*. – 2024. – N 6. – P. 81–88.

249. Bogdanov, M. V., Bulashevich, K. A., Khokhlev, O. V. [et al.] // *Physica Status Solidi C*. – 2010. – Vol. 7, N 8. – P. 2129. – DOI 10.1002/PSSC.200983416.

250. Zhidik, Yu. S. Determination of optimal ITO current-spreading layer parameters for LEDs based on alingan heterostructures and developing a technology to form such layers on p-GaN surfaces / Yu. S. Zhidik // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2025. – Vol. 89, N 10. – P. 1896–1902.

251. Жидик, Ю. С. Расчет теплоотводящего и несущего покрытия при изготовлении светодиодов / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян, Д. Д. Каримбаев // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*. – 2011. – № 2-2 (24). – С. 73–76.

252. Жидик, Ю. С. Проблема создания теплоотводящего и несущего покрытия при изготовлении светодиодов / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян // *Научная сессия ТУСУР-2011 : материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – Томск, 2011. – С. 81–83.

253. Исследование влияния бомбардировки полупроводниковых подложек заряженными частицами на изменение их параметров / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян, А. А. Чистоедова [и др.] // *Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 3–8.

254. Изменение поверхностного сопротивления GaN при напылении тонкопленочных слоев методом магнетронного распыления / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян, А. В. Ильиных, Ю. В. Сахаров // *Электронные средства и системы управления : материалы докладов Международной научно-практической конференции*. – 2018. – № 1-1. – С. 68–70.

255. Schiller, S., Heisig, U., Goedicke, K. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1977. – Vol. 14, N 3. – P. 815. – DOI 10.1116/1.569273.

256. Жидик, Ю. С. Технология формирования покрытий на светодиодных гетероструктурах методом магнетронного распыления на примере нанесения

пленок ИТО / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 4 (34). – С. 52–55.

257. Патент на изобретение № 2601903 С2, Российская Федерация, МПК С23С 14/35, H01J 37/317, H01J 37/34. Способ напыления тонкопленочных покрытий на поверхность полупроводниковых гетероэпитаксиальных структур методом магнетронного распыления : № 2015108566/02 : заявл. 11.03.2015 : опубл. 10.11.2016 / Троян П. Е., Жидик Ю. С., Гумерова Г. И. ; патентообладатель ТУСУР. – 7 с.

258. Zhidik, Yu. S. Magnetron sputtering deposition of ITO films on semiconductor heteroepitaxial structures surface / Yu. S. Zhidik // 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. – Tomsk, 2024. – P. 1126–1131.

259. Chen, J. Ohmic Contacts on p-GaN / J. Chen, W. D. Brewer // Advanced Electronic Materials. – 2015. – Vol. 1, N 8. – P. 1. – DOI 10.1002/aelm.201500113.

260. Санько, С. А. Исследование спектральной чувствительности гетероструктурного фотодиода на основе GaAs / С. А. Санько, Д. Д. Каримбаев, Ю. С. Жидик // Электронные средства и системы управления : материалы докладов Международной научно-практической конференции. – 2020. – № 1-1. – С. 103–106.

261. Synthesis and properties of optically functionalized polythiophene having porphyrin side-chain / K. Iwasaki, A. Kimoto, S. Naya [et al.] // Synthetic Metals. – 2009. – Vol. 159, N 9-10. – P. 880–884. – DOI 10.1016/j.synthmet.2009.01.045.

262. SECM Investigations of Immobilized Porphyrins Films / Y. Leroux, D. Schaming, L. Ruhlmann, P. Hapiot // Langmuir. – 2010. – Vol. 26, N 18. – P. 14983–14989. – DOI 10.1021/LA101294S.

263. Spectroelectrochemical studies on ITO modified electrodes with a conducting cobalt (II) macrocycle film in the electrochemical reduction of CO₂ / P. Dreyse, G. Ramirez, A. Riquelme, M. Isaacs // Journal of the Chilean Chemical Society. – 2006. – Vol. 51, N 2. – P. 923–926. – DOI 10.4067/S0717-97072006000200017.

264. Efficient heterogeneous catalysis by pendant metalloporphyrin-functionalized polythiophenes for the electrochemical reduction of carbon dioxide / S. Watpathomsub,

J. Luangchaiyaporn, N. S. Sariciftci, P. Thamyongkit // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44, N 29. – P. 12486–12495. – DOI 10.1039/D0NJ01381A.

265. Ohno, H. Electron transfer reaction of poly(ethylene oxide)-modified hemoglobin on the ITO electrode in solid polymer electrolytes / H. Ohno, N. Yamaguchi, M. Watanabe // *Polymers for Advanced Technologies*. – 1993. – Vol. 4, N 2-3. – P. 133–138. – DOI 10.1002/pat.1993.220040212.

266. Selective and sensitive molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for detection of deltamethrin / E. Mutlu, A. Şenocak, E. Demirbaş, A. Koca // *Food Chemistry*. – 2025. – Vol. 463. – P. 141121.

267. Advancements in Transparent Conductive Oxides for Photoelectrochemical Applications / H. Wen, B. Weng, B. Wang, W. Xiao // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – P. 591. – DOI 10.3390/nano14070591.

268. Monitoring the Electrochemical Failure of Indium Tin Oxide Electrodes via Operando Ellipsometry Complemented by Electron Microscopy and Spectroscopy / A. Minenkov, S. Hollweger, J. Duchoslav, O. Erdene-Ochir // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2024. – Vol. 16. – P. 9517–9531.

269. Comparison of the Electrical, Optical, and Electrochemical Properties of Diamond and Indium Tin Oxide Thin-Film Electrodes / J. Stotter, Y. Show, S. Wang, G. Swain // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17, Is. 19. – P. 4880–4888.

270. Study of wet etching thin films of indium tin oxide in oxalic acid by monitoring the resistance / S. S. Mammana, A. Greatti, F. H. Luiz, F. I. da Costa // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 567. – P. 20–31. – DOI 10.1016/j.tsf.2014.07.027.

271. Etching of thin films of ITO in oxalic acid / S. S. Mammana, A. Greatti, F. H. Luiz, F. I. da Costa // *Proceedings of LatinDisplay & IDRC 2012*. – URL: https://www.researchgate.net/publication/280134516_Etching_of_thin_films_of_ITO_in_oxalic_acid (accessed: 17.06.2026).

272. Patent US N 6624087. Etchant for patterning indium tin oxide and method of fabricating liquid crystal display device using the same : заявл. 07.05.2001. – URL: <https://patents.justia.com/patent/6624087> (accessed: 17.06.2026).

273. Жидик, Ю. С. Исследование неорганических электрохромных материалов для их использования в иллюминаторах с динамическим затемнением / Ю. С. Жидик, П. Е. Троян, Е. Е. Воронюк // Вестник Московского авиационного института. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 160–166.

274. Патент на изобретение № 2528128 С1, Российская Федерация, МПК H01L 33/00, H01L 51/50. Способ изготовления органического светоизлучающего диода : № 2013110202/28 : заявл. 06.03.2013 : опубл. 10.09.2014 / Жидик Ю. С., Троян П. Е. ; патентообладатель ТУСУР. – 5 с.

275. Жидик, Ю. С. Технология формирования катодно-анодной части органических светоизлучающих диодов / Ю. С. Жидик, Ю. В. Сахаров, П. Е. Троян // Пленки и покрытия-2013 : труды 11-й Международной конференции. – 2013.

276. Тонкопленочные функциональные материалы на основе оксидов полупроводников для сенсibilизированных солнечных элементов на органических красителях / В. В. Козик, Л. П. Борило, Е. В. Кривоги́на [и др.] // Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири : сборник тезисов III международной конференции. – 2019. – С. 20.

277. Solaronix. Innovative solutions for solar professionals [Electronic resource]. – URL: <https://www.solaronix.com/materials/products/> (accessed: 17.06.2026).

278. Zhou, L. A Review of Icing Research and Development of Icing Mitigation Techniques for Fixed-Wing UAVs / L. Zhou, X. Yi, Q. Liu // Drones. – 2023. – Vol. 7. – P. 709. – DOI 10.3390/drones7120709.

279. Transparent Heaters: A Review / D. T. Papanastasiou, A. Schultheiss, D. Muñoz-Rojas, C. Celle // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30, N 21. – P. 1910225. – URL: https://hal.science/hal-02513426/file/TH_Review_revised_version_30_Jan_2020.pdf (accessed: 17.06.2026).

280. Review of exploration of aircraft de/anti-icing mechanism and airborne application of superhydrophobic materials / X. Wang, Q. Li, Yu. Wang, R. Kosonen // THERMAL SCIENCE. – 2025. – Vol. 29, N 4A. – P. 2899–2913.

281. Hosono, H. Transparent Conductive Oxides / H. Hosono, K. Ueda // Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. – 2017. – DOI 10.1007/978-3-319-48933-9_58.

282. Gordon, R. G. Criteria for choosing transparent conductors / R. G. Gordon // MRS Bulletin. – 2000. – Vol. 25, N 8. – P. 52–57.

283. Патент на полезную модель № 144827 U1, Российская Федерация, МПК H05B 3/84. Тонкопленочный нагревательный элемент : № 2014109514/07 : заявл. 12.03.2014 : опубл. 10.09.2014 / Жидик Ю. С., Троян П. Е., Сахаров Ю. В. ; заявитель ТУСУР. – 4 с.

284. Исследование температурной стабильности пленок оксида индий - олова (ITO) / Д. Е. Кузьменко, Ю. В. Сахаров, Ю. С. Жидик, А. В. Мостовщиков // Тезисы докладов Международной конференции «Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения». – Новосибирск, 2022. – С. 446–447.

285. Troyan, P. Investigation of temperature stability of ITO films characteristics / P. Troyan, Yu. Zhidik, E. Zhidik // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 143. – Article number 03010. – DOI 10.1051/matecconf/201814303010.

286. Терморегулирующее покрытие к-208Ср. Технология получения, свойства и их изменения в процессе эксплуатации при воздействии факторов космического пространства / В.П. Свечкин, А.А. Савельев, С.П. Соколова, О.В. Бороздина // Космическая техника и технологии. – 2017. – № 2(17). – С. 99–107.

287. ASTM E490-22 (2022). Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/350731569> (accessed: 17.06.2026).

288. ASTM E903-20 (2020). Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Sphere. – URL: <https://www.normsplash.com/Samples/ASTM/178588936/ASTM-E903-20-en.pdf> (accessed: 17.06.2026).

Приложение А

Копии охранных документов на результаты интеллектуальной деятельности



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2601903

**СПОСОБ НАПЫЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
СТРУКТУР МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015108566

Приоритет изобретения **11 марта 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **17 октября 2016 г.**

Срок действия патента истекает **11 марта 2035 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2729964

**Способ формирования оптически прозрачного омического
контакта к поверхности полупроводникового оптического
волновода электрооптического модулятора**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Томский
государственный университет систем управления и
радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Жидик Юрий Сергеевич (RU), Ишуткин Сергей
Владимирович (RU), Троян Павел Ефимович (RU)*

Заявка № 2019141844

Приоритет изобретения 17 декабря 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 августа 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 17 декабря 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 144827**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № **2014109514**

Приоритет полезной модели **12 марта 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации **31 июля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **12 марта 2024 г.**

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 202078

АДАПТЕР ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛАСТИНЫ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (RU)*

Авторы: *Жидик Юрий Сергеевич (RU), Ишуткин Сергей Владимирович (RU), Троян Павел Ефимович (RU)*

Заявка № 2020131796

Приоритет полезной модели 28 сентября 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 29 января 2021 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 28 сентября 2030 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 222410

ОПТИЧЕСКИЙ СОЕДИНИТЕЛЬ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (RU)*

Авторы: *Жидик Юрий Сергеевич (RU), Степаненко Михаил Валерьевич (RU), Цехановская Маргарита Сергеевна (RU), Шейнбергер Анна Андреевна (RU)*

Заявка № 2023130226

Приоритет полезной модели 21 ноября 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 22 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права
на полезную модель истекает 21 ноября 2033 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164ba196f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 18.07.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019660654

Picture Marker

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Жидик Юрий Сергеевич (RU), Ишуткин Сергей Владимирович (RU), Троян Павел Ефимович (RU)*



Заявка № 2019619407

Дата поступления 29 июля 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 09 августа 2019 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019660761

Reticle Mapper

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Жидик Юрий Сергеевич (RU), Ишуткин Сергей Владимирович (RU), Троян Павел Ефимович (RU)*



Заявка № 2019619323

Дата поступления 29 июля 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 13 августа 2019 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Иблиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019662832

Transformation XY to UV

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Жидик Юрий Сергеевич (RU), Ишуткин Сергей Владимирович (RU), Троян Павел Ефимович (RU)*

Заявка № 2019619410

Дата поступления 29 июля 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 03 октября 2019 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020665304

InGaAsP/InP MQW EOM Optimazer

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Степаненко Михаил Валерьевич (RU), Юнусов Игорь Владимирович (RU), Арыков Вадим Станиславович (RU), Троян Павел Ефимович (RU), Жидик Юрий Сергеевич (RU)*



Заявка № 2020664288

Дата поступления 19 ноября 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 26 ноября 2020 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021680950

Расчёт состава слоев мультиквантовых ям DFB лазера

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Арыков Вадим Станиславович (RU), Жидик Юрий Сергеевич (RU), Степаненко Михаил Валерьевич (RU), Троян Павел Ефимович (RU), Юнусов Игорь Владимирович (RU)*



Заявка № 2021680114

Дата поступления 10 декабря 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 16 декабря 2021 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат Вх02A5CF8C30B7ACF59A40A2F08092E9A118
Владелец **Ивлиев Григорий Петрович**
Действителен с 15.01.2021 по 15.01.2035

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021669291

**Программа для расчёта спектральных характеристик
коэффициентов пропускания и отражения систем
тонкая пленка – оптически прозрачная подложка**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Иванова Анна Андреевна (RU), Смирнов Серафим
Всеволодович (RU), Жидик Юрий Сергеевич (RU)*



Заявка № 2021668365

Дата поступления 19 ноября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 25 ноября 2021 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат Вх02A5CF8C30B7ACF59A40A2F08092E9A118
Владелец **Ивлиев Григорий Петрович**
Действителен с 15.01.2021 по 15.01.2035

Г.П. Ивлиев

Приложение Б

Документы, подтверждающие внедрение результатов диссертационного исследования



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ» (АО «НИИПП»)



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по научной работе АО «НИИПП»

 А.В. Васильев
 « 17 » 04 2026 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-олова и их применение в оптоэлектронных устройствах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.5 – Физическая электроника
Жидика Юрия Сергеевича

Научно-техническая комиссия в составе исполняющего обязанности начальника 110 отдела Санько С.А., начальника лаборатории разработки процессов нанесения тонких пленок материалов Минина О.Н. и инженера-технолога Засухина Д.И. настоящим актом подтверждает факт апробации в разрабатываемой продукции АО «НИИПП» следующих результатов диссертационной работы Жидика Ю.С.

1. Технологические режимы осаждения низкоомных оптически прозрачных пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления металлической мишени In/Sn в атмосфере смеси газов Ar/O₂.

2. Технология осаждения слоя растекания тока на основе пленок ИТО на поверхность p-GaN светодиодной гетероэпитаксиальной структуры InGaN/AlGaIn/GaN без ее деградации.

Технология и технологические режимы осаждения пленок ИТО, реализованные на оборудовании АО «НИИПП», позволили осаждать пленки ИТО с удельным сопротивлением менее $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см и коэффициентом пропускания более 90% на длине волны 450 нм, что делает возможным их применение в качестве слоя растекания тока для светодиодных кристаллов синего цвета свечения. Подтверждено, что использование буферного слоя из тонкой металлической плёнки In + Sn, осажденной методом магнетронного распыления мишени In/Sn в бескислородной среде перед осаждением основного слоя ИТО, способствует формированию качественного омического контакта на переходе p-GaN/ИТО с удельным контактным сопротивлением в диапазоне $10^{-3} - 10^{-4}$ Ом·см². Подтверждено, что использование слоя растекания тока на основе пленок ИТО с буферным подслоем из тонкой металлической плёнки In + Sn в синих планарных светодиодах позволяет увеличить их выходную оптическую мощность более чем в 2 раза по сравнению с полупрозрачным контактом Ni/Au.

И.о. начальника 110 отдела

 С.А. Санько

Начальник лаборатории

 О.Н. Минин

Инженер-технолог

 Д.И. Засухин

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-олова и их применение в оптоэлектронных устройствах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.5 – Физическая электроника
Жидика Юрия Сергеевича

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы Жидика Ю.С. были внедрены ООО «Лаборатория 23» в технологию изготовления низкоэмиссионных тонкопленочных покрытий, применяемых для снижения пропускания тепловой энергии через светопрозрачные конструкции зданий и сооружений.

Применение тонкого подслоя из оксида индия-олова, осаждаемого по разработанной Жидиком Ю.С. технологии на поверхность листового стекла методом реактивного магнетронного распыления, существенно повысило адгезию многослойных низкоэмиссионных тонкопленочных покрытий до значений больше 100 кг/см².

Директор
ООО «Лаборатория 23»,
к.т.н.

Инженер
ООО «Лаборатория 23»



Ю.Н. Юрьев

А.А. Рунц

«03» 06 2026 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО
«ДЕФАН»В. Г. Цуканов
«9» июля 2026 г.**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

результатов диссертационной на соискание ученой степени доктора
технических наук по специальности 1.3.5 – Физическая электроника
Жидика Юрия Сергеевича

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы
ведущего научного сотрудника лаборатории ИОР ТУСУР Жидика Ю.С. были
использованы ООО «ДЕФАН» при разработке прототипа
быстродействующего и сверхчувствительного кремниевого фотодетектора с
широким динамическим диапазоном в рамках выполнения договора с ТУСУР
№ 260218 от 18 февраля 2026 года.

Отработанные Жидиком Ю.С. технологические режимы осаждения
пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления мишени
In(90%)/Sn(10%) в кислородосодержащей атмосфере позволили обеспечить
следующие необходимые для изготовления прототипа кремниевого
фотодетектора параметры функционального оптически прозрачного
электропроводящего слоя: пропускание на длине волны 905 нм более 90% и
удельное поверхностное сопротивление 40 Ом/□ при средней толщине пленки
ИТО 200 нм.

Технолог

Руководитель направления Детектор, к.ф.-м.н

В.В. Дмитриева

Ю.И. Поздняков



634015, Россия, г. Томск,
ул. Циолковского, д. 19,
кабинет 318

+7 (3822) 900-530
office@tes-art.ru
www.tes-art.ru

АКТ

о внедрении (практическом использовании) результатов диссертационной работы
«Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-олова и
их применение в оптоэлектронных устройствах»
на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 1.3.5 – Физическая электроника

Автор:

Жидик Юрий Сергеевич, Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники (ТУСУР).

Сущность внедряемой разработки:

Защитное покрытие стёкол для подавления электромагнитных помех на основе
оптически прозрачных пленок оксида индия-олова с низким удельным сопротивлением.

Форма внедрения:

Прозрачные проводящие плёнки оксида индия-олова с удельным поверхностным
сопротивлением $5 \text{ Ом}/\square$ при толщине 500 нм эффективно использованы в качестве
защитного покрытия стёкол экранированных корпусов видеокамер.

Директор ООО НПК «ТЕСАРТ»


28.04.2026
И.О. Семкин/


"УТВЕРЖДАЮ"
Генеральный директор
ОАО «Тинт-ит»
Липов А.А.
 « 01 » МАРТА 2016 г.

А К Т

об использовании результатов кандидатской диссертационной работы
 «Прозрачные омические контакты для изделий гетероструктурной полупроводниковой оптоэлектроники»

Жидика Юрия Сергеевича

Результаты диссертационной работы «Прозрачные омические контакты для изделий гетероструктурной полупроводниковой оптоэлектроники», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в промышленном производстве электрохромных панелей открытым акционерным обществом «Тинт-ит» при отработке технологии напыления низкомных пленок ИТО на листовое стекло.

Рекомендованы к использованию ОАО «Тинт-ит»:

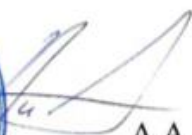
1. Последовательность отработки технологии напыления пленок ИТО методом реактивного магнетронного распыления мишени In/Sn в рабочей смеси газов $Ar+O_2$;
2. Способ нагрева стеклянных подложек при напылении до температур выше $150^{\circ}C$, приводящий к увеличению проводимости растущих пленок ИТО за счет более выраженной поликристаллической структуры;
3. Способ стимуляции роста пленок ИТО ионным ассистированием с энергией ионов не менее 50 эВ, приводящей к увеличению проводимости пленок ИТО за счет изменения их структуры, обусловленного разрывом или восстановлением химических связей.

Указанные рекомендации позволили значительно снизить удельное поверхностное сопротивление пленок ИТО до $10 \text{ Ом}/\square$ и повысить воспроизводимость получаемого результата.

Ген. директор
 ОАО «Тинт-ит»

Технический директор
 ОАО «Тинт-ит»




 А.А. Липов


 Д.А. Плеханов

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной
работе

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем управления
им. В.А. Трапезникова РАН (ИПУ
РАН),

к.ф.-м.н.

И.Н. Барабанов

« 18 » 12 2025 г.

**А К Т**

об использовании результатов диссертационной работы
«Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида
индия и их применение в оптоэлектронных устройствах»

Жидика Юрия Сергеевича

Комиссия в составе:

Председатель: Мещеряков Р.В., г.н.с. лаб 80

Члены комиссии: Романова М.А., н.с. лаб 80;

Тевяшов Г.К., н.с. лаб 80

подтверждает, что результаты диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких плёнок оксида индия и их применение в оптоэлектронных устройствах», представленной Жидиком Ю.С. на соискание учёной степени доктора технических наук, были использованы в лаборатории № 80 Киберфизических систем ИПУ РАН при разработке системы предотвращения запотевания и обледенения оптических окон бортовых видеокамер малых беспилотных летательных аппаратов. Формирование тонкоплёночного нагревательного элемента из ИТО на поверхности окна позволило поддерживать его температуру выше температуры запотевания, что улучшило качество видеосъёмки беспилотных летательных аппаратов при полётах на больших высотах.

Председатель:

Члены комиссии:

 / Р.В. Мещеряков
 / М.А. Романова
 / Г.К. Тевяшов



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева
Сибирского отделения
Российской академии наук
(ИОА СО РАН)

пл. Академика Зуева, д. 1, г. Томск, 634055
тел.: (3822) 492 738, факс: (3822) 492 086
e-mail: contact@iao.ru; www.iao.ru
ОКПО 03534050, ОГРН 1027000880268
ИНН/КПП 7021000893/701701001

03.04.2026 № 15305 - 11.4/ВН-16

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной
работе ИОА СО РАН, д.ф.-м.н.

В.В. Дудоров

«03» апреля 2026 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
«Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-
олова и их применение в оптоэлектронных устройствах»
Жидика Юрия Сергеевича

Комиссия в составе заведующего лабораторией радиوفотоники Шестерикова Е.В., младшего научного сотрудника Удалова А.А. и ведущего инженера Дробышева С.В., подтверждает, что результаты диссертационной работы Жидика Ю.С. были использованы в лаборатории радиوفотоники ИОА СО РАН при выполнении в рамках Программы ФНИ государственных академий наук на 2022 – 2025 годы проекта № 122041500075-5 «Исследование и разработка базовых принципов построения элементов радиофотонного тракта с частотами до 1 ТГц и построения систем на их основе». Разработанная Жидиком Ю.С. технология осаждения пленок оксида индия-олова (ИТО) с контролируемым значением концентрации электронов проводимости и комплексное исследование их электрофизических и оптических свойств позволили разработать перспективный для систем связи и лидарных систем обнаружения объектов прототип адсорбционного электрооптического модулятора на основе волновода Si_3N_4 , нагруженного ИТО.

Заведующий лабораторией
радиوفотоники, к.т.н.

 / Шестериков Е.В.

Мл. науч. сотр.

 / Удалов А.А.

Ведущий инженер

 / Дробышев С.В.



"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора по научной работе
Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Мамардашвили Н. Ж.

« 09 » сентября 2019 г.

А К Т

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Жидика Юрия Сергеевича на тему: «Прозрачные омические контакты для изделий гетероструктурной полупроводниковой оптоэлектроники»

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Жидика Ю.С. «Прозрачные омические контакты для изделий гетероструктурной полупроводниковой оптоэлектроники», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при проведении научных исследований процессов электрополимеризации порфиринов лабораторией «Новых материалов на основе макрогетероциклических соединений» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.

При проводимых исследованиях процессов электрополимеризации порфиринов были использованы пленки ИТО, нанесенные на стеклянные подложки по разработанной Жидиком Ю.С. технологии. Данные пленки ИТО показали высокую стойкость к электрохимическому воздействию химических сред и устойчивость к органическим растворителям.

Зав. лабораторией «Новых материалов
на основе макрогетероциклических соединений»
Института химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН

чл.-корр. РАН О.И. Койфман

Главный научный сотрудник лаборатории «Новых материалов
на основе макрогетероциклических соединений»
Института химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН

проф. В. И. Парфенюк

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора ИОНХ РАН


 чл.-корр. РАН Жижин К.Ю.

« 01 » / 04 2026 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-олова и их применение в оптоэлектронных устройствах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.5 – физическая электроника
Жидика Юрия Сергеевича

Настоящий акт подтверждает, что стеклянные подложки с тонкопленочным слоем ИТО, нанесённым по разработанной Жидиком Ю.С. технологии и имеющим поверхностное сопротивление менее 5 Ом/□, коэффициент пропускания в видимой области более 85% при толщине 100 нм, были успешно использованы в лаборатории химии координационных полиядерных соединений и в Центре Цвета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) при сборке сенсibilизированных красителями солнечных элементов (ССЭ) с конфигурацией: стекло / ИТО / мезопористый TiO_2 / безметалльный краситель / противозлектрод.

В результате проведенных исследований была отмечена высокая химическая стойкость осаждаемых пленок ИТО, зафиксировано улучшение адгезии мезопористого слоя TiO_2 к поверхности ИТО по сравнению с коммерческими аналогами, что позволило уменьшить количество шунтирующих дефектов в готовых элементах, а также достигнуто снижение последовательного сопротивления в готовых ССЭ по сравнению с контрольными образцами на основе коммерческих подложек.

Тонкие пленки ИТО, осаждаемые по разработанной Жидиком Ю.С. технологии, имеют практическую значимость и могут быть рекомендованы для использования в качестве альтернативы стандартным токопроводящим покрытиям при производстве фотовольтаических устройств.

Д.х.н., г.н.с. ИОНХ РАН,
Заведующий Центром Цвета



С.А. Козюхин



АКТ

использования результатов диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-олова и их применение в оптоэлектронных устройствах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.5 – физическая электроника

Жидика Юрия Сергеевича

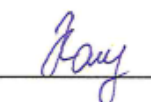
Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы Ю.С. Жидика были использованы на кафедре Неорганической химии Химического факультета НИ ТГУ при реализации проекта РФФИ №18-29-11037мк «Новые наноструктурированные функциональные материалы на основе сложных оксидов для оптически прозрачных электродов в устройствах фотовольтаики». Проект направлен на разработку новых подходов к синтезу наноструктурированных прозрачных проводящих оксидов, в том числе и модифицированных, для оптически прозрачных электродов с улучшенными функциональными характеристиками и создание на их основе перспективных функциональных материалов, применяемых в фотовольтаических устройствах III поколения.

При выполнении проекта Жидиком Ю.С. была разработана технология низкотемпературного синтеза оптически прозрачных проводящих электродов на основе оксида индия-олова (ИТО) методом реактивного ионно-плазменного распыления для лабораторных прототипов сенсibilизированных солнечных элементов с красителями на основе комплексов иридия(III) и безметалльными красителями на основе замещенного тиено[3,2-b]индола. Полученные по разработанной технологии пленки ИТО показали приемлемую для использования в сенсibilизированных солнечных элементах прозрачность в видимой области спектра и высокую электропроводность.

Профессор кафедры неорганической химии
НИ ТГУ, руководитель проекта,
д-р хим. наук, доцент

 С.А. Кузнецова

Доцент кафедры неорганической химии
НИ ТГУ, ответственный исполнитель проекта,
канд. техн. наук

 О.С. Халипова

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
инновациям ФГАОУ ВО «ТУСУР»
Куксенко С.Н.
«15» декабря 2025 г.**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

результатов диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия и их применение в оптоэлектронных устройствах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.5 – физическая электроника
Жидика Юрия Сергеевича

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы Ю.С. Жидика использованы в Научно-исследовательском институте светодиодных технологий (НИИ СТ) ТУСУР при выполнении I этапа опытно-конструкторской работы «Разработка базовой технологии изготовления особо плоских ОСИД-дисплеев методом принтерной печати» по государственному контракту №12411.1006899.11.055 от 05.04.2012 г.

Разработанная Жидиком Ю.С. технология осаждения тонких пленок ИТО с удельным сопротивлением менее $2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см и коэффициентом пропускания в видимой области спектра на уровне 80-90% была использована при формировании оптически прозрачных проводящих контактов для изготовления экспериментальных образцов органических светоизлучающих диодов.

Директор НИИ СТ,
руководитель ОКР
д-р техн. наук, профессор

 В.И. Туев



"ПРИТВЕРЖДАЮ"

Проректор по научной работе и
инновациям ТУСУР

Куксенко С.П.

2026 г.

АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

результатов диссертационной работы «Синтез, оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида индия-олова и их применение в оптоэлектронных устройствах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.5 – Физическая электроника Жидика Юрия Сергеевича

Мы, нижеподписавшиеся, руководитель государственного задания FEWM-2020-0040, к.т.н. Ерофеев Е.В. и руководитель государственного задания FEWM-2024-0004, к.т.н. Юнусов И.В. настоящим актом подтверждаем факт использования в лаборатории интегральной оптики и радиофотоники (ИОР) ТУСУР при выполнении указанных НИР результатов диссертационной работы Жидика Ю.С.

В государственном задании FEWM-2020-0040 «Теоретические и экспериментальные исследования сверхширокополосных оптоэлектронных устройств волоконно-оптических систем передачи информации и радиофотоники на основе фотонных интегральных схем собственной разработки» в период с 2022 по 2023 года были использованы результаты экспериментальных исследований изменения параметров плазмонного резонанса в структурах ИТО/диэлектрик при воздействии внешнего электрического поля с целью оценки возможности применения пленок ИТО в качестве активного слоя адсорбционного электрооптического модулятора для волоконно-оптических систем передачи информации.

В государственном задании FEWM-2024-0004 «Теоретические исследования и экспериментальная разработка оптической приставки для анализа параметров компонентов высокоскоростных волоконно-оптических систем передачи аналогового и цифрового сигналов» в 2025 году были использованы результаты экспериментальных исследований взаимодействия пленок ИТО с электромагнитным излучением в оптическом и терагерцовом диапазонах спектра. В результате проведенных исследований был разработан частотный фильтр на основе пленок ИТО, пропускающий электромагнитное излучение в видимом и ближнем ИК-диапазонах и одновременно экранирующий СВЧ излучение.

Указанные результаты представлены в отчетах по этим грантам.

Заведующий лабораторией ИОР,
к.т.н.

 Ерофеев Е.В.

В.н.с. лаборатории ИОР,
к.т.н.

 Юнусов И.В.