

УДК 53.06; 539.8; 532.6
EDN: OJXGBP

PACS: 68.35.bj, 68.55.J-, 68.35.Np



Способы управления свободной поверхностной энергией тонких пленок на основе оксидов индия и олова, полученных лазерно-ориентированным осаждением

А. С. Тойка, Н. В. Каманина

Исследовано влияние обработки поверхностей тонких пленок на основе оксидов индия и олова (ИТО) в плазме кислорода на свободную поверхностную энергию (СПЭ). Сравнились модификации на основе ИТО с углеродными нанотрубками, нанесенных методом лазерно-ориентированного осаждения, с поверхностями ИТО, полученных методом магнетронного распыления. Исследование проводилось при помощи измерения контактных углов смачивания с последующим расчетом СПЭ методом Оуэнса-Вендта. Показано, что при совместном использовании буфера на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и плазменной обработки поверхностей ИТО доступна перестройка полярных и дисперсионных компонентов СПЭ в диапазонах 0,1–67,5 мДж/м² и 9,7–22,7 мДж/м². Указанные подходы позволяют расширить функционал модификаций на основе ИТО с УНТ в оптической электронике.

Ключевые слова: свободная поверхностная энергия, оксиды индия и олова, углеродные нанотрубки, плазменная обработка.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-3-71-77

Введение

Оксид индия и олова (ИТО) – это вырожденный полупроводник с n -типом проводимости, который прозрачен в видимой и ближней инфракрасной (БИК) областях спектра. Физико-химические свойства тонких пленок ИТО, такие как, концентрация и подвижность носителей заряда – n_e и μ_e , оптическая ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}), свободная поверх-

ностная энергия (γ_s) зависят от способов и режимов их формирования (магнетронное распыление, термическое напыление, лазерные методы осаждения, центрифугирование), а также от методов пост-обработки (термический отжиг, плазменная обработка, травление, лазерная абляция) [1, 2, 3, 4]. Это позволяет в настоящее время использовать ИТО в качестве прозрачных электрических контактов в солнечных элементах [5], светоизлучающих устройствах [6] и модуляционной технике [7].

Тойка Андрей Сергеевич^{1,2}, аспирант, м.н.с.

E-mail: astoikka.nano@gmail.com

Каманина Наталия Владимировна^{1,2,3,4}, профессор, в.н.с., зав. лаб., д.ф.м.-н.

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина).

Россия, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5.

² Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Россия, 188300, Гатчина, Орлова роща, 1.

³ АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова».

Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36/1.

⁴ АО «ГОИ им. С. И. Вавилова».

Россия, 199053, Санкт-Петербург, Кадетская линия В. О., 5.

Статья поступила в редакцию 26.02.2024

После доработки 19.03.2024

Принята к публикации 28.03.2024

Шифр научной специальности: 2.2.2

© Тойка А. С., Каманина Н. В., 2024

Сосредоточимся в текущей работе на проблеме перестройки свободной поверхностной энергии (СПЭ, γ_s) тонких пленок ИТО. Варьирование указанного параметра позволяет расширить функциональные возможности ИТО и использовать данный материал в независимых друг от друга областях науки и техники: в качестве ориентирующих покрытий в нематических жидкокристаллических (НЖК) устройствах (изменение угла преднаклона жидких кристаллов путем изменения СПЭ покрытия) [8], перестраиваемых поверхностей для зародышеобразования кристаллов (управление критическим радиусом и величиной энергетического барьера при нуклеации за счет контактного угла смачивания) [9], основы для микрофлюидных чипов (управление трением на границе раздела жидкость-ИТО за счет перестройки состояний Венцеля и Касси-Бакстера) [10].

Свободная поверхностная энергия тонких пленок ИТО зависит от материала подложек, как это было показано в работе [11] при осаждении в термоэлектронной вакуумной дуге на стекло, полиэтилен и кремний (Si). При данном подходе электрооптические, термо-физические и механические свойства системы кардинально меняются, что вводит ряд ограничений. В статье [12] было установлено, что стандартные методы очистки поверх-

ности, а именно: использование ультразвуковой (УЗ) ванны и последовательная обработка водой с изопропиловым спиртом (RCA-метод) – позволяют краткосрочно изменить СПЭ поверхности ИТО. Прецизионная и долгосрочная перестройка СПЭ достигается при использовании буферных слоев в нанометровом масштабе [13, 14, 15]. В случае напыления тонких пленок металлов золота (Au) и серебра (Ag) [13, 14] на ИТО, полученное методом магнетронного распыления, возникает задача поиска оптимальной геометрии, при которой достигается оптимум между значением изменения СПЭ и потерями за счет потери на поглощение. При лазерно-ориентированном осаждении углеродных нанотрубок (УНТ) необходимо учитывать влияние шероховатости [15]. Отметим, что указанные процедуры способствуют варьированию дисперсионной составляющей СПЭ (γ_s^d) при относительно малых изменениях полярной компоненты (см. табл. 1). Известной методикой увеличения полярной составляющей СПЭ (γ_s^p) является обработка поверхности при помощи плазмы, которая активно используется для последующего центрифугирования [16, 17]. В частности, было проведено исследование по влиянию обработки поверхности ИТО в плазме кислорода (O_2) [18]. Сравнительные данные представлены по СПЭ в таблице ниже.

Таблица 1

Свободная поверхностная энергия модификаций на основе ИТО

Метод получения	Материал подложки	Условия обработки	Свободная поверхностная энергия, мДж/см ²			Ссылка
			γ_s^p	γ_s^d	γ_s	
Термоэлектронная вакуумная вода	Стекло	X	X	X	20	[11]
	Полиэтилен		X	X	16	
	Si		X	X	24	
Магнетронное распыление	Стекло	X	*	26,6 ± 2	29,3 ± 1,5	[12]
		УЗ ванна		38,4 ± 2	39,5 ± 1,5	
		RCA		38 ± 2	56,7 ± 1,5	
Магнетронное распыление	Поликарбонат	X	0,64	31,95	32,59	[13]
		Осаждение буферного слоя с Au	0,85	33,26	34,11	
Магнетронное распыление	Стекло	X	0,42	26,88	27,30	[14]
		Осаждение буферного слоя с Ag	0,11	25,05	25,17	
Лазерно-ориентированное осаждение	Стекло	X	8,2	22,2	30,4	[15]
		Осаждение буферного слоя с УНТ	0,8–1,8	25,0–31,4	26,3–33,2	
Не указаны		X	38,67	28,63	67,30	[18]
		Обработка в плазме O ₂	43,1	30,5	73,6	

* Использовался расчет по методу Ван Осса [19].

Текущая работа посвящена исследованию влияния обработки поверхности на основе ИТО с УНТ в плазме кислорода на свободную поверхностную энергию. Данный подход обусловлен необходимостью управления в широком диапазоне, как полярной, так и дисперсионной компонентами СПЭ.

Материалы и методы

Формирование тонких пленок ИТО на стеклянных подложках марки крон К8 осуществлялось методом лазерно-ориентированного осаждения [4] с использованием CO_2 -лазера ($\lambda = 10,6$ мкм; $P \approx 30$ Вт, диаметр пучка 5 мм). Источником ИТО служили гранулы марки Ceras. Inc. со стехиометрическим составом $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$. Затем на пленки ИТО LOD-методом наносились одностенные углеродные нанотрубки (УНТ) марки Aldrich (No. 704121, преимущественная хиральность $\langle 7,6 \rangle$ – полупроводниковая). При этом, в процессе осаждения УНТ использовалось управляющее поле со средней напряженностью $E = 100$ В/см, 200 В/см и 600 В/см соответственно. Применение управляющего поля позволяло ориентированно осажать УНТ на подложки с ИТО. Для сравнения, также использовались коммерческие ИТО (Sigma-Aldrich, метод напыления – MS). Плазменная обработка в атмосфере O_2 проходила при рабочем давлении $0,30 \pm 0,05$ мбар при варьировании мощности генератора в диапазоне $W = 10\text{--}30$ Вт при фиксированном времени воздействия 3 минуты. Для анализа СПЭ обработанных поверхностей использовалась методика измерения краевого угла смачивания, описанная подробно в исследовании [20]. Работа была выполнена на установке ОСА 15ЕС (DataPhysics). В качестве тестовых жидкостей использовались: дистиллированная вода с полярной (γ_i^p) и дисперсионной (γ_i^d) компонентами поверхностного натяжения – 48,8 мН/м и 24,0 мН/м; изопропиловый спирт (ИПС) – $\gamma_i^p = 0,7$ мН/м и $\gamma_i^d = 24,0$ мН/м.

Результаты и обсуждение

В исходном состоянии контактный угол смачивания (θ_{CA}) поверхности ИТО с УНТ каплями воды превышает 110° , в то время как на образцах с коммерческим ИТО среднее значение θ_{CA} составляет $62,6^\circ$ (см. рисунок). При использовании плазменной обработки поверхностей ИТО с УНТ при $W = 10$ Вт происходит активация поверхности, обусловленная обрывом связей в приповерхностных слоях. При данном условии активация затрагивает лишь часть апертуры, что проявляется в снижении контактного угла до уровня $54\text{--}73^\circ$. С течением времени, под воздействием атмосферы, оборванные связи замыкаются, что проявляется в увеличении θ_{CA} до $90\text{--}94^\circ$ и $92\text{--}97^\circ$ при временах после обработки 30 ± 1 мин и 60 ± 1 мин соответственно. При $W = 10$ Вт релаксация θ_{CA} в исходное состояние занимает до 3 часов. В случае использования плазменной обработки поверхностей с $W = 20$ Вт значительная часть апертуры образцов ИТО с УНТ подвергается активации, что проявляется в снижении θ_{CA} до уровня ниже 10° . Релаксация в исходное состояние длится в течение 5–8 часов. С последующим увеличением мощности генератора до 30 Вт при плазменной обработке поверхности ИТО с УНТ наблюдаются необратимые изменения, связанные с деформацией поверхности и с последующим выходом в состояние насыщения ($\theta_{\text{CA}} = 46\text{--}52^\circ$) в течение 3 суток.

Параллельно с каплями воды на поверхность тестируемых образцов наносился изопропиловый спирт (ИПА). По измеренным контактным углам был выполнен расчет свободной поверхностной энергии на основе метода Оуэнса-Вендта. Подробная методика расчета в приложении к ИТО описана в работе [20]. Сравнительные данные представлены в таблице 2.

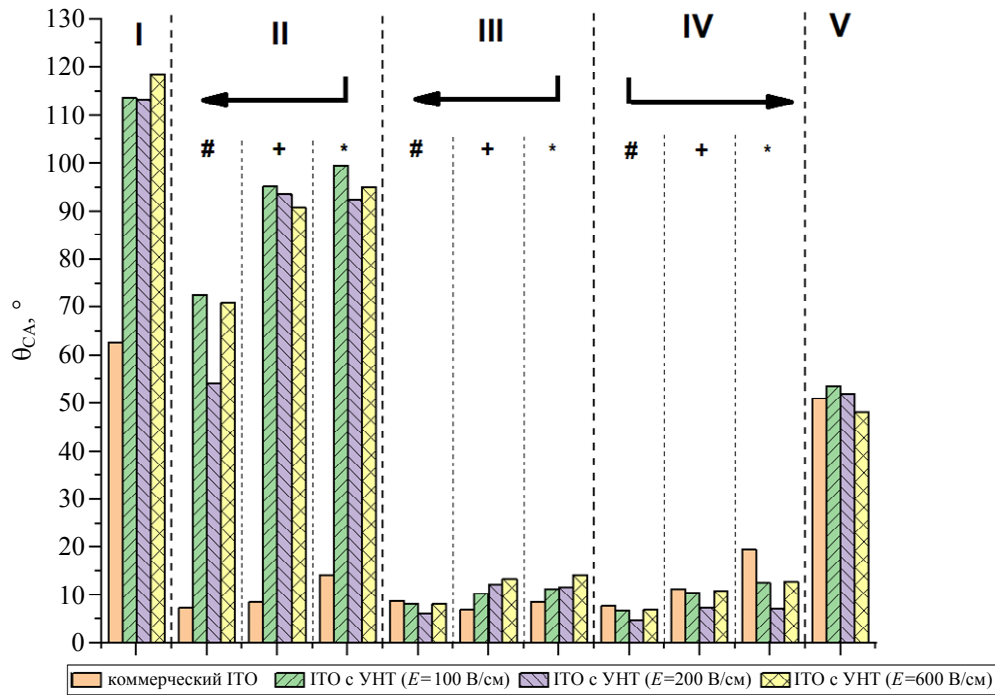


Рисунок. Зависимость контактного угла каплей дистиллированной воды на модификациях ИТО в зависимости от обработки поверхности в плазме O_2 : до обработки (I); обработка с мощностью генератора 10 Вт (II), 20 Вт (III) и 30 Вт (IV); после обработки в состоянии насыщения (V), а также в зависимости от времени после обработки: 3 ± 1 мин (#), 30 ± 1 мин (+), 60 ± 1 мин (*)

Таблица 2

Влияние плазменной обработки на СПЭ модификаций ИТО

Режим осаждения	Мощность генератора, Вт	$\theta_{CA}, ^\circ$		СПЭ, мДж/см ²		
		Вода	ИПС	γ_s^p	γ_s^d	γ_s
ИТО с УНТ $E = 100$ В/см	Исходное состояние	113,7	8–12	< 0,1	21,4–21,7	21,4–21,7
	10	72,8	7–10	16,2–16,3	14,9–15,1	31,1–31,4
	20	8,0	< 5	66,8–66,9	9,7–9,8	76,5–76,7
	30	6,8	< 5	67,1–67,2	9,7–9,8	76,8–78,0
	Насыщение	53,7	< 5	33,5–33,6	12,7–12,8	46,2–46,4
ИТО с УНТ $E = 200$ В/см	Исходное состояние	113,4	8–10	< 0,1	21,7–21,9	21,7–21,9
	10	54,3	7–10	33,0–33,1	12,7–12,8	45,7–45,9
	20	6,2	< 5	67,2–67,3	9,7–9,8	67,9–68,1
	30	4,8	< 5	67,4–67,5	9,7	77,1–77,2
	Насыщение	52,1	< 5	35,1	12,5–12,6	47,6–47,7
ИТО с УНТ $E = 600$ В/см	Исходное состояние	119,6	9–11	0,5	22,6–22,7	23,1–23,2
	10	70,9	7–10	17,7–17,8	14,8–14,9	32,5–32,7
	20	8,0	< 5	66,8–66,9	9,7–9,8	76,5–76,7
	30	6,9	< 5	67,0–67,1	9,7–9,8	76,7–76,9
	Насыщение	48,2	< 5	38,9	12,1–12,2	51,1–51,2
Коммерческий ИТО	Исходное состояние	62,6	8–13	25,1–25,5	13,5–13,7	38,6–39,2
	10	7,2	10–11	67,3–67,4	9,6	76,9–77,0
	20	8,6	8–9	66,8–66,9	9,7	76,5–76,6
	30	7,6	< 5	66,9–67,0	9,7–9,8	76,6–76,8
	Насыщение	51,1	9–10	36,2–36,3	12,3	48,5–48,6

Примечательно, что в случае ИТО с УНТ активация поверхности происходит при больших мощностях, в сравнении с коммерческими структурами ИТО. При переходе из исходного состояния в насыщение посредством активации и последующей релаксации происходит перераспределение механизмов ориентации – от дисперсионных к полярным. Соотношения СПЭ между исходными состояниями и насыщением, с учетом поправок на неоднородности, для поверхностностей ИТО с УНТ – соизмеримы.

Заключение

На основе полученных в настоящей работе данных по СПЭ модификаций поверхностей ИТО с УНТ и сопоставления с литературными источниками, можно прийти к следующим выводам:

1) Использование плазменной обработки способствует увеличению полярной компоненты СПЭ поверхностей на основе ИТО.

2) Существуют условия, при которых эффект имеет обратимый характер. В данной работе это соответствует давлению кислорода $0,30 \pm 0,05$ мбар при $W = 10\text{--}20$ Вт. С последующим ростом мощности генератора наблюдается активация и деструкция поверхности с релаксацией в состояние насыщения, отличного от исходного.

3) При совместном использовании буферного слоя на основе УНТ и плазменной обработки, удается обеспечивать перестройку СПЭ в широком диапазоне ($21,4\text{--}77,2$ мДж/см²) с возможностью перестройки, как полярной, так и дисперсионной компонентов.

Поверхности на основе ИТО с УНТ с указанными имеют приложения в жидкокристаллических технологиях, микрофлюидных приложениях, а также для задач нуклеации.

Данное исследование было частично поддержано при помощи гранта РФФ № 24-23-00021.

Авторы выражают свою признательность коллегам из лаборатории «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств» АО «НПО «ГОИ им. С. И. Вавилова» за обсуждение результатов на лабораторных семинарах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ozkartal A. / Vacuum. 2019. Vol. 168. № 108799. P. 1–6.
2. Adurodija F. O., Izumi H., Ishihara T., Yoshiooka H., Motoyama M., Murai K. / Journal of Vacuum Science & Technology A. 2000. Vol. 18. № 814. P. 814–818.
3. Dong L., Zhu G. S., Xu H. R., Kiang X. P., Zhang X. Y., Zhao Y. Y., Yan D. L., Yuan L., Yu A. B. / Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30. № 8047. P. 8047–8054.
4. Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студенов В. И. Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела среды твердая подложка-покрытие. Патент на изобретение № 2405177 (РФ). 2010.
5. Chen Y., Du Chaoling D., Sun L., Fu T., Zhang R., Rong W., Cao W., Li X., Shen H., Shi D. / Scientific reports. 2021. Vol. 11. № 14550. P. 1–9.
6. Kim S., Oh H., Jeong I., Kang G., Park M. / ACS Appl. Mater. 2021. Vol. 3. № 7. P. 3207–3217.
7. Kamanina N. V., Toikka A. S., Barnash Ya. V., Redka D. N., Lihkomanova S. V., Zybisoa Yu. A., Kyzhakov P. V., Jovanovic Z. M., Jovanovic S. / Liquid Crystals and their application. 2022. Vol. 22. № 4. P. 83–91.
8. Yokoyama H. / Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. Vol. 165. № 1. P. 265–316.
9. Barua P., Hwang I. / Materials. 2023. Vol. 16. № 2111. P. 1–29.
10. Lu L., Gunasekaran S. / Talanta. 2019. Vol. 194. P. 709–716.
11. Elmas S., Korkmaz S., Pat S. / Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30. P. 8876–8882.
12. Besbes S., Ben Ouada H., Davenas J., Ponsonnet L., Jaffrezic N., Alcouffe P. / Materials Science and Engineering: C. 2006. Vol. 26. № 2-3. P. 505–510.
13. Ozbay S., Erdogan N., Erden F., Ekmekcioglu M., Ozdemir M., Aygun G., Ozyuzer L. / Applied Surface Science. 2020. Vol. 529. № 147111. P. 1–37.
14. Ozbay S., Erdogan N., Erden F., Ekmekcioglu M., Rakop B., Ozdemir M., Aygun G. / Applied Surface Science. 2021. Vol. 567. № 150901. P. 1–11.
15. Toikka A., Ilin M., Kamanina N. / Coatings. 2024. Vol. 14. № 178. P. 1–16.
16. Polat O., Bhethanabotla V. R., Ayyala R. S., Sahiner N. / Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2023. Vol. 43. P. 737–756.
17. Chytrosz-Wrobel P., Golda-Cepa M., Stodolak-Zych E., Rysz J., Kotarba A. / Applied Surface Science Advances. 2023. Vol. 18. № 100497. P. 1–12.
18. Gao X., Lin B., Lin J., Chen H., Wu Z. / Displays. 2023. Vol. 76. № 102373. P. 1–5.
19. Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J. / Chem. Rev. 1988. Vol. 88. № 6. P. 927–941.
20. Тойкка А. С., Федорова Л. О., Каманина Н. В. / Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 1. С. 91–100.

Methods for changing the free surface energy of thin films based on indium and tin oxides obtained by laser-oriented deposition

A. S. Toikka^{1,2} and *N. V. Kamanina*^{1,2,3,4}

¹ St. Petersburg Electrotechnical University
5 ul. Professora Popova, St. Petersburg, 197022, Russia

² Petersburg Nuclear Physics Institute
1 Orlova Roshcha, Gatchina, 188300, Russia

³ Joint Stock Company Scientific and Production Corporation S. I. Vavilov State Optical Institute
36/1 Babushkina st., St. Petersburg, 192171, Russia

⁴ Vavilov State Optical Institute
5 Kadetskaya liniya V. O., St. Petersburg, 199053, Russia

Received 26.02.2024; revised 19.03.2024; accepted 28.03.2024

This work is devoted to the study of the effect of surface treatment of thin films based on indium tin oxides (ITO) in oxygen plasma on surface free energy (SFE). Modifications based on ITO with carbon nanotubes deposited by laser-oriented deposition were compared with ITO surfaces obtained by magnetron sputtering. The study was carried out by measuring contact wetting angles followed by calculating the SPE using the Owens-Wendt method. It has been shown that with the combined use of a CNT-based buffer and plasma treatment of ITO surfaces, a restructuring of the polar and dispersive components of the SFE is possible in the ranges of 0.1–67.5 mJ/m² and 9.7–22.7 mJ/m². These approaches make it possible to expand the functionality of modifications based on ITO with CNTs in optical electronics.

Keywords: surface free energy, indium tin oxides, carbon nanotubes, plasma treatment.

REFERENCES

1. Ozkartal A., Vacuum **168** (108799), 1 (2019).
2. Adurodija F. O., Izumi H., Ishihara T., Yoshioka H., Motoyama M. and Murai K., Journal of Vacuum Science & Technology A. **18**, 814 (2000).
3. Dong L., Zhu G. S., Xu H. R., Kiang X. P., Zhang X. Y., Zhao Y. Y., Yan D. L., Yuan L. and Yu A. B., Journal of Materials Science: Materials in Electronics **30**, 8047 (2019).
4. Kamanina N. V., Vasil'ev P. Ya. and Studeonov V. I. Optical coating based on oriented in electric field carbon nanotubes for optical instrumentation, micro- and nanoelectronics when leveling the interface medium: solid substrate - coating. Patent for invention № 2405177 (RF). 2010.
5. Chen Y., Du Chaoling D., Sun L., Fu T., Zhang R., Rong W., Cao W., Li X., Shen H. and Shi D., Scientific reports **11** (14550), 1 (2021).
6. Kim S., Oh H., Jeong I., Kang G. and Park M., ACS Appl. Mater. **3** (7), 3207 (2021).
7. Kamanina N. V., Toikka A. S., Barnash Ya. V., Redka D. N., Lihkomanova S. V., Zybtsova Yu. A., Kyzhakov P. V., Jovanovic Z. M. and Jovanovic S., Liquid Crystals and their application **22** (4), 83 (2022).
8. Yokoyama H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165** (1), 265 (1988).
9. Barua P. and Hwang I., Materials **16** (2111), 1 (2023).
10. Lu L. and Gunasekaran S., Talanta **194**, 709 (2019).

11. Elmas S., Korkmaz S. and Pat S., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30**, 8876 (2019).
12. Besbes S., Ben Ouada H., Davenas J., Ponsonnet L., Jaffrezic N. and Alcouffe P., *Materials Science and Engineering: C* **26** (2-3), 505 (2006).
13. Ozbay S., Erdogan N., Erden F., Ekmekcioglu M., Ozdemir M., Aygun G. and Ozyuzer L., *Applied Surface Science* **529** (147111), 1 (2020).
14. Ozbay S., Erdogan N., Erden F., Ekmekcioglu M., Rakop B., Ozdemir M. and Aygun G., *Applied Surface Science* **567** (150901), 1 (2021).
15. Toikka A., Ilin M. and Kamanina N., *Coatings* **14** (2), 178 (2024).
16. Polat O., Bhethanabotla V. R., Ayyala R. S. and Sahiner N., *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **43**, 737 (2023).
17. Chytrosz-Wrobel P., Golda-Cepa M., Stodolak-Zych E., Rysz J. and Kotarba A., *Applied Surface Science Advances* **18** (100497), 1 (2023).
18. Gao X., Lin B., Lin J., Chen H. and Wu Z., *Displays* **76** (102373), 1 (2023).
19. Van Oss C. J., Chaudhury M. K. and Good R. J., *Chem. Rev.* **88** (6), 927 (1988).
20. Toikka A. S., Fedorova L. O. and Kamanina N. V., *Opticheskii zhurnal* **91** (1), 91 (2024) [in Russian].