

13.1;06.5

Особенности морфологии поверхности тонких проводящих пленок оксидов индия и олова, полученных методом лазерно-ориентированного осаждения

© А.С. Тойкка^{1,2}, Н.В. Каманина^{1–3}¹ Санкт-Петербургский электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Отделение перспективных разработок, Гатчина, Ленинградская обл., Россия³ АО „Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“/

АО „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: atoikka@obraz.pro

Поступило в Редакцию 8 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 30 октября 2023 г.

Принято к публикации 1 ноября 2023 г.

Исследовано влияние напряженности управляющего электрического поля на свойства поверхности лазерно-осажденных тонких пленок на основе оксидов индия и олова (ИО). Показано, что с ростом напряженности управляющего поля снижается шероховатость покрытий с 3.4 до 0.4 nm. При смачивании каплями дистиллированной воды установлено, что в образцах, осажденных при поле $E = 0$ V/cm, реализуется состояние Касси–Бакстера, при $E = 100$ V/cm наблюдается переход в состояние Венцеля, а при дальнейшем росте напряженности электрического поля в процессе осаждения ИО проявляется динамика в направлении к модели идеально гладкой поверхности.

Ключевые слова: лазерно-ориентированное осаждение, оксиды индия и олова, прозрачные проводящие контакты.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.02.56982.19722

Оксид индия-олова (ИО) — вырожденный полупроводник с *n*-типом проводимости. Благодаря спектральным свойствам, относительно доступной технологии варьирования стехиометрического состава, а также низкому электрическому сопротивлению тонкие пленки на основе ИО выполняют функции прозрачных контактов в модуляционной и дисплейной технике, в солнечных элементах и датчиках [1–4]. Свойства поверхности ИО могут значительно перестраиваться [5,6], что также позволяет рассматривать данный материал в качестве подложек для задач микрофлюидики и нанесения функциональных слоев методом spin-coating [7]. Научная и практическая проблема разработки ИО-покрытий связана с поиском методов осаждения и обработки, которые позволяют адаптировать этот материал под обширный перечень указанных направлений. Магнетронное и термическое напыление используется для массового производства, однако поверхность ИО получается относительно шероховатой [8] и наблюдается большая потеря материала. Атомно-слоевое осаждение позволяет получать более однородные покрытия [9], однако масштабы производства ограничены высокой стоимостью оборудования. Отдельно выделим лазерные способы осаждения [10,11], в которых поток осаждаемых частиц управляется при помощи оптических параметров. Более того, вакуумный пост механически отделен от оптической схемы, что является весомым преимуществом при обслуживании установок. При рассмотрении метода лазерно-

ориентированного осаждения [11] следует выделить возможности дополнительного ориентирования осаждаемых частиц при помощи электрического поля, использование широкого перечня матричных материалов, осаждаемых частиц и используемых подложек [12,13]. Также в случае лазерно-ориентированного осаждения ИО доступна дополнительная обработка поверхности при помощи прямой лазерной абляции и обработки поверхностными электромагнитными волнами [14].

Настоящая работа посвящена возможности перестройки рельефа поверхности пленок ИО при варьировании управляющего электрического поля в процессе их осаждения. Данный подход обусловлен кардинальным изменением механизмов смачивания при варьировании режимов осаждения. Сравнивались группы образцов тонких пленок ИО с толщиной в диапазоне 95–108 nm и среднеквадратической шероховатостью до 3.4 ± 1.1 nm, которые осаждались при отсутствии управляющего электрического поля ($E = 0$ V/cm), а также при напряженностях поля 100, 200 и 600 V/cm. Для всех осажденных структур использовался CO₂-лазер ($\lambda = 10.6$ μ m) с рабочей мощностью 30 W, диаметром пучка 5 mm и скоростью обработки 3 cm/s. Источником ИО служили гранулы марки Cerac Inc. ((In₂O₃)_{0.9}–(SnO₂)_{0.1}, 99.99%, дисперсность 3–12 mm). Осаждение тонких пленок происходило на подложки на основе оптического стекла крон К8. Для диагностики поверхности использовались сканирующий электронный микроскоп

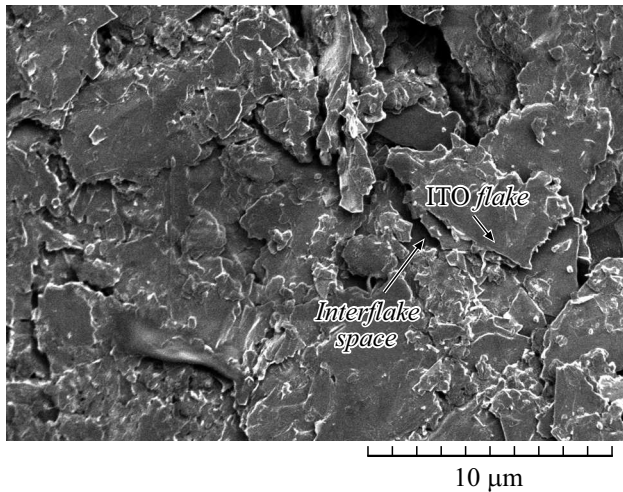


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности пленки ИТО, полученной методом лазерно-ориентированного осаждения.

„FEI Quanta“ (рабочее давление 10^{-4} Па, ускоряющее напряжение 1 kV), атомно-силовой микроскоп (АСМ) „Solver Next NT-MDT“ (контактный режим, частота сканирования 1 Hz, область сканирования $10 \times 10 \mu\text{m}$), система измерения контактного угла смачивания OCA 15EC DataPhysics (метод лежащей капли, тестовая жидкость — дистиллированная вода с полярной и дисперсионной составляющими поверхностного натяжения 48.1 и 24.1 mN/m), эллипсометр J.A. Woolam M-2000RCE (режим рефлектометрии, усреднение по 26 точкам в пределах апертуры).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), для всех указанных режимов поверхность лазерно-осажденных пленок ИТО является зернистой с характерными зазорами (рис. 1).

Анализ АСМ-сканов поверхностей ИТО свидетельствует о том, что с ростом напряженности электрического поля (E) в процессе осаждения ИТО средняя арифметическая шероховатость поверхности (S_a) снижается. При отсутствии поля $S_a = 3.4 \pm 1.1 \text{ nm}$, при $E = 100 \text{ V/cm}$ $S_a = 1.6 \pm 0.4 \text{ nm}$, при последующем росте напряженности $S_a = 0.6 \pm 0.2 \text{ nm}$ ($E = 200 \text{ V/cm}$) и $\Delta S_a = 0.4 \pm 0.3 \text{ nm}$ ($E = 600 \text{ V/cm}$). Различия рельефа поверхностей пленок ИТО, осажденных при разных условиях, наглядно проявляются при сравнении контактного угла смачивания (θ_{CB}), который в общем случае определяется следующим образом [15]:

$$\cos \theta_{CB} = r f \cos \theta_Y + (f - 1). \quad (1)$$

Величина θ_{CB} соответствует контактному углу для состояния Касси–Бакстера, в котором параметр f — доля площади границы раздела твердое тело–жидкость. Параметр r соответствует отношению площади контакта поверхности с каплей к площади сечения капли в плоскости контакта. При $f = 1$ состояние Касси–Бакстера переходит в состояние Венцеля. При $r = 1$ состояние

Венцеля переходит в модель идеально гладкой поверхности, наблюдается равновесный угол смачивания (θ_Y), зависящий от компонент свободной поверхностной энергии (γ_s^p, γ_s^d) и поверхностного натяжения (γ_l^p, γ_l^d) [15]:

$$\frac{(\gamma_l^p + \gamma_l^d)(1 + \cos \theta_Y)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}. \quad (2)$$

Индекс p соответствует полярным компонентам, а индекс d — дисперсионным. В [16] показано варьирование γ_s в пределах 16–24 mJ/m², что отвечает $\theta_{CB} = 98$ –110°. Встречаются также сведения, что ИТО обладает выраженными гидрофильными свойствами ($\theta_{CB} = 64^\circ$) [17].

Таким образом, компоненты свободной поверхностной энергии ИТО, которые являются особенностями самого материала, в значительной степени зависят от материала подложек, методов осаждения и последующей обработки. Следовательно, фиксированного теоретического значения θ_Y для ИТО, по-видимому, не существует. Статистические данные по смачиванию лазерно-осажденных пленок ИТО каплями дистиллированной воды представлены на рис. 2.

На основе сравнительных данных можно утверждать, что при отсутствии электрического поля в процессе осаждения ИТО поверхность является гидрофобной. Это соответствует $\theta_Y \approx 92$ –95°, $3 < r < 5$ и $0.6 < f < 0.9$ (состояние Касси–Бакстера). При $E = 100 \text{ V/cm}$ поверхность ИТО также является относительно шероховатой, однако недостаточной для формирования устойчивой воздушной прослойки между неоднородностями. Из сопоставления опытных данных с аналитическим расчетом следует, что $\theta_Y \approx 85$ –87°, $2.5 < r < 4.5$ и $0.9 < f < 1$ (состояние, близкое к состоянию Венцеля). Поверхности ИТО, соответствующие условиям осаждения $E = 200$ и 600 V/cm , имеют относительно низкую шероховатость. Поэтому при рассмотрении явления смачивания можно воспринимать данные состояния как близкие к модели идеально гладких поверхностей. Однако из рис. 2 следует, что для данных условий характерны значительные флуктуации контактного угла смачивания. Из анализа выражения (1) следует, что θ_Y соответствует пограничному состоянию между гидрофильным и гидрофобным.

Влияние электрического поля в процессе осаждения ИТО также проявляется в рефрактивных свойствах поверхностей тонких пленок. С ростом напряженности электрического поля возрастает коэффициент отражения (рис. 3). Данный результат может быть объяснен снижением количества воздушных зазоров на поверхности ИТО и соответствующим увеличением плотности упаковки. Поскольку коэффициент преломления ИТО выше, чем у воздуха, в пределах апертуры оптического пучка отражается больший световой поток. Вместе с тем необходимо учесть, что на рис. 3 представлены данные для поляризованных компонент, что в большей степени характеризует зеркальное отражение (R_ϕ). Поскольку

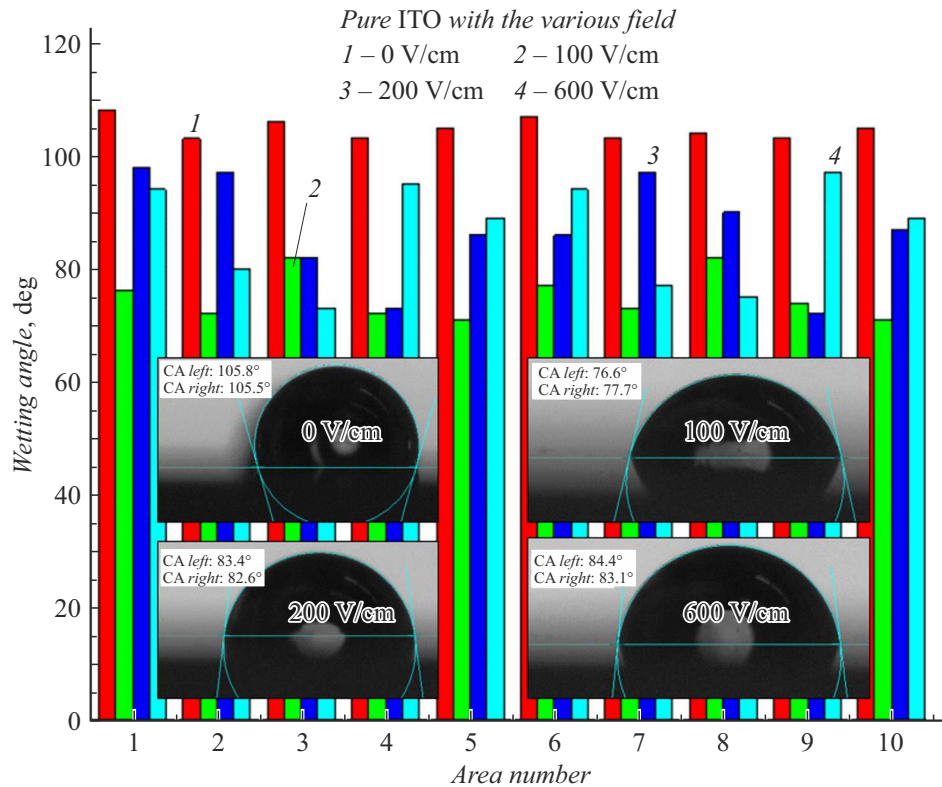


Рис. 2. Статистика контактных углов смачивания и примеры смачивания поверхностей пленок ИТО, осажденных при разной напряженности электрического поля.

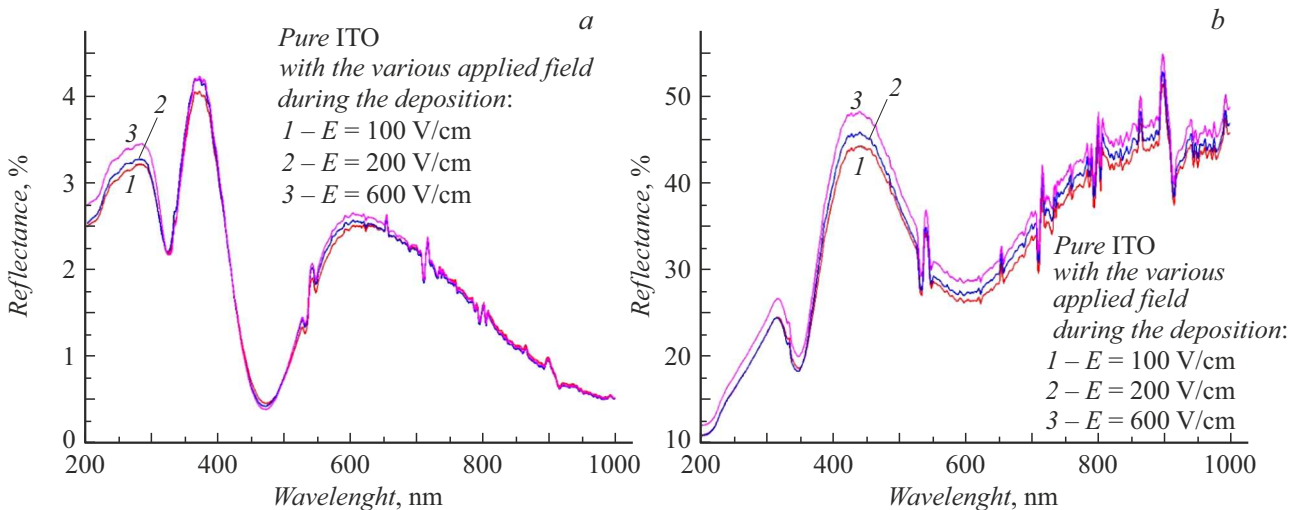


Рис. 3. Сравнение коэффициента отражения тонких пленок ИТО, осажденных при разной напряженности электрического поля (угол падения 65° относительно нормали). *a* — *p*-поляризация, *b* — *s*-поляризация.

пленки ИТО имеют неоднородности в пределах апертуры оптического пучка, для данных структур также характерно наличие диффузного отражения (R_d). Поэтому рост коэффициента отражения на рис. 3 может объясняться изменением соотношения R_φ/R_d .

Таким образом, на основе имеющихся экспериментальных данных и теоретических предпосылок необходимо выделить следующие аспекты. С ростом вели-

чины управляющего электрического поля в диапазоне 0–600 V/cm в процессе лазерно-ориентированного осаждения шероховатость поверхности тонких пленок ИТО уменьшается. При отсутствии управляющего поля реализуется состояние Касси–Бакстера. Поскольку равновесный угол смачивания превышает 90° ($\theta_Y \approx 92\text{--}95^\circ$), при последующем увеличении шероховатости r происходит увеличение θ_{CB} (см. (1)). В частности, рост

шероховатости может быть достигнут лазерной абляцией или травлением. С практической точки зрения данный эффект находит применение во влагостойкой оптике. При использовании $E = 100 \text{ V/cm}$ в процессе осаждения реализуется состояние Венцеля при смачивании водой. Равновесный угол смачивания при данном режиме меньше 90° ($\theta_Y \approx 85\text{--}87^\circ$), поэтому, согласно (1), последующий рост шероховатости r приводит к снижению θ_{CV} . Данный эффект применим при разработке микрофлюидных чипов, а также при использовании ГТО в качестве подложек для последующего центрифугирования функциональных слоев. Образцы, осажденные при напряженности электрического поля 200 и 600 V/cm, имеют относительно малую шероховатость. Использование данных конфигураций в исходном виде для задач, связанных со смачиванием, затруднительно, поскольку в разных областях они поочередно проявляют гидрофильные и гидрофобные свойства. Однако из пониженной шероховатости и из спектральных зависимостей коэффициента отражения следует, что при данных условиях осаждения наблюдается пониженная пористость пленок ГТО. Следовательно, данные модификации целесообразно использовать в качестве исходных материалов для последующего осаждения наноструктур. Описанные изменения в механизмах смачивания пленок ГТО можно интерпретировать как способ адаптировать поверхность под жидкости с разным поверхностным натяжением. Таким образом, напряженность управляющего поля является дополнительным параметром при разработке гидрофобных (для влагостойкой оптики), ориентирующих (для жидкокристаллических устройств) и гидрофильных (для задач микрофлюидики и центрифугирования) покрытий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Rajput, V. Kaushik, S. Jain, P. Tiwari, A.K. Srivastava, M. Kumar, J. Lightwave Technol., **38** (6), 1365 (2019). DOI: 10.1109/JLT.2019.2953690
- [2] N.V. Kamanina, Yu.A. Zubtsova, A.S. Toikka, S. Likhomanova, A. Zak, R. Tenne, Liq. Cryst. and their Appl., **20** (1), 34 (2020). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.34
- [3] J.H. Kim, H.J. Seok, H.J. Seo, T.Y. Seong, J.H. Heo, S.H. Lim, K.J. Ahn, H.K. Kim, Nanoscale, **10** (44), 20587 (2018). DOI: 10.1039/C8NR06586A
- [4] M. Śmietana, M. Koba, P. Sezemsky, K. Szot-Karpińska, D. Burnat, V. Stranak, J. Niedziółka-Jönsson, R. Bogdanowicz, Biosensors Bioelectron., **154**, 112050 (2020). DOI: 10.1016/j.bios.2020.112050
- [5] N.V. Kamanina, A.A. Kukharchik, P.V. Kuzhakov, Yu.A. Zubtsova, R.O. Stepanov, N.V. Baryshnikov, Liq. Cryst. and their Appl., **15** (3), 109 (2015). DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.109
- [6] M. Musztyfaga-Staszuk, K. Gawlinska-Necek, R. Socha, P. Panek, Materials, **16** (4), 1363 (2023). DOI: 10.3390/ma16041363
- [7] M. Das, M. Kohlstädt, M. Enders, S. Burger, H.S. Sasmal, B. Zimmermann, A. Schäfer, B.J. Tyler, H.F. Arlinghaus, I. Krossing, U. Würfel, F. Glorius, Chemistry — Eur. J., **29** (60), e202301482 (2023). DOI: 10.1002/chem.202301482
- [8] L. Dong, G. Zhu, H. Xu, X. Jiang, X. Zhang, Y. Zhao, D. Yan, L. Yuan, A. Yu, Materials, **12** (6), 958 (2019). DOI: 10.3390/ma12060958
- [9] B. Zhao, M. Nisula, A. Dhara, L. Henderick, F. Mattelaer, J. Dendooven, C. Detavernier, Adv. Mater. Interfaces, **7** (23), 2001022 (2021). DOI: 10.1002/admi.202001022
- [10] H. Cheng, L. Wang, R. Xiao, J. Wang, Optik, **262**, 169289 (2022). DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.169289
- [11] Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, *Жидкокристаллический пространственно-временной модулятор света на основе фуллеренсодержащих пиридиновых структур с ориентирующими покрытиями на основе углеродных нанотрубок*, патент RU 2 341 818 C2 (приоритет от 22.12.2006).
- [12] N. Kamanina, A. Toikka, D. Kvashnin, J. Compos. Sci., **6** (6), 181 (2022). DOI: 10.3390/jcs6060181
- [13] N. Kamanina, A. Toikka, B. Valeev, D. Kvashnin, J. Carbon Res., **7** (4), 84 (2021). DOI: 10.3390/c7040084
- [14] A.M. Bonch-Bruevich, M.N. Libenson, V.S. Makin, V.V. Trubaev, Opt. Eng., **31** (4), 718 (1992). DOI: 10.1117/12.56133
- [15] R.J. Good, J. Adhesion Sci. Technol., **6** (12), 1269 (1992). DOI: 10.1163/156856192X00629
- [16] S. Elmas, S. Korkmaz, S. Pat, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **30** (9), 8876 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-01215-1
- [17] M. Xue, N. Peng, C. Li, J. Ou, F. Wang, W. Li, Appl. Surf. Sci., **329**, 11 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.145