



УДК 532.783; 535; 535.016

А. А. Кухарчик, Н. В. Каманина
ОАО "ГОИ им. С. И. Вавилова"

Изучение рельефа поверхности тонкопленочных проводящих покрытий с сопутствующим эффектом изменения сопротивления при введении нанообъектов¹

Рассмотрено образование гомеотропного рельефа на прозрачных проводящих покрытиях, которые являются границей раздела сред "твердая подложка-жидкий кристалл". Рассмотрены особенности образования рельефа при облучении образцов лазером, работающим в инфракрасном диапазоне спектра. Особенностью рельефа является его создание при использовании углеродных нанотрубок, ориентированных в электрическом поле при лазерном осаждении с последующей обработкой поверхностной электромагнитной волной. Результаты экспериментов подтверждены анализом данных, полученных при использовании микротвердомера, сканирующей микроскопии и экспериментов по смачиваемости.

Нанотрубки, микрорельеф, ориентирующие покрытия, наноструктурирование, лазерное излучение ИК-спектра, дисплейная техника, электрооптические модуляторы на жидких кристаллах

В связи с интенсивным использованием органических оптоэлектронных элементов типа "сэндвича" в лазерной, дисплейной и биомедицинской технике становятся актуальными вопросы оптимизации дизайна, снижения управляющего напряжения, уменьшения числа функциональных слоев и др. Тонкопленочные проводящие контакты [1]–[3] на границе раздела сред "твердотельная подложка-жидкий кристалл" – наиболее уязвимый элемент по причине частого пробоя, наличия технологических дефектов в тонком слое, неравномерности сопротивления и т. д. В этой связи задача изучения механизма образования рельефа на поверхности материалов с разными макропараметрами при их структурировании углеродными нанообъектами, в основном углеродными нанотрубками (carbon nanotubes – CNT), вполне своевременна.

Эксперимент. В настоящей статье приведены результаты изучения стеклянных или кварцевых подложек, на которые наносились проводящие покрытия на основе оксидов индия и олова (ITO-проводящие слои). ITO-Слои модифицировались лазерным бесконтактным методом осаждения CNT, дополнительно ориентированных в электрическом поле [4]. Далее подложки с нанесенными

CNT обрабатывались лазерно-индуцированным излучением инфракрасного (ИК) диапазона с длиной волны 1.06 мкм. Метод был адаптирован к использованию установки "С-МАРКЕР С30" на CO₂-лазере. Параметры данной установки таковы: максимальная мощность 30 Вт (100 %), скорость облучения (прохода лазерного луча) 1000...2500 мм/с, диаметр пятна лазера (номинальный) 110 мкм, расходимость луча 18 мрад, глубина фокусировки луча 3 мм, тип системы перемещения луча – сканаторный. Лазерная установка подключена к компьютеру с программным обеспечением SinMark, позволяющим с большой детализацией установить режим работы лазера. Регулируя различные характеристики лазера, такие, как скорость прохода луча, расстояние от лазера до образца и степень фокусировки, можно получить рельеф с планируемыми параметрами. При изучении получаемого рельефа поверхности спектральными методами использовались спектрофотометр СФ-26, микроскоп микротвердомера ПМТ-3М разработки ОАО "ЛОМО", а также сканирующий зондовый микроскоп "Bio47-Smena" фирмы NT-MDT (г. Зеленоград), функционирующий в режиме "share-force". При изучении смачи-

¹ Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (соглашение №13-03-00044 (2013–15)), проекта BIOMOLEC (2011–14) по программе "Marie Curie Action" и проекта "Нанокотинг-ГОИ".

ваемости модифицируемого рельефа поверхности для подтверждения возможности увеличения угла наклона при вертикальной ориентации использовалась камера Genius FaceCam3000 с объективом CCTV с фокусным расстоянием 6.0...60 мм, форматом изображения 1/3", диафрагмой F1.6.

Коммерчески доступные углеродные одностенные нанотрубки приобретены в фирме "Aldrich Chemistry Co".

Далее описаны результаты, полученные после анализа образцов с помощью установки микротвердомера (микроскопа) ПМТ-3М.

Результаты и обсуждения. Основные результаты изменений сопротивления проводящих контактов при их лазерной обработке и/или проведении наноструктурирования представлены в таблице и на рис. 1, 2. На рис. 1 показан эффект понижения сопротивления образцов 1–7 при облучении лазерным излучением, на рис. 2 – тот же эффект на выборке из образцов 25–27, 29, 30.

Исследования проводились преимущественно на образцах со структурами ИТО и CNT, а также обычного ИТО, нанесенных на силикатное стекло марки К8.

Далее варьированием мощности лазерного излучения в диапазоне 60...100 % (максимум соответствует 30 Вт) на образцах создавался регулярный микрорельеф. В связи с тем, что перенос заряда в CNT, а также в структурированных поверхностях, имеет ряд особенностей, ожидалось, что результатом работы должно стать понижение общего сопротивления образцов. Начальное сопротивление образцов находилось в диапазоне значений от 200 до 1000 Ом и варьировалось в зависимости от условий отжига и от толщины образцов.

Уменьшая толщину проводящего слоя за счет абляции и перестраивая приповерхностные атомные слои воздействием лазерного излучения, можно менять подвижность носителей заряда, их число, а соответственно, и их концентрацию.

Номер образца	Тип обработки (на стекле ИТО или ИТО+CNT)	Мощность лазерного пучка, используемого для получения рельефа поверхности, %	Скорость прохода лазерного луча, мм/с	Расстояние между лазером и образцом, см	Сопротивление образца R, Ом	
					до обработки	после обработки
1	ИТО	100	2500	17	700	400
2	ИТО+CNT+НЭВ	100	1500	28	400	330
3	ИТО	100	1000	21	100	46
4	ИТО	100	1000	21	115	52
5	ИТО+CNT	100	1000	28	195	70
6	ИТО+CNT	100	1000	28	155	52
7	ИТО+CNT	90	1000	28	155	43
8	ИТО+CNT	100	1000	21	250	4150
9	ИТО+CNT	100	1000	21	250	5200
10	ИТО+CNT	100	1000	21	250	4500
11	ИТО+CNT	100	1000	21	250	6700
12	ИТО+CNT	100	1000	21	250	5800
13	ИТО+CNT	100	1000	21	250	–
14	ИТО	100	1000	21	600	870
15	ИТО	100	1000	23	620	–
19	ИТО	100	1000	22	1500	250
20	ИТО	60	1000	22	1300	300
21	ИТО	60	1000	22	1400	300
22	ИТО	65	1000	22	2000	370
23	ИТО	65	1000	22	330	304
24	ИТО+НfO2	65	1000	22	180	120
25	ИТО+CNT	100	1000	23	250	179
26	ИТО+CNT	100	1000	23	250	150
27	ИТО+CNT	100	1000	23	250	67
28	ИТО+CNT	100	1000	24	250	400
29	ИТО+CNT	100	1000	23	250	200
30	ИТО+CNT	60	1000	23	250	110
33	ИТО	100	1000	23.5	237	100
34	ИТО	100	1000	23.5	190	95
37	ИТО	35	1000	21	1400	500
38	ИТО	20	1000	21	1400	359
39	ИТО	20	1000	21	1570	389
40	ИТО	20	1000	21	1670	415
41	ИТО	20	1000	21	1670	500
42	ИТО	15	1000	21	1880	465

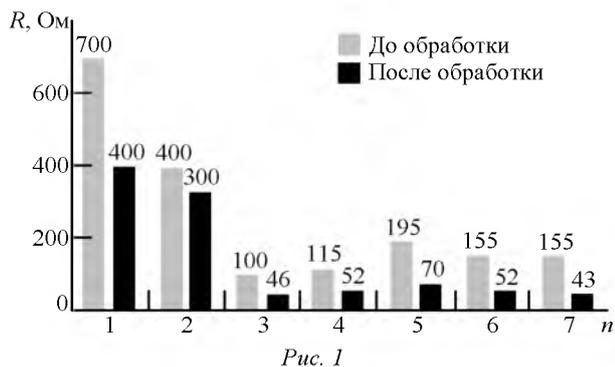


Рис. 1

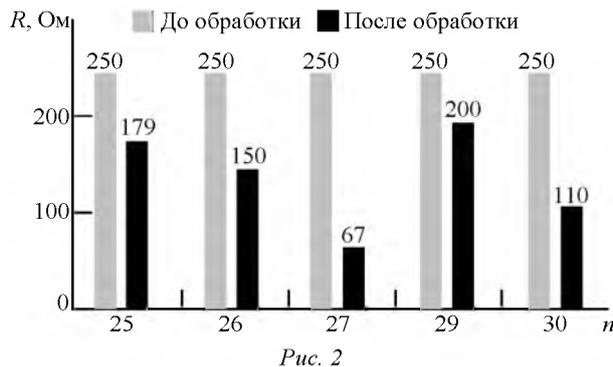


Рис. 2

Данные макропараметры существенно увеличиваются при засветке. Так как удельное сопротивление – величина, обратная проводимости, то при увеличении перечисленных макропараметров системы снижается общее сопротивление [5].

Из гистограмм на рис. 1 и 2 видно, что в ряде образцов при облучении лазером общее сопротивление существенно понижалось. Заметим, что структурирование чистых образцов ИТО (без нанесенных CNT) лазерным излучением всегда приводило к уменьшению сопротивления после лазерной обработки.

При мощности в 30 Вт, скорости прохода лазерного луча 1000 мм/с, пятне фокусировки 1...2 мм получен микрорельеф, представленный на рис. 3. Цена деления на снимках 300 мкм. Сопротивление до обработки 195 Ом, после обработки 70 Ом.

При модификации рельефа с CNT выявлена проблема локального повышения сопротивления (в табл. 1 образцы 8–12) после обработки лазером, что является обратным эффектом. Возможно, что данный процесс можно объяснить образованием так называемых конусовидных сплетений (частичного слипания) CNT, образующих квазиграфеновую поверхность с повышенной проводимостью. Данный эффект можно в некоторой степени сравнивать с эффектом Пула–Френкеля в примесных полупроводниках [6].

Подробное объяснение получаемых эффектов требует привлечения серьезного атомно-силового анализа, что выходит за рамки настоящей статьи. Здесь же повторим, что главной задачей обработки поверхности проводящих контактов лазерным лучом было создание ориентирующего жидкокристаллические (ЖК) диполи рельефа для последующей сборки ЖК-ячеек. При этом необходимо не прожечь образец (рис. 4, на котором показаны пятна прожига во время первоначального прохода лазерного луча). При установленном режиме работы лазера и максимальной мощности лазерного излучения 25 Вт получен диаметр прожига $d = 53.1$ мкм.

При наличии на структуре ИТО облучение снижает общее сопротивление (см. пример образца ИТО+CNT+ПЭВ – таблицы, образец 2). В этом случае получены такие же картины рельефа, как и на рис. 3 (с тремя областями облучения).

В качестве альтернативной проверки наличия данного рельефа проведены эксперименты по изменению угла смачиваемости поверхности чистого проводящего слоя (рис. 5, а), проводящего слоя с обработкой ПЭВ и ИТО (рис. 5, б), а также слоя с ИТО и нанесенными лазерным бесконтактным методом ориентированными CNT (рис. 5, в) с последующей обработкой излучением ИК-диапазона. В первом



Рис. 3



Рис. 4

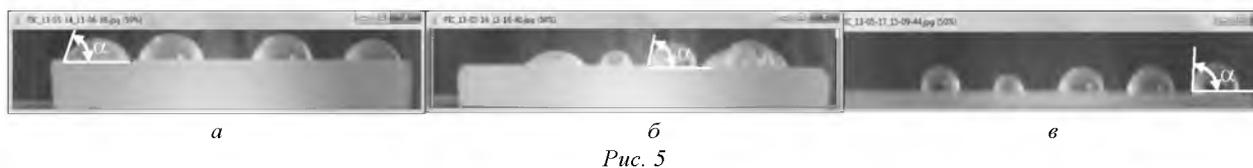


Рис. 5

случае получен угол смачиваемости $\alpha = 70...71^\circ$, во втором – $\alpha = 74^\circ$, в третьем – $\alpha = 85...86^\circ$.

Таким образом, в настоящей статье рассмотрен вопрос создания нового модифицированного микрорельефа на поверхности проводящих покрытий (как чистых, так и с осажденными CNT) для ориентирования нематических ЖК. При этом использовано лазерное излучение ИК-диапазона. Установлено, что перечисленные операции позволяют существенно снизить сопротивление образцов и напряжение питания; отказаться от ориентирующих высокоомных полимерных слоев, а также от проведения дополнительных технологических этапов при обработке подложек. В статье сделан акцент на подтверждение существования гомеотропного рельефа при наноструктурировании ИТО нанообъектами на основе CNT. Процесс способствует общему увеличению пропускания тонкопленочных прозрачных ИТО-покрытий и повышению прочностных параметров.

Авторы настоящей статьи предполагают, что полученные образцы, а именно "матричный мате-

риал + наноструктура", могут быть использованы для создания ЖК-ячеек и пространственно-временных модуляторов света на основе ЖК, где высокоомный ориентирующий слой заменен проводящим покрытием, структурированным нанотрубками и обработанным ИК-излучением CO_2 -лазера. Совместив полученные образцы с фуллеренами, отличающимися хорошими нелинейными оптическими свойствами, и с сенсibilizированными ими системами, можно использовать их при создании нелинейных элементов для оптических цифровых процессоров; для защиты глаз и оптических датчиков от излучения; в дифракционных элементах для записи голограмм; для преобразования частот лазерного излучения; для создания более современных ЖК-дисплеев и приборов биомедицинской техники. Кроме того, созданный нетоксичный ориентирующий рельеф поверхности возможно использовать при работе с биообъектами, например с эритроцитами и ДНК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Динамика роста и механизм образования лазерно-индуцированного упорядоченного рельефа поверхности кремния под действием поляризованного излучения / О. П. Гашков, М. Н. Либенсон, В. С. Макин и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67, вып. 4. С. 113–116.
2. Пространственные модуляторы света / А. А. Васильев, Д. Касасент, И. Н. Компанец, А. В. Парфёнов. М: Радио и связь, 1987. 320 с.
3. Беляев В. В. Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов // УФН. 2001. Т 171, № 3. С. 267–298.
4. Пат. RU 2405177 С2. МПК G02В1/00, В82В1/00 (2006.01). Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и нанoeлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка – покрытие / Н. В. Каманина, П. Я. Васильев, В. И. Студенов. Оpubл. 27.11.2010. Бюл. 33.

А. А. Kukharchik, N. V. Kamanina

Open JSC "S. I. Vavilov state optical institute"

Study of the surface topography of the thin-film conducting coatings and the effect of the resistance change under the condition of the nanoobjects introduction

Homeotropic relief developed at the surface of the transparent conducting layers is considered. These conducting layers are used as the interface between solid substrate and liquid crystal mesophase. The IR laser has been used in order to modify the features of the relief. The main aspect of this relief is coincided with the applying the carbon nanotubes previously oriented in the electric field. Moreover the additionally treatment with the surface electromagnetic waves has been used. The results obtained have been supported by the data received from the microscopy experiments and from the microhardness analysis as well as from the wetting phenomena test.

Nanotubes, micro relief, orienting coating, nanostructuring, laser radiation of the IR spectrum, display electronics, electro optical modulators based on liquid crystals

Статья поступила в редакцию 12 марта 2014 г.