

УДК 532.6, 53.06, 535.016

<https://doi.org/10.32362/2500-316X-2024-12-5-50-62>

EDN LYDJX



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние обработки поверхностными электромагнитными волнами на рефрактивные свойства тонких пленок на основе оксидов индия и олова с лазерно-осажденными одностенными углеродными нанотрубками

А.С. Тойка ^{1, 2, @},
Н.В. Каманина ^{1, 2, 3, 4}

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, 197022 Россия

² НИЦ Курчатовский институт – Петербургский институт ядерной физики «ПЯФ», Гатчина,
188300 Россия

³ НПО ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171 Россия

⁴ ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 199053 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: astoikka.nano@gmail.com

Резюме

Цели. Цель работы – исследование влияния обработки поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ) тонких проводящих пленок на основе оксидов индия и олова (indium tin oxides, ITO) с лазерно-осажденными одностенными углеродными нанотрубками (УНТ) на рефрактивные свойства, оценка эффективной толщины слоя лазерно-осажденных УНТ до и после ПЭВ-обработки.

Методы. Для формирования структур использовался метод лазерно-ориентированного осаждения с применением CO₂-лазера ($\lambda = 10.6$ мкм). Диагностика модификаций тонких пленок ITO осуществлялась при помощи эллипсометра в спектральном диапазоне 300–1000 нм. Для описания оптических свойств подложек крон К8 и тонких пленок ITO использовалась модель Коши. Для интерпретации результатов эллипсометрии модификаций ITO с УНТ была введена модель виртуального слоя с эффективной толщиной. При постобработке поверхности использовался CO₂-маркер ($\lambda = 10.6$ мкм) для генерации ПЭВ. Оценка влияния ПЭВ-обработки на толщину виртуального слоя проводилась при помощи эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии в контактном режиме.

Результаты. На основе данных эллипсометрии установлено, что эффективная толщина слоя УНТ находилась в диапазоне 24–26 нм. После ПЭВ-обработки толщина эффективного слоя УНТ снизилась до 4–8 нм. При осаждении УНТ на поверхность ITO и последующей ПЭВ-обработке поверхности снижаются потери на отражение для р-поляризованного излучения. В спектральном диапазоне 400–750 нм при угле падения относительно ITO без УНТ и ПЭВ-обработки, при 71° – снижение с 6.4% до 4.7%, при 77° – снижение с 1.8% до 1.2%.

Выводы. Для тонких пленок на основе ИТО с лазерно-осажденными УНТ доступен метод ПЭВ-обработки, которая позволяет сохранить просветляющие свойства УНТ и обеспечивает прецизионное снижение толщины композитной структуры. Указанные возможности позволяют использовать исследуемые модификации ИТО в задачах оптической электроники, микрофлюидики и биомедицины.

Ключевые слова: оксиды индия и олова, углеродные нанотрубки, лазерное воздействие, обработка поверхностными электромагнитными волнами

• Поступила: 05.02.2024 • Доработана: 14.03.2024 • Принята к опубликованию: 12.07.2024

Для цитирования: Тойкка А.С., Каманина Н.В. Влияние обработки поверхностными электромагнитными волнами на рефрактивные свойства тонких пленок на основе оксидов индия и олова с лазерно-осажденными одностенными углеродными нанотрубками. *Russ. Technol. J.* 2024;12(5):50–62. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2024-12-5-50-62>

Прозрачность финансовой деятельности: Авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

RESEARCH ARTICLE

Effect of surface electromagnetic wave treatment on the refractive properties of thin films based on indium tin oxides with laser-deposited single-walled carbon nanotubes

Andrei S. Toikka^{1, 2, @},
Natalia V. Kamanina^{1, 2, 3, 4}

¹ St. Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197022 Russia

² Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center “Kurchatov institute”, Gatchina, 188300 Russia

³ Scientific and Production Corporation “S.I. Vavilov State Optical Institute”, St. Petersburg, 192171 Russia

⁴ Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, 199053 Russia

@ Corresponding author, e-mail: astoikka.nano@gmail.com

Abstract

Objectives. The article investigates the effect of surface electromagnetic wave (SEW) treatment on the refractive properties of thin conducting films based on indium tin oxide (ITO) with laser-deposited single-walled carbon nanotubes (CNTs). The effective thickness of the layer of laser-deposited CNTs before and after SEW treatment is evaluated.

Methods. A laser-oriented deposition method employing a CO₂ laser ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) was used to form the structures. Diagnostics of modifications of ITO thin films were carried out using an ellipsometer operating in the spectral range of 300–1000 nm. The Cauchy model was used to describe the optical properties of K8 crown substrates and ITO thin films. To interpret the ellipsometry results of ITO modifications with CNTs, an effective-thickness virtual layer model was introduced. During post-processing of the surface, a CO₂ marker ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) was used to generate SEW. The influence of SEW treatment on the thickness of the virtual layer was assessed using ellipsometry and atomic force microscopy in contact mode.

Results. Based on the ellipsometry data, the effective thickness of the CNT layer was in the range of 24–26 nm. Following SEW treatment, the thickness of the effective CNT layer decreased to 4–8 nm, indicating the possibility of precision processing of the ITO surface with CNTs using SEW. When CNTs are deposited on an ITO surface with subsequent SEW treatment of the surface, reflection losses for p-polarized radiation are reduced. In a spectral range of 400–750 nm at an angle of incidence relative to the normal to the plane of structures $\alpha = 65^\circ$, a decrease in reflection is observed from 18.5% to 13.5% relative to ITO without CNTs and SEW treatment; at $\alpha = 71^\circ$, a decrease from 6.4% to 4.7% is observed; at $\alpha = 77^\circ$, a decrease from 1.8% to 1.2%.

Conclusions. For ITO-based thin films with laser-deposited CNTs, the described SEW treatment method provides a precise reduction in the thickness of the composite structure while preserving the antireflective properties of the CNTs. These capabilities make it possible to use the studied ITO modifications in solving problems in optical electronics, microfluidics, and biomedicine.

Keywords: indium tin oxides, carbon nanotubes, laser exposure, surface electromagnetic wave treatment

• Submitted: 05.02.2024 • Revised: 14.03.2024 • Accepted: 12.07.2024

For citation: Toikka A.S., Kamanina N.V. Effect of surface electromagnetic wave treatment on the refractive properties of thin films based on indium tin oxides with laser-deposited single-walled carbon nanotubes. *Russ. Technol. J.* 2024;12(5):50–62. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2024-12-5-50-62>

Financial disclosure: The authors have no financial or property interest in any material or method mentioned.

The authors declare no conflicts of interest.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды индия и олова (indium tin oxides, ИТО) – это вырожденные полупроводники с проводимостью n -типа [1–3]. Их свойства в значительной степени зависят от стехиометрического состава $(\text{In}_2\text{O}_3)_x-(\text{SnO}_2)_{1-x}$. Известно, что SnO_2 используется для увеличения концентрации электронов (N). Было показано [1], что в чистой матрице In_2O_3 ($x = 0$) концентрация электронов $n_e = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В диапазоне $0.02 < x < 0.15$ значение N возрастает вплоть до $9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее увеличение содержания SnO_2 не является целесообразным, т.к. снижается подвижность носителей заряда μ [1].

Критерий сравнения параметров пленок ИТО зависит от области применения. При рассмотрении ИТО в качестве электрических контактов необходимо минимизировать удельное сопротивление ρ . В случае ИТО значение данного параметра варьируется в пределах 10^{-4} – $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [1–3]. Помимо варьирования стехиометрического состава ИТО, для оптимизации электрических свойств могут использоваться варьирование нагрева подложек при осаждении [2], выбор типов рабочих газов и их парциальных давлений [3–5], а также использование разных мишеней [6].

В ряде случаев, например, в фотовольтаике [7] и в жидкокристаллической оптике [8], к низкому электрическому сопротивлению добавляется требование высокого оптического пропускания. В видимой и ближней инфракрасных (ИК) областях спектра данное требование выполняется, т.к. ИТО в этом диапазоне обладает относительно низким коэффициентом экстинкции k , а оптические потери обусловлены, в основном, отражением [9].

Оксиды индия и олова являются также востребованными структурами в ИК-оптике в виду наличия плазменного резонанса электронного газа в этом диапазоне. Отметим, что плазменная частота $\omega_{\text{пл}}$ и частота демпфирования γ зависят от концентрации и подвижности носителей заряда, соответственно [10]. При варьировании указанных параметров доступно получение спектральных областей с отрицательным значением диэлектрической проницаемости, что находит ряд применений: в модуляторах [11], солнечных элементах [12] и сенсорах [13].

Таким образом, применение ИТО в значительной степени определяется концентрацией и подвижностью электронов. Одной из стратегий для улучшения характеристик ИТО является использование композитных материалов с наноструктурами, при помощи которых удастся снизить электрическое сопротивление и перестраивать ширину запрещенной зоны [14–16].

Существенных результатов удалось добиться при лазерно-ориентированном осаждении углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхность ИТО [17–19]. Было показано, что УНТ способствуют увеличению оптического пропускания, улучшению механической и лазерной прочности, а также снижению электрического сопротивления тонких пленок ИТО. На основе данных атомно-силовой микроскопии [19] было определено, что УНТ осаждаются в виде кластеров.

Для моделирования разрабатываемых электрооптических устройств, где одним из ключевых элементов является структурированный ИТО-слой, необходимо учитывать базовые свойства слоя УНТ, в т.ч. и его толщину. Так как данный материал осаждается не в виде сплошного слоя, то возникает необходимость

проведения отдельного исследования, посвященного определению толщины слоя УНТ. В настоящей работе в качестве метода диагностики была выбрана эллипсометрия, поскольку данный подход является неразрушающим и может исследовать относительно большие апертуры. В ходе текущего исследования также исследовался вопрос прецизионного изменения толщины слоя УНТ. В качестве механизма изменения толщины была выбрана обработка поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ).

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Формирование тонких пленок ИТО на стеклянных подложках марки крон К8 (АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Россия) осуществлялось методом лазерно-ориентированного осаждения [17] с использованием CO₂-лазера (Лазерный центр, Россия), длина волны $\lambda = 10.6$ мкм; мощность $P \approx 30$ Вт, диаметр пучка $d = 5$ мм). Источником ИТО служили гранулы марки Segas, Inc. (США) со стехиометрическим составом (In₂O₃)_{0.9}–(SnO₂)_{0.1}. Средняя толщина рассматриваемых ИТО пленок составляла 80–100 нм со среднеквадратичной шероховатостью Sq менее 2 нм. Затем на часть образцов с пленками ИТО методом лазерно-ориентированного осаждения наносились одностенные УНТ марки Aldrich (США), No. 704121, хиральность $<7.6>$. В процессе осаждения УНТ использовалось управляющее поле со средней напряженностью 100 В/см. Это необходимо для увеличения кинетической энергии УНТ и для их последующей имплантации на поверхность материала [17–19].

Контроль толщины и шероховатости пленок осуществлялся при помощи атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver Next (НТ-МДТ, Россия) контактный режим, частота сканирования 1 Гц. Исследование рефрактивных свойств проходило на эллипсометре J.A. Woolam M-2000RCE (J.A. Woolam, США) со встроенным программным обеспечением CompleteEASE¹ (версия 4.91). Для этого в диапазоне 300–1000 нм измерялись комплексные показатели отражения для s- и p-поляризованного излучения (r_p и r_s соответственно). Затем, согласно уравнению эллипсометрии (1), определялись эллипсометрические параметры ψ и Δ на основе измеренных комплексных коэффициентов отражения $\dot{r}_p$ и $\dot{r}_s$ и разности фаз при отражении от границы раздела δ_p и δ_s [20]²:

$$\frac{\dot{r}_p}{\dot{r}_s} = \frac{|\dot{r}_p|}{|\dot{r}_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \operatorname{tg} \psi e^{j\Delta}. \quad (1)$$

Данное выражение используется в формализме Джонса, а параметры r_p и r_s соответствуют диагональным элементам матрицы Джонса [20], которые справедливы для полностью поляризованного излучения. Во избежание излишних артефактов при интерпретации результатов эллипсометрии был использован формализм Стокса – Мюллера, который позволяет учитывать степень P при взаимодействии излучения с исследуемыми образцами [20]. При данном подходе матрицы Стокса выходного и входного излучения связаны при помощи матрицы Мюллера $\mathbf{M}^2$:

$$\mathbf{M} = R \begin{bmatrix} 1 & -PN & 0 & 0 \\ -PN & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & PC & PS \\ 0 & 0 & -PS & PC \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Параметры N , C , S связаны с эллипсометрическими углами ψ и Δ ²:

$$\begin{cases} N = \cos 2\psi, \\ C = \sin 2\psi \cos \Delta, \\ S = \sin 2\psi \sin \Delta. \end{cases} \quad (3)$$

Нормировка указанных параметров происходит по коэффициенту отражения по интенсивности:

$$R = \frac{1}{2} (\dot{r}_s \dot{r}_s^* + \dot{r}_p \dot{r}_p^*) = \frac{R_s + R_p}{2}. \quad (4)$$

В выражении (3) R_s и R_p соответствуют коэффициентам отражения по интенсивности для s- и p-типа поляризации соответственно. При анализе спектральных зависимостей $\dot{r}_p$ и $\dot{r}_s$, а также их комплексно сопряженных величин $\dot{r}_p^*$ и $\dot{r}_s^*$, необходимо учитывать комплексные показатели преломления ($\dot{n}_i$) соответствующих сред [20]:

$$\begin{cases} \dot{n}_i = n_i + jk_i, \\ \dot{r}_p = \frac{\dot{n}_1 \cos \varphi_0 - \dot{n}_0 \cos \varphi_1}{\dot{n}_1 \cos \varphi_0 + \dot{n}_0 \cos \varphi_1} = |\dot{r}_p| e^{j\delta_p}, \\ \dot{r}_s = \frac{\dot{n}_1 \cos \varphi_0 - \dot{n}_1 \cos \varphi_1}{\dot{n}_1 \cos \varphi_0 + \dot{n}_1 \cos \varphi_1} = |\dot{r}_s| e^{j\delta_s}. \end{cases} \quad (5)$$

Параметр n – показатель преломления среды, k – коэффициент экстинкции. Излучение распространяется в среде с $i = 0$ и отражается от границы раздела с $i = 1$, где i – порядковый номер среды. Таким образом, комплексный показатель исследуемых структур связан с амплитудами и фазами

¹ <https://www.jawoolam.com/ellipsometry-software/completeease>. Дата обращения 21.04.2024. / Accessed April 21, 2024.

² Complete EASE: Data Analysis Manual (version 4.63). J.A. Wollam Co., Inc. 2011. 410 p.

комплексных коэффициентов отражения (4), которые измеряются эллипсометром. При помощи выражения (1) определяются эллипсометрические параметры ψ и Δ , которые позволяют определить компоненты матрицы Мюллера (2)–(3). Для определения показателей преломления подложек крон К8, тонких пленок ИТО и их модификаций необходимо решить обратную задачу эллипсометрии. Задача сводится к подбору таких значений параметров показателей преломления, коэффициентов экстинкции и толщин материалов, при которых значения N , C , S , полученные с помощью выбранной модели, будут иметь наименьшее расхождение с экспериментальными данными. Для этого была использована минимизация среднеквадратичной ошибки (mean square error, MSE) (сноска 2):

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n-m} \times \sum_{l=1}^n [(N_l^{\text{мод}} - N_l^{\text{эксп}})^2 + (C_l^{\text{мод}} - C_l^{\text{эксп}})^2 + (S_l^{\text{мод}} - S_l^{\text{эксп}})^2]} \quad (6)$$

Параметр n – соответствует количеству итераций (в спектральном диапазоне 300–1000 нм источники на эллипсометре имеют 710 итераций длин волн), m – количество параметров заполнения. Для характеристики подложек крон К8 необходимо знать зависимости показателя преломления и экстинкции, а также шероховатость ($m = 3$). Для модификаций ИТО, помимо перечисленных параметров, неизвестна также толщина ($m = 4$). Индекс l – номер итерации, «мод» и «эксп» – обозначение данных на основе аппроксимации (модели) и эксперимента, соответственно.

Для аппроксимации показателя преломления подложек крон К8 и ИТО в спектральном диапазоне 300–1000 нм была выбрана модель Коши [21]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (7)$$

Данная модель с высокой степенью достоверности описывает показатель преломления ИТО в выбранном диапазоне [22].

При осаждении УНТ на поверхность ИТО необходимо учесть, что данные наночастицы наносятся кластерами, а не в виде сплошных слоев [19]. Однако для интерпретации результатов необходимо значение толщины слоя УНТ. Для этого введем значение эффективной толщины $h_{\text{эфф}}$ слоя УНТ со следующими допущениями:

1. Параметр эффективной толщины $h_{\text{эфф}}$ возрастает с увеличением плотности осаждения и со снижением расстояния между осажденными кластерами УНТ;
2. Экстинкция $k = f(\lambda)$ и показатель преломления $n = f(\lambda)$ данного слоя фиксированы и не зависят от обработки;
3. Оптические свойства на границе раздела «виртуальный слой – ИТО» изменяются скачкообразно.

Указанный подход можно сопоставить с приближением сплошной среды (effective media approximation, ЕМА) Брюггемана, в которой толщина слоя $h_{\text{ЕМА}}$ фиксируется, а варьируемым параметром является процентное содержание компонентов, в частности, компонент 1 – воздух, компонент 2 – материал [20]. В приближении эффективной толщины содержание компонента принимается за 100% ($P_{\text{УНТ}} = 1$), а варьируемым параметром является эффективная толщина $h_{\text{эфф}}$. Наглядное сравнение подходов представлено на рис. 1.

В качестве референтных данных для описания n и k УНТ были использованы результаты работы [23]. Интерпретация результатов эллипсометрии структур УНТ/ИТО/крон К8 выполнялась после определения параметров заполнения структур крон К8 и ИТО/крон К8. При работе со слоем УНТ была использована модель виртуального слоя, показатель преломления и коэффициенты экстинкции в диапазоне 300–1000 нм были импортированы из данных [23], параметром заполнения служила толщина эффективного слоя.

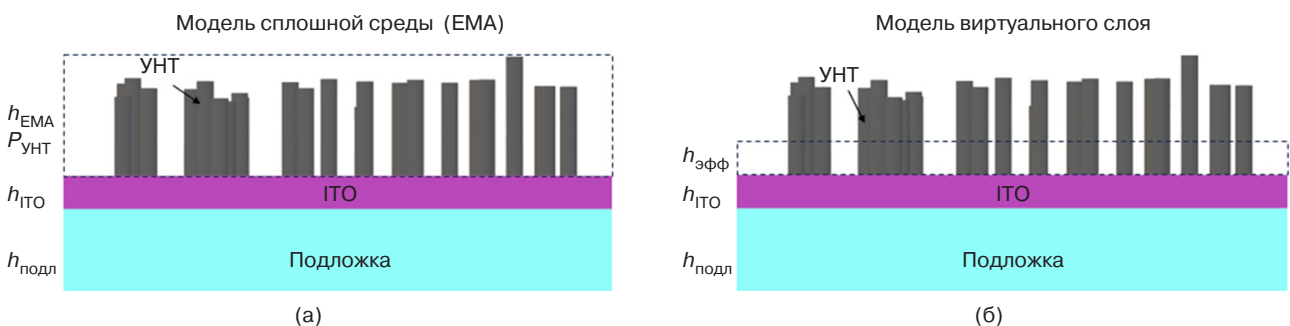


Рис. 1. Интерпретация слоев на основе УНТ:
(а) модель сплошной среды, (б) модель виртуального слоя.
 $h_{\text{ИТО}}$ – толщина тонкой пленки ИТО, $h_{\text{подл}}$ – толщина подложки

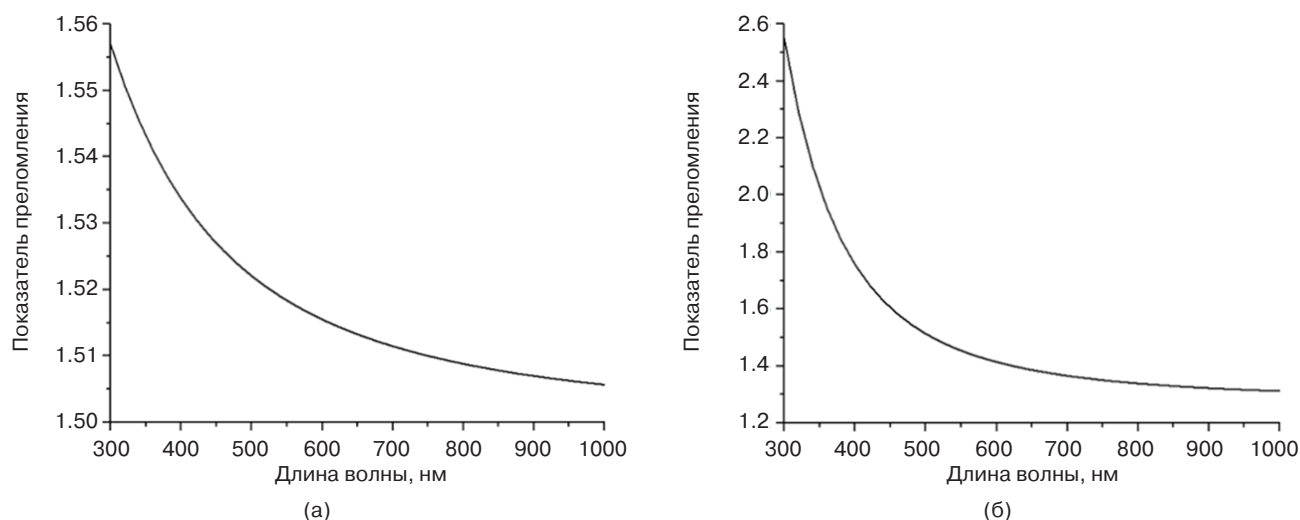


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя преломления:
(а) подложек крон К8, (б) тонких пленок ИТО

После диагностики структур на основе ИТО с УНТ часть образцов подвергалась лазерной обработке на CO_2 -маркере ($\lambda = 10.6$ мкм, частота модуляции – 1 кГц, диаметр пучка – 150 мкм, частота обработки – 50 мм/с, мощность – 21 Вт).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно ранее описанным процедурам были последовательно определены спектральные зависимости показателя преломления подложек крон К8 и тонких пленок ИТО, осажденных на подложки крон К8 (рис. 2). В спектральном диапазоне 300–1000 нм параметры заполнения Коши для подложек крон К8 равнялись: $A = 1.550$, $B = 0.00541$ и $C = -9.153 \cdot 10^{-7}$ (рис. 2а), для тонких пленок ИТО: $A = 1.506$, $B = 0.085$ и $C = -3.72 \cdot 10^{-8}$ (рис. 2б). На основе рис. 2а можно сделать вывод, что дисперсия показателя преломления отрицательная, в видимом диапазоне показатель преломления варьируется в диапазоне 1.51–1.54, что является типичным для стекол марки «крон»³. Отметим, что оптические параметры ИТО зависят от стехиометрического состава, способов и режимов нанесения, температуры отжига, а также от постобработки. Несмотря на это, данные на рис. 2б можно качественно сопоставить с результатами, полученными в [22], и найти близкое соответствие.

Исследуемые структуры ИТО являются тонкопленочными, что проявляется в виде интерференционных экстремумов (рис. 3). Спектральные зависимости измерялись при трех углах падения ($\alpha = 65^\circ$, 71° и 77°), которые превышают угол Брюстера $\theta_{\text{Бр}}$. В случае ИТО значение $\theta_{\text{Бр}}$ в видимом диапазоне спектра варьируется

в пределах 60.6° – 64.1° . Подобный выбор углов падения позволяет работать с крутым участком зависимости $R_p = f(\alpha)$, снизить соотношение «шум/отраженный сигнал», и тем самым, более достоверно интерпретировать результаты эллипсометрии.

Данные на рис. 3 иллюстрируют только амплитудные значения коэффициентов отражения, которыми оперируют при сравнении структур в контексте их применения. Для определения толщины пленок ИТО оптическим методом, воспользуемся эллипсометрическими параметрами ψ и Δ (рис. 4), а также выполним процедуры, указанные в п. 1.

На основе измеренных зависимостей коэффициентов отражения (рис. 3), рассчитанных эллипсометрических параметров (рис. 4), известных рефрактивных свойств (рис. 2), было установлено, что минимуму MSE соответствует толщина ИТО, равная 87 нм.

При осаждении УНТ количество экстремумов в спектральных зависимостях коэффициентов отражения увеличивается (рис. 5), что связано с увеличением оптической длины.

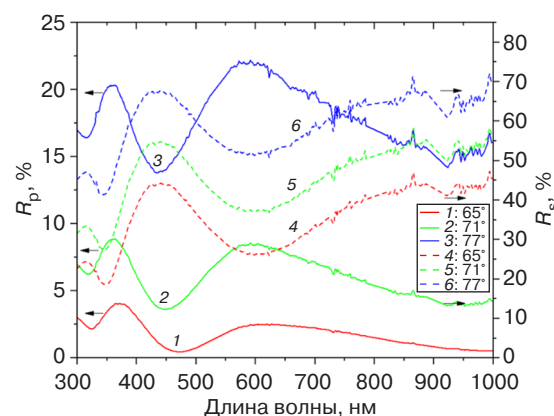


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов отражения тонких пленок ИТО на стекле в диапазоне 300–1000 нм при разных углах падения: 65° , 71° и 77°

³ GLASS – glasses, Refractive index database. <https://refractiveindex.info/>. Дата обращения 21.04.2024. / Accessed April 21, 2024.

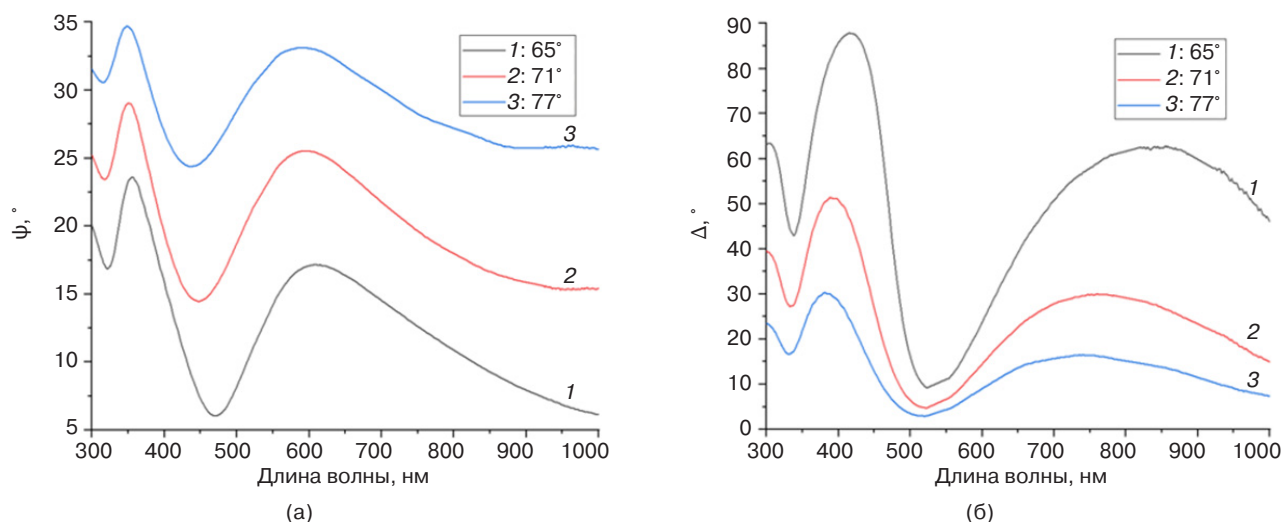


Рис. 4. Спектральные зависимости эллипсометрических параметров ψ (а) и Δ (б) пленок ИТО на подложке крон К8 в диапазоне 300–1000 нм при разных углах падения: 65°, 71° и 77°

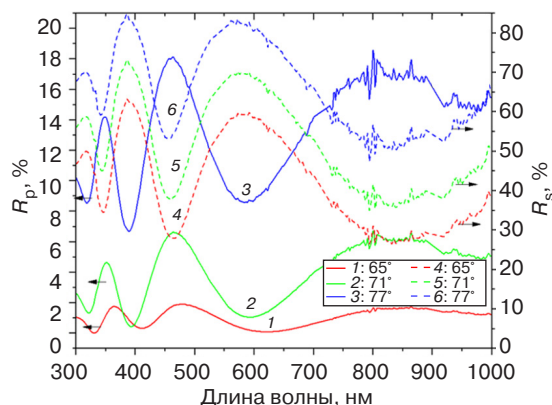


Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициентов отражения тонких пленок ИТО с лазерно-осажденными УНТ на подложке крон К8 в диапазоне 300–1000 нм при разных углах падения: 65°, 71° и 77°

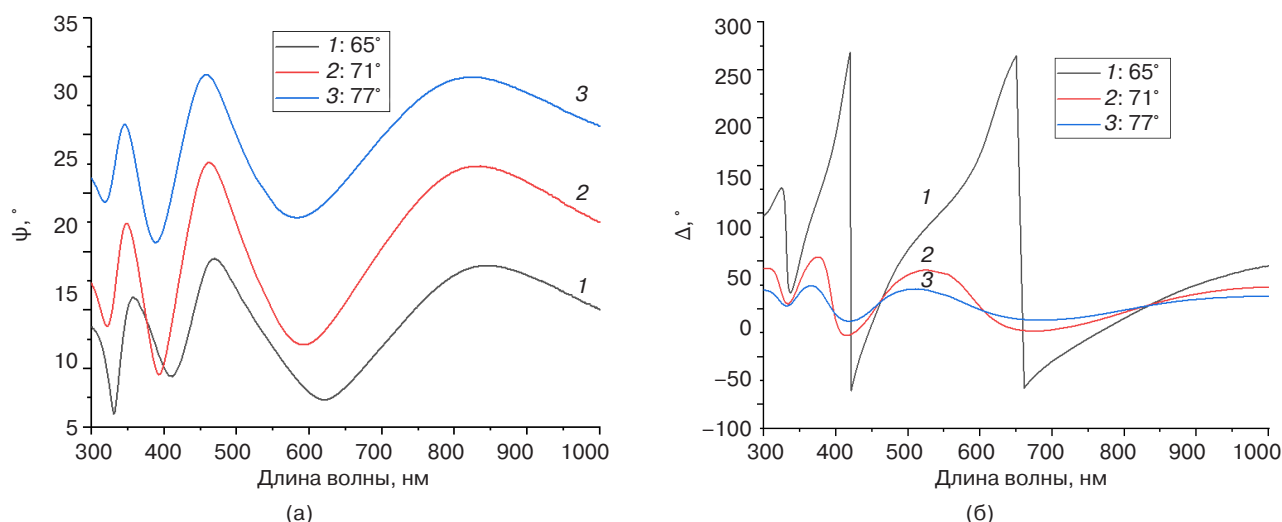


Рис. 6. Спектральные зависимости эллипсометрических параметров ψ (а) и Δ (б) пленок ИТО с УНТ на подложке крон К8 в диапазоне 300–1000 нм при разных углах падения: 65°, 71° и 77°

Примечательно, что значение коэффициента отражения при осаждении УНТ снижается. Так, например, значения локальных максимумов R_p при $\alpha = 65^\circ$ в случае ИТО составляли 20.3% ($\lambda = 358.3$ нм) и 22.0% ($\lambda = 591.4$ нм), а в случае ИТО с УНТ – 14.2% ($\lambda = 348.5$ нм) и 18.1% ($\lambda = 463.3$ нм). Более подробное сравнение приведено в таблице.

Для определения эффективной толщины слоя УНТ необходимо учесть эллипсометрические параметры (рис. 6). Затем принять во внимание толщину слоя ИТО (87 нм), посчитанную на предыдущем этапе, а также выполнить процедуру, описанную в п. 1. Минимуму MSE в данном случае соответствует эффективная толщина слоя УНТ в диапазоне 22–24 нм.

Отметим, что эффективная толщина слоя УНТ зависит от плотности осаждения кластеров и их размеров, которые определяются режимом их нанесения на поверхность ИТО. Требуемый эффект от

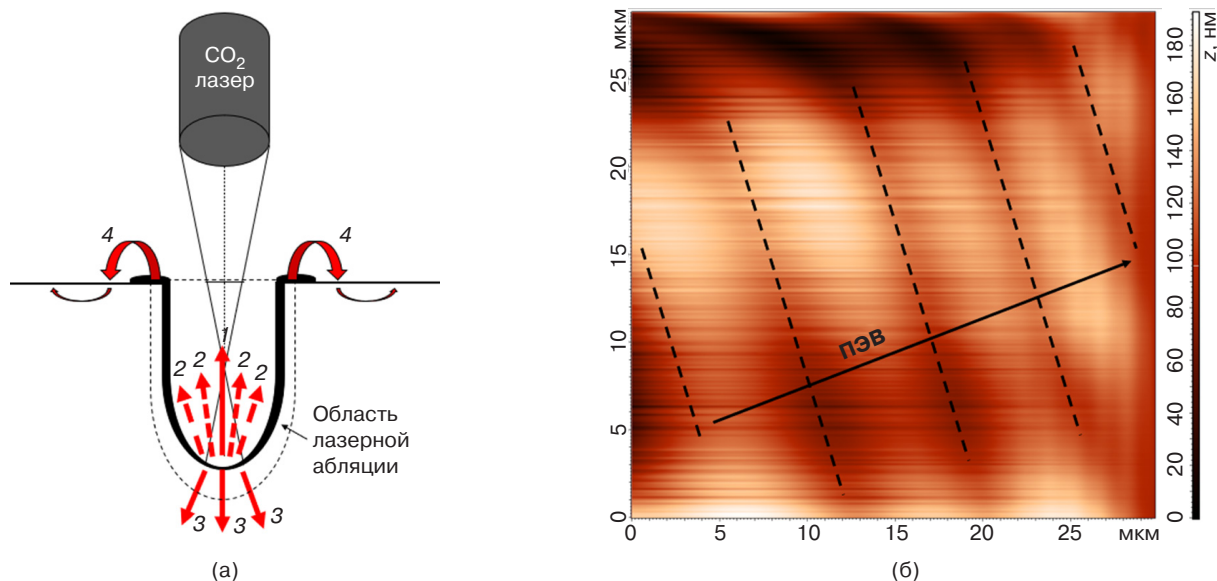


Рис. 7. Обработка ПЭВ: (а) схема обработки: 1 – зеркально-отраженный поток, 2 – диффузно-отраженный поток, 3 – поток преломленного излучения, 4 – ПЭВ; (б) профиль атомно-силовой микроскопии поверхности ИТО в области ПЭВ-обработки

слоя УНТ на поверхности ИТО может быть разным, а именно, перестройка спектральных свойств, формирование ориентирующего эффекта или изменение свободной поверхностной энергии [17, 24]. Как правило, изменяются сразу несколько параметров, например, поверхностная энергия и коэффициент пропускания (в т.ч. за счет интерференции и формирования комплекса с переносом заряда). Иногда требуется обратная процедура – уменьшение толщины тонких пленок, например, исходя из требований к оптическому согласованию функциональных слоев оптоэлектронных устройств.

В ряде случаев становится возможным обрабатывать поверхность ИТО при помощи ПЭВ [25]. При данном методе обработки ПЭВ распространяется вдоль границы раздела поверхности ИТО с воздухом. Если обозначить диэлектрическую проницаемость модификации ИТО за ϵ_2 , а граничащего слоя (воздуха) – за ϵ_1 , то оценить глубину затухания ПЭВ l_2 в ИТО можно следующим образом [25]:

$$l_2 = \frac{c}{\omega} \sqrt{-\frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{\epsilon_2^2}}. \quad (8)$$

Здесь c и ω – скорость распространения в вакууме и частота излучения электромагнитных волн соответственно. Данный подход предъявляет требования к диэлектрической проницаемости обрабатываемого материала: $|\epsilon_2| > \epsilon_1$ и $\epsilon_2 < 0$. Ранее, во Введении, обсуждалось, что данное условие может быть выполнено вблизи резонансных частот $\omega_{\text{пл}}$.

Следует отличать ПЭВ-обработку от лазерной абляции при прямом попадании излучения. Для

генерации ПЭВ использовалось входное излучение от CO_2 -лазера, значительная часть которого поглощалась тонкой пленкой на основе ИТО с образованием каверн, а малая часть диффузно отражалась. Следовательно, ПЭВ-обработке подвергаются области **вокруг** зон прямой лазерной абляции, причем плотности энергии для ПЭВ-воздействия существенно меньше, чем плотность энергии, требуемая для активации лазерной абляции. Схематичные отличия, а также профиль поверхности модификаций ИТО после ПЭВ-обработки представлены на рис. 7.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения поверхности тонких пленок ИТО с УНТ в областях ПЭВ-обработки представлены на рис. 8.

По положению пиков интерференции, можно судить, что оптическая длина снизилась относительно

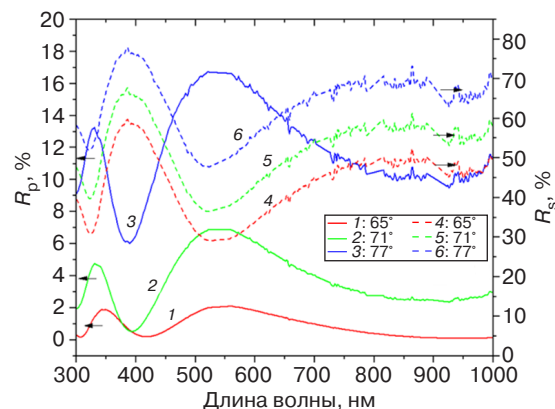
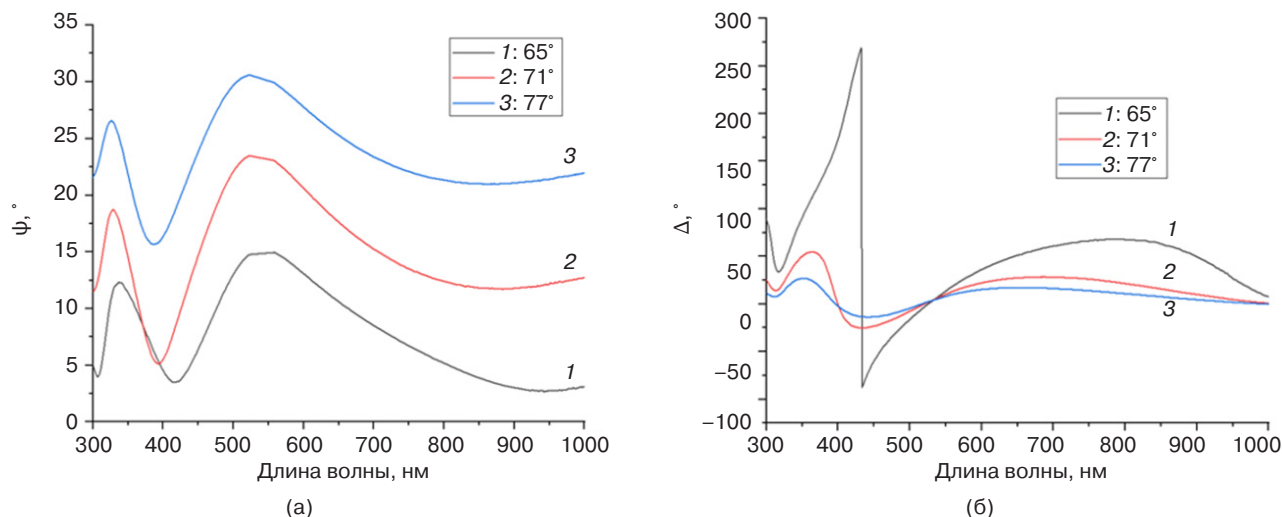
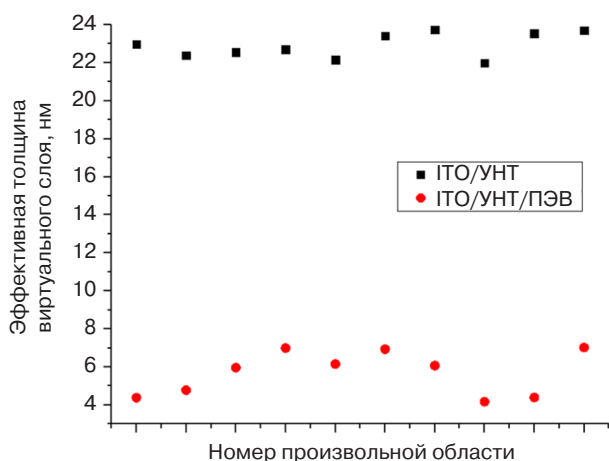


Рис. 8. Спектральные зависимости коэффициентов отражения тонких пленок ИТО с лазерно-осажденными УНТ на подложке крон К8 после ПЭВ-обработки в диапазоне 300–1000 нм при разных углах падения: 65°, 71° и 77°

Таблица. Сравнение рефрактивных свойств модификаций ИТО для р-поляризации

Параметр	Модификация ИТО		
	ИТО	ИТО с УНТ	ИТО с УНТ и ПЭВ
Параметры экстремумов при $\alpha = 77^\circ$: λ (нм) / R_p (%)			
Максимум 1	358.3 нм / 20.3%	348.5 нм / 14.2%	330.6 нм / 13.2%
Минимум 1	437.3 нм / 13.9%	390.9 нм / 6.8%	387.2 нм / 6.1%
Максимум 2	593.3 нм / 22.2%	463.3 нм / 18.1%	535.7 нм / 16.7%
Минимум 2	Данные неприменимы для указанных условий	590.6 нм / 8.6%	Данные неприменимы для указанных условий
Максимум 3	Данные неприменимы для указанных условий	832.9 нм / 16.9%	Данные неприменимы для указанных условий
Среднее значение R_p (%) в видимом диапазоне (400–750 нм) при разных α			
$\alpha = 65^\circ$	18.5%	12.8%	13.5%
$\alpha = 71^\circ$	6.4%	3.4%	4.7%
$\alpha = 77^\circ$	1.8%	0.8%	1.2%

**Рис. 9.** Спектральные зависимости эллипсометрических параметров ψ (а) и Δ (б) пленок ИТО с УНТ на подложке крон К8 после ПЭВ-обработки в диапазоне 300–1000 нм при разных углах падения: 65° , 71° и 77° **Рис. 10.** Толщина эффективного слоя УНТ до и после ПЭВ-обработки, определенная на основе метода эллипсометрии

пленок ИТО с УНТ. При этом численные значения коэффициентов отражения ниже, чем в случае с исходным ИТО. Сравнительные данные представлены в таблице.

Для оценки эффективной толщины слоя УНТ после ПЭВ-обработки также использовались спектральные зависимости эллипсометрических параметров (рис. 9) с последующей статистической обработкой, описанной в п. 1.

На основе данных, приведенных на рис. 8, 9, можно констатировать, что минимуму MSE соответствует $h_{эфф} \approx 6$ нм. Подобные процедуры проводились для 10 областей структур ИТО/УНТ и ИТО/УНТ/ПЭВ. Было установлено, что $h_{эфф}$ при ПЭВ-обработке снижается с 22–24 нм до 4–8 нм (рис. 10).

На первый взгляд (рис. 10), возникает сомнение в наличии УНТ после ПЭВ-обработки. В макромасштабе маркерами УНТ являются сниженный уровень

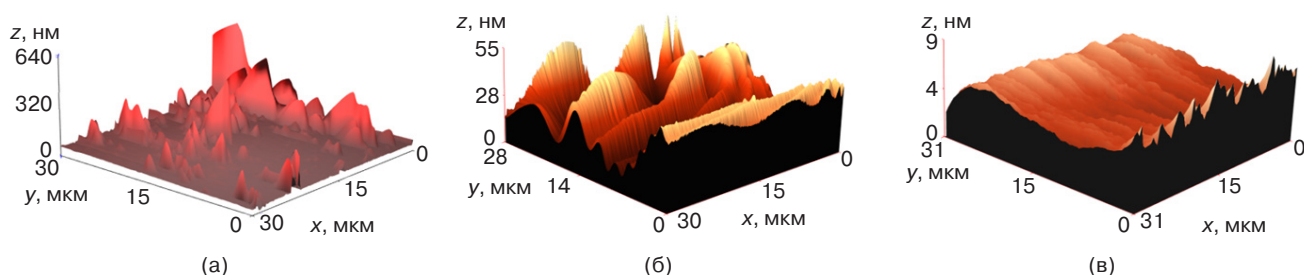


Рис. 11. Влияние ПЭВ-обработки на поверхность УНТ, осажденных на пленки ИТО:
(а) до обработки; (б) ПЭВ-обработка области с высокой плотностью осаждения УНТ;
(в) ПЭВ-обработка области с низкой плотностью осаждения УНТ

потерь на отражение (связан с просветляющим эффектом УНТ по отношению к ИТО) и увеличенный контактный угол смачивания (связан с формированием состояний Венцеля и Касси – Бакстера на каркасе УНТ) [19, 24]. Сравнение потерь на отражение было приведено ранее и наглядно представлено в таблице. Подробный анализ механизмов смачивания исходных структур рассматривался отдельно в работе [19]. Поверхности ИТО с УНТ и ПЭВ-обработкой, преимущественно обладают контактными углами θ в диапазоне от 100° до 110° , в то время как у поверхностей ИТО с ПЭВ этот диапазон равен 80° – 90° , у ИТО с УНТ – в пределах 115° – 125° . Таким образом, данные об изменении рефрактивных свойств, представленные в текущем исследовании, а также отдельное исследование, посвященное механизмам смачивания при лазерной абляции и ПЭВ-обработке [26], свидетельствуют о том, что при выбранном режиме ПЭВ-обработки часть кластеров УНТ остается на поверхности ИТО, приводя к варьированию толщины. Также некоторая информация о влиянии ПЭВ-обработки может быть получена из атомно-силовой микроскопии.

На рис. 11а представлен профиль поверхности УНТ на пленке ИТО до ПЭВ-обработки. Среднеквадратичная шероховатость Sq составляет 41.2 нм, максимальная высота и глубина относительно линии нулевого уровня $h_{\max} = 573.9$ нм и $h_{\min} = -65.9$ нм соответственно. Необходимо понимать, что УНТ осаждаются кластерами разной высоты и с разной плотностью, поэтому в разных областях поверхности параметры Sq , $h_{\max}$, $h_{\min}$ отличаются. Однако при обработке ПЭВ можно выделить тенденцию уменьшения шероховатости. Случай, показанный на рис. 11б, соответствует ПЭВ-обработке УНТ с высокой плотностью осаждения: наблюдаются впадины, которые могут быть связаны, как с утонением кластеров УНТ, так и с частичным удалением материала ИТО. При этом наблюдается снижение величины Sq до 11.0 нм, $h_{\max} = 32.2$ нм, $h_{\min} = -22.9$ нм. В случаях, когда плотность осажденных УНТ ниже, например, когда на поверхности ИТО осаждаются одиночные трубки малого размера,

ПЭВ в большей степени обрабатывает поверхность ИТО, а не УНТ (рис. 11в). Данные области являются еще более гладкими: $Sq = 0.9$ нм, $h_{\max} = 32.2$ нм, $h_{\min} = -22.9$ нм.

Для оценки влияния ПЭВ на толщину слоя УНТ метод атомно-силовой микроскопии имеет ограничение, связанное с соотношением размеров зондов (до 3–5 мкм) и сканируемых объектов (диаметр одиночных УНТ 1–2 нм). Также необходимо учитывать адгезию зондов к кластерам УНТ, что вызывает дополнительные ошибки при измерениях. Поэтому бесконтактный метод эллипсометрии для решения данной задачи является более предпочтительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования были получены два важных научно-методических результата:

1. Определена эффективная толщина $h_{\text{эфф}}$ слоя лазерно-осажденных одностенных УНТ на поверхность ИТО. При величине напряженности управляющего поля 100 В/см в процессе осаждения УНТ на поверхность ИТО оптическим неразрушающим методом были определены значения $h_{\text{эфф}}$, которые находятся в диапазоне 22–24 нм. Знание численного значения данного параметра позволяет более эффективно выполнять расчеты при разработке электрооптических устройств.
2. Определено, что эффективную толщину слоя УНТ на поверхности ИТО можно прецизионно уменьшать при помощи обработки ПЭВ. Так, например, в текущем исследовании удалось снизить $h_{\text{эфф}}$ с 22–24 нм до 4–8 нм. Это важное применение наноплазмоники в контексте обработки поверхности ИТО, поскольку точность прямой лазерной абляции напрямую зависит от **технических параметров** оптической системы (расходимости луча, фокусного расстояния, диаметра, шага сканатора и т.д.), а точность ПЭВ-обработки определяется **свойствами материала** (n , μ , $\omega_{\text{пл}}$).

Проведенное исследование и выполненный анализ способствуют расширению материаловедческой базы данных систем фотоники и функциональных материалов оптоэлектроники.

Таким образом, эффективную толщину слоя УНТ на поверхности ИТО можно как увеличивать (при помощи дополнительного ориентированного осаждения), так и прецизионно уменьшать – при помощи ПЭВ-обработки. Это позволяет перестраивать интерференционные пики тонких пленок на основе ИТО с УНТ, что необходимо для оптимизации параметров электрооптических устройств по отношению к требуемому спектральному диапазону. При этом сохраняются полезные свойства УНТ – увеличение прочности покрытий, перестройка механизмов смачивания, оптическое просветление, увеличение электрической проводимости.

Благодарности

Данное исследование было частично поддержано грантом Российского научного фонда № 24-23-00021.

Aknowledgments

This research was partially supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-23-00021.

Вклад авторов

А.С. Тойкка – постановка и выполнение экспериментов, интерпретация результатов, концептуализация, написание и редактирование статьи.

Н.В. Каманина – интерпретация результатов, концептуализация, редактирование статьи.

Authors' contributions

A.S. Toikka – setting up and conducting experiments, interpretation of the results, conceptualizing, drafting and editing the article.

N.V. Kamanina – interpretation of the results, conceptualization, editing the article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Kim H., Gilmore C.M., Piquie A., Horwitz J.S., Mattoussi H., Murata H., Kafafi Z.H., Chrisey D.B. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* 1999;86(11): 6451–6461. <https://doi.org/10.1063/1.371708>
2. Adurodija F.O., Izumi H., Ishihara T., Yoshioka H., Motoyama M., Murai K. Influence of substrate temperature on the properties of indium oxide thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2000;18:814–818. <https://doi.org/10.1116/1.582260>
3. Zhang K., Zhu F., Huan C.H.A., Wee T.S. Effect of hydrogen partial pressure on optoelectronic properties of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering method. *J. Appl. Phys.* 1999;86(2):974–980. <https://doi.org/10.1063/1.370834>
4. Kerkache L., Layadi A., Mosser A. Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of dc sputtered ITO thin films. *J. Alloys Compd.* 2019;18(1):46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.103>
5. Kim J.-H., Lee J.-H., Heo Y.-W., Kim J.-J., Park J.-O. Effects of oxygen partial pressure on the preferential orientation and surface morphology of ITO films grown by RF magnetron sputtering. *J. Electroceram.* 2009;23:169–174. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9351-8>
6. Yang S., Sun B., Liu Y., Zhu J., Song J., Hao Z., Zeng X., Zhao X., Shu Y., Chen J., Yi J., He J. Effect of ITO target crystallinity on the properties of sputtering deposited ITO films. *Ceram. Int.* 2020;46(5):6342–6350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.110>
7. Chen Y., Du C., Sun L., Fu T., Zhang R., Rong W., Cao S., Li X., Shen H., Shi D. Improved optical properties of perovskite solar cells by introducing Ag nanoparticles and ITO AR layers. *Sci. Rep.* 2011;11:14550 <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93914-1>
8. Chu F., Wang D., Liu C., Li L., Wang W.H. Multi-View 2D/3D Switchable Display with Cylindrical Liquid Crystal Lens Array. *Crystals.* 2021;11(6):715. <https://doi.org/10.3390/cryst11060715>
9. Rasheed M., Barille R. Optical constants of DC sputtering derived ITO, TiO₂ and TiO₂:Nb thin films characterized by spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry for optoelectronic devices. *J. Non. Cryst. Solids.* 2017;476:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2017.04.027>
10. Losego M.D., Efremenko A.Y., Rhodes C.L., Cerruti M.G., Franzen S., Maria J.P. Conductive oxide thin films: Model systems for understanding and controlling surface plasmon resonance. *J. Appl. Phys.* 2009;106(2):024903. <https://doi.org/10.1063/1.3174440>
11. Amin R., Maiti R., Gui Y., Suer C., Miscuglio M., Heidari E., Khurgin J.B., Chen R.T., Dalir H., Sorger V.J. Heterogeneously integrated ITO plasmonic Mach–Zehnder interferometric modulator on SOI. *Sci. Rep.* 2021;11:1287. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80381-3>
12. Dong W.J., Yu H.K., Lee J.L. Abnormal dewetting of Ag layer on three-dimensional ITO branches to form spatial plasmonic nanoparticles for organic solar cells. *Sci. Rep.* 2020;10:12819. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69320-4>
13. Liu C., Wang J., Wang F., Su W., Yang L., Lv J., Fu G., Li X., Liu Q., Sun T., Chu P.K. Surface plasmon resonance (SPR) infrared sensor based on D-shape photonic crystal fibers with ITO coatings. *Opt. Commun.* 2020;464:125496. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.125496>
14. El Nahrawy A.M., Abou Hammad A.B., Youssef A.M., Mansour A.M., Othman A.M. Thermal, dielectric and antimicrobial properties of polystyrene-assisted/ITO:Cu nanocomposites. *Appl. Phys. A.* 2019;125:46. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2351-5>

15. Mei F., Huang J., Yuan T., Li R. Effect of cerium doping on the microstructure and photoelectric properties of Ce-doped ITO films. *Appl. Surf. Sci.* 2020;509:144810. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144810>
16. Taha H., Jiang Z.T., Yin C.Y., Henry D.J., Zhao X., Trotter G., Amri A. A Novel Approach for Fabricating Transparent and Conducting SWCNTs/ITO Thin Films for Optoelectronic Applications. *J. Phys. Chem. C*. 2018;122(5):3014–3027. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10977>
17. Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И., Усанов Ю.Е. Упрочнение прозрачных проводящих покрытий и «мягких» материалов ИК диапазона спектра при применении нанотехнологий. *Оптический журнал*. 2008;75(1):83–84.
[Kamanina N.V., Vasil'ev P.Ya., Studeonov V.I., Usanov Yu.E. Strengthening transparent conductive coatings and “soft” materials of the IR range when nanotechnologies are used. *J. Opt. Technol.* 2008;75(1):67–68. <https://doi.org/10.1364/JOT.75.000067>]
[Original Russian Text: Kamanina N.V., Vasil'ev P.Ya., Studeonov V.I., Usanov Yu.E. Strengthening transparent conductive coatings and “soft” materials of the IR range when nanotechnologies are used. *Opticheskii zhurnal*. 2008;75(1):83–84 (in Russ.).]
18. Kamanina N., Toikka A., Gladysheva I. ITO conducting coatings properties improvement via nanotechnology approach. *Nano Express*. 2021;2(1):010006. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abd90c>
19. Kamanina N., Toikka A., Valeev B., Kvashnin D. Carbon Nanotubes Use for the Semiconductors ZnSe and ZnS Material Surface Modification via the Laser-Oriented Deposition Technique. *C – Journal of Carbon Research*. 2021;7(4):84. <https://doi.org/10.3390/c7040084>
20. Garcia-Caurel E., De Martino A., Gaston J.P., Yan L. Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization. *Appl. Spectroscopy*. 2013;67(1):1–21. <https://doi.org/10.1366/12-06883>
21. Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry*. The Atrium, Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons; 2007. 369 p.
22. König T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J., Mahmoud M.A., El-Sayed M.A., Reynolds J.R., Tsukruk V.V. Electrically Tunable Plasmonic Behavior of Nanocube–Polymer Nanomaterials Induced by a Redox-Active Electrochromic Polymer. *ACS Nano*. 2014;8(6):6182–6192. <https://doi.org/10.1021/nn501601e>
23. Ermolaev G.A., Tsapenko A.P., Volkov V.S., Anisimov A.S., Gladush Y.G., Nasibulin A.G. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* 2020;116:231103. <https://doi.org/10.1063/5.0012933>
24. Тойкка А.С., Федорова Л.О., Каманина Н.В. Влияние лазерно-осажденных углерод-содержащих наночастиц на ориентирующие свойства проводящего слоя на основе оксида индия и олова для жидкокристаллических устройств. *Оптический журнал*. 2024;91(1):91–100. <https://www.doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-01-91-100>
[Toikka A.S., Fedorova L.O., Kamanina N.V. Influence of laser-deposited carbon-containing nanoparticles on the orienting properties of indium-tin-oxide-based conducting layers for liquid crystal devices. *J. Opt. Technol.* 2024;91(1):55–60. <https://doi.org/10.1364/JOT.91.000055>]
[Original Russian Text: Toikka A.S., Fedorova L.O., Kamanina N.V. Influence of laser-deposited carbon-containing nanoparticles on the orienting properties of indium-tin-oxide-based conducting layers for liquid crystal devices. *Opticheskii zhurnal*. 2024;91(1):91–100 (in Russ.).]
25. Bonch-Bruevich A.M., Libenson M.N., Makin V.S., Trubaev V.V. Surface electromagnetic waves in optics. *Opt. Eng.* 1992;31(4):718–730. <https://www.doi.org/10.1117/12.56133>
26. Toikka A.S., Kamanina N.V. Formation of the anisotropic ITO-based orienting layers for the liquid crystal devices. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 2023;16(3.2):244–248. <https://www.doi.org/10.18721/JPM.163.242>

Об авторах

Тойкка Андрей Сергеевич, аспирант, кафедра фотоники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») (197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5); младший научный сотрудник, отдел перспективных разработок, ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова «ПЯИФ» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (188300, Россия, Ленинградская обл., Гатчина, Орлова роща, д. 1). E-mail: astoikka.nano@gmail.com. Scopus Author ID 57216272706, SPIN-код РИНЦ 1261-2571, <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

Каманина Наталия Владимировна, д.ф.-м.н., заведующая отделом фотофизики наноструктурированных материалов и устройств, АО «Научно-производственное объединение «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (192171, Россия, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36); заведующая лабораторией фотофизики сред с нанообъектами, АО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (199053, Россия, Санкт-Петербург, Кадетская линия В.О., д. 5); профессор, кафедра фотоники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») (197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5); ведущий научный сотрудник, отдел перспективных разработок, ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова «ПЯИФ» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (188300, Россия, Ленинградская обл., Гатчина, Орлова роща, д. 1). E-mail: nvkamanina@mail.ru. Scopus Author ID 55980751700, SPIN-код РИНЦ 1231-5045, <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

About the authors

Andrei S. Toikka, Postgraduate Student, Photonics Department, St. Petersburg Electrotechnical University "LETI" (5, ul. Professora Popova, St. Petersburg, 197022 Russia); Junior Researcher, Advanced Development Division, B.P. Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center "Kurchatov Institute" (1, Orlova Roshcha, Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300 Russia). E-mail: astoikka.nano@gmail.com. Scopus Author ID 57216272706, RSCI SPIN-code 1261-2571, <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

Natalia V. Kamanina, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Photophysics of Nanostructured Materials and Devices, Research and Production Corporation "S.I. Vavilov State Optical Institute" (36, Babushkina ul., St. Petersburg, 192171 Russia); Head of the Laboratory of Photophysics of Media with Nanoobjects, Vavilov State Optical Institute (5, Kadetskaya Liniya V.O., St. Petersburg, 199053 Russia), Professor, Photonics Department, St. Petersburg Electrotechnical University "LETI" (5, ul. Professora Popova, St. Petersburg, 197022 Russia); Lead Researcher of Advanced Development Division, B.P. Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center "Kurchatov Institute" (1, Orlova Roshcha, Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300 Russia). E-mail: nvkamanina@mail.ru. Scopus Author ID 55980751700, RSCI SPIN-code 1231-5045, <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>