

УДК 53.06; 539.8; 532.6
EDN: IJQSOTPACS: 68.35.bj, 68.55.J-,
68.35.Np, 42.25**Вариация свободных поверхностных энергий пленок термически восстановленного оксида графена, полученных на подложках оксида индия и олова**© М. Е. Ильин^{1,2,*}, А. С. Тойкка^{1,2}, Н. В. Каманина^{1,2,3}¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022 Россия

* E-mail: ilin_matwei@mail.ru

² Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, 188300 Россия³ АО «НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,
Санкт-Петербург, 192171 РоссияСтатья поступила в редакцию 16.04.2024; после доработки 31.05.2024; принята к публикации 14.01.2025
Шифр научной специальности: 2.2.2

Продемонстрированы результаты варьирования поверхностных энергий пленок восстановленного оксида графена на поверхности оксида индия – олова (ИТО) с помощью метода обработки (активации) подложки высокочастотным электрическим полем высокой напряженности. Приведено сравнение значений поверхностных энергий и ИК-спектров при разных толщинах образцов пленки с предварительной активацией подложек полем и без него. Предложенный метод позволяет эффективно наносить пленки оксида графена на ИТО, подстраивать их поверхностную энергию под требуемые задачи и варьировать оптические параметры системы, что открывает возможность для его применения в создании жидкокристаллических оптоэлектронных устройств с использованием тонких пленок.

Ключевые слова: оксид графена; ИК-спектр; свободная поверхностная энергия; оксид индия олова; свойства поверхности; смачивание; жидкие кристаллы.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-3-60-65

Введение

На данный момент одним из перспективных и актуальных направлений оптоэлектроники является развитие технологий с использованием жидкокристаллических (ЖК) ячеек. Оптические схемы с использованием устройств на основе жидких кристаллов нашли применение в качестве дисплеев, фазовращателей, модуляторов света, оптических ограничителей и переключателей [1]. ЖК-схемы обладают относительно высокой скоростью электрооптического отклика, приемлемой управляемостью и возможностью к регенерации поврежденных зон (за счет перераспреде-

ления ЖК-диполей во внешнем поле). Для направленного управления молекулами ЖК используются специальные слои – ориентанты [2]. Однако классические схемы таких слоёв имеют ограничения в минимальных размерах и управляющем напряжении за счет их высокого сопротивления, в связи с чем модификация таких ячеек другими материалами, например, углеродными нанотрубками [3], крайне актуальна.

Заменой ориентирующего слоя может стать оксид графена (GO) – новый и универсальный полупроводниковый материал, способный переходить от состояния диэлектрика к проводнику при удалении кислородосодер-

жащих групп (гидроксидных, эпоксидных, карбонильных и др.). Процесс удаления функциональных групп вызывает переход от sp^3 к sp^2 гибридизации, свойственной листам графена, что обуславливает повышение проводимости. Такого перехода можно добиться при использовании стандартной литографии [4], подвергая материал химическому восстановлению [5] и нагреву. В представленной работе подложки с нанесенными пленками оксида графена подвергались нагреву при 240 °С. Восстановленный оксид графена (RGO) имеет более низкое пропускание и сопротивление порядка 20–200 кОм (в зависимости от длительности восстановления и используемой температуры). Удаление кислородосодержащих групп позволяет добиться повышения прочности и проводимости пленки с уменьшением оптического пропускания при толщине полученной пленки порядка нм (у используемых ориентантов толщина, как правило, порядка мкм).

Ранее был описан способ нанесения пленок оксида графена на поверхность стеклянных и ИТО подложек и проведено сравнение процесса смачивания оксида графена на них [6]. Оксид индия олова (ИТО) – полупроводниковый материал, имеющий высокое оптическое пропускание в видимом и ближнем ИК-диапазонах [3], имеет высокую шероховатость (около 5 нм), что заметно уменьшает эффективность нанесения оксида графена на его поверхность. Существует группа методов поверхностной обработки, применение которых позволяет варьировать параметры получаемых графеновых пленок [7–9]. Предлагаемым нами методом решения проблемы служит предварительная активация подложек высокочастотным электрическим полем высокой напряженности. При соответствующей обработке контактные углы смачивания приближаются к значениям, аналогичным при использовании растворителей [6], главная проблема использования которых состоит в высоком сопротивлении пленок после их восстановления.

Постановка задачи. В данной работе исследуется процесс получения пленок восстановленного оксида графена на контактах проводящего слоя ИТО с применением метода

варьирования их свободных энергий; это будет способствовать их дальнейшему использованию в различных конфигурациях устройств с ЖК. Требуется сравнить результаты смачивания в статике и динамике, провести спектральный анализ в ИК области трех пар образцов с различным количеством слоев с предварительной активацией подложек электрическим полем и без него. Опираясь на полученные результаты, необходимо сделать вывод об актуальности применения приведенных методов.

Основная часть статьи. Оксид графена (GO), используемый в данной работе, является оригинальной модификацией метода Хамерса-Оффермана, произведенным в ООО НаноТехЦентр (Тамбов, Россия), с концентрацией компонентов: углерод = 57,6 %, кислород = 40,2 %, сера = 2,2 % от суммарной массы. Нанесение пленок проводилось методом спин-коутинга на ИТО подложки с параметрами свободной энергии: $\gamma_s(d) = 22,4\text{--}22,9$ мДж/м² и $\gamma_s(p) = 13,6\text{--}13,8$ мДж/м² (каталог Олдрича). Образец со стандартным оксидом графена наносился на всю площадь подложки с объемом капли около 60 мкл, после чего подложка раскручивалась в спин-коутере до 2700 rpm. Описанный цикл повторялся несколько раз в зависимости от требуемого количества слоев. В данной работе оксид графена восстанавливался при нагреве подложки до температуры 240 градусов в течение 10 минут. После одного цикла нанесения пленки спин-коутингом проводилась термическая обработка, для достижения оптимальных значений сопротивлений. Описанный цикл нанесения и обработки повторялся несколько раз в зависимости от требуемого количества слоев. Полученные сопротивления пленок (табл. 1) измерялись двухзондовым методом. Можно заметить, что при увеличении количества слоев сопротивление системы постепенно растет, из-за увеличения кол-ва связей восстановленного оксида графена, имеющих дефекты после восстановления. Активация поверхностей образцов проводилась при использовании высокочастотного поля (порядка 200 кГц) с высоким напряжением (около 30 кВ) контактным методом электрод – поверхность образца.

Таблица 1

Сравнение сопротивлений, полученных образцов ITO+RGO

Кол-во слоев	Сопротивление образцов без активации электрическим полем	Сопротивление образцов с активацией электрическим полем
1	50 Ом	60 Ом
2	60 Ом	70 Ом
3	100 Ом	170 Ом
Сопротивление ITO – 20 Ом		

Для измерения смачивания использовалась установка OCA15. Для определения поверхностной энергии использовались растворители с заранее известными дисперсионными и полярными компонентами свободной энергии, а именно: вода и вода + изопропиловый спирт (1:1). Капля растворителей наносилась на пленки восстановленного оксида графена, после чего проводилось измерение изменения ее контактного угла смачивания и диаметра со временем. Контактный угол сатурации – это угол в состоянии насыщения, когда растекание капли прекращалось, он использовался для дальнейших расчетов поверхностной энергии методом ОВРК [10]:

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

где γ_l^p , γ_l^d , γ_l – полярная, дисперсионная и полная свободная поверхностная энергия натяжения для жидкостей (табл. 2.), θ_Y – кон-

тактный угол Юнга для трехфазной системы «твердая поверхность–жидкость–газ», γ_s^p , γ_s^d , γ_s – полярная, дисперсионная и полная свободные поверхностные энергии пленок.

Результаты расчетов поверхностной энергии пленок для образцов с предварительной активацией полем и без него представлены в таблице 3. Один слой пленки формировался за один цикл накрутки и термической обработки подложки. Заметно, что с активационной обработкой повышается полярная компонента поверхностной энергии; тем самым уменьшается влияние шероховатости на поверхности (рис. 1), наибольшая эффективность обработки достигается при малых толщинах пленки – трехслойная система не имеет ярко выраженных изменений. Также существенный вклад в рост полярной компоненты вносит сам оксид графена: при увеличении слоев перераспределение компонент в сторону полярной достигает вплоть до соотношения 6:1.

Таблица 2

Значения поверхностного натяжения для используемых в опытах жидкостей

Жидкость	γ_l^p , мН/м	γ_l^d , мН/м	γ_l , мН/м
Вода	48,77	23,98	72,75
Вода + изопропиловый спирт (1:1)	36,75	23,04	59,79

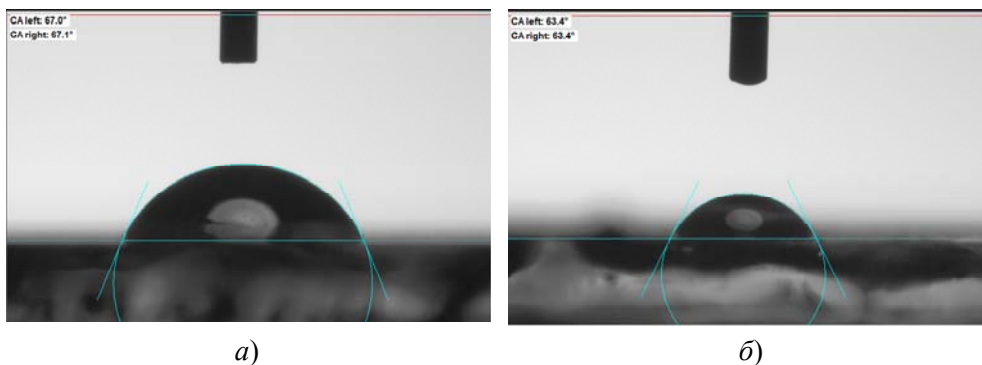


Рис. 1. Смачивание капли воды на: а) поверхности однослойного образца без активации полем и б) однослойного образца с активацией

Таблица 3

Значения свободной поверхностной энергии пленок ВОГ на ИТО подложках

Образец		Свободная поверхностная энергия, мДж/м ²		
		Полярная	Дисперсионная	Полная
1 слой	Без активации полем	2,3	67	69,3
	С активацией	5,4	55,3	60,7
2 слоя	Без активации полем	14,6	33,4	48
	С активацией	23,4	20,6	44
3 слоя	Без активации полем	45,7	7,6	53,3
	С активацией	44,5	7,8	52,3

Измерение оптического пропускания образцов (рис. 2а) при падении неполяризованного света под прямым углом и отражения под углом в 45° проводилось с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФСМ-1202 в диапазоне длин волн от 1000 нм до 2500 нм. Из по-

лученных зависимостей высчитывалось поглощение пленок при прямом падении (рис. 2б) с учетом данных из работы Тикусиса [11], в которой проиллюстрировано, что неполяризованное отражение под углом падения 45° примерно отражению под углом 0°.

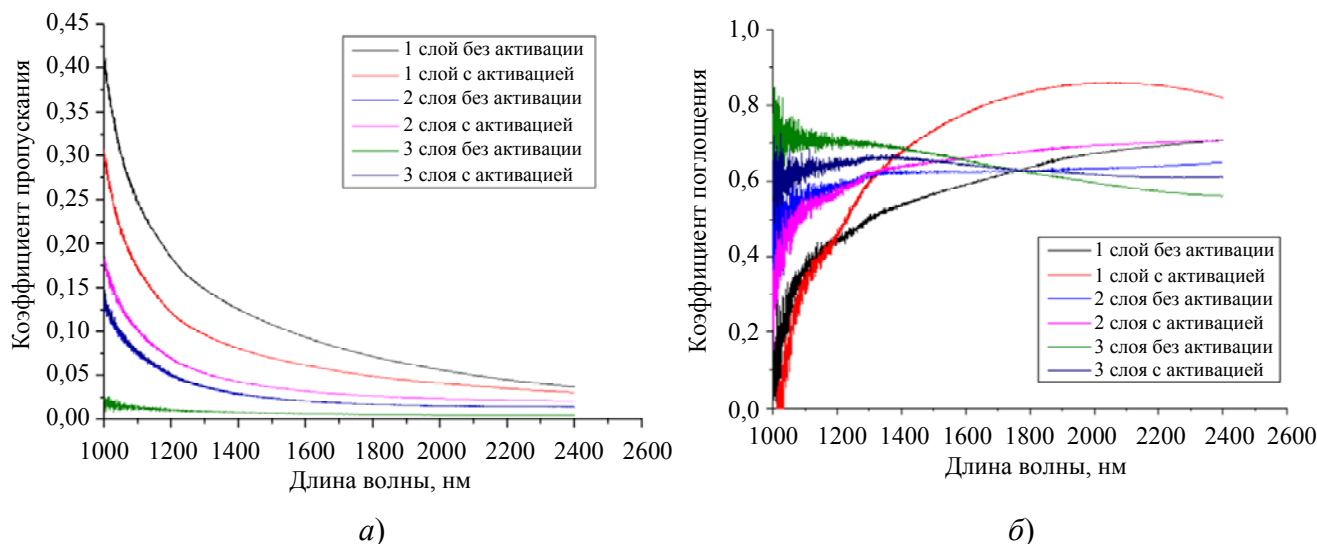


Рис. 2. Зависимости коэффициента пропускания (а) и поглощения (б) от длины волны для образцов с активацией и без

Из зависимостей пропускания можно заметить, что предварительная активация поверхности повышает пропускание в ближнем ИК на 2–10 %, при этом также увеличивая коэффициент поглощения, таким образом, обработка высокочастотным электрическим полем повышенной напряженности позволяет снижать потери на отражение. Примечательно, что поглощение для однослойного активированного образца имеет зависимость, ярко отличающуюся от остальных образцов. Различия могут объясняться толщиной пленки и создаваемыми поверхностными дефектами на ИТО при контакте с электрическим полем (рис. 2б красн.).

Выводы и заключение

Проведенные исследования показывают значительное влияние предложенного метода поверхностной обработки на оптические и структурные свойства проводящих контактов, что применимы для создания ЖК-ячеек и модуляторов света. Предварительная обработка полем позволяет добиваться больших апертур получаемых пленок за счет снижения контактного угла смачивания оксида графена на подложках ИТО. При этом разница в сопротивлениях, в сравнении с исходным ИТО, сводится к минимальной за счет нанометровых значений толщины пленок [12]. Также такая

обработка способствует варьированию значений полярной и дисперсионной компонент свободной поверхностной энергии, позволяя тонко подбирать параметры создаваемых систем, например, проводить согласование границы раздела ВОГ-ЖК для изменения угла преднаклона молекул ЖК. Также предварительная активация поверхности повышает пропускание пленок на 2–10%, в зависимости от их толщины, и способна значительно повысить значения поглощения при получении одного слоя восстановленного оксида графена на ИТО в ближнем-среднем ИК-диапазоне.

Авторами выражается признательность коллегам по отделу «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств» АО НПО «ГОИ им. С. И. Вавилова», сотрудникам кафедры «Фотоника» СПбЭТУ «ЛЭТИ», а также сотрудникам отдела перспективных разработок ПИЯФ-Курчатовский институт за плодотворные дискуссии на лабораторных семинарах и помощь в работе.

Исследование частично поддержано за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00021, https://rscf.ru/prjcard_int?24-23-00021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфенов А. В. Пространственные модуляторы света. – М.: Радио и связь, 1987.
2. Каманина Н. В. / Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 7. С. 53–56.
3. Toikka A., Ilin M., Kamanina N. / Coatings. 2024. Vol. 14. P. 178.
4. Wu J., Jia L., Zhang Y., Qu Y., Jia B., Moss D. J. / Advanced Materials. 2020. P. 2006415.
5. Loh K. P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. / Nature Chemistry. 2010. Vol. 2 (12). P. 1015–1024.
6. Ilin M. E., Toikka A. S., Kamanina N. V. / 2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EICon). – Saint Petersburg, Russian Federation, 2024. P. 702–704.
7. Kvashnin D. G., Sorokin P. B., Brüning J. W., Chernozatonskii L. A. / Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102 (18). P. 183112.
8. Nebogatikova N. A., Antonova I. V., Erohin S. V., Kvashnin D. G. et al. / Nanoscale. 2018. Vol. 10 (30). P. 14499–14509.
9. Kvashnin D. G., Sorokin P. B. / The Journal of Physical Chemistry Letters. 2015. Vol. 6 (12). P. 2384–2387.
10. Owens D. K., Wendt R. C. / J. Apply. Polym. Sci. 1969. Vol. 13. P. 1741–1747.
11. Tikuišis K. K., Dubroka A., Uhlířová K., Speck F. et al. / Phys. Rev. Mater. 2023. Vol. 7. P. 044201.
12. Ilin M. E., Toikka A. S., Kamanina N. V. / 2024 16th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. – Saint Petersburg, Russian Federation, 2024. P. 59–60.

PACS: 68.35.bj, 68.55.J-, 68.35.Np, 42.25

Free energy variation of thermally reduced graphene oxide films obtained on indium tin oxide substrates

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

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

* E-mail: ilin_matwei@mail.ru

² Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, 188300, Russia

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

Received 26.02.2024; revised 31.05.2024; accepted 14.01.2025

The presented work demonstrates the results of varying the surface energies of reduced graphene oxide films on indium tin oxide (ITO) using the method of substrate treatment (activation) by high-frequency electric field of high intensity. The comparison of values of surface energies and IR spectra at different film thicknesses of samples with and without substrate pre-activation is presented. The proposed method allows us to efficiently deposit graphene oxide films on ITO, adjust their surface energy to the required tasks and vary the optical parameters

of the system, which opens the possibility of its application in the creation of optoelectronic devices using thin films (e.g., LCD systems).

Keywords: graphene oxide; IR spectrum; free surface energy; indium tin oxide; surface properties; wetting; liquid crystals.

REFERENCES

1. Vasiliev A. A., Casasent D., Kompanets I. N. and Parfenov A. V., Spatial modulators of light, Moscow, Radio and Communication, 1987.
2. Kamanina N. V., Letters in JETP **22** (7), 53–56 (1996).
3. Toikka A., Ilin M. and Kamanina N., Coatings **14**, 178 (2024).
4. Wu J., Jia L., Zhang Y., Qu Y., Jia B. and Moss D. J. Advanced Materials, 2006415 (2020).
5. Loh K. P., Bao Q., Eda G. and Chhowalla M., Nature Chemistry **2** (12), 1015–1024 (2010).
6. Ilin M. E., Toikka A. S. and Kamanina N. V. 2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElCon). Saint Petersburg, Russian Federation, 2024, pp. 702–704.
7. Kvashnin D. G., Sorokin P. B., Brüning J. W. and Chernozatonskii L. A., Applied Physics Letters **102** (18), 183112 (2013).
8. Nebogatikova N. A., Antonova I. V., Erohin S. V., Kvashnin D. G. et al., Nanoscale, **10** (30), 14499–14509 (2018).
9. Kvashnin D. G. and Sorokin P. B., The Journal of Physical Chemistry Letters **6** (12), 2384–2387 (2015).
10. Owens D. K. and Wendt R. C., J. Apply. Polym. Sci. **13**, 1741–1747 (1969).
11. Tikuišis K. K., Dubroka A., Uhlířová K., Speck F. et al., Phys. Rev. Mater. **7**, 044201 (2023).
12. Ilin M. E., Toikka A. S. and Kamanina N. V. 2024 16th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Saint Petersburg, Russian Federation, 2024, pp. 59–60.

Об авторах

Ильин Матвей Евгеньевич, студент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) (197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5); старший лаборант группы фотофизики отдела оптических и информационных технологий отделения перспективных разработок, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (188300, Россия, Гатчина, Орлова роща, 1). E-mail: ilin_matwei@mail.ru <http://orcid.org/0009-0000-3113-7761>

Тойка Андрей Сергеевич, канд. техн. наук, младший научный сотрудник группы фотофизики отдела оптических и информационных технологий отделения перспективных разработок, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (188300, Россия, Гатчина, Орлова роща, 1). E-mail: astoikka.nano@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

Каманина Наталия Владимировна, д.ф.-м.н., профессор кафедры фотоники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) (197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5); ведущий научный сотрудник, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (188300, Россия, Гатчина, Орлова роща, 1); заведующая лабораторией фотофизики сред с нанобъектами / заведующая отделом «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств», АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова» (192171, Россия, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36/1); SPIN-код РИНЦ 1231-5045, Author ID 40388