

Оптический журнал

Оптическое материаловедение и технологии
Optical materials science and technology

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-01-91-100

УДК 532.6, 53.06, 535.016

Влияние лазерно-осажденных углерод-содержащих наночастиц на ориентирующие свойства проводящего слоя на основе оксида индия и олова для жидкокристаллических устройств

Андрей Сергеевич Тойкка¹✉, Лариса Олеговна Федорова²,
Наталья Владимировна Каманина³

^{1, 2, 3}Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет («ЛЭТИ»)
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

^{1, 2, 3}Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального
исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина Ленинградской обл., Россия

³Научно-производственное объединение "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",
Санкт-Петербург, Россия

¹astoikka.nano@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

²loresafyoc@gmail.com <https://orcid.org/0009-0001-6753-4328>

³nvkamantina@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

Аннотация

Предмет исследования. Тонкие пленки оксида индия и олова с лазерно-осажденными углеродными нанотрубками и шунгитами. **Цель работы.** Экспериментальное исследование влияния углеродных нанотрубок и шунгитов на свойства поверхности тонких пленок оксида индия и олова для их использования в качестве ориентирующих слоев для устройств на основе нематических жидкокристаллов. **Метод.** Осаждение тонких пленок и наночастиц проводилось лазерно-ориентированным методом с использованием CO₂-лазера. Оптическая схема была согласована с управляющей электрической сеткой, напряженность поля на которой варьировалась в диапазоне 100–600 В/см. Для диагностики поверхности последовательно использовались атомно-силовой микроскоп в контактном режиме и измерения краевого угла смачивания методом лежащей капли. Для учета шероховатости измерялся гистерезис смачивания. Расчет свободной поверхностной энергии проведен методом Оунса–Вендта–Рабеля–Кильбле. **Основные результаты.** Описана связь между используемыми наночастицами, режимом их осаждения и шероховатостью. Зафиксирован рост дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии при осаждении углеродных нанотрубок и рост полярной компоненты при осаждении шунгитов. Показана тенденция изменения ориентации жидкокристаллов 4-циано-4'-пентилбифенила с наклонной ориентацией в направлении к гомеотропной при осаждении углеродных нанотрубок, и показан переход от наклонной ориентации в направлении к планарной при осаждении шунгитов. **Практическая значимость.** Полученные результаты свидетельствуют о возможном применении пленок оксида индия и олова не только в качестве просветляющих покрытий и контактов, но и в качестве ориентирующих слоев с возможностью перестройки свойств в широком спектральном и энергетическом диапазонах. Это позволяет упрощать архитектуру нематических жидкокристаллических устройств, используемых в лазерных технологиях, дисплейной технике, биомедицине и в прочих смежных направлениях.

Ключевые слова: оксид индия и олова, углеродные нанотрубки, шунгиты, лазерно-ориентированное осаждение, ориентанты, жидкокристаллические устройства, цианобифенилы, смачивание, метод Оунса–Вендта–Рабеля–Къелбле

Ссылка для цитирования: 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. Т. 91. № 1. С. 91–100. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-01-91-100>

Коды OCIS: 160.3710, 230.3720, 190.0190, 240.0310, 240.6700

The influence of laser-deposited carbon-containing nanoparticles on the orienting properties of the conducting layer based on indium tin oxide for liquid crystal devices

ANDREI S. TOIKKA¹✉, LARISA O. FEDOROVA², NATALIA V. KAMANINA³

^{1, 2, 3}Saint-Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, Russia

^{1, 2, 3}Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, Leningrad region, Russia

³Research and Production Association "Vavilov State Optical Institute", St. Petersburg, Russia

¹astoiakka.nano@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

²loresafyoc@gmail.com <https://orcid.org/0009-0001-6753-4328>

³nvkamanina@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

Abstract

Subject of study. Thin films of indium tin oxide with laser-deposited carbon nanotubes and shungites. **Aim of study.** Experimental study of the influence of carbon nanotubes and shungites on the surface properties of indium tin oxide thin films in order to use them as the orienting layers in the nematic liquid crystal devices. **Method.** The deposition of thin films and nanoparticles was carried out by a laser-oriented method using a CO₂ laser. The optical scheme was coordinated with the control electrical grid, the field strength on which varied in the range of 100–600 V/cm. To diagnose the surface, atomic force microscopy in the contact mode and measurement of the contact angle by the sessile drop method were used. To take into account roughness, a technique for measuring wetting hysteresis was used. To calculate the free surface energy, the Owens–Wendt–Rabel–Kaelble method was used. **Main results.** The relationship between the nanoparticles used, their deposition mode and roughness is described. An increase in the dispersion component of free surface energy was revealed during the deposition of carbon nanotubes and an increase in the polar component during the deposition of shungites. The tendency for the orientation of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl liquid crystals to change from a tilted orientation towards homeotropic during the deposition of carbon nanotubes is shown, and the transition from tilted orientation towards planar during the deposition of shungites is shown. **Practical significance.** The results obtained indicate the possible use of indium tin oxide films not only as antireflective coatings and contacts, but also as orienting layers with the ability to tunable properties in a wide spectral and energy range. This makes it possible to simplify the architecture of nematic liquid crystal devices used in laser technologies, display techniques, biomedicine and other related areas.

Keywords: indium tin oxides, carbon nanotubes, shungites, laser-oriented deposition, alignment layers, liquid crystal devices, cyanobiphenyls, wetting, Owens–Wendt–Rabel–Kaelble method

For citation: Toikka A.S., Fedorova L.O., Kamanina N.V. The influence of laser-deposited carbon-containing nanoparticles on the orienting properties of the conducting layer based on indium tin oxide for liquid crystal devices [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 1. P. 91–100. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-01-91-100>

OCIS codes: 160.3710, 230.3720, 190.0190, 240.0310, 240.6700

ВВЕДЕНИЕ

Устройства на основе нематических жидкких кристаллов (НЖК) находят широкое применение в лазерной [1] и дисплейной [2] технике, биомедицине [3], криптографии [4] и в прочих междисциплинарных областях науки и техники [5–6]. Подобное разнообразие обусловлено анизотропией физико-химических свойств НЖК, их вязкостью и текучестью, а также возможностью изменять оптические свойства под действием электрических, магнитных, световых и акустических полей [7].

При разработке НЖК-устройств особое внимание уделяется распределению молекул жидкких кристаллов (ЖК) в объеме и в приповерхностных слоях. Для описания оптических свойств ЖК-среды используют вектор \mathbf{n} , который описывает распределение молекул ЖК в точке (x, y, z) [8]

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} s_1 & t_2 & b_1 \\ -t_1 & s_2 & b_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Индексы s_i соответствуют *splay*-деформации («поперечный изгиб», $s_1 = \delta n_x / \delta x$ и $s_2 = \delta n_y / \delta y$), t_i соответствуют *twist*-деформации («кручение», $t_1 = -\delta n_y / \delta x$ и $t_2 = \delta n_x / \delta y$), b_i соответствуют *bend*-деформации («продольный изгиб», $b_1 = \delta n_x / \delta z$ и $b_2 = \delta n_y / \delta z$).

Компоненты тензора деформации ЖК определяются исходя из нахождения минимума функционала свободной энергии G , в который входят объемная составляющая (теория Франка–Озенна) [9, 10] и поверхностные составляющие, приходящиеся на границы раздела «ЖК – ориентант» (теория Эриксена) [11],

$$G = \int g_v dV + \int g_s dS_1 + \int g_s dS_2. \quad (2)$$

Величины g_v и g_s — свободная энергия ЖК, приходящаяся на единицу объема и на единицу площади соответственно. Объемная составляющая зависит от вида деформации ЖК, их вязкоупругих и оптических свойств. Поверхностная составляющая в большей степени зависит от границы раздела, свободной поверхностной энергии, морфологии и рельефа ориентанта, а также от свойств ЖК — поверхностного натяжения, адгезии, вязкоупругих свойств.

Учитывая разделение функционала свободной энергии на объемную и поверхностную составляющие, проблему улучшения свойств НЖК с позиции методологии можно разбить на два блока — сенсибилизация объема мезофазы иnanoструктуривание поверхности прилегающей подложки. При изменении объемных свойств ЖК существенные результаты удается получить использованием nanoструктур в качестве сенсибилизатора [12–15]. В этом случае становятся возможными изменения электрооптических и вязкоупругих свойств ЖК-сред, что позволяет расширять область применения ЖК-устройств, а также улучшать характеристики уже существующих технических решений. Среди исследований, посвященных решению проблем границ раздела «ЖК – ориентант», множество работ направлено на исследование свойств высокомолекулярных органических соединений, способов их обработки и структурирования наночастицами [16–19].

Настоящая работа посвящена исследованию модификации поверхностей тонких пленок на основе оксида индия и олова (ITO) в контексте их использования в качестве ориентирующих слоев для НЖК-устройств. Оксид индия и олова — вырожденный полупроводник с n -типом проводимости, материал оптически прозрачен в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [20, 21]. Благодаря совокупности электрических и оптических свойств ITO является одним из основных материалов прозрачных проводящих контактов в НЖК-устройствах [22–24]. Для формирования границы раздела с ЖК-средой на ITO, как правило, наносятся органические ориентанты с необходимой морфологией [25]. Использование органических ориентантов обусловлено, в первую очередь, возможностью изменения рельефа и свойств поверхности в широком диапазоне. Однако при данном подходе существует ряд недостатков: увеличение количества функциональных слоев является причиной снижения срока службы устройств и роста вероятности брака; электрическая проводимость органических соединений существенно уступает тонкопленочным полупроводникам и сверхтонким металлическим пленкам, следовательно, потребляемая электрическая мощность существенно возрастает; использование ориентантов снижает оптическое пропускание

устройств за счет потерь на поглощение и отражение [26, 27].

Особенностью и научной новизной текущей работы является рассмотрение пленок ИТО с лазерно-осажденными углеродными нанотрубками и шунгитами с позиции их применения в качестве ориентантов, что позволяет адаптировать разрабатываемое ЖК-устройство под необходимую задачу.

Цель данной работы заключается в экспериментальном исследовании влияния углеродных нанотрубок и шунгитов на свойства поверхности тонких пленок ИТО для их использования в качестве ориентирующих слоев для устройств на основе НЖК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Для формирования исследуемых образцов на стеклянные (К8) подложки толщиной 3 мм последовательно осаждались оксиды индия и олова (ITO, чистота порошка 99,99%, содержание оксидов индия и олова 9:1). Затем на образцы с ITO наносились отдельно углеродные нанотрубки (*Alrdich*, № 704121, одностенные, хиральность <7,6> — полупроводниковая) и шунгиты (представлены для исследований Карельским научным центром, Петрозаводск, РФ). Их нанесение осуществлялось методом лазерно-ориентированного осаждения на основе CO₂-лазера (длина волны излучения 10,6 мкм) [28]. В промежутке между источником и подложками расположена управляющая электрическая сетка, на которой варьировалась напряженность электрического поля от 100 до 600 В/см. Данный диапазон обусловлен возможностью модификации электрооптических и морфологических свойств поверхности ITO [24, 29]. В качестве дополнительного механизма ориентирования в ряде образцов проведена обработка поверхности электромагнитной волной [30], что возможно реализовать в той же самой установке лазерно-ориентированного осаждения. По глубине обработки он является более точным в сравнении с прямой лазерной абляцией.

Диагностика рельефа в микромасштабе осуществлялась при использовании атомно-силового микроскопа (ACM) *Solver Next* (NT-MDT, Зеленоград, РФ) в контактном режиме, область сканирования 30×30 мкм, частота сканирования 1 Гц. Расчет статистических пара-

метров рельефа проводился в программном пакете Nova Rx.

Характеризация рельефа в макромасштабе, а также определение ряда свойств поверхности осуществлялись с использованием установки для измерения угла смачивания ОСА 15EC (*DataPhysics Instruments*, Фильдерштадт, Германия). Параметры капли определялись в программном пакете SCA 20 (метод лежащей капли, эллиптическая аппроксимация). Расчет компонентов свободной поверхностной энергии проводился методом Оунса—Вендта—Рабеля—Къелбле (ОВРК) [31]. В качестве используемых жидкостей были выбраны дистиллированная вода и толуол как полярная и неполярная системы. Для визуализации эффекта ориентирования НЖК использовались капли ЖК 4-циано-4'-пентилбифенила (5CB).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Особенность ACM заключается в том, что данные рельефа определяются относительно линии нулевого уровня, которая зависит от шероховатости подложки, крепления образца и параметров его держателя. Для сравнения среднеквадратической шероховатости поверхностей пленок ИТО воспользуемся аппроксимациями I, II и III порядков рельефа (табл. 1). Заметим, что при лазерно-ориентированном осаждении углеродных нанотрубок и шунгитов увеличивается шероховатость поверхности относительно чистого ITO. При этом данный параметр зависит от напряженности электрического поля, используемого в процессе осаждения наночастиц. В случае углеродных нанотрубок с ростом напряженности шероховатость увеличивается, поскольку наноструктуры по мере пролета в электрическом поле ориентируются относительно него, следовательно, угол отклонения от нормали к поверхности подложки уменьшается, и углеродные нанотрубки вносят больший вклад в шероховатость. В случае шунгитов наблюдалась обратная тенденция, т.е. при напряженности поля 100 В/см шероховатость была больше, чем при 600 В/см.

При измерении углов смачивания и расчете параметров свободной энергии часто делается допущение, что поверхность исследуемых структур идеально гладкая [31, 32]. Это необходимо, для того чтобы не учитывать погрешность, вносимую дополнительной площадью

Таблица 1. Шероховатость модифицированной поверхности пленки ITO на стеклянной (K8) подложке в зависимости от порядка аппроксимации профилей, полученных методом атомно-силовой микроскопии
Table 1. Roughness of the modified surface of an ITO film on a K8 glass substrate depending on the approximation order of profiles obtained by atomic force microscopy

Тип обработки	Среднеквадратическая шероховатость, нм					
	I порядок		II порядок		III порядок	
	Среднее значение	СКО*	Среднее значение	СКО	Среднее значение	СКО
Толщина слоя ITO порядка 100 нм						
Без обработки**	18,0	10,6	11,6	4,7	4,4	1,7
УНТ*** (100 В/см)	27,6	15,5	13,4	2,6	7,6	6,4
УНТ (200 В/см)	150,5	87,8	51,1	9,8	25,4	5,4
УНТ (600 В/см)	236,8	150,2	86,5	13,1	17,8	4,4
Толщина слоя ITO порядка 60 нм						
Без обработки	0,59 мкм	0,15 мкм	0,25 мкм	0,12 мкм	0,28 мкм	0,16 мкм
ПЭВ****	107,8	42,3	45,4	22,8	35,0	12,7
ПЭВ/Шунгит (100 В/см)	118,3	50,7	88,6	14,1	65,2	27,6
ПЭВ/Шунгит (600 В/см)	72,6	13,6	40,3	7,2	30,5	8,6

Примечание. *СКО — среднеквадратическое отклонение. **При анализе данного образца в программе Nova Px погрешность определялась до 0,01 мкм, так как структуры шероховатые. ***УНТ — углеродные нанотрубки. ****ПЭВ — поверхностная электромагнитная волна.

Note. *СКО is standard deviation. **When analyzing this sample in the Nova Px program, the error was determined to 0.01 μm , since the structures are rough. ***УНТ are carbon nanotubes. ****ПЭВ is surface electromagnetic wave.

контактов на шероховатостях (состояние Венцеля) [33]. В случае исследуемых структур ITO необходимо принять во внимание, что шероховатость вносит заметный вклад в увеличение площади поверхности (табл. 2). Еще одна погрешность, которая может возникать при измерении краевого угла смачивания — формирование воздушной прослойки в пространстве между неоднородностями (состояние Касси–Бакстера) [31–33]. В общем случае измеряемые значения Θ_{CB} зависят от геометрии поверхности (r — коэффициент шероховатости по площади, f — доля промежутка между шероховатостями, заполненная материалом капли), в то время как свойство материала характеризуется равновесным углом смачивания Θ_Y .

$$\cos \Theta_{\text{CB}} = rf \cos \Theta_Y + (f - 1). \quad (3)$$

При $f = 1$ наблюдается состояние Венцеля, если и $r = 1$, то это соответствует случаю идеально гладкой поверхности. Можно заме-

тить, что в табл. 2 приведены и значения, которые теоретически связаны с параметром r . Ограничение заключается в используемых масштабах измерений: при атомно-силовой микроскопии апертура составляет 30 мкм, при измерении углов смачивания диаметр капель от 0,5 мм, в то время как характерный линейный размер зерен ITO — сотни микрометров. Задача состоит в том, чтобы определить параметр Θ_Y для последующих расчетов. Это становится возможным при измерении гистерезиса угла смачивания. При обозначении среднего угла отклонения на шероховатостях α на линию трехфазного контакта (жидкость — твердое тело — газ) действует сила под углом $\Theta_Y + \alpha$. При увеличении объема контактный угол (Θ_{adv}) увеличивается на значение α , а при уменьшении объема (Θ_{rec}) — уменьшается на α [34]

$$\begin{cases} \Theta_{\text{adv}} = \Theta_Y + \alpha \\ \Theta_{\text{rec}} = \Theta_Y - \alpha \end{cases}. \quad (4)$$

Таблица 2. Увеличение площади модифицированной поверхности рельефа пленки ITO на стеклянной (K8) подложке относительно идеально гладкой поверхности в зависимости от порядка аппроксимации профилей, полученных методом атомно-силовой микроскопии

Table 2. Increasing the area of the modified relief surface of an ITO film on a K8 glass substrate relative to an ideally smooth surface depending on the approximation order of profiles obtained by atomic force microscopy

Тип обработки	Увеличение площади поверхности, %					
	I порядок		II порядок		III порядок	
	Среднее	СКО	Среднее	СКО	Среднее	СКО
Толщина слоя ITO порядка 100 нм						
Без обработки	0,0053	0,0048	0,0028	0,0027	0,0011	0,008
УНТ (100 В/см)	0,0682	0,0529	0,0627	0,0473	0,0614	0,0468
УНТ (200 В/см)	0,3710	0,2085	0,1968	0,0648	0,1805	0,0595
УНТ (600 В/см)	0,6638	0,4666	0,2359	0,0515	0,1859	0,0451
Толщина слоя ITO порядка 60 нм						
Без обработки	0,6952	0,2046	0,4460	0,3196	0,5775	0,2725
ПЭВ	0,1827	0,1472	0,1681	0,1331	0,1623	0,1259
ПЭВ/Шунгит (100 В/см)	0,7365	0,1252	0,6860	0,1061	0,0672	0,1146
ПЭВ/Шунгит (600 В/см)	0,0982	0,0772	0,0832	0,0722	0,0794	0,0723

Таблица 3. Гистерезис угла смачивания модифицированных поверхностей слоя ITO на стеклянной (K8) подложке каплями дистиллированной воды

Table 3. Hysteresis of the contact angle of an ITO modified surfaces on a K8 glass substrate with drops of distilled water

Тип обработки	Параметры гистерезиса			
	Θ_{adv} , град	Θ_{rec} , град	Θ_Y , град	α , град
Толщина слоя ITO порядка 100 нм				
Без обработки	91,7	79,0	85,35	6,35
УНТ (100 В/см)	124,5	106,8	115,65	8,85
УНТ (200 В/см)	117,0	74,3	95,65	21,35
УНТ (600 В/см)	121,5	117,5	119,5	2,0
Толщина слоя ITO порядка 60 нм				
Без обработки	97,7	83,7	90,7	7,0
ПЭВ	95,6	74,1	84,6	10,8
ПЭВ/Шунгит (100 В/см)	70,2	56,5	63,4	6,9
ПЭВ/Шунгит (600 В/см)	76	72	74,0	2,0

При последовательном измерении контактных углов смачивания поверхностей ITO, при увеличении и снижении объема капли и дальнейшем решении системы уравнений (4) удается определить равновесный угол Θ_Y и геометрический параметр α (табл. 3). Примечательно, что параметр α может управлять-

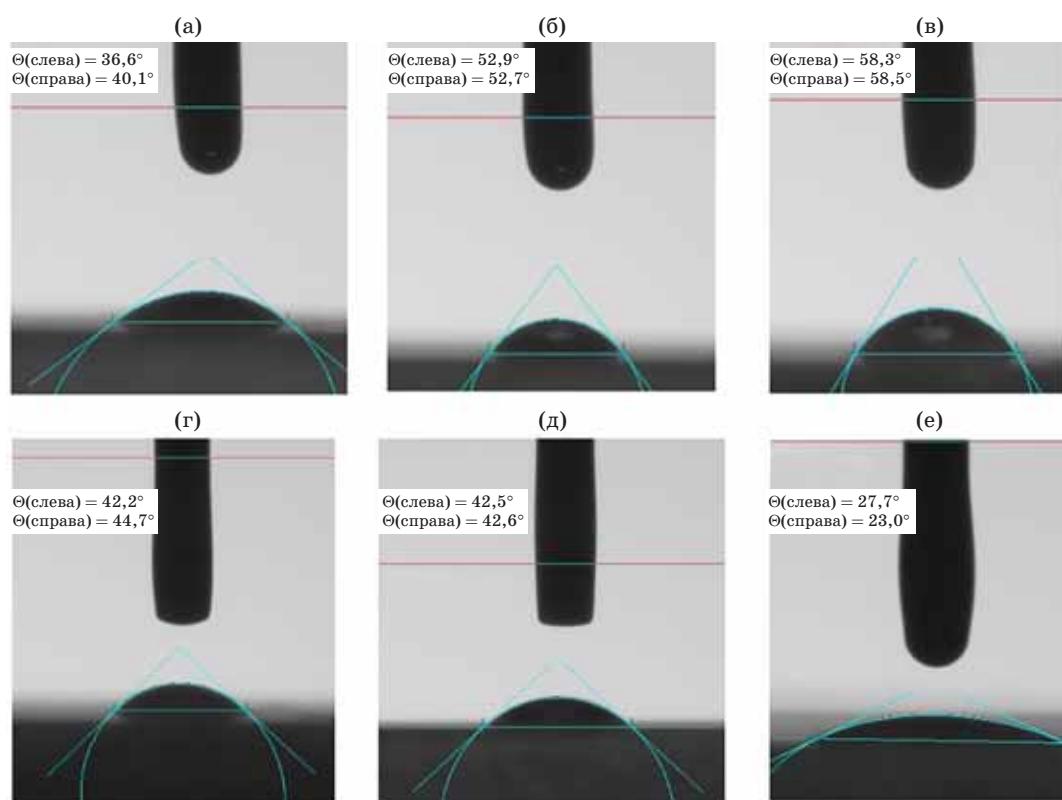
ся через напряженность электрического поля в процессе осажденияnanoструктур и при 600 В/см соответствует своему минимальному значению.

Далее перейдем к рассмотрению свободной поверхностной энергии модификаций ITO. Согласно теории Оуэнса–Венданта [31] свободная

Таблица 4. Равновесные углы смачивания и свободная поверхностная энергия модифицированной поверхности слоя ITO на стеклянной (K8) подложке

Table 4. Equilibrium contact angles and free surface energy of the modified surface of an ITO layer on a K8 glass substrate

Тип обработки	Θ_Y , град		Свободная поверхностная энергия, мДж/м ²		
	Вода	Толуол	Полярная	Дисперсионная	Общая
Толщина слоя ITO порядка 100 нм					
Без обработки	85,35	17,3	8,2	22,2	30,4
УНТ (100 В/см)	115,65	24,9	0,8	29,2	30,0
УНТ (200 В/см)	95,65	22,7	1,3	25,0	26,3
УНТ (600 В/см)	119,5	19,1	1,8	31,4	33,2
Толщина слоя ITO порядка 60 нм					
Без обработки	90,7	31,3	3,4	21,8	25,1
ПЭВ	84,9	22	5,3	22,7	28,0
ПЭВ/Шунгит (100 В/см)	63,4	27	12,4	19,3	31,7
ПЭВ/Шунгит (600 В/см)	74,0	9,3	11,5	21,0	32,6



Углы смачивания каплями 5СВ на поверхности слоя ITO толщиной 100 нм без обработки (а), с осажденными углеродными нанотрубками при напряженности электрического поля 100 В/см (б) и 600 В/см (в); на поверхности слоя ITO толщиной 60 нм без обработки (г), с осажденными шунгитами при напряженности 100 В/см (д) и 600 В/см (е)

Contact angles of 5CB droplets on the surface of a 100 nm thick ITO layer (a) without treatment, with deposited carbon nanotubes at an electric field strength of (b) 100 V/cm and (c) 600 V/cm; on the surface of an ITO layer 60 nm thick (d) without treatment, with deposited shungites at a voltage of (d) 100 V/cm and (e) 600 V/cm

поверхностная энергия (γ_s) может быть представлена как сумма полярной (γ_s^p) и дисперсионной (γ_s^d) составляющих, которые определяются исходя из следующего равенства (метод ОВРК):

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta_Y)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^d}}. \quad (5)$$

Чтобы найти компоненты свободной поверхностной энергии модифицированных поверхностей ИТО, необходимо использовать как минимум две жидкости с разным поверхностным натяжением (γ_l^p — полярная составляющая, γ_l^d — дисперсионная составляющая, γ_l — результирующее значение). В качестве жидкостей использовались дистиллированная вода ($\gamma_l = 72,8 \text{ мН/м}$, $\gamma_l^p = 48,1 \text{ мН/м}$, $\gamma_l^d = 24,0 \text{ мН/м}$) и толуол ($\gamma_l = 28,5 \text{ мН/м}$, $\gamma_l^p = 1,3 \text{ мН/м}$, $\gamma_l^d = 27,2 \text{ мН/м}$). Сравнительные данные по модифицированным поверхностям ИТО представлены в табл. 4. На основе полученных данных следует подчеркнуть тенденцию, что при осаждении углеродных нанотрубок наблюдается значительное увеличение дисперсионной составляющей, а при осаждении шунгитов наоборот — рост полярной составляющей. Данная особенность позволяет реализовать противоположные эффекты при ориентировании молекул ЖК: при осаждении углеродных нанотрубок наблюдается переход в направлении от наклонной ориентации к гомеотропной, при осаждении шунгитов — в направлении от наклонной ориентации к планарной (рисунок).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исходя из экспериментальных данных атомно-силовой микроскопии и измерения краевого угла смачивания, с учетом проведенных экспериментов и выполненных расчетов можно сформулировать следующие выводы:

1) При лазерно-ориентированном осаждении углеродных нанотрубок на поверхность ИТО изменяются свойства рельефа и свободная поверхностная энергия. Шероховатость (табл. 1) и площадь поверхности (табл. 2) возрастают с увеличением напряженности электрического поля в процессе их осаждения.

При напряженности электрического поля $E = 100 \text{ В/см}$ наблюдается изменение среднего угла наклона шероховатостей с $6,35$ до $8,85^\circ$, при $E = 200 \text{ В/см}$ — до $21,35^\circ$ (табл. 3). В случае $E = 600 \text{ В/см}$ наблюдается ориентация, близкая к вертикальной с $\alpha = 2,0^\circ$. При анализе свободной поверхностной энергии можно заметить, что углеродные нанотрубки способствуют росту дисперсионной составляющей с $22,2$ до уровня $25,0$ – $31,4 \text{ мДж/м}^2$, в то же время наблюдается компенсация полярной составляющей (табл. 4). На основе полученных закономерностей в морфологии рельефа при варьировании напряженности электрического поля в процессе осаждения нанотрубок удается реализовать переход от наклонной ориентации в сторону гомеотропной (рисунок).

2) В случае лазерно-ориентированного осаждения шунгитов большей шероховатостью и соответствующей площадью поверхности обладают образцы, при формировании которых использовалась напряженность управляющего поля 100 В/см (табл. 1–2). Поскольку системы шунгит-ITO обладают гидрофильтральными свойствами, то рост шероховатости соответствует снижению угла смачивания (табл. 3). Изменения в значениях углов смачивания также связаны с варьированием свободной поверхностной энергии. При осаждении шунгитов возрастает полярная составляющая с $3,4$ до $11,5$ – $12,4 \text{ мДж/м}^2$, что способствует росту результирующей свободной поверхностной энергии с $25,1$ до $31,7$ – $32,6 \text{ мДж/м}^2$. Полученные данные согласуются со снижением значения угла смачивания каплями 5СВ, что соответствует динамике перехода ориентации молекул ЖК от наклонной к планарной.

3) Полученные и обсуждаемые результаты имеют потенциальное практическое применение при создании универсальных слоев ИТО в ЖК-устройствах, которые одновременно выполняют функции прозрачных электрических контактов, просветляющих покрытий и ориентирующих слоев. Более того, на основе данных по смачиванию модифицированные поверхности пленок ИТО имеют потенциал в микрофлюидных приложениях, например, в качестве подложек для «лабораторий на чипе».

4) Естественно, для того чтобы более адекватно с физической точки зрения установить разницу влияния на поверхность ИТО шунгитов по сравнению с углеродными нанотрубками,

требуется дальнейшее проведение экспериментов методами сканирующей электронной микроскопии, эллипсометрии, а также квантово-химическое моделирование с учетом того

факта, что порядка 50–57% химического состава шунгита связано с наличием SiO_2 . Указанное исследование будет запланировано и проведено далее.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Yin K., He Z., Wu S.T. Spotlighting recent advances in liquid-crystal devices for beam-steering applications // *Information Display*. 2021. V. 37. № 1. P. 9–13. <http://doi.org/10.1002/msid.1176>
- Huang Y., Liao E., Chen R., Wu S.T. Liquid-crystal-on-silicon for augmented reality displays // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 2366. P. 1–17. <http://doi.org/10.3390/app8122366>
- Choudhary A., George T.F., Li G. Conjugation of nanomaterials and nematic liquid crystals for futuristic applications and biosensors // *Biosensors*. 2018. V. 8. № 69. P. 1–17. <http://doi.org/10.3390/bios8030069>
- He Y., Fan Q., Gao J., Chen H., Guo J. Induction of a helical superstructure in photoresponsive liquid crystals: Switching from linearly polarized to circularly polarized luminescence // *Materials Chemistry Frontiers*. 2022. V. 6. P. 1844–1849. <http://doi.org/10.1039/D2QM00255H>
- Каманина Н.В., Тойкка А.С., Зверева Г.Н., Кужаков П.В., Барнаш Я.В., Тарасов С.А. Рельеф поверхности полиимидных тонкопленочных ориентирующих материалов для жидкокристаллических модуляторов света // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2021. Т. 21. № 4. С. 47–52. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2021.4.47>
Kamanina N.V., Toikka A.S., Zvereva G.N., Kuzhakov P.V., Barnash Ya.V., Tarasov S.A. Surface relief of polyimide thin-film orienting materials for liquid crystalline light modulators [in Russian] // *Liquid Crystals and their Application*. 2021. V. 21. № 4. P. 47–52. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2021.4.47>
- Zhang C., Niu R., Sha P., Li X., Ma H., Sun Y. Inner helical waveplate with angle-insensitive retardation // *Opt. Exp.* 2021. V. 29. № 18. P. 28924–28934. <http://doi.org/10.1364/OE.435975>
- de Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Oxford Science Publ., 1995. 616 p.
- Mc Ewen R.S. Liquid crystals, displays and devices for optical processing // *J. Phys. B: Sci. Instrum.* 1987. V. 20. № 1. P. 364–377
- Oseen C.W. The theory of liquid crystals // *Trans. Faraday Soc.* 1933. V. 29. P. 883–899. <http://doi.org/10.1039/TF9332900883>
- Frank F.C. Liquid crystals: On theory of liquid crystals // *Discuss. Faraday Soc.* 1958. V. 25. P. 19–28. <http://doi.org/10.1039/DF9582500019>
- Erickson J.L., Truesdell C. Exact theory of stress and strain in rods and shells // *Archive for Rational Mechanical and Analysis*. 1957. V. 1. P. 295–323. <http://doi.org/10.1007/BF00298012>
- Каманина Н.В., Тойкка А.С., Квашнин Д.Г. Жидкокристаллические системы с WS_2 наночастицами в эффекте ограничения оптического излучения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2021. Т. 21. № 2. С. 73–81. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2021.2.73>
Kamanina N.V., Toikka A.S., Kvashnin D.G. Liquid crystal systems with WS_2 nanoparticles in the optical limiting effect [in Russian] // *Liquid Crystals and their Application*. 2021. Т. 21. № 2. С. 73–81. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2021.2.73>
- Chigrinov V., Kudreyko A., Sun J. Photosensitive alignment: Advanced electronic paper-based devices // *Crystals*. 2022. V. 12. № 364. P. 1–13. <http://doi.org/10.3390/cryst12030364>
- König T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J., et al. Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube-polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 6. P. 6182–6192. <http://doi.org/10.1021/nn501601e>
- Ibragimov T.D., Rzayev R.M. Dielectric relaxation, electric conductivity, and electro-optic properties of SWCNT-doped liquid crystal 5CB // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. № 12. P. 982–988. <http://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1788543>
- Rani A., Chakrabory S., Sinha A. Effect of CdSe/ZnS quantum dots doping on the ion transport behavior in nematic liquid crystal // *J. Molecular Liquids*. 2021. V. 342. № 117327. P. 1–13. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117327>
- Каманина Н.В., Тойкка А.С., Барнаш Я.В. и др. Особенности функционирования жидкокристаллических элементов, легированных наночастицами CoFe_2O_4 // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2022. Т. 22. № 4. С. 83–91. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2022.4.83>
Kamanina N.V., Toikka A.S., Barnash Ya.V., et al. Functioning features of liquid crystalline cells doped with CoFe_2O_4 nanoparticles [in Russian] // *Liquid Crystals and their Application*. 2022. V. 22. № 4. P. 83–91. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2022.4.83>
- Каманина Н.В., Тойкка А.С., Лихоманова С.В., Зубцова Ю.А., Барнаш Я.В., Кужаков П.В. К вопросу о корреляции между концентрацией вводимых углеродных наночастиц и рельефом поверхности органических матриц в применении к ориентации жидких кристаллов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2022. Т. 22. № 2. С. 42–52. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2022.2.42>
Kamanina N.V., Toikka A.S., Likhomanova S.V., Zubtsova Y.A., Barnash Ya.V., Kuzhakov P.V. Correlation between concentration of injected carbon nanoparticles and surface relief of organic matrices as applied to liquid crystal orientation [in Russian] // *Liquid Crystals and their Application*. 2022. V. 22. № 2. P. 42–52. <http://doi.org/10.18083/LCAppl.2022.2.42>
- Liu S., Nys I., Neyts K. Two-step photoalignment with high resolution for the alignment of blue phase liquid crystal // *Advanced Optical Materials*. 2022. V. 10. № 2200711. P. 1–7. <http://doi.org/10.1002/adom.202200711>
- Moon J., Kang C., Kang H. Vertical alignment of liquid crystals on phenylphenoxyethyl-substituted polystyrene—PS derivatives structurally similar to LC molecules // *Polymers*. 2022. V. 14. № 5. P. 1–13. <http://doi.org/10.3390/polym14050934>
- Chigrinov V., Kudreyko A., Sun J. Photosensitive alignment: Advanced electronic paper-based devices // *Crystals*. 2022. V. 12. № 364. P. 1–13. <http://doi.org/10.3390/cryst12030364>
- König T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J., et al. Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube-polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 6. P. 6182–6192. <http://doi.org/10.1021/nn501601e>

21. Moerland R.J., Hoogenboom J.P. Subnanometer-accuracy optical distance ruler based on fluorescence quenching by transparent conductors // Optica. 2016. V. 3. № 2. P. 112–117. <http://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000112>
22. Kim Y., Won K., An J., et al. Large-area liquid crystal beam deflector with wide steering angle // Appl. Opt. 2020. V. 59. № 24. P. 7462–7468. <http://doi.org/10.1364/AO.398863>
23. Fan C.Y., Chuang T.J., Wu K.H., Su G.D.J. Electrically modulated varifocal metalens combined with twisted nematic liquid crystals // Opt. Exp. 2020. V. 28. № 7. P. 10609–10617. <http://doi.org/10.1364/OE.386563>
24. Kamanina N., Toikka A., Gladysheva I. ITO conducting coatings properties improvement via nanotechnology approach // Nano Express. 2021. V. 2. № 010006. P. 1–7. <http://doi.org/10.1088/2632-959X/abd90c>
25. d'Alessandro A., Asquini R. Light propagation in confined nematic liquid crystals and device applications // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 8713. P. 1–17. <http://doi.org/10.3390/app1188713>
26. Dierking I. Carbon allotropes as ITO electrode replacement materials in liquid crystal devices // C — Journal of Carbon Research. 2020. V. 6. № 8. P. 1–28. <http://doi.org/10.3390/c6040080>
27. Lim Y.J., Lee J.H., Lee G.Y., et al. Polyimide-free vertical alignment in a binary mixture consisting of nematic liquid crystal and reactive mesogen: Pretilt modulation via two-step polymerization // J. Molecular Liquids. 2021. V. 340. № 117302. P. 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117302>
28. Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И. Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при низ-
- велировании границы раздела сред: твердая подложка-покрытие // Патент РФ № RU2405177. Бюл. 2010.
- Kamanina N.V., Vasilyev P.Y., Studeonov V.I. Optical coating based on oriented in the electric field CNTs for the optical devices, micro- and nanoelectronics under the conditions when the interface: Solid substrate-coating can be eliminated // RF Patent № RU2405177. Bull. 2010.
29. Toikka A.S., Kamanina N.V. The control of ITO conductive coating relief via laser-oriented deposited carbon nanotubes // J. Advanced Materials and Technologies. 2022. V. 7. № 1. P. 58–67. <http://doi.org/10.17277/jamt.2022.01.pp.058-067>
30. Bonch-Bruevich A.M., Libenson M.N., Makin V.S., Trubaev V.V. Surface electromagnetic waves in optics // Opt. Eng. 1992. V. 31. № 4. P. 718–730. <http://doi.org/10.1117/12.56133>
31. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741–1747. <http://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
32. Good R.J. Contact angle, wetting, and adhesion: A critical review // J. Adhesion Science and Technology. 1992. V. 6. № 12. P. 1269–1302. <http://doi.org/10.1163/156856192X00629>
33. Toosi S.F., Moradi S., Hatzikiriakos S.G. Fabrication of micro/nano patterns on polymeric substrates using laser ablation methods to control wettability behaviour: A critical review (Ch. 2) // Progress in Adhesion and Adhesives. 2018. P. 53–75. <http://doi.org/10.1002/9781119526445.ch2>
34. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 7. С. 98–102. Summ B.D. Wetting hysteresis [in Russian] // Soros Education Journal. 1999. № 7. P. 98–102.

АВТОРЫ

Андрей Сергеевич Тойкка — аспирант, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, Санкт-Петербург, 197022, Россия; лаборант-исследователь, Петербургский институт ядерной физики, 188300, Гатчина Ленинградской обл., Россия; Scopus ID: 57216272706; <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>; astoikka.nano@gmail.com

Лариса Олеговна Федорова — студент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, Санкт-Петербург, 197022, Россия; лаборант-исследователь, Петербургский институт ядерной физики, 188300, Гатчина Ленинградской обл., Россия; <https://orcid.org/0009-0001-6753-4328>; loresafyoc@gmail.com

Каманина Наталия Владимировна — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, НПО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия; профессор Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета, 197022, Санкт-Петербург, Россия; ведущий научный сотрудник, Петербургский институт ядерной физики, 188300, Гатчина, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>; nvkamanina@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21.02.2023
Одобрена после рецензирования 25.09.2023
Принята к печати 24.11.2023

AUTHORS

Andrei S. Toikka — PhD Student, Saint-Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197022, Russia; Laboratory Assistant Researcher, Petersburg Nuclear Physics Institute, 188300, Gatchina, Leningrad region, Russia; Scopus ID: 57216272706; <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>; astoikka.nano@gmail.com

Larisa O. Fedorova — Student, Saint-Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197022, Russia; Laboratory Assistant Researcher, Petersburg Nuclear Physics Institute, 188300, Gatchina, Leningrad region, Russia; <https://orcid.org/0009-0001-6753-4328>; loresafyoc@gmail.com

Natalia V. Kamanina — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Head of Lab, Research and Production Association "Vavilov State Optical Institute", 192171, St. Petersburg, Russia; Professor of Saint-Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197022, Russia; Leading Researcher, Petersburg Nuclear Physics Institute, 188300, Gatchina, Leningrad region, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>; nvkamanina@mail.ru

The article was submitted to the editorial office 21.02.2023
Approved after review 25.09.2023
Accepted for publication 24.11.2023