

МЕТАМАТЕРИАЛЫ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

УДК 548.55

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРИЕНТИРУЮЩИХ СЛОЕВ, ОБРАБОТАННЫХ СФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАПОВЕРХНОСТЕЙ

© 2021 г. В. В. Артемов^{1,*}, Д. Н. Хмеленин¹, А. В. Мамонова¹, М. В. Горкунов¹, А. А. Ежов^{1,2,3,4}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

³ Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: artemov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Обработка фокусированным ионным пучком подложек с прозрачными электродами, покрытыми натертыми полимерными слоями, является ключевым этапом создания жидкокристаллических метаповерхностей. Такая обработка обеспечивает локальный контроль над ориентацией жидкого кристалла вблизи поверхности подложки. Структура, состав и оптические свойства обработанной фокусированным ионным пучком поверхности подложки исследованы методами растровой электронной, просвечивающей электронной, зондовой и оптической микроскопии, а также электронной оже-спектроскопии. Проведен анализ последствий натирки и облучения ионным пучком для выяснения микроскопических особенностей и причин изменения ориентирующих свойств.

DOI: 10.31857/S0023476121040032

ВВЕДЕНИЕ

Коммерческие двухлучевые растровые микроскопы, снабженные электронной и ионной пушками, появились более 20 лет назад и в настоящее время получили широкое распространение. Жидкометаллические ионные пушки, формирующие фокусированный ионный пучок (ФИП), позволяют получать пространственное разрешение лучше, чем 10 нм [1]. Подобное оборудование стало стандартным при исследованиях методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), изучении поверхности в различных областях материаловедения, в технологии микроэлектроники [2]. Двухлучевые растровые системы полностью автоматизированы и позволяют прецизионно управлять как ионным, так и электронным пучками, что открывает возможность проводить эксперименты по ионной литографии. Тонко настраиваемое управление ионным пучком позволяет как кинетически “травить” поверхность, придавая ей требуемый рельеф, так и локально облучать поверхность ионным пучком для изменения ее свойств за счет имплантации ионов и изменения структуры приповерхностных слоев. В любом случае ионы после взаимодействия с поверхностью формируют нарушенный слой, что может как значительно ухудшать оптические

свойства обработанной поверхности [3–5], так и придавать этой поверхности новую функциональность.

Ярким примером появления новых свойств у поверхности, обработанной ФИП, является модуляция ориентации жидкого кристалла (ЖК) предварительно натертым слоем полиимида (ПИ), нанесенным на поверхность электрода из оксида индия–олова (*indium tin oxide* – ИТО). Такая модуляция является основой для создания ЖК-метаповерхностей [6–8]. В то время как исходный слой ПИ ориентирует вытянутые молекулы нематического ЖК параллельно плоскости поверхности вдоль направления натирки, участки, облученные ФИП, ориентируют молекулы ЖК перпендикулярно плоскости поверхности (рис. 1). Возможность локального управления ориентацией ЖК на микрометровых и субмикрометровых масштабах открыла большие перспективы для управления самосборкой принципиально новых ЖК-систем для оптики и фотоники.

Выяснению механизмов ориентирующего действия различных поверхностей на ориентацию ЖК посвящено значительное количество работ [9, 10]. Отметим, что хотя методы управления ориентацией ЖК с помощью поверхностей успешно освоены десятилетия назад и являются

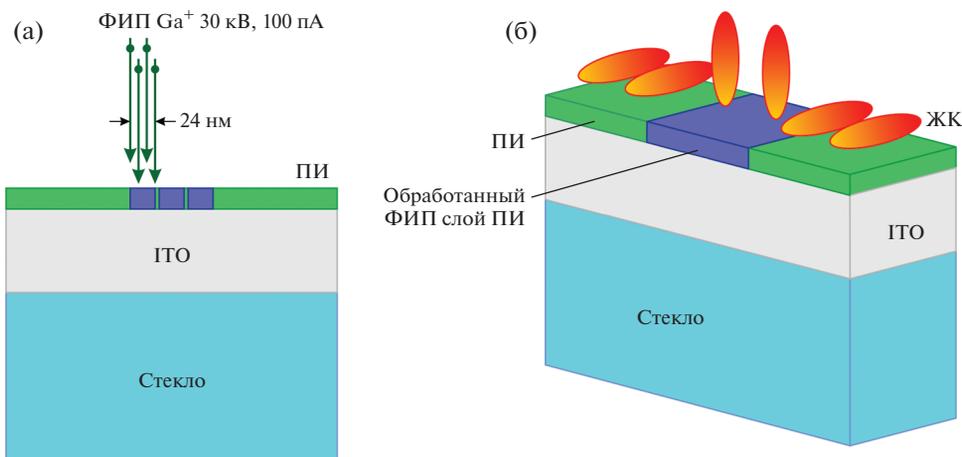


Рис. 1. Схема эксперимента по созданию с помощью ФИП ориентирующей подложки для ЖК-ячейки: а – схема обработки поверхности подложки ФИП; б – схема ориентации молекул ЖК подложкой, локально обработанной ФИП.

ключевыми для современных дисплейных ЖК-технологий, на данный момент достигнуто лишь хорошее эмпирическое понимание соответствия между способом подготовки поверхности и ее влиянием на ЖК. Так, еще полвека назад была установлена связь типа ориентирующего действия с различиями в поверхностной энергии ЖК и полимерного покрытия поверхности [11, 12]. Для полимеров, устанавливающих планарную ориентацию ЖК-директора, была предложена и тщательно оптимизирована [13] технология механической натирки, вызывающая появление преимущественного направления ЖК-директора в плоскости. Однако микроскопические явления, лежащие в основе действия натирки, до сих пор не до конца ясны и продолжают активно исследоваться. Наиболее детально обоснованной является гипотеза, связывающая натирку с приданием анизотропного упорядочения полимерным цепям на поверхности [14].

Микроскопический механизм изменения ЖК-ориентирующих свойств полимерных слоев под действием ФИП неизвестен. Теоретически можно предложить ряд взаимоисключающих объяснений:

- ФИП полностью удаляет слой ПИ, и изменения ориентирующего действия происходят в силу контакта ЖК с подслоем ИТО;
- облучение ФИП приводит к существенной модификации поверхностного микрорельефа ПИ, что также способно кардинально изменить его взаимодействие с ЖК;
- изменения связаны с модификацией ПИ и, возможно, ИТО за счет имплантации ионов галлия в ПИ и приповерхностную область ИТО;
- ФИП проводит модификацию химических связей в ПИ, частично разрушая полимерные цепи и изменяя характер их ближнего взаимодействия с молекулами ЖК.

В данной работе проведено комплексное исследование методами оптической микроскопии (ОМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и ПЭМ предварительно натертого слоя ПИ и подслоя ИТО, подвергнутого облучению ФИП. Цель исследований заключалась в выяснении реальной структуры и состава таких слоев, определении последствий их локального облучения ФИП и выявлении наиболее вероятного микроскопического механизма изменения ориентирующего действия на ЖК. Кроме того, исследование было направлено на выяснение причин изменений оптических свойств подложки с ПИ и ИТО, происходящих при обработке ФИП.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемая многослойная структура является стандартным компонентом ЖК-ячеек и представляет собой (рис. 1) тонкий (толщиной ~ 10 нм) механически натертый слой ПИ, нанесенный на подслой ИТО (толщиной ~ 150 нм), покрывающий стеклянную пластину. В составе ЖК-ячеек натертые слои ПИ вступают в контакт с ЖК и обеспечивают стабильную однородную планарную ориентацию ЖК-директора вдоль направления натирки. Тонкие слои ИТО играют роль прозрачных электродов, обеспечивающих подачу напряжения, управляющего слоем ЖК, и минимально влияющих на проходящий свет. Используемые в работе подложки имели вид пластин размером 2×2.5 см со шлифованными краями.

Подготовительным этапом создания ориентирующего ПИ (поли(4,4'-оксидифенилен-пиромеллитимид)) покрытия является тщательная

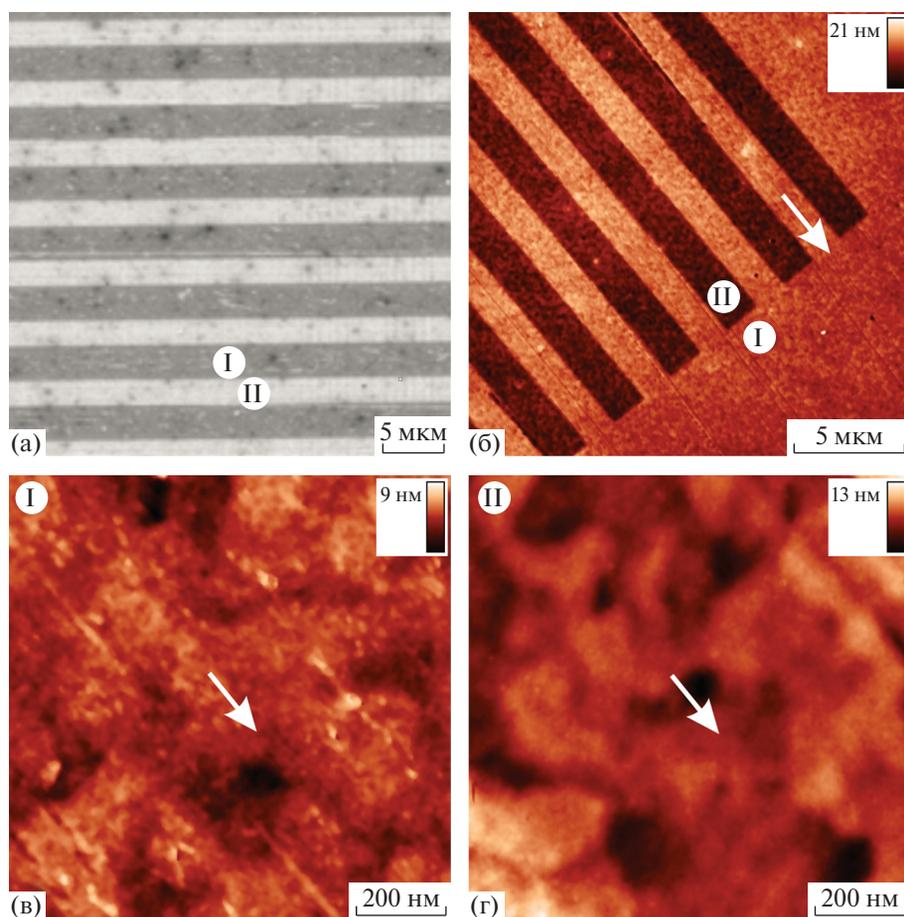


Рис. 2. Типичные РЭМ- и АСМ-изображения поверхности, обработанной ФИП по цифровому шаблону: а – РЭМ-изображение массива полос ($P = 5$ мкм), б – АСМ-изображение края массива полос ($P = 4$ мкм, I – исходная поверхность предварительно натертой пленки ПИ, II – область, подвергнутая обработке ФИП); в – АСМ-изображение исходной поверхности предварительно натертой пленки ПИ; г – АСМ-изображение области, подвергнутой обработке ФИП. Стрелка на изображениях показывает направление натирки ПИ.

очистка поверхности ИТО с помощью абразивного материала – крокуса и этилового спирта. Далее методом центрифугирования наносится тонкая пленка 1%-ного раствора полиаминовой кислоты в диметилформамиде. Отжиг пленки при температуре 180°C в течение часа приводит к образованию слоя ПИ, который подвергается механической натирке мягкой хлопчатобумажной тканью строго в одном направлении.

После облучения ФИП Ga^+ по цифровым шаблонам на двухлучевом микроскопе FEI Scios DualBeam ориентирующие свойства поверхности подложки в местах, обработанных ФИП, изменяются (рис. 1), позволяя создавать метаповерхности. Обработанные ФИП области (например, массивы периодически расположенных полос с периодом P) хорошо различимы на изображениях, полученных с помощью РЭМ и АСМ (рис. 2). РЭМ-изображения, полученные с помощью двухлучевого микроскопа FEI Scios DualBeam, работающего в режиме РЭМ, показали наличие

заметного контраста при детектировании вторичных электронов (ускоряющее напряжение 2 кВ, ток электронного пучка 50 пА). При этом интенсивность сигнала от областей, обработанных ФИП, заметно выше (рис. 2а). Информация о топографии поверхности образцов была получена методом АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа НТ-МДТ “ИНТЕГРА Прима”, работающего в полуконтактном режиме. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы НТ-МДТ серии “Гольден” NSG01, предназначенные для работы в полуконтактном режиме. Радиус кривизны конца зонда был равен 5–10 нм (данные производителя), а амплитуду колебаний свободного конца кантилевера вдалеке от поверхности образца выбирали равной 15–20 нм. Обработку полученных изображений осуществляли с помощью программного обеспечения НТ-МДТ Image Analysis 3.5.0.2070 и NIH ImageJ 1.50b. АСМ-изображения позволили определить как рельеф поверхности предварительно натертого

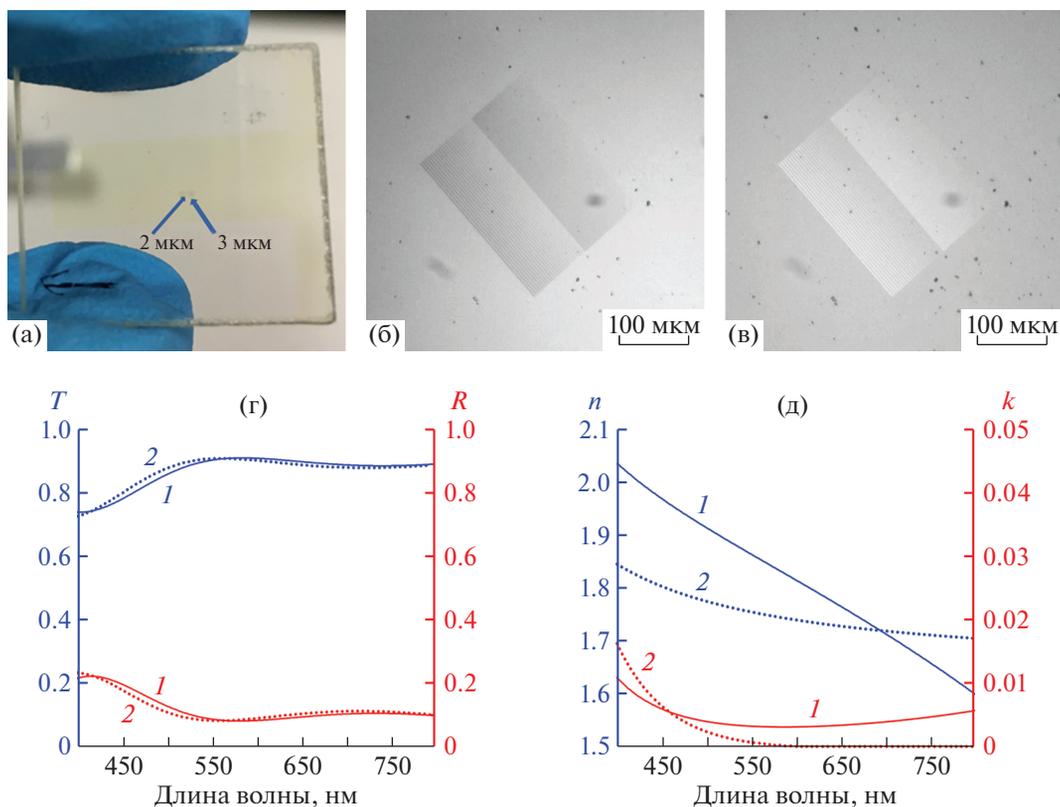


Рис. 3. Оптические изображения областей подложки, обработанных ФИП, и результаты численного моделирования оптических свойств: а – общий вид подложки со сформированными на ней с помощью ФИП массивами полос ($P = 2$, $P = 3$ мкм); б – массив полос ($P = 2$, $P = 4$ мкм), полученный в проходящем свете с помощью оптического микроскопа; в – тот же участок подложки, полученный в отраженном свете с помощью оптического микроскопа; г – результаты численного моделирования спектров пропускания T и отражения R многослойных структур ПИ/ИТО/стекло (1) и ИТО/стекло (2); д – дисперсии показателя преломления n и показателя поглощения k ИТО и ПИ, которые использовались при численном моделировании оптических свойств.

ПИ, так и рельеф поверхности, обработанной ФИП. Как видно из типичного АСМ-изображения (рис. 2б), облучение вызывает небольшое (около 5 нм) уменьшение толщины пленки ПИ. Сравнение АСМ-изображения поверхности исходной натертой пленки ПИ (рис. 2в) и поверхности после обработки ФИП (рис. 2г) показывает, что в результате обработки ФИП пропадает текстура поверхности, направление которой совпадает с направлением натирки ПИ. Вместе с тем остается открытым вопрос о том, какой именно материал ответствен за перпендикулярную ориентацию молекул ЖК на участках подложки, подвергшихся облучению ионами Ga^+ .

Обработанные ФИП области наблюдаются и с помощью оптического микроскопа (рис. 3). В проходящем свете при естественном освещении они выглядят как локальное потемнение (рис. 3а). Также эти области выглядят при наблюдении в оптический микроскоп Olympus BX53 в проходящем свете (рис. 3б), в то время как в отраженном свете они выглядят как области, более яркие, чем окружение (рис. 3в). В качестве источ-

ника света при измерениях методом ОМ служила короткодуговая Хе-лампа. Оптический контраст, измеренный на оптических изображениях, составляет величину ~ 0.1 . Поскольку обработанные ФИП подложки используются в ЖК-ячейках, предназначенных для работы в оптическом диапазоне, подобные изменения их оптических свойств отражаются на функциональности и их причины необходимо выяснить.

Чтобы исключить возможность изменения оптических свойств вследствие “вытравливания” ФИП слоя ПИ, было проведено моделирование спектров пропускания и отражения слоистых структур с помощью программного пакета Horiba Jobin-Yvon DeltaPsi 2.6. Результаты (рис. 3г) показывают, что удаление слоя ПИ не должно приводить к столь заметному изменению пропускания и отражения, которое наблюдается экспериментально. Слоистые структуры, для которых проводили моделирование, представляли собой плоскопараллельные слои ПИ (толщиной 10 нм)/ИТО (толщиной 150 нм)/стекло марки ВК7 (толщиной 0.5 мм) и ИТО (толщиной 150 нм)/стекло марки

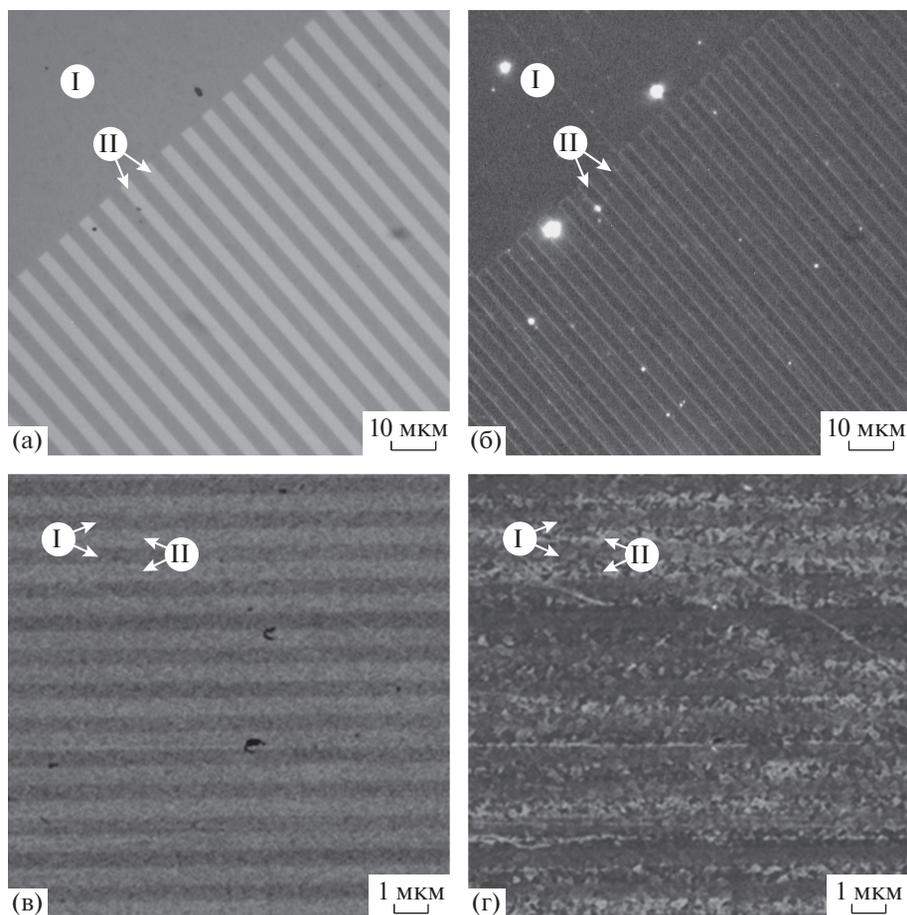


Рис. 4. Полученные с использованием различных методик изображения областей подложки, обработанных ФИП: а – массив полос ($P = 4$ мкм, I – исходная поверхность предварительно натертой пленки ПИ, II – область, подвергнутая обработке ФИП), полученный с помощью ОМ светлого поля в отраженном свете; б – тот же участок, полученный помощью ОМ темного поля в отраженном свете; в – РЭМ-изображение массива полос ($P = 1$ мкм), полученное при использовании детектора T1; г – РЭМ-изображение того же участка, полученное при использовании детектора T2.

Р-ВК7 (толщиной 0.5 мм). Таким образом моделировалось влияние удаления слоя ПИ на оптические свойства подложки. Оптические свойства ИТО (рис. 3д), ПИ (рис. 3д) и стекла марки Р-ВК7 были взяты из [15–17].

Таким образом, изменение оптических свойств подложки, наблюдающееся после облучения ее ФИП Ga^+ , не может быть объяснено простым удалением слоя ПИ в процессе обработки.

Сравнение результатов, полученных с помощью АСМ (рис. 2б–2г) и ОМ отраженного света (рис. 4а, 4б), показывает, что шероховатость поверхности областей, обработанных ионами Ga^+ , мало отличается от шероховатости исходной поверхности предварительно натертого ПИ. Наблюдение с помощью ОМ темного поля (рис. 4б) однозначно демонстрирует, что рассеяние света на обработанных ионами Ga^+ областях подложки мало отличается от рассеяния света на необработанных областях. Основной вклад в рассеяние

света вносят границы между обработанными и необработанными участками. Таким образом, рассеяние света также не может служить причиной изменения оптических свойств.

Для выяснения последствий облучения поверхности подложки ФИП Ga^+ были выполнены комплексные исследования, сочетавшие различные современные методы электронной микроскопии и электронную оже-спектроскопию (ЭОС).

На первом этапе образец, представляющий собой периодический массив полос с $P = 1$ мкм, был исследован средствами РЭМ с помощью той же установки FEI Scios DualBeam, где проводилось облучение ФИП для формирования самого массива. Изображения, полученные при детектировании вторичных электронов (ускоряющее напряжение 2 кВ, ток электронного пучка 50 пА), показали наличие заметного контраста (рис. 4в), соответствующего заявленной периодичности в 1 мкм. Использование различных детекторов при регистрации изображения дает возможность полу-

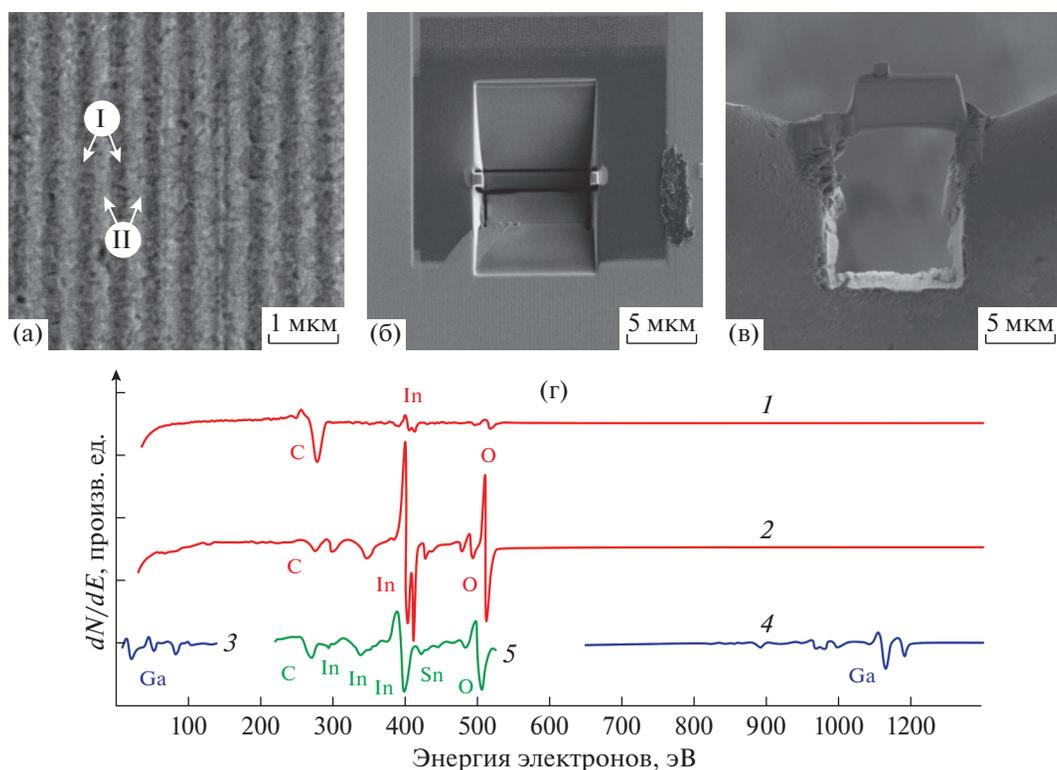


Рис. 5. Серия РЭМ-изображений последовательности операций приготовления тонкого поперечного среза образца для ПЭМ и результаты ОЭС: а – участок подложки со сформированным на нем с помощью ФИП массивом полос с $P = 500$ нм (I – исходная поверхность предварительно натертой пленки ПИ, II – область, подвергнутая обработке ФИП); б – вырезанная с помощью ФИП ламель; в – ламель, укрепленная на полукольцевом держателе для ПЭМ; г – спектры, полученные при ОЭС участка, полностью обработанного ФИП (1 – спектр до обработки, 2 – спектр после обработки ионами Ag^+ , 3, 4 – фрагменты спектра [18], показывающие пики, характерные для Ga, 5 – фрагмент спектра ИТО [19]).

чать контраст, связанный с вариацией различных характеристик приповерхностного слоя [18]. Важно, что при регистрации внутрилинзовым детектором T1 (чувствительным к обратно рассеянным электронам) контраст периодической структуры существенно выше. При регистрации детектором T2 наблюдается исключительно топография поверхности, связанная с механической натиркой ориентирующего полимера и зернистостью ИТО (рис. 4г). Таким образом, наблюдаемая периодичность с большой долей вероятности связана не с изменением профиля поверхности полимера, а с модификацией проводящего подслоя ИТО.

Далее для выяснения морфологии изменений в слоях ориентирующей подложки, вызванных облучением ориентирующей подложки ионным пучком, была использована ПЭМ. Для этого с помощью FEI Scios DualBeam был изготовлен специальный тестовый образец с $P = 500$ нм (рис. 5а). Такой период выбран в связи с ограниченным полем зрения ПЭМ. Цифровой шаблон состоял из периодических полос со скважностью 0.5. Ускоряющее напряжение ФИП Ga^+ составляло 30 кВ, а ток – 100 пА. Время нахождения ФИП в одной

точке (*dwell time*) равнялось 100 мкс. На ширину одной полосы структуры (250 нм) при облучении ФИП приходилось 4 пикселя. Таким образом, расстояние между соседними пикселями равнялось 62.5 нм. В соответствии с инструкцией по эксплуатации микроскопа FEI Scios DualBeam для тока ионного пучка 100 пА оценочный диаметр пучка составляет 24 нм (рис. 1а).

Далее с помощью ФИП по стандартной методике на двухлучевом микроскопе FEI Scios DualBeam был подготовлен локальный срез (ламель) облученной области (рис. 5б, 5в) для исследования методом ПЭМ.

Параллельно проведению исследования методом ОЭС был изготовлен квадратный участок подложки для ЖК-ячейки, полностью облученный ФИП Ga^+ . Ускоряющее напряжение, ток и время нахождения ФИП в одной точке (*dwell time*) были такими же, как при изготовлении массива полос. Размер участка составлял 400×400 мкм. Сплошное облучение поверхности было сделано для того, чтобы обеспечить проведение ОЭС поверхности, заведомо обработанной ионами Ga^+ . Проведение ОЭС осуществляли с помощью элект-

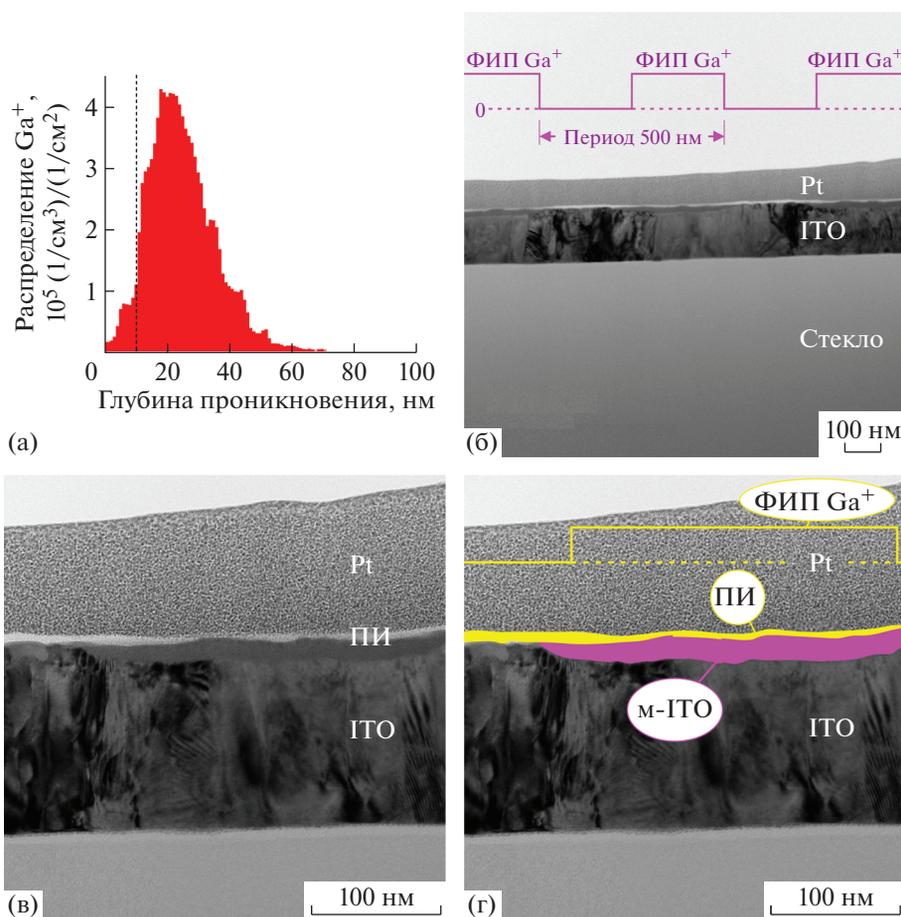


Рис. 6. Результат моделирования глубины проникновения ионов Ga⁺ и ПЭМ-изображения поперечного среза образца: а – распределение глубины проникновения ионов Ga⁺ (штриховая линия – толщина слоя ПИ); б – ПЭМ-изображение периодичности сформированной структуры ($P = 500$ нм, доза ионов Ga⁺ условно показана в виде меандра, Pt – технологический слой платины, ITO – слой прозрачного электрода, PI – слой предварительно натертого ПИ); в – детальное ПЭМ-изображение результатов модификации поверхности подложки с помощью ФИП; г – наложенная на ПЭМ-изображение схема расположения и толщины слоев ПИ и модифицированного ITO (м-ITO) в зависимости от дозы ионов Ga⁺ (условно показана в виде меандра).

тронного оже-спектрометра Physical Electronics, PHI, 670 Scanning Auger Nanoprobe. ОЭС проводили как для поверхности, не подвергавшейся какой-либо обработке после облучения ФИП, так и для поверхности, обработанной ионами Ag⁺ для удаления части приповерхностного слоя и получения информации об элементном составе на некоторой глубине. Типичные результаты ОЭС (рис. 5г) не выявили наличия ионов галлия ни на поверхности структуры (рис. 5г, кривая 1), ни на глубине (рис. 5г, кривая 2). Для сравнения на рис. 5г приведены фрагменты взятых из [19, 20] и адаптированных спектров, полученные при измерениях образцов, заведомо содержащих Ga и ITO. Из результатов ОЭС видно, что по мере углубления увеличивается отношение интенсивностей сигналов атомов O и In к сигналу атомов C, что свидетельствует об изменении элементного состава поверхности от состава, соответствующего

ПИ, к составу, соответствующему ITO. Обычная чувствительность для ОЭС составляет порядка одного атома на тысячу [21]. Таким образом, отсутствие сигналов, соответствующих Ga, свидетельствует об очень малых концентрациях Ga как на поверхности образца (в слое ПИ), так и под этим слоем (в слое ITO). Картирование локального среза облученной ФИП области (рис. 5б, 5в) по элементам, проводившееся на ПЭМ FEI Osiris с использованием детектора Super-X EDX для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, также не дает результатов о распределении Ga по глубине образца, поскольку детектор Super-X EDX обладает еще меньшей чувствительностью.

Результаты моделирования, проведенного в программном пакете SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), для структуры, состоящей из 10 нм ПИ и ITO (рис. 6а), показывают: ионы Ga⁺ с

энергией 30 кэВ в основном останавливаются подслоем ИТО на глубине 20–30 нм [22].

Оценка концентрации атомов Ga, имплантированных в приповерхностные слои, может быть проведена следующим образом. Для тока ионов Ga^+ , равного 100 пА, поток ионов Ga^+ в ФИП составляет $\sim 6.3 \times 10^8$ (1/с). Учитывая величину *dwell time* 100 мкс, легко получить число ионов Ga^+ , приходящееся на 1 пиксель, которое будет приблизительно равно 6.3×10^8 . Расстояние между соседними пикселями составляет 62.5 нм, поэтому площадь пикселя может быть оценена как $\sim 3.9 \times 10^{-11}$ см², а плотность ионов Ga^+ во время обработки составляет $\sim 1.6 \times 10^{15}$ (1/см²).

Для оценки (по порядку величины) объемной плотности имплантированных атомов Ga заменим кривую графика распределения глубины проникновения Ga^+ (рис. 6а) эквивалентной по площади областью с постоянной концентрацией. Глубина этой области составит ~ 45 нм. Учитывая площадь пикселя и плотность ионов Ga^+ , во время обработки объемную концентрацию Ga можно оценить величиной 3.6×10^{20} (1/см³). Сравнивая полученную величину с типичной объемной концентрацией атомов в твердом теле (5×10^{22} (1/см³)), можно оценить, что доля атомов Ga в приповерхностных слоях обработанной ФИП подложки составит (по порядку величины) 0.005 (0.5%). Отметим, что сделанная оценка подходит только для качественного анализа, однако позволяет предположить, что отсутствие детектирования Ga при проведении ОЭС и локального рентгеноспектрального анализа вполне согласуется с характеристиками использовавшегося ФИП и параметрами обработки поверхности.

ПЭМ на приборе FEI Osiris позволила непосредственно наблюдать поперечное сечение обработанных ФИП ориентирующего слоя ПИ и подслоя ИТО в серии изображений (рис. 6б, 6в). На изображении с малым увеличением (рис. 6б) показано ПЭМ-изображение поперечного среза структуры с $P = 500$ нм. Контраст позволяет наблюдать периодичность в 500 нм в слоях ПИ и ИТО под слоем технологической Pt. При большем увеличении (рис. 6в) видим участок поверхности, облученный ионами Ga^+ , края которого обозначены стрелками. Видно (рис. 6б, 6в), что слой ПИ сохраняется везде, а непосредственно в месте облучения заметно его утонение. Слой ИТО подвергается значительной модификации на глубину 30–40 нм под действием пучка ионов. Для наглядности на рис. 4г слои ПИ и модифицированного ИТО показаны в виде закрашенных областей.

Полученные результаты хорошо согласуются как с результатами РЭМ (рис. 4в, 4г), так и с результатами моделирования глубины проникновения ионов (рис. 6а): ионы Ga^+ с энергией 30 кэВ в

основном останавливаются подслоем ИТО на глубине 20–30 нм, изменяя его зернистость и кристалличность, а также порождая структурные дефекты (рис. 6б, 6в). Тонкий слой ПИ на поверхности ИТО при этом сохраняется, а его толщина — уменьшается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим, насколько полно полученные результаты микроскопических исследований позволяют подтвердить или опровергнуть выдвинутые гипотезы о микроскопическом механизме изменений ориентирующего действия слоя ПИ при облучении ФИП. Данные ПЭМ (рис. 6б–6г) позволяют однозначно утверждать, что используемое щадящее облучение ФИП не приводит к полному удалению слоя ПИ. Таким образом, изменения ориентирующего действия поверхности подложки на молекулы ЖК происходят не из-за прямого контакта ЖК с подслоем ИТО.

Сравнивая профили поверхности ПИ на ПЭМ-изображениях (рис. 6б, 6в) с рельефом поверхности на АСМ-изображении (рис. 2б), несложно заметить их хорошее соответствие: облучение ФИП приводит к неравномерному утонению слоя ПИ на толщину не более 10 нм, однако не придает его поверхности сколь-нибудь заметного нового рельефа. И на исходных, и на облученных слоях наблюдаются плавные перепады профиля на 10–20 нм на расстояниях в сотни нанометров. Такие особенности рельефа не могут послужить причиной различных ориентирующих свойств областей, обработанных ФИП и не обработанных ФИП.

Согласно результатам моделирования (рис. 6а) имплантация Ga при облучении ФИП происходит не на поверхности, непосредственно взаимодействующей с ЖК, а на глубину 20–30 нм, т.е. глубоко в подслое ИТО. Соответствующие изменения подслоя на такую глубину видны и на ПЭМ-изображениях (рис. 6б, 6в). Результаты, полученные с помощью ЭОС, в совокупности с оценкой объемной концентрации имплантированного Ga подтверждают, что ионы Ga^+ проникают под поверхность на значительную глубину. Оценка объемной концентрации имплантированного Ga объясняет отсутствие следов Ga на оже-спектрах, поскольку глубина выхода оже-электронов составляет величину ~ 1 нм.

Изменение оптических свойств участков, обработанных ФИП Ga^+ , вызвано, по-видимому, имплантацией Ga в слой ИТО и вызванными ею изменениями свойств этого слоя.

В то же время для ориентирующего действия поверхности ПИ на молекулы прилегающего ЖК изменения в толщине слоя ПИ и появление модифицированных ФИП областей ИТО под слоем

ПИ несущественны. Это позволяет отбросить и гипотезу об определяющей роли имплантации Ga на ориентацию ЖК.

Таким образом, результаты проведенных микроскопических исследований позволили исключить целый ряд теоретически возможных микроскопических механизмов изменения ориентирующего действия слоя ПИ на ЖК при облучении ФИП. Единственным механизмом, совместимым со всеми полученными данными, являются модификация химических связей в ПИ под действием ФИП и частичное разрушение полимерных цепей. Подтверждение или опровержение данной гипотезы методами микроскопии представляется крайне затруднительным. Возможно, для решения этой задачи полезными окажутся методы, позволяющие определять химическое состояние элементов на поверхности, например рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное методами ОМ, АСМ, РЭМ, ПЭМ и ОЭС комплексное исследование предварительно натертого слоя ПИ, нанесенного на подслой ИТО и подвергнутого облучению ФИП Ga⁺, показало, что изменение ориентирующего действия обработанной ФИП поверхности на молекулы ЖК не связано с локальным удалением слоя ПИ и появлением прямого контакта ЖК с подслоем ИТО. Изменение ориентирующего действия не связано также с приданием слою ПИ особенного рельефа и не обусловлено появлением существенных концентраций Ga в поверхностном слое ПИ. Наиболее вероятно, что изменения ориентации ЖК вызваны модификацией химических связей в ПИ и частичным разрушением полимерных цепей.

Наблюдающиеся в результате обработки ФИП изменения оптических свойств связаны с изменениями свойств слоя ИТО и имплантацией Ga в этот слой.

Авторы выражают благодарность Б.К. Медведеву (МИЭТ, Зеленоград) за помощь в проведении измерений методом ОЭС.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orloff J., Swanson L.W., Utlaut M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. P. 3759. <https://doi.org/10.1116/1.588663>
2. Introduction to focused ion beams instrumentation. Theory, techniques and practice / Eds. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. Springer-Verlag US, 2005. 357 p. <https://doi.org/10.1007/b101190>
3. Xiao Y.J., Fang F.Z., Xu Z.W., Hu X.T. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 343. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.059>
4. Tian J., Yan W., Liu Y. et al. // J. Lightwave Technol. 2009. V. 27. P. 4306. <https://doi.org/10.1109/JLT.2009.2023607>
5. Gorkunov M.V., Rogov O.Y., Kondratov A.V. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. 11623. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29977-4>
6. Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Artemov V.V. et al. // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 20258. <https://doi.org/10.1364/OE.26.020258>
7. Palto S.P., Shtykov N.M., Kasyanova I.V. et al. // Liq. Cryst. 2020. V. 47. P. 384. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1655169>
8. Gorkunov M.V., Kasyanova I.V., Artemov V.V. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 30815. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07320>
9. Лукьянченко Е.С., Корзунов В.А., Григорьев В.И. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 214. <https://doi.org/10.1070/RC1985v054n02ABEH002976>
10. Takatoh K., Hasegawa M., Koden M. et al. Alignment technologies and applications of liquid crystal devices. London: Taylor Francis CRC Press, 2005. 320 p.
11. Creagh L.T., Kmetz A.R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 24. P. 59. <https://doi.org/10.1080/15421407308083389>
12. Dubois J.C., Gazard M., Zann A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 1270. <https://doi.org/10.1063/1.322824>
13. Ban B.S., Kim Y.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 267. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991010\)74:2<267::AID-APP5>3.0.CO;2-%23](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19991010)74:2<267::AID-APP5>3.0.CO;2-%23)
14. Palermo M.F., Bazzanini F., Muccioli L., Zannoni C. // Liq. Cryst. 2017. V. 44. P. 1764. <https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1342146>
15. Konig T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J. et al. // ACS Nano 2014. V. 8. P. 6182. <https://doi.org/10.1021/nn501601e>
16. Kumar V., Goyal P.K., Gupta R., Kumar S. // Adv. Appl. Sci. Res. 2011. V. 2. P. 79085. <https://www.imedpub.com/abstract/tailoring-of-optical-band-gap-and-refractive-index-of-heat-treated-kaptonh-polyimide-12997.html>
17. Optical Glasses. Data Sheets. Shott, 2017. 127 p. https://refractiveindex.info/download/data/2017/schott_2017-01-20.pdf
18. Polkowska A., Warmizek M., Kalarus J. et al. // Polska Prace Inst. Odlewiactwa. 2017. V. 57. P. 337. <https://doi.org/10.7356/ioid.2017.35>
19. Lee J., Cook T.E., Bryan E.N. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 681E. 12.4. <https://doi.org/10.1557/PROC-681-12.4>
20. Raciukaitis G., Brikas M., Gedvilas M., Darcianovas G. // J. Laser Micro Nanoen. 2007. V. 2. P. 1. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2007.01.0001>
21. Handbook of Surface Imaging and Visualization / Ed. Hubbard A.T. Boca Raton: CRC Press, 1995. 910 p.
22. Zeigler J. The Stopping and Range of Ions in Matter. 2011. www.srim.org