

05;11

Исследование микроструктуры поверхности тонких слоев a -C:H, ориентирующих жидкие кристаллы

© Е.А. Коншина, Т.С. Туровская

Всероссийский научный центр (ГОИ им. С.И.Вавилова),
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 21 ноября 1996 г.)

Структура поверхности тонких слоев a -C:H исследована методом декорирования островковыми пленками серебра. Прослежено с помощью электронной микроскопии изменение размеров и плотности частиц серебра в зависимости от толщины a -C:H слоев. Обсуждаются электрический микрорельеф и природа центров кристаллизации серебра на поверхности a -C:H слоев.

Изучение микроструктуры поверхности слоев аморфного гидrogenизированного углерода (a -C:H) связано с исследованием их ориентационного взаимодействия с жидкими кристаллами. В предыдущих работах было показано, что тонкие слои a -C:H, полученные химическим осаждением паров толуола в плазме тлеющего разряда, планарно ориентируют жидкие кристаллы на основе цианобифенилов [1,2]. a -C:H имеет пространственно-нерегулярную структуру, средний порядок в которой определяют π -связанные кластеры, состоящие из атомов углерода в sp^2 -состоянии с единой системой сопряжения кратных связей. Наряду с полициклическими ароматическими группами в состав таких кластеров могут входить и полиеновые цепи [3]. Отдельные углеродные кластеры наблюдали с помощью сканирующей туннельной микроскопии в аморфных углеродных пленках, полученных распылением графита и не содержащих водорода [4,5]. Исследования ориентирующих a -C:H слоев, нанесенных на электродный слой с поликристаллической структурой (на основе окислов индия и олова), с помощью электронной и туннельной микроскопии не позволили нам выявить особенностей их структуры. Результаты микроскопических исследований показали, что тонкий слой a -C:H, полученный из углеводородной плазмы, повторяет рельеф поверхности, на которую он осаждается [6]. Это затрудняет исследования особенностей структуры поверхности a -C:H прямыми методами.

Целью настоящей работы является изучение морфологии структуры поверхности тонких a -C:H слоев методом декорирования их островковыми пленками серебра.

Метод декорирования основан на избирательной кристаллизации декорирующих веществ на поверхности. Он позволяет выявить локальные активные центры поверхности твердого тела и ее электрический микрорельеф [7]. Для декорирования мы использовали островковые пленки серебра толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$, которые наносились термическим испарением в вакууме. Чтобы исключить влияние на форму и размеры частиц конденсата металла скорости испарения и температуры подложки [8], процесс кристаллизации серебра проводили в одинаковых условиях при комнатной температуре. Это позволило нам связать

изменения формы и размеров, а также плотности распределения частиц серебра с особенностями структуры и электрического микрорельефа поверхности исследуемых образцов. Морфологическую структуру пленок серебра мы наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа по методу реплик.

Исследуемые в работе a -C:H слои были получены методом химического осаждения паров углеводородов в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. Мы использовали полированные подложки, изготовленные из монокристаллического германия, чтобы исключить влияние их структуры на картины декорирования. Подложки располагали наклонно, под углом 5° относительно оси устройства, в соответствии с технологией осаждения ориентирующих a -C:H слоев. Процесс конденсации a -C:H проводили при температуре окружающей среды. Слои осаждали из паров толуола при мощности разряда 1.8 W и давлении 0.08 Pa .

Микрофотографии островковых пленок серебра на поверхности германия и a -C:H слоев показаны на рис. 1. Осаждение a -C:H слоя существенным образом изменяет условия кристаллизации серебра, о чем свидетельствуют различия плотности и размеров декорирующих частиц на рис. 1, a и b (увеличение $50\,000$). Частицы серебра на поверхности a -C:H слоев толщиной $\sim 600 \text{ \AA}$ имели сферическую форму (рис. 1, b). При увеличении толщины a -C:H слоя в два раза мы наблюдали изменение формы и размера частиц серебра, что иллюстрирует рис. 1, c (увеличение $50\,000$). Образование частиц неправильной формы связано с коаглюляцией близко расположенных сферических частиц. Наблюдаемые изменения плотности частиц серебра в ряде случаев были связаны с дефектами структуры слоев. Пример характерного дефекта с радиальным распределением частиц серебра показан на рис. 1, d (увеличение $40\,000$). Он может быть вызван электрическим пробоем у поверхности подложки в процессе конденсации, который приводит к локальным изменениям структуры a -C:H слоя.

Результаты статистической обработки микрофотографий островковых пленок серебра, полученных на поверхности a -C:H слоев, представлены на рис. 2. После осаждения на поверхность германия a -C:H слоя средний

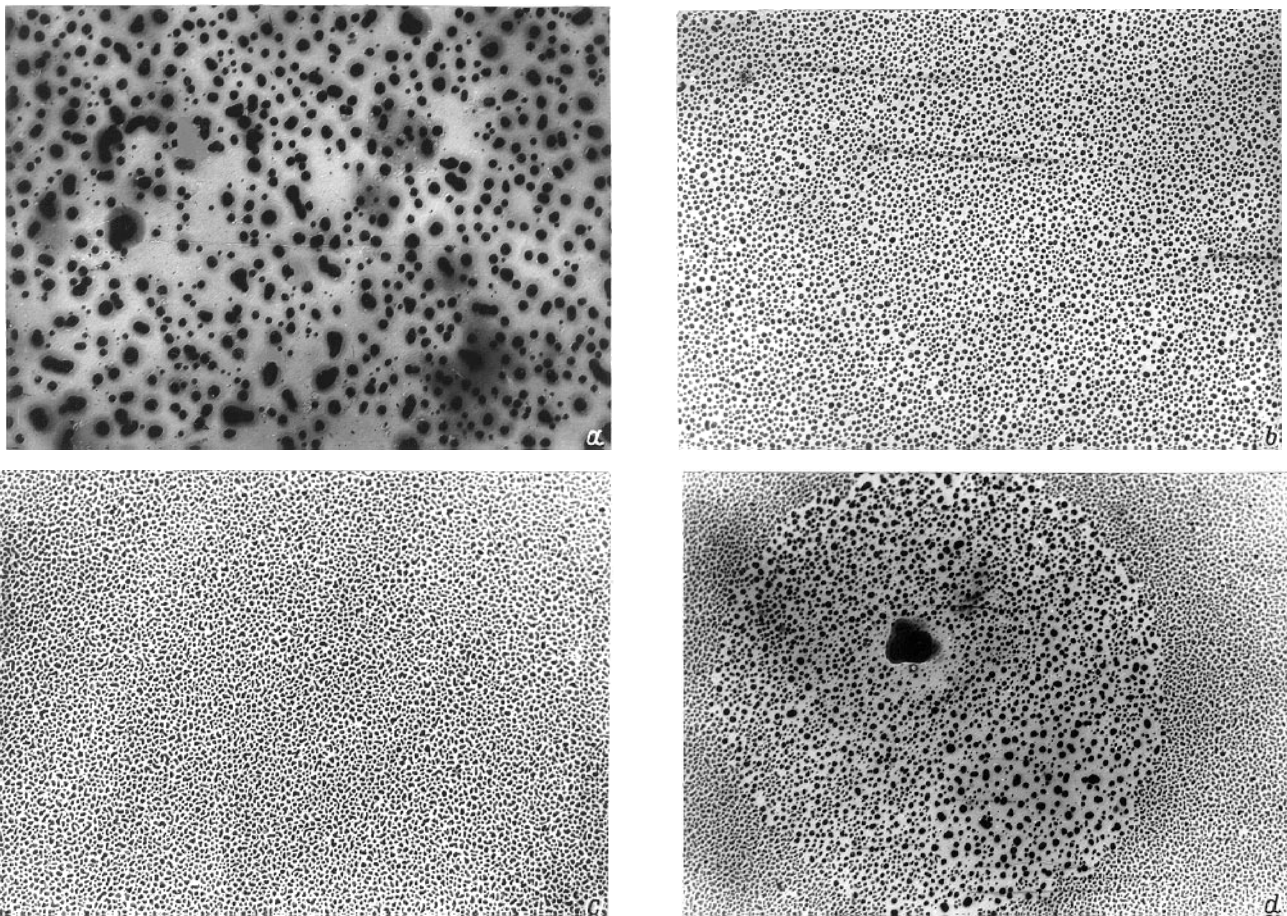


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей германия (*a*) и a -C:H слоев (*b*, *c* и *d*), декорированных островковыми пленками серебра толщиной ~ 50 Å.

размер декорирующих частиц серебра уменьшался от 300 ± 140 до 120 ± 30 Å. С увеличением толщины a -C:H слоя наблюдался рост размера частиц серебра (рис. 2, *a*). При этом плотность распределения частиц серебра на поверхности a -C:H уменьшалась незначительно от $1.9 \cdot 10^{11}$ до $1.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ за счет роста размера частиц (рис. 2, *b*). Существенных различий в морфологии структуры островковых пленок серебра на поверхности a -C:H слоев, полученных при наклонном и нормальном расположении подложек в плазме, нами не было обнаружено. Пленки были изотропными. Это свидетельствует о том, что осаждение паров углеводородов в плазме на подложки, расположенные наклонно, не приводит к анизотропии поверхности a -C:H слоев, как в случае конденсации неорганических материалов.

Морфологическая структура островковых пленок серебра зависит от поверхностных свойств материала подложки и взаимодействия между частицами металла и поверхностью твердого тела. Форма и размеры сфероидов серебра на поверхности стеклоуглерода и пирографита в работе [9] объясняли влиянием механизма электромагнитного усиления, основанного на модели поверхностного плазмона. При увеличении толщины пленок

пирографита наблюдали увеличение диаметра серебряных сфероидов, как и в случае a -C:H. Однако следует заметить, что морфологическая структура островковых серебряных пленок на поверхности пирографита и стеклоуглерода отличается от структуры пленок серебра на поверхности исследуемых образцов a -C:H. Частицы серебра на поверхности пирографита и стеклоуглерода имели неправильную форму. Средняя длина и ширина их для островковых пленок толщиной 60 Å на поверхности стеклоуглерода была 360 и 230 Å, а на поверхности пирографита — 760 и 490 Å соответственно. Размеры частиц серебра, обнаруженных нами на поверхности a -C:H, были меньше и их средние величины изменялись в интервале 110–220 Å. Минимальный размер частиц серебра (~ 20 Å), обнаруженных нами на поверхности a -C:H слоев, соответствует малым графитовым доменам (~ 15 Å), которые наблюдали в аморфных углеродных пленках с помощью сканирующей туннельной микроскопии [5].

Электрически активными центрами кристаллизации серебра на поверхности пирографита и стеклоуглерода могут быть графитовые структуры, ориентированные параллельно поверхности. В случае a -C:H токопрово-

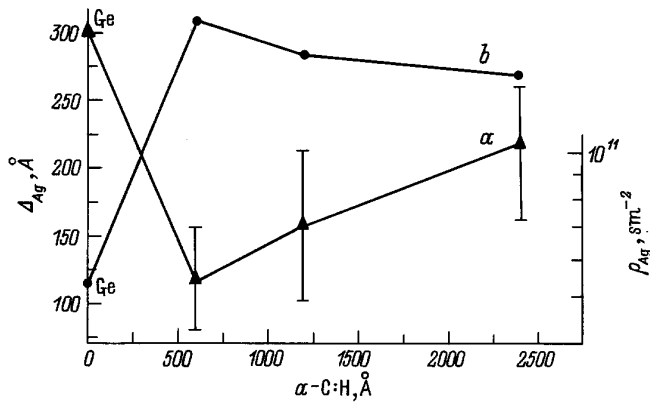


Рис. 2. Зависимости среднего размера (*a*) и средней плотности (*b*) частиц серебра на поверхности *a*-C:H слоев от толщины последнего.

дьящими участками поверхности, по нашему мнению, являются не только графитоподобные кластеры, но и сегрегации нескольких близко расположенных кластеров, имеющих общую систему делокализации π -электронов. Этим можно объяснить большой разброс размеров частиц серебра на поверхности *a*-C:H от 20 до 400 Å.

Промежуточные области между частицами серебра на поверхности *a*-C:H соответствуют участкам структуры, не проводящим электрический ток. Это могут быть углеводородные кластеры, содержащие CH, CH₂ и CH₃ группы в sp^3 -состоянии [10], в которых делокализация π -электронов невозможна. В тонких слоях *a*-C:H (рис. 1, *b*) расстояние между отдельными частицами серебра изменялось от 30 до 300 Å. При увеличении толщины *a*-C:H слоя до ~ 1200 Å расстояние между декорирующими частицами уменьшилось до 20–60 Å (рис. 1, *c*), что можно объяснить влиянием объемных свойств слоя на электрический рельеф поверхности. Структуру поверхности *a*-C:H можно представить, как "архипелаг островков" из отдельных π -кластеров и их сегрегаций с делокализацией π -электронов, разделенных "каналами" безэлектродного пространства. Электронная плотность должна иметь максимальное значение вблизи атомов углерода в sp^2 -состоянии, входящих в π -связанные кластеры, и падать до нуля на их границе.

Использование метода декорирования позволило нам выявить электрический рельеф и установить природу активных центров поверхности ориентирующих слоев. Полученные результаты дают нам основание утверждать, что электрический микрорельеф поверхности ориентирующих *a*-C:H слоев имеет изотропную структуру независимо от толщины слоев и расположения подложек в плазме. Центрами кристаллизации серебра на поверхности *a*-C:H, по нашему мнению, являются отдельные π -кластеры и их сегрегации с делокализованной системой π -электронов, обладающие электрической активностью. Наблюдаемое увеличение размера частиц серебра при увеличении толщины *a*-C:H слоя свидетельствует

о влиянии на электрический рельеф поверхности кластеров, находящихся в объеме. Полученные результаты позволяют нам сделать предположение о влиянии на ориентацию жидких кристаллов, молекулы которых содержат ароматические кольца, π -связывающего взаимодействия на границе раздела фаз в случае *a*-C:H слоев. Так, для жидкого кристалла цианобифенильного класса планарная ориентация, наблюдаемая нами, возможна в результате взаимодействия π -электронов бифенильного ядра молекул с π -электронами полициклических ароматических групп. Последние, как было показано ранее [11], ориентированы параллельно поверхности *a*-C:H. Понимание механизма взаимодействия на границе раздела твердое тело–жидкие кристаллы способствует совершенствованию технологии получения ориентации молекул жидких кристаллов и благодаря этому улучшению характеристик устройств на их основе.

Исследования, описанные в этой работе, стали возможными благодаря частичной поддержке Международного научного фонда (грант № NXQ300).

Список литературы

- [1] Коншина Е.А. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1074–1076.
- [2] Konshina E.A. // Proc. SPIE. 1995. Vol. 2731. P. 20–24.
- [3] Баранов А.В., Коншина Е.А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. Вып. 4. С. 856–860.
- [4] Bhargava S., Bist H.D., Samanta S.B. et al. // Sol. St. Commun. 1994. Vol. 90. N 3. P. 205–209.
- [5] Marchon B., Salmeron M., Siekhaus W. et al. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 17. P. 12907–12910.
- [6] Исаев М.В., Коншина Е.А., Онохов А.П., Туровская Т.С. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 10. С. 175–180.
- [7] Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 112 с.
- [8] Палатник Л.С., Фуке М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [9] Ishida H., Fukuda H., Katagiri G., Ishitani A. // Appl. Spectr. 1986. Vol. 40. P. 322–330.
- [10] Коншина Е.А. // ОМП. 1987. № 2. С. 15–18.
- [11] Баранов А.В., Бобович Я.С., Коншина Е.А., Туровская Т.С. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. Вып. 1. С. 456–458.