

**Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский
Академический университет Российской академии наук»**

На правах рукописи

Редьков Алексей Викторович

Эволюция новой фазы в многокомпонентных и гетерогенных материалах

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук**

Научный руководитель д.ф.-м.н., профессор

Липовский Андрей Александрович

Санкт-Петербург - 2016

Оглавление

Введение	5
1 Особенности зарождения и роста новой фазы в многокомпонентных системах	15
1.1. Полупроводниковые системы	15
1.2. Диэлектрические системы	16
1.3. Теории нуклеации и морфологической устойчивости: обзор	18
1.3.1 Теория нуклеации	18
1.3.2 Теория морфологической устойчивости	23
1.4. Заключение к первой главе	28
2 Исследование морфологической устойчивости и роста новой фазы в многокомпонентных полупроводниковых системах	29
2. 1 Анализ морфологической устойчивости сферических наночастиц	29
2.1.1 Постановка задачи	29
2.1.2 Модель роста при отсутствии зарождения твердой фазы иного состава на поверхности исходного кристалла	31
2.1.3 Модель роста при зарождения твердой фазы иного состава на поверхности исходного кристалла	36
2.1.4 Влияние химической реакции на морфологическую устойчивость.....	39
2.2 Исследование морфологической устойчивости плоской поверхности	41
2.2.1 Постановка задачи	41
2.2.2 Устойчивость многокомпонентной плоскости в общем виде	43
2.2.3 Пленка GaN на сапфире - влияние соотношения потоков галлия и азота	47

2.3 Заключение к второй главе	54
3 Исследование зарождения и роста новой фазы в диэлектрических системах: рост наночастиц в объеме и на поверхности среды	55
3.1 Формирование наночастиц в стекле при отжиге в водородной атмосфере и протекающие процессы	55
3.2 Модель роста наночастиц в объеме стекла и численные расчеты	57
3.2.1 Постановка задачи, граничных и начальных условий	57
3.2.2 Результаты численного моделирования и сравнение с экспериментом .	62
3.2.3 Анализ влияния параметров системы на распределение наночастиц	66
3.2.4 Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными	67
3.2.5 Методы управления распределением наночастиц в объеме	73
3.3 Модель роста наночастиц на поверхности стекла и численные расчеты	77
3.3.1 Постановка задачи, граничных и начальных условий	77
3.3.2 Результаты численного моделирования и сравнение с экспериментом .	81
3.4 Заключение к третьей главе	85
4 Металлические наноструктуры на поверхности стекол, формируемые с использованием термической поляризации	87
4.1. Описание процедуры термической поляризации и её применение для структурирования металлических островковых пленок	87
4.2. Рост металлических дендритных структур на катодной стороне стекла при обработке электрическим полем и их некоторые применения.	89
4.3. Заключение к четвертой главе	93

Заключение	95
Список терминов, сокращений и условных обозначений	98
Список литературы	100
Приложение А	111
1 Влияние термической поляризации на состав, структуру, и рельеф стеклянной подложки	111
1.1 Методика эксперимента	111
1.2 Экспериментальные результаты	112
1.2.1 Формирование рельефа и нанопрофилирование поверхности стекла при термической поляризации	112
1.2.2 Зависимость глубины рельефа на поверхности от плотности прошедшего заряда	114
1.2.3 Локальная неустойчивость и появление ямок роста на поверхности стекла при поляризации	115
1.2.4 Влияние термической поляризации на структуру и состав стекла	116
1.2.5 Формирование молекулярного кислорода и полимеризация прианодной области стекла	119
1.3 Нанопрофилирование поверхности стекла посредством термической поляризации	121

Введение

В связи с бурным развитием современных технологий, электронных и оптоволоконных систем в настоящее время большое внимание оказывается созданию функциональных композитных материалов [1,2] с новыми свойствами для разработки принципиально новых компонентов, улучшения характеристик существующих, а также удешевлению их производства [3]. Активно изучаются наноматериалы, свойства которых обусловлены как их внутренней структурой [4], так и специально подобранным составом [5]. В частности, для создания таких материалов широко используются двух- и многокомпонентные системы. К ним можно отнести, например, как гетероструктуры [6] различных полупроводников, составляющие основу современной светодиодной техники, так и нанокompозиты для других применений, в частности, металлические гетероструктуры, служащие для упрочнения поверхности [7] или увеличения её химической стойкости. Основной сложностью работы с наноматериалами являются как малый характерный размер их структурных элементов, так и сильная зависимость свойств от случайных флуктуаций этого размера, возникших при их изготовлении. Так, при росте гетероструктур часто появляется проблема возникновения дефектов на поверхности, развитие её шероховатости. Это пагубно влияет, например, на характеристики получаемого на основе таких структур светодиода: его яркость и энергоэффективность. Большая часть наноструктур создаются по тонкопленочной технологии, часто включающей химические реакции - MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy), MBE (Molecular Beam Epitaxy) [8-10] и др., поэтому важно понимать, при каких условиях рост плоской плёнки будет устойчивым, и возникающие на ней в процессе роста дефекты и шероховатости будут «затягиваться» сами собой. Для рассмотрения этого вопроса в настоящей работе предлагается расширить на многокомпонентные системы теорию морфологической устойчивости, которой посвящено большое количество

исследований [11], и благодаря которой уже были найдены устойчивые режимы роста для однокомпонентных систем.

Другим примером могут служить активно изучаемые нанокompозитные материалы на основе стекол [12]. Они получили широкое распространение, поскольку основа таких материалов, стекло, так или иначе применяется во многих направлениях человеческой деятельности: начиная от экранов, окон в автомобиле, и заканчивая микроскопными слайдами для биологических исследований и сложными оптическими системами самых современных приборов. Вторым компонентом нанокompозита может быть полупроводник [13] или металл [14], взаимодействие которых с электромагнитным излучением обеспечивает новые оптические и плазмонные свойства такой структуры. Именно поэтому в последнее время множество исследований посвящено стеклометаллическим композитным материалам, представляющим собой стекла, содержащие наночастицы металлов: серебра [15], меди [16], золота [17], а также методам их изготовления [18]. Привнесение в оптически прозрачную матрицу стекла проводящих частиц позволяет получить композитный материал с принципиально новыми свойствами, обусловленными преимущественно плазмонными резонансами (ППР) в наночастицах и свойствами интерфейсов матрица-наночастица. Высокие локальные электрические поля, возникающие у поверхности наночастиц, ведут к проявлению новых, в частности, нелинейных, эффектов [19]. Всё это открывает широкие возможности использования таких материалов в нелинейно-оптической и оптоволоконной технике, лазерной оптике, плазмонике, химических и биологических датчиках, для изготовления различного рода оптических элементов. Так, задавая форму или распределение наночастиц в объеме стекла, можно создавать фильтры и брегговские решетки для оптоволоконных линий [20]; островковые пленки металлов на поверхности стекла могут быть использованы в качестве эффективных подложек для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния [21], а при их структурировании можно создавать дифракционные решетки или цепочки и группы наночастиц для плазмоники, которая оперирует отдельными плазмонами, и позволяет создавать,

например, оптические линии задержки [22]. Перспективы развития таких наноструктурированных материалов трудно переоценить, именно поэтому технологии получения и обработки функциональных наноматериалов на момент написания настоящей диссертации входят в список критических технологий РФ.

Одним из перспективных методов создания таких материалов является ионный обмен с последующим отжигом в водородной атмосфере. Дополнительным шагом до отжига может быть термическая поляризация [23] с использованием электрода требуемой формы, который позволяет модифицировать начальное распределение ионов металла в стекле. При последующем отжиге это приводит к пространственному структурированию наночастиц в объеме и на поверхности стекла с разрешением до 150-200 нм. Эта простая методика не требует вакуумирования, и легко масштабируется до промышленных объемов, поскольку нет необходимости в электронно-лучевой и других типах литографий, с использованием которых традиционно добиваются такого высокого разрешения.

К моменту начала работы над диссертацией отсутствовали физические и математические модели, позволяющие охарактеризовать процессы роста наночастиц и основные зависимости параметров нанокompозита от условий его формирования. Также оставалось неясным, как распределены наночастицы по объему и размерам в композите, в то время как именно этим практически полностью определяются оптические и плазмонные свойства материала. В связи с этим в настоящей работе предлагается модель процесса образования нанокompозита, в которой для описания зародышеобразования используется теория нуклеации. Модель позволяет определить зависимость функции распределения металлических наночастиц и, следовательно, свойств композита от параметров обработки.

Потенциал применения исследуемых материалов и процессов, к настоящему времени уже частично реализованных промышленностью, чрезвычайно велик, и их адекватное описание, и анализ, развиваемые в данной работе, являются **актуальными**.

Цель и задачи работы

Целью работы являются:

- 1) Нахождение критерия устойчивости формы зародышей новой фазы в многокомпонентных системах.
- 2) Построение модели зарождения и начальной стадии роста новой фазы в виде металлических наночастиц в матрице и на поверхности стекла.
- 3) Определение возможных режимов роста наночастиц.
- 4) Разработка методов управления распределением наночастиц металла в объеме и на поверхности стекла.

Научная новизна

1. Теория морфологической устойчивости расширена на многокомпонентные системы. Впервые для таких систем предложен критерий устойчивости сферической и планарной систем.
2. Предложены и верифицированы в эксперименте физическая и математическая модели, описывающие образование и рост наночастиц в стекле и на его поверхности при отжиге в водородной атмосфере, учитывающие диффузию компонент, химические реакции, а также нуклеацию и рост новой фазы.
3. На основе численных расчетов в соответствии с предложенной моделью описаны пространственные распределения всех компонент, участвующих в процессе формирования наночастиц. Моделирование впервые позволило теоретически показать, что возможны два режима формирования наночастиц в объеме стекла: равномерный и самоорганизация наночастиц в виде квазипериодических слоев. Модель позволила объяснить данные, ранее полученные в экспериментах.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) Морфологическая устойчивость сферической частицы, формирующейся в результате химической реакции нескольких компонент, определяется средством этой реакции. Кинетика развития неустойчивости сферической частицы или пленки определяется компонентой системы, лимитирующей химическую реакцию.
- 2) Для сферической частицы средству химической реакции можно сопоставить критический радиус, при превышении которого её форма становится неустойчивой. Любые возмущения поверхности пленки на пространственных частотах, меньших критической, развиваются в процессе ее роста.
- 3) Отжиг в водородной атмосфере стекол, содержащих ионы серебра, позволяет реализовать два качественно различных распределения наночастиц серебра по глубине стекла: слоистое и плавно спадающее с глубиной.
- 4) Средний размер и концентрацию наночастиц, растущих на поверхности ионообменного стекла с ионами серебра, можно задавать режимом отжига в водороде. Локальная термическая поляризация стекла позволяет предотвратить рост частиц на заданных областях поверхности.
- 5) При термической поляризации ионообменного стекла с ионами серебра на его катодной стороне формируются дендритоподобные серебряные структуры.
- 6) Термическая поляризация приводит к заглоблению поверхности поляризованной области стекла относительно неполяризованной области и к выделению в ней молекулярного кислорода.

Научная и практическая значимость работы связаны с тем, что ее результаты расширяют существующие теории нуклеации и теорию морфологической устойчивости, обосновывают полученные ранее экспериментальные результаты и

позволяют выбрать режимы обработки стекла, при которых формируется требуемое распределение наночастиц. Это дает возможность формировать стеклометаллические наноконпозиты с заранее заданными оптическими свойствами, отдельные островки металла или их массивы, а также структуры на их основе. Полученные результаты могут быть применены в промышленности при создании компонентов оптоэлектронных приборов, в частности, дифракционных решеток, фильтров, подложек для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии и др. Расширение теории морфологической устойчивости позволило получить критерий устойчивости формы для многокомпонентных веществ, которые в настоящее время выращиваются с участием химических реакций, в том числе полупроводниковых структур на основе нитрида галлия. Таким образом, в работе впервые предложены конкретные рекомендации по режимам роста востребованных современной промышленностью плёнок GaN. Эти рекомендации позволяют выбирать режимы роста, обеспечивающие минимальную дефектность полупроводниковых пленок по рассматриваемому механизму и, соответственно, обеспечивать высокое качество и эффективность изготавливаемых на их основе приборных структур и приборов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в построении теоретических моделей, описывающих рост и нуклеацию наночастиц в диэлектрических матрицах, разработке программного обеспечения для выполнения расчетов и выполнении численного моделирования. Изготовление, выбор режимов обработки и исследование образцов проводились при непосредственном участии автора. Лично автором выполнялись исследования образцов на аналитическом оборудовании: микрорамановской установке, оптическом профилометре, эллипсометре. Теория морфологической устойчивости расширена на многокомпонентные системы с химическими реакциями непосредственно автором.

Апробация работы

По материалам работы сделано 14 докладов на всероссийских и международных конференциях, таких как:

- Наука будущего - наука молодых, Севастополь, 2015
- Saint-Petersburg Open 2015, г. Санкт-Петербург, 2015
- Days on Diffraction, Санкт-Петербург, 2015
- XIX международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» г. Нижний Новгород, 2015
- XIX International Research Workshop “Nucleation Theory and Applications”, г. Дубна, 2015
- "Физика.СПб", Санкт-Петербург, 2014
- Saint–Petersburg OPEN 2014, Санкт-Петербург, 2014
- XVIII International Research Workshop on «Nucleation Theory and Applications», г.Дубна, 2014
- Международная зимняя школа по физике полупроводников 2014, г. Санкт-Петербург, 2014
- XV Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой и опто- и наноэлектронике, г. Санкт-Петербург, 2014
- Nanomeeting 2013, г. Минск, 2013
- Международная зимняя школа по физике полупроводников 2013, г. Санкт-Петербург, 2013
- Nanomaterials: Applications & Properties 2012, Алушта, 2012

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 11 работ, все из которых входят в перечень ВАК, а также получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4х глав, заключения, списка использованных литературных источников и приложения. Работа изложена на 122 страницах, содержит 51 рисунок, 6 таблиц, список литературы включает 130 источников.

Первая глава содержит краткий обзор результатов выполненных на данный момент исследований по теории нуклеации и морфологической устойчивости. В частности, в ней рассмотрены вопросы зарождения новой фазы в пересыщенной среде с точки зрения теорий Фольмера [24], Беккера-Дёринга [25], и Зельдовича [26], а также постановка и решение задачи об устойчивости формы сферической частицы, растущей из раствора, которые были сформулированы в классической работе Маллинза и Секерки [27]. В последующих главах эти результаты и подходы применены к рассматриваемым в диссертации процессам зарождения новой фазы в стекле, а также к морфологической устойчивости многокомпонентных зародышей различной формы. Также в этой главе приводится краткое описание и обоснование выбора рассматриваемых в настоящей работе конкретных методов, материалов и процессов.

Во второй главе теория морфологической устойчивости расширена на многокомпонентные системы на примере кристалла GaN, растущего из многокомпонентной среды при протекании химических реакций. В этой главе рассматриваются рост новой фазы в сферической и планарной системах, и продемонстрированы существующие различия в процессах, определяющих устойчивость фазы, формирующейся в этих системах. Проведена аналогия с однокомпонентной системой и показано, что в многокомпонентной системе роль пересыщения играет сродство химической реакции, а рост фазы может быть описан с помощью обобщенных коэффициентов, зависящих от свойств индивидуальных компонент. При рассмотрении устойчивости плоской фазы (плёнки) в описании системы учтены механические напряжения. Показано, что такие напряжения могут существенно повлиять на процесс роста. Для обоих случаев найдены критерии морфологической устойчивости.

В третьей главе теория нуклеации приложена к описанию роста новой фазы в диэлектрических системах на примере стеклокомпозитных материалов. Рассмотрен рост наночастиц в объеме и на поверхности стекла при отжиге в водородной атмосфере. В главе построена модель роста наночастиц, включающая описание всех процессов, происходящих в стекле: диффузия реагентов, химическая реакция, нуклеация наночастиц и их рост. Проведено численное моделирование полученной системы уравнений, и показано, что пространственное распределение частиц после отжига может быть двух типов: монотонное и квазипериодическое, когда наночастицы отсутствуют на некоторых глубинах от поверхности, а также дано объяснение этому явлению. Проведено сравнение как с известными из литературы, так и полученными при участии автора диссертации данными по росту наночастиц. Также в этой главе построена модель роста наночастиц на поверхности стекла, выполнено численное моделирование этого процесса, и определена степень влияния тех или иных условий обработки на конечное распределение наночастиц. Помимо этого, в этой главе проведено сравнение с экспериментальными данными.

Четвертая глава посвящена теоретическим аспектам новой разработанной методики, по которой соискателем был получен патент - применению термической поляризации для формирования на поверхности стекла двумерных ансамблей наночастиц по заданному трафарету. Здесь вкратце рассмотрены процессы, протекающие при термической поляризации стекла, и представлен механизм структурирования ансамбля наночастиц, формирующихся на анодной поверхности стекла. Также в этой главе приведены экспериментальные результаты по росту структурированных ансамблей наночастиц. В последней части главы рассмотрены явления, происходящее на обратной (катодной) стороне стекла во время термической поляризации – образование серебряных дендритоподобных структур, а также приведены некоторые применения таких структур.

В заключении кратко сформулированы результаты работы и приведены основные выводы.

В приложении подробно рассмотрены процессы, протекающие в стеклянной подложке при формировании структурированных ансамблей наночастиц и исследовано их влияние на конечную структуру и состав диэлектрической части композита, которые существенным образом влияют на оптические свойства композита в целом. В частности, показано, что термическая поляризация приводит к заглоблению поверхности поляризованной области стекла относительно неполяризованной области, а в объеме прианодной области изменяются состав и структура стекла, а также выделяется молекулярный кислород.

Диссертация является законченной научной работой и соответствует критериям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

1 Особенности зарождения и роста новой фазы в многокомпонентных системах

1.1 Полупроводниковые системы

В связи с активным развитием электроники и полупроводниковой техники, при создании которой используются многокомпонентные кристаллы и тонкие пленки, в настоящее время большое внимание уделяется вопросам формирования и роста кристаллов [11]. Понимание этих процессов позволит подбирать необходимые условия обработки материалов, при которых формируемые структуры имеют минимум дефектов, что в свою очередь, приведет к уменьшению энергопотребления, увеличению быстродействия, и улучшению других рабочих характеристик устройств на их основе. В настоящее время существенную часть электронных компонент, например, светодиодов и НЕМТ-транзисторов, производят на основе гетероструктур различных полупроводников (GaN, GaAs, AlN и др.) [28,29]. В свою очередь, тонкие пленки этих веществ наносятся с применением технологий, включающих многокомпонентные химические реакции, таких как MOCVD, HVPE, MBE [8-10]. В общем случае кристаллическая решетка наносимого слоя не всегда совпадает с кристаллической решеткой подложки или предыдущего слоя, что приводит к появлению механических напряжений в пленке и образованию различного рода дефектов на её поверхности и в объеме. Например, на плёнках GaN при росте часто образуются так называемые «войды» или «питы» - пустоты, имеющие огранку (см. Рисунок 1.1а). Их появление было изучено экспериментально [30], и были предложены теоретические модели их образования [31], однако замкнутой теории, описывающей их формирование, насколько известно, пока нет. Также на поверхности многокомпонентных пленок часто наблюдается образование и рост нитевидных нанокристаллов (ННК). Это явление широко исследовано и рассмотрено в работах [32-34], однако, точные причины спонтанного гомогенного появления ННК на пленках того же вещества пока не ясны.

В числе других открытым остается вопрос, почему при росте с использованием методик, включающих химические реакции, при некоторых соотношениях компонент поверхность остается гладкой, а при некоторых наблюдается образование нитевидных нанокристаллов [35] (см. Рисунок 1.1б). В настоящей работе для изучения и пояснения причин появления таких дефектов предлагается использовать теорию морфологической устойчивости, которая позволяет оценить, при каких условиях небольшая флуктуация в форме приводит к дальнейшему развитию искажения формы [27]. Далее в этой главе будет приведена краткая история развития этой теории.



Рисунок 1.1 - СЭМ изображения дефектов и особенностей поверхности кристалла GaN: поперечное сечение войда по данным [36] (а) и нитевидные нанокристаллы GaN [37](б)

1.2 Диэлектрические системы

Среди диэлектрических систем последнее время широко исследуются стеклометаллические нанокомпозиты (СМНК) – стекла, содержащие наночастицы металлов [15,18]. Такие материалы перспективны для применения в различных областях науки и техники ввиду их свойств, которые связаны, в основном, с плазмонными резонансами в наночастицах. Области применения таких материалов включают нелинейно-оптические устройства [38], лазерную оптику, различного рода датчики [39], изготовление дифракционных решеток [40] и других оптических элементов, и многое другое. Исследованию свойств стекол,

содержащих металлические включения (см. Рисунок 1.2а), посвящено достаточно большое число исследований, см., например, [41,42], однако до настоящего времени отсутствует адекватная физическая модель процесса диффузионного формирования металлических наночастиц в стеклах. Можно выделить лишь несколько работ, посвященных этому процессу [43,44,15]. Одним из способов формирования таких композитов является использование распада пересыщенного твердого раствора нейтрального металла в стекле. В свою очередь, восстановление металла до нейтрального состояния может происходить при термообработке содержащих ионы металла стекол в водороде [15], или при диффузии ионов металла в стекло, содержащее восстановитель, например, ионы железа Fe^{2+} [43]. Эти методы перспективны, поскольку недороги, не требуют сложного оборудования, и позволяют производить СМНК в промышленных масштабах.

Помимо роста наночастиц в объеме стекла, при отжиге в водороде на его поверхности часто формируются островковые пленки металла (см. Рисунок 1.2б). Такие островковые пленки могут, в частности, быть с успехом применены в качестве подложек для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии. Применение термической поляризации при обработке стекла позволяет структурировать островковую пленку на поверхности стекла по заданному шаблону [40]. Автор диссертации является одним из авторов патента [45], посвященного данной методике.

Оптические и другие свойства СМНК критически зависят от функции распределения наночастиц. Насколько известно, на настоящий момент нет теорий, которые позволили бы оценить условия, при которых необходимо обрабатывать композит для формирования заданного распределения наночастиц, и соответственно, заданных свойств СМНК. Во второй и третьей главах настоящей работы предложена модель процессов, происходящих в стекле при отжиге в водороде. Модель включает описание движения всех компонент, а также нуклеацию и рост наночастиц как в объеме, так и на поверхности стекла, и

основана на теории нуклеации. Краткое описание и краткая история развития этой теории также будут представлены ниже.

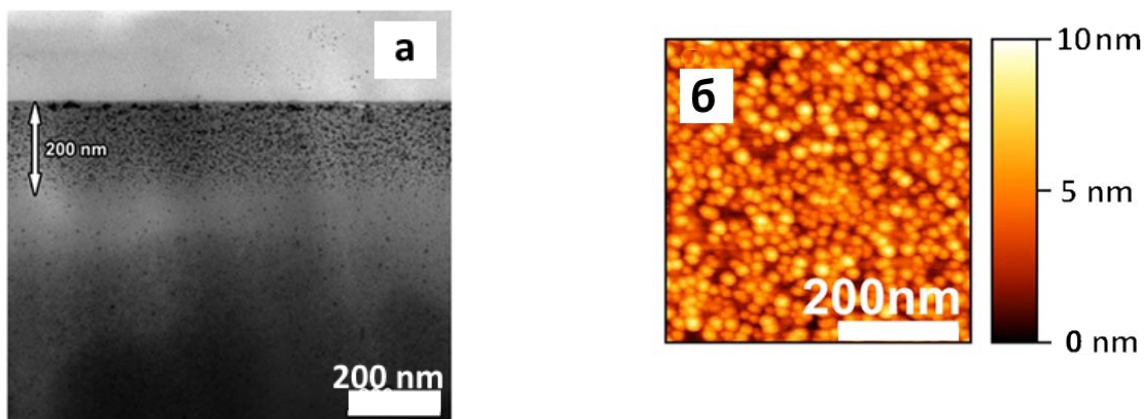


Рисунок 1.2 - Снимок ПЭМ скола стекла, содержащего наночастицы [46] (а), а также АСМ-изображение островковой пленки на поверхности стекла [47](б).

1.3 Теории нуклеации и морфологической устойчивости: обзор

1.3.1 Теория нуклеации

В теории фазовых переходов изначально различались два пути [11], по которым могут проходить превращения фаз друг в друга. В первом случае превращение мало по своей степени, но распространяется по большому объему. Второй случай, наоборот, подразумевает большую, но локализованную в малом объеме степень превращения (пример - образование капли воды в паре). Вторым случаем изучен к настоящему времени довольно подробно, в качестве примера можно привести обзоры [48], [49]. Рассмотрим вкратце основные положения классической теории образования зародышей (нуклеации) на примере образования капелек в пересыщенном паре [49]. Будем считать, что границы капелек четкие, и к ним можно применять термодинамический подход. Тогда при возникновении капли радиуса R происходит изменение свободной энергии Гиббса [11]:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{объем}}. \quad (1.1)$$

Первый член правой части соответствует свободной энергии появившейся поверхности и равен $\Delta G_{\text{пов}} = 4\pi R^2 \sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. $\Delta G_{\text{объем}}$ описывает изменение свободной энергии при конденсации. Для одного атома в идеальном газе эта величина равна $-kT \ln \frac{p}{p_0}$, где p_0 – равновесное давление, p – давление в паре. Таким образом, полное изменение энергии имеет вид:

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma - \frac{4}{3\omega} \pi R^3 kT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (1.2)$$

где ω – объем, приходящийся на один атом в капле жидкости. Из этой формулы видно (см. Рисунок 1.3), что при маленьких радиусах поверхностный член больше объёмного, рост частицы ведет к увеличению суммарной свободной энергии и энергетически невыгоден. Такая частица, скорее всего, растворится. Но если вдруг в результате флуктуаций появилась частица радиусом больше некоторого критического R_{cr} , объёмный член начинает превалировать, общее изменение энергии становится отрицательным, и частице энергетически выгодно расти дальше. При этом, чтобы такое произошло и рост продолжился, частице необходимо сперва преодолеть некоторый энергетический барьер свободной энергии ΔG_{cr} , который, как и R_{cr} , соответствует экстремуму функции (1.2). Заметим также, что если давление p будет меньше равновесного p_0 , то выражение (1.2) будет положительно при любом радиусе частицы, и рост будет невозможен ни при каких размерах. Одной из пионерских работ на тему образования зародышей была работа Фольмера [50]. В ней предполагалось, что наночастицы образуются в результате флуктуаций, и что основа всего процесса роста – это цепь последовательных актов присоединения к агрегату размером n молекул еще одной молекулы с получением агрегата размером $n+1$.

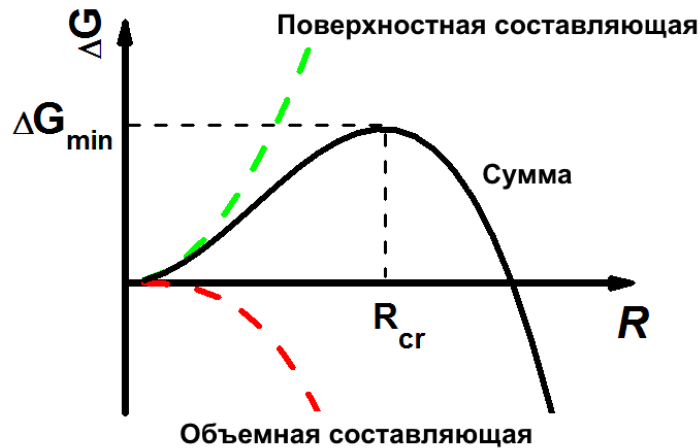


Рисунок 1.3 - Изменение свободной энергии в зависимости от размера частицы, ΔG_{min} – работа образования зародыша, R_{cr} – критический радиус.

Помимо присоединения молекул к агрегату, они также могут и отсоединяться с некоторой вероятностью. Кроме того, агрегаты с количеством молекул больше двух ($n > 2$) также могут соединяться и отсоединяться друг от друга, но это явление Фольмер не учитывал. Вероятность появления агрегата тем меньше, чем больше его размер. Фольмер считал, что распределение зародышей по размерам не изменяется при изменении (росте, растворении и т.п.) агрегатов, размер которых больше, чем R_{cr} . При таких приближениях в равновесии концентрация зародышей размером n , N_n , приблизительно равна [50]:

$$N_n = N \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где N - концентрация молекул в среде, а ΔG_n – энергия, требуемая для образования зародыша, состоящего из n молекул.

Такое распределение справедливо лишь для зародышей размером меньше R_{cr} , при больших размерах Фольмер считал концентрацию зародышей равной нулю. С учетом этих приближений скорость зародышеобразования I определяется частотой соударения одиночных молекул с зародышами критических размеров.

Частота соударений, в свою очередь, зависит от плотности потока таких молекул q_0 , и площади агрегата S , к которому присоединяется молекула:

$$I = q_0 S N \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right). \quad (1.4)$$

В своей работе Беккер и Деринг [25] внесли поправки в теорию Фольмера, сделав предположение, что после достижения критического радиуса функция распределения зародышей по размерам не обращается в нуль (см. Рисунок 1.4), и что зародыши размером более критического также могут с некоторой долей вероятности раствориться. В их теории строится и решается система уравнений, описывающая равновесное распределение, и для скорости зародышеобразования получается несколько другое выражение, отличающееся от результата Фольмера в $\frac{1}{n_{cr}} \sqrt{\frac{\Delta G_{cr}}{3\pi kT}}$ раз. Однако, если сравнивать эту величину с экспоненциальным множителем в (1.4), её изменение оказывается несущественным, т.к. в разных случаях может варьироваться в пределах нескольких порядков, в то время как диапазон изменения экспоненциального множителя составляет десятки порядков [11].

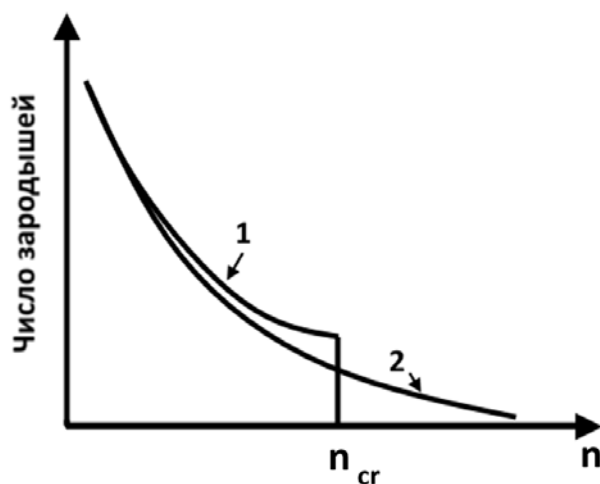


Рисунок 1.4 - Функция распределения зародышей по размеру: 1 – в теории Фольмера, 2 – в теории Беккера-Деринга

Выше был рассмотрен классический пример образования жидкой капли в пересыщенном паре. Выражение для скорости зародышеобразования в случае роста кристаллов в паре не отличается существенно от полученного выражения. В этом случае лишь требуется учесть дополнительный отвечающий за форму множитель в ΔG_{cr} .

Следующим этапом развития теории нуклеации было нахождение скорости зародышеобразования в нестационарном случае, т.е. анализ того, как будет меняться скорость зародышеобразования, если в системе поменяли внешние условия: пересыщение (давление), температуру. Этим вопросом занимались Я.И. Френкель [51] и Б.Я. Зельдович [26], которые сумели найти приближенное аналитическое решение системы уравнений, аналогичных уравнениям в теории Беккера-Деринга. В результате было получено одномерное уравнение диффузии в пространстве размеров, так называемое уравнение Фоккера-Планка [52]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial i}, \quad I = -W_i \left[\frac{\partial N}{\partial i} + N \frac{dF(i)}{di} \right]. \quad (1.5)$$

Здесь N – функция распределения зародышей по числу частиц в них, I – скорость зародышеобразования, которая обращается в нуль, при равновесном распределении наночастиц $N_e = const * \exp[-F(i)]$. W_i – коэффициент диффузии в пространстве размеров, равный количеству молекул, поступающих в зародыш из ансамбля адатомов в единицу времени, а $F(i)$ – работа образования зародыша из i молекул.

В дальнейшем рассматривались вопросы о зарождении наночастиц на поверхности [53], учитывающие различные факторы: диффузию адатомов по поверхности, анизотропию поверхностной энергии и др., и формы образующихся зародышей: полусфера, диск, и пр. [54], которые, согласно теореме Вульфа, также зависят от поверхностной энергии. Еще одним исследованным явлением, которое при росте на подложке значительно более вероятно, чем в 3-х мерном

пространстве, является коагуляция – слипание уже зародившихся наночастиц друг с другом с образованием одной, более крупной частицы. Также были изучены проблемы, связанные и с коалесценцией (переконденсацией) – ростом крупных наночастиц за счет поглощения вещества из маленьких наночастиц по механизму Оствальда (так называемое Оствальдовское созревание) [55].

Интерес к росту новой фазы на поверхности был вызван бурным развитием полупроводниковых технологий и появлением таких методов выращивания пленок как молекулярно-пучковая эпитаксия, MOCVD и других [8-10]. В таких методах важная задача – получить качественную (бездефектную) сплошную пленку толщиной от единиц нанометров до нескольких микрон, на основе которой будут изготавливаться те или иные полупроводниковые приборы. Понимание процесса зарождения наночастиц, умение предсказать их дальнейшую эволюцию (рост, коалесценцию и коагуляцию) позволяют выбирать режимы роста таким образом, чтобы получать пленки с наименьшим количеством дефектов. Весомый теоретический вклад в исследование этих процессов был сделан в работах [52,54,56-59].

1.3.2 Теория морфологической устойчивости

Для полного описания процессов роста вещества новой фазы (в том числе тонких пленок), помимо теории нуклеации, необходимо иметь представление о движении фазовых границ, их структуре и поверхностной кинетике. Соответствующему анализу посвящено значительное число работ, и, согласно Херрингу [60] все эти теории можно классифицировать следующим образом:

- 1) Атомистические
- 2) Макроскопические
- 3) Электронные

В первом случае теории основаны на модели поверхности, как совокупности атомов, которые притягивают друг друга за счет короткодействующих сил. При этом все движения атомов рассматриваются как диффузионный процесс. В таких моделях характерно применение классической механики и кинетической теории. К ним можно отнести модели Онсагера [61], Бартона и Кабреры [62], Маллинза [63] и другие.

Во втором случае для анализа применяется термодинамика равновесных и неравновесных процессов, происходящих на поверхности. В этих теориях не постулируются никакие модели, а используются лишь несколько гипотез о свойствах фазовой границы. К теориям такого рода можно отнести работу Кольмана и Кабреры [64].

В третьем типе теорий используются законы и принципы квантовой механики по отношению к системе электронов и ионов в кристалле [65].

Одним из представителей второй группы является работа Маллинза и Секерки [27], которая вызвала большой интерес к исследованию вопросов морфологической устойчивости фазовых границ различной формы. Основная задача этой теории – оценить, устойчива ли данная конкретная форма наночастицы (кристалла), растущей из пара, раствора или расплава, если в результате флуктуации на ней в какой-то момент времени появилось небольшое случайное искажение формы (см. Рисунок 1.5). Маллинз и Секерка [27] первыми занялись этим вопросом для сферической частицы, и смогли сформулировать количественную оценку устойчивости исходя из расчета для флуктуации формы в виде произвольной пространственной сферической гармоники. Ввиду того, что любое случайное возмущение на поверхности частицы можно разложить по сферическим гармоникам, понимание временной эволюции каждой отдельной гармоники дает возможность судить об устойчивости частицы к любому произвольному возмущению.

Вообще говоря, ранее считалось, что общий вид устойчивой формы роста – исследованный в работе [66] эллипсоид, хотя его устойчивость не была доказана. Необходимость исследований морфологической устойчивости, рассмотренной в [27], возникла в связи с тем, что и в природе, и в различных экспериментах кристаллы часто растут в виде дендритов, которые похожи по структуре на дерево с ветвями и являются совокупностью отростков кристалла (наглядным примером является обыкновенная снежинка). Предложенная Маллинзом и Секеркой методика анализа устойчивости была известна и ранее (к примеру, она описана в [67] и [68]), но применялась в контексте гидродинамики для анализа устойчивости ламинарного потока жидкости. Для этого к стационарной скорости потока прибавляли малую добавку, после чего, линеаризовав дифференциальные уравнения, описывающие поток, определяли, увеличивается она со временем или затухает. В случае, когда флуктуация возрастает, система считается неустойчивой – любая флуктуация выведет её из состояния равновесия. Маллинз и Секерка в работе [27] перенесли эту методику на рост сферической частицы, и показали, при каких условиях такая форма становится неустойчивой. Это был тот самый нередкий в науке случай, когда методика из одной отрасли науки успешно «перекочевала» в другую, в которой с успехом применялась в разных задачах [69,70].

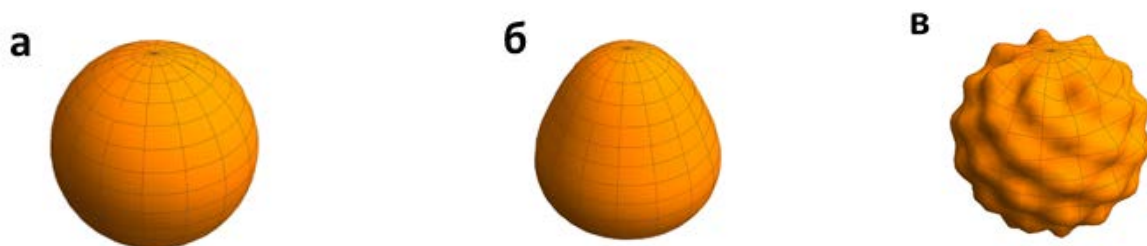


Рисунок 1.5 - Вид сферической частицы, с небольшими искажениями формы в виде малой добавки различных пространственных сферических гармоник: (а) – исходная, (б) – с гармоникой $Y_{3,0}$ (в) – с гармоникой $Y_{14,7}$.

Итак, рассмотрим, как в [27] был найден критерий устойчивости. Для решения этой задачи, авторы внесли малое искажение в сферическую форму частицы радиуса R в виде произвольной пространственной сферической гармоники Y_{lm} амплитудой δ . Новая форма поверхности частицы в этом случае, может быть описана выражением:

$$\rho(\theta, \varphi) = R + \delta Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.6)$$

Скорость роста радиуса V такой частицы в произвольной точке будет равна:

$$v = \left[\frac{D}{C - C_s} \right] \frac{\partial C}{\partial n}. \quad (1.7)$$

Здесь D – коэффициент диффузии вещества в газовой (жидкой) фазе, C_s – его равновесная концентрация над поверхностью (возможно искривленной), $\frac{\partial C}{\partial n}$ – вектор нормали к поверхности частицы в этой точке. В [27] показано, что искривление поверхности (1.6) приведет к изменению равновесной концентрации над поверхностью, и новое распределение вещества вокруг частицы будет удовлетворять уравнению (1.8),

$$C(r, \theta, \varphi) = \frac{(C_0 - C_\infty)R + 2C_0\Gamma_D}{r} + \frac{\{(C_0 - C_\infty)R^l + C_0\Gamma_D R^{l-1}l(l+1)\}\delta Y_{lm}}{r^{l+1}} + C_\infty, \quad (1.8)$$

где C_0 – равновесная концентрация вещества над плоскостью, C_∞ – концентрация вещества вдали от частицы, Γ_D – член, пропорциональный поверхностной энергии, l – номер гармоники. Подставляя эту величину в (1.7), нетрудно получить уравнение для скорости роста радиуса частицы в данной точке:

$$v = \frac{dR}{dt} + \frac{d\delta}{dt} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{D}{C - C_s} \right] \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{r=\rho} = \\ = \frac{D}{C - C_s} \left\{ \frac{C_\infty - C_R}{R} + \left[(l - 1) \frac{C_\infty - C_0}{R^2} - \frac{C_0\Gamma_D}{R^3} [l(l + 1)^2 - 4] \right] \delta Y_{lm} \right\}, \quad (1.9)$$

где $C_R = C_0(1 + (2\Gamma_D)/R)$ - равновесная концентрация над невозмущенной поверхностью сферы. Из (1.9) видно, что скорость роста амплитуды возмущения δ определяется как:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{C_0 D(l-1)}{(C-C_s)R^2} \left\{ \frac{C_\infty - C_0}{C_0} - \frac{\Gamma_D}{R} [(l+2)(l+1) + 2] \right\} \delta. \quad (1.10)$$

Из этого уравнения следует, что для любого положительного начального пересыщения $\frac{C_\infty - C_0}{C_0}$ существует критический радиус R_c , начиная с которого любое малое возмущение на пространственной гармонике Y_{lm} будет возрастать, и сферическая форма станет неустойчивой. Зависимость R_c от номера гармоники l описывается уравнением (1.11) [27]:

$$R_c(l) = \left[\frac{(l+2)(l+1)}{2} + 1 \right] R^*. \quad (1.11)$$

Здесь $R^* = \frac{2\Gamma_D C_0}{C_\infty - C_0}$ - критический радиус зародыша из теории нуклеации, о котором говорилось выше. Заметим, что размер критического зародыша в реальных системах обычно мал: от нанометров до микрон, поэтому радиус, при котором начинается рост возмущения на первых гармониках (при $l=2$), также очень мал, и фактически любая сферическая частица больших размеров неустойчива к возмущениям формы.

Далее исследование устойчивости было перенесено на другие формы кристаллов: цилиндрическую [71], плоскую [72] и другие [73]. Во внимание принимались различные факторы, влияющие на устойчивость: начиная от поверхностной диффузии [74], и заканчивая механическими напряжениями и движением вакансий [75].

1.4 Заключение к первой главе

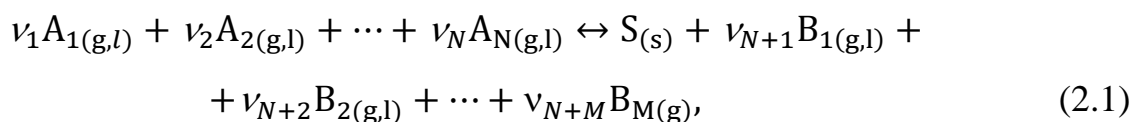
В настоящей главе приведен краткий обзор существующих исследований по теории нуклеации и морфологической устойчивости, рассмотрены вопросы зарождения новой фазы в пересыщенной среде с точки зрения теорий Фольмера, Беккера-Дёринга, и Зельдовича, а также приведены постановка и решение задачи об устойчивости формы сферической частицы, растущей из раствора, которые были сформулированы в классической работе Маллинза и Секерки. В последующих главах эти результаты и подходы будут применены к рассматриваемым в диссертации процессам зарождения новой фазы в стекле, а также к морфологической устойчивости многокомпонентных зародышей различной формы. Также в этой главе приводится краткое описание и обоснование выбора рассматриваемых в настоящей работе конкретных методов, материалов и процессов.

2 Исследование морфологической устойчивости и роста новой фазы в многокомпонентных полупроводниковых системах

2.1 Анализ морфологической устойчивости сферических наночастиц

2.1.1 Постановка задачи

Как было показано автором диссертации в работе [76], рост новой фазы $S_{(s)}$ в многокомпонентной среде, включающей N химических реагентов $A_{i(g,l)}$ и M продуктов реакции $B_{i(g,l)}$, можно описать посредством следующей химической реакции:

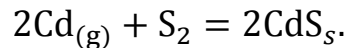


где $A_{i(g,l)}$ – исходные вещества; $B_{i(g,l)}$ – продукты реакции; $S_{(s)}$ – твердая фаза; v_i – стехиометрические коэффициенты. Реакция может иметь место как в твердой, так и в жидкой и газообразной средах. Для общности в уравнении (2.1) присутствуют нижние индексы в скобках, которые обозначают, что реагирующие вещества могут находиться либо в растворенном (l), либо в газообразном состоянии (g), а индекс (s) соответствует твердой фазе. Рассматривая реакцию (2.1.) можно сделать допущение, что в ходе реакции может образоваться только одно вещество в твердой фазе $S_{(s)}$, морфологическую устойчивость которого и будем анализировать. Также будем считать, что химическая реакция в твердой фазе не происходит, так как в твердом теле при росте новой фазы возникают упругие деформации, которые приводят к существенному искажению основных физических характеристик морфологической устойчивости.

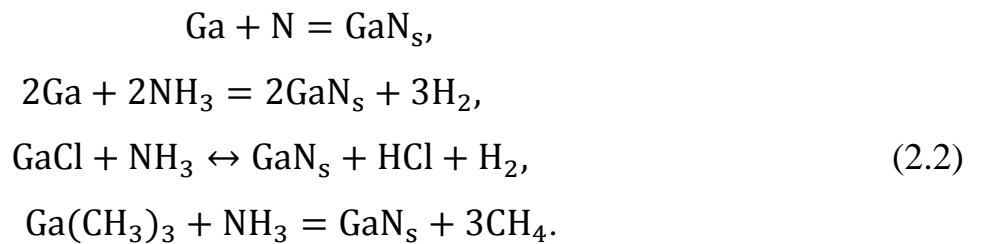
Постановка исследуемой в этом разделе задачи практически такая же, как и у задачи Маллинза и Секерки [27], описанной в предыдущей главе. Основное различие между рассматриваемой здесь проблемой и задачей [27], заключается в

том, что в этом случае среда, из которой растет новая фаза, является многокомпонентной, и происходит химическая реакция. Далее в разделе 2.1.2 рассмотрен случай роста новой фазы при условии, что в системе может образоваться только одна твердая фаза состава $S_{(s)}$, а в разделе 2.1.3 предложены механизмы, по которым на поверхности растущей частицы могут образовываться зародыши твердой фазы с составом, отличным от $S_{(s)}$.

Одним из примеров реакции (2.1) может послужить образование двухкомпонентного соединения типа A^2B^6 , а именно, CdS .



Та же химическая реакция происходит и при росте пленок CdS на твердых подложках [77]. Другим примером может служить рост широкозонного полупроводника GaN , являющегося одной из основ современной светодиодной техники. Реакции и методы, используемые при росте этого кристалла, совершенно различны (МВЕ, МOCVD [78] и HVPE [36]):



Следует отметить, что наличие в системе газа носителя, например, водорода, может оказать значительное влияние на скорость реакции (2.2). Поэтому в данном разделе для простоты считается, что носителем химических реагентов является инертный газ.

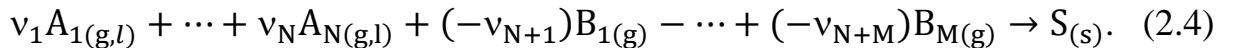
Далее, согласно методике предложенной Маллинзом и Секеркой [27], следует добавить к исходной форме малое произвольное искажение. Затем исследуем временную эволюцию амплитуды этого искажения. Если исходная форма восстанавливается со временем, то она считается морфологически устойчивой, если же наоборот, искажение необратимо разрастается, то данная форма неустойчива.

2.1.2 Модель роста при отсутствии зарождения твердой фазы иного состава на поверхности исходного кристалла

Для анализа устойчивости многокомпонентной сферической частицы, следуя работе [27], внесем в поверхность сферы радиуса R небольшое искажение в виде произвольной пространственной сферической гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ с амплитудой δ . Теперь в сферических координатах форму растущей частицы можно записать в виде:

$$r(\theta, \varphi) = R + \delta Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.3)$$

приняв, что величина $\delta/R \ll 1$. Поэтому в дальнейшем можно не учитывать в расчетах члены, в которые эта величина входит в степенях, больших первой. Еще одним важным допущением является то, что химическая реакция в рассматриваемой системе происходит только вблизи поверхности растущего кристалла, что справедливо для многих методов, используемых при росте полупроводников, например HVPE [79]. Для дальнейшего рассмотрения процесса роста удобно записать уравнение (2.1) в несколько ином виде:



Согласно [54], уравнение скорости увеличения радиуса сферической частицы, растущей из нескольких компонент, которое бы учитывало закон действующих масс, можно записать в следующей форме:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{d\delta}{dt} Y_{lm} = -\frac{V_s J_{iп}}{p_i}, \quad (2.5)$$

где $J_{iп}$ – поток i -го реагента, $V_s = \sum_{i=1}^{N+M} p_i V_i$, V_i – объем на атом i -компоненты в фазе $S_{(s)}$, а $p_i = \frac{v_i}{N_s}$ – приведенные стехиометрические коэффициенты ($N_s = \sum_{k=1}^{N+M} |v_k|$). Здесь и далее коэффициент v_i считается отрицательным для продуктов реакции $B_{i(g,l)}$, как следует из уравнения (2.4).

Следующим шагом для расчёта скорости роста частицы является нахождение потоков $J_{iп}$. Для этого требуется вычислить пространственные распределения каждой из компонент, решив для них уравнения диффузии в стационарном приближении. Граничные условия для вычислений были выбраны

следующими: вдалике от поверхности частицы концентрация i -компоненты принимает невозмущенное значение $C_{i\infty}$, а у поверхности частицы каждая концентрация удовлетворяет равенству [54]:

$$\frac{1}{V_i} D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=\rho} = \beta_i (C_i - C_{in}),$$

где D_i - коэффициент диффузии i -компоненты, а β_i - удельный граничный поток, пропорциональный скорости появления вещества $S_{(s)}$. Такое граничное условие означает, что поток вещества и, следовательно, скорость роста частицы могут быть ограничены как диффузией, так и скоростью формирования фазы $S_{(s)}$. Согласно [27] у искривленной поверхности равновесная концентрация i -компоненты C_{in} может быть записана в виде:

$$C_{in}(\theta, \varphi) = C_{i0} \left[1 \pm \frac{2\Gamma_D}{R} \pm (l+2)(l-1) \left(\frac{\Gamma_D \delta Y_{lm}}{R^2} \right) \right], \quad (2.6)$$

где $\Gamma_D = \sigma_s V_s / k_B T$, σ_s - коэффициент поверхностного натяжения фазы $S_{(s)}$, C_{i0} - равновесная концентрация над плоской поверхностью. Следует отметить, что в уравнении (2.6), знак «минус» применяется для побочных продуктов реакции, а знак «плюс» следует использовать для исходных компонент. Решение такой диффузионной задачи, по аналогии с [27], можно записать в форме:

$$C_i(r, \theta, \varphi) = \frac{A_i}{r} + \frac{B_i \delta Y_{lm}}{r^{l+1}} + C_{i\infty}, \quad (2.7)$$

в которой коэффициенты A_i и B_i задаются выражением (2.8):

$$\begin{cases} A_i = \frac{\beta_i V_i R ((C_{i0} - C_{i\infty}) R + 2 C_{i0} \Gamma_D)}{D_i + \beta_i V_i R} \\ B_i = \frac{R^{l-1} (A (\beta_i V_i R + 2 D_i) + \beta_i V_i R C_{i0} (l+2)(l-1) \Gamma_D)}{D_i (l+1) + \beta_i V_i R} \end{cases} \quad (2.8)$$

Теперь, вычислив концентрации всех компонент, можно найти каждый из потоков $J_{jп}$ и, таким образом, определить скорость увеличения радиуса частицы в любой точке на её поверхности. Сделав это, нетрудно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} = -\frac{V_s J_{in}}{p_i} = \frac{V_s D^{os} \beta^{os} R}{D^{os} + \beta^{os} R} \left(\frac{\Delta^s - \xi^s}{R} + \frac{\delta Y_{lm} (l-1)}{R} \left[(\Delta^s - \xi^s) \frac{D^{os} \beta^{os}}{D^{os} + \beta^{os} R} * \right. \right. \\ \left. \left. * \sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i^2}{C_{i0} D_i} \left(\frac{D_i + \beta_i V_i R}{D_i (l+1) + \beta_i V_i R} \right) - \frac{\Gamma_D (l+2)(l+1)}{R^2} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i (D_i + \beta_i V_i R)}{D_i (l+1) + \beta_i V_i R} \right] \right), \quad (2.9) \end{aligned}$$

в котором приняты обозначения: $D^{os} = \left(\sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i^2}{C_{i0} D_i} \right)^{-1}$ - обобщенный коэффициент диффузии компонент, $\beta^{os} = \left(\sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i^2}{C_{i0} \beta_i V_i} \right)^{-1}$ - обобщенный удельный граничный поток. $\Delta^s = \sum_{i=1}^{N+M} p_i \frac{C_{i\infty} - C_{i0}}{C_{i0}}$ - относительное пересыщение по фазе $S_{(s)}$, $\xi^s = 2\Gamma_D/R$

Следует отметить, что все эти величины можно выразить и через равновесные давления паров компонент P_{i0}^s , в случае, если они находятся в газообразном состоянии [54]: $\beta^{os} = \left(k_B T \sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i^2}{\beta_i P_{i0}^s V_i} \right)^{-1}$ и $D^{os} = \left(\frac{k_B T}{V_i} \sum_{i=1}^{N+M} \frac{p_i^2}{P_{i0}^s D_i} \right)^{-1}$.

Отметим также, что Δ^s при малых пересыщениях можно представить в виде:

$$\Delta^s = \sum_{i=1}^{N+M} v_i \frac{C_{i\infty} - C_{i0}}{C_{i0}} = \sum_{i=1}^{N+M} \ln \left(\frac{C_{i\infty}}{C_{i0}} \right)^{v_i} = \ln \left(\frac{K^s}{K_0^s} \right) = \frac{K^s - K_0^s}{K_0^s},$$

где $K_0^s = \prod_{i=1}^{N+M} C_{i0}^{p_i}$ - приведенная константа равновесия химической реакции диссоциации соединения $S_{(s)}$, а $K^s = \prod_{i=1}^{N+M} C_{i\infty}^{p_i}$.

Из уравнения (2.9) следует, что скорость роста амплитуды возмущения может быть ограничена как диффузией компонент к поверхности, так и непосредственно поверхностной кинетикой.

Обратим внимание на два частных случая:

1) Допустим, рост частицы лимитируется только диффузией компонент, т.е. $D_i \ll \beta_i V_i R$. Тогда выражение (2.9) значительно упрощается, и скорость роста амплитуды возмущения δ можно записать как:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{V_s D^{os} \delta (l-1)}{R} \left(\frac{\Delta^s - \xi^s}{R} - \frac{\Gamma_D (l+2)(l+1)}{R^2} \right).$$

Отметим, что в крайнем случае, когда в системе присутствует только одна компонента, это выражение совпадает с классическим результатом, полученным Маллинзом и Секеркой в [27]. Для критерия устойчивости формы при том или ином пересыщении может быть записано следующее выражение:

$$\Delta^s - \xi^s < \frac{\Gamma_D (l+2)(l+1)}{R}. \quad (2.10)$$

Если пересыщение удовлетворяет неравенству (2.10), то сферическая система будет устойчива к малым возмущениям.

2) Теперь рассмотрим случай, когда рост кристалла лимитируется граничной кинетикой, т.е. $D_i \gg \beta_i V_i R$. Тогда (2.9) сводится к уравнению следующего вида:

$$\frac{d\delta}{dt} = V_s \beta^{os} \delta (l - 1) \left(\frac{(\Delta^s - \xi^s) \beta^{os}}{D^{os} (l + 1)} - \frac{\Gamma_D (l + 2)}{R^2} \right),$$

и частица устойчива при заданном пересыщении, только если её радиус удовлетворяет неравенству:

$$R < \sqrt{\frac{\Gamma_D (l + 2) (l + 1) D^{os}}{(\Delta^s - \xi^s) \beta^{os}}}. \quad (2.11)$$

Однако, при выводе (2.11) был использован тот факт, что рост ограничен кинетикой, и $D^{os} \gg \beta^{os}$. Следовательно, правая часть (2.11) стремится к бесконечности и частицу можно считать устойчивой при любых радиусах.

Следует отметить, что устойчивый рост сферической частицы при лимитировании диффузионными процессами может происходить только при соблюдении двух условий. Первое из них - условие морфологической устойчивости, т.е. радиус частицы должен быть меньше критического радиуса для данного пересыщения по теории морфологической устойчивости $R < R_c(l)$ (1.11), а второе - условие роста как целого, т.е. её радиус должен быть больше критического радиуса теории нуклеации для заданного пересыщения $R > R^*$ (см. 1.11). На Рисунке 2.1 схематически показаны возможные режимы роста. Заштрихованная область соответствует устойчивому режиму роста. В главе 4 настоящей диссертации рассмотрено образование структур в стеклометаллических композитных материалах, которые зарождаются в условиях неустойчивого роста (область 3 на Рисунке 2.1), и в результате этого имеют развитую дендритоподобную структуру.

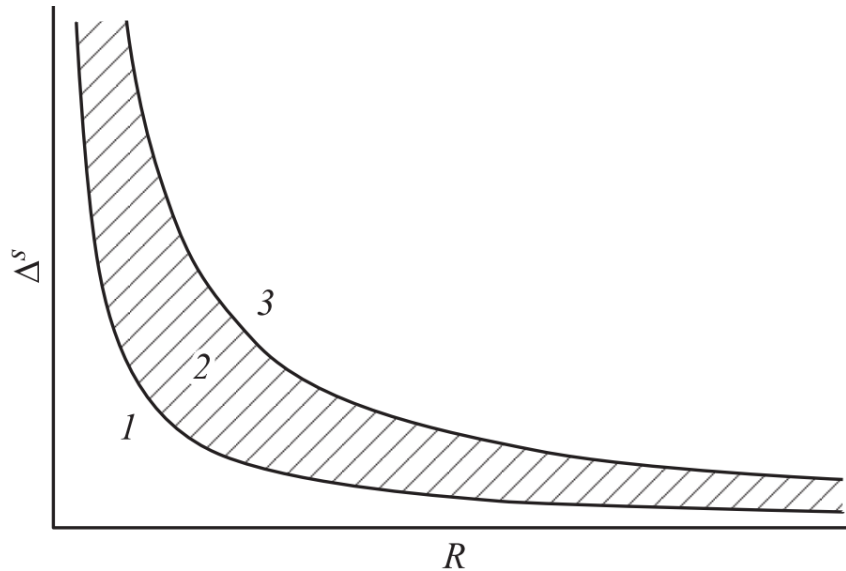


Рисунок 2.1 – Диаграмма роста сферического кристалла радиуса R . В области 1 кристалл растворяется, поскольку пересыщение слишком мало. В области 2 происходит рост кристалла с сохранением его формы. В области 3 форма кристалла неустойчива, он растёт, но малейшая флуктуация может привести к образованию дендритоподобных структур.

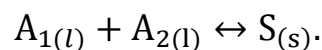
Обобщенный коэффициент диффузии D^{os} можно выразить через $C_{i\infty}$ при малых пересыщениях, поскольку концентрации всех компонент приблизительно соответствуют равновесным $C_{i0} \approx C_{i\infty}$. В этом случае возможно ускорить рост кристалла как целого, при этом не повлияв на его устойчивость к малым флуктуациям. В самом деле, из выражения для D^{os} нетрудно заключить, что этот коэффициент определяется той компонентой, для которой произведение $C_{k\infty}D_k$ минимально ($D^{os} \approx C_{k\infty}D_k$). Будем увеличивать концентрацию этой компоненты $C_{k\infty}$, тем самым увеличивая D^{os} и скорость роста кристалла в соответствии с выражением (2.9). Одновременно с этим будем уменьшать подачу остальных компонент так, чтобы общее пересыщение Δ^s оставалось постоянным. Тогда условия устойчивости (2.10) по-прежнему будут соблюдены, но скорость роста кристалла станет больше. Аналогичным образом можно прийти к выводу, что максимально возможная скорость устойчивого роста при заданной величине Δ^s может быть достигнута тогда, когда для всех компонент выполнено соотношение

$$p_1^2/C_{10}D_1 = p_2^2/C_{20}D_2 = \dots = p_{N+M}^2/C_{N+M0}D_{N+M}. \quad (2.12)$$

Следует отметить, что соблюдение условия (2.12) возможно только при $\sum_{i=1}^{N+M} \nu_i \neq 0$. В противном случае отсутствуют степени свободы по изменению концентраций компонент в связи с заранее заданной константой равновесия реакции K_0^S .

2.1.3 Модель роста при зарождении твердой фазы иного состава на поверхности исходного кристалла

В этом разделе диссертации предложен механизм, по которому при определенных условиях роста на многокомпонентной частице могут выпадать зародыши другой фазы, отличной от $S_{(s)}$. Следует отметить, что это несколько иной вопрос, чем исследование областей сосуществования фаз в многокомпонентных системах, находящихся в равновесии, которое было проведено в [80], поскольку он затрагивает динамику процесса выпадения новой фазы. Для простоты будем изучать сферический кристалл, растущий из двух компонент. Он состоит из фазы $S_{(s)}$, имеет радиус R , и находится в растворе двух компонент $A_{1(l)}, A_{2(l)}$. Рост кристалла обусловлен химической реакцией:



Рассмотрим случай, когда в системе могут появляться 3 твердых фазы: $A_{1(s)}, A_{2(s)}, S_{(s)}$. Полное равновесие может наблюдаться только в случае соблюдения ряда условий: 1) выполнено соотношение $C_1 C_2 = K_R^S$, где K_R^S – константа равновесия химической реакции у поверхности сферического кристалла, а C_1 и C_2 – концентрации компонент $A_{1(l)}, A_{2(l)}$ и 2) C_1 и C_2 меньше соответствующих равновесных концентраций ($C_1 < C_{1R}, C_2 < C_{2R}$). При этих условиях для фаз $A_{1(s)}, A_{2(s)}$ раствор не насыщен, поэтому процесс выпадения частиц твердой фазы $A_{1(s)}, A_{2(s)}$ в растворе или на поверхности растущего кристалла не представляется возможным. На Рисунке 2.2а таким условиям соответствует, например, точка (C_{1w}, C_{2w}) .

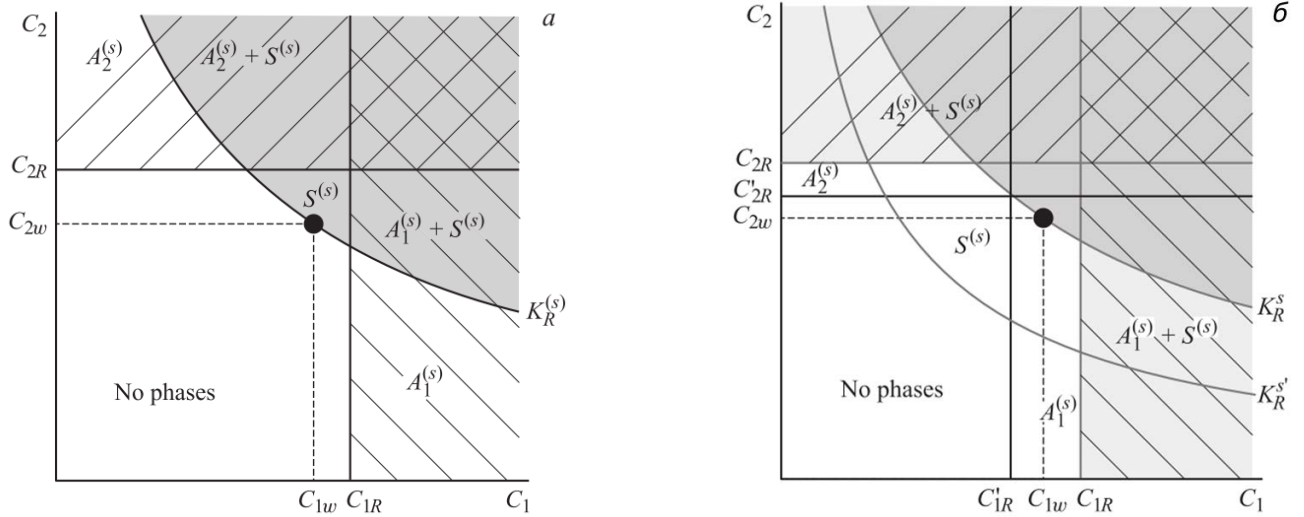


Рисунок 2.2 - Диаграмма сосуществования фаз у поверхности сферического кристалла радиуса R : исходное сферическое состояние. C_{1R} , C_{2R} – равновесные концентрации исходных компонент $A_{1(l)}$ и $A_{2(l)}$ у сферической поверхности кристалла $S_{(s)}$. На линии K_R^S выполнено условие $C_1 C_2 = K_R^S$ (а). Форма искажена пространственной сферической гармоникой δY_{lm} . Диаграмма приведена для одной из точек, где $Y_{lm} < 0$ (поверхность имеет впадину и её кривизна отрицательна)(б).

Теперь предположим, что форма частицы немного изменилась из-за привнесения в неё произвольной сферической гармоники Y_{lm} , и описывается уравнением (2.3). В этом случае константа равновесия и равновесные концентрации исходных реагентов также должны измениться в соответствии с выражением (2.6) и [54]. В результате начнется конкуренция нескольких явлений: во-первых, диффузии компонент $A_{1(l)}$ и $A_{2(l)}$, связанной с перераспределением вещества вокруг кристалла, во-вторых, прямой и обратной химической реакции по образованию кристалла фазы $S_{(s)}$, и, в-третьих, зарождения твердой фазы одной из исходных компонент (к примеру $A_{1(l)}$). Рассмотрим более детально эволюцию различных частей кристалла после внесения возмущения в форму:

1) В областях, где гармоника Y_{lm} положительна, все равновесные величины: C_{1R}' , C_{2R}' , K_R^S – возрастают, поэтому раствор для фаз $A_{1(s)}$, $A_{2(s)}$ по-прежнему остается не пересыщенным. Таким же он становится и для фазы $S_{(s)}$. Ввиду этого в этих областях начнется растворение кристалла $S_{(s)}$, которое приведет к

увеличению локальной концентрации исходных компонент $A_{1(l)}, A_{2(l)}$. В случае, если приток, например, компоненты $A_{1(l)}$ в результате растворения фазы $S_{(s)}$ значительно больше диффузионного оттока в другие области, концентрация этой компоненты может стать существенно выше C_{1R}' . Тогда в этой области на поверхности кристалла начнется образование твердой фазы $A_{1(s)}$ (см. Рисунок 2.3б).

2) В других областях, где Y_{lm} имеет отрицательные значения, величины C_{1R}', C_{2R}', K_R^S , становятся меньше. При некоторых условиях может оказаться так, что для одной из компонент (например, $A_{1(l)}$) текущая локальная концентрация C_{1w} превысит значение равновесной (C_{1R}') (см. Рисунок 2.2б). В такой ситуации становится возможным образование твердой фазы $A_{1(s)}$ (см. Рисунок 2.3а), если скорость химической реакции образования фазы $S_{(s)}$ мала по сравнению с диффузионным притоком вещества к этой области и скоростью поглощения вещества зародышами фазы $A_{1(s)}$. В противном случае концентрация $A_{1(s)}$ быстро уменьшится и зародыши новой фазы не успеют образоваться.

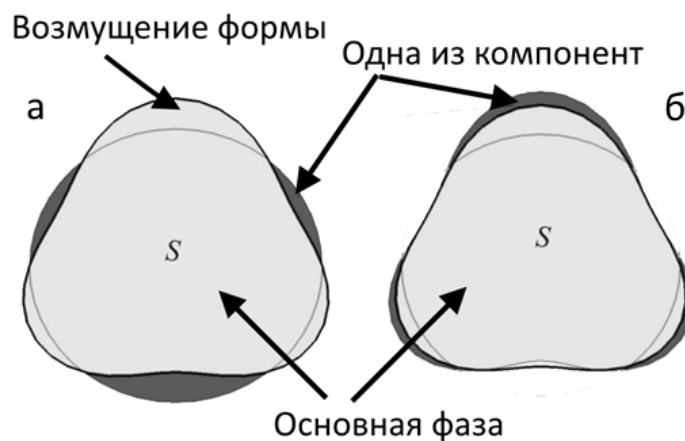


Рисунок 2.3 - Сферическая частица фазы $S_{(s)}$ с искажением формы в виде пространственной сферической гармоники $Y_{3,0}$. В областях с возмущенной равновесной концентрацией отдельных компонент возможно их выпадение в виде новой фазы или раствора в фазе $S_{(s)}$.

Следовательно, в тех областях кристалла/частицы, где из-за изменения кривизны поверхности или в силу каких-то других причин (механических

напряжений, дефектов и др.) была возмущена равновесная концентрация отдельных компонент, может наблюдаться распад на разные фазы: помимо фазы $S_{(s)}$ кристалл будет содержать и включения твердых фаз других компонент.

Существование такого механизма фазового «расслоения», связанного с флуктуациями формы - одно из существенных отличий многокомпонентных систем от однокомпонентных. Такой механизм может сделать систему как более устойчивой к случайным возмущениям формы, так и привести к потере ею формы.

2.1.4 Влияние химической реакции на морфологическую устойчивость

Из формулы (2.9) следует, что устойчивость сферической частицы определяется пересыщением, которое, в свою очередь, зависит от концентраций отдельных компонент. Когда в системе имеет место химическая реакция, пересыщение, как было показано выше, может быть выражено формулой:

$$\Delta^S = \sum_{i=1}^{N+M} V_i \frac{C_{i\infty} - C_{i0}}{C_{i0}} = \frac{K^S}{K_0^S} - 1.$$

Если побочные продукты реакции $V_{i(g,l)}$ отводятся из системы эффективно ($D_i \gg 1$, $C_{i\infty} \approx C_{i0} \approx 0$, для $i = N + 1..N + M$), химическая реакция по образованию фазы $S_{(s)}$ протекает значительно быстрее обратной реакции, и, следовательно, многокомпонентное пересыщение Δ^S , скорость роста и морфологическая устойчивость частицы определяются, в основном концентрациями исходных компонент A_i .

В обратном случае, если побочные продукты V_i имеют малые коэффициенты диффузии и отводятся неэффективно, около рассматриваемой частицы начнется обратная реакция, и устойчивость частицы и скорость её роста будут зависеть уже от концентраций побочных продуктов. Используя этот факт, можно смещать равновесие химической реакции в ту или иную сторону, согласно принципу Ле-Шателье, тем самым изменяя пересыщение, и регулируя скорость роста частицы и её морфологическую устойчивость. Для этого в процессе роста достаточно нужным образом контролировать концентрации исходных компонент

и продуктов реакции, а также скорости химических реакций с помощью температуры или добавления катализаторов. Следует отметить, что все рассмотренные процессы верны для растворов и газовой фазы, в которой присутствует газ-носитель. В случае, когда газ-носитель отсутствует, морфологическая неустойчивость не проявляется, так как в этом случае рост сферической частицы определяется граничной кинетикой (см. раздел 2.1.2).

Применим полученные результаты к росту полупроводниковой частицы GaN_s , растущей в HVPE-процессе (2.2). Критерий морфологической устойчивости (2.10) для частицы радиуса R на l -й пространственной сферической гармонике можно переписать в виде:

$$\frac{K^S}{K_0^S} - 1 \leq \frac{\sigma_{\text{GaN}} V_{\text{GaN}} ((l+2)(l+1)+2)}{k_B T R}. \quad (2.13)$$

Видно, что существует некоторое критическое значение $K^S = K_{cr}^S$, при котором условие (2.13) перестает выполняться. Если рассматривать гармонику с индексом $l=2$, то K_{cr}^S будет выражаться следующей формулой:

$$K_{cr}^S(R, T) = K_0^S(T) \left(\frac{14 \sigma_{\text{GaN}} V_{\text{GaN}}}{k_B T R} + 1 \right).$$

Сделаем оценку $K_{cr}^S(R, T)$ для реакции (2.2) при различных температурах. Для этого, пользуясь литературными источниками [81-83], следует определить температурную зависимость $K_0^S(T)$. Также для оценки примем следующие параметры GaN_s : поверхностное натяжение $\sigma_{\text{GaN}} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, объем $V_{\text{GaN}} = 10^{-28} \text{ м}^3$. Вычисленные значения констант K_0^S при разных температурах роста приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения константы K_0^S для разных температур

Температура, K	700	800	900	1000
$\sigma_{\text{GaN}} V_{\text{GaN}} / k_B T, 10^{-9} \text{ м}$	10.4	9.1	8.1	7.3
$\text{GaCl} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{GaN}_s + \text{HCl} + \text{H}_2$				
$\lg K_0^S$	-2.21	-1.48	-0.93	-0.48

Заметим, что продуктами реакции (2.2) являются: GaN_s в твердой форме, и газообразные водород и HCl . Записывая константу равновесия через их парциальные давления, получим условие морфологически устойчивого роста сферической частицы:

$$\frac{P_{\text{GaCl}}P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{HCl}}P_{\text{H}_2}} < K_{\text{cr}}^s(R, T). \quad (2.14)$$

График вычисленной зависимости $K_{\text{cr}}^s(R, T)$ для реакции (2.2) при разных температурах представлен на Рисунке 2.4. Чтобы частица была морфологически устойчива, для давлений компонент должно выполняться условие (2.14).

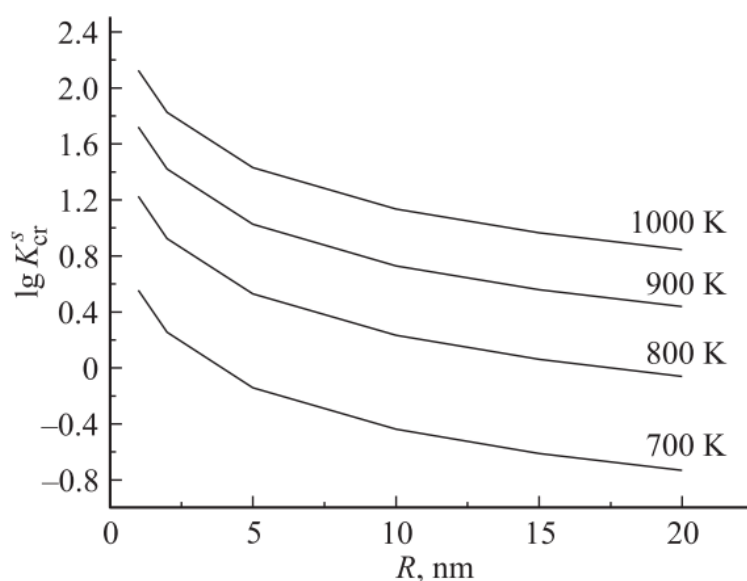


Рисунок 2.4 - Зависимость критической величины $\lg(K_{\text{cr}}^s)$ от радиуса частицы при различных температурах для реакции (2.2)

2.2 Исследование морфологической устойчивости плоской поверхности

2.2.1 Постановка задачи

Теперь рассмотрим несколько иную задачу, результаты которой были опубликованы автором диссертации в работе [84], а именно, задачу о морфологической устойчивости тонкой упруго-напряженной пленки фазы $S^{(s)}$, которая растет в результате химической реакции из многокомпонентной среды в

реакторе. Поток i -компоненты на поверхность постоянен и равен J_i (см. Рисунок 2.5). Поступающие адатомы адсорбируются к поверхности плёнки. Затем они могут диффундировать по поверхности и вступать в химическую реакцию (2.4), образуя молекулу фазы $S^{(s)}$, которая мгновенно встраивается в пленку. Этот процесс ведет к росту толщины пленки в данной точке. Будем также для общности считать, что в процессе диффузии адатомов может происходить и их термическая десорбция. При этом считается, что давление насыщенных паров вещества $S^{(s)}$ незначительно, и оно отсутствует в газовой фазе. По этой же причине в дальнейшем не будет рассматриваться его десорбция. Еще одним допущением является то, что атмосфера в реакторе обновляется достаточно быстро и десорбированные реагенты не влияют на поток падающего вещества, поскольку мгновенно уносятся газом-носителем от поверхности.

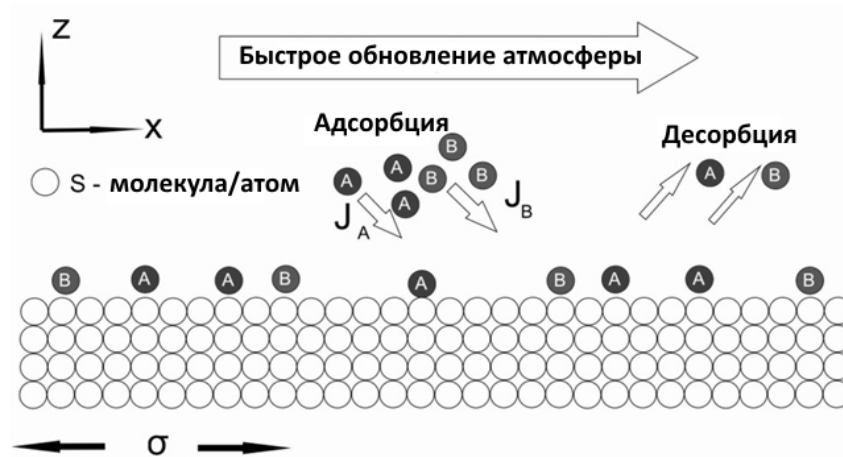


Рисунок 2.5 - Иллюстрация к рассматриваемой задаче для реакции вида $A + B \leftrightarrow S$

Будем также считать, что реакция (2.4) происходит, как и в случае со сферической частицей, только на поверхности, а в газовой фазе реагенты не взаимодействуют друг с другом. Следует отметить, что при записи реакции в форме (2.4) стехиометрические коэффициенты ν_i для продуктов реакции B_i отрицательны.

При использовании многих методик роста полупроводников (HVPE, MOCVD и др.) реагенты подаются в камеру реактора в составе смеси с газом-

носителем, в роли которого может выступать аргон или водород. При этом в некоторых случаях (например, при использовании HVPE) водород одновременно является и конечным продуктом реакции (2.4). Таким образом его концентрация будет существенно влиять на скорость протекания обратной химической реакции, и, как следствие, на критерий морфологической устойчивости рассматриваемой плёнки. Поэтому, для большей общности будем считать что поток продуктов реакции (2.4) на поверхность также может быть ненулевым ($J_i \neq 0, i = N + 1..M$).

Упругие напряжения σ_0 в плёнке могут быть вызваны дислокациями, порами или другими дефектами, которые присутствуют под поверхностью. Также причиной возникновения напряжений может стать подложка с параметром решетки, отличным от растущей пленки.

Цель настоящего раздела диссертации - выяснить, будет ли такая плёнка устойчива к малым отклонениям формы от плоской поверхности, и если да, то найти критерий устойчивости.

2.2.2 Устойчивости многокомпонентной плоскости в общем виде

Как было предложено в работе [85], возьмем за систему отсчета поверхность кристалла и будем для простоты рассматривать возмущения формы в пределах одного направления x . Для описания роста плёнки в такой системе и всех процессов, протекающих на поверхности, можно записать систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + J_i - v_i V_g - \frac{C_i}{\tau_i}, & i = A_1..B_M \\ \rho_s \frac{dz}{dt} = V_g = \beta (\prod_{k=1}^M C_k^{v_k} - K_{eq}) \end{cases}, \quad (2.15)$$

где C_i - поверхностные концентрации адатомов/молекул i -компоненты, которые могут меняться вследствие падающего потока, диффузии адатомов по поверхности, а также их десорбции и вступления в химическую реакцию. D_i – коэффициент поверхностной диффузии i -компоненты, J_i – поток i -компоненты на поверхность с учетом коэффициента прилипания [86] (считается, что

концентрации C_i малы и не влияют на долю «прилипших» адатомов), V_g - количество молекул фазы S, встраивающихся в единицу времени в единицу площади поверхности, β - кинетический коэффициент, определяющий скорость протекания химической реакции, K_{eq} - константа равновесия реакции (2.4) над плоскостью, dz/dt - нормальная скорость роста толщины плёнки в данной точке, ρ_s - концентрация молекул фазы S в твердом теле, τ_i - время десорбции i -компоненты с поверхности. Следует отметить, что аналогичная модель, не включающая диффузию, была записана для роста GaN в работе [87]. Однако в работе [87] вопросы морфологической устойчивости не изучались.

Решив систему уравнений (2.15) для конкретного ростового процесса с заданными потоками и температурой, можно вычислить скорость роста V_g , а также равновесные поверхностные концентрации всех компонент C_i . Например, для некоторых ростовых условий соответствующие вычисления для GaN были сделаны в работе [86]. Следует отметить, что система (2.15) является нелинейной и открытой, поэтому может иметь несколько решений. Этот факт может привести к тому, что в системе могут наблюдаться различные типы пространственно-временных самоорганизаций [88,89].

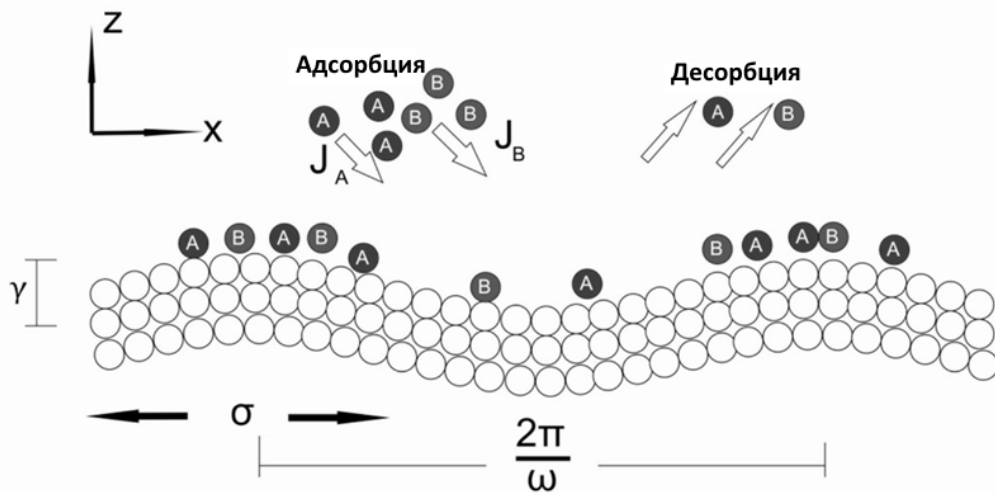


Рисунок 2.6 - Поверхность плёнки, которая растёт в результате реакции вида $A + B \leftrightarrow S$, возмущенная малой добавкой в виде (2.16), В общем случае химическая реакция во впадинах и на вершинах может идти с разной скоростью.

Зная равновесные значения, относящиеся к данным условия роста, проанализируем устойчивость растущей плёнки к малым возмущениям. Для этого искадим плоскость Z , представляющую поверхность плёнки, небольшим синусоидальным возмущением с амплитудой γ вида (2.16) (см. Рисунок 2.6). Теперь поверхность плёнки можно описать следующим выражением:

$$Z = z + \gamma \sin(\omega x). \quad (2.16)$$

При внесении такого возмущения, изменение геометрии поверхности приведет к изменению локальных механических напряжений. Как было показано в работах [75,90], в первом приближении локальные напряжения будут описываться следующей формулой:

$$\sigma|_{z+\gamma \sin(\omega x)} = \sigma_0 - 2\sigma_0 \omega \gamma \sin(\omega x).$$

Изменения в механических напряжениях, в свою очередь, могут оказать влияние на десорбцию и время испарения адатомов с поверхности плёнки τ_i . Это явление было рассмотрено экспериментально в [91], а в работе [92] были произведены расчеты по методу функционала плотности, описывающие степень такого влияния. В связи с этим внесем малую добавку во время жизни адатомов на поверхности, которая может быть выражена через σ_0 [54]:

$$\tau_k|_{z+\gamma \sin(\omega x)} = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_d^k + 2\sigma_0 \omega \gamma V_k \sin(\omega x)}{kT}\right) = \tau_k^0 \left(1 + \frac{2\sigma_0 \omega V_k}{kT} \gamma \sin(\omega x)\right), \quad (2.17)$$

где $\tau_k^0 = \nu^{-1} \exp(E_d^k/kT)$, ν - частота колебаний решетки [54], E_d^k - энергия десорбции с плоской напряженной поверхности, а V_k - объем k -й компоненты. В дальнейшем для краткости записи будем использовать обозначение $2\sigma_0 \omega V_k/kT = \varepsilon_k$.

Флуктуации времени жизни адатомов приведут к соответствующему изменению локальных концентраций компонент и, соответственно, локальной скорости роста толщины плёнки, которые были ранее найдены из решения системы (2.15):

$$C_k|_{z+\gamma \sin(\omega x)} = C_k^0 (1 + \delta_k \sin(\omega x)) \quad k = A_1..B_M, \quad (2.18)$$

$$\dot{Z} = \frac{dz}{dt} + \frac{d\gamma}{dt} \sin(\omega x).$$

На искаженной поверхности плёнки, согласно условию Гиббса-Томсона, изменится и константа равновесия химической реакции [54].

$$K_{eq}|_{z+\gamma\sin(\omega x)} = K_{eq}(1 + \Gamma_D \omega^2 \gamma \sin(\omega x)), \quad (2.19)$$

где $\Gamma_D = \frac{\theta V_s}{kT}$, V_s – объем, приходящийся на молекулу в фазе S [54], а θ – коэффициент поверхностного натяжения.

Если подставить полученные выражения (2.17),(2.18),(2.19) в систему уравнений (2.15), применить цепочку тождеств описанную в [76], учесть малость величин γ и δ_k , и переписать формулу через многокомпонентное пересыщение $\prod_{k=1}^M C_k^{0\nu_k} / K^{eq} = K / K^{eq} = -A/kT + 1$, где A - сродство химической реакции [93], то нетрудно получить выражение, описывающее скорость роста амплитуды возмущения γ :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} \propto \mu^{os} \left(\varepsilon^{os} \frac{\prod_{k=1}^M C_k^{0\nu_k}}{K_{eq}} - \Gamma_D \omega^2 \right), \quad (2.20)$$

где

$$\varepsilon^{os} = \sum_{k=1}^{N+M} \frac{\nu_k \varepsilon_k}{(\tau_k^0 D_k \omega^2 + 1)} = \frac{2\sigma_0 \omega}{kT} \sum_{k=1}^{N+M} \frac{\nu_k V_k}{(\tau_k^0 D_k \omega^2 + 1)},$$

$$\mu^{os} = \left(\sum_{k=1}^N \frac{\nu_k^2 \tau_k^0}{C_k^0 (\tau_k^0 D_k \omega^2 + 1)} \right)^{-1}, \quad (2.21)$$

ε^{os} - обобщенные возмущения времени жизни побочных и исходных реагентов, а μ^{os} - их обобщенные скорости десорбции (2.21). Каждая компонента дает вклад в эти коэффициенты:

Из выражения (2.20) следует, что любое малое искажение формы поверхности на заданной пространственной частоте будет затухать, если выполнено условие:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} \propto \varepsilon^{os} \frac{K}{K_{eq}} - \Gamma_D \omega^2 \leq 0. \quad (2.22)$$

Следовательно, если условия роста таковы, что неравенство (2.22) выполнено, плёнка будет морфологически устойчива. Также из (2.20) следует, что для любой пространственной частоты есть некоторое критическое пересыщение, при превышении которого система становится морфологически неустойчива, и

которое определяется обобщенным коэффициентом ε^{os} . Следует отметить, что знак ε^{os} определяется тем, какой тип напряжений присутствует в плёнке: сжимающие или растягивающие. В текущей задаче величина σ_0 считается положительной в случае, когда напряжения - растягивающие.

2.2.3 Пленка GaN на сапфире - влияние соотношения потоков галлия и азота

Применим полученные результаты к рассмотрению конкретной пленки, например, пленки GaN на подложке сапфира, растущей методом МВЕ. Проанализируем, как влияет соотношение III/V компонент на рост плёнки и сделаем некоторые оценки. Параметры системы, используемые в расчётах представлены в Таблице 2.2 и на Рисунке 2.7.

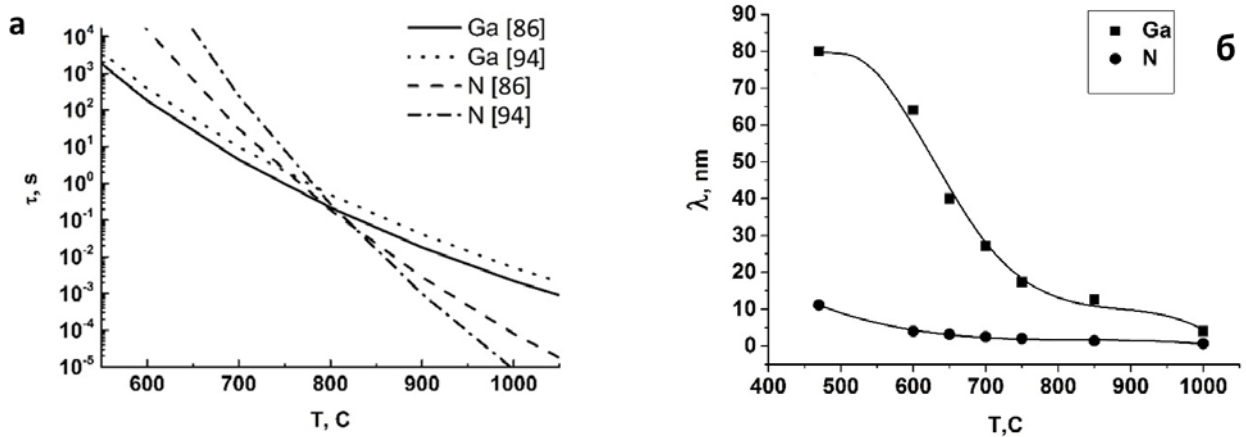


Рисунок 2.7 – Зависимости времени жизни адсорбентов на поверхности (а) и длин свободного пробега адатомов Ga и N на поверхности GaN (б) от температуры по данным [86,94] и [95], соответственно.

Таблица 2.2 - Данные, используемые в расчетах устойчивости плёнки GaN

	Ga	N
Объем $V, 10^{-23} \text{ см}^3$	0.84	0.18
Напряжения в пленке GaN при росте на сапфировой подложке σ_0 , ГПа	0.3 [96]	

Поверхностная энергия GaN, θ , Дж/м ²	2 [97]
Модуль Юнга GaN, ГПа	301 [97]

Убедимся, что к GaN применимо выражение (2.17). Обращаясь к работе [92], в которой были вычислены соответствующие изменения, можно выявить, что при небольших относительных удлинениях плёнки GaN (не более 1-2%), в действительности происходит линейное уменьшение энергии адсорбции. Так, для адатома азота на N-терминированной поверхности эта величина составляет $\Delta E_d^N \sim 0.012\text{eV}$. В свою очередь, для Ga на Ga-терминированной поверхности влияние напряжений несколько больше, и изменение энергии составляет примерно $\Delta E_d^{Ga} \sim 0.05\text{eV}$ на каждый процент относительного удлинения Δl . Следует заметить, что если напряжения сжимающие, то энергетический барьер, наоборот, увеличивается. Отметим, что соотношение этих величин примерно соответствует соотношению объемов атомов галлия и азота. Также, используя выражение (2.17) и модуль Юнга GaN (см. Таблицу 2.2), можно получить численные оценки для ΔE_d^{Ga} и ΔE_d^N , совпадающие по порядку величины с [92]:

$$\begin{aligned}\Delta E_d^{Ga} &\approx 0.15\text{eV}, \\ \Delta E_d^N &\approx 0.03\text{eV}.\end{aligned}\tag{2.23}$$

Некоторое расхождение может быть связано с тем, что эффективное механическое напряжение σ_{eff} , воздействующее на адатомы на поверхности, отличается от значения σ_0 , соответствующего напряжению в объеме плёнки. Пользуясь сделанными оценками, можно заключить, что σ_{eff} в 2.5-3 раза меньше объемного значения σ_0 . Далее именно σ_{eff} будет использоваться в вычислениях. Отметим, что для галлия на поверхности, терминированной азотом, полученное в [92] значение ΔE_d^{Ga} значительно отличается от выражения (2.23). Одной из причин такого расхождения может быть отличие в типе химической связи и объемах атома галлия, связанного с азотом, и галлия, связанного с другим атомом галлия.

Используя известные данные по диффузионным длинам адатомов галлия и азота (см. Рисунок 2.7), можно сделать оценки для коэффициента ε^{os} . На пространственных частотах порядка $1/\lambda_i$, он будет определяться, в основном, длиной свободного пробега адатома азота λ_N , поскольку эта величина значительно меньше, чем длина свободного пробега галлия, λ_{Ga} ($\varepsilon^{os} \approx 2\sigma_{eff}\omega V_N/kT(\lambda_N^2\omega^2 + 1)$). Отсюда следует, что критическое пересыщение для гармоник из этого диапазона зависит, в основном, от диффузионной длины азота.

Далее нетрудно вычислить и зависимость от температуры критической величины K/K_{eq} , при достижении которой происходит переход от устойчивого режима роста к неустойчивому (см. Рисунок 2.8).

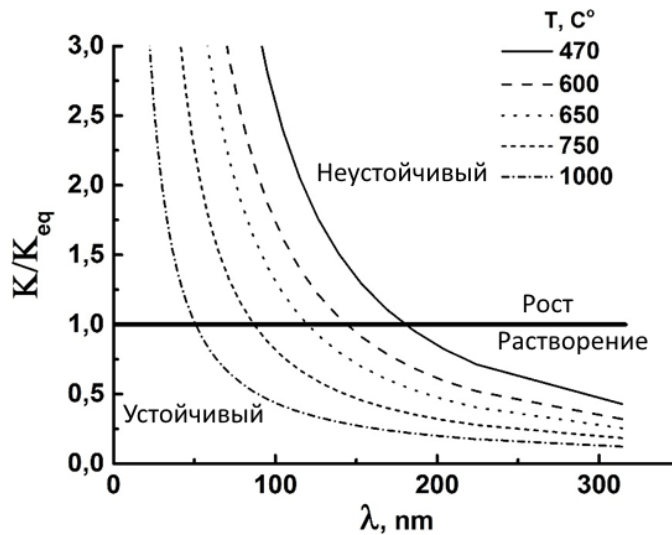


Рисунок 2.8 - Зависимость критической величины пересыщения от длины волны возмущения, соответствующая разным температурам. Области под кривыми соответствуют росту, при котором плоскость устойчива к возмущениям.

Из Рисунка 2.8 следует, что с увеличением температуры критическая длина волны возмущения становится всё меньше вследствие уменьшения длин свободного пробега адатомов. В связи с этим характерный размер шероховатостей на поверхности также уменьшается. Видно также, что длинноволновые возмущения приводят к развитию неустойчивости поверхности даже тогда, когда концентрации галлия и азота соответствуют равновесным и

толщина пленки не растет. При этом с увеличением K/K_{eq} и, соответственно, скорости роста толщины пленки, критический размер возмущения становится меньше.

По результатам большого количества экспериментов (см., например, обзор [87]), соотношение III/V компонент оказывает сильное влияние на морфологию выросшей пленки GaN. В обзоре [87] было показано, что самые качественные и бездефектные пленки растут в случае, если соотношение потоков III/V обратно пропорционально временам десорбции реагентов с поверхности (см. Рисунок 2.7a). Также в этой работе было представлено эмпирическое условие, при выполнении которого конечный кристалл получается наиболее структурно совершенным (2.24):

$$\frac{J_{Ga}}{J_N} \approx 1.2 \frac{\tau_N}{\tau_{Ga}}. \quad (2.24)$$

В работе [87] этот критерий был обоснован тем фактом, что при таком условии концентрации реагентов на поверхности удовлетворяют стехиометрическому соотношению. Однако остается по-прежнему неясным, почему при сдвиге в одну сторону от стехиометрического соотношения плёнка остается гладкой, а при сдвиге в другую начинается рост нитевидных нанокристаллов [98,99] и активное развитие шероховатости. Постараемся объяснить это явление, но вначале рассмотрим подробнее выражение (2.24). Отметим, что обычно встраивание адатомов в поверхность при использовании молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) происходит с достаточно большой скоростью. Так, по результатам работы [86], при потоке галлия $J_{Ga} = 0.7$ монослоев в секунду, скорость роста толщины плёнки может составлять $V_g = 0.5$ монослоя в секунду, то есть вполне сопоставима с количеством поступающего на поверхность галлия. В связи с этим представляется важным учитывать изменение в поверхностных концентрациях Ga и N (C_{Ga} и C_N) (см. систему (2.15)), которое определяется встраиванием адатомов в плёнку. Тогда эти концентрации можно выразить следующей формулой:

$$C_{Ga} = (J_{Ga} - V_g)\tau_{Ga},$$

$$C_N = (J_N - V_g)\tau_N.$$

Переформулировав эти выражения, можно получить условие, при котором на поверхности плёнки будет наблюдаться стехиометрическое соотношение концентраций галлия и азота:

$$J_{Ga}\tau_{Ga} - J_N\tau_N = V_g(\tau_{Ga} - \tau_N). \quad (2.25)$$

Следует отметить, что скорость роста V_g определяется минимальным из потоков галлия или азота (J_{Ga} , J_N), и не может превышать его. Модифицированная версия условия (2.24), для различных температур представлена на Рисунке 2.9.

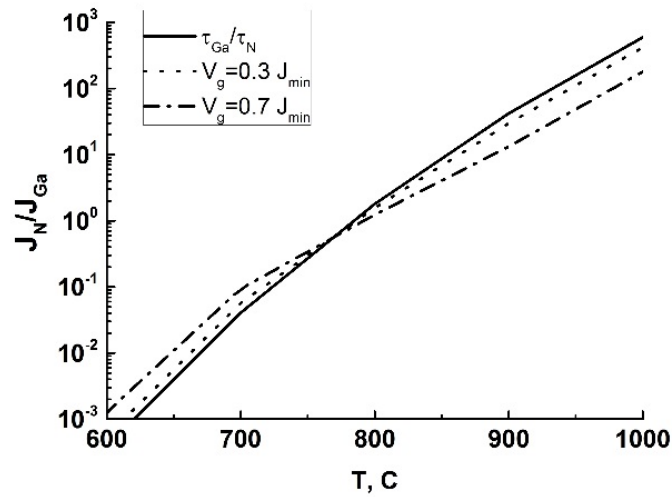


Рисунок 2.9 - Зависимость отношения потоков галлия и азота, при которых на поверхности растущей плёнки соблюдается стехиометрическое соотношение концентраций адатомов Ga и N по данным [87] и модифицированные кривые, учитывающие влияние скорости роста плёнки V_g . J_{\min} - поток лимитирующей компоненты.

Теперь исследуем влияние соотношения потоков III/V компонент на процесс роста плёнки. Выше было показано, что обобщенный коэффициент ε^{os} на пространственных частотах, сопоставимых с длинами свободного пробега компонент, определяется, в основном, λ_N . Вычислим также и коэффициент μ^{os} . Из выражения (2.21) видно, что этот коэффициент определяется концентрацией C_{lim}^0 той компоненты, для которой величина $C_{lim}^0(\lambda_{lim}^2\omega^2 + 1)/\tau_{lim}^0$ при текущих

условиях роста минимальна. Допустим, такая компонента есть. Тогда, в соответствии с (2.20), для скорости роста амплитуды возмущения можно записать следующее выражение:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} \propto C_{lim}^0 (\lambda_{lim}^2 \omega^2 + 1) \left(\frac{\omega}{(\lambda_N^2 \omega^2 + 1)} \frac{K}{K_{eq}} - \Gamma_D \omega^2 \right). \quad (2.26)$$

Нетрудно заметить, что в зависимости от соотношения длин свободного пробега λ_{lim} , λ_N и величины Γ_D функция (2.26) может как быть монотонной, так и иметь максимум на определенной пространственной частоте. Например, если величина $\Gamma_D \gg \lambda_i$, то с увеличением пространственной частоты поверхность станет устойчивой еще до того, как влияние коэффициентов, содержащих $\lambda_i^2 \omega^2$, на поведение (2.26) окажется существенным. Тогда при росте возмущений, имеющих длину волны, сопоставимую с длинами свободного пробега λ_i , не будет наблюдаться никаких особенностей (максимумов, резонансов на определенных длинах волн и др.) независимо от того, концентрацией какой из компонент лимитируется рост плёнки.

Теперь рассмотрим рост плёнки GaN. Для этого полупроводника величины Γ_D , λ_N составляют порядка нанометров, а длина свободного пробега галлия λ_{Ga} - порядка десятков нанометров (см. Рисунок 2.7б). Следовательно, если при росте плёнки наблюдается избыток Ga, т.е. $C_N^0 (\lambda_N^2 \omega^2 + 1) / \tau_N^0 \ll C_{Ga}^0 (\lambda_{Ga}^2 \omega^2 + 1) / \tau_{Ga}^0$, то рост плёнки и коэффициент μ^{os} лимитируются концентрацией N и $C_{lim}^0 = C_N^0$, $\lambda_{lim} = \lambda_N$. В этом случае в функции (2.26) отсутствуют ярко-выраженные пространственные частоты, на которых наблюдались бы особенности роста. В противном случае, если рост плёнки определяется концентрацией Ga, то $\lambda_{lim} = \lambda_{Ga} \gg \Gamma_D$, и, следовательно, на пространственных частотах, близких к длине свободного пробега галлия λ_{Ga} , может происходить усиление скорости роста возмущения вплоть до $\sim \lambda_{Ga}^2 / \lambda_N^2$ раз, что следует из (2.26), и на плёнке развивается шероховатость, именно с такой пространственной частотой. Рисунок 2.10 иллюстрирует зависимость скорости

роста амплитуды возмущений на различных пространственных длинах волн в случае роста плёнки при избытке галлия и азота.

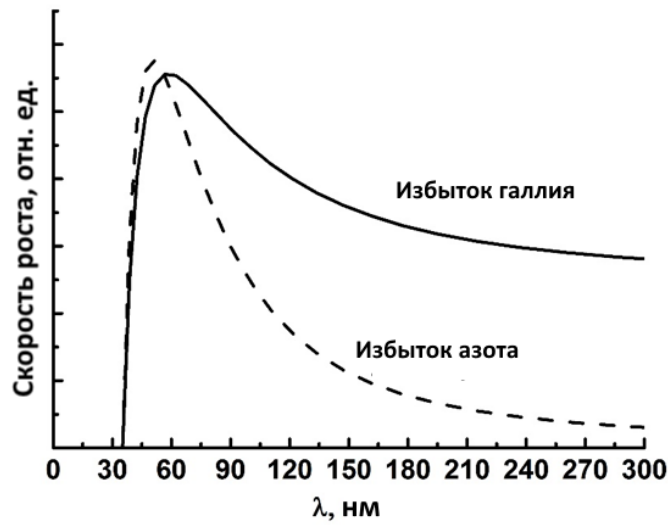


Рисунок 2.10 - Зависимость скорости роста возмущения на поверхности GaN от длины волны в случае роста пленки при избытке галлия или избытке азота.

Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными [98-100]. При МВЕ-росте с избытком галлия пленки получались гладкими, тогда как при избытке азота на пленке наблюдалось развитие шероховатости и рост нитевидных нанокристаллов с характерным размером порядка десятков нанометров (см. Рисунок 2.11).

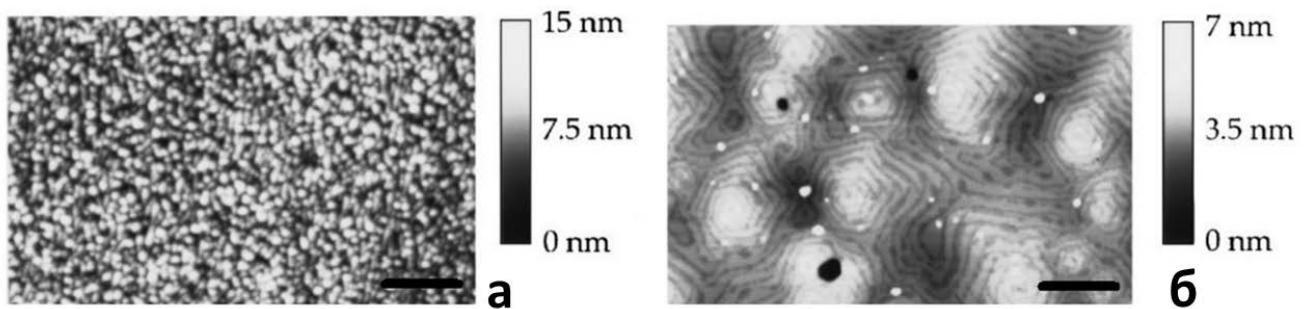


Рисунок 2.11 - АСМ-изображения поверхности GaN, выращенной в условиях избытка азота (а) и галлия (б) по данным [100]. Масштабная линейка соответствует 500нм. Изображение приведено с разрешения AIP Publishing LLC.

2.3 Заключение к второй главе

Во второй главе исследована устойчивость формы сферической частицы и упруго-напряженной тонкой плёнки, растущих из многокомпонентной среды в результате химической реакции. Изучены основные отличия от однокомпонентного случая, и продемонстрированы новые явления, появляющиеся ввиду присутствия нескольких компонент. Показано, что в предельном случае одной компоненты, полученные критерии устойчивости сферической частицы принимают вид, аналогичный критерию из классической работы Маллинза-Секерки [27] для однокомпонентной системы. Выявлено, что аналогом однокомпонентного пересыщения в многокомпонентной системе является химическое сродство реакции, в результате которой растёт частица. Также продемонстрировано существенное отличие многокомпонентных систем от однокомпонентных, а именно, наличие так называемой фазовой неустойчивости, из-за которой частица может иметь неоднородный фазовый состав, если по мере роста форма частицы искажалась. Этот механизм, в дополнение к поверхностному натяжению, может служить как для стабилизации формы, так и, наоборот, дестабилизировать её. Показано также и другое отличие – возможность управлять устойчивостью формы за счет смещения равновесия в химических реакциях, что и было продемонстрировано на примере частицы GaN, выращиваемой по методу HVPE и тонкой плёнки GaN, выращиваемой по методу МВЕ. Приведены конкретные рекомендации по устойчивому росту GaN методом HVPE и исследованы поверхностные процессы, происходящие при лимитировании роста концентрацией той или иной компоненты.

3 Исследование зарождения и роста новой фазы в диэлектрических системах: рост наночастиц в объеме и на поверхности среды

3.1 Формирование наночастиц в стекле при отжиге в водородной атмосфере и протекающие процессы

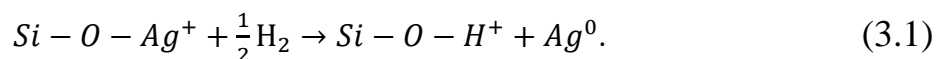
Рассмотрим процесс формирования наночастиц в стекле. Первым этапом является ионный обмен стекла в расплаве солей металла, например, $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$. Для ионного обмена берут обычно натрий-силикатное стекло, содержащее 12-14 весовых процентов оксида натрия [101] (см. Таблицу 3.1), или другие предназначенные для этого стекла: IOG Shott [102], PLK [103], и т.п.

Таблица 3.1 - Состав стекла марки Menzel [101]

Оксид	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃
Весовых процентов	72.20	14.30	6.40	4.30	1.20	1.20	0.3	0.03

В результате ионного обмена часть ионов натрия замещается ионами серебра (см. Рисунок 3.1). Эта процедура широко используется для приготовления оптических волноводов [104], поскольку приповерхностная область, содержащая ионы серебра, имеет показатель преломления, превышающий показатель преломления исходного стекла. Затем стекло подвергают отжигу в водородной атмосфере. Эти процессы детально описаны в работах [15,105]. Температура отжига выбирается таким образом, чтобы была возможна диффузия всех элементов, участвующих в реакции, а именно: натрия, нейтрального и ионного водорода, а также ионов и атомов серебра. При этом считается, что вязкость стекла достаточно велика, чтобы её не учитывать. Типичная температура отжига 150-250С, но иногда используют и более высокие температуры, вплоть до 500С [105].

Во время отжига молекулярный водород диффундирует в стекло и восстанавливает серебро до нейтрального состояния посредством реакции:



Восстановленное серебро диффундирует по стеклу и может образовывать как новые наночастицы, так и оседать на уже существующих, приводя к их росту.

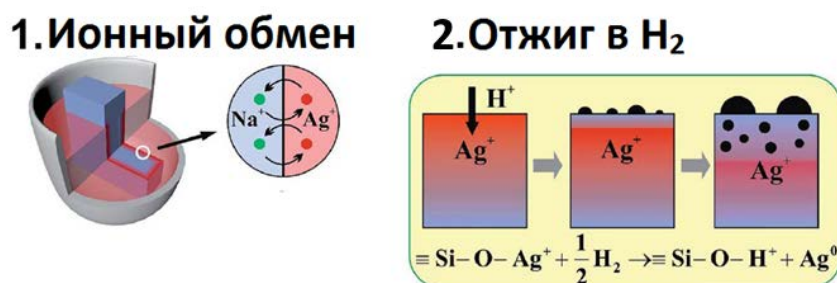


Рисунок 3.1 - Схематическое изображение этапов получения СМНК [46]. Слева – ионный обмен, справа – отжиг в водородной атмосфере с последующим образованием и ростом наночастиц и островков на поверхности.

Также сильным стоком для нейтрального серебра является поверхность стекла, на которой, как будет показано далее, формируются островки серебра. Образование наночастиц начинается с того момента, когда пересыщение твердого раствора атомарного серебра в стекле становится достаточно большим. Как только наночастица появилась, она тут же начинает расти, поглощая атомарное серебро из окружающего пространства. В общем случае, чем больше время отжига в водороде при прочих равных условиях, тем больше концентрация наночастиц и их средний радиус. Скорость роста наночастиц зависит от скорости восстановления серебра, которая, в свою очередь, определяется потоком (коэффициентом диффузии) нейтрального серебра и концентрацией ионов серебра в стекле. Последняя зависит от условий ионного обмена. Чем дольше проводился ионный обмен, и чем больше концентрация ионов серебра в расплаве соли, тем больше толщина приповерхностной области, обогащенной ионами серебра и выше их концентрация.

После обработки стекла оно принимает желтовато-красноватый оттенок, обусловленный плазмонным резонансом в наночастицах серебра [106]. На Рисунке 3.2 приведены фотографии образцов, обработанных при различных

условиях. Разница в оптических характеристиках видна невооруженным взглядом.



Рисунок 3.2 - Фотография образцов СМНК, обработанных при различных условиях.

3.2 Модель роста наночастиц в объеме стекла и численные расчеты

3.2.1 Постановка задачи, граничных и начальных условий

Во время отжига происходит множество процессов, которые имеют различные временные масштабы и влияют друг на друга. В работе [107] автором диссертации была сформулирована система уравнений, описывающая весь процесс - диффузию реагентов, химическую реакцию, а также наличие стоков и источников атомарного серебра, нуклеацию и рост наночастиц.

Как было упомянуто ранее, в процессе участвует шесть компонент: ионы и атомы серебра (Ag^+ и Ag^0), и водорода (H^2 , H^+), ионы натрия (Na^+), которые не влияют на образование наночастиц, но участвуют в общем движении ионов вместе с Ag^+ и H^+ , и потому влияют на их распределение, а также наночастицы серебра.

Далее рассмотрим одномерную задачу, соответствующую образованию наночастиц в полуплоскости стекла, содержащего ионы серебра.

Уравнение для водорода можно записать следующим образом [107]:

$$\frac{\partial C_{H^0}}{\partial t} = D_{H^0} \frac{\partial^2 C_{H^0}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+}, \quad (3.2)$$

где t и x - время и координата, отсчитываемая от поверхности вглубь стекла. C_{H^0}, C_{Ag^+} - концентрации водорода и ионов серебра, соответственно. D_{H^0} - коэффициент диффузии водорода в стекле, и k_1 - константа скорости химической реакции восстановления (3.1), которая зависит от сечения взаимодействия ионов серебра и водорода.

Для простоты предположим, что коэффициенты диффузии ионов серебра и натрия достаточно близки, что справедливо для многих типов стекол [108]. В этом случае уравнение для концентрации ионов серебра имеет вид [107]:

$$\frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} = D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} + D_{Ag^+} \frac{\partial (C_{Ag^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i})}{\partial x}. \quad (3.3)$$

Здесь $\alpha = 1 - \frac{D_{Ag^+}}{D_{H^+}}$, $C_i = \frac{C_{Ag^+} + C_{Na^+}}{C_0}$ - суммарная концентрация ионов натрия и серебра, D_{Ag^+}, D_{H^+} - коэффициенты диффузии ионов серебра и водорода, соответственно. Второй член правой части соответствует стоку серебра в результате химической реакции восстановления, а третий описывает самосогласованную диффузию ионов натрия, серебра, и водорода.

Уравнение для концентрации ионов натрия схоже с уравнением (3.3):

$$\frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} = D_{Na^+} \frac{\partial^2 C_{Na^+}}{\partial x^2} + D_{Na^+} \frac{\partial (C_{Na^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i})}{\partial x}. \quad (3.4)$$

Здесь C_{Na^+} - концентрация ионов натрия, а D_{Na^+} , - его коэффициент диффузии. Считается, что условие электронейтральности в каждом элементе объема стекла соблюдается и сумма концентраций ионов серебра, водорода и натрия постоянна.

Уравнение для критического размера зародыша можно записать как [109]:

$$R_{cr}(x, t) = \frac{2\gamma\omega}{k_B T \ln(\xi)},$$

где k_B – постоянная Больцмана, а T – температура, γ – поверхностное натяжение интерфейса стекло-серебро, а ω – объем, приходящийся на атом в решетке серебра ($\omega = a^3/4$, a – параметр решетки), $\xi = C_{Ag^0}/S$ – пересыщение твердого раствора серебра в стекле, S – растворимость атомарного серебра. Если радиус образовавшейся наночастицы меньше критического при заданном пересыщении, она растворяется, в противном случае – растет.

Будем считать, что рост частицы происходит за счет диффузионного потока атомарного серебра к её поверхности. Чтобы найти этот поток, и, следовательно, скорость роста, необходимо решить микроскопическую «локальную» трёхмерную задачу, и найти распределение серебра вокруг наночастицы радиуса R . Напомним, что на макро-масштабе рассматривается одномерная задача. Как показано в [110], скорость роста такой частицы может быть выражена как $V(R) = \frac{\partial R}{\partial t} = D_{Ag^0} \left(C_{Ag^0} - S \left(1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT} \right) \right) / R$. Зная эту величину, можно сформулировать уравнение для распределения атомарного серебра:

$$\frac{\partial C_{Ag^0}}{\partial t} = D_{Ag^0} \frac{\partial^2 C_{Ag^0}}{\partial x^2} + k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} - k_2 \frac{4\pi}{3\omega} C_{Ag^0} \ln(\xi) R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) - \int_0^\infty 4\pi R^2 V N dR. \quad (3.5)$$

Здесь k_2 – коэффициент, характеризующий скорость нуклеации, а k_3 – безразмерная константа, $k_3 = \frac{16\pi\gamma^3\omega^2}{3(k_B T)^3}$. Выражение в показателе экспоненты является отношением энергии, необходимой для создания наночастицы критического радиуса, и $k_B T$. $N(R, x, t)$ – функция распределения наночастиц по размерам, которая описывает концентрацию наночастиц радиуса R , на глубине x в момент времени t . Как показано в [52], количество зародышей, образующихся в единицу времени (третий член уравнения (3.5)), зависит от ряда параметров: пересыщения твердого раствора серебра в стекле ξ , температуры, поверхностной энергии, критического радиуса, концентрации атомарного серебра и

коэффициентов k_2 и k_3 . Уравнение (3.5) включает в себя члены, описывающие диффузию, восстановление серебра, образование наночастиц, а также их рост.

Последнее уравнение – уравнение непрерывности в пространстве размеров для функции $N(R, x, t)$, которое описывает рост и образование наночастиц [110].

$$\frac{\partial N(R, x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} (NV) = k_2 \frac{4\pi}{3\omega} C_{Ag^0} \ln(\xi) R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \delta(R - R_{cr}). \quad (3.6)$$

Здесь правая часть уравнения описывает нуклеацию зародышей размера R_{cr} . Следует отметить, что оптические свойства композита определяются функцией распределения $N(R, x, t)$.

Граничные и начальные условия для всех реагентов выбраны следующим образом:

$$\begin{aligned} x=0, t: C_{H^0} &= C_1; \frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial x} = \frac{\partial C_{Ag^0}}{\partial x} = \frac{\partial C_{Na^+}}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial x} = 0, \\ x=\infty, t: C_{H^0} &= 0; C_{Ag^+} = (1-\eta)C_0; C_{Ag^0} = N = 0; C_{Na^+} = \eta C_0, \\ x, t=0: C_{H^0} &= 0; C_{Ag^+} = (1-\eta)C_0; C_{Ag^0} = N = 0; C_{Na^+} = \eta C_0, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где x – расстояние от поверхности стекла, C_0 – суммарная концентрация немостиковых связей в стекле, к которым прикреплены ионы натрия, серебра и водорода. C_1 – растворимость нейтрального водорода в стекле при температуре T , а η – соотношение между концентрациями ионов натрия и серебра в исходном стекле. Наночастицы серебра и ионы водорода в начале процесса отсутствуют.

Граничные условия у поверхности стекла соответствуют постоянной концентрации водорода. Также считается, что никакие реагенты не могут покинуть стекло, их поток через границу равен нулю. Поскольку глубина диффузии водорода в стекло значительно меньше толщины стеклянного образца, граничные условия на бесконечности соответствуют невозмущенному стеклу. Здесь предполагается, что начальная концентрация ионов серебра и натрия постоянна и не зависит от глубины. В случае, если ионы серебра были

привнесены при варке стекла, это очевидно, верно. Если же ионы были внесены при помощи ионного обмена [15] масштаб глубин их диффузии при ионном обмене значительно превосходит глубины диффузии водорода [111], поэтому их концентрацию можно считать постоянной.

Параметры системы, такие как коэффициенты диффузии и поверхностного натяжения, а также концентрации, которые были использованы при моделировании, представлены в Таблице 3.2 и взяты из литературных источников [15]. Коэффициенты диффузии сильно зависят от температуры, и практически для всех веществ (атомарного серебра и водорода, а также ионов водорода) еще не определены достаточно точно, поэтому их значения при моделировании варьировались в некоторых пределах. Неизвестные коэффициенты k_1 , k_2 , и k_3 при моделировании изменялись в широких диапазонах чтобы понять все возможные варианты исхода процесса отжига. Также эти коэффициенты использовались как подгоночные при моделировании известных экспериментальных результатов.

Таблица 3.2 – Параметры и коэффициенты, используемые при моделировании

D_{Ag^+} , нм ² /с	D_{H_0} , н ² /м	D_{Na^+} , нм ² /с	D_{Ag_0} , нм ² /с	$\frac{\gamma\omega}{kBT}$, нм	C_1 , нм ⁻³	C_0 , нм ⁻³
Моделирование						
10-10 ³	10-10 ²	10-10 ³	1-10 ²	0.5-5	0.5-10	0.01-0.3
Эксперимент [105]						
20	35	20	7	1.2	6	0.2

Таким образом, выше представлены 6 уравнений, описывающих эволюцию рассматриваемой системы и ряд граничных и начальных условий. Система решалась численно с использованием конечно-разностного подхода, реализованного автором диссертации на языке C++.

3.2.2 Результаты численного моделирования и сравнение с экспериментом

При проведении численного моделирования были найдены временные эволюции профилей распределения всех компонент, а также функция распределения наночастиц по размерам. На Рисунке 3.3 представлены вычисленные распределения серебра и водорода в различные моменты времени. Со временем ионы серебра исчезают, участвуя в реакции восстановления и переходя в атомарное состояние, а водород диффундирует вглубь стекла. На Рисунке 3.4 представлен профиль атомарного серебра, который имеет колоколообразный вид, при этом максимальная концентрация нейтрального серебра достигается на фронте взаимодействия ионов Ag^+ и водорода. Форма профиля может меняться в зависимости от параметров (температуры, коэффициента диффузии, скорости зародышеобразования), и обусловлена тем, что глубже фронта реакции взаимодействия нет, поэтому атомарного серебра мало, а ближе к поверхности атомарное серебро уже активно поглощается, уходя на рост и образование новых наночастиц серебра.

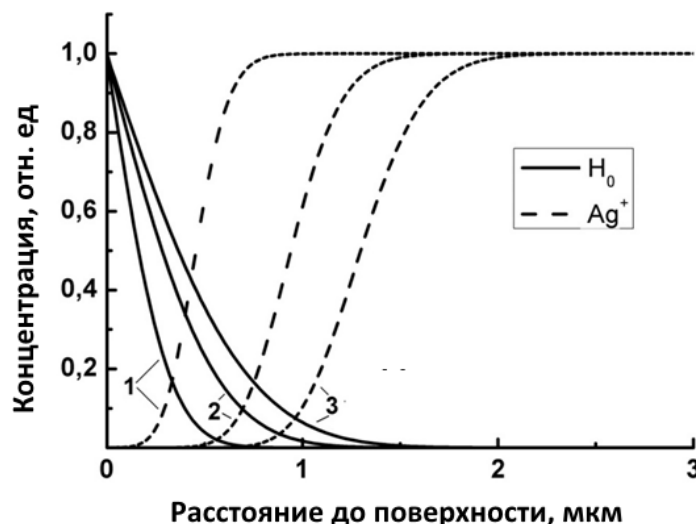


Рисунок 3.3 - Зависимость концентраций ионов серебра и атомов водорода от глубины в различные моменты времени: 1 - 1.5 мин, 2-3.5 мин, 3 – 5 мин. Параметры моделирования указаны в Таблице 3.2. Нормировка выполнена на начальные концентрации атомарного водорода и ионов серебра, соответственно

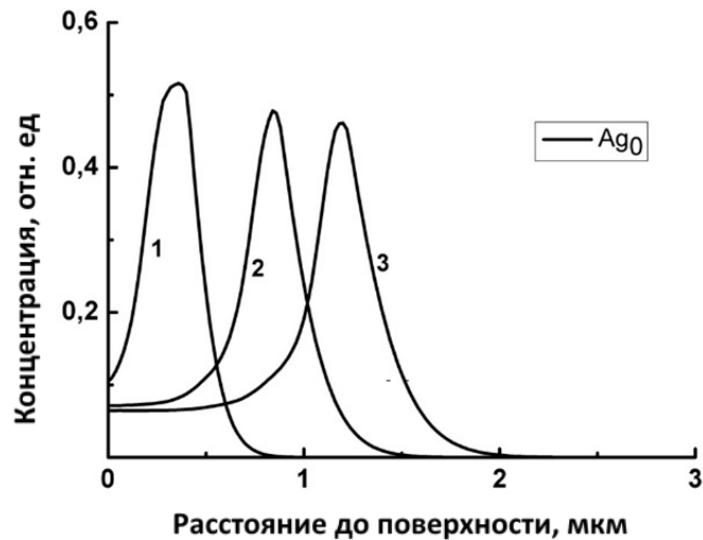


Рисунок 3.4 - Распределение по глубине атомарного серебра в различные моменты времени: 1 - 1.5 мин, 2-3.5 мин, 3 – 5 мин. Параметры моделирования указаны в Таблице 3.2. Нормировка выполнена на начальную концентрацию ионов серебра.

В результате серии численных экспериментов [107] автором было выявлено, что возможны два качественно различных решения системы сформулированных уравнений, которые описывают как равномерное распределение наночастиц, так и их самоорганизацию в так называемые слои Лизеганга, ранее полученные экспериментально в работе [105]. Разница между этими двумя режимами представлена на Рисунке 3.5. Также при численном моделировании показано, что решения не переходят одно в другое со временем. Проанализируем, как влияют параметры системы на конечное распределение наночастиц.

Расчеты показывают [107], что коэффициент диффузии атомарного серебра D_{Ag^0} оказывает существенное влияние на конечное распределение серебра (см. Рисунок 3.6а). Переход от монотонного режима к слоям Лизеганга хорошо просматривается.

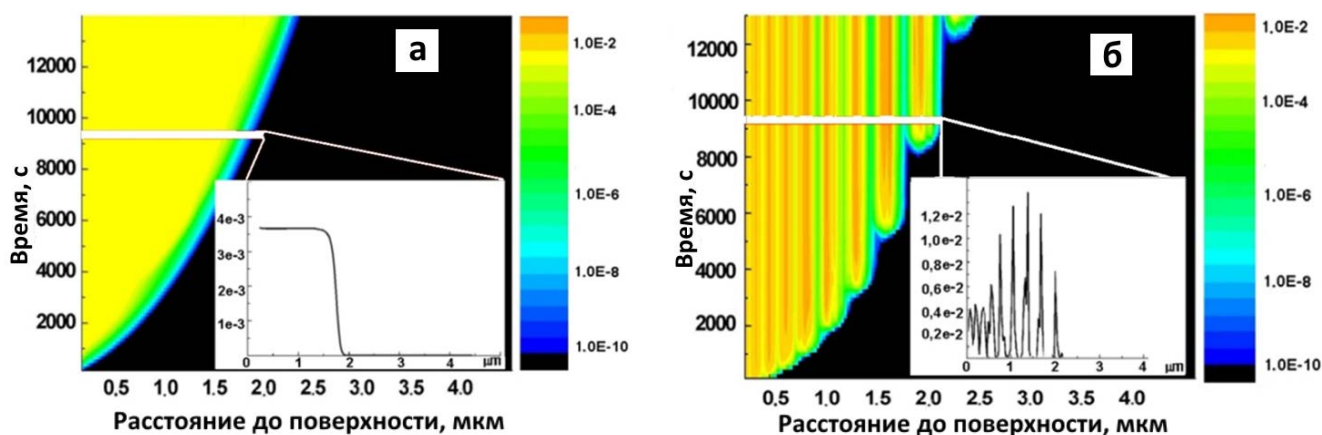


Рисунок 3.5 - Распределение серебра в монотонном режиме ($D_{Ag^0} = 7 \text{ нм}^2/\text{с}$) (а) и в режиме Лизеганга ($D_{Ag^0} = 130 \text{ нм}^2/\text{с}$) (б). Цветом обозначена объемная доля нейтрального серебра, сосредоточенного в наночастицах. Врезки демонстрируют зависимость объемной доли от глубины в обозначенное время (около 2.5 часов).

Коэффициент диффузии водорода D_{H^0} влияет на дистанцию между слоями, но это влияние слабее, чем влияние D_{Ag^0} . В то же время глубина, до которой успели образоваться наночастицы, сильно зависит от D_{H^0} (см. Рисунок 3.6б).

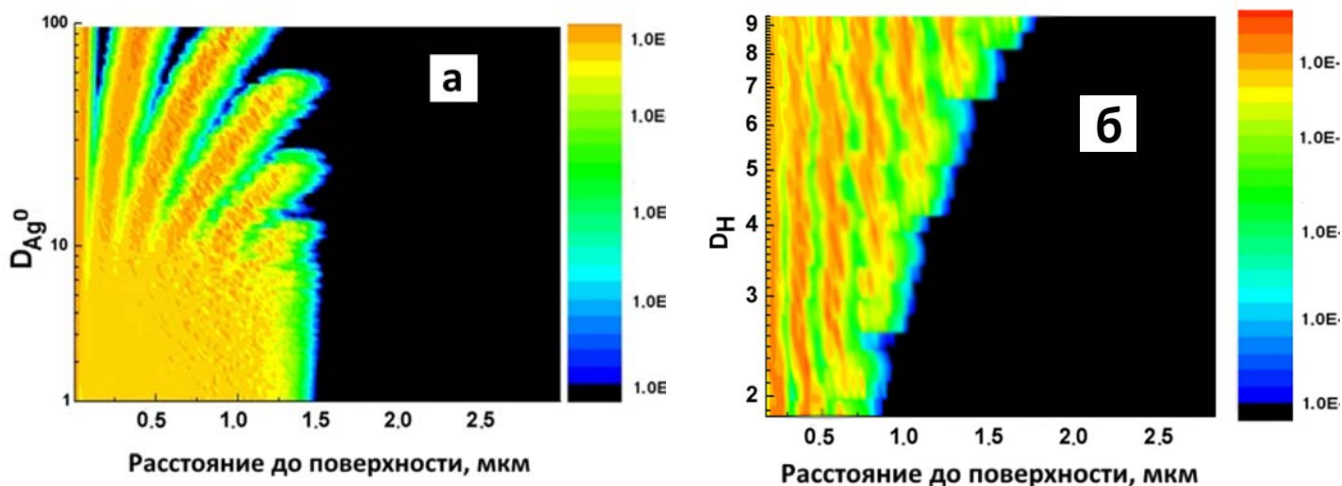


Рисунок 3.6 - Зависимость распределения наночастиц от коэффициента диффузии нейтрального серебра (а) и водорода (б). Цветом обозначена объемная доля нейтрального серебра, сосредоточенного в наночастицах.

Зависимость распределения наночастиц по глубине от концентраций водорода C_{Ag^0} и ионов серебра C_{Ag^+} представлена на Рисунках 3.7а и 3.7б, соответственно.

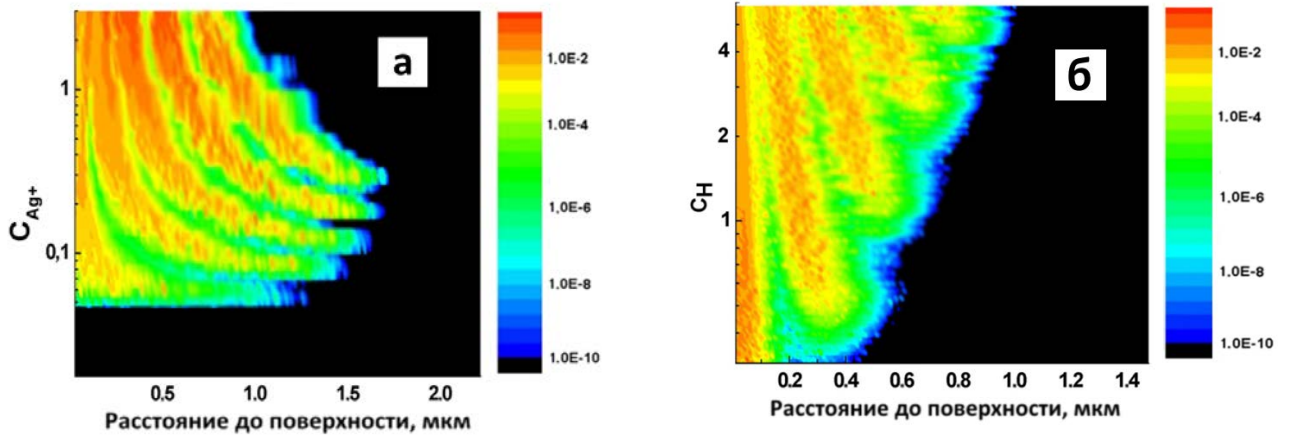


Рисунок 3.7 - Зависимость распределения наночастиц от начальных концентраций ионов серебра (а) и водорода (б). Цветом обозначена объемная доля нейтрального серебра, сосредоточенного в наночастицах.

Функция распределения наночастиц по размерам, соответствующая слоям Лизеганга, представлена на Рисунке 3.8. Строение каждого слоя видно в деталях: в пределах каждого слоя средний размер наночастиц увеличивается с глубиной.

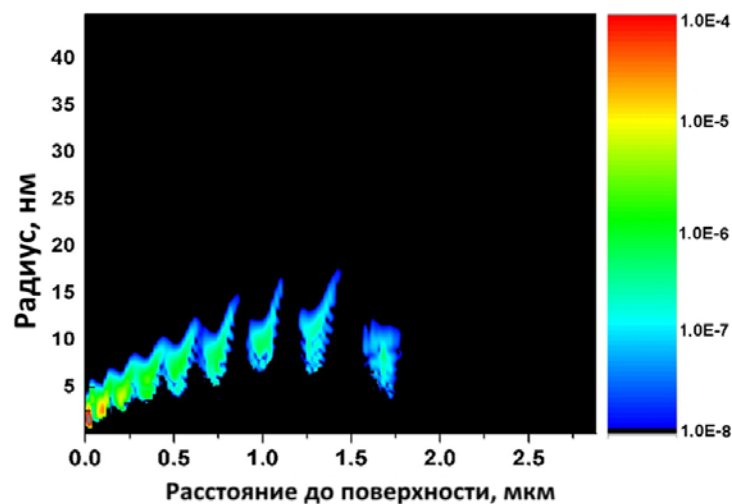


Рисунок 3.8 - Функция распределения наночастиц по размерам после процесса отжига. Цветом обозначена концентрация наночастиц.

3.2.3 Анализ влияния параметров системы на распределение наночастиц

То, какой из типов распределений будет иметь место в эксперименте, определяется рядом параметров. Один из них – это отношение скоростей нуклеации наночастиц и их роста, которые определяются коэффициентом диффузии и пересыщением твердого раствора нейтрального серебра в стекле. Если скорость роста наночастиц велика, они, образуясь на какой-то глубине, быстро поглощают из окружающего пространства все атомарное серебро. В связи с этим пересыщение быстро падает, и новые наночастицы в этой области уже не образуются. Таким образом появляется очередная квазислоя в распределении наночастиц. Как только фронт реакции проходит глубже и диффузионный сток серебра на предыдущий квазислоя уже не так велик, начинается зарождение очередного квазислоя. В случае, когда скорость роста наночастиц мала, пересыщение сохраняется достаточно высоким для равномерной нуклеации наночастиц по всему объему, в котором есть атомарное серебро, и получается равномерное распределение. Схожее явление, а именно неоднородность формирования капель в пересыщенном паре в виду влияния растущих наночастиц на локальное пересыщение было рассмотрено в работе [112]

С увеличением коэффициента диффузии D_{Ag^0} расстояние между слоями наночастиц также растёт, поскольку увеличивается скорость роста каждой из них, и они успевают поглотить атомарное серебро с больших глубин, прежде чем накопится вещество для формирования нового слоя. Коэффициент диффузии водорода, в основном, влияет на глубину области образования наночастиц, и, следовательно, на количество формирующихся слоёв. Увеличение начальной концентрации ионов серебра приводит к уменьшению расстояний между слоями, и меньшей глубине проникновения водорода. Первое объясняется более быстрой скоростью восстановления и, соответственно, более ранним накоплением достаточного для нуклеации количества серебра, а второе тем, что водороду всё труднее продиффундировать вглубь стекла, не сблизившись с ионом серебра и не вступив в реакцию восстановления. Зависимость распределения от начальной

концентрации водорода носит такой же характер, что и зависимость от его коэффициента диффузии D_{H^0} . Большие концентрации приводят к более глубокому проникновению водорода и большему количеству слоёв. Еще один эффект – уменьшение дистанции между слоями имеет то же происхождение, что и в случае с увеличением концентрации ионов серебра, поскольку при больших концентрациях водорода быстрее происходит восстановление ионов серебра и раньше накапливается необходимое для нуклеации пересыщение.

В случае формирования структур Лизеганга в пределах каждого слоя средний размер наночастиц увеличивается с глубиной (см. Рисунок 3.8). Такое явление обусловлено тем, что фронт реакции восстановления всегда находится дальше от поверхности, чем формирующийся слой. Профиль распределения атомарного серебра имеет колоколообразную форму с максимумом на фронте, как было показано автором диссертации в [107], и поэтому существует диффузионный поток атомарного серебра к поверхности. Поэтому наночастицы, расположенные на более «глубокой» стороне формирующегося слоя, поглощают больше серебра, и, следовательно, вырастают более крупными.

Расстояние между слоями увеличивается с глубиной от поверхности (см. Рисунок 3.8). Такое поведение типично для структур Лизеганга [113] и связано с тем, что профиль распределения водорода имеет спадающий с глубиной характер, поэтому для достижения необходимого пересыщения требуется большее время. По этой причине частицы из предыдущего слоя успевают поглотить атомарное серебро с больших дистанций.

3.2.4 Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными

Оба варианта распределений, монотонное, и слои Лизеганга наблюдались в экспериментах [16,105], и, чтобы верифицировать модель, автором диссертации в работе [107], было произведено сравнение данных из [105] с расчетами.

Параметры, использованные при моделировании, представлены в Таблице 3.2, а результаты моделирования – на Рисунке 3.9. Видно хорошее совпадение рассчитанных дистанций между слоями с экспериментальными [105]. На Рисунке сохранены обозначения слоев от “ n ” до “ $n+1$ ”, где “ n ” номер слоя, отсчитываемый от поверхности стекла.

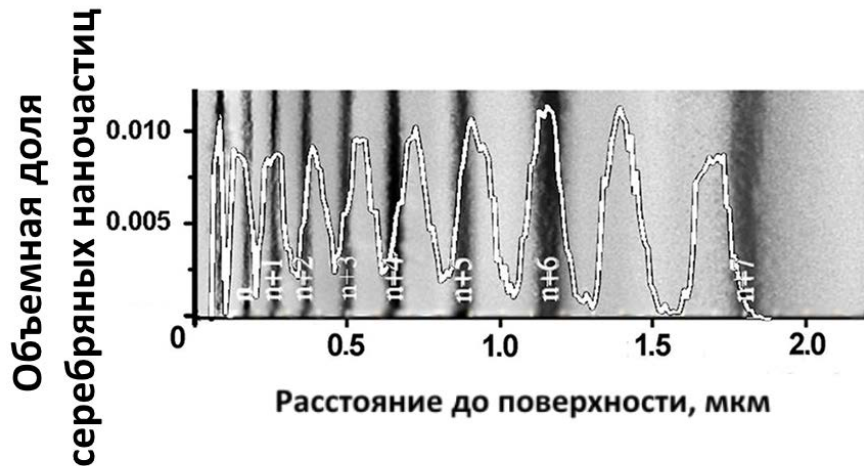


Рисунок 3.9 - Сравнение численных результатов (белая кривая) для распределения наночастиц по глубине с экспериментальными данными [105].

Причина такого обозначения кроется в том, что вблизи к поверхности слои могут быть очень близко друг к другу и перекрываться, поэтому корректное определение порядкового номера слоя затруднительно. Если основываться на результатах выполненных расчетов, то слой под номером “ n ” в действительности второй.

Несмотря на то, что в основном все дистанции совпадают хорошо, возникает вопрос, почему в эксперименте между слоями “ $n+6$ ” и “ $n+7$ ” дистанция не вписывается в общие зависимости и почему модель предсказывает появление слоя там, где он не наблюдается? Следует отметить, что для первых 6 слоев наблюдается типичное для структур Лизеганга правило [114]: расстояние между соседними слоями отличается в t раз, где t в первом приближении константа. Для слоя “ $n+7$ ” это правило не выполняется. Поэтому, возможно, несоответствие

вызвано тем, что слой “n+7” сформировался в конце процесса, когда образец вынули из печи, и, следовательно, условия его формирования были не те, что для первых слоев. Это предположение подкрепляется тем, что в [105] этот слой был последним и глубже него наночастиц не наблюдалось.

Далее была проведена серия экспериментов, подробно описанная в [115], в которой были изготовлены при достаточно небольшой температуре (250°C) и исследованы образцы, содержащие наночастицы серебра. В экспериментах также использовались стандартные микроскопные слайды фирмы Menzel [101] (состав см. в Таблице 3.1). Образцы были подвергнуты ионному обмену в расплаве 95%/5% весовых процентов $\text{NaNO}_3/\text{AgNO}_3$, соответственно в течение 20 минут при температуре 325°C. Далее был проведен отжиг нескольких образцов в водородной атмосфере с длительностью 5, 15, 20 и 30 минут. Затем были измерены оптические характеристики полученных образцов на спектрометре Specord 50. На заключительном этапе поверхность полученных образцов была исследована с помощью метода GDOES (glow-discharge optical emission spectroscopy) на приборе Horiba Jobin-Yvon Glow Discharge Profiler 2, который позволил измерить поэлементный состав на различных глубинах образца. Для калибровки по глубине использовался механический профилометр.

Результаты оптической спектроскопии представлены на Рисунке 3.10. Со временем отжига возрастает пик поглощения на длине волны 420 нм. Этот пик, как уже отмечалось ранее, обычно связывают с возбуждением плазмонного резонанса в наночастицах серебра [116], и его амплитуда возрастает со временем отжига. Следовательно, и количество наночастиц возрастает. В общем случае, увеличение размера наночастиц должно также вести к возрастанию этого пика, но также оно привело бы и к уменьшению его полуширины, что не наблюдается в нашем эксперименте. Более того, по данным Мора [105] средний размер наночастиц медленно увеличивается со временем отжига и составляет порядка нескольких нанометров.

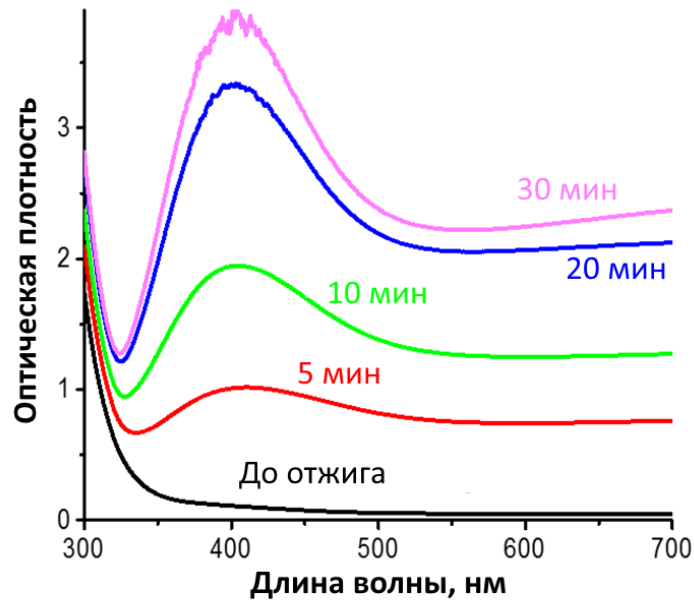


Рисунок 3.10 - Спектр оптического поглощения изготовленных образцов, опубликованные автором диссертации в [114]. Длительность отжига в водороде при 300°C отмечена возле графиков.

По разнице сигнала от кремния в обработанной области и вне её можно определить разницу в скоростях травления исходного стекла, и стекла, содержащего наночастицы металла, т.е. СМНК. Для стекла она составляет порядка 5-6 нм/сек, тогда как для СМНК она больше примерно на 5-15%.

Измеренная функция распределения основных компонент стекла представлена на Рисунке 3.11а. На нём четко виден фронт взаимодействия серебра и водорода, где общая концентрация серебра имеет минимум, тогда как кислород и водород имеют локальный максимум. Такое поведение предсказывается представленной в диссертации моделью. Концентрации ионов K^+ и Na^+ имеют локальный максимум чуть глубже, чем располагается фронт взаимодействия, и практически отсутствуют вблизи поверхности. Концентрация серебра, напротив, у поверхности велика и имеет квазислоистое распределение. На глубине 1.5-2 микрона все концентрации приближаются к их невозмущенному значению. Количество слоев, как видно из Рисунка 3.11б, увеличивается со

временем, также, как и возрастает глубина, на которой находится фронт реакции. Глубина имеет корневую зависимость от времени, что также подтверждается предложенной моделью.

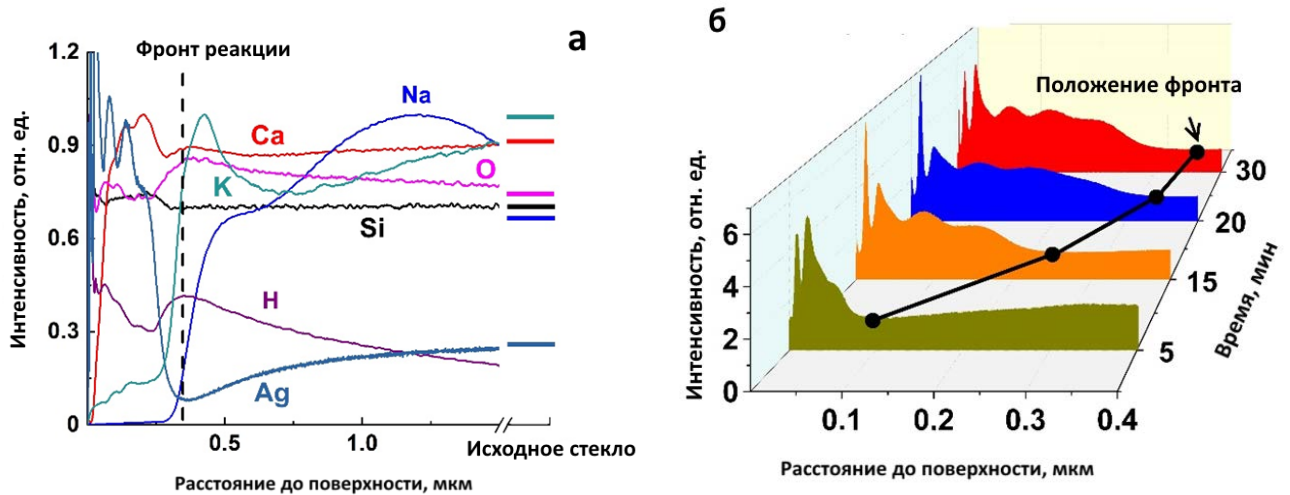


Рисунок 3.11 - Распределение компонент, входящих в состав стекла, в приповерхностном слое для образца, отожжённого в течение 30 минут в атмосфере водорода при $T=300\text{C}$. Все концентрации нормализованы; концентрации компонент в необработанной области отмечены в правой части графика (а). Распределение серебра по глубине, а также положение фронта реакции водорода и серебра для образцов, отожженных в течение различного времени (б). Графики на рисунке (б) соответствуют сумме ионного и атомарного серебра.

Используя разработанное программное обеспечение, автор диссертации провел серию численных экспериментов для нахождения параметров, при которых наблюдается наилучшее совпадение с полученными при измерениях данными. Перед этим была выполнена оценка некоторых параметров системы, например коэффициент диффузии ионов серебра D_{Ag^+} был оценен по временной эволюции профиля концентрации на глубинах 0.5-0.7 мкм, где концентрация водорода достаточно мала, и изменение концентрации со временем носит только диффузионный характер. При температуре 300°C оценка дала:

$$D_{Ag^+} \approx 200 - 600 \text{ nm}^2/\text{s}.$$

Это значение близко к известным из литературы данным [117]. Некоторые различия могут быть следствием изменения состава матрицы стекла за фронтом

реакции. Пределы варьирования параметров были выбраны согласно [15], где моделирование образования наночастиц при отжиге в водородной атмосфере было выполнено впервые. Значения этих величин представлены в Таблицах 3.2 и 3.3.

Рассчитанная временная эволюция профилей ионного и атомарного серебра представлена на Рисунке 3.12а. При сравнении с результатами Мора [105] (см. Рисунок 3.9) видно, что расстояние между слоями в его эксперименте составляет сотни нанометров, тогда как в рассматриваемом случае оно значительно меньше – десятки нанометров. Это может объясняться более низкой температурой, при которой отжигались образцы в представленном в диссертации эксперименте.

Таблица 3.3 – Параметры, используемые при моделировании эксперимента [115]

D_{Ag^+} , нм ² /с	D_H , нм ² /с	D_{Na^+} , нм ² /с	D_{Ag0} , нм ² /с	C_{Ag} , нм ⁻³	C_H , нм ⁻³	$\frac{\sigma\omega}{kT}$, нм
200	40	200	13	1	0.2	1.9

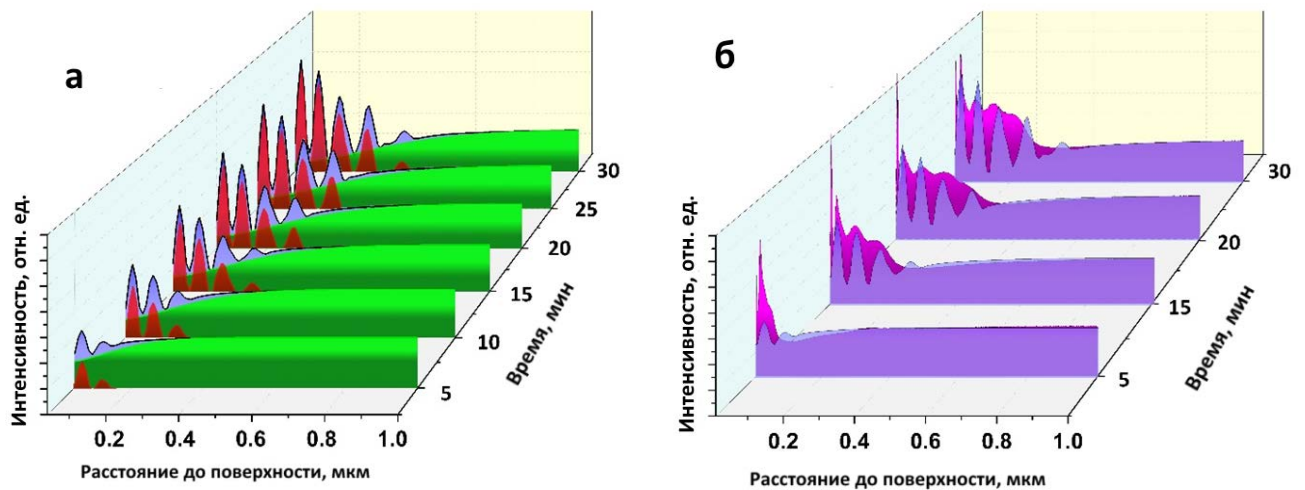


Рисунок 3.12 - Рассчитанные временные эволюции распределения серебра, сосредоточенного в наночастицах (красный) и в ионной форме (зелёный), а также их сумма (фиолетовый) (а); сравнение экспериментальных (пурпурный) и расчетных (фиолетовый) суммарных концентраций ионов и атомов серебра (б).

Сравнение экспериментальных и численных результатов представлено на Рисунке 3.12б. Методика GDOES не позволяет разделить сигналы от ионной и атомарной форм серебра, поэтому ионное серебро из более глубоких областей, которое в действительности еще не успело вступить в реакцию и провзаимодействовать с водородом, оказывает влияние на экспериментальные результаты. В связи с этим, целесообразно сравнивать только сумму концентраций атомарного и ионного серебра. Численные результаты демонстрируют хорошее качественное совпадение, однако можно заметить и некоторые различия. На Рисунке 3.12б видно, что на экспериментальных графиках слоистая структура не так четко проявляется, как на построенных при моделировании. Однако, нетрудно заметить, что такое «размытие» увеличивается с глубиной от поверхности. Поскольку сигнал собирается с большой площади поверхности стекла, порядка 4 мм в диаметре, такое размытие может быть вызвано флуктуациями в скорости травления стекла. В результате в один и тот же момент в сигнал дают области как содержащие слой наночастиц, так и свободные от них. Также наблюдаются некоторые несовпадения и в расстояниях между образовавшимися слоями для образцов, изготовленных при различных временах отжига. Это, в свою очередь, может быть вызвано флуктуациями температуры во время отжига или флуктуациями концентрации ионов серебра. Поскольку характерное расстояние между слоями составляет десятки нанометров, даже небольшие флуктуации будут приводить к сглаживанию результатов измерений.

3.2.5 Методы управления распределением наночастиц в объеме

Для более полного понимания процесса были проведены вычисления при меняющемся во времени давлении водорода в печи, и, следовательно, его меняющейся концентрации у поверхности стекла. Расчеты показали, что возможно управление дистанцией между слоями наночастиц в некоторых пределах. На Рисунке 3.13 представлено распределение наночастиц при

экспоненциальном росте давления со временем. Следует отметить, что дистанция между слоями с $n > 4$ примерно одинаковая.

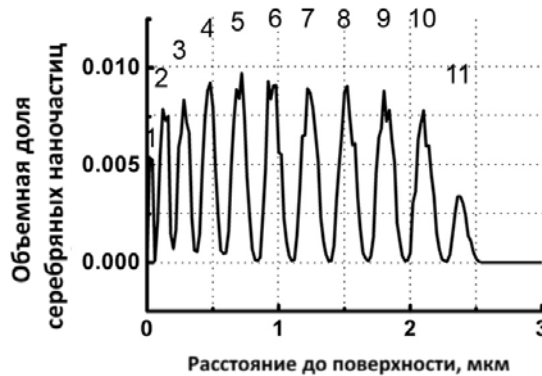


Рисунок 3.13 - Распределение серебра после отжига с растущим во времени давлением водорода

Какова физическая причина изменения расстояния между слоями? В [107] автором диссертации было показано, что если концентрация водорода на поверхности фиксирована, то максимальное пересыщение твердого раствора атомарного серебра в стекле спадает с глубиной. Например, при малых начальных концентрациях ионов серебра в стекле концентрация водорода имеет вид функции erfc [15], в результате чего расстояние между слоями увеличивается с глубиной. Таким образом, можно предположить, что расстояние между слоями определяется как раз максимальным пересыщением, достигаемым на фронте реакции. Если концентрация водорода у поверхности будет увеличиваться по некоторому закону так, что общее пересыщение будет сохраняться на фронте реакции, возможно получение эквидистантных слоев. Однако следует отметить, что концентрация водорода в стекле ограничивается его растворимостью, поэтому такое управление имеет ограничения. Поскольку скорость восстановления зависит от концентрации не только водорода, но и ионов серебра, появляется другая возможность сохранять постоянное пересыщение на фронте, например, выбрав профиль распределения ионов серебра, увеличивающийся с глубиной. При этом, однако,

характерные масштабы изменения концентрации ионов должны быть сравнимы с расстоянием между слоями наночастиц, то есть порядка сотен нанометров или микрон, поэтому профиль должен быть довольно «острым». Поэтому, при внесении ионов в стекло необходимо использовать только малые времена ионного обмена.

В работе [118] автором было показано, что при помощи двухэтапного ионного обмена можно получить необходимое распределение ионов серебра. Первый этап – обычный ионный обмен стекла в расплаве соли $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$, в котором серебро замещает натрий. Второй этап – «обратный» ионный обмен получившегося образца в расплаве соли NaNO_3 . На этом этапе часть ионов серебра из приповерхностной области диффундирует обратно в расплав, тем самым создавая обеднённую серебром область. В результате создается восходящий с глубиной профиль распределения ионов. Используя данные по концентрациям и коэффициенты диффузии из [15], выполним моделирование профилей концентрации серебра после первого и второго этапов для разных времен обмена. Результаты этого моделирования представлены на Рисунке 3.14а. Видно, что более коротким временам ионного обмена соответствуют более резкие перепады профиля. Для этих концентраций ионов серебра рассчитаны конечные распределения наночастиц, они приведены на Рисунке 3.14б, в. Для спадающих начальных профилей (сплошные линии на Рисунке 3.14а) с глубиной расстояние между слоями увеличивается (Рисунок 3.14б), и, напротив, для восходящих профилей, расстояние уменьшается или остается постоянным (Рисунок 3.14с). Также следует отметить, что при эквидистантных слоях средний размер наночастиц в слоях примерно одинаков (Рисунок 3.14д).

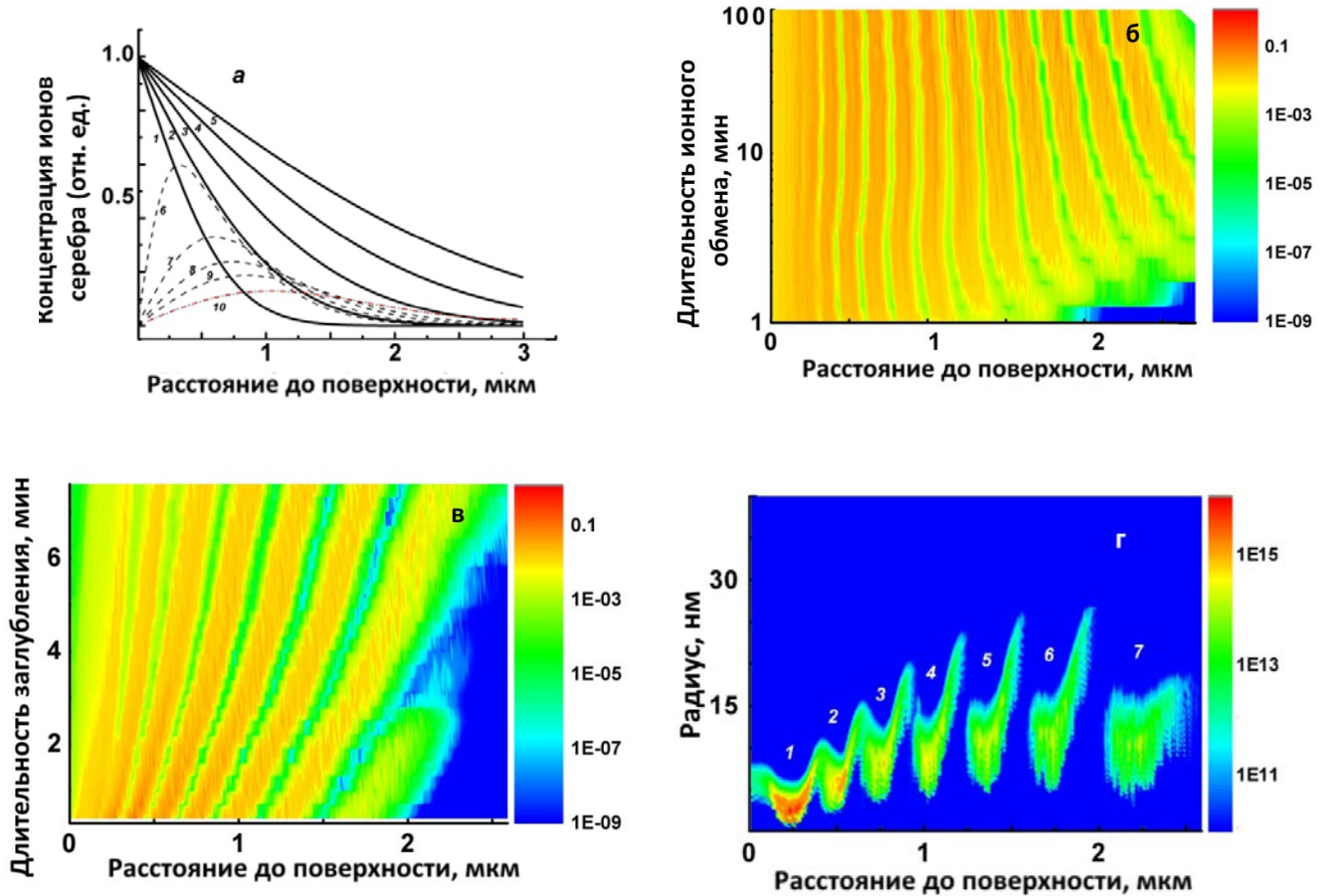


Рисунок 3.14 - Профили концентраций ионов серебра в стекле, сформированные после одноэтапного (сплошные линии) и двухэтапного (штрихованные линии) ионного обмена (а) 1-5: 0.5-8.5 минут ионного обмена; 6-10: 20 сек - 7 минут обратной диффузии после 5 минут ионного обмена; зависимость распределения объемной доли серебра от глубины, рассчитанное для спадающих профилей ионного серебра после ионного обмена различной длительности (б); и для восходящих профилей после обратной диффузии различной длительности (в); функция распределения наночастиц, соответствующая профилю 10 рисунка (а). (5 минут прямого ионного обмена и 7 минут - обратного). Цветом обозначена концентрация наночастиц в кубическом сантиметре (г). Результаты опубликованы в [118].

Это явление может быть использовано для формирования эквидистантных слоев в СМНК, что представляет интерес для различных областей оптики и плазмоники.

3.3 Модель роста наночастиц на поверхности стекла и численные расчеты

3.3.1 Постановка задачи, граничных и начальных условий

Многочисленные исследования [15,21] выявили, что на поверхности ионообменного стекла при отжиге в атмосфере водорода образуется островковая пленка серебра (см. Рисунок 3.15). В настоящем разделе рассматривается процесс образования такой пленки. Поскольку атомарное серебро на поверхность стекла поступает из объема, для расчета функции распределения наночастиц необходимо учитывать все процессы, происходящие в объеме, которые влияют на распределение Ag^0 : химическую реакцию восстановления, образование наночастиц, а также диффузию всех компонент. Как было показано в предыдущем разделе, в процессе формирования СМНК участвуют несколько компонент: ионы серебра (Ag^+), водорода (H^+) натрия (Na^+) (Na^+ не участвует в реакции восстановления, но влияет на диффузию ионов водорода и серебра), атомы серебра (Ag^0) и водорода (H^0), наночастицы серебра в объеме. Система уравнений, описывающая временную эволюцию их распределения представлена в предыдущем разделе. Далее эта система будет модифицирована для учета образования и роста островков на поверхности.

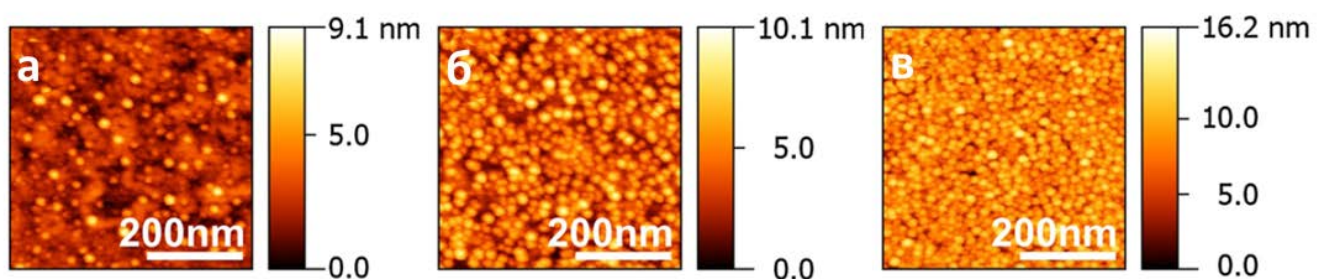


Рисунок 3.15 - АСМ-изображение наночастиц серебра на поверхности стекла, отожжённого в водороде при температуре 100С в течение 10 мин (а), 20мин (б) и 330 мин(в) по данным [47]. Предварительно стекло было подвергнуто ионному обмену в расплаве 5% весовых AgNO_3 , 95% весовых NaNO_3 , при температуре 325С в течение 20 минут.

Будем рассматривать, рост полусферических островков, поскольку наблюдаемые в эксперименте островки имеют именно такую форму [46]. По аналогии с ростом в объеме введем поверхностную концентрацию адатомов серебра C_{Ag0}^S и его равновесную концентрацию S^S (индекс «s» соответствует поверхности). Также для простоты предположим, что эти величины пропорциональны $\sqrt[3]{C_{Ag0}^S}$, $\sqrt[3]{S^S}$, соответственно, хотя в общем случае это может быть не так. В таких обозначениях поверхностное пересыщение ξ^S будет записываться как $\xi^S = C_{Ag0}^S / S^S$.

Тогда критический радиус полусферического зародыша, может быть записан как $R_{cr}^S(\xi) = \frac{2\gamma\omega}{k_B T \ln \xi^S}$, а число зародышей, появляющихся в единицу времени в единице площади, будет выражаться следующим образом:

$$k_2^S C_{Ag0}^S \ln \xi \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right). \quad (3.8)$$

Здесь k_2^S и $k_3^S = 8\pi(\gamma/k_B T)^3 \omega^2/3$ аналоги трёхмерных коэффициентов k_2 и k_3 , введённых в предыдущем разделе. Введя эти обозначения, можно записать следующее уравнение неразрывности в пространстве размеров для функции распределения островков $N^S(R, t)$, (по аналогии с наночастицами в объеме).

$$\frac{\partial N^S}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(N^S V^S) = k_2^S C_{Ag0}^S \ln \xi \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right) \delta(R - R_{cr}^S). \quad (3.9)$$

Теперь найдем скорость роста островка радиуса R : $V^S(R)$. Как автором диссертации было показано в [47], возможны два механизма их роста: диффузия атомов серебра из объема стекла, а также диффузия адатомов серебра по

поверхности с последующим присоединением к островку. Механизмы проиллюстрированы на Рисунке 3.16.

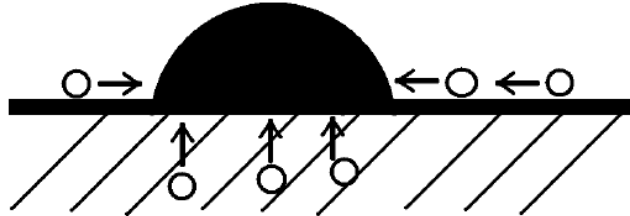


Рисунок 3.16 - Механизм роста островков на поверхности: присоединение адатомов серебра, диффундирующих по поверхности, и диффузия атомов из объема.

Количество J_1 атомов, диффундирующих к единице площади нижней поверхности островка радиуса R и поглощаемых им, может быть рассчитано следующим образом:

$$J_1(R) = \pi R^2 D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (3.10)$$

Количество атомов серебра, которые адсорбируются к островку сбоку вследствие диффузии по поверхности, можно описать формулой:

$$J_2(R) = 2\pi D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{Rk_B T} \right) \right). \quad (3.11)$$

Следует отметить, что выражение (3.11) справедливо в том случае, когда дистанция между наночастицами значительно превышает их средний размер. Только в этом случае можно предположить, что устанавливается такое распределение адатомов серебра, которое было использовано при выводе уравнения (3.11). Однако по мере роста размера наночастиц и, соответственно увеличения их контактной площади снизу, один механизм сменяет другой, и

существенный вклад в рост в дальнейшем дает только механизм диффузии серебра из объема.

Объем наночастицы увеличивается со скоростью $\omega(J_1(R) + J_2(R))$, и скорость изменения радиуса, таким образом, можно записать как:

$$v^S(R) = \frac{dR}{dt} = \frac{\omega}{2\pi R^2} (J_1(R) + J_2(R)). \quad (3.12)$$

Тогда полное количество серебра, поглощаемого наночастицами радиуса R , и расходуемого на их рост можно описать следующим соотношением:

$$J(R) = N^S (J_1(R) + J_2(R)) = \pi R^2 N^S D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} + 2\pi N^S D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{Rk_B T} \right) \right). \quad (3.13)$$

Чтобы посчитать полный расход серебра, необходимо проинтегрировать выражение (3.13) по всем радиусам и учесть ту долю металла, которая идёт на формирование новых островков:

$$J = \int_0^{\infty} J(R) dR + \frac{2\pi}{3\omega} R^3 \frac{S^S}{cr} k_2^S C_{Ag0}^S \ln \xi \exp \left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)} \right). \quad (3.14)$$

Предположим, что система в любой момент времени находится в квазиравновесии, то есть, сколько вещества поглощается на поверхности стекла, столько же диффундирует и из объема:

$$J = D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0}.$$

Таким образом удастся найти новое граничное условие для уравнения, описывающего распределение атомарного серебра в объеме, которое было сформулировано в предыдущем разделе:

$$\frac{\partial C_{Ag0}^S}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{2\pi \left(D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{Rk_B T} \right) \right) \int_0^\infty N^S dR + \frac{k_3^S C_{Ag0}^S}{3\omega} R^S \ln \xi \exp \left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)} \right) \right)}{D_{Ag0}^S \left(1 - \pi \int_0^\infty R^2 N^S dR \right)} \quad (3.15)$$

Выражение в знаменателе накладывает естественное ограничение модели: доля поверхности, занятой островками должна быть меньше единицы.

Уравнения (3.15) и (3.9) модифицируют модель, предложенную в предыдущем разделе и позволяют найти временную эволюцию функции распределения островков по размерам. Новые уравнения были добавлены в разработанную программу и было проведено численное моделирование роста островков с использованием метода конечных элементов.

Параметры системы, использованные при моделировании, были взяты из диапазона, рассматриваемого в предыдущем разделе (см. Таблицу 3.2). Численный эксперимент повторялся много раз с различными значениями параметров для получения полного представления о процессе и для сопоставления с экспериментом. Коэффициент поверхностной диффузии D_{Ag0}^S атомарного серебра был проварьирован в диапазоне порядка $10\text{-}10^2$ нм²/с.

3.3.2 Результаты численного моделирования и сравнение с экспериментом

Как было показано автором диссертации в [47], для глубин, больших ширины функции распределения атомарного серебра, результаты, относящиеся к зародышеобразованию и росту наночастиц в объеме, полученные без учета формирования островковой плёнки остаются верными. С другой стороны, можно считать, что ко времени, когда фронт реакции достиг таких глубин, процесс формирования и роста островков уже завершился. Рассмотрим, аналогично тому,

как это было сделано в [107], зависимости функций распределения реагентов, участвующих в процессе от времени на интервале, в котором формируется островковая плёнка. Распределения водорода и ионов серебра не изменились существенно по сравнению со случаем, рассмотренным в разделе 3.2 настоящей диссертации, поскольку атомарное серебро не влияет на концентрацию водорода и ионов серебра, и модифицировано только уравнение для нейтрального серебра, Ag^0 . В свою очередь концентрация нейтрального серебра немного изменилась (см. Рисунок 3.17) по сравнению с задачей о зародышеобразовании в объеме стекла из предыдущего раздела, ввиду нового граничного условия (3.15).

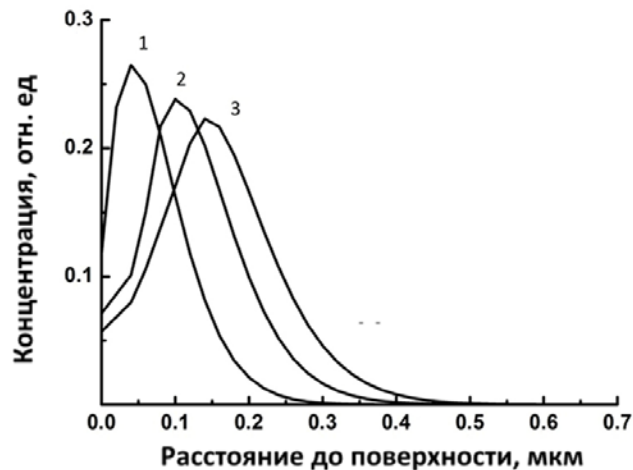


Рисунок 3.17 - Распределение атомарного серебра по глубине в различные моменты времени. 2 мин (1), 4 мин (2), 6 мин (3). Нормировка проведена на начальную концентрацию серебра.

Распределение концентрации Ag^0 , как уже говорилось ранее, имеет колоколообразный вид и начиная с некоторого момента её градиент возле поверхности становится очень маленьким. В этот момент рост островков прекращается, и появившееся атомарное серебро «уходит», в основном, на образование новых частиц в объеме и их рост.

В качестве интегральной оценки количества серебра, вышедшего на поверхность образца, была вычислена (см. работу [47]) эффективная толщина выросшей плёнки h_{eff} - толщина равномерно распределенного по поверхности стекла слоя металла, имеющего тот же объем, что и общая сумма объемов всех

наночастиц. Поскольку N^S - количество островков в единице площади, h_{eff} может быть выражено следующей формулой:

$$h_{eff} = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} R^3 N^S dR \quad (3.16)$$

На Рисунке 3.18 представлены расчетные зависимости средней толщины плёнки от времени, соответствующие вариации коэффициентов диффузии и начальным концентрациям компонент.

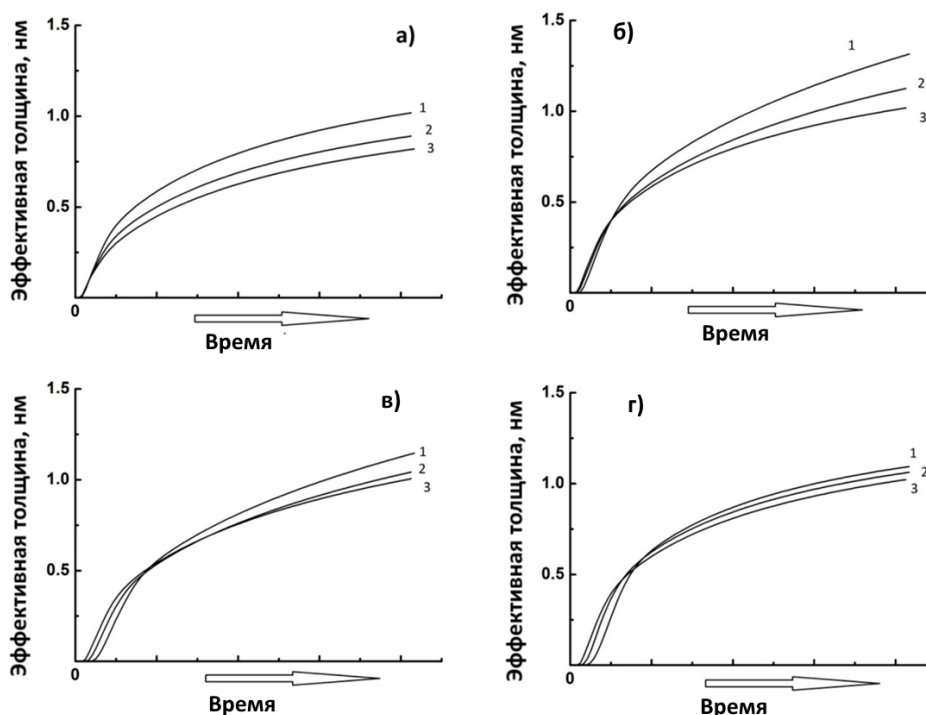


Рисунок 3.18 - Зависимость эффективной толщины плёнки от коэффициента диффузии атомарного серебра: $D_{Ag0} = 30$ (1), $D_{Ag0} = 20$ (2), $D_{Ag0} = 10$ $\text{нм}^2/\text{сек}$ (3) - (а); коэффициента диффузии водорода: $D_{H0} = 15$ (1), $D_{H0} = 75$ (2), $D_{H0} = 3 \cdot 10^2$ $\text{нм}^2/\text{сек}$ (3) - (б); начальной концентрации водорода у поверхности стекла: $C_{H0} = 0.15$ (1), $C_{H0} = 0.25$ (2), $C_{H0} = 0.4$ $\text{ат}/\text{нм}^3$ (3) - (в); от концентрации ионов серебра в стекле: $C_{Ag0} = 0.8$ (1), $C_{Ag0} = 1.3$ (2), $C_{Ag0} = 2$ $\text{ат}/\text{нм}^3$ (3) - (г).

Как можно увидеть из результатов моделирования, функция распределения островков и эффективная толщина плёнки зависит от многих параметров: коэффициентов диффузии (температуры), начальных концентраций ионов серебра

и водорода, коэффициентов k_1^s и k_2^s , и многих других. Обсудим, как влияют некоторые из них на эффективную толщину плёнки.

Коэффициент D_{Ag0} практически не оказывает влияния на эффективную толщину на начальном этапе роста (Рисунок 3.18а), поскольку на этом этапе основным механизмом роста является рост через поверхностную диффузию. Когда островки вырастают, механизм сменяется на рост за счет потока из объема стекла, и уменьшение коэффициента диффузии ведёт к меньшей эффективной толщине плёнки и меньшему размеру островков.

Как следует из численных результатов (Рисунок 3.18б), большой коэффициент диффузии водорода приводит к менее толстым плёнкам. Это можно объяснить тем фактом, что восстановление серебра в этом случае идёт быстрее, быстрее достигается и пересыщение, необходимое для образования наночастиц в объеме. В результате атомарное серебро расходуется на рост этих частиц, и меньшая его часть достигает поверхности. Соответственно, уменьшается и толщина плёнки.

Количество ионов серебра, содержащегося в стекле, оказывает значительное влияние как на концентрацию наночастиц в объеме, так и на итоговую толщину островковой плёнки. Увеличение этой концентрации ведёт, во-первых, к увеличению потока серебра к поверхности, и, во-вторых, к более медленной диффузии водорода, поскольку он, вступая в реакцию с ионами серебра, не успевает продиффундировать глубоко.

В выполненных экспериментах по росту островковых плёнок серебра [47] концентрация водорода C_{H0} была меньше, чем концентрация серебра C_{Ag0} примерно на порядок величины или сравнима с ней, поэтому эффект от их изменения концентрации схож (см. Рисунки 3.18в,г). Уменьшение концентраций C_{Ag0} и C_{H0} приводит к более медленному формированию атомарного серебра, поэтому требуется больше времени для накопления достаточного для нуклеации

пересыщения. В связи с этим островковая плёнка начинает расти позже. Также нетрудно заметить, что малые концентрации (но всё ещё достаточные для нуклеации) приводят к появлению более толстых плёнок. Возможным объяснением может быть то, что максимальное пересыщение в объеме стекла становится меньше, и нуклеация объемных наночастиц существенно замедляется, поэтому большее количество атомов серебра достигает поверхности.

Рассмотрим более детально динамику роста наноостровков. Процесс формирования плёнки, как было получено из моделирования, заканчивается в течение нескольких минут (или десятков минут, в зависимости от температуры) после начала отжига. За это время в объеме стекла скапливается достаточное количество атомного серебра, и начинается стадия формирования и роста наночастиц в объеме, как описано в предыдущей части работы. Наночастицы – сильный сток для серебра, и его поток к поверхности ослабевает и затем практически прекращается. Начиная с этого момента, рост наноостровков заканчивается и дальнейший отжиг не приводит к существенному изменению их концентрации. Этот результат демонстрирует хорошее качественное совпадение с экспериментальными данными (см. Рисунок 3.15), из которых видно, что количество островков на плёнке, отожжённой в течение 5 минут, существенно отличается от плёнки, отожжённой в течение 10 минут, тогда как структура и толщина островковых плёнок, отожженных в течение 10 и 330 минут весьма схожи.

3.4 Заключение к третьей главе

В настоящей главе показано, что отжиг стекол, содержащих ионы серебра в водородной атмосфере является эффективным способом для получения стеклометаллических композитных материалов. Разработана модель, позволяющая предсказать распределение наночастиц как в объеме, так и на поверхности стекла при различных условиях отжига образца, от которого

критическим образом зависят свойства композита. Модель предсказывает два качественно различных распределения наночастиц в стекле после процесса отжига: равномерное и квазислоистое. То, какой из типов распределений реализуется, зависит, в основном, от коэффициента диффузии атомарного серебра. С увеличением этого коэффициента происходит переход от равномерного распределения к квазислоистому. Численными методами было показано, что при увеличении концентрации серебра расстояние между слоями уменьшается. Результаты моделирования имеют хорошее качественное совпадение с известными экспериментальными данными.

Также в главе представлены разработанные методики управления расстоянием между слоями. Так, меняя давление водорода во время эксперимента, или применяя двухстадийную методику, состоящую из ионного обмена и обратного обмена, в некоторых случаях возможно получать эквидистантные слои, что важно для изготовления брэгговских решеток и других фотонных структур.

4 Металлические наноструктуры на поверхности стекол, формируемые с использованием термической поляризации

4.1 Описание процедуры термической поляризации и её применение для структурирования островковых плёнок

В рамках работы над диссертацией автором работы совместно с коллегами [47] была разработана и запатентована [45] методика структурирования островковых плёнок на поверхности стекла с характерным масштабом порядка 100-200 нм (см. Рисунок 4.1), которая позволяет переносить требуемый рисунок на поверхность стекла без использования сложных технических средств, и не требует вакуумирования и литографии.

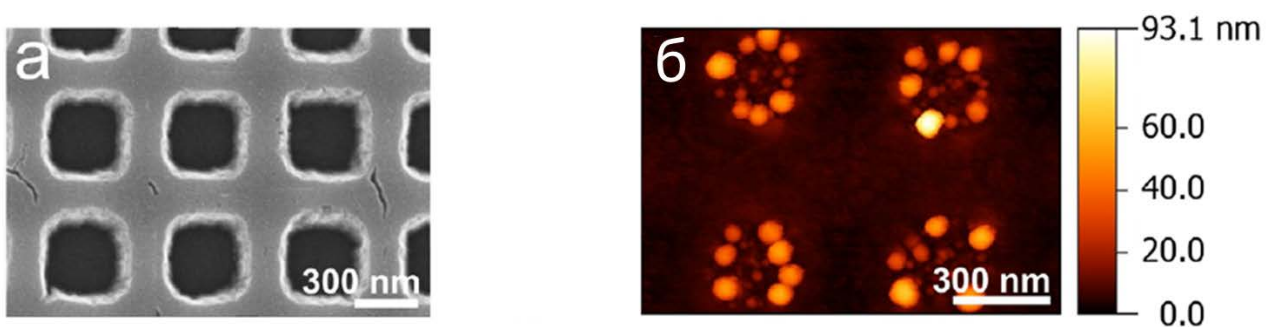


Рисунок 4.1 - СЭМ изображение части электрода, представляющего собой решетку с пустотами размером (300*300 нм), использованного для предварительной поляризации стекла (а), АСМ изображения групп наночастиц, выросших на поверхности стекла после отжига в водородной атмосфере (б)

Для структурирования островковой плёнки предлагается перед отжигом в водородной атмосфере предварительно применять термическую поляризацию с помощью электрода требуемой формы. При поляризации стекло подвергают воздействию электрического поля (напряжение между обкладками достигает порядка 500-2000V) при температурах, достаточных для активации ионной проводимости в стекле (см. Рисунок 4.2).

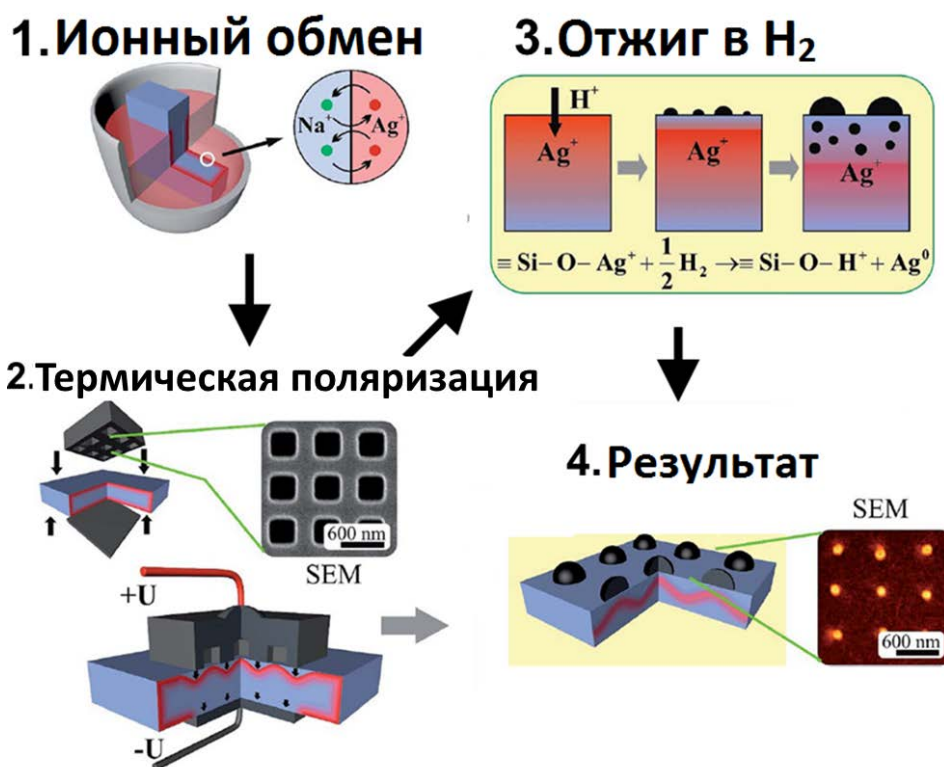


Рисунок 4.2 - Схематическое изображение метода структурирования островковой пленки на поверхности стекла: ионный обмен, термическая поляризация, отжиг в водородной атмосфере. Врезки на шаге 2 и 4- СЭМ изображения электрода и получившихся структур [46].

Поляризация стекла вызывает изменения в составе, свойствах и морфологии его приповерхностной области, и существенно влияет на конечное распределение наночастиц на поверхности и в объеме стекла. Для понимания всех этапов формирования групп островковых плёнок, эти изменения были также подробно исследованы автором диссертации (см. Приложение).

Поляризация позволяет модифицировать функцию распределения ионов серебра в стекле, заглубив их в тех местах, которых касался электрод. В свою очередь, эта глубина зависит от электрического напряжения, приложенного при поляризации, и температуры процесса (см. Приложение).

При последующем отжиге в водороде ионы серебра из заглубленных областей после восстановления не успевают продиффундировать до поверхности стекла и образовать наночастицы, поэтому в этих местах островковая плёнка не растёт (см. Рисунок 4.3). Следует отметить что разрешение метода (100-200нм)

ограничено влияние диффузии ионов серебра при термической поляризации, а также градиентом электрического поля у краев электрода.

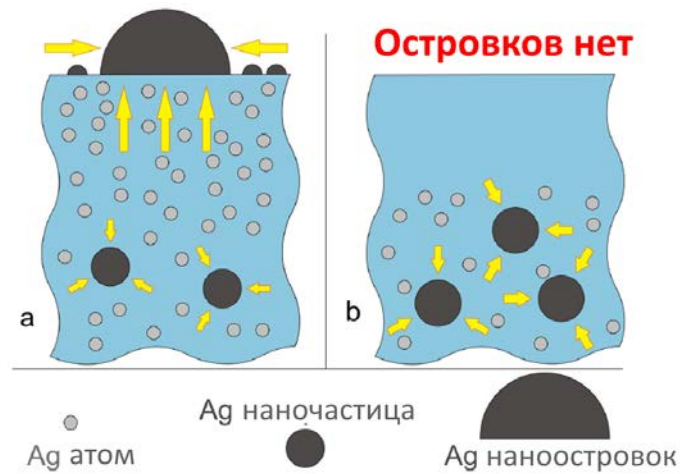


Рисунок 4.3 - Схема роста наночастиц и островков в обычном стекле (а) и в области, подвергнутой воздействию электрического поля (б).

4.2 Рост металлических дендритных структур на катодной стороне стекла при обработке электрическим полем и их некоторые применения

Помимо процессов, происходящих на анодной стороне образца при поляризации, были изучены также явления, имеющие место на катодной стороне. В работе [119] автором диссертации было показано, что при поляризации стекла под катодом образуются дендритоподобные структуры (см. Рисунок 4.4). Для этого была изготовлена серия образцов с разной плотностью прошедшего заряда. Описание образцов представлено в Таблице 4.1

Таблица 4.1 – Параметры термической поляризации образцов

Образец	D1	D2	D3	D4
Плотность прошедшего заряда, мКл/см ²	3.0	10.3	22.5	32.3

Как видно из Рисунка 4.4, в прикатодной области формируются дендриты, плотность которых увеличивается с увеличением плотности прошедшего заряда.

При настройке конфокального микроскопа на различную глубину в подповерхностной области была оценена характерная толщина слоя, в которой локализуются дендриты. Оценка показала, что толщина слоя зависит от величины прошедшего заряда и увеличивается от ~ 0.5 до 3 мкм (при оценке использовалась величина показателя преломления стекла 1.5). Поскольку характерные размеры таких дендритоподобных структур в плоскости значительно превышают их характерные размеры по глубине, то при данных плотностях прошедшего заряда дендриты можно считать квазидвумерными.

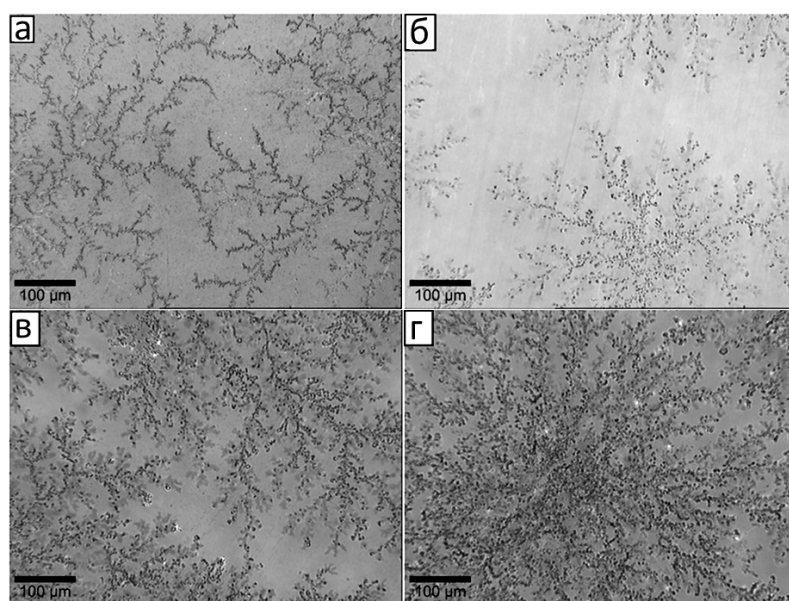


Рисунок 4.4 - Оптическое изображение катодной поверхности ионообменных стекол после поляризации при различной плотности прошедшего заряда: D1 (а), D2 (б), D3 (в), D4 (г).

Механизм образования дендритов при поляризации стекла можно представить следующим образом. На начальном этапе, в результате дрейфа ионов серебра под действием электрического поля и их восстановления на катоде, на поверхности стекла формируются зародыши металлической фазы. На следующем этапе происходит диффузионный рост зародышей и образование островков, некоторые из которых становятся источниками роста дендритов. Под действием сильного электрического поля такого островка (находящегося в контакте с катодом) происходит электродиффузия ионов серебра из стекла на островок и его рост в подповерхностную область стекла. При достижении определенных

размеров происходит ветвление вершины канала вследствие возникновения морфологической неустойчивости типа Маллинза-Секерки [27] с усилением бесконечно малых возмущений одной или нескольких пространственных гармоник, исследованной во второй главе настоящей диссертации. Триггерами неустойчивости могут быть тепловые флуктуации, осцилляции скорости роста вершины дендрита, флуктуации электрического поля [120]. Поскольку ионы серебра сосредоточены в приповерхностной области стекла, то и рост дендрита происходит, главным образом, в плоскости, параллельной поверхности.

Одним из перспективных применений серебряных дендритов является их использование в качестве SERS-активных подложек [121] для обнаружения сверхмалых количеств вещества. Эта методика, благодаря локальному усилению электрического поля падающей световой волны возле поверхности в несколько десятков-сотен раз, позволяет достичь колоссального усиления нелинейных эффектов, в частности, рамановского рассеяния в 10^7 - 10^9 раз, и таким образом, детектировать даже отдельные молекулы на поверхности SERS-активной подложки. В связи с этим были проведены исследования полученных дендритных структур на поверхности стекла в качестве SERS-подложек. Для этого на дендриты была нанесена капля красителя Родамин 6G (R6G). Далее были сняты рамановские спектры полученных подложек, возбуждаемые лазером с длиной волны 532нм и регистрируемых спектрометром Witec Alpha 300R, снаряженным конфокальным оптическим микроскопом. Такая конфигурация позволяет делать 3D-картирование сигнала с абсолютной точностью до 0.25 мкм. На Рисунке 4.5(а,б) представлены оптическое изображение участка поверхности одного из образцов и карта по интенсивности рамановской линии R6G 1350 см^{-1} этого участка, соответственно. Экспозиция в каждой точке составляла 1 секунду. Темные пятна на Рисунке 4.5а соответствуют концам ветви дендрита, вышедшим на поверхность. Как видно из рисунков, наиболее яркие пятна на карте интенсивности соответствуют участкам, где дендрит выходит на поверхность. Некоторый вклад в интенсивность сигнала дает также островковая пленка, поскольку менее яркие пятна на карте интенсивности проявляются и на участках,

где дендрит не выходит на поверхность. На Рисунке 4.6 представлен рамановский спектр, соответствующий одному из ярких пятен на карте интенсивности. Этот спектр имеет хорошее отношение сигнал/шум и вполне пригоден для идентификации R6G с концентрацией порядка микромоля на литр. Следует отметить, что сигнал регистрируется с площади $\sim 1 \text{ мкм}^2$, на котором в среднем находятся 10^6 молекул родамина, что примерно соответствует одному монослою молекул.

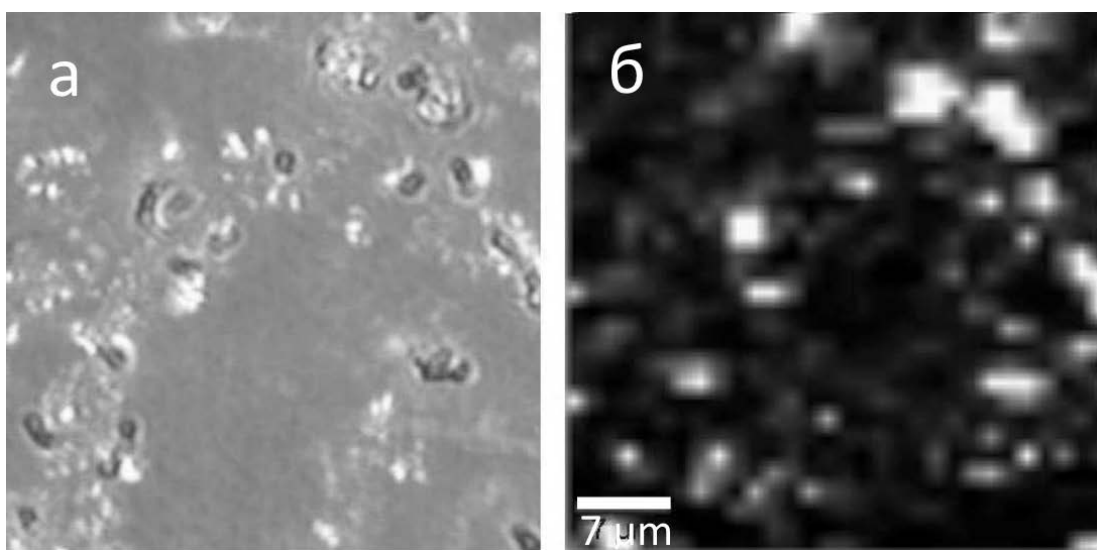


Рисунок 4.5 - Оптическое изображение участка поверхности образца D2 с дендритом (а) и карта интенсивности SERS этого участка, построенная для рамановской линии 1350 см^{-1} родамина 6G (б)..

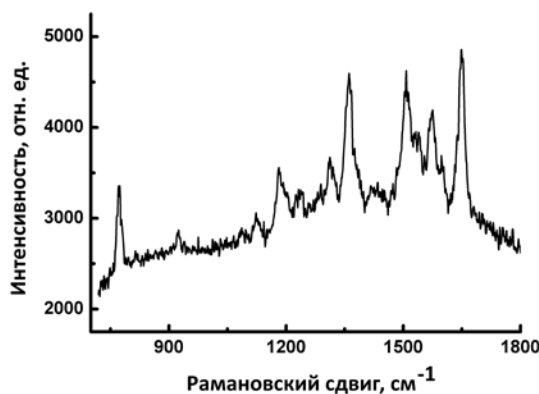


Рисунок 4.6 - Спектр SERS R6G, соответствующий одному из наиболее ярких пятен на карте интенсивности на Рисунке 4.5.

Наибольшее усиление полезного сигнала была обнаружено на образце D2 с плотностью протекшего заряда 10.3 мКл/см^2 (см. Рисунок 4.7). По-видимому, этот факт можно объяснить неглубоким залеганием дендритов под поверхностью стекла. Таким образом, предпочтительно использовать подложки с протекшим зарядом порядка $5\text{-}15 \text{ мКл/см}^2$. При меньшем заряде плотность дендритов слишком мала, при большем - они залегают слишком глубоко и коэффициент усиления уменьшается.

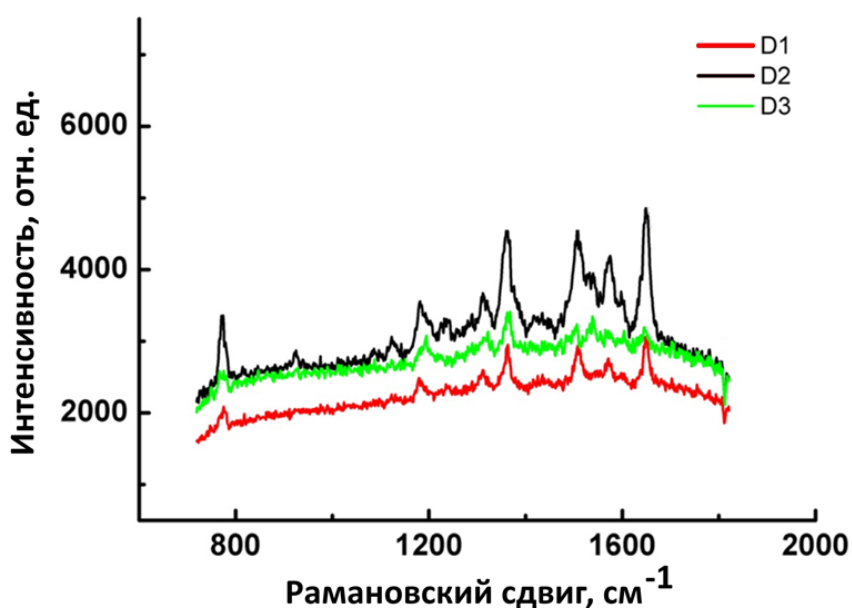


Рисунок 4.7 - Сравнение спектров SERS R6G, полученных с использованием в качестве подложки соответствующих образцов с дендритными структурами. Максимальное усиление соответствует образцу D2. Образцы D1 и D3 демонстрируют меньшее усиление сигнала.

4.3 Заключение к четвертой главе

В этой главе рассмотрены процессы, протекающие при термической поляризации стекла, и описан механизм структурирования наночастиц, формирующихся на анодной поверхности стекла. Также приведены экспериментальные результаты по росту структурированных ансамблей наночастиц. В последней части главы рассмотрены явления, протекающие на

обратной (катодной) стороне стекла во время термической поляризации – образование серебряных дендритоподобных структур, и описан механизм их формирования на основе теории морфологической устойчивости Маллинза и Секерки, рассматриваемой во второй главе. При проявлении небольшого возмущения на поверхности в виде зародыша серебра, оно тут же разрастается, принимая дендритоподобную структуру. Также рассмотрены некоторые применения таких структур, в частности, как подложек для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии.

Заключение

В диссертационной работе рассмотрен и исследован ряд проблем, связанных с зарождением и эволюцией новой фазы в диэлектрических и полупроводниковых системах. В качестве объектов исследования были выбраны материалы и методы, востребованные в настоящий момент наукой и технологией: тонкие пленки широкозонных полупроводников, таких как GaN, растущих с использованием HVPE и MBE методик, и стеклометаллические композитные материалы, изготавливаемые методом отжига ионообменных стекол в водородной атмосфере. Основные результаты диссертации сводятся к следующему:

1. Исследована морфологическая устойчивость многокомпонентных систем сферической и планарной форм. Показано, что критерий устойчивости для многокомпонентной системы с химическими реакциями схож с критерием для однокомпонентной, и роль пересыщения в нём играет сродство химической реакции. Кинетические характеристики определяются обобщёнными коэффициентами, которые зависят от свойств отдельных компонент. Теория применена к росту плёнок GaN методами MBE и HVPE и найдены условия роста, при которых на поверхности образуется меньшее количество дефектов по данному механизму.
2. Рассмотрены процессы формирования наночастиц металла в объеме стекла при его отжиге в водородной атмосфере. Построена физическая и математическая модели эволюции ансамбля наночастиц.
3. На основе разработанного автором диссертации программного обеспечения, позволяющего провести численное моделирование процесса образования и роста наночастиц в матрице стекла, выполнена серия численных экспериментов, которые впервые позволили объяснить известные из литературы экспериментальные данные и показать, что возможно формирование двух качественно различных распределений наночастиц по глубине: монотонное распределение и, так называемые, слои Лизеганга,

когда наночастицы отсутствуют на определенных глубинах от поверхности стекла.

4. Показано, что при подборе подходящего начального распределения ионов серебра в стекле можно получать при отжиге в водороде эквидистантные слои наночастиц, что может быть полезно для изготовления фотонных кристаллов и брэгговских решеток.
5. Исследованы процессы, происходящие на поверхности стекла. Показано, что в результате проникновения водорода в объем стекла с последующим восстановлением ионов серебра, появляется диффузионный поток серебра к поверхности стекла. Это приводит к образованию островковой пленки.
6. Предложен механизм управления структурой плёнки посредством термической поляризации, который позволяет создавать островковую пленку на поверхности стекла по заданному шаблону с характерным разрешением до 100-200нм, и в частности, получать единичные островки металла размером в десятки нанометров.
7. Исследовано образование дендритоподобных структур серебра на катодной стороне стекла при приложении к нему постоянного электрического поля. Продемонстрировано, что такие структуры могут быть применены для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии

Предложенные в работе теоретические модели хорошо описывают экспериментальные данные и могут быть применены при изготовлении СМНК и для улучшения качества выращиваемых эпитаксиальных слоев нитрида галлия. Полученные теоретические результаты не ограничиваются наночастицами серебра и GaN. Они могут быть применены и при рассмотрении роста других полупроводников и химических реакций, а модели образования наночастиц серебра – для других материалов, например, меди или золота.

Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н. Андрею Александровичу Липовскому за руководство научной работой, д.ф.-м.н. Сергею Арсеньевичу Кукушкину за многочисленные плодотворные беседы и рекомендации по теме диссертации, а также всему коллективу научной группы за содействие в исследованиях и подготовке образцов.

Список терминов и сокращений

Морфологическая устойчивость – устойчивость структуры к малым искажениям формы.

ННК – нитевидные нанокристаллы

Стеклометаллические наноконпозиты (СМНК) - стекла, содержащие в объеме и на поверхности металлические наночастицы

Наноостровковая плёнка – пленка, состоящая из отдельных капелек (островков) вещества размером от единиц до десятков нанометров.

SERS (от англ. surface-enhanced Raman scattering) – поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние.

Отжиг – процедура обработки стекла при температуре 150-500 С, длительностью от минут до десятков часов. Отжиг может производиться в различных условиях, например, в атмосфере водорода

Ионный обмен – замещение ионов металлов, содержащихся в стекле, ионами других металлов при погружении стекла в расплав соответствующих солей.

Термическая поляризация (термический полинг) - процедура тепловой обработки стекла, к которому приложено электрическое напряжение, при температуре 150-500 С, длительностью от минут и до десятков часов. В результате в стекле происходит полевой дрейф ионов металлов к катодной стороне, в результате чего изменяется локальный состав стекла в прианодной области. В ней появляется область пространственного заряда, стекло становится *поляризованным* и теряет центральную симметрию.

Слой Лизеганга (в применении к наночастицам) – тип пространственного распределения наночастиц по объему стекла, отличающийся наличием чередующихся областей, в которых присутствуют и отсутствуют наночастицы.

Критический радиус – такой радиус зародыша новой фазы, при котором он находится в неустойчивом равновесии: при увеличении радиуса, зародышу энергетически выгодно увеличивать размеры, при уменьшении – растворяться.

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

МОСVD (от англ. Metalorganic chemical vapor deposition) - метод химического осаждения из газовой фазы путём термического разложения металлоорганических соединений для получения материалов (металлов и полупроводников), в том числе путём эпитаксиального выращивания.

HVPE (от англ. Hydride vapor phase epitaxy) - хлоридно-гидридная газофазная эпитаксия

МВЕ (от англ. Molecular beam epitaxy) - молекулярно-лучевая эпитаксия

Список литературы

1. Bai, H. Functional composite materials based on chemically converted graphene / H. Bai, C. Li, G. Shi // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – №. 9. – P. 1089-1115.
2. Prewo, K. M. Fiber reinforced glasses and glass-ceramics for high performance applications / K. M. Prewo, J. J. Brennan, G. K. Layden // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1986. – V. 65. – №. 2. – P. 305-322.
3. Wambua, P. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? / Wambua P., J. Ivens, I. Verpoest // *Composites science and technology*. – 2003. – V. 63. – №. 9. – P. 1259-1264.
4. Guo, C. X. A Hierarchically Nanostructured Composite of MnO₂/Conjugated Polymer/Graphene for High-Performance Lithium Ion Batteries/ C. X. Guo, M. Wang, T. Chen, X. W. Lou, C. M. Li // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – V. 1. – №. 5. – P. 736-741.
5. Strite S., GaN, AlN, and InN: a review / S. Strite, H. Morkoç // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1992. – V. 10. – №. 4. – P. 1237-1266.
6. Smorchkova, I. P. AlN/GaN and (Al, Ga) N/AlN/GaN two-dimensional electron gas structures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy / I. P. Smorchkova, L. Chen, T. Mates, L. Shen, S. Heikman, B. Moran, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 90. – №. 10. – P. 5196-5201.
7. Bunshah, R. F. Hard coatings / R. F. Bunshah, C. V. Deshpandey // *Vacuum*. – 1989. – V. 39. – №. 10. – P. 955-965.
8. Amano, H. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer / H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda // *Applied Physics Letters*. – 1986. – V. 48. – №. 5. – P. 353-355.
9. Nakamura, S. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth / S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno // *Applied physics letters*. – 1991. – V. 58. – №. 18. – P. 2021-2023.
10. Nikishin, S. A. High quality GaN grown on Si (111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia / S. A. Nikishin, N. N. Faleev, V. G. Antipov, S. Francoeur, L. G. De Peralta, G. A. Seryogin, S. N. G. Chu // *Applied physics letters*. – 1999. – V. 75. – №. 14. – P. 2073-2075.
11. Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер – пер. с англ. – Москва: Мир, 1974.
12. Chakravorty, D. Microstructural studies of glass-metal composites produced by ion-exchange and hydrogen treatments / D. Chakravorty, A. Shuttleworth, P. H. Gaskell // *Journal of Materials Science*. – 1975. – V. 10. – №. 5. – P. 799-808.

13. Юмашев, К. В. Нелинейная спектроскопия фосфатных стекол с наночастицами селенида кадмия / К. В. Юмашев, А. М. Маляревич, Н. Н. Поснов, В. П. Михайлов, А. А. Липовский, Е. В. Колобкова, В. Д. Петриков // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25. – №. 8. – С. 735.
14. Липовский, А. А. Оптическое просветление ионообменных стекол с наночастицами меди под действием электрического поля / А. А. Липовский, В. Г. Мелехин, В. Д. Петриков // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – №. 6. – С. 89-94.
15. Kaganovskii, Y. Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: the model / Y. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina, // Journal of non-crystalline solids. – 2007. – V. 353. – №. 22. – P. 2263-2271.
16. Estournes, C. Reduction of copper in soda-lime-silicate glass by hydrogen / C. Estournes, N. Cornu, J. L. Guille // Journal of non-crystalline solids. – 1994. – V. 170. – №. 3. – P. 287-294.
17. Fukumi, K. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties / K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, J. Hayakawa, M. Satou // Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – №. 6. – P. 3075-3080.
18. Gonella F. Silver doping of glasses / F. Gonella // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – №. 5. – P. 6693-6701.
19. Jiménez, J. A. Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses / J. A. Jiménez, S. Lysenko, H. Liu // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – №. 5. – P. 054313.
20. Hill, K. O. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview / K. Hill, G. Meltz // Journal of lightwave technology. – 1997. – V. 15. – №. 8. – P. 1263-1276.
21. Chervinskii, S. Out-diffused silver island films for surface-enhanced Raman scattering protected with TiO₂ films using atomic layer deposition / S. Chervinskii, A. Matikainen, A. Dergachev, A. A. Lipovskii, S. Honkanen // Nanoscale research letters. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 1-8.
22. Han, Z. Plasmon-induced transparency with detuned ultracompact Fabry-Perot resonators in integrated plasmonic devices / Z. Han, S. I. Bozhevolnyi // Optics express. – 2011. – V. 19. – №. 4. – P. 3251-3257.
23. Lepienski, C. M. Electric field distribution and near-surface modifications in soda-lime glass submitted to a DC potential / C. M. Lepienski, J. A. Giacometti, G. L. Ferreira, F. L. Freire, C. A. Achete // Journal of non-crystalline solids. – 1993. – V. 159. – №. 3. – P. 204-212.
24. Volmer, M. Versuche über Kristallwachstum und Auflösung / M. Volmer, G. Adhikari // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1926. – V. 35. – №. 3. – P. 170-176.

25. Becker, R. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen / R.Becker, W. Döring //Annalen der Physik. – 1935. – V. 416. – №. 8. – P. 719-752.
26. Зельдович, Я. Б. Теория нуклеации и конденсации / Я. Б. Зельдович // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. – С. 525
27. Mullins, W. W. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow / W. W. Mullins, R. F. Sekerka //Journal of applied physics. – 1963. – V. 34. – №. 2. – P. 323-329.
28. Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer / S. Nakamura //Japanese Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 30. – №. 10A. – P. L1705.
29. Manasevit, H. M. Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates / H. M. Manasevit //Applied Physics Letters. – 1968. – V. 12. – №. 4. – P. 156-159.
30. Heying, B. Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy / B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, J. S. Speck //Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 88. – №. 4. – P. 1855-1860.
31. Bessolov, V. N. The mechanism of formation of structural V-defects in polar and semipolar epitaxial GaN films / V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, A. V. Zubkova, A. V. Osipov, T. A. Orlova, S. N. Rodin, S. A. Kukushkin //Materials Physics and Mechanics. – 2014. – V. 21. – P. 266-274.
32. Dubrovskii, V. G. New mode of vapor– liquid– solid nanowire growth / V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, N. V. Sibirev, F. Jabeen, J. C. Harmand, P. Werner //Nano letters. – 2011. – V. 11. – №. 3. – P. 1247-1253.
33. Sibirev, N. V. Effect of diffusion from a lateral surface on the rate of GaN nanowire growth / N. V. Sibirev, M. Tchernycheva, G. E. Cirlin, G. Patriarche, J. C. Harmand, V. G. Dubrovskii //Semiconductors. – 2012. – V. 46. – №. 6. – P. 838-841.
34. Tchernycheva, M. Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization / M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J. C. Harmand, L.S. Dang, J. Renard, B.Gayral, L. Nevou //Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – №. 38. – P. 385306.
35. Persson, A. I. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth / A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenström, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, L. R. Wallenberg //Nature materials. – 2004. – V. 3. – №. 10. – P. 677-681..
36. Łuczniak, B. Deposition of thick GaN layers by HVPE on the pressure grown GaN substrates / B. Łuczniak, B. Pastuszka, I. Grzegory, M. Boćkowski, G. Kamler, E. Litwin-Staszewska, S. Porowski//Journal of crystal growth. – 2005. – V. 281. – №. 1. – P. 38-46.
37. Calleja E. et al. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks / E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A.

- Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, B. Sánchez//*Physica status solidi (b)*. – 2007. – V. 244. – №. 8. – P. 2816-2837.
38. Halonen, M. Femtosecond absorption dynamics in glass-metal nanocomposites / M. Halonen, A. A. Lipovskii, Y. P. Svirko // *Optics express*. – 2007. – V. 15. – №. 11. – P. 6840-6845.
39. Reduto, I. SERS-applicable silver nanoisland film grown under protective coating / I. Reduto, S. Chervinskii, A. Matikainen, A. Baklanov, A. Kamenskii, A. Lipovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V. 541. – №. 1. – P. 012073.
40. Chervinskii, S. Formation and 2D-patterning of silver nanoisland film using thermal poling and out-diffusion from glass / S. Chervinskii, V. Sevriuk, I. Reduto, A. Lipovskii // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 114. – №. 22. – P. 224301.
41. Gonella, F. Interaction of high-power laser light with silver nanocluster composite glasses / F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, G. W. Arnold, G. Battaglin, P. Calvelli, R. Polloni, R. Bertonecello, R. F. Haglund Jr. // *Applied physics letters*. – 1996. – V. 69. – №. 20. – P. 3101-3103.
42. Fukumi, K. Au⁺-ion-implanted silica glass with non-linear optical property / K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, J. Hayakawa, M. Satou // *Japanese journal of applied physics*. – 1991. – V. 30. – №. 4B. – P. L742.
43. Berger A. Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surfaces produced by sodium-silver ion-exchange / A. Berger // *Journal of non-crystalline solids*. – 1992. – V. 151. – №. 1-2. – P. 88-94.
44. De Marchi, G. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere / G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta // *Applied Physics A*. – 1996. – V. 63. – №. 4. – P. 403-407.
45. Червинский, С.Д. Способ получения структурированных сплошных и островковых пленок на поверхности стекла/ С.Д. Червинский, А.В. Редьков, И.В. Редуто, В.Ю. Сергеев, А.А. Липовский. – Патент РФ #2562619 – дата приоритета 20.02.2014
46. Chervinskii, S. 2D-patterning of self-assembled silver nanoisland films / S. Chervinskii, I. Reduto, A. Kamenskii, I. S. Mukhin, A. A. Lipovskii // *Faraday discussions*. – 2016. – V.186 – C.107-121.
47. Redkov, A. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *Nanoscale research letters*. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 1-6
48. Hirth, J.P. Nucleation in the vapor phase / J.P.Hirth, M.G. Pound // *Progress in Material Science*. – 1963. – V.11. –C.15-40

49. Christian, J.W. The theory of transformation in metals and alloys / J.W. Christian – Oxford: Newnes, 2002 – 1200 p.
50. Volmer, M. Keimbildung in übersättigten Gebilden / M. Volmer, A. Weber //Z. phys. Chem. – 1926. – V. 119. – №. 3/4. – P. 277-301.
51. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей/ Я. И. Френкель – Киев: Киевский госуниверситет им. ТГ Шевченко, 1968. – Т. 13. – №. 2.
52. Кукушкин, С. А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – №. 10. – С. 1083-1116.
53. Pound, G. M. Heterogeneous nucleation of crystals from vapor / G. M. Pound., M. T. Simnad, L. Yang //The Journal of Chemical Physics. – 1954. – V. 22. – №. 7. – P. 1215-1219.
54. Кукушкин, С. А. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок / С. А. Кукушкин, В. В. Слезов – СПб: Наука. 1996. – 306 с.
55. Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper / W. Ostwald // Z. phys. Chem. – 1900. – V. 34. – P. 495-503.
56. Dubrovskii, V. G. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand, F. Glas //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 23. – P. 235301.
57. Dubrovskii, V. G. Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment / V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Y. B. Samsonenko, V. M. Ustinov //Physical review B. – 2005. – V. 71. – №. 20. – P. 205325.
58. Dubrovskii, V. G. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, V. M. Ustinov // Physical Review E. – 2006. – V. 73. – №. 2. – P. 021603.
59. Cirlin, G. E. Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si (111) by molecular beam epitaxy / G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, Yu. B. Samsonenko, A. D. Bouravleuv, K. Durose, Y. Y. Proskuryakov, B. Mendes, L. Bowen, M. A. Kaliteevski, R. A. Abram, D. Zeze //Physical Review B. – 2010. – V. 82. – №. 3. – P. 035302.
60. Herring, C. Structure and Properties of Thin Films / C. Herring - New York.1959 – 527 p.
61. Onsager, L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition / L. Onsager //Physical Review. – 1944. – V. 65. – №. 3-4. – P. 117.
62. Burton, W. K. Crystal growth and surface structure. Part I / W. K. Burton, N. Cabrera //Discuss. Faraday Soc. – 1949. – V. 5. – P. 33-39.

63. Mullins W. W. A simplified treatment of surface melting / W. W. Mullins //Acta Metallurgica. – 1959. – V. 7. – №. 11. – P. 746-747.
64. Кабрера, Н. Теория и практика выращивания кристаллов/ Н. Кабрера, Р.В. Колеман – пер. с англ. – Москва: Металлургия,1968. – 582 с.
65. Capaz, R. B. Ab initio studies of GaN epitaxial growth on SiC / R. B. Capaz, H. Lim, J. D. Joannopoulos //Physical Review B. – 1995. – V. 51. – №. 24. – P. 17755.
66. Ham F. S. Theory of diffusion-limited precipitation / F. S. Ham //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – V. 6. – №. 4. – P. 335-351.
67. Ландау, Л. Д. Механика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц – Москва: Гостехиздат. 1954. – 796 с.
68. Chandrasekhar, S. Hydrodynamics and hydromagnetic stability / S. Chandrasekhar – Oxford: University Press. 1961. – 704 p.
69. Коропов А. В. Морфологическая устойчивость островков малых размеров при осаждении вещества на поверхности кристалла / А. В. Коропов //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 11. – С. 2093-2097.
70. Кукушкин, С. А. Рост, структура и морфологическая устойчивость зародышей, растущих из расплавов эвтектического состава / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов //Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – №. 8. – С. 1465-1469
71. Coriell, S. R. Stability of the shape of a solid cylinder growing in a diffusion field / S. R. Coriell, R. L. Parker //Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 36. – №. 2. – P. 632-637.
72. Cahn, J.W. Crystal Growth. Suppl. J. Phys. Chem. Solids / J.W. Cahn: ed. H.S. Peiser – Oxford, 1967. – С.681.
73. Hu, Z. Morphological stability analysis of the epitaxial growth of a circular island: Application to nanoscale shape control / Z. Hu, S. Li, J. S. Lowengrub //Physica D: Nonlinear Phenomena. – 2007. – V. 233. – №. 2. – P. 151-166.
74. Nichols, F. A. Surface- and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity / F. A. Nichols, W. W. Mullins //AIME Met. Soc. Trans. – 1965. – V. 233. – P. 1840-1848.
75. Panat, R. Evolution of surface waviness in thin films via volume and surface diffusion / R. Panat, K. J. Hsia, D. G. Cahill //Journal of applied physics. – 2005. – V. 97. – №. 1. – P. 013521.
76. Кукушкин, С. А. Критерий морфологической устойчивости сферического фронта кристаллизации в многокомпонентной системе с химическими реакциями / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, А. В. Редьков //Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 12. – С. 2440-2445.

77. Калинин, И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
78. Fujieda, S. Growth Characterization of Low-Temperature MOCVD GaN–Comparison between N_2H_4 and NH_3 / S. Fujieda, M. Mizuta, Y. Matsumoto //Japanese journal of applied physics. – 1987. – V. 26. – №. 12R. – P. 2067.
79. Cadoret R. Growth mechanisms of (00.1) GaN substrates in the hydride vapour-phase method: surface diffusion, spiral growth, H_2 and $GaCl_3$ mechanisms / R. Cadoret //Journal of crystal growth. – 1999. – V. 205. – №. 1. – P. 123-135.
80. Слезов, В.В. Диффузионный распад твердых растворов / В.В. Слезов, В.В. Сагалович // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151.– С. 67–104.
81. Barin, I. Thermochemical data of pure substances/ I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W. S. Sheng. – Weinhein:VCH,1989. – 1739 p.
82. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.И. Пономарева. – СПб.:Спец. лит.,(1999). – 232 с.
83. Стрельченко С.С.. Соединения A_3B_5 / С.С. Стрельченко. – Подольск: Металлургия, 1984. – 144 с.
84. Редьков, А. В. Устойчивость поверхности упругонапряженной многокомпонентной пленки в системе с химическими реакциями / А. В. Редьков, А. В. Осипов, С. А Кукушкин //Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 12. – С. 2451-2457.
85. Mullins, W. W. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy / W. W. Mullins, R. F. Sekerka //Journal of applied physics. – 1964. – V. 35. – №. 2. – P. 444-451.
86. Карпов, S. Y. Surface kinetics of GaN evaporation and growth by molecular-beam epitaxy / S. Y. Karpov, R. A. Talalaev, Y. N. Makarov, N. Grandjean, J. Massies, B. Damilano //Surface science. – 2000. – V. 450. – №. 3. – P. 191-203.
87. Koleske, D. D. Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties / D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, W. J. DeSisto, R. J. Gorman //Journal of applied physics. – 1998. – V. 84. – №. 4.
88. Кукушкин, С. А. Самоорганизация при зарождении многокомпонентных пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов //Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – №. 7. – С. 2127-2132.
89. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации // Г. Николис, И. Пригожин. –пер. с англ. – Москва: Мир, 1979. – 503 с.
90. Freund, L. B. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution / L. B. Freund, S. Suresh – Cambridge: University Press, 2003. – 802 p.

91. Kobayashi, Y. Effect of strain on source gas decomposition and group V desorption in metalorganic vapor phase epitaxy studied by surface photo-absorption / Y. Kobayashi, N. Kobayashi // *Journal of crystal growth*. – 1994. – V. 145. – №. 1. – P. 17-21.
92. Grandusky, J. R. Density functional calculations of the strain effects on binding energies and adatom diffusion on (0001) GaN surfaces / J. R. Grandusky, V. Jindal, J. E. Reynolds, S. Guha, F. Shahedipour-Sandvik, // *Materials Science and Engineering: B*. – 2009. – V. 158. – №. 1. – P. 13-18.
93. Kukushkin, S. A. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles / S. A. Kukushkin, A. V. Osipov // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – №. 2. – P. 024909.
94. Brandt, O. Surface kinetics of zinc-blende (001) GaN / O. Brandt, H. Yang, K. H. Ploog // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54. – №. 7. – P. 4432.
95. Кукушкин, С.А. Механизм и кинетика начальных стадий роста пленки GaN / С.А. Кукушкин, В.Н. Бессолов, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т.44. – С.1337-1343.
96. Krost, A. GaN-based epitaxy on silicon: stress measurements / A. Krost, A. Dadgar, G. Strassburger, R. Clos // *Physica status solidi (a)*. – 2003. – V. 200. – №. 1. – P. 26-35.
97. Телятник, Р. С. Релаксация деформаций несоответствия за счет пор и отслоений и условия образования дислокаций, трещин и гофров в эпитаксиальной гетероструктуре AlN (0001)/SiC/Si (111) / Р. С. Телятник, А. В. Осипов, С. А. Кукушкин // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – №. 1. – С. 153-162.
98. Piquette, E. C. Effect of buffer layer and III/V ratio on the surface morphology of GaN grown by MBE / E. C. Piquette, P. M. Bridger, R. A. Beach, T. C. McGill // *MRS Proceedings*. – 1998. – V. 537. – P. G3. 77.
99. Sanchez-Garcia, M. A. The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN-and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si (111) / M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, R. Beresford // *Journal of crystal growth*. – 1998. – V. 183. – №. 1. – P. 23-30.
100. Tarsa, E. J. Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy/ E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. Den Baars, J.S. Speck. // *Journal of applied physics*. – 1997. – V. 82. – №. 11. – P. 5472-5479.
101. <http://menzel.de>
102. Sum, T. C. Proton beam writing of erbium-doped waveguide amplifiers / T.C. Sum, A.A. Bettiol, K. Liu, M.Q. Ren, E.Y.B. Pun, S. Venugopal Rao, J.A. van Kan, F. Watt // *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2005. – V. 231. – №. 1. – P. 394-399.
103. Linares, J. New glasses for graded-index optics: influence of non-linear diffusion in the formation of optical microstructures / J. Linares, D. Sotelo, A. A. Lipovskii, V. V. Zhurikhina, D. K. Tagantsev, J. Turunen // *Optical Materials*. – 2000. – V. 14. – №. 2. – P. 145-153.
104. Tervonen, A. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review / A. Tervonen, B. R. West, S. Honkanen // *Optical Engineering*. – 2011. – V. 50. – №. 7. – P. 071107-071107-15.
105. Mohr, C. Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass induced by thermally assisted hydrogen permeation / C. Mohr, M. Dubiel, H. Hofmeister // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13. – №. 3. – P. 525-536.
106. Mock, J. J. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles / J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – №. 15. – P. 6755-6759.
107. Redkov, A. V. Formation and self-arrangement of silver nanoparticles in glass via annealing in hydrogen: The model / A.V. Redkov, V. V. Zhurikhina, A. A. Lipovskii // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – V. 376. – P. 152-157.
108. Lupascu, A. Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities / A. Lupascu, A. Kevorkian, T. Boudet, D. Persegol, M. Levy // *Optical Engineering*. – 1996. – V. 35. – №. 6. – P. 1603-1610.
109. Лифшиц, Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – Москва: Наука, 1979. – 527 с.
110. Редьков, А. В. Формирование композитных материалов на основе стекол, содержащих восстановитель / А. В. Редьков // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – №. 9. – С.1758-1763
111. Afrosimov, V. V. Mass transfer in thermo-electric-field modification of glass-metal nanocomposites / V.V. Afrosimov, B.Ya. Ber, V.V. Zhurikhina, M.V. Zamoryanskaya, D.Yu. Kazantsev, E.V. Kolesnikova, A.A. Lipovskii, V.G. Melekhin, M. I. Petrov // *Technical Physics*. – 2010. – V. 55. – №. 11. – P. 1600-1608.
112. Kuchma, A. Nucleation stage in supersaturated vapor with inhomogeneities due to nonstationary diffusion onto growing droplets / A. Kuchma, M. Markov, A. Shchekin // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2014. – V. 402. – P. 255-265.
113. Lagzi, I. Pattern transition between periodic Liesegang pattern and crystal growth regime in reaction–diffusion systems / I. Lagzi, D. Ueyama // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – V. 468. – №. 4. – P. 188-192.

114. Chopard, B. Liesegang patterns: Effect of dissociation of the invading electrolyte / B. Chopard, M. Droz, J. Magnin, Z. Rácz, M. Zrinyi // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – V. 103. – №. 10. – P. 1432-1436.
115. Redkov, A. V. Nanoscale self-arranged layers of silver nanoparticles in glass / A. V. Redkov, A. A. Lipovskii, M. Dussauze, M. Parailous, T. Cardinal // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – V. 652. – P. 235-238.
116. Kreibig, U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Springer Science & Business Media, 2013. – 535 с.
117. Zhurikhina, V. V. Ion-exchange characteristics of sodium-calcium-silicate glass: calculation from mode spectra / V. V. Zhurikhina, M. I. Petrov, K. S. Sokolov, O. V. Shustova // *Technical Physics*. – 2010. – V. 55. – №. 10. – P. 1447-1452.
118. Red'kov, A. V. Self-arrangement of periodic layers of silver nanoparticles in silicate glass / A. V. Red'kov, A. A. Lipovskii, V. V. Zhurikhina // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V. 541. – №. 1. – P. 012005.
119. Брунков, П. Н. Формирование серебряных фрактальных структур в ионообменных стеклах при полинге / П. Н. Брунков, А. А. Липовский, В. Г. Мелехин, А. В. Редьков, В. Стаценко // *Журнал технической физики*. – 2015. – Т. 85. – №. 2. – С. 112-117.
120. Kessler, D. A. Pattern selection in fingered growth phenomena / D. A. Kessler, J. Koplik, H. Levine // *Advances in Physics*. – 1988. – V. 37. – №. 3. – P. 255-339.
121. Ye, W. Controllable growth of silver nanostructures by a simple replacement reaction and their SERS studies / W. Ye, C. Shen, J. Tian, C. Wang, C. Hui, H. Gao // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11. – №. 6. – P. 1088-1093.
122. Redkov, A. V. Nanoprofiling of alkali-silicate glasses by thermal poling / A. V. Redkov, V. G. Melehin, V. V. Statcenko, A. A. Lipovskii // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – V. 409. – P. 166-169.
123. Redkov, A. V. How Does Thermal Poling Produce Interstitial Molecular Oxygen in Silicate Glasses? / A. V. Redkov, V. G. Melehin, A. A. Lipovskii // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – №. 30. – P. 17298-17307.
124. Myers, R. A. Large second-order nonlinearity in poled fused silica / R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck // *Optics Letters*. – 1991. – V. 16. – №. 22. – P. 1732-1734.
125. Miliou, A. N Modeling of the index change in K^+-Na^+ ion-exchanged glass / A. N. Miliou, R. Srivastava, R. V. Ramaswamy // *Applied optics*. – 1991. – V. 30. – №. 6. – P. 674-681.
126. Tsutsumi, K. Characteristics of swelling of sodium-potassium ion-exchanged glass waveguides / K. Tsutsumi, H. Hirai, Y. Yuba // *Electronics Letters*. – 1986. – V. 22. – №. 24. – P. 1299-1300.

127. Huheey J.E., Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity / J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, – New York: HarperCollins, 1993. – 964 c.
128. Dussauze, M. How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass? / M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, E.I. Kamitsos//The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 29. – P. 12754-12759.
129. Petrov, M. I. Polarization of glass containing fast and slow ions / M. I. Petrov, Y. A. Lepen'kin, A. A. Lipovskii //Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – №. 4. – P. 043101.
130. Sokolov, A. P. Structural order in amorphous silicon and its alloys: Raman spectra and optical gap / A. P. Sokolov, A. P. Shebanin, O. A. Golikova, M. M. Mezdrogina //Journal of non-crystalline solids. – 1991. – V. 137. – P. 99-102.

Приложение А

1 Влияние термической поляризации на состав, структуру, и рельеф стеклянной подложки

1.1 Методика эксперимента

В работах [122,123] автором диссертации были опубликованы результаты экспериментальных исследований влияния термической поляризации на структуру и состав стекла, а также выявлена характерная глубина, на которую заглубляются ионы металла при поляризации. Эти параметры оказывают существенное влияние на конечные свойства получаемого стеклометаллического композитного материала, и использовались при изучении формирования структур из наночастиц и их моделировании. В описанных ниже экспериментах использовались стандартные микроскопные слайды фирмы Menzel, состав которых приводится в Таблице 3.1 третьей главы.

Стекла были подвергнуты термической поляризации в воздушной атмосфере при температуре 250 градусов. Для поляризации использовались полированные пластины кремния размером 1x1 см², механически прижатые к стеклу как с анодной, так и с катодной сторон. Были изготовлены 8 образцов, отличающихся плотностью прошедшего заряда. При их обработке напряжение варьировалось в пределах 100-1700V, и, чтобы избежать электрического пробоя, повышалось поэтапно с шагом 100-150В. В такой конфигурации электроды не блокируют анодную и катодную поверхности от влияния атмосферы, поэтому во время процесса под воздействием больших электрических полей возможна диффузия вглубь стекла различных веществ (водорода, гидрония, и др.) из окружающей среды, которые, в свою очередь, могут возникнуть из паров воды возле анодного электрода. Заряд, прошедший через стекло, рассчитывался

интегрированием по времени тока, идущего в цепи. Морфология образцов изучалась с помощью оптического профилометра Zygo New View, который позволяет измерять высоты от 1 нанометра с субнанометровой точностью. Изменения в составе и структуре стекла изучались с помощью рамановских спектров, по методике, описанной в разделе 4.3, посвященном дендритным структурам.

1.2 Экспериментальные результаты

1.2.1 Формирование рельефа и нанопрофилирование поверхности стекла при термической поляризации

Измеренные профили поверхности анодной стороны поляризованных при разных условиях стекол представлены на Рисунке А.1. Хорошо видна ступень, соответствующая краю электрода. Также видно, что глубина профиля увеличивается при увеличении прошедшего заряда.

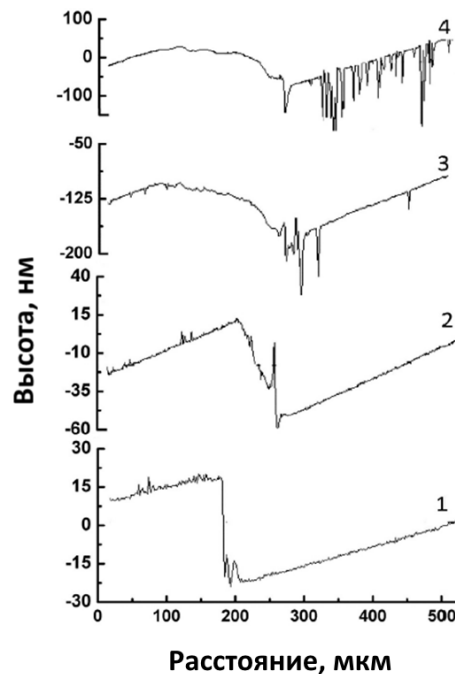


Рисунок А.1 - Профили поверхности образцов, подвергнутых термической поляризации при температуре 250С, и напряжениях, варьируемых в пределах, 100-1700V. Плотности прошедшего заряда составляли: 42.8 (1); 79.5 (2); 215.2(3); 363.5 мК/см². Нижняя (правая) часть графика соответствует области под электродом.

Следует отметить, что поверхность под электродом заглабляется относительно необработанной области. На Рисунке А.2 (а,б) изображены 3D карты поверхности, соответствующие образцам, поляризованным при различных условиях. Поляризация в мягких режимах, соответствующих малой плотности прошедшего заряда, не приводит к появлению дефектов на поверхности стекла, тогда как с увеличением плотности, под электродом начинают появляться дефекты и каналы, направленные вглубь стекла. Глубина таких каналов сопоставима с глубиной ступени у края электрода.

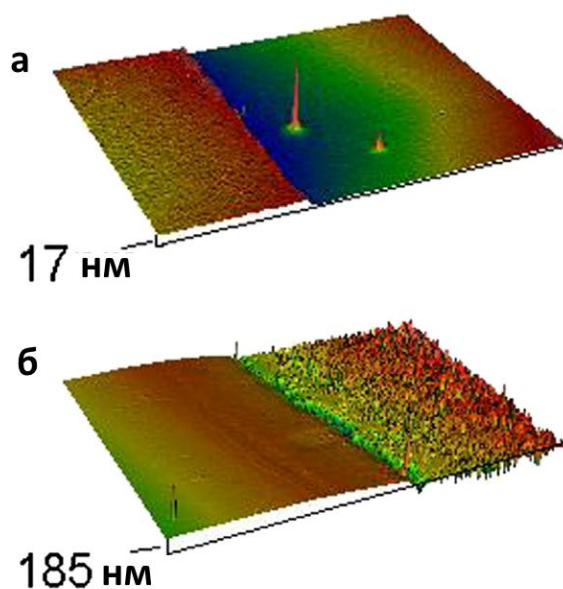


Рисунок А.2 - 3D-карты поверхности образцов поляризованных при плотности прошедшего заряда 11.4(а) и 316.5 мКл/см² (б).

1.2.2 Зависимость глубины рельефа на поверхности от плотности прошедшего заряда.

Зависимость глубины от прошедшей плотности заряда представлена на Рисунке А.3. Эта зависимость линейна для плотностей заряда менее 200 мКл/см² и насыщается примерно на глубине 190 нм, если плотности заряда выше. Образование ступени может быть объяснено моделью исключенного объема [124]. Отметим, что локальные изменения объема и рельефа поверхности наблюдались в стеклах, подверженных ионному обмену через маску, а также после электростимулированной диффузии металла из осажденной плёнки вглубь стекла [125,126]. Происхождение таких изменений может быть обусловлено заменой ионов внутри стекла на ионы другого размера. Если замена происходит на ионы большего размера, то локальный объем увеличивается, в противном случае – уменьшается. Удаление щелочных катионов из поданодной области при термической поляризации и их частичная или полная замена на более мелкие ионы водорода из окружающей атмосферы ведёт к уменьшению объема под электродом. Деформация в основном происходит перпендикулярно поверхности стекла.

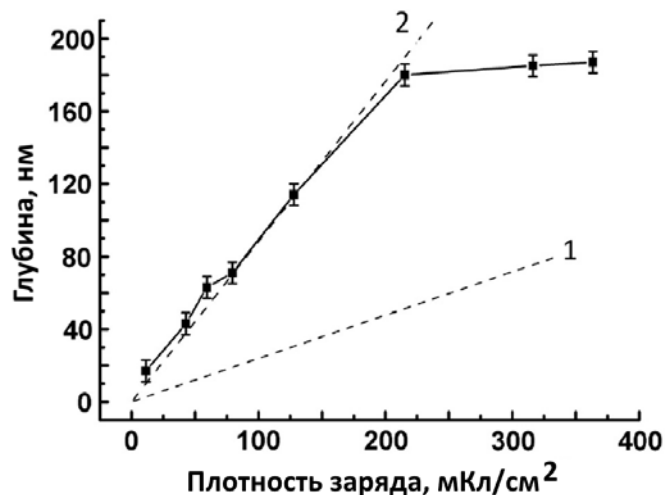


Рисунок А.3 - Глубина образовавшейся ступени (точки) и расчеты, основанные на модели исключенного объёма. 1 – с использованием радиуса иона Na⁺ по данным [127], 2 - с использованием радиуса в 1.5 раза больше.

Такое объяснение корректно только при условиях «мягкой» поляризации, когда зависимость глубины ступени от плотности заряда линейна (см. Рисунок А.3). Насыщение этой кривой связано с формированием микроканалов. Оно обусловлено неоднородностями протекания тока и локальными изменениями в составе стекла под действием сильного электрического поля. Такие изменения могут вызвать механические напряжения, превосходящие прочность стекла.

Пунктирная кривая 1 на Рисунке А.3 демонстрирует результаты выполненных в рамках модели исключенного объема вычислений, в предположении, что происходит удаление только моновалентных ионов натрия. В случае учета движения Ca^{2+} и Mg^{2+} эта кривая должна быть еще более пологой. Таким образом, модель предсказывает существенно меньшее изменение объема, чем наблюдалось в эксперименте. Формально модель совпадала бы с экспериментом, если бы радиус натрия был на 50% больше (линия 2). Такое сильное рассогласование может быть объяснено изменениями в самой структуре стекла под действием электрического поля. Это позволяет предположить, что этот механизм вносит существенный вклад в изменение локального объема.

1.2.3 Локальная неустойчивость и появление ямок роста на поверхности стекла при поляризации

При увеличении приложенного напряжения до 1000V и более, в результате поляризации на поверхности начинают образовываться случайным образом разбросанные «кратеры» или ямы размером до 5 микрон, как показано на Рисунке А.4а. Такой размер позволял исследовать их с помощью микро-рамановской техники. АСМ – профиль области, содержащей 2 кратера, представлен на Рисунке А.4б. Глубина кратеров составила около 350 нм. 3D изображение одного из кратеров, представленное на Рисунке А.4в, свидетельствует, что поверхность гладкая, и кратер не является микротрещиной.

Вероятно, причиной возникновения таких кратеров является локальная неустойчивость тока, протекающего через образец. При малых флуктуациях там, где ток становится немного больше образец нагревается сильнее, и

соответственно, происходит более высокая степень полимеризации. Вследствие этого, локальный объем стекла в этих областях уменьшается с большей скоростью, формируя локальные углубления. Аналогичный механизм развития неустойчивости растущей планарной системы представлен в главе 2 настоящей диссертации. Поскольку кратеры появляются при напряжениях, больших 1000V, можно заключить, что смена режима протекания тока с однородного на неоднородный происходит не из-за качества контактов, а возникает вследствие больших напряжений.

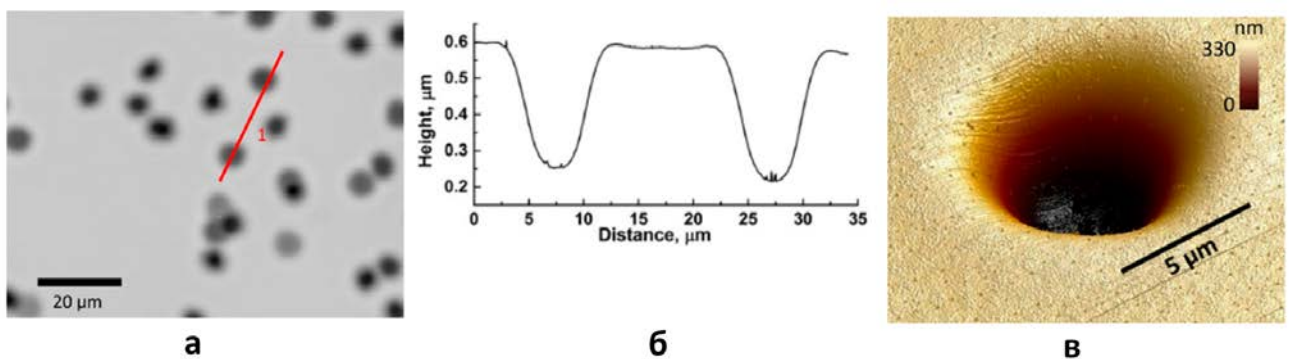


Рисунок А.4 - Оптическое изображение области, содержащей кратеры на поверхности стекла (а), АСМ-профиль двух кратеров вдоль линии 1 (б), и 3D-АСМ изображение кратера [122] (в).

1.2.4 Влияние термической поляризации на структуру и состав стекла

Чтобы оценить, до какой глубины происходят изменения в структуре стекла, были измерены рамановские спектры стекла на разном расстоянии от анодной поверхности поляризованного стекла. Следует отметить, что похожие измерения уже проводились в работе [128], где было продемонстрировано, что структура и состав прианодного слоя изменились и стали близки к кварцевому стеклу. Важно отметить, что при поляризации эта область также обогащается гидроксильными группами и молекулярным кислородом. Рамановские спектры двух образцов, измеренные на разных глубинах представлены на Рисунках А.5,

А.6. Спектры исходного и кварцевого стеклов также приведены для сравнения. Они содержат три широких линии, типичные для силикатных стеклов, а именно – линии $400\text{-}600\text{ см}^{-1}$, $700\text{-}850\text{ см}^{-1}$, $950\text{-}1250\text{ см}^{-1}$. Самый близкий к поверхности спектр содержит линию 605 см^{-1} (D2) и узкую линию 1550 см^{-1} , которая относится к молекулярному кислороду O_2 . Зависимость от глубины для линии 3600 см^{-1} (ОН) также приведена на врезке к Рисунку А.6.

Как видно на этих рисунках, наибольшие изменения в спектрах происходят в области $950\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, 1550 см^{-1} (O_2), 3600 см^{-1} . Для этих четырех линий на Рисунке А.7 приведены зависимости от глубины. Несложно увидеть, что изменения происходят на глубинах до 3 мкм . Это область, в которой щелочные ионы замещаются на водород, который, в свою очередь, инжектируется из атмосферы в результате термической поляризации. Таким образом, все изменения в составе происходят именно в этой области. Структура стекла при поляризации также меняется, и главное тому доказательство – формирование молекулярного кислорода. Также подтверждающим фактором является изменение в линии матрицы стекла $950\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, и появление линии D2.

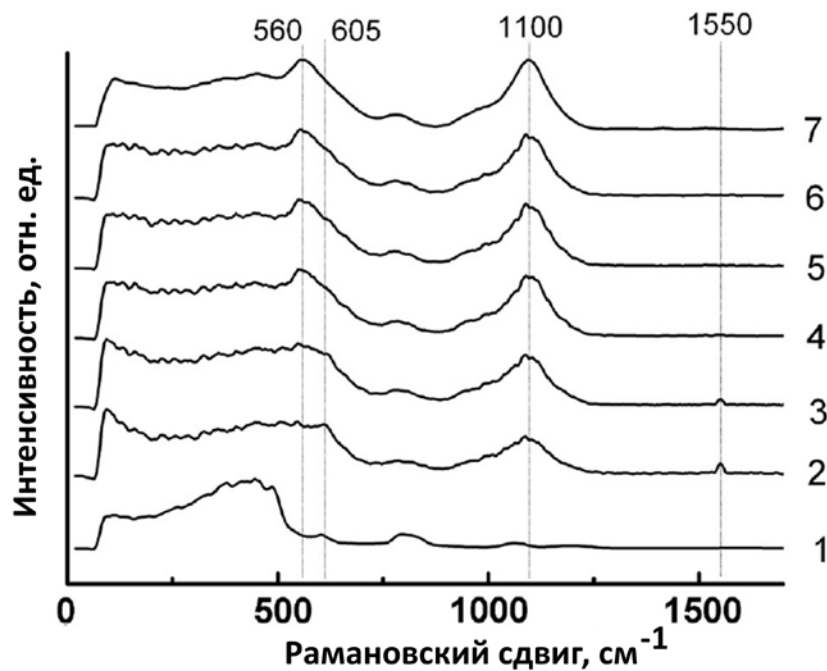


Рисунок А.5 - Рамановские спектры образца, через который плотность прошедшего заряда составила 59.3 мК/см^2 на поверхности (2), и глубинах 0.6 мкм (3), 1.3 мкм (4), 1.9 мкм (5), 2.2 мкм (6), а также спектры исходного стекла (7) и кварцевого стекла (1).

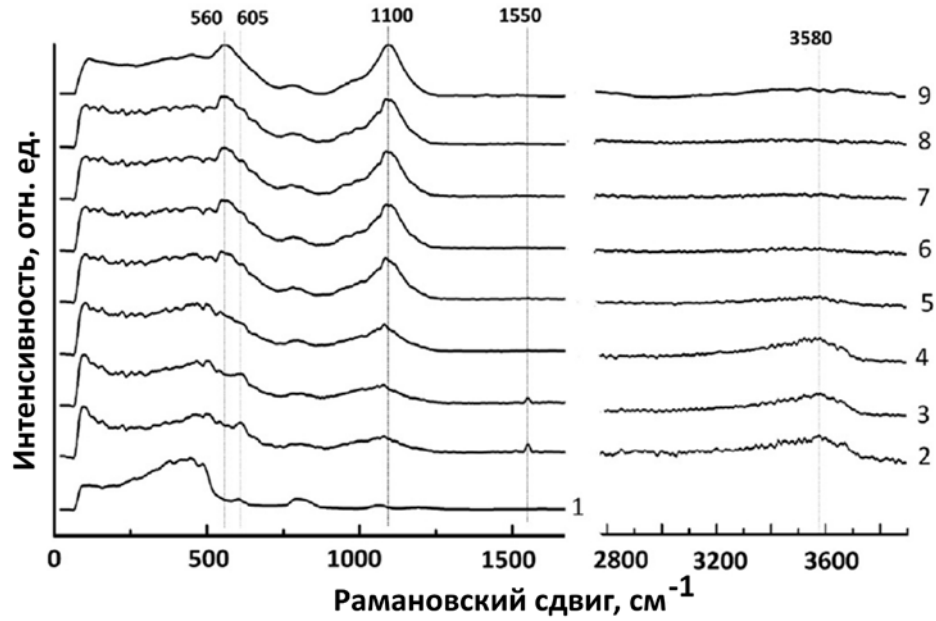


Рисунок А.6 - Рамановские спектры образца, через который плотность прошедшего заряда составила 127.9 мК/см^2 на глубинах 0.9мкм (2), 1.4 мкм (3), 2 мкм (4), 2.5 мкм (5), 3.2 мкм (6), 3.8 мкм (7), 6 мкм (8), а также спектры исходного стекла (7) и кварцевого стекла (1).

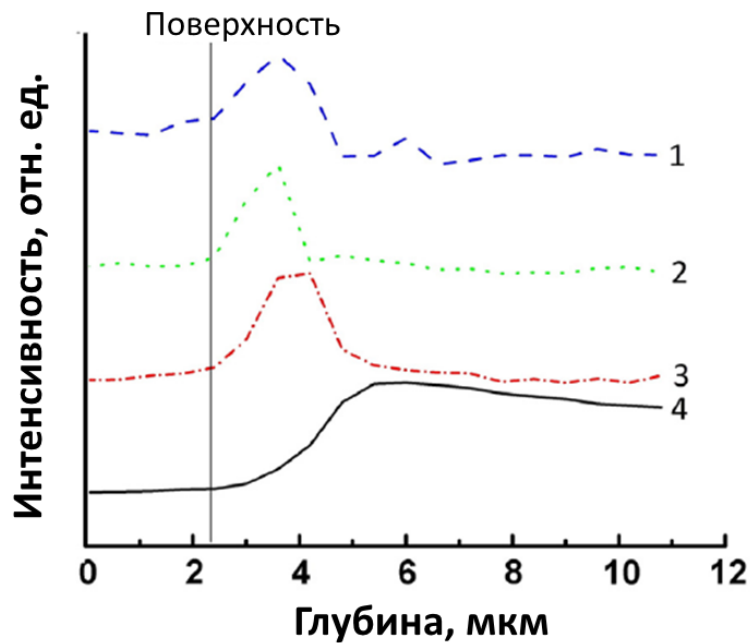


Рисунок А.7 – Зависимость от глубины интенсивностей рамановских линий 605 см^{-1} (1), 1550 см^{-1} (2), 3600 см^{-1} (3), и 1100 см^{-1} (4), измеренные на образце с плотностью прошедшего заряда 127.9 мКл/см^2

Изменения в стекле могут быть описаны следующим образом. Удаление щелочных ионов сопровождается их заменой на водород из атмосферы. Разница в подвижностях различных ионов ведёт к формированию отрицательно-заряженных немостиковых атомов кислорода и, соответственно, области пространственного заряда на фронте движения водорода [129]. Во время поляризации электрод заглубляется в поверхность стекла, в результате чего контакт электрода и поверхности улучшается. Это также приводит к предотвращению попадания ионизированных атмосферных паров в стекло под электродом. Следует отметить, что и в некоторых других работах [130] для определения разупорядоченности структуры вещества использовался аналогичный анализ рамановских спектров.

1.2.5 Формирование молекулярного кислорода и полимеризация прианодной области стекла

Также было детально исследовано выделение молекулярного кислорода в прианодной области стекла, его концентрации и глубине залегания. На Рисунке А.8 представлены опубликованные автором диссертации в работе [123] рамановские спектры образцов термически поляризованных при различных условиях во и вне «кратеров». Каждый спектр был записан при фокусировке микроскопа на глубину, в которой величина пика кислорода была максимальна. Для сравнения также приведены спектры исходного стекла и кварцевого стекла.

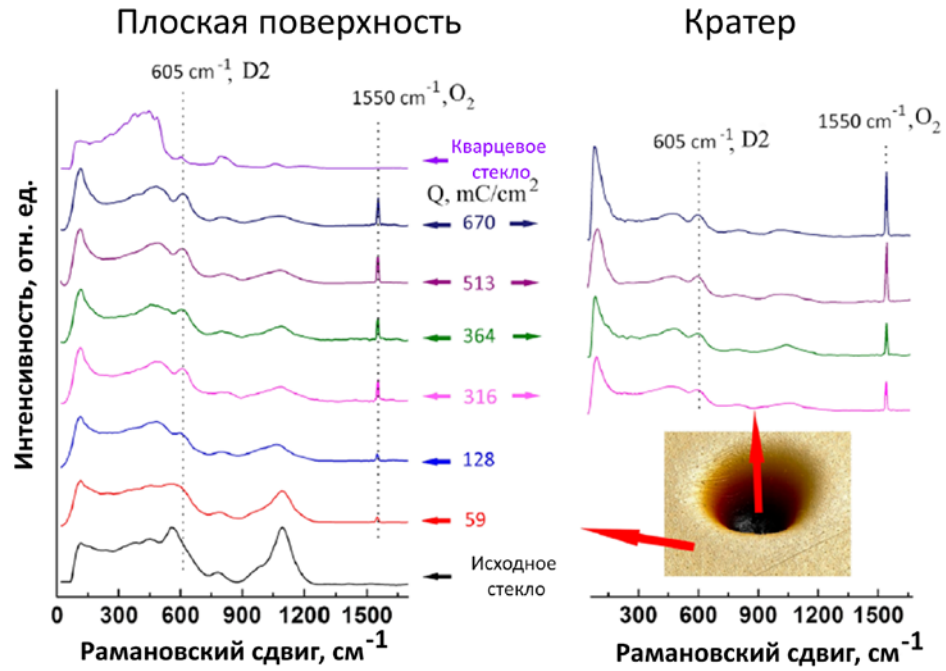


Рисунок А.8 - Рамановские спектры образцов, отличающихся различной плотностью протекшего заряда, снятые на плоской поверхности (слева), и в центре кратера (справа). Также для сравнения показаны спектры исходного и кварцевого стекол.

Нетрудно заметить, что интенсивность линии 1100 см^{-1} уменьшается с увеличением плотности прошедшего заряда, тогда как интенсивность пика кислорода (1550 см^{-1}) становится больше. Когда плотность прошедшего заряда превышает 300 мКл/см^2 , интенсивность молекулярного кислорода становится сравнимой с наиболее интенсивной линией стекольной матрицы ($400\text{--}550\text{ см}^{-1}$). Ранее такое явление нигде не наблюдалось. Также увеличивается и соотношение интенсивностей линий 605 см^{-1} и $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$, что означает уплотнение матрицы стекла. Следует отметить, что часовой отжиг поляризованного стекла ведет к исчезновению линии кислорода в спектре, и, следовательно, кислород покидает матрицу.

На Рисунке А.9 показана зависимость соотношения пика кислорода 1550 см^{-1} и линии стекольной матрицы $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$ от плотности прошедшего заряда. Эта линия была выбрана для нормировки, поскольку во время поляризации её интенсивность практически не меняется.

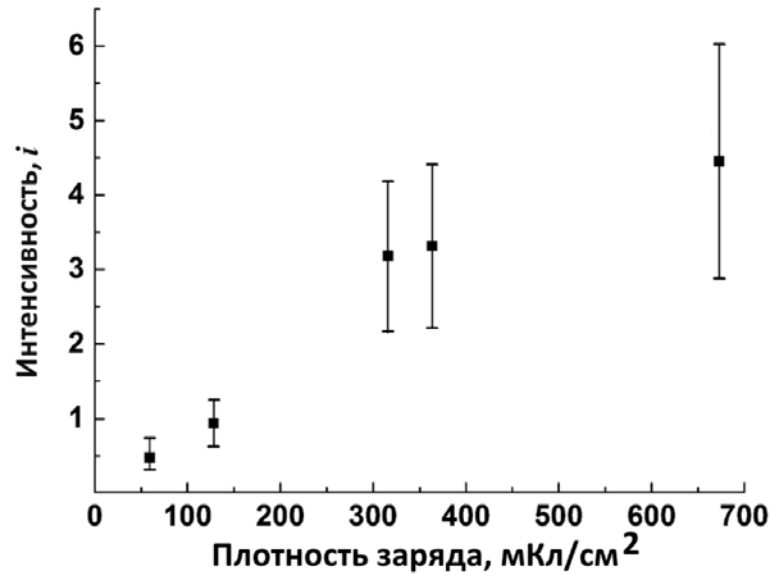


Рисунок А.9 - Соотношение интенсивности линии кислорода (1550 см^{-1}) и линии стекольной матрицы ($700\text{-}850 \text{ см}^{-1}$) для разных плотностей прошедшего заряда.

Видно, что это соотношение увеличивается с ростом плотности заряда, что соответствует результатам, полученным в предыдущих разделах этой главы (см. Рисунки А.3, А.5, А.6). Более детальные исследования этого процесса, оценки концентрации кислорода и глубины его залегания, а также механизмов его выделения были опубликованы автором диссертации в работе [123].

1.3 Нанопрофилирование поверхности стекла посредством термической поляризации

На основе проведенных исследований был предложен метод нанопрофилирования поверхности стекол. Метод аналогичен представленному в разделе 4 за исключением отсутствия ионов серебра и наночастиц на поверхности стекла. Для формирования рельефа на поверхности предлагается использовать при поляризации электрод, имеющий требуемую форму. В тех местах, где электрод при поляризации касается стекла, поверхность заглубляется относительно неполяризованной области. Таким образом формируется структура с глубиной рельефа до 200 нм. Латеральное разрешение метода определяется

боковым дрейфом щелочных ионов и зависит от величины прикладываемого электрического поля, которым определяется итоговая глубина рельефа. Для малых глубин до 50-100 нм, оно составляет 150-200 нанометров, и при увеличении требуемой глубины разрешающая способность метода падает. С помощью предложенного метода был изготовлен образец с профилированной в форме дифракционной решетки поверхностью. Электрод и АСМ-изображение решетки представлено на Рисунке А.10. Контраст рельефа поверхности, при необходимости, может быть существенно увеличен, если полученный образец обработать в кислоте, например, HF, или NH₄F. Поскольку состав стекла в поляризованной и неполяризованной областях различен, отличаются и скорости травления этих областей, поэтому при травлении полученной структуры, высота профиля изменяется.

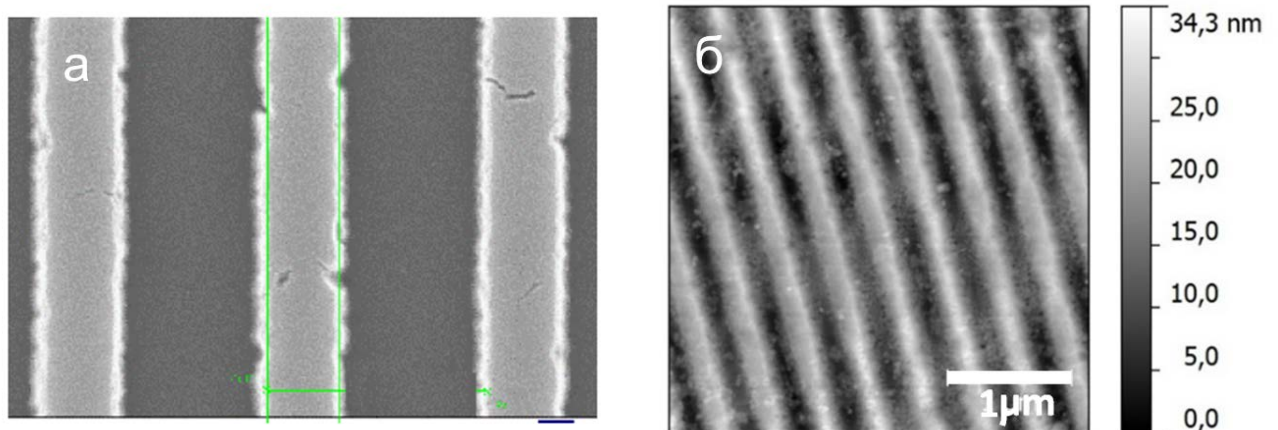


Рисунок А.10 - СЭМ изображение электрода (а) и АСМ-изображение нанопрофилированной в виде дифракционной решетки поверхности стекла, полученной с помощью этого электрода (б).