

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

На правах рукописи

РЕДУТО Игорь Владимирович

**ТЕРМО-ПОЛЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ**

специальность: 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Санкт-Петербург

2019

Оглавление

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	17
1.1 Общие представления о стекле.....	17
1.2 Поляризация стекла.....	19
1.3 2D-поляризация	27
1.4 Краевые эффекты	33
1.5 Изготовление рельефных структур путём травления поляризованных стекел.....	37
1.6 Формирование одиночных металлических наночастиц и структур из наночастиц на поверхности стекел	40
Глава 2. ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	42
2.1. Техника измерений.....	42
2.1.1. Профилометрия и АСМ измерения	43
2.1.2. Электронная микроскопия.....	45
2.1.3. Спектроскопия.....	46
2.1.4 Исследование состава поляризованных стёкол по глубине – ВИМС	47
2.1.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния	47
2.2. Экспериментальные методики	49
2.2.1. Изготовление электродов.....	50
2.2.2. Поляризация стекел.....	53
2.2.3. Ионный обмен и отжиг в водороде	54
2.2.4. Химическое травление	57

2.2.5. Реактивное ионное и плазменное травление	59
2.2.6. Атомно-слоевое осаждение	61
Глава 3. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ	63
3.1. Поляризация стекол и эффекты на краю электрода	64
3.2. Влияние дополнительной термообработки на высоту сформированного при поляризации рельефа на поверхности стекол.....	72
3.3. Управление распределением металлических островков на поверхности стекол посредством поляризации.....	76
3.4. Выводы к третьей главе	84
Глава 4. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СТЕКОЛ ПРИ ТРАВЛЕНИИ	86
4.1. Исследование травления стекол	86
4.1.1. Химическое травление	86
4.1.2. «Сухое» травление	94
4.2. Исследование формирования периодических структур.....	99
4.3 Выводы к четвёртой главе	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИЮ	114
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	116

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

АСО – атомно-слоевое осаждение

ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия

ВЧ – высокочастотный

ГВГ – генерация второй гармоники

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние

КР – комбинационное рассеяние

НКС – натриево-кальциево-силикатное стекло

ППР – поверхностный плазмонный резонанс

ПХТ – плазмохимическое травление

РИТ – реактивно-ионное травление

СНП – серебряные nanoостровковые плёнки

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТЭП – термо-электрическая поляризация

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Как в высоковольтных электрических системах, так и в устройствах и элементах субмикронного масштаба, работающих при низких электрических напряжениях, возникают высокие электрические поля. Задача предотвращения протекания паразитных электрических токов, возникающих как следствие высоких электрических полей через диэлектрические элементы подобных систем успешно решается. При этом также наблюдается явление поляризации диэлектрика, анализ которого, как правило, сводится либо к рассмотрению накопления и утечки электрического заряда, либо к формированию объёмного заряда. Однако существует большая группа диэлектриков, содержащих способные к дрейфу ионы, характеризующиеся очень малыми подвижностями и высокими энергиями активации. Это в первом приближении не позволяет рассматривать такие материалы как ионные проводники. К таким материалам, в первую очередь, относятся стекла, в том числе многокомпонентные стекла и наноккомпозиты на основе стёкол.

Широкая область использования стеклообразных материалов и структур на их основе в науке и технике определяется их, в отличие от полупроводниковых материалов и диэлектрических кристаллов, низкой стоимостью, удобством и наличием отработанной технологии обработки и вариабельностью их свойств, определяемой многообразием возможных составов.

Сравнительно недавно было продемонстрировано возникновение линейного электрооптического эффекта (поккельсовской электрооптической чувствительности) [1] и способности стёкол к генерации второй оптической гармоники (ГВГ) [2; 3], запрещённых в этих исходно centrosymmetric материалах после приложения к ним постоянного электрического поля при повышенной до 150-300°C (для силикатных стёкол) температуре [4]. Такую обработку принято называть термоэлектрической поляризацией (ТЭП) стёкол, в зарубежной литературе используется термин «poling». Наиболее эффективной

демонстрацией снятия центральной симметрии стекла при его поляризации является генерация второй гармоники светового излучения в поляризованном оптическом волокне, представленная в 2015 году в журнале *Laser Focus World* [5]. До настоящего времени исследования ТЭП были в основном направлены на повышение эффективности ГВГ, т.е. на увеличение нелинейности второго порядка, получаемой в аморфных диэлектриках в результате электрополевой обработки [6].

Одним из объяснений причины возникновения нелинейности и эффекта Поккельса является гипотеза о формировании в стекле объёмного заряда, который порождает «замороженное» электрическое поле [7]. Это электрическое поле в сочетании с присущей стёклам оптической нелинейностью третьего порядка и родственной ей квадратичной (керровской) электрооптической восприимчивостью и считаются ответственными за наблюдаемые нехарактерные для изотропных сред эффекты в подвергнутых ТЭП стёклах. Однако в литературе имеются упоминания об отсутствии рентгеноаморфности обработанных в электрическом поле стёкол [8] и до настоящего времени систематически не исследованы и не описаны процессы, протекающие при ТЭП многокомпонентных стекол. Существенно, что физические причины этих явлений, проявляющихся в областях микронного масштаба, остаются неясными и до сих пор вызывают споры, в отличие от изучаемого в течение многих лет электрического пробоя диэлектриков, проявляющегося в макромасштабе, на котором возможно возникновение лавинных эффектов [9; 10]. Тем не менее к настоящему времени зарегистрированы такие эффекты, как изменение оптических характеристик стекол (показатель преломления) [11; 12], подавление нуклеации металлических наночастиц при фазовом распаде [13], изменение химического состава модифицированной области [14], ее химической стойкости [15] и формирование поверхностного рельефа [16; 17]. Причиной образования этого рельефа является релаксация объема поляризованной области стекла. Изменение состава поляризованной области приводит к её

«проседанию», в результате на границе поляризованной и неполяризованной областей стекла возникает «ступенька», т.е. перепад высот [18]. Поляризация с помощью рельефного анодного электрода, обеспечивающего заданное распределение поляризованных областей на поверхности стеклянной подложки, может быть использована для формирования двумерного профиля поверхности стекла [19], при этом, если анодный электрод стабилен то достаточно легко может быть обеспечено тиражирование таких структур. Ограничением здесь может оказаться локальность поляризации, обусловленная, прежде всего, краевыми эффектами [20].

Связанное с модификацией состава стекла при поляризации изменение химической стойкости [15] дает возможность селективного химического травления поляризованных областей стекла, что позволяет существенно увеличить высоту рельефа посредством травления двумерной структуры, сформированной при поляризации с применением профилированного анодного электрода. Следует отметить, что краевые эффекты, возникающие в стекле в процессе термоэлектрополевой модификации, могут, в принципе, проявляться и после травления.

Проблемой, решаемой в рамках настоящей диссертации, является установление природы и выявление закономерностей процессов, протекающих в стеклах в сверхсильных локальных электрических полях и ответственных, в первую очередь, за образование рельефа поверхности, а также демонстрация применимости поляризации стекол, в том числе в сочетании с травлением, для их нано- и микроструктурирования с целью последующего изготовления приборных структур. Актуальность этой проблемы определяется перспективой разработки нового типа технологии – электрополевой печати на стеклообразных материалах, обеспечивающего формирование заданного поверхностного рельефа и рельефа химической стойкости, представляющего интерес в сочетании с последующим химическим травлением. Особенностью этого подхода является простота реализации, не требующая литографических методов, вплоть до

формирования структур с наименьшими из характерных для фотоники размерами ~ 200 нм, и, соответственно, низкая стоимость изготавливаемых устройств и элементов. Формируемые с помощью такой технологии элементы могут найти широкое применение, в частности, при изготовлении монолитных оптических схем с интегрированными дифракционными структурами, микроканалов, интегрируемых с чувствительными элементами рамановских датчиков, двумерных фазовых масок и др. Тем не менее, отсутствие достаточного понимания природы протекающих процессов до настоящего времени не даёт возможности развития такой технологии. В первую очередь, это связано со сверхвысокими значениями локальных электрических полей, формирующихся в тонкой приповерхностной области стекла, содержащего ионы с различной подвижностью. За исключением простейшей модели индуцированных электрическим полем процессов переноса в плавленом кварце [21; 22], физика накопления заряда и структурных изменений в плавленом кварце и в широко применяемых многокомпонентных стёклах остаётся неясной [23].

Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы являлась разработка подходов к применению термоэлектрической поляризации многокомпонентных стекол для создания рельефных структур и формирования металлических nanoостровков на их поверхности.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния края электрода на результаты поляризации стекол с использованием плоского и структурированного электрода.
2. Исследование применимости, поляризованной с помощью структурированного электрода, области стекла в качестве маски для химического или реактивного ионного травления.
3. Установление связи между размерами структурного элемента («окна») поляризованной области ионообменного стекла и результатами роста

металлических наноостровков при обратной диффузии металла из неполяризованной области стекла при его термообработке в атмосфере водорода.

4. Формирование демонстрационных рельефных структур на поверхности поляризованных стекол.

Научная новизна результатов исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Впервые обнаружено, что при поляризации стекол в воздухе область разряда в атмосфере вблизи края анодного электрода выступает в качестве вторичного анода, размер которого увеличивается с ростом напряжения.
2. Впервые рассчитаны механические напряжения, возникающие в стекле при его поляризации с использованием структурированных электродов.
3. Впервые установлена связь между размерами «окна» поляризуемой области и результатами роста наночастиц при обратной диффузии из поляризованного ионообменного стекла под действием атмосферы водорода.
4. С помощью химической обработки стекла, поляризованного с помощью структурированного электрода, в полирующем травителе впервые сформированы эффективные дифракционные решетки.
5. Впервые показана применимость реактивного ионного травления для формирования рельефа на поверхности поляризованных стекол и сформированы субмикронные рельефные структуры.

Основные методы исследования

Методы формирования и модификации субмикронных структур на поверхности стёкол включали в себя термоэлектрополевою модификацию, химическое и реактивно-ионное травление, ионный обмен, отжиг в восстановительной атмосфере водорода и электронную литографию для изготовления анодных электродов. Исследования полученных структур проводились при помощи сканирующей электронной и атомно-силовой

микроскопии (АСМ), вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), оптической и механической профилометрии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния.

АСМ и ВИМС измерения выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях», поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В стекле вблизи края электрода при поляризации формируется область, структура которой отличается от структуры стекла под электродом и от структуры исходного стекла из-за особенностей электрического поля на краю электрода и притока примесей из атмосферы. Из области стекла под электродом уходят ионы щелочных металлов, которые частично замещаются примесями, поступающими из атмосферы. Возникновение газового разряда вблизи края электрода приводит к расширению области поляризации, также в стекле в области вблизи края электрода появляются группы ОН⁻.
2. Термообработка в атмосфере водорода стекла, содержащего ионы серебра, профиль концентрации которых был задан с помощью поляризации, приводит к формированию на поверхности стекла групп наночастиц. Состав группы зависит от размера и формы «окна» в структуре анодного электрода, а именно: при размерах «окна» $300 \times 300 \text{ нм}^2$, $200 \times 500 \text{ нм}^2$ и $200 \times 600 \text{ нм}^2$ формируются одна, две и три наночастицы, соответственно.
3. При поляризации стекла в воздухе при напряжениях свыше 300 В существенно искажается переносимая на стекло с помощью травления структура, задаваемая анодным электродом.
4. При травлении поляризованных стекол высота рельефа, которая может быть получена с помощью химического травления, превышает высоту, получаемую при реактивном ионном травлении, в ~ 20 раз. Отжиг поляризованных с

помощью структурированного анодного электрода стекло позволяет увеличить высоту сформированного при поляризации рельефа в ~ 2.5 раза.

Научная и практическая значимость

Полученные результаты представляют особую важность как с фундаментальной точки зрения - для понимания особенностей процессов, протекающих в стеклах при поляризации, так и для решения актуальных задач микро- и наноструктурирования, микрофлюидики, плазмоники и сенсорики. Формируемые с помощью технологии термоэлектрополевой печати элементы могут найти широкое применение, в частности, при тиражировании монолитных оптических схем с интегрированными дифракционными структурами, микроканалов, интегрируемых с чувствительными элементами рамановских датчиков, двумерных фазовых масок и др.

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в диссертации, и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором лично. Постановка задачи, выбор методов исследования, анализ полученных результатов и их интерпретация осуществлялись совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы обсуждались и докладывались на всероссийских и международных конференциях: IV Международная конференция по метаматериалам и нанофотонике «METANANO 2019» (15-19 июля 2019, Санкт-Петербург, Россия); Международная конференция «Optics & Photonics Days» (27-29 мая 2019, Эспоо, Финляндия); XLII Научно-практическая конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (19-24 ноября 2018, Санкт-Петербург, Россия); III Международная конференция по метаматериалам и нанофотонике

«METANANO 2018» (17 - 21 сентября 2018, Сочи, Россия); Международная конференция «Optics & Photonics Days» (28 - 30 мая 2018, Ювяскюля, Финляндия); V Международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN 2018» (2-5 апреля 2018, Санкт-Петербург, Россия); IV Международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN 2017» (3-6 апреля 2017, Санкт-Петербург, Россия); Международная конференция «Physics Days» (21-23 марта 2017, Турку, Финляндия); Международная конференция «Symposium on Future Prospects for Photonics» (14-15 декабря 2016, Тампере, Финляндия); II Международная научная конференция «Наука будущего – наука молодых» (20-23 сентября 2016, Казань, Россия); Международная конференция «Optics & Photonics Days 2016» (17-18 мая, Тампере, Финляндия); III Международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN 2016» (28-30 мая 2016, Санкт-Петербург, Россия).

Объект интеллектуальной собственности представлен свидетельством о государственной регистрации патента: Способ получения структурированных сплошных и островковых плёнок на поверхности стекла: пат. 2562619 Рос. Федерация МПК С 03 С 21/00, В 82 Y 30/00 / Червинский С.Д., Редьков А.В., Редуто И.В., Сергеев В.Ю., Липовский А.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный политехнический ун-т. – N 2014106390/03; заявл. 20.02.2014; опубл. 10.09.2015, Бюл. N 25. – 10 с.: ил.

По теме диссертации сделано 12 докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты диссертационной работы отражены в **публикациях**, входящих во всероссийский перечень **ВАК** и международные базы **SCOPUS** и **Web of Science** – 12 статей. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемых источников. Полный объем диссертации составляет 128 страниц,

включая 56 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 130 библиографических наименований.

Основное содержание работы изложено во **введении**. Дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цель и задачи научных исследований, изложена новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные защищаемые положения.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, описывающий текущее состояние в области исследований к началу выполнения работы. Рассмотрены общие представления о предмете исследования, которым являются многокомпонентные стеклообразные материалы. Подробно описана поляризация стекла и процессы, протекающие в нём. Представлены результаты, относящиеся к смещению различных ионов-модификаторов стекла, создающих пространственно-разделённый заряд в приповерхностной области стекла. Представлены данные о связи высоты формирующегося при поляризации стекол рельефа поверхности с параметрами процесса поляризации: температурой, приложенным напряжением, приложенным давлением и прошедшим зарядом. Обсуждены работы, в которых продемонстрирована возможность электрополевой печати изображения электрода с микронным и субмикронным разрешением в приповерхностной области стекла. Подробно рассмотрены существующие данные, относящиеся к краевым эффектам при ТЭП. Описаны методики увеличения формирующегося при ТЭП рельефа на поверхности стекла.

Во **второй главе** подробно описаны используемые в рамках данной работы техники измерений и экспериментальные методики. Рассмотрены методы исследования особенностей, возникающих в стекле вблизи края электрода при поляризации образца. Механическая и оптическая профилометрия позволяют исследовать высоты структур микронного масштаба. Атомно-силовая и сканирующая растровая микроскопии позволяют исследование морфологии субмикронных- и наноструктур. Оптическая спектроскопия выступает как

экспресс-методика контроля роста серебряных nanoостровковых плёнок. Вторично-ионная масс-спектрометрия и спектроскопия комбинационного рассеяния позволяют проводить исследования химического состава поляризованных стёкол. Применение серебряных nanoостровковых плёнок в области сенсорики может быть продемонстрировано спектроскопией комбинационного рассеяния. Помимо методов измерений вторая глава включает широкий спектр методик обработки экспериментальных образцов. Изготовление анодных электродов для поляризации было выполнено при помощи электронной- и фотолитографий. Разобрана методика поляризации стекол, а также поляризации ионообменных стекол с последующим их отжигом в восстанавливающей атмосфере с целью роста серебряных наноструктур. Химическое, реактивно-ионное и плазма-химическое травление применяются для увеличения высоты рельефа поверхности после поляризации, сама область поляризации при этом выступает в качестве маски для травления. Дополнительно рассмотрена методика осаждения атомных слоёв диэлектрических покрытий для исследования краевых эффектов поляризации в отсутствии влияния примесей из атмосферы.

Третья глава настоящей диссертационной работы содержит описание результатов экспериментов, связанных с выявлением особенностей и установлением закономерностей эффектов, проявляющихся в поляризованных стеклах вблизи областей, соответствующих краям электрода или его структурных элементов. В частности, эти эффекты проявляются при поляризации стёкол анодным электродом с периодическим рельефом. Третья глава также включает исследование увеличения высоты сформированного в процессе поляризации рельефа на поверхности стекла при дополнительной термообработке после поляризации. Изучено влияние атмосферного электрического разряда, возникающего вблизи края электрода, на качество получаемой на стекле структуры. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния охарактеризованы структурные изменения стекла вблизи края

поляризации. Выполнено моделирование упругих напряжений в стекле, возникающих при поляризации. Вторично-ионная масс-спектрометрия позволила получить данные об изменении компонентного состава субанодной области поляризованного стекла. С помощью реологической модели Бюргера описана модель релаксации поляризованной области стекла при дополнительной термообработке.

Особое внимание уделено процессу формирования и управлению параметрами групп из nanoостровков серебра на поверхности поляризованного ионообменного стекла, полученных методом обратной диффузии серебра из материала подложки при его отжиге в атмосфере водорода. В третьей главе предложены режимы формирования серебряных nanoостровковых плёнок, единичных nanoостровков и групп из двух и трех nanoостровков на поверхности ионообменных стёкол. Проанализировано влияние режимов изготовления на расстояние между nanoостровками, их размеры и взаиморасположение.

Четвёртая глава посвящена формированию рельефных структур на поверхности стекол посредством травления через «скрытую» маску, формируемую в результате поляризации. При поляризации структурированным анодным электродом локально изменяются структура, состав и, соответственно, свойства субанодной области стекла. Отличие скоростей травления поляризованных и неполяризованных областей обеспечивает образование рельефа поверхности стекла в результате травления. В этой главе представлены результаты исследований влияния краевых эффектов, возникающих при поляризации, выявленных при травлении поляризованных стёкол. Продемонстрировано эффективное формирование на поверхности поляризованных стёкол периодических структур микронного и субмикронного латерального разрешения. Высота профиля формируемых таким методом структур достигает единиц микрон. Исследование жидкостного травления поляризованных стекол в полирующем кислотном травителе показало, что при этом может быть обеспечена высота рельефа в 4 раза превышающая

достигавшуюся при использовавшемся ранее травлении в щелочном растворе, скорость травления же при этом выше в 20 раз. Выполнено сравнение жидкостного травления с плазмохимическим и реактивно-ионным травлением. Разобраны особенности каждой из выбранных методик травления, проявляющиеся при обработке поляризованных стекол. Продемонстрировано формирование структур нанометрового масштаба высокого качества при использовании реактивно-ионного травления.

В **заключении** обобщены основные результаты работы и кратко сформулированы основные выводы.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие представления о стекле

Стекло можно рассматривать как переохлаждённую жидкость (жидкость с очень высокой вязкостью), поскольку оно характеризуется отсутствием дальнего порядка атомов, что свойственно для жидкостей. Другое подтверждение некристалличности стёкол заключается в наличии широких пиков рентгеновской дифракции, характерных для жидкостей, в отличие от кристаллов, демонстрирующих узкие дифракционные пики. В зависимости от области применения существует множество видов стёкол с различным химическим составом и структурой. Критическим фактором для изготовления стекла является скорость охлаждения расплава. Скорость охлаждения должна быть достаточно высока для предотвращения выстраиванию кристаллических связей, в противном случае может произойти кристаллизация стекла. Таким образом, стекло является аморфным материалом. Помимо стеклообразующего компонента – сеткообразователя (чаще всего кремния или фосфора), образующего «каркас», в стеклах обычно присутствуют элементы-модификаторы, необходимые для придания стеклу тех или иных требуемых характеристик: прочности, спектра пропускания, химической стойкости и др. Основными промышленными стеклами являются силикатные стекла, сеткообразователем которых является кремний. Силикатные стекла составляют более 95% объёма всего стекольного производства в мире. К числу наиболее распространённых силикатных стёкол относится натриево-кальциево-силикатное стекло (НКС-стекло), которое и является предметом настоящего диссертационного исследования. Его структура иллюстрируется Рисунком 1.1, а характерный состав представлен в Таблице 1.1. НКС-стекло, помимо стеклообразователя, (кремния) и кислорода, содержит ионы натрия, кальция и магния, понижающего его кристаллизационную способность, а также окисел Al_2O_3 , улучшающий химическую стойкость. Таким образом, это стекло достаточно химически стойко и содержит ионы щелочных и щелочноземельных металлов, что открывает широкие возможности его модификации. Подвижность этих ионов при температурах выше $\sim 300^\circ C$

продемонстрирована в многочисленных экспериментах по ионному обмену [24–26].

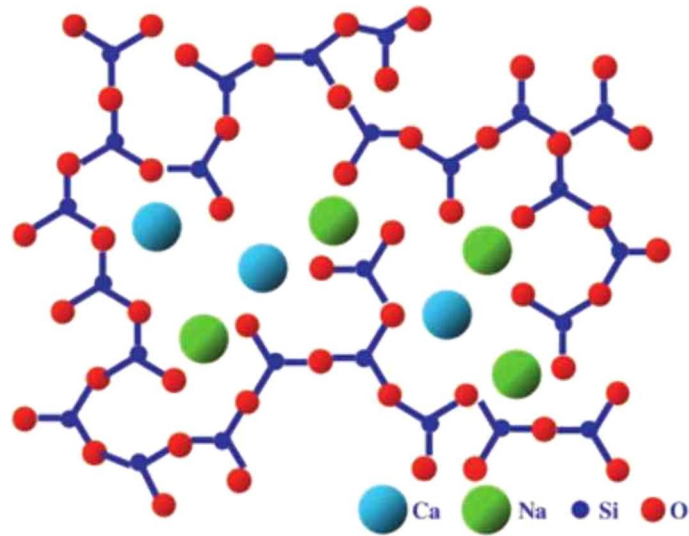


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение разупорядоченной структуры стекла системы $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$. Рисунок заимствован из работы [27]

Таблица 1.1 Составы натриево-кальциево-силикатных стекол. Таблица заимствована из работы [28]

	Тарное стекло	Прокатный лист	Тянутый лист	Баллоны для ламп	Трубки для флуоресцентных ламп
SiO_2	72,1	70,5-73,0	71-73	72,5	71,5
Al_2O_3	1,8	0,5-1,5	0,5-1,5	1,3	2,2
MgO	9,8	0-1	1,5-3,5	3,0	3,0
CaO	9,8	13-14	8-10	6,5	5,7
BaO	0,3	-	-	-	1,7
Na_2O	15,6	12-14	14-16	16,3	14,0
K_2O	15,6	12-14	-	16,3	1,5
B_2O_3	0,2	-	-	-	-
SO_3	0,1	-	-	-	-
F_2	0,1	-	-	-	-

1.2 Поляризация стекла

При помещении диэлектрика в электрическое поле помимо смещения электронов от положения равновесия, результатом чего является возникновение в нем электрического поля, направленного противоположно внешнему электрическому полю, возможна и ориентационная поляризация, связанная с поворотом электрических диполей. Если в электрическое поле помещено стекло, в качестве этих диполей выступают связи сеткообразователь - кислород. Поворот диполей в стекле был косвенно подтвержден в результатах работ Cabrillo и соавторов [29] и Xi и соавторов [30], которые заметили ориентацию связей кремний-кислород в поляризованных силикатных стёклах и боратных связей в свинцово-боратных стёклах, соответственно. Поворот связей кремний-кислород также был описан в работе Rao и Elliott [31]. Ориентации диполей немостикового кислорода (атом кислорода, связанный только с одним атомом кремния в сетке (матрице) стекла) посвящена работа Thamboon и Krol [32] о поляризованных фосфатных стёклах IOG-1.

Стоит отметить, что помимо поворота диполей в диэлектрике могут происходить и другие, явления, обусловленные процессами переноса. В 1974 году Carlson [33] показал, что при приложении электрического поля к нагретому стеклу происходит смещение ионов-модификаторов, содержащихся в матрице стекла (как было замечено выше, стекло не имеет кристаллической структуры, далее будет использоваться общепринятый [34] термин «матрица стекла»).

Процесс, происходящий в стекле при приложении к нему постоянного электрического напряжения при повышенной температуре с последующим охлаждением, называется термической поляризацией [35], полингом («poling» в зарубежной литературе) [3; 36; 37] или, что то же самое, термо-электрополевой модификацией стекла. Схематически этот процесс иллюстрируется Рисунком 1.2.

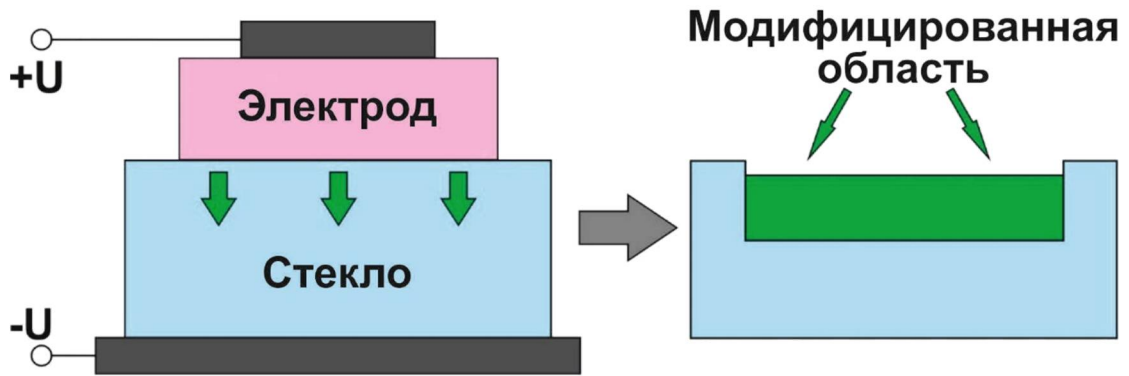


Рисунок 1.2 - Схематическая иллюстрация электрополевой модификации стекол. Приложение электрического поля к нагретому стеклу при помощи электродов, в результате чего происходит смещение ионов стекла (рисунок слева). Результат модификации: стекло с поляризованной областью (рисунок справа)

Наиболее сильно модифицируется субанодная область стекла, поскольку под действием электрического поля подвижные при повышенной температуре положительные ионы-модификаторы дрейфуют вглубь стекла, до тех пор, пока электрическое поле не окажется скомпенсированным полем отрицательного объемного заряда немостиковых атомов кислорода [38]. Поскольку при уходе подвижных ионов (носителей заряда) проводимость субанодной области падает, практически все электрическое напряжение оказывается приложенным к относительно тонкому слою стекла. В результате чего в этой области формируется сверхвысокое электрическое поле, величина которого может достигать долей вольта на нанометр [22]. Действие такого поля оказывается достаточным для перестройки структуры стекла, вследствие которой в субанодной области, в частности, можно наблюдать появление молекулярного кислорода [39; 40]. Результатом процессов переноса является также образование дендритов, в состав которых входят ионы, пришедшие из объема стекла [33]. Следует заметить, что образование дендритов происходит не на поверхности, а в приповерхностной области стекла [41; 42].

Процесс смещения ионов в стекле начинается при температурах $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [43–45], когда обеспечивается их достаточная подвижность, $\mu(T)$, имеющая активационный характер:

$$\mu(T) \sim \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right),$$

где E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Верхняя граница температуры ТЭП обусловлена размягчением стекла, характеризуемого температурой стеклования T_c . В частности, для НКС-стекла температура стеклования лежит в диапазоне от 500-600 до 700-750°С [28; 46; 47] в зависимости от состава. При превышении температуры стеклования достаточно вероятно существенное изменение свойств стекла за счет электролиза. ТЭП обычно проводится при температурах 150-400°С [48; 49].

В первом приближении движение ионов в стекле можно описать при решении системы, содержащей уравнения Фика для каждого из подвижных ионов, и уравнение Пуассона [44; 50]. Например, для ионов натрия уравнение Фика можно записать в виде [50]:

$$\frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} = D_{Na^+} \frac{\partial^2 C_{Na^+}}{\partial x^2} - \mu_{Na^+} \frac{\partial (C_{Na^+} E)}{\partial x},$$

$$\mu_{Na^+} = D_{Na^+} \frac{e}{kT}.$$

где C_{Na^+} – концентрация натрия, μ_{Na^+} – подвижность ионов натрия, E – электрическое поле, e – заряд электрона, D_{Na^+} – коэффициент диффузии ионов натрия. В уравнении Пуассона учитываются все носители заряда, т.е. все типы ионов. Поскольку подвижности ионов различны, после ТЭП формируется квазислоистая структура, в которой существуют области повышенной концентрации более «медленных» ионов, например, кальция [44; 51].

В работах [21; 44; 51–54] было экспериментально подтверждено, что «глубины» смещения различаются для разных ионов-модификаторов. Это иллюстрируется Рисунком 1.3, на котором в результате поляризации стекла при напряжении 1 кВ и температуре 280°С ионы натрия отсутствуют до глубины 5 мкм, концентрация ионов магния и кальция до глубины в 1 мкм существенно меньше,

чем в толще стекла, при этом наблюдается пик концентрации в области 6 мкм глубины.

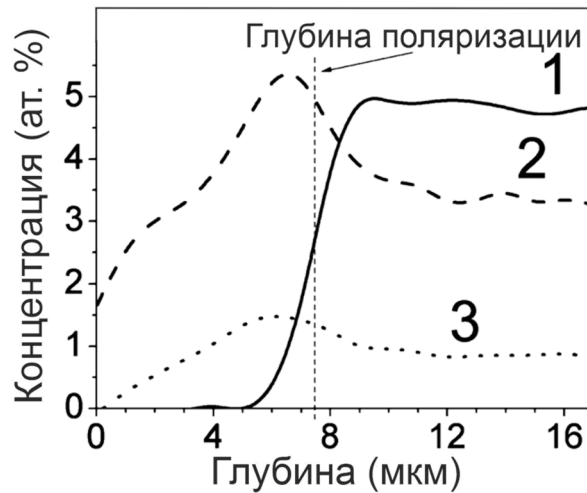


Рисунок 1.3 - Измеренные распределения концентраций натрия (1), кальция (2) и магния (3) в субанодной области образца толщиной 1 мм, поляризованного при напряжении 1 кВ и температуре 280°C. Рисунок заимствован из работы [51]

В работах [17; 55] было отмечено, что глубина поляризации многокомпонентных стекол растёт с увеличением температуры, напряжения поляризации и времени ТЭП [56]. В зависимости от условий поляризации и типа стекла толщина модифицированной области может достигать нескольких десятков микрон [44; 52; 57].

Существенно, что при приложении постоянного электрического напряжения от сотен вольт до нескольких киловольт к нагретому стеклу в нём возникает ионный ток, плотность которого может достигать нескольких $\text{мА}/\text{см}^2$ [39]. Положительно заряженные ионы металлов, разрыв связи которых с немостиковыми атомами кислорода активируется термически, под действием поля двигаются в направлении от анодной к катодной стороне стекла. При этом в стекле сохраняется отрицательно заряженный остов, который создаёт внутреннее поле объёмного заряда [56] 0.1–1 ГВ/м [20] [58]. Внутреннее поле объёмного заряда, в свою очередь, ослабляет внешнее поле в объёме стекла, и таким образом со

временем компенсирует его, при этом ток поляризации перестает течь. При увеличении напряжения поляризации возможен электрический пробой стекла.

Важно, что после охлаждения стекла при приложенном к нему электрическом напряжении движение электрических зарядов прекращается, и отрицательно заряженный остов оказывается пространственно разделенным с «ионным облаком», т.е. появляется «замороженное» электрическое поле, которое приводит к снятию центральной симметрии изначально изотропного стекла [53; 59]. Результатом этого является появление в поляризованном стекле эффекта Поккельса [1] и генерации второй гармоники [49], запрещенных в centrosymmetric средах.

В работах [33; 60] было установлено что помимо движения ионов, содержащихся в стекле, в ионном токе при поляризации также участвуют проникающие из воздуха положительные ионы, такие как H^+ , H_3O^+ и ионизированные окислы азота, поступающие из атмосферы. Эти ионы частично компенсируют накапливающийся в процессе поляризации объёмный заряд.

В работе [56] при изучении толщины области поляризованного стекла, в которой происходит генерация второй оптической гармоники, было выявлено несоответствие теоретического описания процесса поляризации и экспериментальных данных, вызванное проникновением в стекло ионов извне. Результатом этого стало появление модели накопления [37], согласно которой отрицательные заряды накапливаются в прианодной области, но не выходят за пределы стекла из-за высокой величины потенциального барьера на границе раздела стекло-воздух. Согласно модели [37], положительные ионы движутся к катоду, и глубина их смещения пропорциональна подвижности ионов, времени и напряжению ТЭП. Расстояние между областями, занятыми положительными и отрицательными ионами, соответствует толщине области, в которой существует оптическая нелинейность, и подвижность ионов зависит от температуры нелинейно:

$$\mu = \frac{1}{ne\rho} = \frac{A}{nekT} \exp\left(-\frac{E_U}{kT}\right),$$

где μ – подвижность, n – концентрация ионов, e – заряд электрона, ρ – удельное сопротивление, A – константа, k – постоянная Больцмана, T – температура, E_U – величина потенциального барьера.

Экспериментальное подтверждение появления атомов водорода в субанодной области стекла после поляризации было представлено в 1993 году в работе Лепиенского и др. [44]. Предположительно, атомы водорода занимают позицию ионов металлов в немостиковых кислородных связях в стекле.

Подтверждением проникновения атомов водорода из атмосферы в стекло являются результаты экспериментов по поляризации стекла при «блокирующем аноде», т.е. в нанесении анодного электрода непосредственно на поверхность стекла для предотвращения ее контакта с атмосферой. В первых экспериментах по применению блокирующего анода использовались слои меди и алюминия. Подтверждение этому продемонстрировано на Рисунке 1.4, на котором можно заметить, что водород в прианодной области в такой конфигурации не появился.

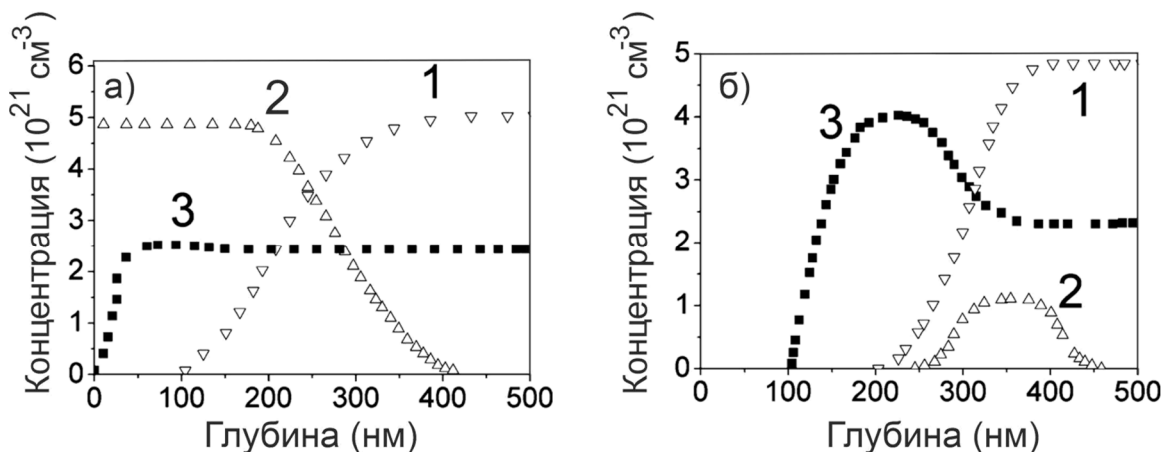


Рисунок 1.4 - Профиль концентрации натрия (1), водорода (2) и кальция (3) вблизи анодной поверхности НКС, поляризованного с помощью поджимных алюминиевых электродов (а) и блокирующего медно-алюминиевого электрода (б). Время поляризации 540 с, приложенное поле 17 кВ/см, температура 150°С. Рисунок заимствован из работы [44]

Тем не менее, в случае блокирующего анода происходит некоторая компенсация объёмного заряда. До конца механизм компенсации объёмного заряда ещё не изучен, однако есть работы, которые связывают компенсацию с преобразованием «оборванных» немостиковых кислородных связей в мостиковые с выделением свободного кислорода, который был зарегистрирован в спектрах комбинационного рассеяния поляризованных областей стекла [39].

В литературе имеется информация о применении процесса поляризации стекла для изготовления оптических волноводов [14], электрооптических модуляторов [61], а также для реализации генерации второй оптической гармоники [49; 62; 63].

Изменения состава стекла и структуры его прианодной области стекла позволяют сделать предположение о макроскопическом изменении объёма данной области. Поскольку прианодная область обеднена ионами, то её объём должен отрелаксировать до меньших размеров. Подтверждение этому представлено в работе [64], где зарегистрировано появление ступеньки высотой до нескольких десятков и даже сотен нанометров на границе поляризованной и неполяризованной областей стекла. В свою очередь, появление такого рельефа обеспечивает возможность микро- и наноструктурирования поверхности стекол [19] при поляризации с помощью анодного электрода со сформированным рельефом, обеспечивающим требуемое расположение поляризованных областей на поверхности стеклянной подложки.

В работе Ikutame и др. [17] с помощью промышленного оборудования для анодной сварки (GMP-211(V) Toshiba Machine Co. Ltd.), использованного для поляризации стёкол, подробно изучены зависимости высот ступеньки на границе поляризованных и неполяризованных областей стекла от основных параметров поляризации: времени (см. Рисунок 1.5), напряжения (см. Рисунок 1.6а), температуры (см. Рисунок 1.6б), приложенного к прижимному анодному электроду давления (см. Рисунок 1.6в) и заряда (см. Рисунок 1.7), прошедшего через образец при поляризации.

Из Рисунка 1.5 видно, что при приложении постоянного напряжения высота ступеньки со временем насыщается соответственно спаданию тока. При этом согласно Рисунку 1.6 высота ступеньки растёт линейно с приложенным напряжением электрического поля, но ограничено пробоем. Температурная зависимость имеет насыщение, а величина приложенного к стеклу давления практически не влияет.

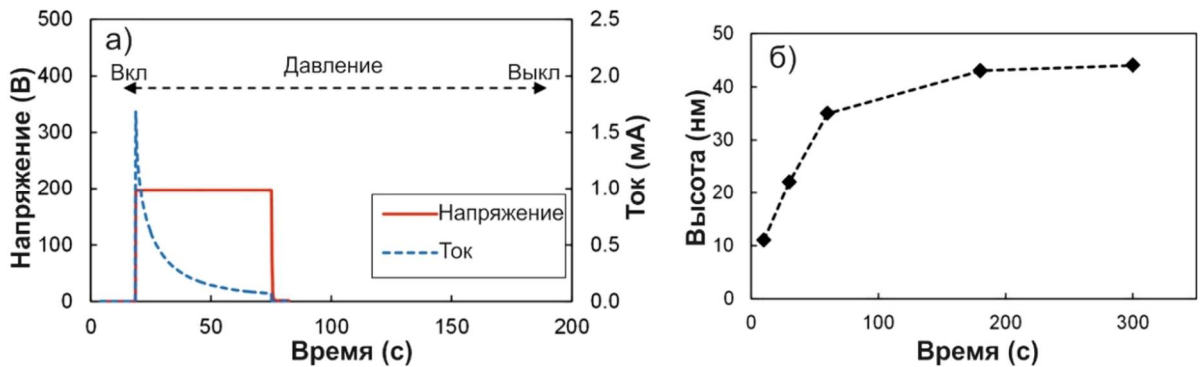


Рисунок 1.5 - (а) Профиль приложенного напряжения и силы тока и (б) зависимость высоты структуры от длительности поляризации при температуре 450°C и напряжении 200 В. Приложенное напряжение составляло 3 МПа в течение 180 с. Рисунок заимствован из работы [17]

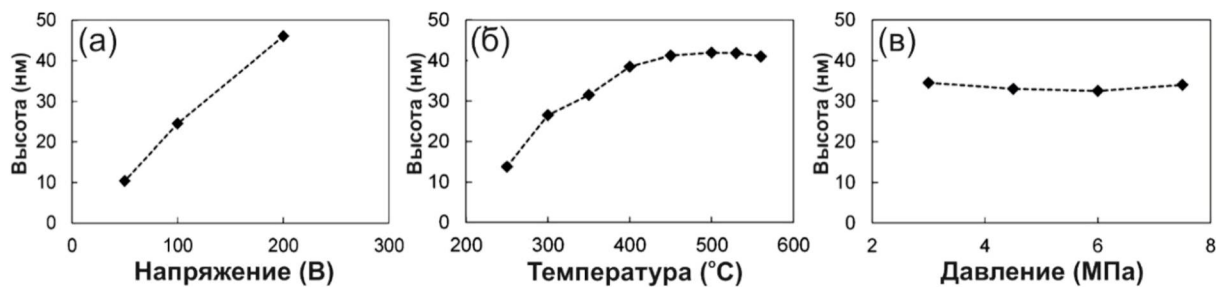


Рисунок 1.6 - Зависимость высоты сформированной в стекле при поляризации структуры от (а) приложенного в течение 60 с напряжения (температура 450°C , давление 3 МПа в течение 180 с), (б) температуры (приложенное на 60 с напряжение 200 В, давление 3 МПа в течение 180 с), и (в) приложенного давления (температура 450°C , приложенное в течение 60 при напряжении 200 В). Рисунок заимствован из работы [17]

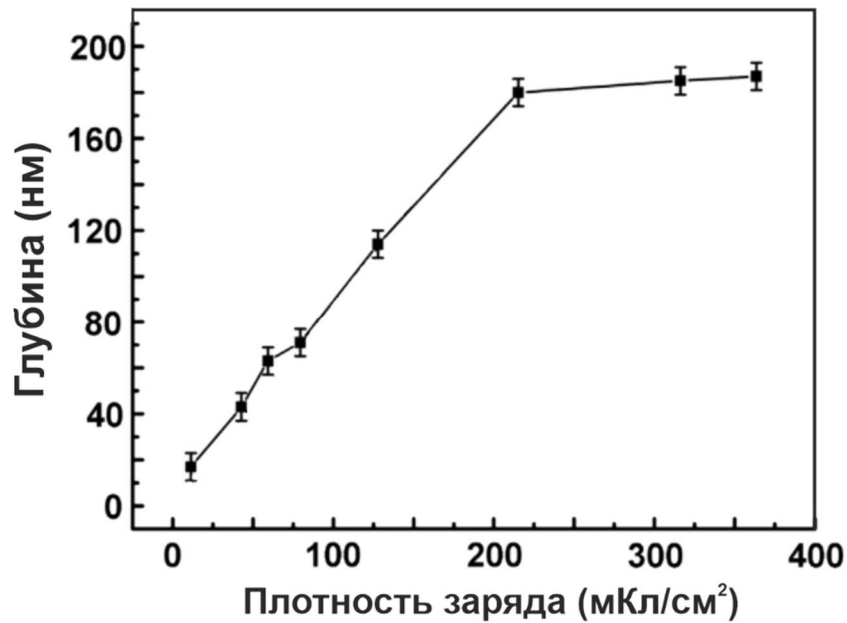


Рисунок 1.7 - Высоты структур после поляризации как функции плотности протекшего заряда. Приложенное напряжение 100 – 1700 В, площадь электрода 1 см², температура 250°С. Рисунок заимствован из работы [65]

1.3 2D-поляризация

Впервые структурирование поверхности стекла с помощью электрического поля было продемонстрировано в работах Такаги [64] и Липовского [18], [66] в 2008-2009 годах.

Формирование поверхностного рельефа вызвано релаксацией матрицы стекла, когда позиции ионов натрия и щёлочноземельных металлов на связях с немостиковыми атомами кислорода в результате поляризации в конфигурации открытого анода замещаются ионами водорода. Необходимо отметить, что релаксирует объём обеднённой ионами металлов субанодной области стекла, поскольку размер ионов водорода значительно меньше размера ионов натрия, места которых они занимают – см. Рисунок 1.8.

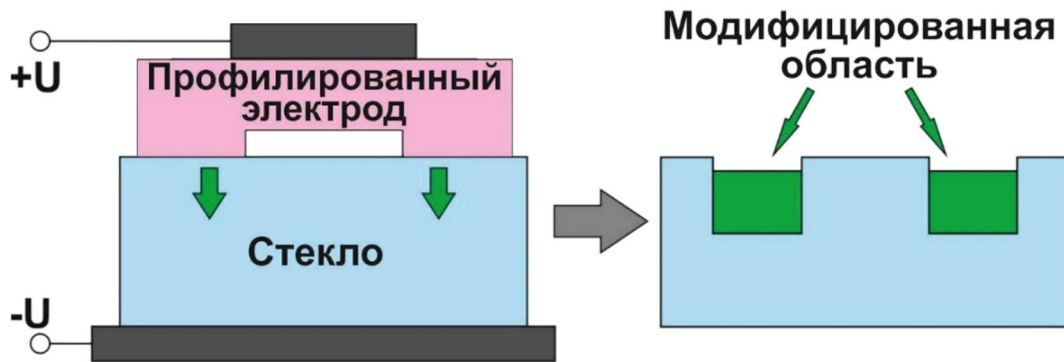


Рисунок 1.8 - Схематическое изображение электрополевой модификации стекол. Приложение электрического поля к нагретому стеклу при помощи профилированного электрода, в результате которого происходит смещение ионов стекла в областях, где поле было приложено, – слева. Результат модификации: стекло с поляризованными областями с заданным расположением – справа.

Возможными модификациями процесса двумерной поляризации являются поляризация ионообменных областей стекла или поляризация стекла, содержащего металлические наночастицы (нанокомпозита). В первом случае возможно формирование в глубине стекла «рельефа» нижней границы ионообменной области, во втором – формирование неоднородного распределения наночастиц вдоль поверхности стекла за счет их растворения в стекле под действием электрического поля [18; 67]. Интересно, что исследование модифицированного электрическим полем нанокомпозита с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что размер пор примерно равен размеру наночастиц, т.е. что поры не релаксируют, а объемы нанокомпозита и стекла релаксируют практически одинаково [67].

Структурирование поверхности стёкол с помощью микропрофилированного электрода с одновременным образованием рельефа поверхности и появлении нелинейности второго порядка впервые продемонстрировано Yang с соавторами [68]. Такие структуры могут найти применение в качестве периодической структуры для квазисинхронной генерации второй гармоники в оптических волноводах. Также, при поляризации структурированным 2D электродом в стекле

остаётся замороженным периодический электрический потенциал поверхности [69], т.е. таким образом осуществляется зарядовая литография.

Другая перспективная область применения 2D поляризованных стекол связана с изменением состава приповерхностной области, точно повторяющего топологию электрода. Изменение состава области стекла приводит к уменьшению показателя преломления. По оценке, изменение показателя преломления не должно превышать разницу коэффициентов показателей преломления чистого SiO_2 и исходного многокомпонентного стекла. Например, для борофосфатно-ниобатного стекла с высоким содержанием натрия уменьшение показателя преломления в поляризованной области составило $\Delta n \sim 0,1$ в области глубиной около 4 мкм [57]. Изменение показателя преломления приводит к фазовому сдвигу световой волны, проходящей через поляризованную область. Изменение показателя преломления и толщина модифицированной области определяют величину фазового сдвига. В частности, в одном из силикатных стекол был зарегистрирован фазовый сдвиг на $1,32\pi$ [11]. Это открывает перспективу создания фазовых транспарантов и дифракционных решёток [11]. На Рисунке 1.9 представлена картина дифракции на двумерной фазовой решётке, сформированной в стекле при поляризации с помощью двумерного электрода. Таким же образом были сформированы и планарные оптические волноводы, описанные в работах Margulis и Tervonen [70; 71]. Использование структурированного анодного электрода в принципе может позволить изготавливать каналные оптические волноводы и более сложные структуры для интегральной оптики [72].

Формирование рельефных структур, в том числе субмикронных, на поверхности стекол также представлено в работах [64; 66]. Существенно, что образующийся при поляризации рельеф является «отпечатком» рельефа электрода, т.е. впадины на поверхности анодного электрода соответствуют выпуклостям на поверхности стекла. Причиной этого является преимущественная релаксация объема именно поляризованных областей, соответствующих выступам на электроде – см. Рисунки 1.8 и 1.10.

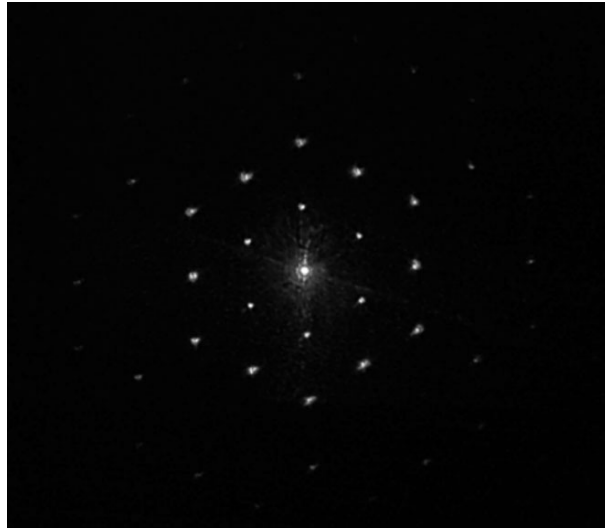


Рисунок 1.9 - Дифракция света длиной волны 0.63 мкм на дифракционной решетке показателя преломления, сформированной в силикатном стекле методом термической поляризации. Рисунок заимствован из работы [73]

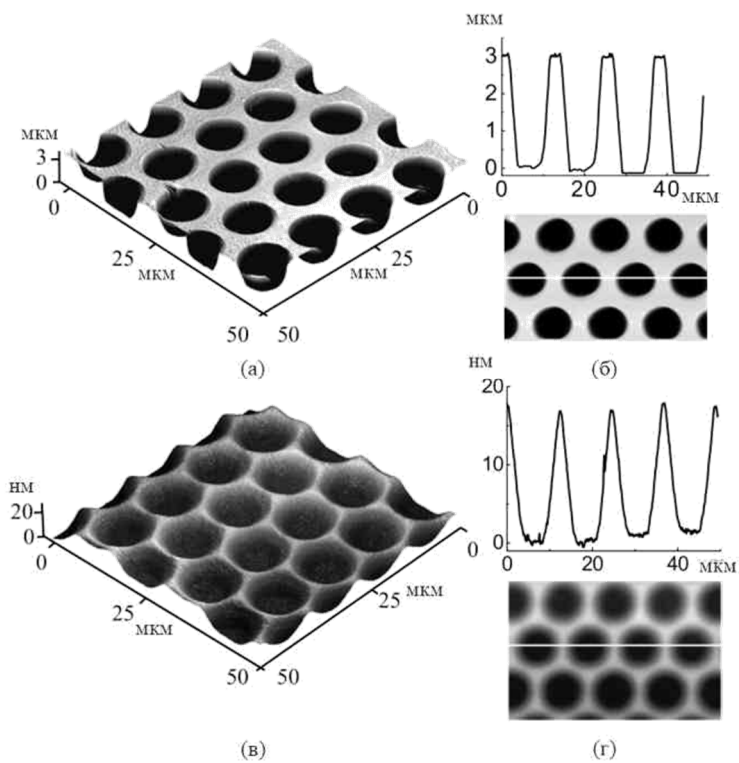


Рисунок 1.10 - Трехмерное АСМ-изображение части микроканальной пластины (а), ее пространственный профиль (б), трехмерное АСМ-изображение участка поверхности стекла после проведения процесса формирования рельефа с использованием микроканальной пластины в качестве анода (в) и его пространственный профиль (г). Профили измерены вдоль прямых, указанных на АСМ-изображениях. Рисунок заимствован из работы [66]

Аналогом и одновременно конкурентом термо-электро-полевой модификации является нанопечать (в англоязычной литературе применяется термин наноимпринтинг - nanoimprint lithography) [74], основанная на «выдавливании» требуемого рельефа на поверхности с помощью штампа. Обе методики не нуждаются в покрытии поверхности, экспозиции и удалении резиста или «гравировке» каждой структуры с помощью электронного или ионного пучка. Методики обладают относительно невысокой стоимостью в силу отсутствия необходимости использования дорогостоящего оборудования. При этом сам процесс не занимает большого количества времени и подобен общепринятой процедуре штампования. Наноимпринтинг, как правило, применяется для создания структур на полимерных материалах. Эта техника достаточно хорошо освоена и демонстрирует высокое (на уровне субмикрон для пластика и одного микрона для стекол [75]) разрешение и высокую скорость «печати». В то же время для формирования рельефа на поверхности стекол с ее помощью необходимо обеспечить значительные давления штампа на стекло и высокие температуры, при которых вязкость стекла позволяет его пластически деформировать в масштабе, соответствующем требуемому размеру элементов печатаемой структуры. Эти условия достаточно трудно реализуемы при формировании на стекле структур с размером элементов менее одного микрона (изготовленные этим методом структуры микронного масштаба и большой площади представлены в статьях [76–79]).

Метод термо-электрополевой модификации обладает рядом преимуществ относительно метода наноимпринтинга, среди которых увеличение разрешения нанопечати (размер структурного элемента менее 1 мкм), более низкие температуры и отсутствие необходимости в высоком давлении при приложении анодного электрода («штампа») к стеклу. Основным здесь является приложение электрического напряжения, создающего высокое электрическое поле в субанодной области [64].

На Рисунке 1.11 хорошо заметны различия результатов наноимпринтинга и термо-электро-полевой модификации стёкол [64]. Для двух стёкол, обработанных с применением одного и того же «штампа», видно, что наноимпринтинг позволил получить микронную структуру с глубоким профилем ~ 150 нм, однако при ТЭП удалось обеспечить формирование субмикронных структур с пространственным разрешением не хуже $0,5$ мкм, которые не удалось получить с помощью импринтинга.

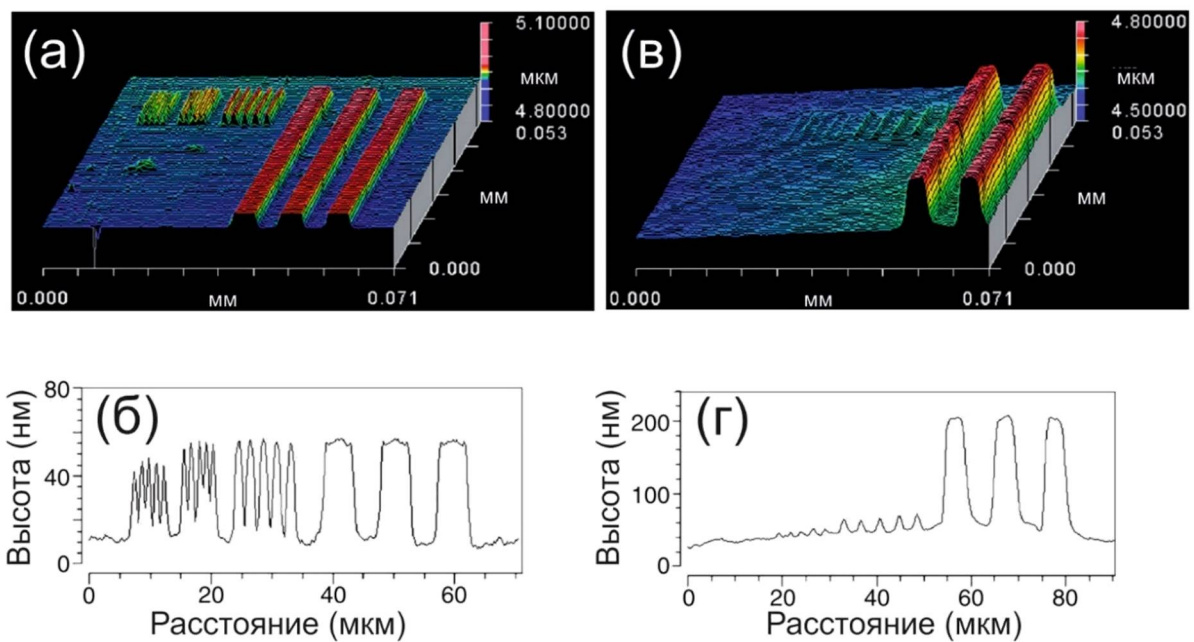


Рисунок 1.11 - Поверхность образца стекла после термоэлектрополевой печати при приложении напряжения 1 кВ в течение 60 с при температуре 440°C , (а) профиль поверхности и (б) поперечное сечение, измеренное оптическим профилометром. Поверхность образца стекла после обычного метода термического импринтинга при приложении механического давления величиной 1 МПа на 600 с при температуре 550°C , (в) профиль поверхности и (г) поперечное сечение, измеренное оптическим профилометром. Рисунок заимствован из работы [64]

Существенно, что поверхностный рельеф при поляризации одинаково эффективно формируется и в стеклах, и в нанокompозитах [18; 80].

1.4 Краевые эффекты

В ряде работ [18; 64] демонстрируется процесс формирования структур с разрешением в несколько десятков микрон с помощью поляризации. Однако вопрос о пределах пространственного разрешения и возможности формирования наноструктур с использованием этой методики остаётся открытым.

Проблема обеспечения нанометрового разрешения заключается в том, что на углах рельефа структурированного анодного электрода формируется высокое электрическое поле, превышающее поле под плоскими частями электрода. Результатом этого является более сильная поляризация в окрестности границ поляризуемых областей стекла. Это положение было отражено в статье Dussauze [20] для борофосфатно-ниобатных стёкол. Вблизи краёв электрода свой вклад в неоднородность поляризации также вносит инжекция ионов, возникающих при разложении на аноде атмосферных водяных паров [22]. Помимо этого, вблизи краёв электрода при поляризации в атмосфере может зажигаться локальный электрический разряд [68; 81]. Следует также отметить, что в результате модификации при поляризации происходит формирование упругих напряжений, это отмечено в работах An и Fleming для боросиликатного [52] и НКС стекла [49], а также это упоминалось в работе Oven для НКС стекла [82]. Все эти факторы могут ограничивать размер минимального элемента структур, формируемых на поверхности стекла с помощью термической поляризации с использованием структурированного анодного электрода.

Увеличение электрического поля на краях электрода

В статье [20] наглядно проиллюстрировано распределение электрического поля вблизи края электрода и результат поляризации стекла. На Рисунке 1.12 хорошо видны «провалы» рельефа на краях поляризованных областей. В этой работе на основе анализа пространственного распределения ГВГ продемонстрирован механизм неоднородности поляризации вследствие неоднородности электрического поля.

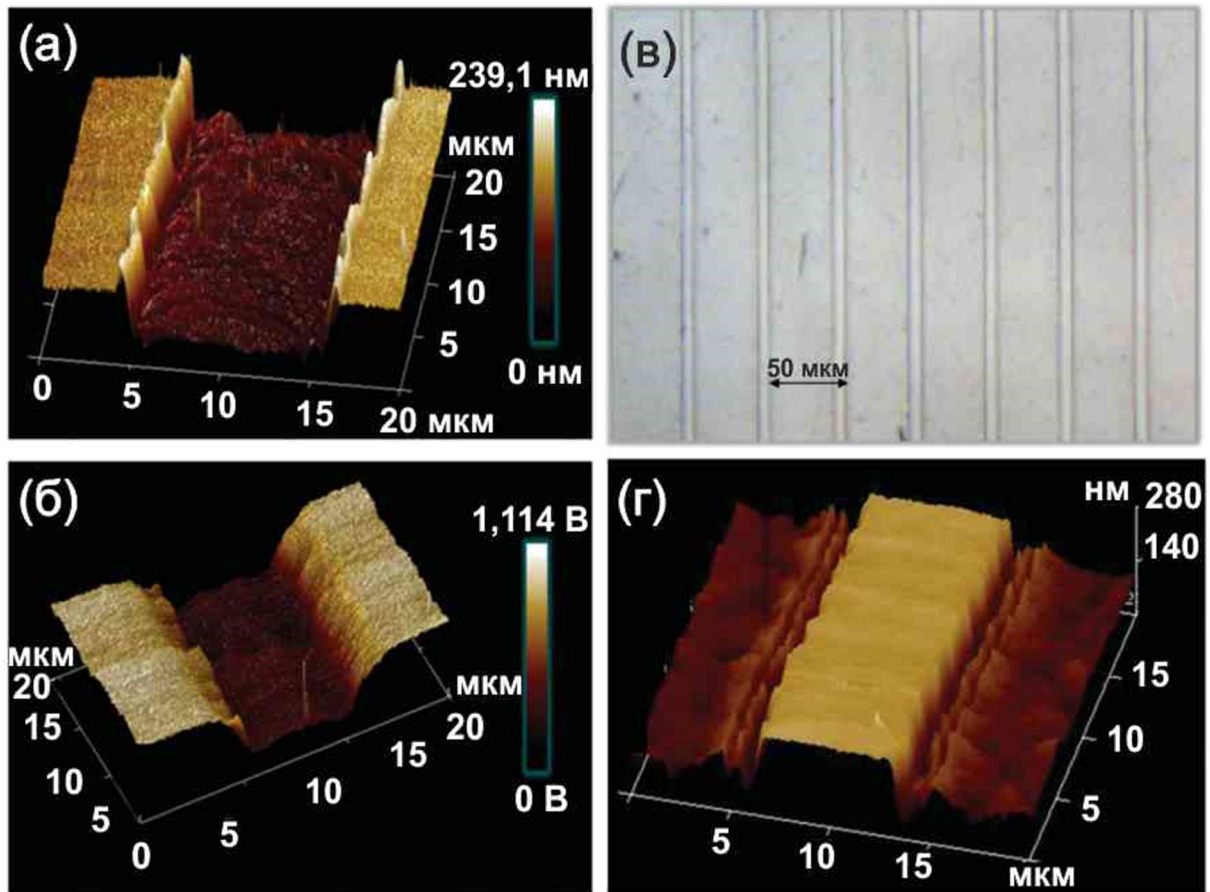


Рисунок 1.12 - (а) Топология и (б) поверхностный потенциал анодного электрода, измеренный методом кельвин-зондовой силовой микроскопии вдоль полосы с удаленным ITO покрытием. (в) Оптическое изображение и (г) топология поверхности ниобий-борофосфатного стекла после процесса поляризации. Рисунок заимствован из работы [20]

В этой же работе была предложена электростатическая модель, описывающая распределение электрического поля на краю анодного электрода. Согласно этой модели, при поляризации в конфигурации блокирующего анода концентрация отрицательного заряда в стекле под анодом составляет порядка 5×10^4 Кл/м³ при толщине поляризованного слоя в несколько микрон [20], при этом предполагается, что положительный заряд распределён по остальному объёму стекла, то есть в области толщиной порядка нескольких сотен микрон, с концентрацией на два порядка меньше. Измеренная на краях поляризованной области интенсивность сигнала второй гармоники превышала на два порядка интенсивность сигнала во всей остальной поляризованной области. Это позволило рассчитать значение

локального увеличения электрического поля, обусловленное краевым эффектом. Результаты измерений ГВГ позволили рассчитать распределение нормальной и лежащей в плоскости подложки компонент электрического поля – см. Рисунок 1.13.

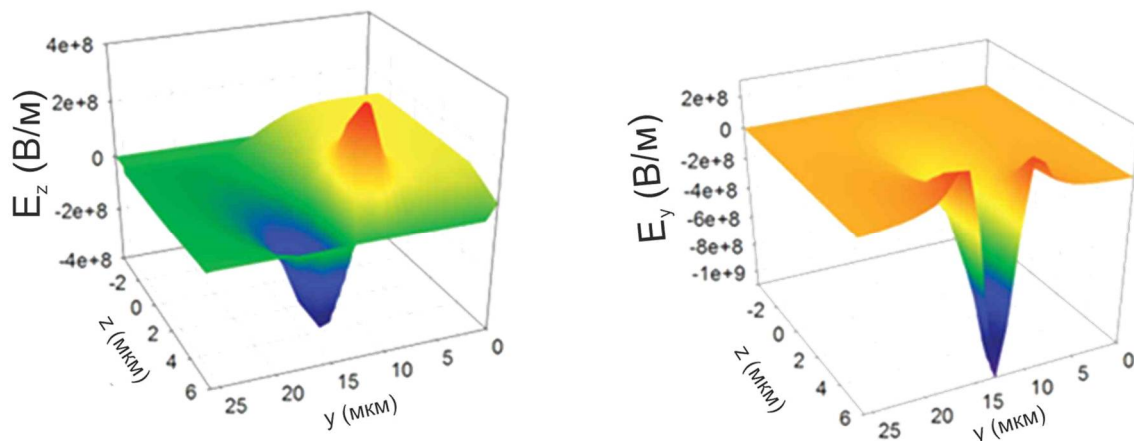


Рисунок 1.13 - Рассчитанные значения напряженности электрического поля продольной (левое изображение) и поперечной (правое изображение) составляющих. Рисунок заимствован из работы [20]

Наиболее высокое значение напряжённости нормальной компоненты электрического поля соответствует окрестности края электрода и лежит в диапазоне от 4×10^8 до 10^9 В/м. Существенно, что продольная (в плоскости подложки) компонента E_z электрического поля меняет знак.

Инжекция ионов гидрония из атмосферы

Необходимо также учитывать влияние атмосферных паров воды на процесс поляризации стекла вблизи краев анодного электрода. Окружающая атмосфера является источником разлагающихся на аноде молекул воды, которые образуют ионы гидрония. При обработке стекла в электрическом поле эти ионы проникают в стекло и занимают места ионов щелочных металлов [83]. Существенно, что вблизи краев электрода ионы H_3O^+ имеют свободный доступ к стеклу, в отличие от области под электродом вдали от его границ, куда парам воды проникнуть затруднительно. Также важно, что повышенное электрическое поле вблизи границы электрода обеспечивает более глубокое проникновение ионов гидрония.

Электрический разряд при поляризации в атмосфере

При поляризации стекл в атмосфере вблизи краёв электрода может зажигаться электрический разряд [68; 81]. В работе П. Казанского и соавторов [81] при исследовании ГВГ в поляризованном стекле было обнаружено, что площадь поверхности образца, в которой наблюдается ГВГ, превышает площадь использованного при поляризации анодного электрода. Первоначально этими авторами было сделано предположение о том, что «уширение» области ГВГ связано с поверхностной проводимостью стекла [84]. Однако измерения, выполненные на двух идентично поляризованных при напряжении 4,3 кВ образцах стекл толщиной 2 мм, отличающихся поверхностной проводимостью, показали, что в обоих образцах ширина области, в которой наблюдалась ГВГ, одинакова и в 1,8 раза шире использованного электрода (см. Рисунок 1.14). Это исключило связь поверхностной проводимости с «уширением» поляризованной области.

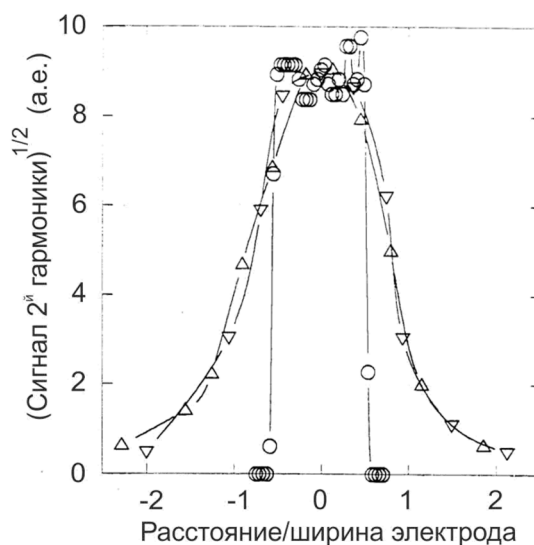


Рисунок 1.14 - График зависимости квадратного корня сигнала второй гармоники от расстояния от центра положительного электрода для обработанного гексаметилдисилазаном образца (∇), контрольный образец без обработки (Δ) и поляризованный в вакууме образец (O). Рисунок заимствован из работы [81]

При поляризации образцов стекла в вакууме размер области, в которой наблюдался сигнал второй гармоники, совпал с размером электрода. Это позволило сделать вывод о том, что за наблюдаемое «уширение» области ГВГ ответственен электрический разряд, зажигающийся в воздухе в высоком электрическом поле вблизи края электрода. При этом проводящая ионизированная плазма газового разряда начинает играть роль вторичного анода, под которым также происходит поляризация стекла. В работе [81] была предложена модель поляризации через газовый разряд и было экспериментально продемонстрировано улучшение эффективности формирования оптических волноводов при вакуумной поляризации кварцевого стекла.

1.5 Изготовление рельефных структур путём травления поляризованных стекол

При поляризации стекла на его поверхности формируется рельеф высотой до двухсот нанометров [17; 19; 64], однако эта высота для ряда применений оказывается недостаточной. Например, для обеспечения эффективности дифракционной решётки в режиме «на просвет» ее профиль должен быть выше [85–87]. Селективное травление поляризованных стекол позволяет увеличить высоту образующегося при поляризации профиля до единиц микронов.

Впервые отличие химической стойкости поляризованного и неполяризованного стекла было отмечено Margulis и Laurell в работе «Интерферометрическое исследование поляризованных стёкол при травлении» [15]. Работа проводилась с применением интерферометра в реальном времени с целью установления распределения заряда в поляризованном стекле посредством измерения скорости травления. Силикатное стекло поляризовали при температуре 300°C и приложенном напряжении величиной 3 кВ в течение 1 часа. Травление проводилось в 40 % растворе плавиковой кислоты HF. Было обнаружено, что травление поляризованной области происходит с меньшей скоростью, чем неполяризованной. В процессе травления определялась высота «ступеньки» между поляризованной и неполяризованной областями стекла и измерялся сигнал второй

гармоники – см. Рисунок 1.15. В результате было обнаружено, что нелинейность второго порядка, ответственная за ГВГ, спадает практически с той же скоростью, с которой увеличивается высота ступеньки. Примечательно, что остановка роста высоты ступеньки соответствовала спаданию сигнала второй гармоники до низких значений. Таким образом, глубина стравленной области стекла совпала с глубиной поляризации. Аналогичное наблюдение представлено в работе [3].

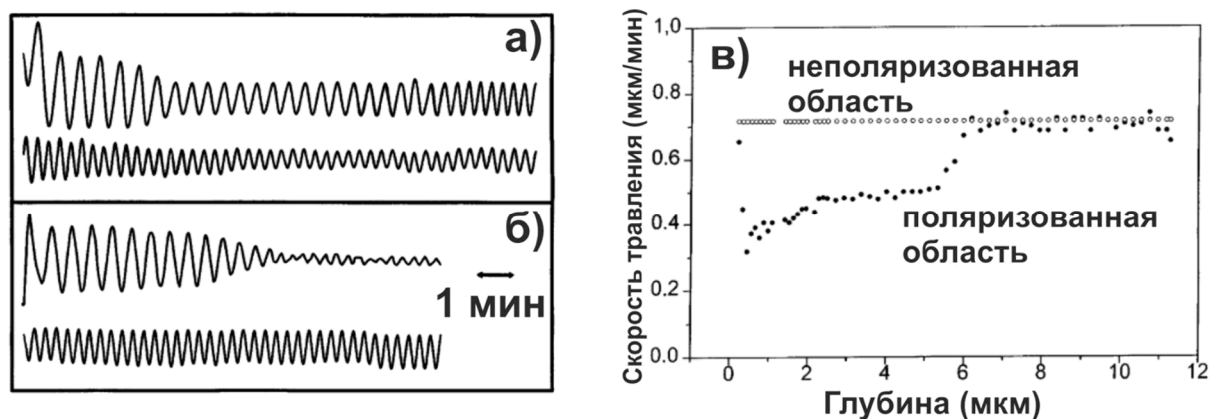


Рисунок 1.15 - Временная эволюция интерференционной картины поляризованной области (набор верхних кривых) и неполяризованной области (нижние кривые) двух образцов SiO_2 (а и б, соответственно). Скорость травления как функция изменения значения толщины образца (в). Скачок величины значения скорости травления на глубине между 5.5 и 6 мкм под анодной поверхностью вероятно связан с краем области, обедненной ионами-модификаторами. Рисунок заимствован из работы [15]

Отличие химической стойкости поляризованных и неполяризованных областей стекла открывает широкую перспективу применения и выводит на конкурентоспособный уровень методику ТЭП в сочетании с химическим травлением для изготовления структур с высотой рельефа большей, чем обеспечиваемая только поляризацией.

Впервые применение химического травления для повышения рельефа двумерных структур после поляризации было продемонстрировано в работе Icutame и др. [17] в 2013 году. Авторы этой работы выполнили травление структуры с периодом 6 мкм при помощи разогретого до 70°C водного раствора

(55 вес.%) КОН в течение 12 часов. В результате высота рельефа поверхности была увеличена в 5 раз: с 40 нм до 280 нм – см. Рисунок 1.16 [17]. В случае травления с помощью КОН процесс травления поляризованных областей стекла идет быстрее, чем неполяризованных, таким образом, на поверхности стекла формируется «прямой» профиль, в точности повторяющий профиль анодного электрода [88], однако высота рельефа не может превысить толщины области стекла, обедненной подвижными ионами-модификаторами. Значимо, что в случае травления плавиковой кислотой формируется «обратный» профиль, то есть поляризованные области травятся медленнее [15].

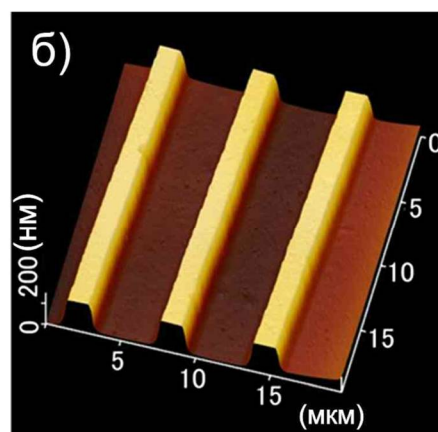
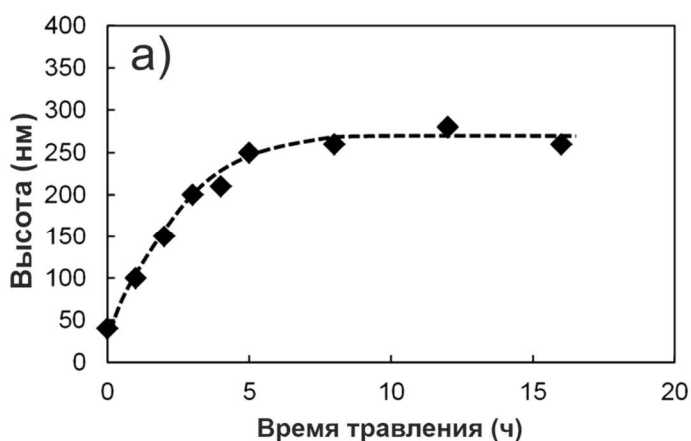


Рисунок 1.16 - (а) Увеличение высоты напечатанной структуры при помощи химического травления. НКС было подвергнуто термоэлектрополевой печати при температуре 450 °С, давлении 3 МПа с приложением напряжения 200 В на 60 с, а после – протравлено с использованием КОН. (б) Изображение сканирующего зондового микроскопа структуры на поверхности стекла, которая была получена 12-часовым травлением при температуре 450°С, 3 МПа и при приложении напряжения величиной 200 В в течение 60 с. Рисунок заимствован из работы [17]

Следует ожидать, что особенности поляризации стекол, связанные с краевыми эффектами, проявятся при травлении стекол. Однако до начала работы над настоящей диссертацией какая-либо информация об этом влиянии отсутствовала.

1.6 Формирование одиночных металлических наночастиц и структур из наночастиц на поверхности стекол

Еще одна возможность использования поляризации стекол связана с ее применением для управления формированием металлических наночастиц на поверхности стекол. Создание заданных структур из металлических наночастиц на поверхности стекла является актуальной задачей в связи с интенсивным развитием плазмоники, сенсорики и нелинейной оптики металлических наночастиц [89–93]. Возможность создания структур с заданным расположением отдельных наночастиц или групп наночастиц (плазмонных молекул) обеспечивает возможность локализации плазмонных и нелинейных эффектов в заданных областях, что, в свою очередь, играет существенную роль при создании сенсоров с высоким пространственным разрешением [94; 95], и структур интегральной фотоники [96].

Одним из методов получения металлических наночастиц, расположенных заданным образом на поверхности подложки, является литография, в первую очередь, электронная. В этом случае возможно создание структур с минимальным размером до десятков [97] или даже единиц нанометров [98], однако существенным недостатком такого подхода является большое время экспонирования/обработки каждого образца. Еще одним подходом к формированию металлических структур такого рода является локальная модификация металлических островковых пленок посредством приложения к ним электрического поля [99]. Для этого к разогретой подложке со сформированной nanoостровковой плёнкой с помощью структурированного анодного электрода прикладывается электрическое напряжение. В тех частях поверхности, к которым приложено напряжение, островки образующего пленку металла растворяются. В результате на подложке формируются требуемые структуры из nanoостровков. Процесс электрорастворения металла активируется за счет повышенной (150 - 300°C) температуры. Посредством варьирования времени приложения

электрического поля, температуры и величины прикладываемого электрического поля можно вносить изменения в параметры получаемых структур [99; 100].

Одним из методов формирования nanoостровковых пленок (неупорядоченной системы близко расположенных nanoостровков) на поверхности стекол является ионный обмен с последующей термообработкой ионообменного стекла в водороде [101; 102]. При этом ионы серебра восстанавливаются и диффундируют на поверхность, являющуюся сильным стоком, после чего за счет самоорганизации образуется островковая пленка. Этот метод наиболее эффективен при формировании пленок nanoостровков серебра [96]. Приложение электрического напряжения к подложке, в которую с помощью ионного обмена введено серебро, позволяет «сдвинуть» ионы серебра от поверхности подложки вглубь стекла, что используется для уменьшения потерь в ионообменных оптических волноводах посредством их заглублиения [71]. В этой связи представляется перспективным подавить образование островковой пленки на поверхности стеклянной подложки при ее термообработке в восстановительной атмосфере с помощью заглублиения ионов серебра при неоднородной поляризации стекла при использовании профилированного анодного электрода и таким образом обеспечить локальность формирования nanoостровковых пленок на поверхности подложки. Первая публикация, посвященная такой методике формирования nanoостровков, была подготовлена в рамках выполнения настоящей диссертационной работы [A12]

Глава 2. ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Техника измерений включает в себя оптическую и механическую профилометрию, атомно-силовую и сканирующую растровую электронную микроскопию, спектроскопию оптического поглощения, спектроскопию комбинационного рассеяния и вторично-ионную масс-спектрометрию. При подготовке экспериментальных образцов использовались методы электронной литографии и пострастовой обработки, термо-электрополевой модификации, ионного обмена и отжига стекла в водородной атмосфере, химическое, реактивно-ионное и плазменное травление, атомно-слоевое осаждение.

2.1. Техника измерений

Объекты исследования представляют собой структуры субмикронного масштаба вплоть до десятков нанометров. Исследования таких структур требуют применения высокоточного современного оборудования. Так для исследований физики процессов, протекающих на границе поляризуемой области стекла, использовались оптическая (Wyko NT9300, Veeco, USA) и механическая (Dektak 150, Veeco, USA) профилометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния (alpha300 R – Confocal Raman Imaging, WITec, Ulm, Germany). Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС, IMS 7f, CAMECA, France) использовалась для исследования состава стекла по глубине в поляризованной области стекла. Для визуализации картины с торцевой части образца применялись сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, Leo 1550 Gemini, Zeiss, Germany). При диагностике структур на поверхности стекла, сформированных с помощью ТЭП, применялись высокопрецизионные методы исследований, такие как атомно-силовая (АСМ, Dimension-3100, Veeco, USA) и сканирующая электронная микроскопия. Исследование наночастиц серебра, выращиваемых на стёклах, проводилось с помощью оптической спектроскопии (спектрофотометр, Specord 50, Analytik Jena AG, Jena, Germany), атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

2.1.1. Профилометрия и АСМ измерения

Вблизи края электрода при поляризации стекла на границе раздела неполяризованное (исходное) – поляризованное стекло, из-за релаксации объёма последнего, образуется «ступенька», т.е. перепад высот. При исследовании особенностей поляризации в стекле вблизи края электрода для определения перепада высот «ступеньки» достаточно была точность, обеспечиваемая использованием механической и оптической профилометрии. Оба эти метода, несмотря на низкое (\sim нескольких микрон) латеральное (в плоскости поверхности образца) разрешение, дают возможность определения перепада высот с точностью до единиц нанометров.

Принцип действия оптического профилометра основан на интерференции световых волн, отражённых от исследуемой и опорной поверхностей. Сформированная интерференционная картина регистрируется видеокамерой. В процессе обработки изображений набор интерференционных картин преобразуется в карту уровней поверхности высокого (~ 1 нм) разрешения по высоте. Ограничение латерального разрешения исследуемой поверхности ($\sim 0,5$ мкм) связано с длиной волны источника света. Существенными преимуществами оптической профилометрии являются отсутствие механического контакта и возможность получения трёхмерной картины области исследуемой поверхности образца за одно измерение, выполняемое в течение нескольких секунд. Однако особенности конструкции оптического профилометра не позволяют полностью доверять данным, полученным с его помощью при исследовании образцов, подвергнутых ТЭП. Дело в том, что метод основан на пересчёте интерференционной картины, а при поляризации имеет место незначительное (порядка 0.02-0.04) изменение показателя преломления стекла, что несколько искажает выходные данные. Более того, при высоких значениях напряжённости электрического поля при поляризации на поверхности образца образуются неоднородности и шероховатости, что приводит к ошибкам и, зачастую, к невозможности применения оптической профилометрии.

Генератором сигнала в механическом профилометре является тонко заточенная (чаще всего алмазная) игла. Она перемещается по поверхности исследуемого образца и ориентирована перпендикулярно исследуемой поверхности. Механическое перемещение иглы преобразуется в токовый сигнал с помощью преобразователя, который может быть пьезоэлектрическим, ёмкостным или индуктивным. После этого сигнал поступает на электронный усилитель, и интегрируется, а затем визуализируется. Данный метод является контактным, а значит, применим только к достаточно твёрдым поверхностям. Латеральным ограничением здесь выступает диаметр закругления кончика сканирующей иглы. В данной работе использовался профилометр с диаметром закругления иглы 12,5 мкм. Однако существуют промышленно выпускаемые более «острые» иглы с диаметром закругления ~ 1 мкм. За одно измерение прибор сканирует профиль поверхности вдоль одной линии, по времени это занимает несколько десятков секунд.

Целью диссертационного исследования было получение с помощью ТЭП как микронных, так и субмикронных структур на поверхности стёкол и исследование их морфологии. В случае характерного размера структурного элемента до нескольких микрон достаточным было использование оптической и механической профилометрии. Для микронных и субмикронных структур как на поверхности стёкол, так и электродов, используемых при поляризации, потребовалось применение более точных методик, в частности, АСМ.

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление под остриём возвышенностей или впадин исследуемой поверхности приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе

поверхности. Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания [103].

Формируемые при помощи обратной диффузии из стеклянной подложки серебряные наночастицы из-за малости их размеров (от единиц до сотен нанометров) исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии.

2.1.2. Электронная микроскопия

Электронный микроскоп - прибор, позволяющий получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, благодаря использованию пучка электронов с энергиями 200 эВ – 400 кэВ и более (например, просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения с ускоряющим напряжением 1 МВ). Вследствие того, что длина волны де Бройля электронов, ускоренных в электрическом поле, много меньше длины волны видимого света [104], разрешающая способность электронного микроскопа в 1000—10000 раз превосходит разрешение традиционного светового микроскопа и для лучших современных приборов может быть меньше одного ангстрема [105].

Электронная микроскопия скола исследуемого образца позволяет выявить особенности, проявляющиеся при поляризации внутри стекла около края приложенного электрода. Сканирующая электронная микроскопия, в отличие от атомно-силовой, не даёт данных о рельефе исследуемых поверхностей. Однако СЭМ хорошо подходит для исследования латеральных размеров и качества поверхности изготавливаемых структур и позволяет получить изображение структуры в режиме реального времени, именно поэтому образцы, в первую очередь, исследовались с помощью данной методики. Важно отметить, что СЭМ слабо приспособлена для непроводящих (диэлектрических) образцов, в том числе, чистого стекла. В случае исследования образцов с наночастицами серебра проводимость образца оказалась достаточной для проведения измерений. Однако

при исследовании стёкол, подвергнутых ТЭП обработке, зачастую возникала необходимость напыления тонкого, около 5 нм, проводящего слоя золота методом плазменного напыления (K675X, Emitech Ltd, Ashford, UK).

2.1.3. Спектроскопия

Наночастицы благородных металлов (золота и серебра), а также меди представляют особый интерес для плазмоники из-за наличия поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Поверхностный плазмонный резонанс проявляется, в первую очередь, в наличии пика в спектре оптического поглощения. Для серебряных и золотых наночастиц положение пика поглощения находится в видимом диапазоне на длинах волн 440 нм (см. Рисунок 2.1) и 530 нм соответственно. Параметры наночастиц: материал, форма, размер, разброс по размерам, а также окружение наночастицы определяют спектральное положение и ширину пика ППР. Таким образом, оптическая спектроскопия является удобным инструментом для первичного исследования свойств получаемых металлических, в частности, серебряных nanoостровковых пленок (СНП). При исследовании свойств СНП на поверхности стёкол спектр поглощения островковой плёнки соответствует разности спектров стекла с СНП и стекла, очищенного от СНП.

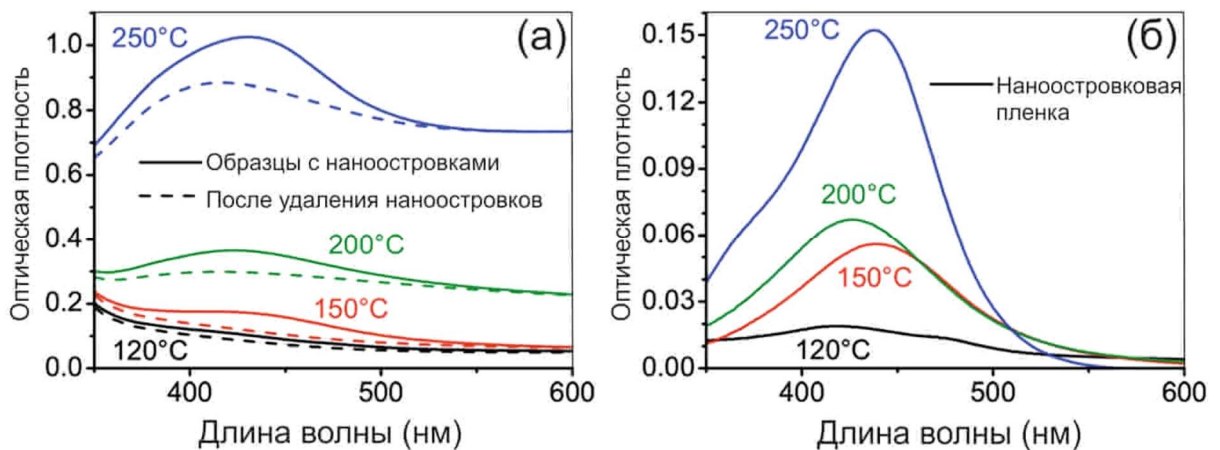


Рисунок 2.1 - Спектры ионообменных образцов, отожжённых в атмосфере водорода в течение 10 минут при различных температурах (отмечено на рисунке) и спектры этих же образцов после удаления СНП (а); разностные спектры СНП (б) [А9].

Принцип работы спектрофотометра состоит в следующем: свет от источника, обладающего широким спектром излучения, попадает на дисперсионный элемент (призма или дифракционная решётка), где разделяется по спектру. Затем с помощью щели вырезается узкая спектральная линия света, которая, пройдя через образец, попадает на детектор, регистрирующий уровень сигнала. Далее спектр поглощения образца строится как разница опорного (без образца) и измеренного (с образцом) спектров.

2.1.4 Исследование состава поляризованных стёкол по глубине – ВИМС

Метод вторично-ионной масс спектрометрии основан на спектральном анализе вторичных ионов, выбиваемых из исследуемого образца при бомбардировке поверхности последнего пучком высокоэнергетических ионов. Эта бомбардировка приводит к образованию кратеров (ямок) в поверхности образца (ионы протравливают поверхность образца), а временная эволюция глубины кратера приводит к распылению вторичных ионов материала из областей, находящихся на различных расстояниях от поверхности образца. Таким образом, в процессе бомбардировки образца первичными ионами могут быть зарегистрированы вторичные ионы, распыленные с текущей глубины травления. Результаты измерения, поступающие с различных детекторов, соответствующих разным типам вторичных ионов, дают информацию о концентрациях этих ионов на текущей глубине. На Рисунке 1.3 представлены типичные ВИМС данные для поляризованного НКС стекла.

2.1.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние света (КР или «эффект Рамана») - это неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества, сопровождающееся изменением частоты излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния, в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре возбуждающего света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярной структурой вещества. Спектроскопия комбинационного рассеяния

света является эффективным бесконтактным методом химического анализа изучения состава и строения веществ.

Для исследования особенностей, возникающих в стекле на границе поляризованной области стекла (см. Рисунок 2.2а), а также для демонстрации применимости выращенных nanoостровковых плёнок (см. Рисунок 2.2б), проводились спектральные измерения комбинационного (рамановского) рассеяния. При тестировании серебряных nanoостровковых плёнок (СНП) измерялся рамановский сигнал от стандартно используемого аналита «Родамин 6Ж», усиленный серебряными nanoостровками.

Для измерений спектроскопии комбинационного рассеяния был использован рамановский конфокальный микроскоп в сочетании с Nd:YAG - лазером, работающим на второй гармонике (длина волны излучения 532 нм) в непрерывном режиме с выходной мощностью до 45 мВт. Родамин 6Ж возбуждался линейно поляризованным лазерным излучением, сфокусированным на поверхности образца. Диаметр пучка составлял 5 мкм, что позволяло снять карту усиленного поверхностью рамановского рассеяния (ГКР) и получить ГКР сигнал родамина 6Ж nanoостровков. Время интегрирования в каждой точке составляло 10 с. Рамановские спектры были получены от слоев молекул родамина 6Ж, оставшихся после высыхания и сдувания (удаления) капли водного раствора родамина 6Ж объёмом 2 мкл и концентрацией 1 мкМоль/литр.

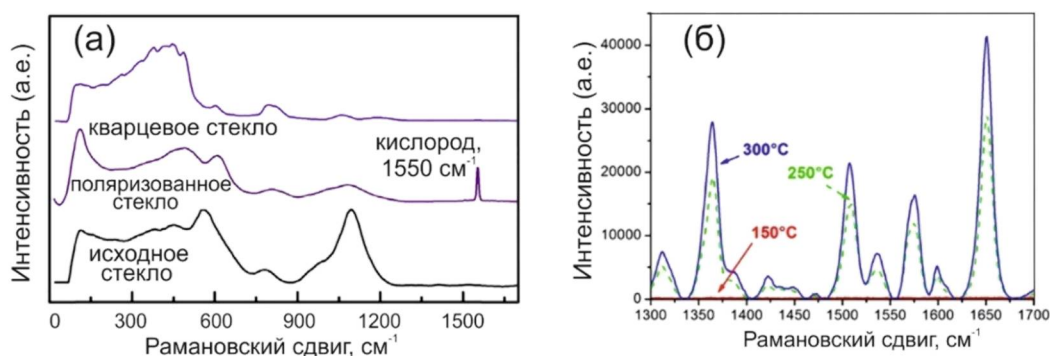


Рисунок 2.2 - Спектры ГКР чистого НКС стекла, поляризованного стекла и кварцевого стекла (а) [106]. Спектры ГКР родамина 6Ж, измеренные на СНП, изготовленные при температурах отжига в водороде 150°C, 250°C и 300°C (б) [107].

2.2. Экспериментальные методики

Изготовление и исследование рельефных структур, выполненное в рамках диссертационной работы, включило в себя набор методик подготовки образцов. Электроды с высокоточной заданной структурой для ТЭП были выполнены с помощью электронной литографии (Ebeam EBPG 500, Raith Lithography, USA). Рост серебряных наночастиц проводился при отжиге в атмосфере водорода стекла, предварительно обогащённого ионами серебра с помощью ионного обмена из расплава смеси нитратов серебра и натрия. Термоэлектрополевая модификация проводилась с помощью собранной в лаборатории установки, включающей в себя источник высокого напряжения, сопряженный с компьютером измеритель тока и шахтную печь; напряжение подводилось к образцам, зажимаемым в изготовленной для этого оправке. Для химического травления поляризованных образцов использовался полирующий травитель, содержащий ионы F^- . Реактивное ионное травление проводилось в установке Plasmalab System 100, Oxford Instruments, UK. Атомно-слоевое осаждение (ACO, ALD TFS 200, Veeco Oy, Finland) диэлектрических плёнок применялось с целью защиты образцов от влияния атмосферы при поляризации стекла для исследования краевых эффектов, возникающих при поляризации.

Во всех экспериментах использовались многокомпонентные натрий-кальциево-силикатные микроскопные слайды «Menzel-glaser» фирмы «Agar Scientific». Размер стёкол составляет $26 \times 76 \times 1$ мм³, состав приведен в Таблице 2.1, температура размягчения 720°C , показатель преломления на длине волны 546,07 нм составляет 1,5171 [46].

Таблица 2.1 Состав натриево-кальциево-силикатного стекла. Таблица заимствована из работы [46]

Оксид	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Другие
Вес%	72.20	14.30	1.20	6.40	4.30	1.20	0.40

2.2.1. Изготовление электродов

Для проведения экспериментов ТЭП использовались 2 типа электродов: прижимные стеклографитовые (этот материал обладает хорошей проводимостью, высокой термостойкостью, а также химической нейтральностью) и тонкопленочные хромовые. Последние наносились на поверхность стекла с помощью термического испарения, далее на них с помощью фотолитографии формировался требуемый рисунок. Электроды такого типа использовались для детального исследования краевых эффектов, так как обеспечивали лучший контакт электрод-стекло и изоляцию анодной поверхности образца от атмосферы (конфигурацию блокирующего анода).

Прижимные стеклографитовые анодные электроды были изготовлены при помощи электронной литографии и последующей постростовой обработки. Использовались полированные (шероховатость $R_a < 50$ нм) стеклографитовые $\sim 3 \times 20 \times 25$ мм³ пластины фирмы «Токай Carbon». При помощи электронно-лучевого распыления в вакууме $\sim 5 \times 10^{-7}$ торр (Lab 18, Kurt J. Lesker Company, USA) на пластину стеклографита наносилось 50 нм хрома, который позже выступал в качестве маски для последующего травления стеклографита. Методом центрифугирования поверх хрома наносился слой толщиной 250 нм позитивного электронного резиста (AR-P 6200, CSAR 62, Allresist GmbH) с последующим запеканием на горячей поверхности в течение трёх минут при температуре 150°C. Затем проводилось экспонирование электронного резиста при помощи электронного пучка на установке электронной литографии. Проявление электронного резиста осуществлялось при помощи установки (OPTIspin SST20, SSE GmbH). Далее через проявленную маску из электронного резиста проводилось реактивно-ионное травление хромовой маски (Plasmalab System 100, Oxford Instruments, UK). На последнем этапе изготовления структуры реактивное ионное травление стеклографита выполнялось через хромовую маску (Plasmalab System 80, Oxford Instruments, UK). Остатки хромовой маски удалялись жидкостным травлением (см. Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 - Принципиальная схема процесса изготовления анодных электродов для ТЭП из стеклографитовой пластины.

Геометрия, переносимая на стеклографитовые пластины в процессе электронной литографии, подготавливалась в программе AutoCad. Область структурирования составляла 1×1 см². Геометрия электрода включала в себя набор различных структур: решётки с периодами от 200 нм до 20 мкм, отдельные квадраты и массивы квадратов и прямоугольников с размерами от 100×100 нм² до 500×900 нм², отдельные полосы шириной от 1 мкм до 100 мкм. Глубина травления стеклографитовой пластины составляла от 300-400 нм для самых малых структур и до 700-800 нм для больших (см. Рисунок 2.4).

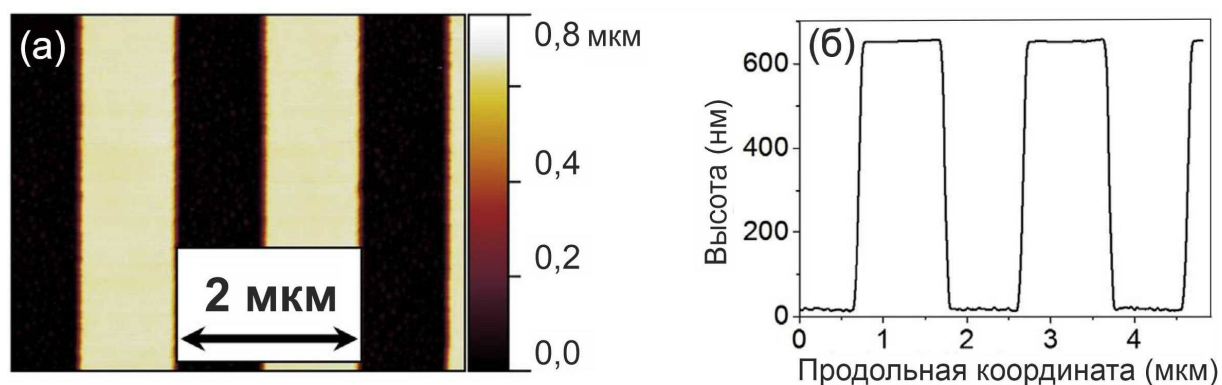


Рисунок 2.4 - АСМ изображение поверхности (а) и профиль (б) стеклографитового электрода с решёткой периодом 2 мкм. Высота рельефа составляет ~ 650 нм [А6].

Хромовые электроды были изготовлены непосредственно на стёклах при помощи контактной фотолитографии в два этапа. На первом этапе изготавливался фотошаблон: на стеклянную пластину со слоем хрома при помощи центрифугирования был нанесён слой положительного фоторезиста, полученная заготовка выдержана в течение одной минуты при температуре 170°C, проэкспонирована при помощи установки лазерной литографии Heidelberg Instruments Mikrotechnik и обработана сначала в проявителе резиста и затем в травителе хрома $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] : \text{HClO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 10.9\% + 4.25\% + 84.85\%$. Структурированная область на квадрате со стороной 1 см содержала 4 квадратные области со стороной 4,8 мм, из них 2 области – сплошные, одна решётка периодом 20 мкм и 50% заполнением, четвёртая область – наборы полос шириной 1, 2, 3, 5, 10, 20 и 50 мкм с расстояниями между полосами 5, 10, 50 и 100 мкм (см. Рисунок 2.5). Для подвода напряжения и обеспечения хорошего электрического контакта к этой области были подведены дополнительные дорожки от вынесенных контактных площадок.

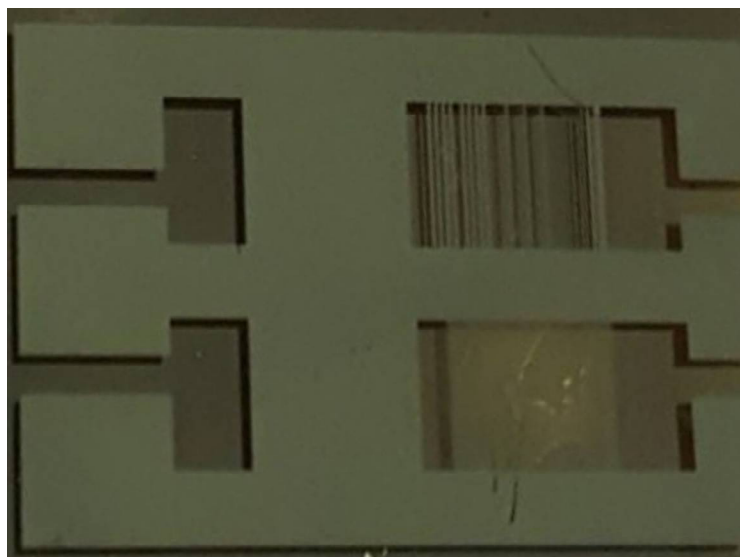


Рисунок 2.5 - Фотография готовой структуры, изготовленной при помощи фотолитографии.

На втором этапе происходило непосредственно изготовление образцов. В установке вакуумного напыления VOC Edwards AUTO 500 с обеих сторон стекол были нанесены плёнки хрома толщиной ~ 200 нм. Заготовки были покрыты с лицевой стороны положительным фоторезистом, выдержаны в течение одной минуты при температуре 170°C и проэкспонированы в течение 10 секунд через изготовленный на первом этапе фотошаблон в режиме “Hard contact” при помощи ручной установки совмещения и экспонирования MJB4 Mask Aligner, Suss MicroTec SE, Germany. После проявления фоторезиста для сохранения катодного электрода при травлении хромовой маски он защищался скотчем, а травление анодного электрода в травителе для хрома велось до полного просветления (прозрачности) проэкспонированных областей.

2.2.2. Поляризация стекол

Основной процедурой при проведении экспериментов была термоэлектродолевая модификация стекла, которая заключалась в приложении разности потенциалов к стеклу, нагретому до температуры, достаточной для активации ионной проводимости, но ниже температуры размягчения. Электрическое напряжение подводилось к анодному и катодному электродам: к

напылённым хромовым пленкам или, в случае поджимных стеклографитовых анодных электродов, к такому электроду и никелевой фольге толщиной 100 мкм, которая использовалась в качестве поджимного катодного электрода (см. Рисунки 1.2 и 1.8).

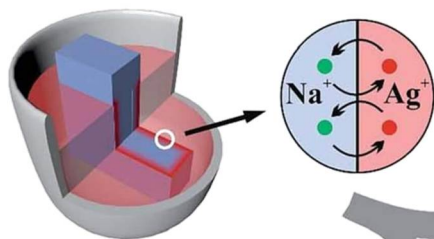
В собранной установке поджимной штыревой электрод зажимал стекло между анодным электродом и никелевой фольгой, расположенной на металлической пластине. Держатель образца подключался к высоковольтному блоку питания через микроамперметр и помещался в шахтную печь. Задавалось финальное поляризующее напряжение, ограничение по току в блоке питания было выбрано $\sim 1 \text{ мА/см}^2$, что позволило предотвратить электрический пробой стекла. В процессе термической поляризации на анодной поверхности стекла за счёт ухода из-под областей контакта с профилированным электродом ионов Na^+ , Ca^{2+} и др. и последующей релаксации объема стекла формировался заданный рельеф. Когда ток падал до 10% от своего максимального значения, держатель с образцом извлекался из печи для ускорения охлаждения. После охлаждения высокое напряжение отключалось. Параметры ТЭМП стекол варьировались в диапазоне температур $150 \div 350^\circ\text{C}$, длительностей $30 \text{ с} \div 30 \text{ мин.}$ и напряжений $300 \div 2000 \text{ В.}$

2.2.3. Ионный обмен и отжиг в водороде

С помощью ионного обмена стекло допировалось ионами серебра. После этого при отжиге в водородной атмосфере формировалась островковая плёнка серебра на поверхности. Для получения структурированных островковых плёнок перед отжигом приповерхностная допированная ионами серебра область стекла подвергалась локальной модификации при помощи ТЭП.

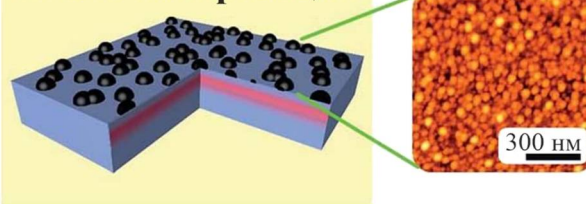
Ионный обмен проводился в расплаве смеси солей NaNO_3 и AgNO_3 (5 вес.% AgNO_3 в NaNO_3) в течение 20 минут. Керамический тигель, содержащий расплав, находился в термостатированной шахтной печи при фиксированной рабочей температуре 325°C (см. Рисунок 2.6Г).

I. Ионный обмен

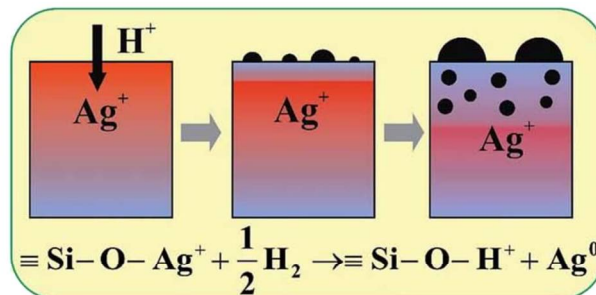
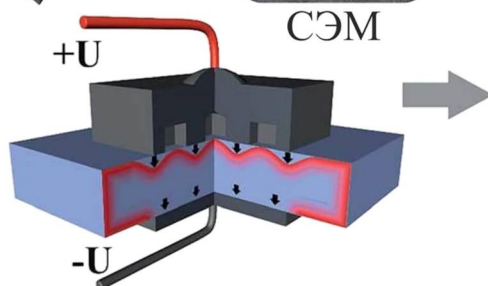
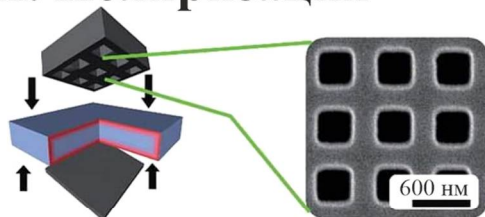


Отжиг в атмосфере H₂

II. Без поляризации



III. Поляризация



IV. После поляризации

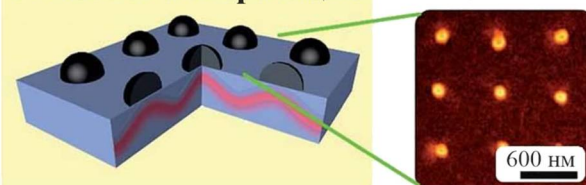


Рисунок 2.6 - Схематическое изображение роста серебряных островковых плёнок и электрополевой печати серебряных наноструктур: (I) ионный обмен; (III) поляризация ионообменного стекла при температуре $150 \div 350^\circ\text{C}$, в течение $30 \text{ с} \div 30 \text{ мин.}$, напряжение $300 \div 2000 \text{ В}$; (II, IV) отжиг в водороде при температуре $100 \div 350^\circ\text{C}$, в течение $30 \text{ с} \div 3 \text{ ч}$ [A9].

В процессе ионного обмена участвовали обе стороны образца. Для достижения его однородности образец периодически перемещался в расплаве, что предотвращало образование на поверхности образца газовых пузырей, возникающих при частичном разложении используемого расплава и препятствующих однородному обмену.

После проведения ионного обмена образцы (см. Рисунок 2.6II) помещались в печь при температуре $75 \div 350^\circ\text{C}$ на $30 \text{ секунд} \div 180 \text{ минут}$, после выравнивания температуры в печь подавался водород (см. Рисунок. 2.6II), проникавший в приповерхностную область стекла за счет диффузии. Водород, являясь более

электроотрицательным, чем серебро или медь, замещает их на связях с немостиковым кислородом, восстанавливая при этом ионы - см. Рисунок 2.6.

За счет низкой растворимости в стекле нейтральные атомы серебра или меди коагулируют с образованием наночастиц. В результате этого на поверхности стекла, которая является сильным стоком для нейтрального серебра, формируется островковая плёнка серебра. Помимо образования островков на поверхности также формируются наночастицы серебра в объёме стекла.

Для создания структурированных островковых пленок серебра на поверхности ионообменных стекол использовалась ТЭП (см. Рисунок 2.6). Образцы помещались в печь при температуре $200 \div 350^\circ\text{C}$ и после выравнивания температур к рабочей стороне образца плотно прижимался профилированный стеклографитовый электрод, а ко второй стороне – сплошной металлический электрод (см. Рисунок 2.6I) и на электроды подавалось напряжение 300 В. Длительность приложения напряжения варьировалась от 30 секунд до 30 минут. Под действием электрического поля ионы серебра дрейфовали в глубь стекла, формируя профиль концентрации серебра в приповерхностном слое стекла (см. Рисунок 2.6II). Далее проводился отжиг образца в водородной атмосфере, тем самым формировалась структура из областей с островками серебра (см. Рисунок 2.6IV), поскольку на начальном этапе отжига ионы серебра восстанавливались только в «незаглубленных» областях и там же, соответственно, формировалась островковая пленка.

Анодные электроды с периодическими штрихами позволяют получить повторяющиеся цепочки из островков, а электроды с периодическими двумерными структурами - двумерные массивы островков и структуры из самоорганизованных групп наноостровков. Наличие канавок на электроде приводит к формированию на образце широких полос, заполненных наноостровками.

2.2.4. Химическое травление

Особый интерес представляет модификация термически поляризованного стекла с целью получения большей глубины рельефа структур. В качестве инструмента для проявления «скрытого рельефа» было выбрано химическое травление, которое широко используется в литографии и легко может выполняться в промышленных масштабах. Травление в плавиковой кислоте происходит с высокой скоростью, однако приводит к низкому качеству поверхности. Для получения высокого качества поверхности был выбран полирующий травитель на основе NH_4F . В экспериментах, где требовались получение высокого качества поверхности или достаточно низкая скорость травления для проведения комфортных измерений в процессе травления, применялся полирующий травитель $\text{NH}_4\text{F}:8\text{H}_2\text{O}$ (вес.). В случае измерений для определения глубины поляризованной области применялся полирующий травитель, состоящий из 100 г. NH_4F , 800 г. H_2O и 7 г. HF (49% раствор), ввиду обеспечения им более высокой скорости травления и, как следствие, быстрого проведения измерений.

Зависимость интенсивности дифракции первого порядка в процессе травления периодически поляризованной (дифракционной решётки) структуры измерялась в *in-situ* установке, схематически представленной на Рисунке 2.7.

Излучение гелий-неонового лазера проходило через образец, помещённый в прозрачную кювету с травителем, и попадало на фотодетектор, который был расположен так, чтобы измерять интенсивность первого порядка дифракции. Увеличение высоты рельефа в процессе травления приводило к изменению эффективности дифракции, измерение которой позволяло оценить высоту формируемого рельефа (см. Рисунок 2.8).

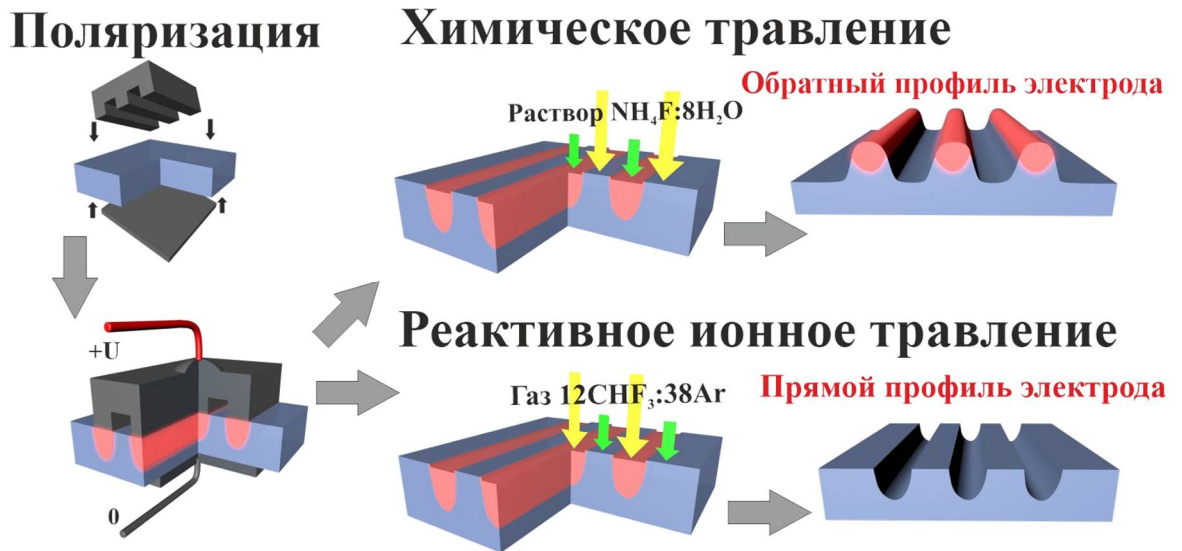


Рисунок 2.7 - Схема ТЭП, «мокрого» химического и «сухого» реактивно-ионного травления стекла. Приложение 300-700 В при помощи профилированного анодного электрода к нагретому до 300°C стеклу приводит к формированию скрытой структуры, то есть локальному заглублению щелочи и щелочно-земельных ионов. В химическом травлении преобладает скорость травления чистой (неполяризованной) области стеклянного слайда, в результате формируется «обратный» профиль электрода. В реактивном ионном травлении доминирует скорость травления поляризованной области стекла, в результате чего формируется прямой профиль электрода [А1].

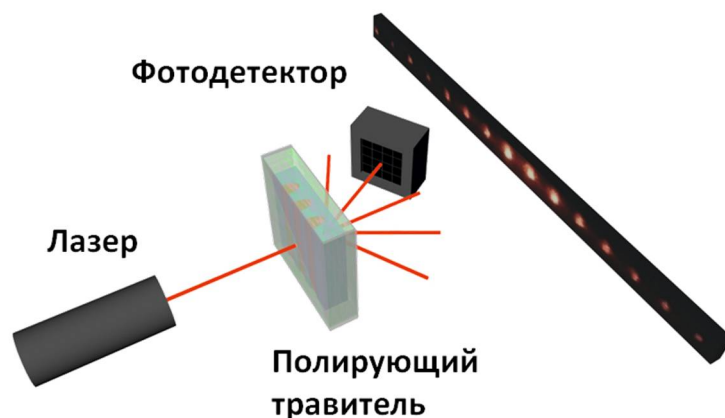


Рисунок 2.8 - Схематическое изображение процесса in-situ измерения эффективности дифракции [А6].

2.2.5. Реактивное ионное и плазменное травление

Реактивное ионное травление (РИТ) широко используется в микроэлектронике. Для удаления материала с подложки образец находится в контакте с химически активной плазмой, создаваемой при помощи газового разряда в условии низкого давления. Поступающие из плазмы ионы ускоряются за счёт разности потенциалов, возникающей между плазмой и подложкой. Совместное действие химических реакций, протекающих между поверхностными атомами обрабатываемого материала, свободными атомами и образующимися в плазме радикалами, ионного распыления и ионной активации приводит к разрушению материала подложки, образованию летучих соединений и десорбции их с поверхности (см. Рисунок 2.9а). В случае применения маски травление происходит локально в соответствии с заданным маской рельефом. Для проведения эксперимента реактивно ионного травления (Plasmalab System 80) были выбраны следующие параметры: смесь CHF_3 и Ar с потоками 12 и 38 $\text{см}^3/\text{мин.}$, соответственно, базовое давление 43 мТорр, мощность высокочастотного (ВЧ) разряда 220 Вт.

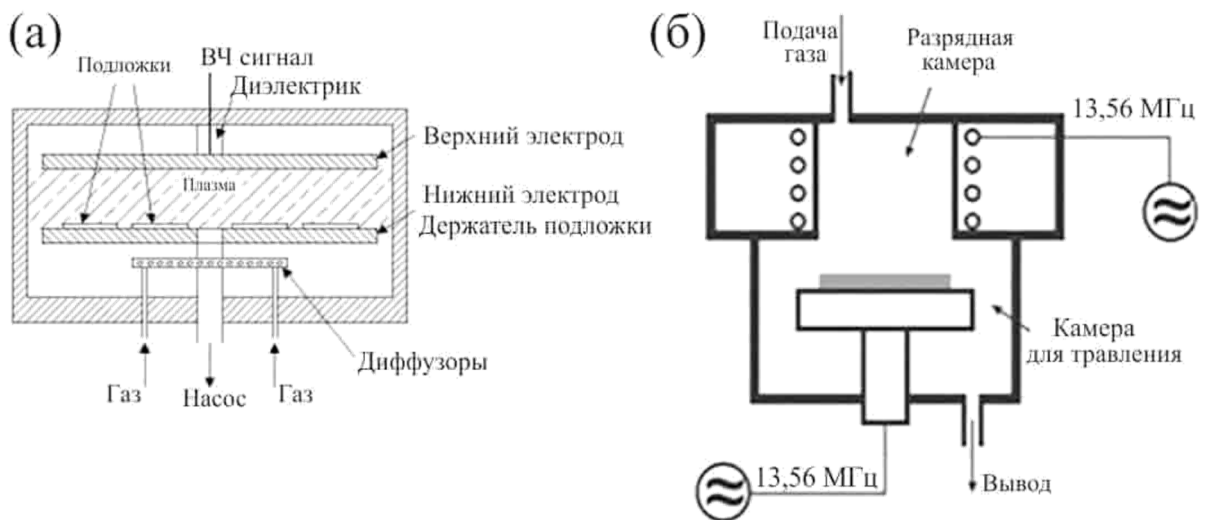


Рисунок 2.9 - Упрощённая схема реактора реактивно-ионного (а) [108] и плазмохимического травления (б) [109].

Плазмохимическое травление (ПХТ) является стандартным вариантом сухого изотропного травления для формирования требуемого рельефа поверхности

стекла. Наиболее распространенной конфигурацией ПХТ является емкостной высокочастотный разряд, возникающий между параллельными электродами. Для этого подложка размещается на заземленном электроде, в то время как высокочастотное напряжение на частоте 13,56 МГц подводится к противоположному электроду. Подача реакционных газов в зону разряда производится с помощью газораспределительной системы.

При зажигании разряда происходит разложение газовой смеси на электроны, ионы и активные радикалы. Травление происходит большей частью за счет активных радикалов, например, SF_3 и F. Протекает реакция взаимодействия радикалов с ионами обрабатываемого материала с формированием летучих соединений, которые впоследствии удаляются из камеры. Ионная бомбардировка подложки, расположенной на заземленном электроде, минимальна из-за существенной асимметрии разряда. Оптимальное соотношение давления и газового потока через камеру поддерживается системой стабилизации давления с затвором переменного сечения.

В целом, системы ПХТ и РИТ близки как по конструкции, так и по рабочим параметрам. В некоторых случаях используются установки, имеющие одну систему с возможностью переключения высокочастотного напряжения между электродами разрядной камеры (РИТ/ПХТ).

Плазмохимическое травление выполнялось на оригинальной установке с индуктивно связанной плазмой в качестве источника (см. Рисунок 2.9б). Реактор установки состоит из двух блоков: верхняя часть предназначена для генерации высокочастотного разряда, в то время как нижняя используется для травления стеклянных образцов. Генерируемая в верхней части установки ВЧ плазма распространялась в нижнюю зону, где находились подложки для травления. Они были размещены на плоском металлическом токоприемнике (электроде) с водяным охлаждением, расположенном на расстоянии 20 см от нижнего края зоны разряда. Контроль энергии заряженной плазмы, направленной к поверхности образца путем формирования отрицательного потенциала смещения ($V_b = -30$ В в наших

экспериментах), осуществлялся посредством приложения к электроду ВЧ напряжения с частотой 13,56 МГц от отдельного ВЧ генератора, поглощаемая мощность $W_{\text{rf}} = 800$ Вт. В качестве прекурсора использовалась смесь гексафторида серы с кислородом в соотношении 3:1, общее давление в реакторе составляло 0,75 Па, процесс травления длился 1 ч. Для удаления посторонних примесей с поверхности образца перед травлением она была предварительно обработана в аргоновой плазме ($W_{\text{rf}} = 750$ Вт, $V_b = -25$ В) в течение 10 минут.

2.2.6. Атомно-слоевое осаждение

Методика атомно-слоевого осаждения (АСО) широко применяется для высокоточного нанесения на подложку тонких слоёв диэлектриков и полупроводников. Методика базируется на последовательных химических реакциях между газом и твёрдым телом и имеет свойство самоограничения. В отличие от методики осаждения из газовой фазы, методика АСО позволяет выращивать слои материала с точностью до одного атомного слоя. Это обеспечивается за счёт поочередно вступающих в реакцию с поверхностью образца прекурсоров (подаваемых газов). В результате многократного пропускания прекурсоров через рабочую камеру происходит послойный рост плёнки. Помимо точного управления толщиной, атомно-слоевое осаждение характеризуется точным воспроизведением морфологии покрываемой поверхности.

На Рисунке 2.10 схематично изображён принцип работы системы атомно-слоевого осаждения, который состоит из четырёх циклически повторяющихся этапов послойного роста материала:

- 1) Подача в реактор первого прекурсора. На данном этапе молекулы первого прекурсора высаживаются на подложку;
- 2) Продувка реактора нейтральным газом. В этот момент убираются излишки первого прекурсора, в результате чего на подложке остаётся один слой первого прекурсора;

- 3) Подача в реактор второго прекурсора. Происходит реакция на поверхности между первым и вторым прекурсором, в результате чего образуется слой материала;
- 4) Продувка реактора нейтральным газом. В этот момент убираются излишки второго прекурсора и продукты химической реакции, в результате чего на подложке остаётся один слой необходимого материала.

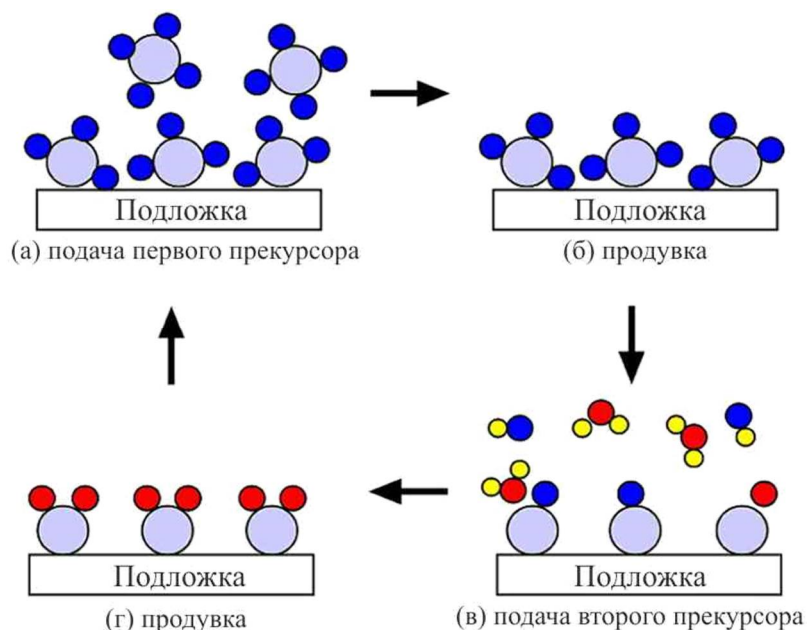


Рисунок 2.10 - Схема принципа работы системы АСО: осаждения первого реагента (а), продувка реактора (б, г), осаждение второго реагента и химическая реакция на поверхности (в) [110].

При подробном исследовании особенностей, возникающих в стекле при поляризации вблизи края электрода, необходимо было оценить влияние окружающей атмосферы, например, проникновение в стекло ионов гидрония из водяных паров, содержащихся в воздухе. В рамках диссертационной работы исследовалась поляризация стекла при наличии и в отсутствие контакта с атмосферой. Для предотвращения влияния атмосферы поверх напылённых хромовых электродов образцы покрывались тонким, толщиной 200 нм, слоем диоксида титана (TiO_2). Плёнка TiO_2 осаждалась со скоростью 0,07 нм/цикл при постоянной температуре в реакторе 120 °С с использованием тетраоксида титана (TiCl_4) и воды (H_2O) в качестве прекурсоров.

Глава 3. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ

Совсем недавно было обнаружено уменьшение объёма субанодной области поляризованного многокомпонентного стекла вследствие изменения состава при поляризации. Изменение объёма сопровождается появлением ступеньки на границе поляризованной области стекла. Последнее, в свою очередь, открывает перспективу использования поляризации для формирования различных рельефных структур на поверхности многокомпонентных стеклообразных материалов.

Исторически изменение состава субанодной области стекла привлекло внимание исследователей несколько раньше, чем родилась идея о структурировании его поверхности. Действительно, при ТЭП обработке стекла электродом с заданной двумерной структурой (шаблоном) имеет место изменение в субанодной области состава стекла, форма которого довольно точно повторяет структуру шаблона.

Перспективной для создания планарных волноводов является идея применения ТЭП для формирования в субанодной области стекла заданного двумерного профиля концентрации определённых элементов-модификаторов, входящих в состав стекла. Например, предварительно проведённый серебряный ионный обмен перед поляризацией задаёт определённый профиль концентрации ионов серебра в приповерхностной области стекла. Последующее восстановление в атмосфере водорода ионов серебра до нейтральных атомов приводит к формированию наночастиц серебра в объёме и росту отдельных островков и групп островков на поверхности такого образца. Такие структуры представляют интерес для плазмоники и фотоники.

Основными факторами, ограничивающими качество (пространственное разрешение) структур на поверхности стекла при его термо-электролевой модификации, являются краевые эффекты, возникающие в приповерхностной области образца вблизи края электрода. Таким образом, для создания воспроизводимой методики изготовления nano- и микроструктур на поверхности

стёкол должны быть установлены связи между режимами ТЭП и параметрами получаемых краевых неоднородностей. Для этого, прежде всего, необходимо подробно исследовать физику этих процессов.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [А3, А4, А6-А12].

3.1. Поляризация стекол и эффекты на краю электрода

Формирование рельефа на поверхности стёкол: влияние латерального размера формируемого элемента

При термоэлектрополевой модификации стекла с использованием прижимного стеклографитового электрода с периодами рельефных структур 2 и 20 мкм (Рисунок 3.1) наблюдается формирование рельефа (дифракционных решеток) на поверхности обрабатываемого стекла. Несмотря на одинаковые условия ТЭП, высоты рельефа получаются разные.

ТЭП была выполнена при температуре 300°C в течение 1 минуты под приложенным напряжением 500 В с применением прижимного стеклографитового электрода. Изображения структур на стекле с периодом 20 мкм (г) и 2 мкм (д), полученные с помощью АСМ, представлены на Рисунках 3.1г и 3.1д. Для решётки с большим периодом значение высоты рельефа получается большим (24 нм) по сравнению с меньшим периодом (16 нм). Эта особенность является следствием частичной поляризации стекла под канавкой электрода. Данная поляризация возникает благодаря формируемой электродом продольной компоненте электрического поля под канавкой [111] и влиянию возникающего под областью электрода локального электрического разряда [68]. Такая разница высот формируемого рельефа свидетельствует о более сильной релаксации стекла под канавкой при поляризации с более узкой канавкой. Таким образом, чем уже канавка, тем сильнее поляризация стекла под ней. При этом поляризация стекла между канавками, то есть в местах контакта электрод - стекло, одинакова.

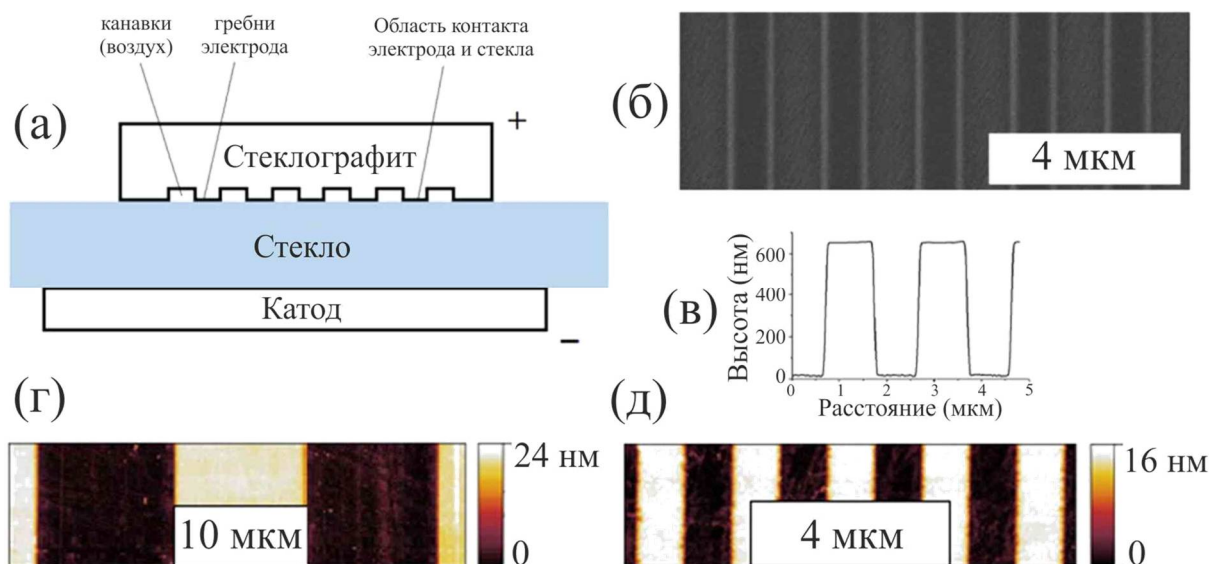


Рисунок 3.1 – Термо-электрополевая модификация при помощи анодного электрода с периодической структурой. Схематическое изображение ТЭП (а); изображение поверхности анодного электрода с углублениями с периодом 2 мкм, полученное при помощи СЭМ (б); профиль глубины канавок электрода, полученный при помощи АСМ (в); изображения структур на стекле с периодом 20 мкм (г) и 2 мкм (д), полученные с помощью АСМ после ТЭП стекла при температуре 300°C в течение 1 минуты под приложенным напряжением 500 В с применением прижимного стеклографитового электрода [А4].

Электрический разряд в атмосфере: его влияние на рельеф поверхности

На Рисунке 3.2 показано влияние электрического разряда в атмосфере на формируемый рельеф стекла вблизи края используемого электрода при поляризации при различных величинах приложенного напряжения. Из рисунка видно, что более высокие напряжения поляризации приводят к более сильным релаксациям объёма стекла под анодным электродом и неоднородностям на поверхности поляризуемой области. Наличие неоднородностей на поверхности стекла после поляризации под напряжением 700 В и их отсутствие после поляризации под напряжением 300 В было показано при помощи сканирующей электронной микроскопии в работе [80]. Более того, поляризация при значениях напряжения 500 В и 750 В, в отличие от поляризации при 300 В, проявляется в

появлении неоднородностей вне области электрода. Эти неоднородности распространяются на большую область и проявляются сильнее с возрастанием значения напряжения поляризации. Это связано с атмосферным электрическим разрядом около края электрода [68; 81], который приводит к «виртуальному» увеличению ширины анодного электрода, т.е. выступает в качестве вторичного анода. Неоднородность рельефа поверхности в этой области указывает на неоднородность разряда. Можно отметить, что рельеф непосредственно под краем электрода (500 В и 750 В) немного выше (образуется углубление), чем в соседней области. Вероятнее всего, это связано с особенностью электрического поля на остром краю электрода, высокое локальное поле приводит к более сильной локальной поляризации в области края электрода.

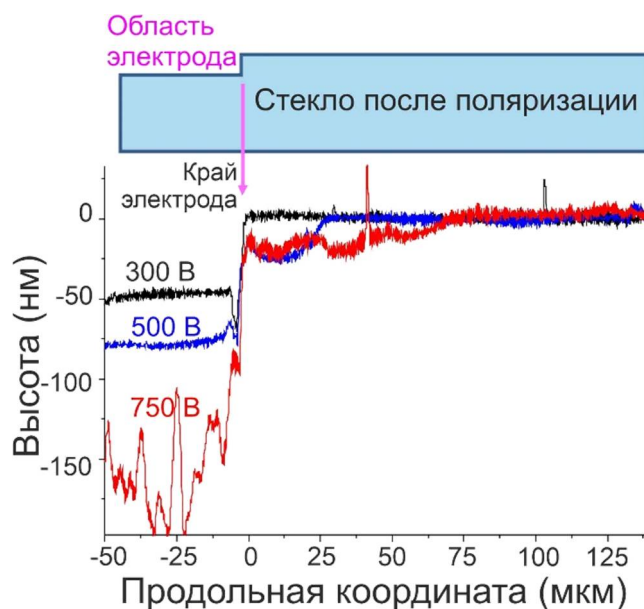


Рисунок 3.2 - Схематическое изображение формирования рельефа на поверхности стекла и рельеф поверхности стекла вблизи края анодного электрода. Рельеф получен в результате ТЭП стекла при температуре 300°C под приложенным напряжением 300, 500 и 700 В. Стрелка указывает на область края нанесённого на стекло хромового электрода, расположение электрода соответствует отрицательным значениям координат [А4].

Структурные изменения вблизи края электрода: спектроскопия комбинационного рассеяния

Микроспектроскопия комбинационного рассеяния позволила дополнительно исследовать поляризацию стекла вблизи края анодного электрода. Образец, поляризованный при температуре 300°C под приложенным напряжением 1000 В, был просканирован перпендикулярно краю электрода (вдоль чёрной линии, обозначенной на Рисунке 3.3а) в спектральном диапазоне вблизи пика комбинационного рассеяния силикатного стекла 890-1240 см⁻¹. На Рисунках 3.3б и 3.3в представлены спектры комбинационного рассеяния в разных областях образца и спектральное положение характерного для стекла максимума пика комбинационного рассеяния, лежащего в области 1000-1100 см⁻¹ в зависимости от смещения при поляризации относительно границы электрода, соответственно. Диаметр возбуждающего комбинационное рассеяние светового луча составлял 5 мкм. В области размером ~ 100 мкм вблизи электрода имеет место деформация структуры стекла. Существенно, что спектральные положения характерного стекольного максимума под электродом и вблизи него различны. Вероятнее всего, это является следствием различных режимов поляризации под электродом (конфигурация закрытого анода) и областью электрического разряда в атмосфере (конфигурация открытого анода) вблизи электрода. Помимо этого, положение пика может зависеть от упругих напряжений, возникающих при поляризации. Вблизи края анодного электрода в спектре комбинационного рассеяния (зелёная линия на Рисунке 3.3б) наблюдается дополнительный пик (~ 3600 см⁻¹), связанный с образованием ОН⁻ групп в результате проникновения водорода в стекло в конфигурации открытого анода [65]. В области, поляризованной непосредственно под электродом, в спектре комбинационного рассеяния (Рисунок 3.3б - красная линия) наблюдается слабый пик на 1550 см⁻¹, соответствующий уменьшению числа немостиковых атомов кислорода и образованию молекул О₂ в процессе поляризации [112].

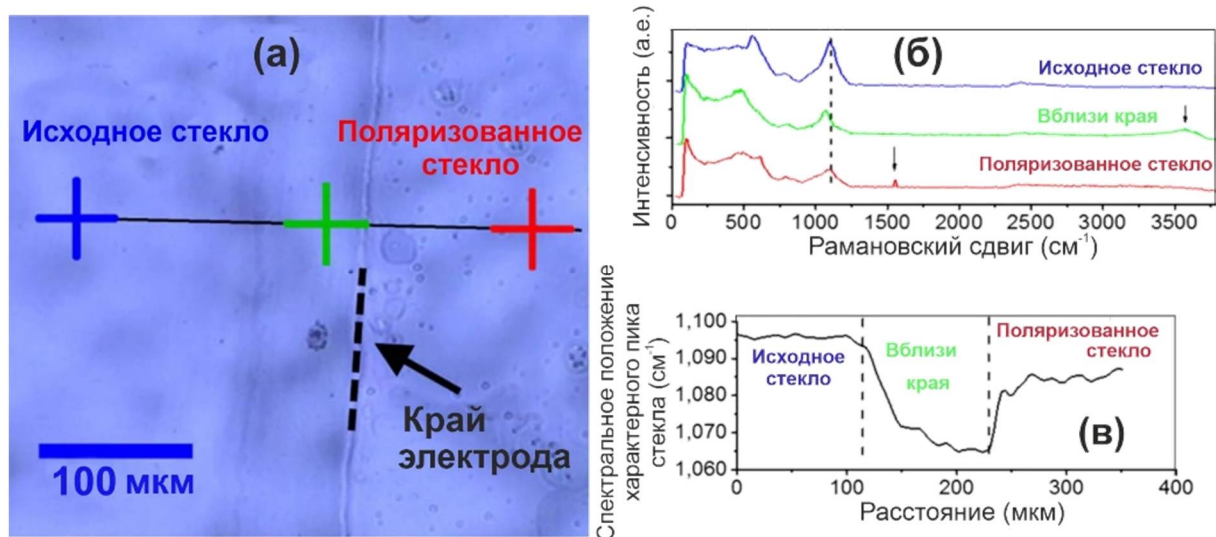


Рисунок 3.3 - Описание характера поляризации вблизи края анодного электрода при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. Схема измерения микроспектроскопии комбинационного рассеяния (а); спектры комбинационного рассеяния образца в отмеченных на рисунке точках (б) и зависимость положения максимума силикатного стекла в диапазоне $890-1240\text{ см}^{-1}$ при сканировании образца вдоль чёрной линии (в). Край электрода обозначен чёрной пунктирной линией [А4].

Напряжения, возникающие из-за поляризации: визуализация и моделирование

Для визуализации распределения напряжений в поляризованном стекле торец образца был немного подтравлен в полирующем травителе. Возможность визуализации связана с тем, что упругие напряжения, возникающие при поляризации, локально изменяют химическую стойкость стёкол [15]. Важно, что локальная деформация в поляризованном слое, возникающая вследствие сжатия (релаксации) объёма стекла, должна вызывать напряжения в гораздо более глубокой области. Необходимо обратить внимание на то, что на скорость химического травления напряжения влияют существенно меньше, чем изменение состава. В более глубоких областях стекла, в которых состав не был изменён вследствие поляризации, влияния напряжения достаточно для визуализации напряжений. При помощи сканирующей электронной микроскопии были

исследованы находящиеся в глубине слои стекла, поляризованного при помощи анодных электродов с периодической структурой (Рисунок 3.4а) и с отдельно расположенной полоской (Рисунок 3.4в). До проведения поляризации образец был защищён от атмосферного влияния слоем TiO_2 . Показанные на Рисунках 3.4б и 3.4г результаты моделирования распределения деформаций, вызванных находящимися под анодным электродом напряженными поляризованными областями стекла, позволили сделать вывод о характере наблюдаемых особенностей. На Рисунках 3.4 видно, что границы этих особенностей имеют форму полуокружности и соответствуют границам областей растяжения в стекле. Можно предположить существование в стекле порогового значения растяжения, при превышении которого скорость травления меняется скачкообразно. Качественное моделирование было выполнено при помощи пакета программного обеспечения Comsol Multiphysics (режим Solid Mechanics). Для моделирования использовались модули упругости натриево-кальциевого стекла из [113]. «Усадка» поляризованных областей моделировалась заданием различных коэффициентов теплового расширения модифицированных поляризацией областей и областей исходного стекла. Таким образом, степень деформации области поляризации при моделировании задаётся при помощи изменения «фиктивной» температуры окружающей среды. Толщина и уменьшение объема поляризованных областей для моделирования были выбраны таким образом, чтобы высота ступеньки на краях области поляризованных областей совпала с высотой, измеренной в выполненных экспериментах.

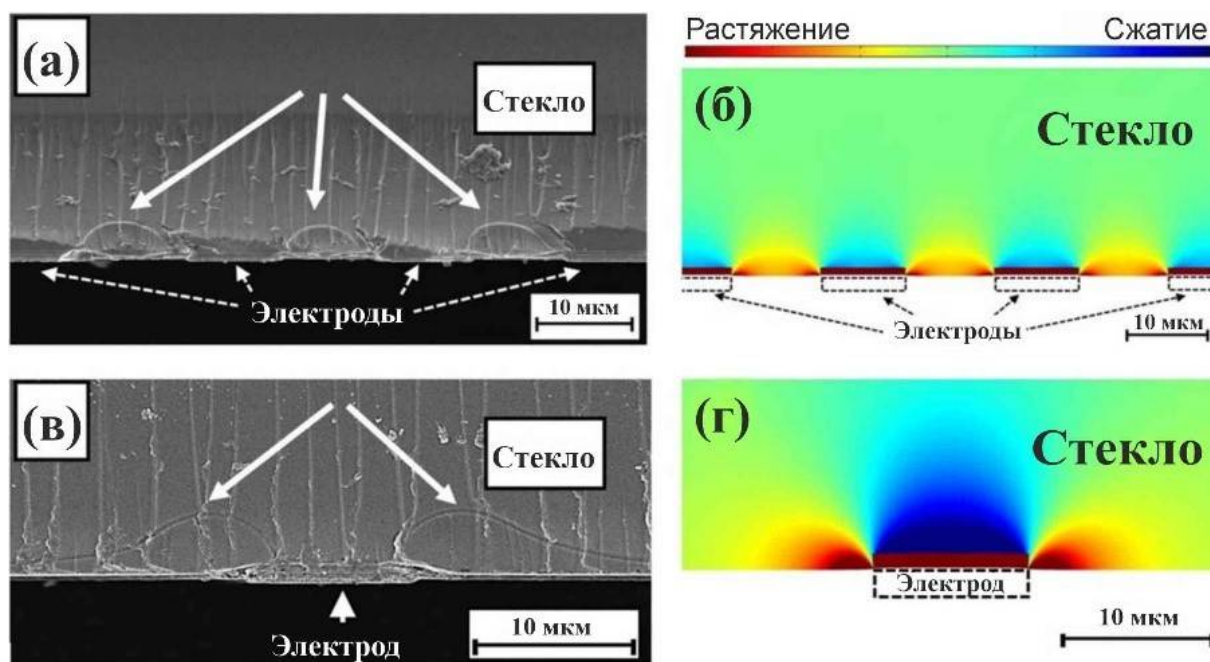


Рисунок 3.4 - Визуализация напряжений в стекле при его поляризации. На изображениях, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии, с торца сколотого образца стрелками указаны напряжения, возникающие в стекле при его поляризации при температуре 300°C под приложенным напряжением 500 В. При поляризации использовались напылённые хромовые электроды с периодом 20 мкм (а) и отдельные полосы шириной 10 мкм (в). Для обеспечения режима блокирующего анода образец был покрыт слоем TiO_2 толщиной 250 нм. Для лучшей визуализации торец образца был слегка подтравлен (в течение 4-х минут в растворе $\text{NH}_4\text{F}:\text{8H}_2\text{O}$). На рисунках (б, г) представлены результаты моделирования распределения напряжений в стёклах, соответствующие ситуациям (а, в). Расчёт проведён с помощью пакета программного обеспечения Comsol Multiphysics [A4].

Вторично-ионная масс-спектрометрия

Данные, полученные с использованием вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), показали существенные изменения в составе поляризованной области стекла (относительно более глубокой области исходного стекла) вплоть до глубины ~ 1 микрона. Важно отметить, что данные ВИМС показали сильную зависимость от глубины концентраций всех компонентов стекла,

включая кремний. Текущие зависимости были рассчитаны на основе конечной глубины кратера, образованного в стекле ионами в процессе ВИМС и временем измерений. Зарегистрированное распределение концентрации кремния позволило предположить, что скорость ионного травления в ходе измерения ВИМС зависела от глубины. Это связано с тем, что матрица силикатного стекла образована ионами кремния, которые остаются неподвижными при приложении электрического поля, что дало возможность рассчитать скорость травления ВИМС, исходя из предположения, что концентрация кремния должна быть постоянной. (Рисунок 3.5а). Используя эту скорость, был изменён масштаб глубины данных ВИМС, и это учтено в данных о концентрациях на Рисунке 3.5б. Сравнение Рисунков 3.5а и 3.5б позволило установить отсутствие подвижных ионов (Na^+ , K^+ , Ca_2^+) в поляризованной области, что приближает свойства этого многокомпонентного стекла к свойствам плавленого кварца и существенно влияет на скорость травления. Это делает интересным экспериментальное исследование реактивно-ионного травления ТЭП стеклянных пластин газовой смесью $12\text{HCF}_3:38\text{Ar}$, обычно используемой для RIE-диоксида кремния [114].

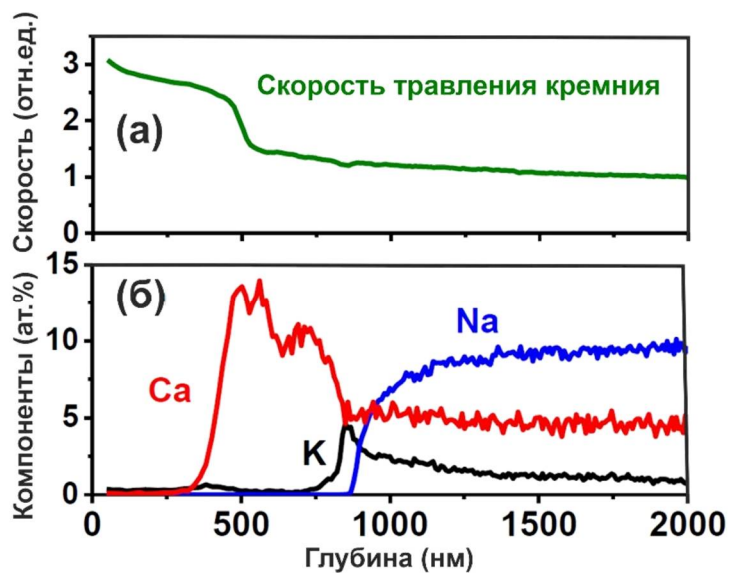


Рисунок 3.5 - Относительная скорость травления ВИМС (а) и зависимость концентрации подвижных ионов в стекле (б) от глубины после поляризации под приложенным напряжением 500 В при помощи прижимного стеклографитового электрода [A2].

3.2. Влияние дополнительной термообработки на высоту сформированного при поляризации рельефа на поверхности стекол

Для поляризации стекла использовались прижимной стеклографитовый или напылённый хромово-золотой электроды (подслой 5 нм хрома на который нанесен слой золота толщиной 50 нм). Поляризация была выполнена при температуре 300°C при значениях приложенного напряжения 300, 500, 700 и 1000 В. Затем образцы отжигались при температуре в диапазоне от 300°C до 525°C. На Рисунке 3.6а представлены результаты измерения высоты рельефа на краю поляризованных областей после отжига образцов.

В первую очередь, из Рисунка 3.6а следует, что относительное увеличение высоты рельефа после отжига значительнее для поляризации, выполненной с напылёнными хромовыми электродами, то есть в конфигурации закрытого анода. Это означает большие значения упругих напряжений в этих образцах по сравнению с поляризованными прижимными электродами, то есть в конфигурации открытого анода. Вероятно, это связано с тем фактом, что в случае открытого анода в стекло могут проникать примеси из атмосферы (предположительно, гидроний) [44], которые способны частично компенсировать дефицит положительных ионов в обеднённой субанодной области. В результате этого при поляризации в конфигурации открытого анода значения упругих напряжений меньше, чем при поляризации в конфигурации закрытого анода. Следствием более низких значений упругих напряжений является менее ярко выраженная объёмная релаксация при отжиге, иными словами, образуется меньшая высота рельефа после отжига.

Из Рисунка 3.6а можно заметить, что высота рельефа растёт с увеличением температуры отжига. Это является следствием понижения вязкости стекла с повышением температуры. Вследствие отжига при температуре 525°C в течение 30 мин. должна произойти практически полная релаксация объёма, так как вязкость силикатного стекла при этой температуре составляет $10^{12,5}$ Па·с [115] и модуль сдвига $G \sim 10^9$ - 10^{10} Па, поэтому время релаксации ($\tau = \eta/G$, где η - сдвиговая вязкость стекла и G - модуль сдвига стекла) лежит в интервале 5-50 мин.

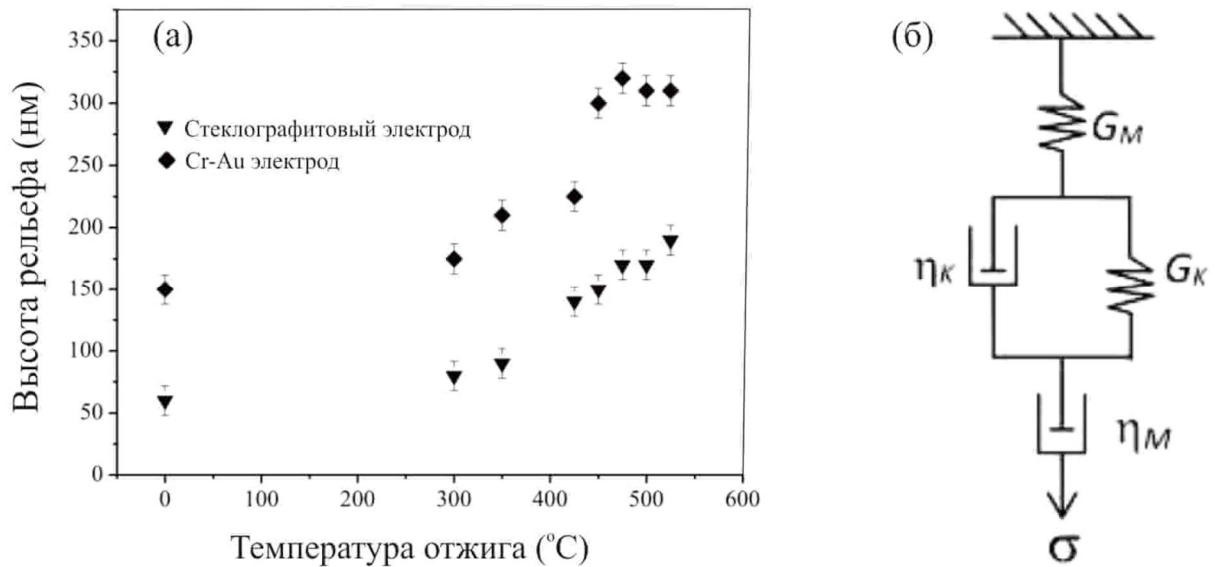


Рисунок 3.6 - Температурная зависимость высоты рельефа (а). Отжиг в течение 30 мин. Поляризация при температуре 300°C под приложенным напряжением 700 В. Значения высот рельефа на стекле до отжига обозначены на графике с нулевым временем отжига (а). Реологическая модель стекла Бюргера (б). Обозначенные (а) погрешности соответствуют шероховатости поверхности области поляризованного стекла (~ 25 нм) [А3].

Поведение стекла может быть описано в рамках подхода Бюргера к описанию реологических свойств вязко-упругой среды [116; 117] (см. Рисунок 3.6б). Упругие и вязкие (неупругие) элементы тел Кельвина-Фойгта (индексы K) и Максвелла (индексы M) обозначены буквами G и η соответственно. Если внешняя нагрузка отсутствует ($\sigma = 0$), но существуют неравновесные механические напряжения в объеме стекла, реологическое поведение стекла описывается только телом Кельвина-Фойгта, поскольку элементы G_M и η_M не нагружены.

Рассмотрим баланс сил в теле Кельвина-Фойгта. Если тело Кельвина-Фойгта находится под воздействием внешней нагрузки σ в режиме установившейся деформации, то нагрузка будет компенсирована силой Гука G_{Ki} и Ньютоновской силой $\eta_K (du/dt)$, где u – деформация. Таким образом, $\sigma = G_{Ki} + \eta_K (du/dt)$ и, если внешняя нагрузка отсутствует ($\sigma = 0$), мы имеем $G_{Ki} + \eta_K (du/dt) = 0$ и, как

результат, $u(t) = u_0 \exp(-t/\tau)$, где $\tau = \eta_K / G_K$. Значение u экспоненциально уменьшается во времени благодаря упругому элементу тела Кельвина, обозначенному как G_K . Эта пружина сразу после отключения внешней нагрузки была растянута, и она не может мгновенно сжаться до своей равновесной длины (состояния) из-за наличия вязкого элемента η_K . Переходя от реологических схем к реальной вязко-упругой среде (в рассматриваемом случае - к стеклу), очевидно, что для случая объемной релаксации необходимо использовать выражение $V(t) = V_0 \exp(-t/\tau)$, где V - реальный объем стекла, а V_0 - объем стекла при $t = 0$, но $\tau = \mu / K$, где μ - объемная вязкость, а K - объемный модуль. Учитывая, что $\eta / G \cong \mu / K$ [118; 119], для оценки можно использовать $\tau = \eta / G$ вместо $\tau = \mu / K$ [120]. При температуре поляризации 300°C релаксация объема стекла практически невозможна из-за очень высокого значения η , которое задаёт температурную зависимость времени релаксации $\tau = \eta / G$, поскольку G практически постоянно при температурах ниже порога стеклования T_g . Известно, что в интервале температур $300-500^\circ\text{C}$ модуль сдвига стекла G изменяется в пределах 1% [121; 122], в то время как вязкость стекла η - в пределах нескольких порядков [123].

Релаксация механических напряжений, возникающих после поляризации при 300°C , действительно может наблюдаться при температурах, близких к T_g , и эта релаксация должна сопровождаться уменьшением объема стекла, что и наблюдалось в экспериментах по отжигу. Отметим, что уменьшение объема обедненных катионами подповерхностных слоев приводит к увеличению высоты ступеньки рельефа, что было подтверждено экспериментально. Из Рисунка 3.6а можно оценить время релаксации объема, если принять во внимание, что $V_0 = h_0 \cdot S$, где h_0 - высота ступеньки рельефа перед отжигом, а S - площадь поляризованной области, равная площади анодного электрода. Для поляризации со стеклографитовым анодным электродом (на Рисунке 3.6а обозначено как \blacktriangledown) $h_0 = 60$ нм. После отжига поляризованного стекла в течение 30 минут при 525°C , когда η равняется $\sim 10^{12,5}$ Па·с, высота становится равной $h = 180$ нм (и, следовательно, $V = h \cdot S$). После преобразования выражения $V(t) = V_0 \cdot \exp(-t/\tau)$ и с

учетом того, что высота ступеньки поверхности увеличивается при уменьшении объема стекла, имеем $\tau = t \cdot \ln(h/h_0)$ и, используя упомянутые экспериментальные значения, получаем $\tau \cong 30$ мин. Если использовать типичное для силикатных стекол (в этом температурном интервале) значение $G \approx 109,5$ Па, то при таком времени релаксации вязкость стекла $\eta = G \cdot \tau \approx 10^{12,5}$ Па·с, что соответствует значению вязкости при температуре стеклования.

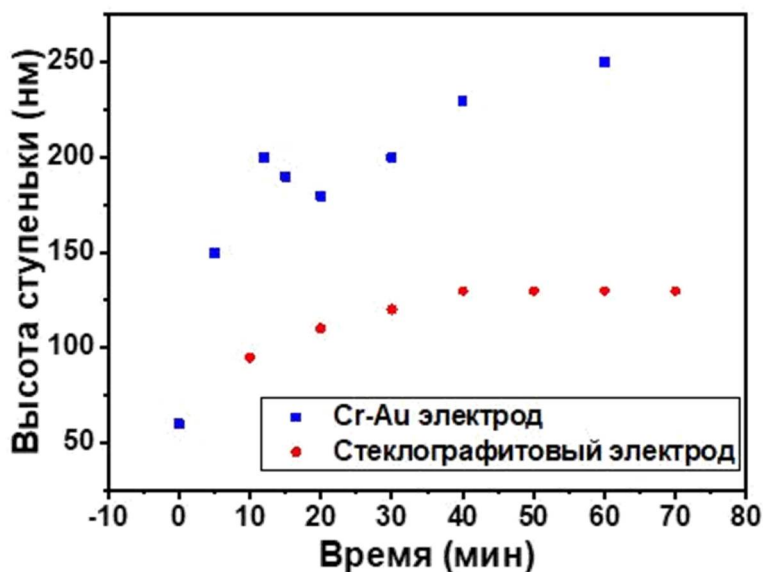


Рисунок 3.7 - Временная зависимость высоты рельефа. Отжиг при температуре 400 °С. Поляризации при температуре 300 °С под воздействием приложенного напряжения 700 В. Значения высот рельефа на стекле до отжига обозначены на графике с нулевым временем отжига.

Исследования временной эволюции высоты рельефа (См. Рисунок 3.7) продемонстрировали её насыщение. В случае образца, поляризованного в конфигурации «закрытого анода», насыщение зависимости происходит медленнее. Скорее всего, такое поведение возникает в результате более сильных упругих напряжений в этом образце. Следует также отметить, что увеличение приложенного к образцу напряжения поляризации приводит к более высокому рельефу после поляризации и, соответственно, к более высокому рельефу после отжига. Например, 30-минутный отжиг при температуре 400°С образца, поляризованного под приложенным напряжением 1000 В при помощи

стеклографитового электрода, приводит к увеличению высоты рельефа с 70 нм до 130 нм, а под приложенным напряжением 300 В - с 30 нм до 55 нм. Это совпадает с ранее полученными данными о высотах рельефа в поляризованных стеклах [65] и соответствует разным толщинам слоя, обедненного щелочными и щелочноземельными ионами и, соответственно, различным упругим напряжениям и деформациям слоев. Очевидно, что релаксация тем больше, чем сильнее деформировано стекло, что проявляется в увеличении высот ступенек рельефа после отжига.

3.3. Управление распределением металлических островков на поверхности стекол посредством поляризации

Режимы роста пленки из наностроек серебра на поверхности ионообменных стёкол

В экспериментах исследовался рост пленки из наностроек серебра (СНП) на поверхности ионообменного стекла в результате обратной диффузии нейтрального серебра из обогащенной ионами серебра матрицы стекла. Атомно-силовая микроскопия и спектроскопия оптического поглощения использовались для выявления особенностей роста СНП на стеклах, термически обработанных в атмосфере водорода.

На Рисунке 3.8а представлены спектры оптического поглощения наночастиц в объеме и наностроек на поверхности для различных режимов обработки ионообменных стёкол в атмосфере водорода. На основании сравнения спектров можно предположить, что при отжиге рост островков на поверхности с течением времени замедляется, в то время как рост наночастиц в объёме продолжается. Это предположение подтверждается временными зависимостями пиков оптического поглощения островковой плёнки на поверхности и наночастиц, сформированных в объёме стекла (см. Рисунок 3.8б). При малом времени отжига в атмосфере водорода (<10 мин.) наблюдается преимущественно формирование островковой плёнки на поверхности; затем начинают расти наночастицы в объёме стекла

(10 ÷ 40 мин.), при большем времени (> 80 мин.) преимущественно растут наночастицы в объёме.

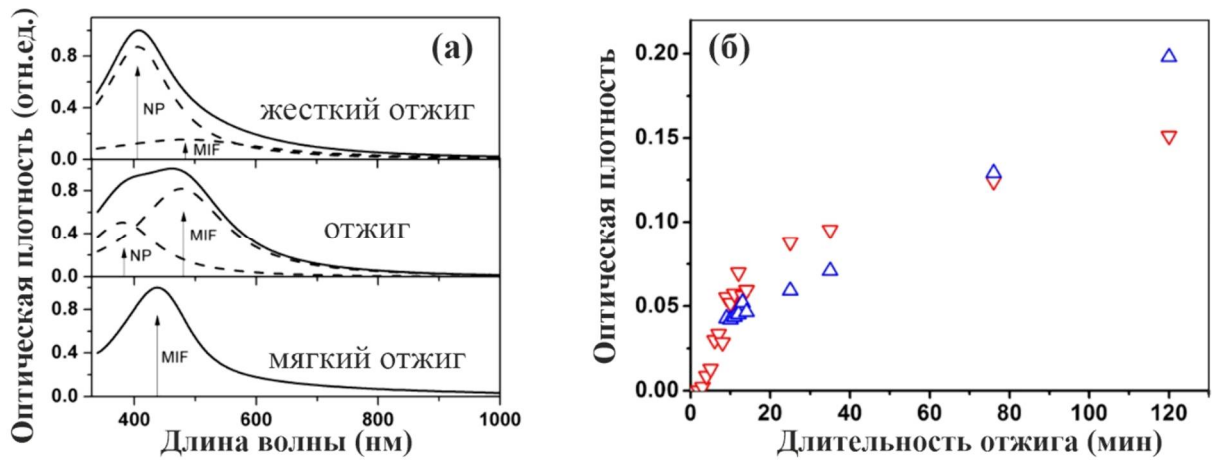


Рисунок 3.8 - (а) спектры оптического поглощения образцов. MIF и NP - компоненты оптического поглощения островками и наночастицами, соответственно. Образцы изготавливались в режимах отжига в водородной атмосфере «мягкий отжиг»: 15 мин, 250°C; «отжиг»: 5 мин, 350°C; «жёсткий отжиг»: 15 мин, 350°C. Из спектров вычтен спектр поглощения матрицы стекла [124]; (б) временная зависимость амплитуды пика оптического поглощения поверхностного плазмонного резонанса серебряной nanoостровковой плёнки на поверхности (∇) и наночастиц, сформированных в объёме (Δ) стекла, для образцов, отожжённых при 120°C [A10].

Рост пленки в атмосфере водорода имеет тенденцию к насыщению со временем из-за уменьшения потока атомарного серебра к поверхности стекла. Это происходит из-за образования и роста в объеме стекла наночастиц серебра, которые являются предпочтительным стоком для атомов серебра.

При термической обработке ионообменных стёкол в атмосфере водорода никогда не наблюдалось падение поглощения ППР. Это показано на Рисунке 3.9, на котором построена зависимость высоты пика поглощения ППР для образцов, отожженных при различных параметрах в водороде, а также изображения АСМ серебряных nanoостровковых пленок, выращенных при 78°C. Видно, что даже

низкотемпературная обработка ионообменного стекла в водороде приводит к эффективному образованию nanoостровков.

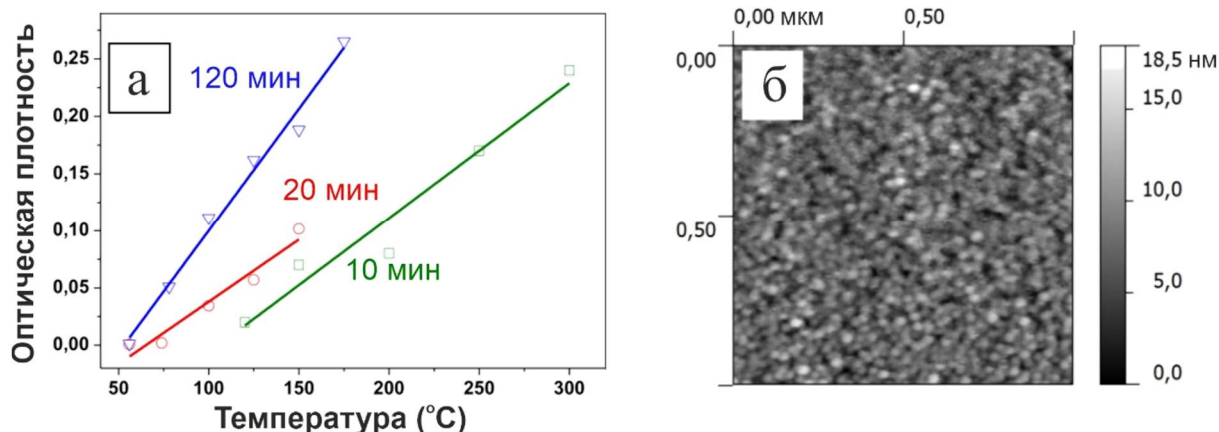


Рисунок 3.9 - Высота пика поглощения ППР в зависимости от температуры отжига образцов в атмосфере водорода, в течение 10 минут (○), как описано в [125], 20 минут (□) и 2 часов (▽) (а). Полученное при помощи АСМ изображение, пленок из nanoостровков серебра, выращенных в процессе отжига ионообменного стекла серебра в водороде при 72°C в течение 120 мин (б) [А11].

Самоорганизованное выращивание малых групп nanoостровков на поверхности поляризованных ионообменных стекол

Представленная в главе 2 методика формирования структур из nanoостровков серебра на поверхности стекла обеспечивает пространственное разрешение субмикронного масштаба при изготовлении металлических nanoостровков и групп nanoостровков с заданным количеством и размером островков в группе В рамках диссертационных исследований удалось получить цепочки из nanoостровков, массивы изолированных островков размером 100 - 200 нм и группы из нескольких nanoостровков диаметром 50 - 60 нм, расстояние между которыми варьировалось от единиц до нескольких десятков нанометров. Параметры изготовленных структур задавались с помощью различных электродов (см. Рисунок 3.10а) и путем выбора условий поляризации и отжига образцов ионообменного стекла в водороде (см Рисунок 3.10б, 3.10в и 3.10г). Однако до настоящего времени влияние зависимости режимов изготовления на характеристики получаемых структур не было в достаточной степени изучено.

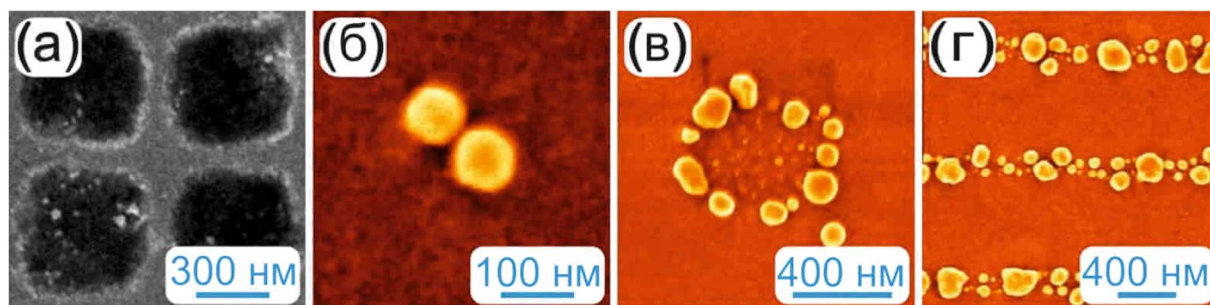


Рисунок 3.10 - полученное при помощи СЭМ изображение одного из электродов, используемых для поляризации стекла (а), и СЭМ-изображения групп nanoостровков серебра (б, в, г), выращенных на поверхности ионообменного стекла, поляризованного с помощью различных структур электродов, при отжиге в водороде. Поляризация проводилась в течение 60 с при температуре 300°С под приложенным напряжением 500 В, а обработка в атмосфере водорода при температуре 300°С в течение 3 с (б), 60 с (в) и 5 мин (г).

Влияние режимов изготовления на самоорганизацию структур

Существенными факторами при печати наноструктур и получении самоорганизованных групп nanoостровков являются воспроизводимость выращиваемых структур и возможность управления процессом самоорганизации. Для исследования влияния режимов обработки на самоорганизацию структур в работе были проведены эксперименты, где варьировались условия изготовления nanoостровковых пленок.

В этой серии экспериментов изменялись температура и время поляризации и отжига в водородной атмосфере и применялись электроды с различной геометрией; затем для установления связи между режимами изготовления, формой и размером сформированных структур проводились СЭМ исследования этих структур.

На Рисунках 3.11 – 3.15 представлены СЭМ-изображения структур из серебряных nanoостровков, изготовленных при различных режимах.

Обнаружена зависимость характера формирования островков от размеров углубления в электроде. При размерах углублений в электроде свыше 500×500 нм² и при температуре отжига свыше 300°С наблюдается преимущественное

формирование островков по периметру неполяризованной области (см. Рисунок 3.11). Вероятнее всего, это связано с тем, что на краю неполяризованной области в приповерхностном объеме стекла концентрация серебра меньше, чем внутри области. Это приводит к тому, что после зарождения островки, расположенные по периметру, растут за счёт поверхностной диффузии, серебра из соседних островков, что вызывает растворение последних [126].

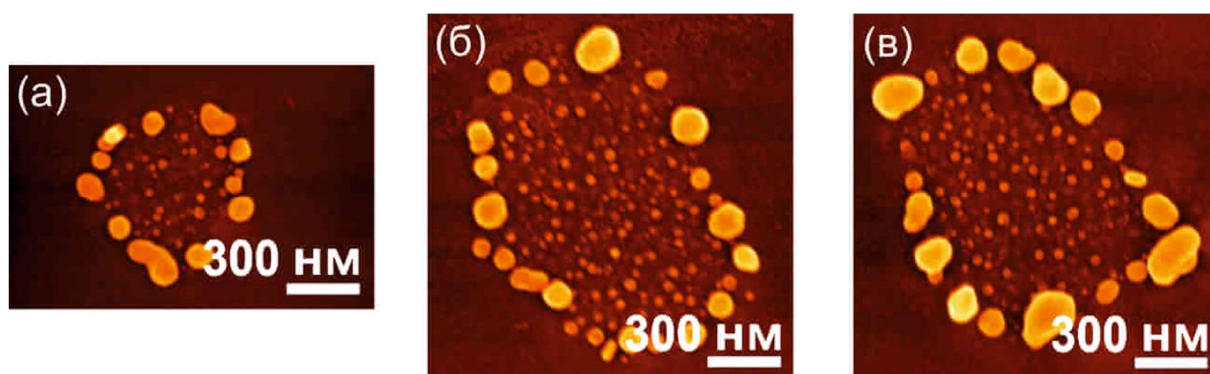


Рисунок 3.11 - изображения СЭМ поверхностей образцов, изготовленных в следующих режимах: время поляризации 60 с, температура поляризации 300°C, напряжение поляризации 500 В, время отжига в водородной атмосфере (а, б) 30 мин, (в) 10 мин, температура отжига 300°C. Использовался электрод с ячейками различных размеров.

На Рисунке 3.12 представлены СЭМ-изображения наноструктур, выращенных при различных временах отжига в водородной атмосфере (время увеличивается от (а) к (г)). Эти изображения позволяют сделать вывод о том, что при 300°C формирование групп островков происходит за достаточно малое время (менее 1 минуты) (а, б). После этого размеры и форма островков практически не изменяются (б, в, г). Наиболее вероятной причиной этого является истощение концентрации серебра в приповерхностной области стекла. Серебро, находящееся глубже, не достигает поверхности, поскольку находящимся далеко от поверхности атомам серебра энергетически более выгодно образовывать кластеры в толще стекла, чем на поверхности.

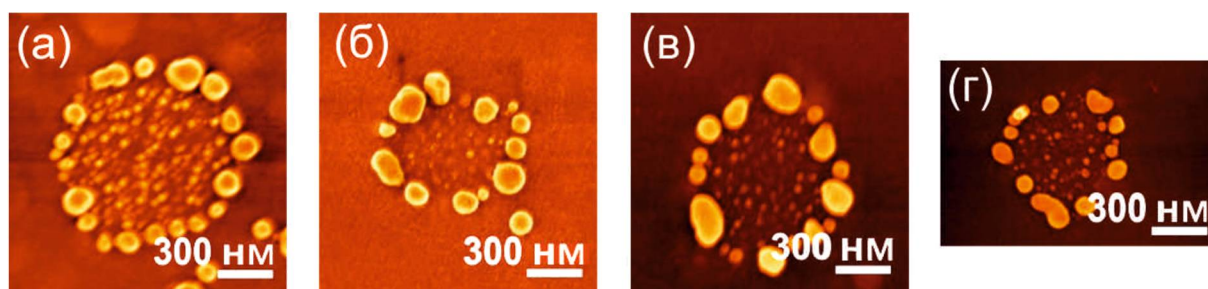


Рисунок 3.12 - изображения СЭМ поверхностей структур из наностроек, изготовленных в следующих режимах: время поляризации 60 с, температура поляризации 300°C, напряжение при поляризации 500 В, время отжига в водородной атмосфере (а) 1 мин, (б) 5 мин, (в) 10 мин, (г) 30 мин, температура отжига 300°C. Использовался электрод с ячейками 400×400 нм².

Также в результате экспериментов обнаружено увеличение количества и уменьшение размеров наностроек в группах при понижении температуры отжига в водородной атмосфере. На Рисунках 3.13б и 3.13д представлены изображения структур из островков серебра, полученных с помощью электродов, представленных на Рисунках 3.13а и 3.13г, соответственно; отжиг образцов проводился при температуре 350°C. На Рисунках 3.13в и 3.13е представлены изображения структур из наностроек серебра, полученных с помощью тех же электродов при температуре отжига 300°C в водородной атмосфере. Рост количества островков в группе при уменьшении температуры отжига и сопутствующее уменьшение их размеров, скорее всего, связаны с изменением размера критического зародыша на поверхности стекла.

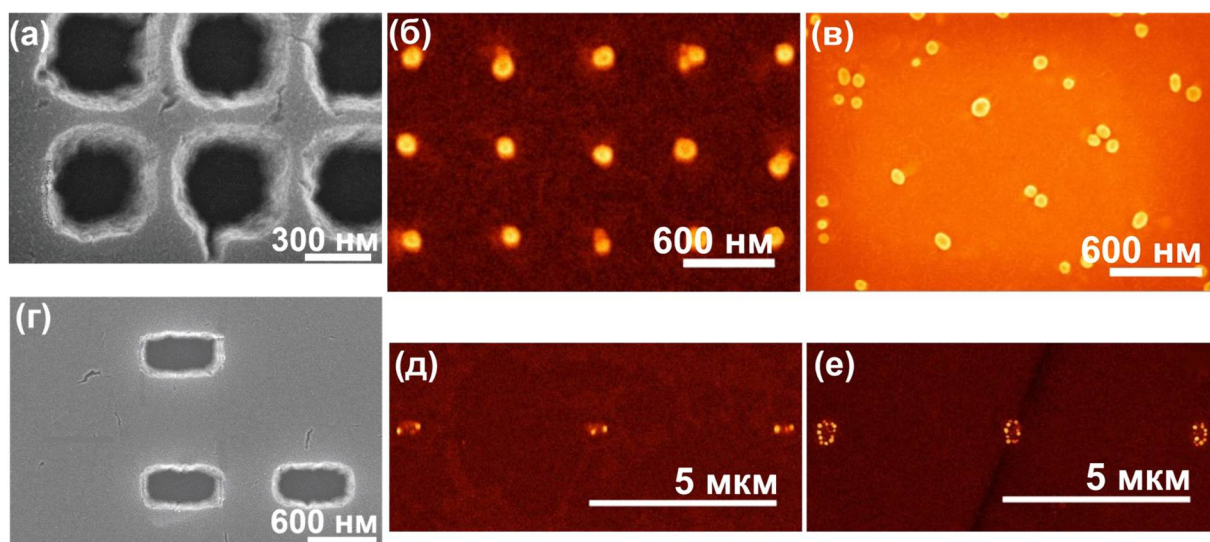


Рисунок 3.13 - Изображения СЭМ поверхности электрода с ячейками $300 \times 300 \text{ nm}^2$ (а), $300 \times 600 \text{ nm}^2$ (г). Изображения СЭМ поверхностей образцов, изготовленных в следующих режимах: поляризация 350°C , отжиг в водороде 10 мин 350°C (б); поляризация 300°C , отжиг в водороде 30 мин, 300°C (в); поляризация 350°C , отжиг в водороде 10 мин, 350°C (д); поляризация 300°C , отжиг в водороде 30 мин, 300°C (е). Время поляризации 60 с, напряжение 500 В.

При выращивании структур из серебряных наночастиц существенной является форма углублений в используемом при поляризации электроде. Выше уже было отмечено, что в областях, соответствующих углублениям в электроде с длиной и шириной больше 500 нм, при температуре выше 300°C формирование островков идёт преимущественно по периметру области. При использовании электрода с относительно узким углублением (шириной менее 200 нм) при температуре отжига свыше 300°C образуется несколько расположенных в ряд наночастиц (см. Рисунок 3.14). В случае, когда области углубления в электроде представляют собой полосы (более 1 мкм длиной), происходит образование цепочек из наночастиц (см. Рисунок 3.10г).

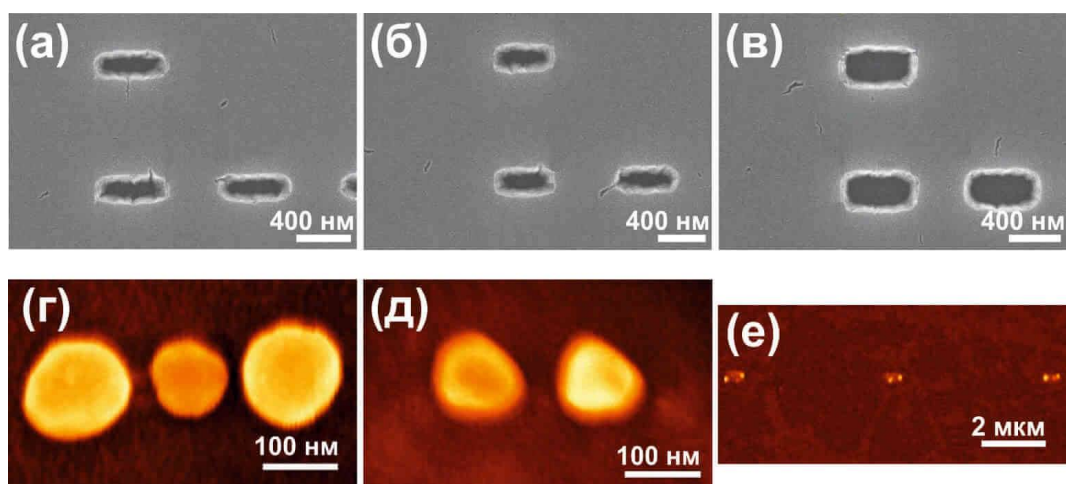


Рисунок 3.14 - изображения СЭМ поверхности электрода с ячейками $200 \times 600 \text{ nm}^2$ (а), $200 \times 500 \text{ nm}^2$ (б), $300 \times 600 \text{ nm}^2$ (в). Изображения СЭМ поверхностей образцов, изготовленных в следующих режимах: время поляризации 60 с, температура поляризации (е) 350°C , (г, д) 300°C , напряжение при поляризации 500 В, время отжига в водородной атмосфере (г, е) 10 мин, (д) 30 мин, температура отжига (е) 350°C , (г, д) 300°C .

Для ряда приложений, в частности, плазмоники, существенным является величина расстояния между островками. В данной работе удалось сформировать наноструктуры, расстояние между которыми составляло несколько десятков нанометров, при размере самих островков порядка 100 нм и более. Размеры некоторых выращенных наноструктур и расстояний между ними приведены в Таблице 3.1. Изображения структур, им соответствующих, приведены на Рисунке 3.15.

Таблица 3.1 Размеры островков и расстояния между ними.

Обозначение СЭМ-изображения на Рисунке 3.15	Расстояние между островками, нм	Размеры островков, нм
а	20-30	100-140
б	20-150	50-160
в	20-120	50-210
г	-	90
д	10	80
е	10-40	80
ж	15-50	60-90

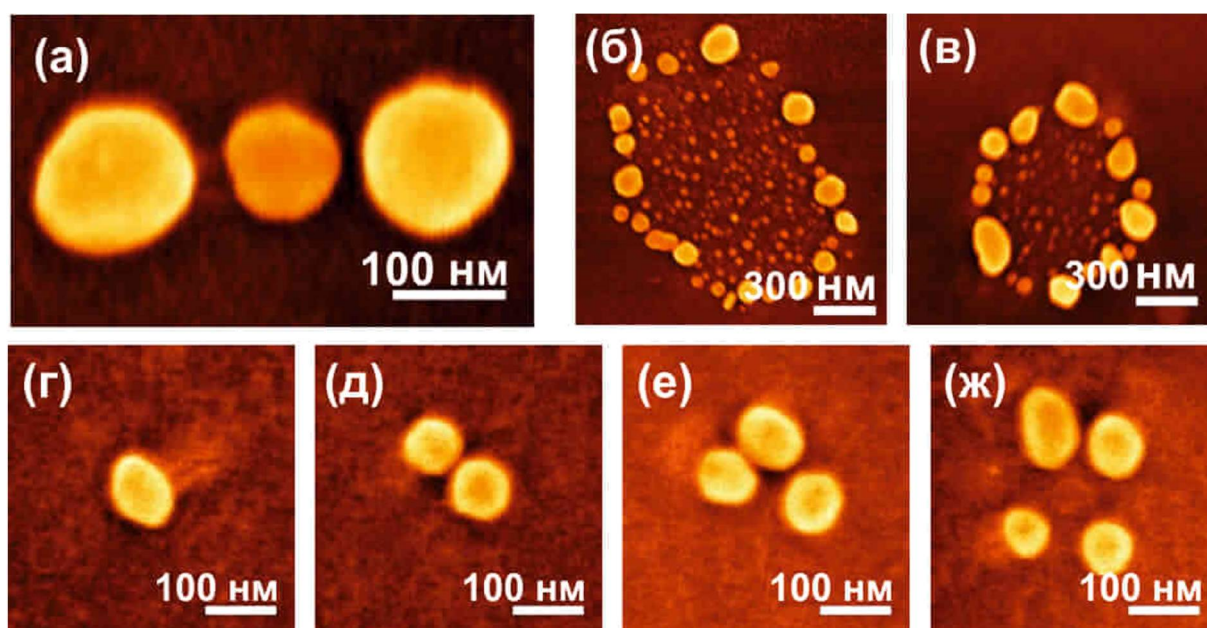


Рисунок 3.15 - изображения СЭМ поверхностей образцов, изготовленных в следующих режимах: время поляризации 60 с, температура поляризации 300°С, напряжение при поляризации 500 В, время отжига в водородной атмосфере (г, д, е, ж) 30 с, (а, в) 10 мин, (б) 30 мин, температура отжига 300°С. Использовались электроды с углублениями различных размеров.

3.4. Выводы к третьей главе

Из представленного выше видно, что увеличение напряжения поляризации до величин выше 300 В приводит к «сглаживанию» формируемых на поверхности стекла рельефных структур и уменьшению высоты их рельефа из-за электрического разряда в атмосфере, возникающего вблизи края электрода за пределами области контакта стекла и электрода. Если расстояния между элементами прижатого к стеклу структурированного анодного электрода малы, то возникающий между стеклом и анодным электродом электрический разряд приводит к сравнимой степени модификации стекла под выпуклыми элементами электрода и под зазорами между ними, что вследствие наличия острых углов электродной структуры, в свою очередь, становится причиной формирования рельефа, соответствующего краям структурных элементов электродов.

ТЭП стекла приводит к возникновению напряжений растяжения и сжатия, при этом размер напряженной области существенно превышает размер поляризованной области стекла. Выяснено, что поляризованные стекла находятся в существенно неравновесном термодинамическом состоянии из-за образования механических напряжений, которые могут релаксировать только при вторичной термообработке при температурах, превышающих температуру поляризации. Сделал вывод о том, что релаксация напряжений приводит к двукратному увеличению высоты рельефа. Напряжения, релаксация и изменение высоты рельефа более выражены в стеклах, поляризованных в конфигурации с «закрытым анодом», чем в конфигурации с «открытым анодом» из-за блокировки в процессе поляризации проникновения в стекла положительных ионов из атмосферы.

Для самоорганизованных групп nanoостровков, формируемых в стеклах, поляризованных с использованием структурированных электродов, обнаружено, что в неполяризованных областях, превышающих 500×500 нм², nanoостровки металла преимущественно формируются по периметру области. Формирование островковых структур происходит в течение первых нескольких минут, после чего структура стабилизируется. В то же время с ростом температуры обработки количество островков в группе уменьшается. При вытянутой (ширина менее 300 нм) форме углубления в электроде формируются линейные группы из 2-х, 3-х и более частиц. Существенно, что поляризация в сочетании с ионным обменом позволяет получать достаточно малые, на уровне десятков нанометров, расстояния между островками, что сравнимо с результатами стандартной литографии. Таким образом, на основе поляризации стекол разработана воспроизводимая методика получения серебряных структурированных и самоорганизованных групп островковых плёнок на стекле. Описано формирование различных структур из островковых плёнок: периодических цепочек, двумерных массивов, самоорганизованных групп nanoостровков с переменными размерами и количеством островков в группе.

Глава 4. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СТЕКОЛ ПРИ ТРАВЛЕНИИ

В третьей главе настоящей диссертации рассмотрены основные аспекты поляризации стёкол и проявляющиеся при этом локальные, затрудняющие структурирование дефекты. Для ряда применений особенности поляризации, обусловленные краевыми эффектами, а также сравнительно небольшая высота сформированного рельефа не являются критичными. Однако для, например, эффективных дифракционных решёток, важным является создание рельефных структур с достаточной для приборных применений высотой и качеством рельефа поверхности.

Увеличение контраста рельефа поверхности после поляризации может быть обеспечено травлением стекла (см. Рисунок. 2.7). Основой для этого является отличие химической стойкости поляризованных и неполяризованных областей стекла, обусловленное изменением его структуры и состава при поляризации. Ниже представлены результаты исследования травления поляризованных стекол, в том числе поляризованных с использованием структурированных анодных электродов, а также влияния краевых эффектов, возникающих при поляризации, на результаты травления стекол.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [А1, А2, А4-А6].

4.1. Исследование травления стекол

4.1.1. Химическое травление

Один из наиболее простых методов исследования «скрытых» особенностей краевых эффектов при поляризации - метод жидкостного химического травления. В экспериментах использовался полирующий (кислотный) травитель на основе ионов фтора. В литературе также приводятся данные по использованию щелочного травителя - КОН [17]. Существенно, что кислотный травитель, содержащий ионы фтора, преимущественно воздействует на неполяризованную область стекла, в то время как КОН вытравливает поляризованную область стекла, более близкую по

составу к плавленому кварцу. При использовании щелочного травителя - 55% водного раствора КОН при температуре 70°C скорость роста глубины рельефа на поверхности поляризованного стекла составила 0,8 нм/мин. [17].

Химическое травление поляризованных стёкол

Временная зависимость высоты ступеньки, образованной на границе протравленной при комнатной температуре в $\text{NH}_4\text{F}:8\text{H}_2\text{O}$ и защищенной от травления области поверхности стекла, представлена на Рисунке 4.1а. Оцененная на основе этих данных скорость травления исходного стекла в $\text{NH}_4\text{F}:8\text{H}_2\text{O}$ составляет ~ 28,9 нм/с. Измерения ступенек на границе между протравленными поляризованными и неполяризованными областями поверхности образца (см. Рисунок 4.1б) позволили установить толщины (глубины) поляризованных областей. Для напряжений поляризации 300 В и 400 В эти глубины составили 250 нм и 340 нм, соответственно. Горизонтальные участки зависимостей на Рисунке 4.1б соответствуют одинаковым скоростям травления поляризованной и неполяризованной областей, то есть ситуации, когда весь поляризованный слой стекла полностью стравлен. Измерения показали, что для поляризации под напряжением 300 В и 400 В скорости травления отличаются незначительно, и это позволило использовать в дальнейшем эти данные как основу для последующих исследований. Следует отметить, что отрицательная вертикальная координата (-60 нм) в начальный момент времени на Рисунке 4.1б показывает исходное, до травления, углубление поляризованной области стекла, ставшее следствием объемной релаксации, которая приводит к формированию рельефа на поверхности образца после поляризации [65]. Используемый полирующий кислотный травитель является более эффективным для стекольных систем с низким содержанием кремнезема (SiO_2). Из этого следует, что скорость травления поляризованных областей стекла, содержащих меньшее количество щелочей и щелочноземельных металлов и, соответственно, больше оксида кремния, ниже, чем скорость травления неполяризованного стекла. Из представленных на Рисунке 4.1 данных видно, что скорость травления рельефа поляризованного стекла в полирующем кислотном

травителе при комнатной температуре превосходит известную из литературы скорость травления в горячем щелочном травителе [17] в 20 раз.

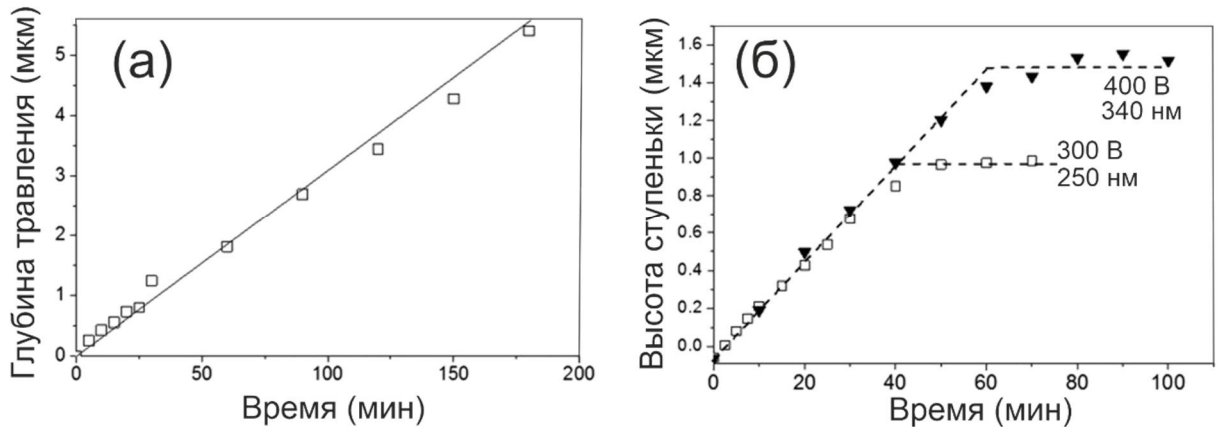


Рисунок 4.1 - травление стекла в NH_4F , растворённом в соотношении 1:8 в дистиллированной воде. Временные зависимости глубины травления образцов исходного стекла (а) и ступеньки на границе между неполяризованными и поляризованными областями образцов, поляризованных в течение 24 минут под приложенным напряжением 300 В и в течение 32 минут под приложенным напряжением 400 В при температуре 300°C . Поляризация проводилась с использованием напылённых хромовых электродов (б) [А4].

Влияние атмосферного электрического разряда на рельеф поверхности

Рисунки 3.2 и 4.2 иллюстрируют влияние электрического разряда в атмосфере на формируемый вблизи края используемого электрода рельеф стекла во время поляризации при различных величинах приложенного напряжения. На Рисунке 4.2 представлены полученные при помощи АСМ изображения поверхности стекла у края нанесенного хромового электрода после термической поляризации при температуре 300°C под напряжениями 300, 500 и 750 В и последующего 10-минутного химического травления.

Дополнительная поляризация в области под электрическим разрядом хорошо визуализируется после химического травления образцов (см. Рисунок 4.2). Самый высокий контраст рельефа при травлении вблизи края электрода обеспечивается поляризацией образца под приложенным напряжением 300 В, в то время как

поляризация при значениях напряжения 500 В и 750 В приводит к снижению контраста рельефа и появлению дополнительного плато около края поляризованной области, что связано с поляризацией стекла под областью атмосферного электрического разряда сбоку от электрода. Соответственно, скорость травления стекла в области плато также меньше скорости травления неполяризованного стекла, что приводит к падению контраста рельефа у края электрода. Плато уширяется в случае приложения более высокого напряжения. Некоторое различие в глубине травления неполяризованных областей вдали от края электрода (более 110 мкм) обусловлено различиями в фактических уровнях нулевой высоты для стекол, поляризованных в разных режимах, которые взяты одинаковыми на Рисунке 4.2. Фактический нулевой уровень высоты для каждого стекла помещён ниже начальной поверхности стекла на расстоянии, равном сумме начального заглабления поверхности стекла при поляризации (отличается для стекол, поляризованных под разными приложенными напряжениями) и глубине травления. Дополнительная неточность может быть вызвана неоднородностью электрического разряда и, соответственно, поверхности образца, поляризованного под приложенным напряжением 750 В (см. Рисунок 3.2).

Представленные выше результаты должны быть учтены для корректного выбора напряжения при поляризации стекол со структурированными электродами. Как правило, чем выше напряжение поляризации, тем шире дополнительная область поляризации стекла у края электрода. Увеличение напряжения поляризации в воздушной атмосфере свыше 300 В приводит к расширению поляризованной области на десятки микрон. В случае зазоров меньших 100 мкм между элементами анодного электрода и напряжения ТЭП 500-700 В «разрядная» поляризация существенно влияет на контраст рельефа итоговой структуры на стекле.

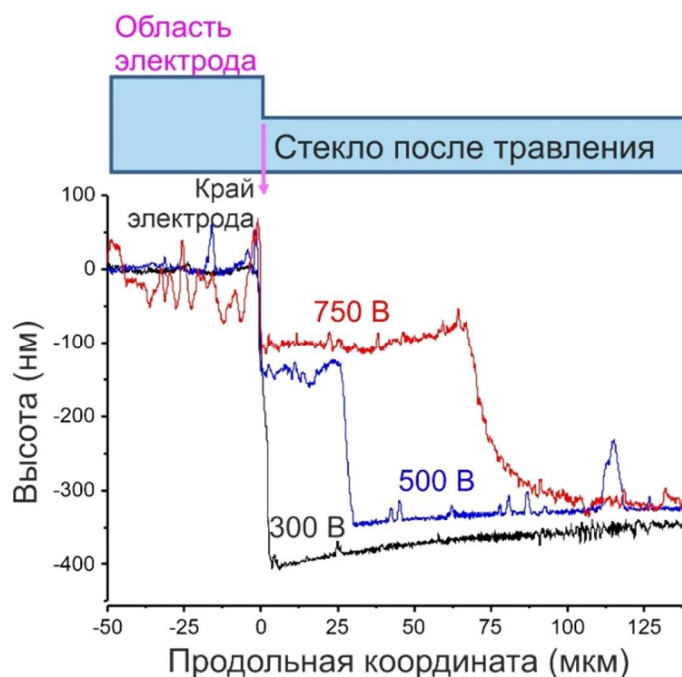


Рисунок 4.2 - схематическое изображение формирования рельефа на поверхности стекла, и рельеф поверхности стекла вблизи края анодного электрода. Рельеф получен в результате травления стекла, обработанного ТЭП (стекло соответствует образцу, использованному на Рисунке 3.2) при температуре 300°C под приложенным напряжением 300, 500 и 700 В. Травление стекла выполнялось в NH_4F , растворённом в соотношении 1:8 в дистиллированной воде в течение 10 минут. Стрелка указывает на край напылённого хромового электрода; расположение электрода соответствует отрицательному значению продольной координаты [A4].

Особенности травления вблизи краёв структурированного анодного электрода

Исследования ТЭП стёкол в конфигурации «закрытого» анода с использованием электрода, имеющего структуру решётки с периодом 20 мкм, позволили наблюдать вблизи краёв структурных элементов электродов особенности поляризации, обусловленные возрастанием электрического поля вблизи углов и острий. Особенности, наблюдаемые под областями границы режимов «открытого» и «закрытого» анода, связаны с тем, что вблизи краёв электродов доступ в стекло гидрогенизированных ионов, появление которых

связано с разложением атмосферных паров воды на анодном электроде, приводит к последующему дрейфу этих ионов в стекле. Фактически, вблизи краёв электрода происходит поляризация стекла в конфигурации «открытого» анода, проявляющаяся в релаксации объема стекла в соответствующих областях. Высокое электрическое поле, создаваемое краями электрода, может приводить к тому, что релаксация объема стекла вблизи края электрода оказывается более сильной, чем под электродом, где стекло поляризовано в режиме «закрытого» анода [44].

В проиллюстрированной Рисунком 4.3а временной эволюции структуры при травлении можно наблюдать значительную релаксацию вблизи краев электродов. При травлении выступы на поверхности, образованные более слабо поляризованным стеклом (т.е. области между полосами хромовых электродов), преобразуются в канавки, а более сильно поляризованные области стекла (под полосками) трансформируются в плато профиля. Развитие «вискеро́в» (узких гребней) вблизи обоих краев полосы электрода в процессе химического травления происходит из-за более сильной поляризации, приводящей к изменениям состава и химической стойкости стекла. Это в большей степени проявляется при повышении приложенного к образцу напряжения ТЭП. Существенно, что увеличение напряжения не влечёт за собой улучшения качества рельефа протравленных структур.

На Рисунке 4.3б представлены результаты химического травления ТЭП стёкол, поляризованных с использованием одного и того же анодного электрода при различных напряжениях. Самый глубокий профиль был получен при напряжении 300 В, увеличение же напряжения приводит к искажению профиля. Это происходит как из-за электрического разряда, так и из-за более сильной поляризации стекла вблизи краев электрода. Последнее видно из профиля протравленного образца, поляризованного при напряжении 1 кВ, на котором остаются только «вискеро́в», так как примерно одинаково поляризованные области стекла под центрами выступов на электроде и между ними стравливаются до одной глубины.

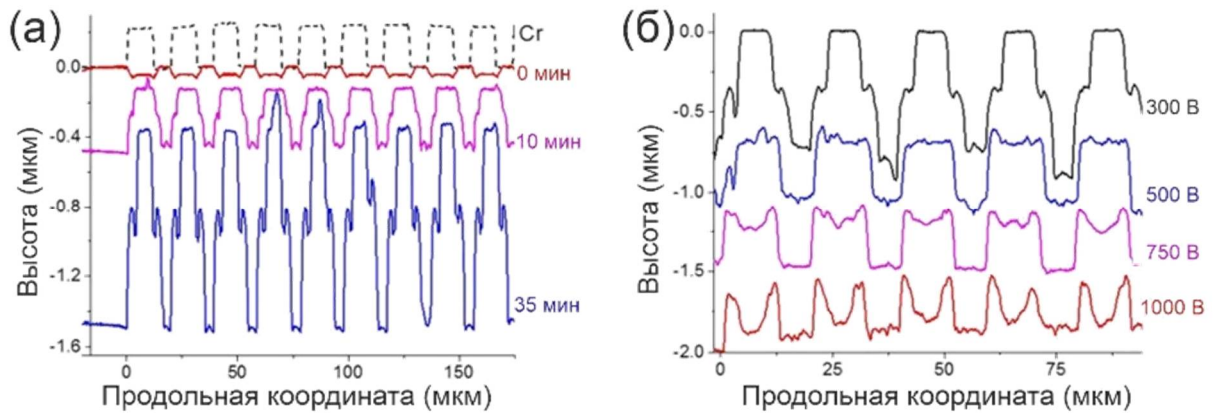


Рисунок 4.3 - травление ТЭП стекла. Профиль поверхности стекла после ТЭП с использованием напылённого хромового электрода толщиной 200 нм, имеющего структуру с периодом 20 мкм, с последующим химическим травлением. ТЭП стёкол при температуре 300°C под приложенным напряжением 300 В и протравленного в течение 10 мин, затем ещё 25 мин (а), и под 300, 500, 750 и 1000 В и протравленных в течение 10 мин (б). Для лучшего визуального восприятия профили смещены по вертикали на правом графике [А4].

Влияние термообработки после поляризации

В экспериментах измерялись высоты ступенек на границе областей стекла, соответствующих краям плоского анодного электрода, для поляризованного стекла (●), для поляризованного и отожженного стекла (▲), и высоты ступени между защищенным и протравленными участками чистого стекла (■) в зависимости от времени химического травления - см. Рисунок 4.4. Эти зависимости позволили оценить разницу в скоростях травления поляризованных и неполяризованных стекол (наклон кривых для поляризованных стекол), продолжительность травления, которые соответствовали полному удалению «кварцеподобного» подповерхностного слоя стекла, и толщину этого слоя.

Изгиб кривых на Рисунке 4.4 после 46 мин. травления соответствует полному стравливанию модифицированных поляризацией слоев как поляризованного, так и поляризованного и отожженного стекла.

В случае химического травления (см. Рисунок 4.4) толщина более устойчивых слоев соответствует разнице высот ступенек в чистом и поляризованном стеклах, измеренных в момент изгиба зависимости с учетом начальных (после термической поляризации) высот ступенек: 1960 нм и 660 нм для поляризованного, а также поляризованного и отожженного стекл, соответственно.

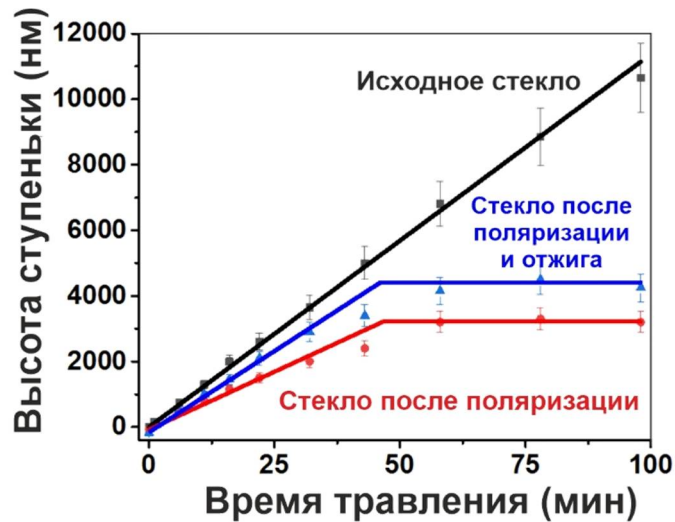


Рисунок 4.4 - Временная зависимость перепада высот на границе между поляризованным и неполяризованным стеклом до и после дополнительной термической обработки и высоты ступеньки на границе защищенных и травленных областей чистого стекла, полученных в результате химического травления. Условия поляризации: 300°C, 700 В, 30 мин; условия термической обработки: 400°C, 50 мин; химическое травление в растворе, состоящем из 100 г. NH₄F, 800 г. H₂O и 7 г. HF(49% раствор) при комнатной температуре [A1].

Соотношение скоростей химического травления для поляризованного, поляризованного и отожженного, а также для неполяризованных стекол (43 нм/мин, 14 нм/мин и 114 нм/мин соответственно) видно из Рисунка 4.4. Отжиг поляризованных стекол увеличивает высоту рельефа, формируемого в процессе химического травления в ~ 1,4 раза, то есть приблизительно на 1,2 мкм. Предположительно, это связано с ростом структурного совершенства и, соответственно, химической стойкости поляризованного приповерхностного слоя стекла вследствие отжига.

4.1.2. «Сухое» травление

Жидкостное химическое травление достаточно широко используется как в лабораторных исследованиях, так и в промышленных технологиях. Однако в ряде случаев более экономически выгодным, в частности, при учете экологических требований оказывается применение широко используемого сегодня в микроэлектронике «сухого» травления. В этом случае используются установки реактивно-ионного или плазмохимического травления. При «сухом» травлении отсутствует необходимость работы с жидкими растворителями, промывкой и дополнительной очисткой образцов, что ускоряет процесс изготовления тех или иных структур, делает его более безопасным и снимает проблему утилизации отходов химических реагентов. Термоэлектрополевая модификация в сочетании с последующим «сухим» травлением представляет широкий интерес, так как оба процесса являются «сухими».

4.1.2.1. Плазмо-химическое травление

В выполненных в рамках диссертационного исследования экспериментах был обнаружен существенный контраст скоростей плазмохимического травления поляризованных и неполяризованных областей стекол.

Для проведения экспериментов по плазмохимическому травлению использовались образцы толщиной 1 мм, изготовленные из НКС VO73 (в соответствии с номенклатурой СССР). В качестве анодного электрода была использована монета номиналом «1 копейка». Катодный электрод был изготовлен из графита. Поляризация проводилась при температуре 275°C и приложенном напряжении 3 кВ. Протекающий через образец ток в процессе поляризации монотонно уменьшался в течение 90 минут с 90 мкА до 40 мкА, затем образец охлаждался, и при достижении им комнатной температуры постоянное электрическое напряжение отключалось.

Фотографии монеты, использованной в качестве анодного электрода, и образца стекла, протравленного после поляризации, представлены на Рисунке 4.5.

На поверхности стекла можно увидеть изображение, которое является копией рельефного рисунка поверхности анодного электрода.

Сформированный на поверхности стекла рельеф исследовался с помощью оптического профилометра - результат представлен на Рисунке 4.5в. Глубина рельефа, сформированного на поверхности стекла, оказалась приблизительно равной 500 нм. Таким образом, была продемонстрирована обоснованность предложенного подхода.

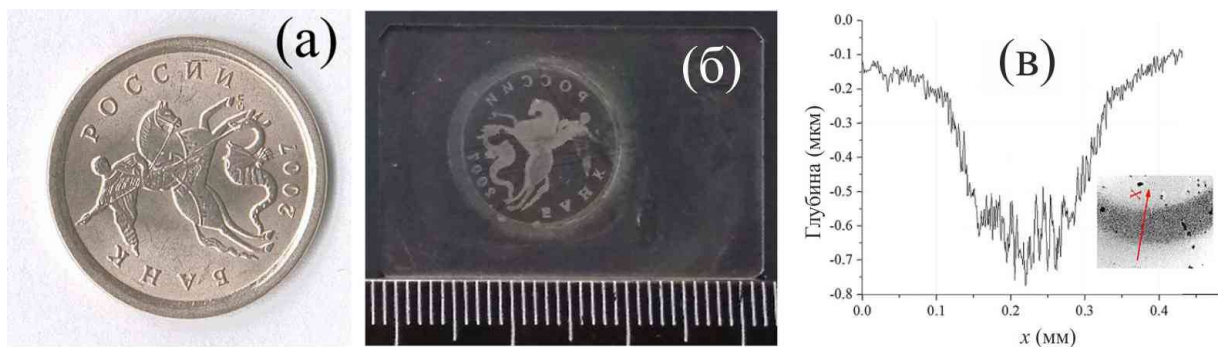


Рисунок 4.5 - Монета, использованная в качестве анодного электрода (а); фотография образца стекла, поляризованного с этим анодным электродом, после плазмохимического травления (б); профиль поверхности стекла, измеренный поперёк буквы «С» вдоль стрелки на вставке (в) [А5].

В отличие от «мокрой» литографии, которая представляет собой многоэтапный процесс (осаждение, экспонирование через маску и жидкостная химическая обработка фото- или электронного резиста для формирования маски для реактивного ионного травления), предложенный подход к формированию рельефа на поверхности стекла предполагает только два «сухих» этапа: поляризация стекла и плазмохимическое травление. Продemonстрировано, что разработанный процесс термо-электрополевой поляризации стекла обеспечивает экологически чистое формирование маски для последующего плазмохимического травления из-за разницы в значениях скорости травления поляризованных и неполяризованных областей поверхности стекла. Кроме того, высокое пространственное разрешение процесса поляризации стекла определяет потенциал этого подхода.

Следует подчеркнуть, что варьирование таких параметров процесса, как приложенное напряжение, время поляризации и травления, состав плазмы и т.д., может использоваться для управления и оптимизации свойств получаемых рельефных структур, однако это требует более детального исследования.

4.1.2.2. Реактивное ионное травление

В экспериментах по формированию рельефа на поверхности поляризованного стекла с помощью реактивного ионного травления (Plasmalab System 80) были выбраны следующие параметры: смесь CHF_3 и Ar с потоками 12 и 38 $\text{см}^3/\text{мин.}$, соответственно, базовое давление 43 мТорр, мощность высокочастотного (ВЧ) разряда 220 Вт. Исследуемые образцы поляризованы при температуре 300°C под приложенным напряжением 700 В в течение 30 мин; дополнительная термическая обработка проводилась при температуре 400°C в течение 50 мин. При травлении образцов измерялись высоты ступенек на границе областей НКС, соответствующих краям плоского анодного электрода для поляризованного стекла (●), для поляризованного и отожженного стекла (▲); и высота ступени между защищенным и протравленными участками чистого стекла (■), как зависимость от времени для реактивного ионного травления - см. Рисунок 4.6. Эти зависимости позволили оценить разницу скоростей травления поляризованных и неполяризованных стекол (наклон кривых для поляризованных стекол), продолжительность травления, которые соответствовали полному удалению «кварцеподобного» подповерхностного слоя стекла, и толщину этого слоя.

Полное стравливание модифицированного поляризацией слоя соответствует изгибам кривых: 5 и 13 минут реактивно-ионного травления для поляризованного и для отожженного поляризованного стекол соответственно (см. Рисунок 4.6).

При реактивно-ионном травлении (см. Рисунок 4.6) толщина менее стойких (кварцеподобных) слоев стекла может быть вычислена как сумма высот ступенек в поляризованном и чистом стеклах, взятых в момент изгиба с учетом их начальных (после термической поляризации) высот. Это позволяет получить значения 110 нм

и 220 нм для поляризованного и для отожденного поляризованного стекол, соответственно.

Таким образом, в процессе отжига образца толщина слоя, который травится предпочтительнее, увеличилась в два раза. Предположительно, это связано со структурной релаксацией поляризованной приповерхностной области, что делает стекло, обедненное ионами металлов, более похожим на плавленый кварц. Стоит отметить, что увеличение в процессе отжига высоты ступеньки, вызванной поляризацией, с 75 до 200 нм (см. Рисунок 4.6) также связано с термической релаксацией объема поляризованного стекла [127; 128], однако эта релаксация, скорее всего, включает и более глубокие области стекла, которые содержат как стеклообразователь, так и модификаторы.

При сравнении результатов реактивно-ионного и химического травления можно сделать вывод, что толщины образующихся при термообработке слоёв, менее стойких к РИТ и более стойких к кислотному химическому травлению, различаются. Это должно быть связано со свойствами областей поляризованного стекла, расположенных вблизи нижней границы «кварцеподобного» слоя, где происходят существенные флуктуации элементного состава [128].

Из Рисунка 4.6 видно, что скорость реактивно-ионного травления исходного стекла составляет 4,9 нм/мин, а отжиг поляризованного стекла снижает скорость РИТ с 22 до 17 нм/мин. Вероятно, снижение скорости травления может быть вызвано уменьшением концентрации дефектов в приповерхностном «кварцеподобном» слое поляризованного стекла. Разница в скоростях травления исходного, поляризованного, отожденного и отожденного стекла указывает на то, что высота рельефа на поверхности поляризованного стекла при реактивно-ионном травлении может быть увеличена в $\sim 2,3$ раза путем дополнительного отжига образца. Следует отметить, что жидкостное кислотное химическое травление позволяет достичь максимальной высоты рельефа примерно в 20 раз большей, чем при помощи РИТ (см. Рисунок 4.6).

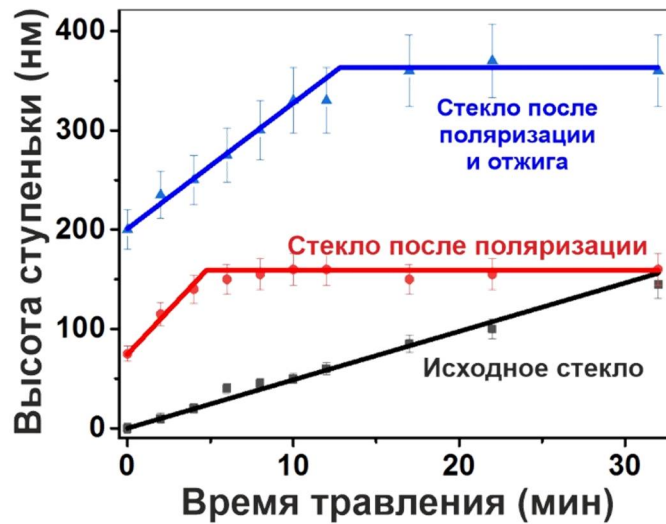


Рисунок 4.6 - временная зависимость перепада высот на границе между поляризованным и неполяризованным стеклом до и после дополнительной термической обработки и высоты ступеньки на границе защищенных и травленных областей чистого стекла, полученных в результате реактивно-ионного травления. Условия поляризации: 300°C, 700 В, 30 мин; условия термической обработки: 400°C, 50 мин; реактивно-ионное травление в смеси газов 12CHF₃:38Ar [A1].

Существенная разница между РИТ и химическим травлением связана с качеством профилирования стекла после ТЭП. При химическом травлении сильнее поляризованные области вблизи краев электрода приводят к образованию «гребней» вблизи краев [129] из-за их большей стойкости к травлению. В случае РИТ, при котором вытравливаются «кварцеподобные» области (по составу близкие к плавленому кварцу), в начале процесса наличие сильнее поляризованных областей приводит к образованию углублений на поверхности стекла (см. линию «4 мин» на Рисунке 4.7), однако при дальнейшем травлении эти углубления сглаживаются. Таким образом, более длительное реактивно-ионное травление позволяет изготавливать высококачественные структуры (см. линию «25» мин на Рисунке 4.7). Можно сделать вывод, что РИТ позволяет формировать рельефные структуры на поверхности ТЭП стекол с высокой точностью, поскольку

сглаживает дефекты поляризации стекла, связанные с особенностями краёв структурных элементов анодного электрода.

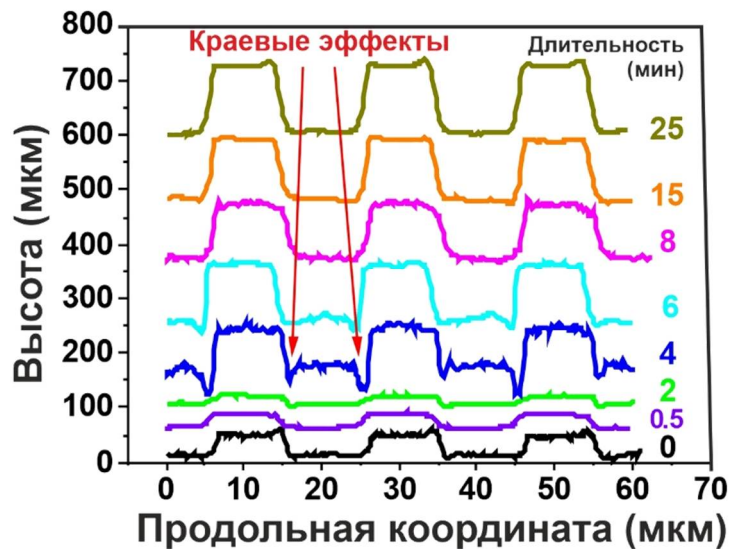


Рисунок 4.7 - динамика формирования заданной структуры на стекле в процессе РИТ. ТЭП выполнена при помощи прижимного стеклографитового электрода при температуре 300°C под приложенным напряжением 300 В в течение 30 минут. РИТ в составе смеси газов 12CHF₃:38Ar [A1].

4.2. Исследование формирования периодических структур

Термоэлектрополевая модификация многокомпонентных натрий-кальциево-силикатных микроскопных слайдов «Menzel-glaser» фирмы «Agar Scientific» проводилась при температуре 300°C под приложенным постоянным напряжением 300-700 В. На поверхности анодного электрода было сформировано несколько наборов периодических канавок с периодами от 200 нм до 80 мкм, СЭМ изображение части из них представлено на Рисунке 4.8. Глубина канавок в стеклографитовых электродах варьировалась в диапазоне от 300-400 нм для областей с наименьшими размерами структур до ~ 700 нм для самых больших структур.

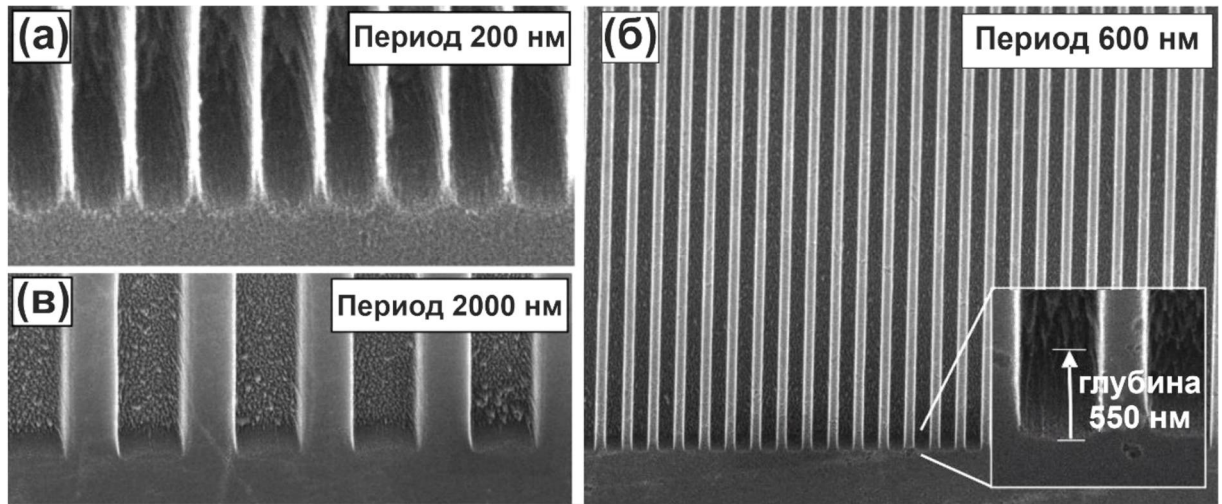


Рисунок 4.8 - изображения СЭМ (вид под углом 45°) стеклографитовых электродов с периодом 200 нм (а), 600 нм (б) и 2000 нм (в). Вставка: изображение СЭМ, показывающее высоту рельефа на краю структуры. Изображения СЭМ получены после нескольких десятков использования электродов для ТЭП [А1].

Химическое травление периодических структур – влияние величины напряжения ТЭП

После исследований травления однородно поляризованных стекол было проведено химическое травление стекол, ТЭП, при помощи анодного электрода со структурой, описанной выше. Зарегистрированные различия при ТЭП стёкол с электродом, содержащим структуры канавок с периодами 2 и 20 микрон, нашли отражение в результатах экспериментов по химическому травлению этих стекол. Максимальные глубины рельефа, полученные при травлении стёкол со структурами с периодами 20 мкм и 2 мкм, составили 1300 нм и 800 нм соответственно. Следует отметить, что при травлении рельеф поляризованных структур инвертируется: при поляризации поверхность областей стекла, обработанных в более «жёстком» режиме поляризации (между канавками анодного электрода), «проседает» из-за релаксации, а при травлении с использованием кислотного травителя NH_4F менее стойкие неполяризованные или слабо поляризованные области растворяются быстрее, что приводит к углублению этих областей.

Данные по травлению решёток с периодом 2 мкм, полученные при помощи атомно-силовой микроскопии, представлены на Рисунке 4.9. Они показывают, как отражающая контраст поляризации разность глубин травления стекла под областями контакта электрод-стекло и между ними (под углублениями электрода) уменьшается с ростом напряжения поляризации от 500 до 1000 В. Хотя распределение электрического поля, генерируемого одной и той же электродной системой, должно обеспечивать формирование аналогичных структур, масштабируемых напряжением, характеристики электрического разряда в атмосфере меняются в зависимости от величины приложенного напряжения. Это приводит к более сильной поляризации стекла под канавками электрода, уменьшению скорости травления этих областей и, соответственно, уменьшению контраста рельефа поверхности. Образованные при поляризации под напряжениями 750 В и 1000 В периодические структуры после химического травления в одинаковых условиях демонстрируют глубины рельефа поверхности 223 нм и 58 нм, соответственно (см. Рисунки 4.9б и 4.9в). Это существенно меньше, чем высота рельефа ~485 нм, полученная для образца, поляризованного при приложении напряжения 500 В (см. Рисунок 4.9а). Качество формируемых структур также падает с ростом приложенного при ТЭП напряжения. Это подтверждает вывод о том, что чем выше напряжение, приложенное к образцу при поляризации, тем эффективнее происходит поляризация стекла вне областей контакта электрода со стеклом.

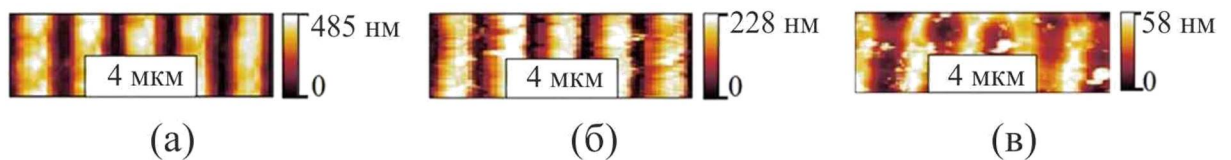


Рисунок 4.9 - влияние величины напряжения при ТЭП. Полученные при помощи АСМ изображения результатов химического травления структуры с периодом 2 мкм, сформированной на стекле при поляризации одним и тем же электродом при напряжении 500 В (а), 750 В (б) и 1000 В (в) при температуре 300°С. Образцы травились до достижения уровня максимального контраста рельефа на поверхности образцов [А4].

Химическое травление периодических структур. Измерения в режиме реального времени, влияние периодичности

На Рисунке 4.10 представлены профили изготовленных структур, полученные при помощи АСМ. На Рисунках 4.10а и 4.10в представлены профили периодических структур (дифракционных решеток) с периодом 20 мкм, сформированных при ТЭП, и после кислотного травления; параметры изготовления приведены в подписи к Рисунку 4.10. Профили с решеткой периодом 2 мкм, измеренные после поляризации и химического травления, представлены на Рисунках 4.10б и 4.10г соответственно. Дифракционные эффективности первого порядка, соответствующие решеткам, представленным на Рисунках 4.10в и 4.10г, составляют 28% и 9%, соответственно. Следует отметить, что 28% является значением, близким к максимальной эффективности дифракции в режиме Рамана-Ната, что соответствует квадрату максимума функции Бесселя первого порядка, $(J_1)^2 = 0,34$. Результаты измерений дифракционных эффективностей в режиме реального времени представлены на Рисунках 4.11а и 4.11б для решеток 20 мкм и 2 мкм, соответственно (схема измерений представлена на Рисунке 2.8). Следует отметить, что дифракционная эффективность, измеренная в травителе, меньше, чем дифракционная эффективность в воздухе из-за меньшего контраста показателей преломления между стеклом и окружающей средой. Для расчета эффективности дифракции первого порядка в воздухе (η_{air}) с использованием данных по эффективности дифракции в травителе (η_{etch}) следует использовать соотношение $\eta_{air} = (J_1(a))^2$, где a является корнем уравнения $\eta_{etch} = (J_1(\beta a))^2$, $\beta = \frac{n_{glass} - 1}{n_{glass} - n_{etch}}$ и n_{glass} и n_{etch} являются показателями преломления использованного стекла и травителя, соответственно.

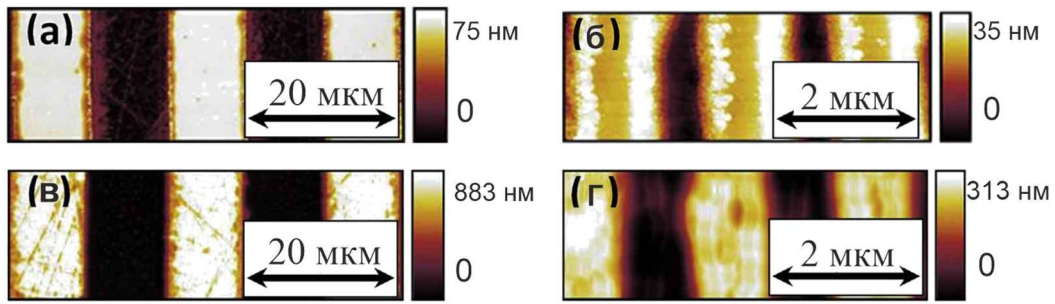


Рисунок 4.10 - профили АСМ дифракционных решеток с периодом 20 мкм (а, в) и 2 мкм (б, г) до (а, б) и после (в, г) кислотного травления в течение 30 минут (в) и 17 минут (г). Условия ТЭП: 1 кВ, 325°C, 2 мин.

Травление каждой решетки прекращалось в тот момент, когда эффективность дифракции первого порядка достигала своего максимума. Предположительно, наблюдаемое после 20 минут обработки изменение скорости травления решетки с периодом 20 мкм связано с разницей в химической стойкости различных приповерхностных слоев, образующихся при поляризации. Слои отчетливо видны на снимке СЭМ поперечного сечения протравленной решетки, представленном во вставке на Рисунке 4.11а. Формирование слоев также отмечалось Аном и Флемингом в работе [49].

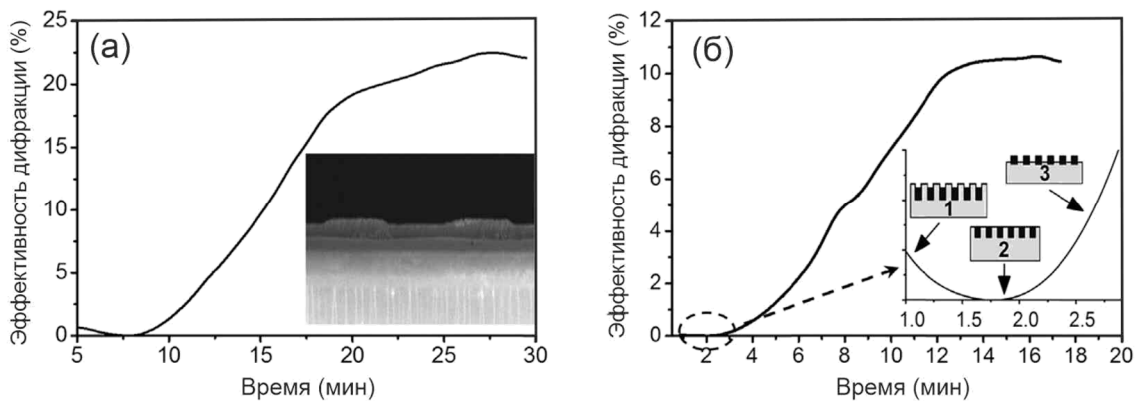


Рисунок 4.11 - динамика травления 20 мкм (а) и 2 мкм (б) дифракционных решеток. Ось ординат соответствует дифракционной эффективности в травителе. Вставки: СЭМ изображение поперечного сечения решётки, демонстрирующее слоистую структуру поляризованного стекла (а) и начальный участок кривой и схематичное изображение профиля поверхности на различных этапах травления (б), чёрные области соответствуют более поляризованным под выступами анодного электрода областям [Аб].

Следует еще раз отметить, что поляризация стекла происходит как под выступами, так и между выступами поверхности анодного электрода [111]. На вставке к Рисунку 4.11б показан график для первых минут травления в увеличенном масштабе, а также схематично проиллюстрированы стадии процесса травления. Снижение дифракционной эффективности в начале травления указывает на более высокую скорость травления неполяризованных или менее поляризованных областей стекла - выступов, сформированных в процессе поляризации на анодной поверхности стекла, то есть областей, находившихся под канавками в анодном электроде (1). После того, как выступы полностью вытравлены (2), дальнейшее травление приводит к появлению канавок на местах, где раньше были выступы (3). Эта динамика соответствует данным, представленным Margulis и Laurell в статье [15], которая указывает на более медленное травление поляризованного стекла в плавиковой кислоте, в противоположность данным из работы [17], где более быстрое травление поляризованных областей стекла происходит в нагретом до 60°C водном растворе КОН. Следует отметить, что в данном случае рельеф высотой ~ 0,9 мкм (см. Рисунок 4.10в для решетки с периодом 20 мкм) был сформирован в полирующем травителе $\text{NH}_4\text{F}:8\text{H}_2\text{O}$ в течение 30 минут, в то время как для достижения рельефа высотой 300 нм в щелочном травителе потребовалось 12 часов [17]. Что касается решетки с периодом 2 мкм, то там высота протравленного рельефа составила ~ 0,3 мкм (см. Рисунок 4.10г). На изображениях торца (скола) решёток, полученных при помощи СЭМ (см. Рисунок 4.12), видно, что решетка с периодом 20 мкм имеет менее сглаженные области между выступами по сравнению с областями между канавками в 2 мкм решетке. Последнее также отражает размытие решетки по причине неравномерной поляризации стекла под канавками электродов из-за влияния латерального (продольного) электрического поля [111]. Существенно, что используемый в экспериментах стеклографитовый анодный электрод продемонстрировал высокую стабильность при многократном (более 100 раз) использовании.

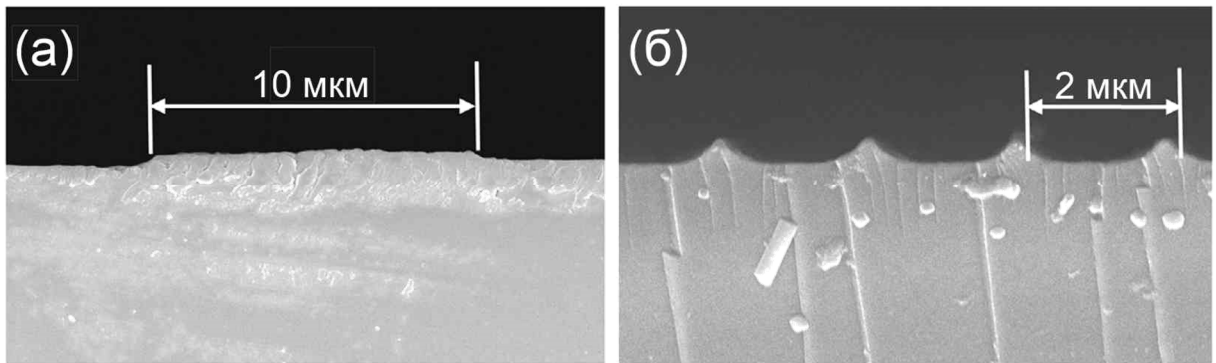


Рисунок 4.12 - изображения СЭМ торца скола образцов с дифракционными решетками с периодами 20 и 2 мкм. Высота решеток составляет 0,9 мкм и 0,3 мкм [А6].

Следует заметить, что разница в скоростях травления для формирования решетки не соответствует разнице в скоростях травления стеклянных пластин, поляризованных и неполяризованных плоским анодным электродом. Это связано с тем, что стекло под канавкой анодного электрода также становится поляризованным из-за латерального потока положительно заряженных носителей заряда [111]. Моделирование [111] показывает, что поток носителей заряда уменьшает контраст поляризации между областями стекла под гребнями и канавками в периодических анодных электродах, и этот эффект существеннее для решёток с меньшим значением периода.

Эти особенности являются иллюстрацией возможности использования химического травления для исследования неоднородно поляризованных областей в стеклах.

Сравнение результатов реактивно-ионного и химического травления периодических структур

Для сравнения реактивного ионного и химического травления для формирования структур в ТЭП стеклах использовались предметные стекла, поляризованные с помощью анодного электрода с периодическими канавками (см. Рисунок 4.8). В процессе реактивно ионного травления несколько раз измерялась высота рельефа поверхности сформированной решетки, моменты измерений

обозначены маркерами на Рисунке 4.13а. Видно, что высота рельефа составляет около 100-110 нм для решёток с периодом от 6 до 80 мкм. Также следует отметить, что временная зависимость высоты практически одинакова для всех периодических структур. Уменьшение периода структуры приводит к незначительному уменьшению высоты рельефа. Неожиданным является тот факт, что временные зависимости высоты рельефов при реактивном ионном травлении немонотонны, несмотря на то, что его скорость для сильнее поляризованных областей, которые соответствуют выступам поверхности структурированного электрода, выше, чем для областей слабее модифицированного стекла (см. Рисунок 4.13). Предполагается, что первоначальное уменьшение высоты рельефа решётки (наиболее значительное уменьшение высоты наблюдается примерно через 2,5 минуты после начала травления для всех зависимостей, представленных на Рисунке 4.13а) обусловлено наличием тонкого слоя стекла с высокой концентрацией водорода/гидрония под канавками электрода, где происходит атмосферный электрический разряд [А4]. Гидрогенизированные примеси образуются из-за анодного разложения паров воды [127], и их более высокая концентрация и, соответственно, более низкая концентрация модификаторов стекла, введенных в шихту при синтезе, делает этот тонкий слой менее стойким к РИТ, чем области под гребешками электродов, которые содержат меньше водорода [129]. После стравливания этого слоя углубления исчезают, и затем высота рельефа монотонно увеличивается и впоследствии насыщается.

На Рисунке 4.13б показана зависимость высоты рельефа поверхности стёкол (ТЭП с использованием анодных электродов с периодами 2 и 20 мкм) от длительности химического травления. В экспериментах измерялась дифракционная эффективность формирующихся дифракционных решеток с использованием в процессе травления He-Ne лазера (длина волны $\lambda = 632,8$ нм), как описано в [А6].

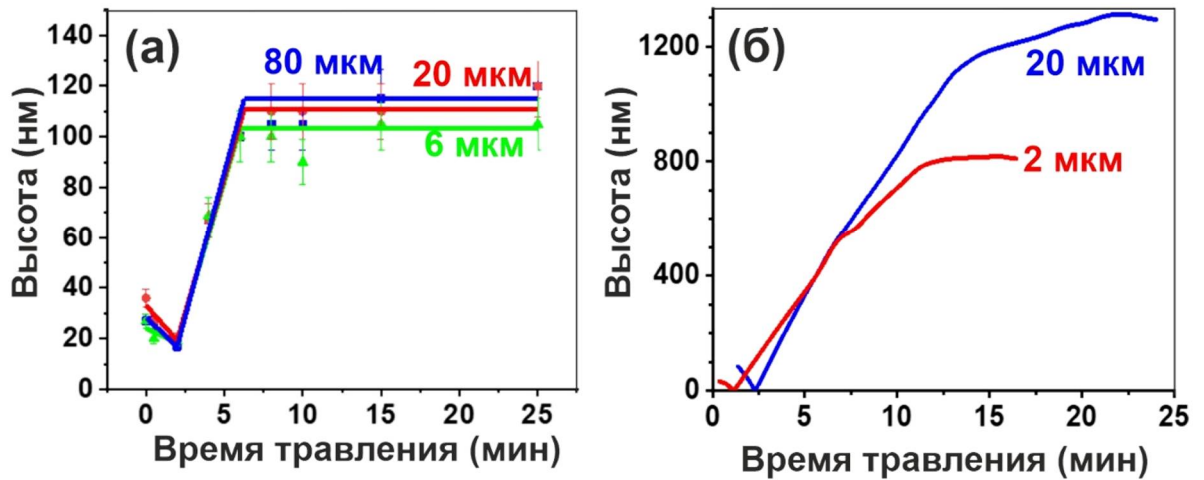


Рисунок 4.13 - динамика высоты рельефа решёток в процессе РИТ (а) и нижней границы оценки высот решёток, формируемых в процессе химического травления (б). Периоды решеток указаны рядом с соответствующими кривыми. ТЭП проведена с помощью прижимного стеклографитового электрода при 300°C, 300 В, 30 мин (а) и 325°C, 1000 В, 2 мин (б); РИТ выполнено в смеси газов $12\text{CHF}_3:38\text{Ar}$, химическое травление проведено в $\text{NH}_4\text{F}:8\text{H}_2\text{O}$ (по весу) при комнатной температуре.

Для оценки высоты рельефа поверхности использовались следующее выражение для дифракционной эффективности тонкой решетки [130]:

$$I = J_1^2(\Delta\varphi),$$

где J_1 - функция Бесселя первого порядка, $\Delta\varphi = \frac{\pi}{\lambda} h_s (n_{\text{glass}} - n_{\text{etchant}})$, n_{glass} - показатель преломления стекла, n_{etchant} - показатель преломления травителя и h_s - высота тонкой решетки. В результате обработки экспериментальных данных была получена зависимость высоты рельефа структур h_s от времени травления, показанная на Рисунке 4.13б.

В расчетах использовались значения $n_{\text{glass}} = 1.5$ и $n_{\text{etchant}} = 1.33$, т.е. предполагается, что показатель преломления травителя близок к показателю преломления воды. Можно заметить, что h_s уменьшается на начальной стадии

жидкостного травления. Причина кроется в проявлении релаксации стекла в процессе поляризации, что приводит к образованию канавок в поляризованных областях. Поскольку кислотный травитель предпочтительно травит неполяризованные области стекла (соответствующие канавкам на поверхности электрода, см. Рисунок 4.13), на начальной стадии глубина канавок уменьшается. Это приводит к формированию плоской поверхности стекла и снижению эффективности дифракции. Дальнейшее травление неполяризованных областей приводит к увеличению высоты решетки. Из Рисунка 4.13б видно, что чем больше период решетки, тем большее время травления требуется для падения дифракционной эффективности до нуля. Это связано с тем, что высота сформированного рельефа решетки с периодом 2 мкм меньше, чем решетки с периодом 20 мкм, причиной чего является дополнительная поляризация стекла между гребнями электрода в решетках с большей периодичностью [111]. Этим определяется меньший контраст релаксации областей стекла под и между канавками электрода. Сравнение РИТ с химическим травлением периодических структур показывает разницу в высоте рельефа почти на порядок в структуре с периодом 20 мкм и примерно на половину порядка в структуре с периодом 2 мкм. Дальнейшее уменьшение периодичности решетки приводит к снижению высоты рельефа в химически протравленных структурах из-за более слабого контраста поляризации под и между канавками анодного электрода и ненаправленности химического травления (имеет место травление боковых стенок структуры). Для структур, размер которых меньше или сопоставим с толщиной поляризованного «кварцеобразного» слоя под поверхностью стекла, химически протравленные структуры не имеют преимуществ по сравнению со структурами, полученными с помощью РИТ.

В случае РИТ решеток субмикронного масштаба высота рельефа уменьшается почти линейно от ~ 110 нм до ~ 5 нм для структур с периодом от 2 мкм до 200 нм (см. Рисунок 4.14а).

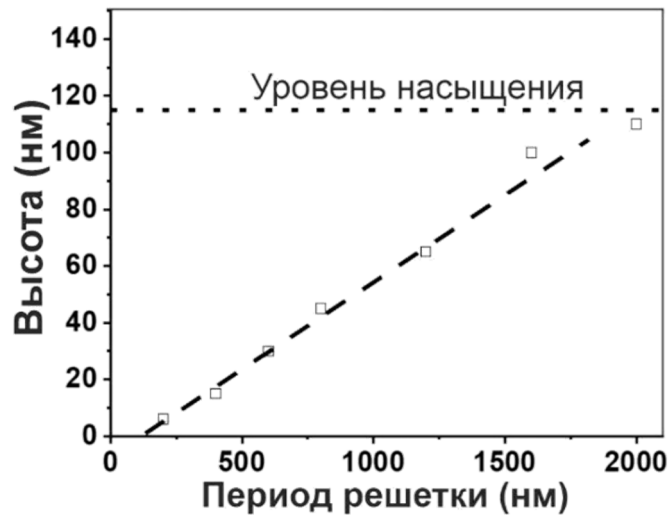


Рисунок 4.14 - высота субмикронных решеток в процессе РИТ. ТЭП выполнена при помощи прижимного стеклографитового электрода при температуре 300°C под приложенным напряжением 300 В в течение 30 минут, РИТ в составе смеси газов $12\text{CHF}_3:38\text{Ar}$ [A1].

Несколько примеров структур, сформированных при ТЭП после РИТ, представлены на Рисунке 4.15.

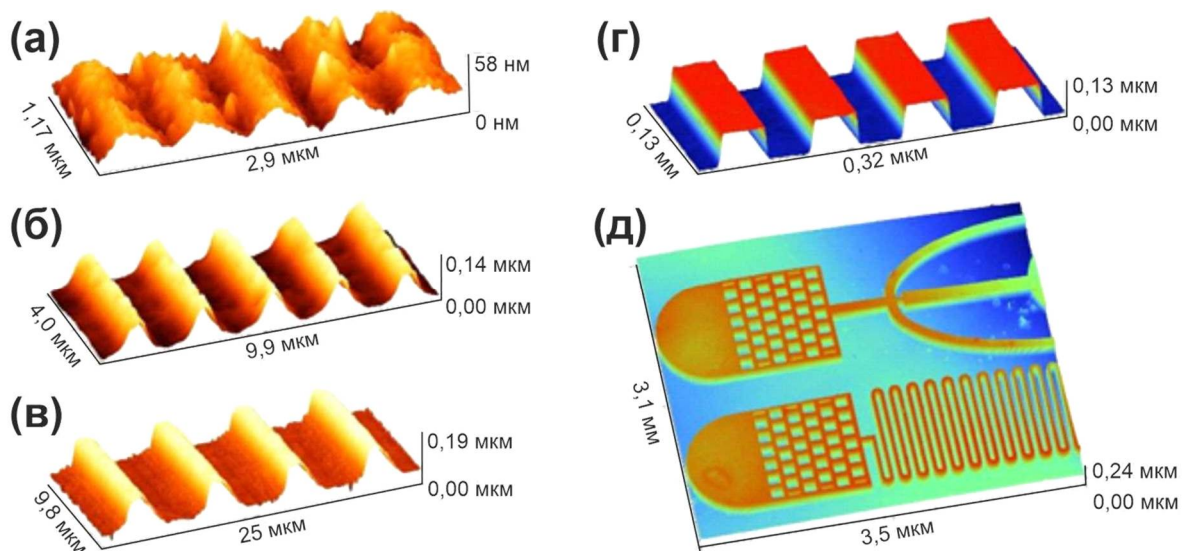


Рисунок 4.15 - изображения структур, полученных на поверхности стекла при помощи РИТ. Изображения АСМ решеток 0,6 (а), 2 (б) и 6 мкм (в). Изображения, полученные при помощи оптического профилометра с решеткой 80 мкм (г), и фрагмента структуры (фильтр, смеситель) для микрофлюидики (д) [A1].

4.3 Выводы к четвёртой главе

Показано, что использование кислотного химического травителя позволяет быстрее формировать рельефные дифракционные решетки в периодически поляризованных стеклах, чем щелочное травление. Измерение эффективности дифракции в процессе травления является эффективным инструментом для обеспечения желаемой эффективности формируемой дифракционной решетки. Глубина и динамика травления стекла, поляризованного анодным электродом с периодической структурой, зависят от параметров электрода и искажаются из-за латеральных компонент электрического поля, создаваемого структурными элементами электродов и особенностей электрического поля вблизи краев электродной структуры и, при поляризации в атмосфере, гидрогенизированных примесей, проникающих в стекло вблизи краев электрода. Эти факты снижают качество рельефных дифракционных решеток при уменьшении их периода.

Реактивное ионное травление (РИТ) отличается от кислотного химического травления поляризованных силикатных стекол и структур в ТЭП-стеклах высотой рельефа поверхности, который может быть сформирован в описанных экспериментах: химическое травление обеспечивает рельеф поверхности в 20 раз выше, чем РИТ. Дополнительная термическая обработка (отжиг) поляризованных стекол позволяет увеличить рельеф поверхности в $\sim 2,3$ раза при РИТ и в $\sim 1,4$ раза при химическом травлении. Качество переноса рельефа структуры анодного электрода на стекло выше при использовании РИТ, поскольку РИТ сглаживает специфические неоднородные области вблизи краев структуры анодного электрода. В структурах с размером элементов порядка сотен нанометров РИТ имеет преимущество над химическим травлением из-за того, что оно продолжает «прямое» травление на поверхности стекла сформированного после поляризации рельефа. Представленный двухэтапный «сухой» процесс формирования рельефных структур на поверхности стекла позволяет избежать использования жидких химических реактивов при формировании микрорельефных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследована термо-электрополевая модификация стекол. В качестве перспективных для практических приложений объектов исследования были выбраны оптические дифракционные решётки и серебряные nanoостровковые плёнки, а также группы из nanoостровков для плазмоники и сенсорики.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

- Обнаружено, что в стекле вблизи края электрода при поляризации формируется область, структура которой отличается от структуры стекла под электродом и от структуры исходного стекла из-за особенностей электрического поля на краю электрода и поступления примесей из атмосферы.
- Построена модель механических напряжений, возникающих в стекле при его поляризации с использованием структурированных электродов.
- Показано, что при поляризации в воздухе при напряжениях свыше 300 В за счет того, что область разряда в атмосфере вблизи края анодного электрода выступает в качестве вторичного анода, существенно искажается переносимая на стекло структура анодного электрода.
- Показано, что термообработка в атмосфере водорода стекла, содержащего ионы серебра, профиль концентрации которых задан с помощью поляризации, приводит к обратной диффузии атомов серебра из подложки с последующим формированием на поверхности стекла групп из наночастиц. Количество наночастиц серебра в группе задаётся параметрами соответствующего углубления («окна») на поверхности анодного электрода, условиями поляризации и отжига образца в атмосфере водорода. В частности, единичные наночастицы формируются под областями «окон» электрода со сторонами размерами $\sim 200 - 300$ нм. Увеличение размеров области приводит к формированию двух, трёх и более близко-расположенных частиц, а также цепочек из nanoостровков.

- Продемонстрировано, что травление поляризованных стёкол обеспечивает эффективное формирование дифракционных решёток с высотой профиля порядка единиц микрон. Максимально достигнутая высота профиля поверхности стекла, поляризованного с использованием структурированного анодного электрода при жидкостном травлении в ~ 20 раз больше, чем при реактивно-ионном травлении.
- Показано, что реактивное ионное травление позволяет обеспечить на поверхности поляризованных стекол формирование субмикронных рельефных структур; отжиг стекол после поляризации позволяет увеличить высоту сформированного при этом рельефа в ~ 2.5 раза.

Обнаруженные в работе особенности поляризации многокомпонентных стёкол могут быть применены для улучшения качества формируемых на поверхности стекол дифракционных решёток и других рельефных структур. Разработанная методика управляемого роста групп из наностроекков методом обратной диффузии не ограничивается наночастицами серебра. Она может быть применена и для других материалов, например, наночастиц меди.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н., профессору Андрею Александровичу Липовскому за многолетнюю помощь и руководство научной работой на протяжении всей научной карьеры соискателя. Значительное влияние на результаты работы оказало научное взаимодействие с д.ф.-м.н. Валентиной Владимировной Журихиной и д.ф.-м.н., профессором Юрием Петровичем Свирко. Автор искренне благодарен всему коллективу научной группы за содействие в исследованиях и подготовке образцов. Отдельное спасибо Ольге Аркадьевне Шмарко за постоянную заботу об аспирантах. Автор благодарен всем учителям Лицея ФТШ, в особенности к.и.н. Александру Геннадьевичу Закржевскому и к.ф.н. Галине Львовне Вириной за человеческое отношение и первые импульсы к научно-исследовательской деятельности. Также автор выражает благодарность всему коллективу кафедры физики технологии наногетероструктур СПбАУ РАН за поддержку и всестороннюю помощь при выполнении данной работы. Автор не может не сказать слова признательности свои родителям, Татьяне Николаевне и Владимиру Сергеевичу, которые всячески поощряли стремление сына к знаниям, поддерживали его в трудные минуты и верили в его способности.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИЮ

- A1. Reduto I. V. Relief micro- and nanostructures by reactive ion and chemical etching of poled glasses / **I. Reduto**, A. Kamenskii, V. Zhurikhina, Yu. Svirko, A. Lipovskii // Optical Materials Express. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 3059;
- A2. Reduto I. V. RIE for structuring E-field processed glasses / **I. Reduto**, D. Raskhodchikov, E. Gangrskaja, V. Kaasik, Yu. Svirko, A. Lipovskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1124. – P. 051059;
- A3. Reduto I. V. Volume relaxation of poled glasses: surface relief enhancement / **I.V. Reduto**, V.P. Kaasik, A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 499 – P. 360-362;
- A4. Reduto I. V. Peculiarities of glass surface structuring via electric field imprinting / **I. Reduto**, A. Kamenskii, A. Redkov, A. Lipovskii // Journal of the Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164 – №. 13 – P. E385-E390;
- A5. Alexandrov S. E. Plasma-etching of 2D-poled glasses: A route to dry lithography / S. E. Alexandrov, A. A. Lipovskii, A. A. Osipov, **I. V. Reduto**, D. K. Tagantsev // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 111. – № 11. – P. 111604;
- A6. Kamenskii A. N. Effective diffraction gratings by acidic etching of thermally poled glasses / A. N. Kamenskii, **I. V. Reduto**, V. D. Petrikov, A. A. Lipovskii // Optical Materials. – 2016. – Vol. 62. – P. 250-254;
- A7. Редуто И. В. Самоорганизованное выращивание малых групп nanoостровков на поверхности поляризованных ионообменных стекол / **И. В. Редуто**, С. Д. Червинский, А. Н. Каменский, Д. В. Карпов, А. А. Липовский // Письма в ЖТФ. – 2016. – Vol. 42. – № 2. – P. 72-78;
- A8. Kamenskii A. N. Modes of silver nanoisland film growth on the surface of ion-exchanged glass / A. Kamenskii, **I. Reduto**, J. Kobert, A. Lipovskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 643. – P. 012125;
- A9. Chervinskii S. D. 2D-patterning of self-assembled silver nanoisland films / S. Chervinskii, **I. Reduto**, A. Kamenskii, I. Mukhin, A. Lipovskii // Faraday Discussions. – 2015. – Vol. 186;

- A10. Redkov A. V. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, **I. Reduto**, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9. – P. 606;
- A11. Reduto I.V. SERS-applicable silver nanoisland films grown under protective coating / **I. Reduto**, S. Chervinskii, A. Matikainen, A. Baklanov, A. Kamenskii, A. Lipovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – Vol. 541. – P. 012073;
- A12. Chervinskii S. D. 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. – Vol. 114. – P. 224301.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Long X.-C. Measurement of the linear electro-optic coefficient in poled amorphous silica / X.-C. Long, R.A. Myers, S.R.J. Brueck // *Optics Letters*. – 1994. – Vol. 19. – № 22. – P. 1819-1821.
2. Second harmonic generation (SHG) in corona-poled glass film waveguides / S. Horinouchi [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section B: Nonlinear Optics*. – 1995. – Vol. 14. – P. 301-312.
3. Myers R.A. Large second-order nonlinearity in poled fused silica / R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck // *Optics Letters*. – 1991. – Vol. 16. – № 22. – P. 1732.
4. Krieger U.K. Field assisted transport of Na⁺ ions, Ca²⁺ ions and electrons in commercial soda-lime glass I: Experimental / U.K. Krieger, W.A. Lanford // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – Vol. 102. – P. 50-61.
5. Wallace J. Nonlinear optical fiber: All-fiber frequency doubler with engineered glass microlayers under development / Wallace J // *Laser Focus World*. – 2015. – Vol. 04/02/2015.
6. Second harmonic generation in N-doped H: SiO₂ films by poling under x-ray irradiation / Q. Liu [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Vol. 46. – P. 505102.
7. Lepienski C.M. LIPP study of a glass sample previously submitted to a DC potential / C.M. Lepienski, J.A. Giacometti, C.A. Achete // *Solid State Commun.* – 1991. – Vol. 79. – № 10. – P. 825.
8. Narazaki A. Poling-induced crystallization of tetragonal BaTiO₃ and enhancement of optical second-harmonic intensity in BaO-TiO₂-TeO₂ glass system / A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 75. – № 21. – P. 3399-3401.
9. Воробьев Г.А. Электрический пробой твердых диэлектриков / Г.А. Воробьев, С.Г. Еханин, Н.С. Несмелов // *Физика твердого тела*. – 2005. – Vol. 47. – № 6. –

- P. 1048-1052.
10. Чуенков В.А. Современное состояние теории электрического пробоя твердых диэлектриков / В.А. Чуенков // Успехи Физических Наук. – 1954. – Vol. 54. – № 2. – P. 185-230.
 11. Lipovskii A.A. Imprinting phase/amplitude patterns in glasses with thermal poling / A.A. Lipovskii, V. V. Rusan, D.K. Tagantsev // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – № 17-18. – P. 849-855.
 12. Oven R. Measurement of planar refractive index profiles with rapid variations in glass using interferometry and total variation regularized differentiation / R. Oven // Journal of Modern Optics. – 2015. – Vol. 62. – № S2. – P. S59-S66.
 13. Formation and 2D-patterning of silver nanoisland film using thermal poling and out-diffusion from glass / S. Chervinskii [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – P. 224301.
 14. Mariappan C.R. Mechanism and kinetics of Na⁺ ion depletion under the anode during electro-thermal poling of a bioactive glass / C.R. Mariappan, B. Roling // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Vol. 356. – P. 720-724.
 15. Margulis W. Interferometric study of poled glass under etching / W. Margulis, F. Laurell // Optics Letters. – 1996. – Vol. 21. – № 21. – P. 1786.
 16. Формирование рельефа с субмикронным разрешением при поляризации стекол и стеклометаллических нанокомпозитов / П.Н. Брунков [et al.] // Письма в Журнал Технической Физики. – 2008. – Vol. 34. – № 23. – P. 73-79.
 17. Low-temperature fabrication of fine structures on glass using electrical nanoimprint and chemical etching / N. Ikutame [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – № 8. – P. 083514.
 18. Submicron-Resolved Relief Formation in Poled Glasses and Glass – Metal Nanocomposites / P.N. Brunkov [et al.] // Technical Physics Letters. – 2008. – Vol. 34. – № 12. – P. 1030-1033.

19. Andreyuk A. Field-assisted patterned dissolution of silver nanoparticles in phosphate glass / A. Andreyuk, J. Albert // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 113106.
20. Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting in Glassy Oxide Materials / M. Dussauze [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – Vol. 4. – № 6. – P. 929-935.
21. Near-surface modification of the third-order nonlinear susceptibility in thermally poled InfrasilTM glasses / Y. Quiquempois [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86. – P. 181106.
22. Doremus R.H. Mechanism of electrical polarization of silica glass / R.H. Doremus // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87. – P. 232904.
23. Zakel J. On the mechanism of field-induced mixed ionic-electronic transport during electro-thermal poling of a bioactive sodium-calcium phosphosilicate glass / J. Zakel, M. Balabajew, B. Roling // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 265. – P. 1-6.
24. Gy R. Ion exchange for glass strengthening / R. Gy // *Materials Science and Engineering B*. – 2008. – Vol. 149. – P. 159-165.
25. Rehouma F. Glasses for ion-exchange technology / F. Rehouma, K.E. Aiadi // *International Journal Of Communications*. – 2008. – Vol. 1. – № 4. – P. 148-155.
26. Ion-Exchange in Glass-Ceramics / G.H.. Beall [et al.] // *Frontiers in Materials*. – 2016. – Vol. 3. – № 41. – P. 1-11.
27. Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications / M. Vallet-Regí // *The Royal Society of Chemistry*. – 2001. – P. 97-108.
28. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – Москва: МИР, 1970. – 812 p.
29. Emergence of Structural Anisotropy in Optical Glasses Treated to Support Second Harmonic Generation / C. Cabrillo [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1998. –

- Vol. 81. – № 20. – P. 4361-4364.
30. Second harmonic generation and Raman study of second- order nonlinearity in PbO/B₂O₃ glass / Y. Xi [et al.] // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 2003. – Vol. 44. – № 2. – P. 103-105.
 31. Rao K.J. Distribution of ionic charge carriers and migration barriers in binary alkali silicate glasses / K.J. Rao, E. S.R. // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)*. – 1994. – Vol. 106. – № 4. – P. 903-911.
 32. Thamboon P. Microscopic origins of the induced X(2) in thermally poled phosphate glasses / P. Thamboon, D.M. Krol // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105. – P. 113118.
 33. Carlson D.E. Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: I, Theory and Experimental Results for Alkali Silicate Glasses / D.E. Carlson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1974. – Vol. 57. – № 7. – P. 291-294.
 34. Никонов Н.В. Материалы и технологии волоконной оптики: оптическое волокно для систем передач информации / Н.В. Никонов, А.И. Сидоров. – СПб ИТМО, 2009. – 98 p.
 35. Рез И.С. Диэлектрики: основные свойства и применения в электронике / И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. – Москва: Радио и связь, 1989. – 289 p.
 36. Evidence of microscopic-scale modifications in optical glasses supporting second harmonic generation / C. Cabrillo [et al.] // *Physics Letters A*. – 1998. – Vol. 248. – P. 257-262.
 37. Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass / M. Qiu [et al.] // *Journal of the Optical Society of America B*. – 1998. – Vol. 15. – № 4. – P. 1362-1365.
 38. Charge emission in thermal poling of glasses with carbon film anode / C.J.S. Matos [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 273. – P. 25-29.

39. How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass? / M. Dussauze [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – № 29. – P. 12754-12759.
40. 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. – Vol. 119. – P. 17298-17307.
41. Формирование серебряных фрактальных структур в ионообменных стеклах при полинге / П.Н. Брунков [et al.] // Журнал технической физики. – 2015. – Vol. 85. – № 2. – P. 112-117.
42. Doi A. Dendrites creating in silver metaphosphate glass treated by direct current of high density / A. Doi, N. Asakura // Journal of Materials Science. – 2001. – Vol. 36. – P. 3897-3901.
43. Isard J.O. The mixed alkali effect in glass / J.O. Isard // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1969. – Vol. 1. – P. 235-261.
44. Electric field distribution and near-surface modifications in soda-lime glass submitted to a dc potential / C.M. Lepienski [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1993. – Vol. 159. – P. 204-212.
45. Doremus R.H. Exchange and Diffusion of Ions in Glass / R.H. Doremus // The Journal of Physical Chemistry. – 1964. – Vol. 68. – № 8. – P. 2212-2218.
46. Agar scientific [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.agarscientific.com/microscope-slides.html>.
47. Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии / Б.Д. Степин. – Москва: Химия, 1999. – 600 p.
48. Bethea C.G. Electric field induced second harmonic generation in glass / C.G. Bethea // APPLIED OPTICS. – 1975. – Vol. 14. – № 10. – P. 2435-2437.
49. An H. Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural

- modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses / H. An, S. Fleming // Journal of the Optical Society of America B. – 2006. – Vol. 23. – № 11. – P. 2303.
50. 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. – Vol. 112. – № 4. – P. 043101.
51. Bleaching versus poling: Comparison of electric field induced phenomena in glasses and glass-metal nanocomposites / A.A. Lipovskii [et al.] // Applied Physics Reviews. – 2011. – Vol. 109. – P. 011101.
52. An H. Second-order optical nonlinearity in thermally poled borosilicate glass / H. An, S. Fleming // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89. – P. 181111.
53. Kazansky P.G. Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles? / P.G. Kazansky, P.S.J. Russel // Optics Communications. – 1994. – Vol. 110. – P. 611-614.
54. Kudlinski A. Modeling of the $\chi^{(2)}$ susceptibility time-evolution in thermally poled fused silica / A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli // Optics Express. – 2005. – Vol. 13. – № 20. – P. 8015-8024.
55. Study of Thermal Electrical Modified Etching for Glass and Its Application in Structure Etching / Z. Zhan [et al.] // Materials. – 2017. – Vol. 10. – № 158. – P. 1-12.
56. The thickness evolution of the second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica / M. Qiu [et al.] // Optics Communications. – 2001. – Vol. 189. – P. 161-166.
57. Refractive index distribution in the non-linear optical layer of thermally poled oxide glasses / M. Dussauze [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 470. – P. 63-66.
58. Thermal Poling of Optical Glasses: Mechanisms and Second-Order Optical Properties / M. Dussauze [et al.] // International Journal of Applied Glass Science. – 2012. – Vol. 3. – № 4. – P. 309-320.

59. Snow E.H. Ion Migration and Space-Charge Polarization in Glass Films / E.H. Snow // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1965. – Vol. 12. – № 9. – P. 503-504.
60. Alley T.G. Visualization of the nonlinear optical space-charge region of bulk thermally poled fused-silica glass. / T.G. Alley, S.R. Brueck // Optics Letters. – 1998. – Vol. 23. – № 15. – P. 1170-1172.
61. Waveguide electro-optic modulator in fused silica fabricated by femtosecond laser direct writing and thermal poling / G.Y. Li [et al.] // Optics Letters. – 2006. – Vol. 31. – № 6. – P. 739-741.
62. Electron beam excitation of surface plasmon polaritons / S. Gong [et al.] // Optics Express. – 2014. – Vol. 22. – № 16. – P. 19252-19261.
63. Stockman M.I. Nanofocusing of Optical Energy in Tapered Plasmonic Waveguides / M.I. Stockman // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93. – № 13. – P. 137404.
64. Electrostatic Imprint Process for Glass / H. Takagi [et al.] // Applied Physics Express. – 2008. – Vol. 1. – P. 024003.
65. Nanoprofiling of alkali-silicate glasses by thermal poling / A. V. Redkov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 409. – P. 166-169.
66. Submicron Surface Relief Formation Using Thermal Poling of Glasses / P. Brunkov [et al.] // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. – 2009. – Vol. 7. – P. 617-620.
67. Uniformly oriented, ellipsoidal nanovoids in glass created by electric-field-assisted dissolution of metallic nanoparticles / M. Leitner [et al.] // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – P. 153408.
68. Large scale micro-structured optical second harmonic generation response imprinted on glass surface by thermal poling / G. Yang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118. – P. 043105.
69. Electric surface potential and frozen-in field direct measurements in thermally poled

- silica / D. Yudistira [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – P. 012912.
70. Margulis W. Fabrication of waveguides in glasses by a poling procedure / W. Margulis, F. Laurell // *Applied Physics Letters*. – 1997. – Vol. 71. – № 17. – P. 2418-2420.
71. Tervonen A. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review / A. Tervonen, B.R. West, S. Honkanen // *Optical Engineering*. – 2011. – Vol. 50. – № 7. – P. 071107.
72. Zhurikhina V. Single-mode channel optical waveguides formed by the glass poling / V. Zhurikhina, Z. Sadrieva, A. Lipovskii // *Optik*. – 2017. – Vol. 137. – P. 203-208.
73. Lipovskii A. 2D-structuring of glasses via thermal poling: A short review / A. Lipovskii, V. Zhurikhina, D. Tagantsev // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2017. – Vol. 00. – P. 1-5.
74. Guo L.J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements / L.J. Guo // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – P. 495-513.
75. Mohamed K. Nanoimprint Lithography for Nanomanufacturing / K. Mohamed // *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 2. – P. 357-386.
76. Fine pattern fabrication on glass surface by imprint lithography / Y. Hirai [et al.] // *Microelectronic Engineering*. – 2003. – Vols. 67-68. – P. 237-244.
77. Saotome Y. Microformability of optical glasses for precision molding / Y. Saotome, K. Imai, N. Sawanobori // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Vol. 140. – P. 379-384.
78. Large area micro hot embossing of Pyrex glass with GC mold machined by dicing / M. Takahashi [et al.] // *Microsystem Technologies*. – 2007. – Vol. 13. – P. 379-384.
79. A study on focused ion beam milling of glassy carbon molds for the thermal imprinting of quartz and borosilicate glasses / S.W. Youn [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2006. – Vol. 16. – P. 2576-2584.

80. Electric field imprinting of sub-micron patterns in glass-metal nanocomposites / A.A. Lipovskii [et al.] // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – P. 415304.
81. Kazansky P.G. Vacuum poling: An improved technique for effective thermal poling of silica glass and germanosilicate optical fibers / P.G. Kazansky, L. Dong, P.S.J. Russel // *Electronics Letters*. – 1994. – Vol. 30. – № 16. – P. 1345-1347.
82. Oven R. Measurement of the refractive index of electrically poled soda-lime glass layers using leaky modes / R. Oven // *Applied Optics*. – 2016. – Vol. 55. – № 32. – P. 9123-9130.
83. Electrolysis of SodaLime Silicate Glass in Water / R.H. Doremus [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – Vol. 67. – № 7. – P. 476-479.
84. Erasure of thermally poled second-order nonlinearity in fused silica by electron implantation / P.G. Kazansky [et al.] // *Optics Letters*. – 1993. – Vol. 18. – № 14. – P. 1141-1143.
85. High-efficiency fused-silica transmission gratings. / H.T. Nguyen [et al.] // *Optics Letters*. – 1997. – Vol. 22. – № 3. – P. 142-144.
86. High-efficiency binary phase-transmission-grating using e-beam lithography / T. Glaser [et al.] // *Journal of Modern Optics*. – 1998. – Vol. 45. – № 7. – P. 1487-1494.
87. Gupta M.C. Diffraction characteristics of surface-relief gratings / M.C. Gupta, S.T. Peng // *Applied Optics*. – 1993. – Vol. 32. – № 16. – P. 2911-2917.
88. Migration behavior of alkali and alkaline-earth cations in soda-lime silicate glass surface by electrical nanoimprint / S. Ikeda [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 453. – P. 103-107.
89. Silver island nanodeposits to enhance surface plasmon coupled fluorescence from copper thin films / K. Aslan [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – Vol. 464. – P. 216-219.
90. Stenzel O. Metal-dielectric composite optical coatings: underlying physics, main

- models, characterization, design and application aspects / O. Stenzel, A. Macleod // *Advanced Optical Technologies*. – 2012. – Vol. 1. – № 6. – P. 463-481.
91. Study of the gas optical sensing properties of Au-polyimide nanocomposite films prepared by ion implantation / C. De Julián Fernández [et al.] // *Sensors and Actuators, B*. – 2005. – Vols. 111-112. – P. 225-229.
92. Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver, and gold-silver alloy nanoclusters / R. Philip [et al.] // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – № 19. – P. 13160-13166.
93. Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring / A.M. Ruiz [et al.] // *Sensors and Actuators, B*. – 2003. – Vol. 93. – P. 509-518.
94. Sunney Xie X. Probing Single Molecule Dynamics / X. Sunney Xie, R.C. Dunn // *Science*. – 1994. – Vol. 265. – P. 361-364.
95. Submicrometer intracellular chemical optical fiber sensors / W. Tan [et al.] // *Science*. – 1992. – Vol. 258. – P. 778-781.
96. Silver migration at the surface of ion-exchange waveguides: a plasmonic template / P.L. Inácio [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2013. – Vol. 3. – № 3. – P. 390-399.
97. Haynes C.L. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics / C.L. Haynes, R.P. Van Duyne // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105. – P. 5599-5611.
98. Lončarić M. Optical properties of gold island films-a spectroscopic ellipsometry study / M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, H. Zorc // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 2946-2950.
99. Three-dimensional photonic microstructures produced by electric field assisted dissolution of metal nanoclusters in multilayer stacks / V. Janicki [et al.] // *Applied Physics B*. – 2010. – Vol. 98. – P. 93-98.

100. Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution / J. Sancho-Parramon [et al.] // *Optical Materials*. – 2010. – Vol. 32. – P. 510-514.
101. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere / G. De Marchi [et al.] // *Applied Physics A*. – 1996. – Vol. 63. – P. 403-407.
102. Self-assembled silver nanoislands formed on glass surface via out-diffusion for multiple usages in SERS applications / V. V. Zhurikhina [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – № 676. – P. 1-5.
103. Атомно-силовой микроскоп [Электронный ресурс]. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Сканирующий_атомно-силовой_микроскоп.
104. Яворский Б.М. Основы физики: Колебания и волны. Квантовая физика. Физика ядра и элементарных частиц / Б.М. Яворский, А.А. Пинский. – Наука, 2003.
105. Электронный микроскоп [Электронный ресурс]. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Электронный_микроскоп.
106. Effective diffraction gratings via acidic etching of thermally poled glass / A.N. Kamenskii [et al.] // *Optical Materials*. – 2016. – Vol. 62. – P. 250-254.
107. Out-diffused silver island films for surface-enhanced Raman scattering protected with TiO₂ films using atomic layer deposition / S. Chervinskii [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9. – № 396. – P. 1-8.
108. RIE [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.memsnet.org/mems/processes/etch.html>.
109. Plasma-etching of 2D-poled glasses: A route to dry lithography / S.E. Alexandrov [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2017. – Vol. 111. – P. 111604.
110. ALD process [Электронный ресурс]. – URL:

<http://photonicswiki.org/images/b/bf/Ald1.jpg>.

111. Spatially periodical poling of silica glass / K. Sokolov [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111. – P. 104307.
112. Trapped molecular and ionic species in poled borosilicate glasses: Toward a rationalized description of thermal poling in glasses / T. Cremoux [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 7. – P. 3716-3723.
113. Elastic moduli of soda Lime glass.
114. Bazylenko M. V. Reactive ion etching of silica structures for integrated optics applications / M. V. Bazylenko, M. Gross // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2002. – Vol. 14. – P. 2994-3003.
115. Numerical and Experimental Investigation of the Heating Process of Glass Thermal Slumping / D. Zhao [et al.] // *Journal of the Optical Society of Korea*. – 2016. – Vol. 20. – № 2. – P. 314-320.
116. Brawer S. *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses* / S. Brawer. – Columbus, Ohio: American Ceramic Society Inc., 1985. – 63–74 p.
117. Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature / J. Shen [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 324. – P. 277-288.
118. Frenkel J. *Kinetic Theory of Liquids* / J. Frenkel. – New York: Dover Publications, 1959.
119. Landau L.D. *Fluid Mechanics* / L.D. Landau, E.M. Lifshitz. – Pargamon, Oxford, 1987.
120. Tagantsev D.K. Validity of the second Fick's law for modeling ion-exchange diffusion in non-crystalline viscoelastic media (glasses) / D.K. Tagantsev, D. V. Ivanenko // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 119. – P. 134905.
121. Shear modulus as a dominant parameter in glass transitions: Ultrasonic

- measurement of the temperature dependence of elastic properties of glasses / B. Zhang [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – P. 012201.
122. Spinner S. Elastic Moduli of Glasses at Elevated Temperatures by a Dynamic Method / S. Spinner // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1956. – Vol. 39. – № 3. – P. 113-118.
123. Lind M.L. Isoconfigurational elastic constants and liquid fragility of a bulk metallic glass forming alloy / M.L. Lind, G. Duan, W.L. Johnson // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 97. – P. 015501.
124. Silver nanoisland films by out-diffusion from glass substrate / S. Chervinskii [et al.] // *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Proceedings of International Conference Nanomeeting*. – 2013. – P. 444 – 447.
125. Effect of oxidation on surface-enhanced raman scattering activity of silver nanoparticles: A quantitative correlation / Y. Han [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. – P. 5873-5880.
126. Lifshits E. *Physical Kinetics* / E. Lifshits, L. Pitaevski. – Pergamon, Oxford, 1981. – P. 432.
127. Volume relaxation of poled glasses: Surface relief enhancement / I. V. Reduto [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 499. – P. 360-362.
128. Modifications of poled silicate glasses under heat treatment / A. V. Redkov [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vols. 503-504. – P. 279-283.
129. Mechanisms and Peculiarities of Electric Field Imprinting in Glasses / I. Reduto [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164. – № 13. – P. E385-E390.
130. Goodman J.W. *Introduction to Fourier Optics* / J.W. Goodman. – Englewood, Colorado: Roberts & Company, 1968. – 470 p.