

06

Формирование рельефа с субмикронным разрешением при поляризации стекол и стеклометаллических нанокompозитов

© П.Н. Брунков, В.Г. Мелехин, В.В. Гончаров,
А.А. Липовский, М.И. Петров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: melvol@hv.ioffe.rssi.ru
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: lipovskii@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2008 г.

Формирование пространственного рельефа, воспроизводящего рельеф анодного электрода, при термической поляризации стекла и стеклометаллического нанокompозита в сильном электрическом поле (thermal poling) изучено методом атомно-силовой микроскопии. В качестве анода были использованы квадратная сетка и решетка с рельефом прямоугольной формы глубиной 120 nm, шириной полосы 0.5 μm и периодом 1 μm , изготовленные методом электронно-лучевой литографии и ионного травления на поверхности кремниевой пластины *n*-типа. Глубина рельефа, сформированного на поверхности изученных образцов, составляла от 5 до 15 nm в зависимости от условий эксперимента. Обсуждается механизм формирования рельефа.

PACS: 66.30.hh, 66.30.Qa, 68.35.bj, 68.35.Ct, 68.37.Ps

Процедуру термической поляризации стекла в сильном электрическом поле обычно называют термическим полингом (thermal poling), а стекла с сильным вмороженным полем исследуются в нелинейной оптике как перспективный материал для генерации гармоник светового излучения [1–3]. Индуцированное электрическим полем изменение состава приповерхностной области стекла при термическом полинге [4–6] сопровождается изменением показателя преломления в этой области и используется при создании оптических волноводов [7–9]. Также недавно было обнаружено образование пространственного рельефа на поверхности стекла при термическом полинге с использованием электрода с поверхностным рельефом и продемонстрирована возможность формирования на поверхности стекла рельефных структур с субмикронным

разрешением [10]. Электроперенос рельефа электрода на поверхность стекла или стеклометаллического нанокompозита представляет интерес для дифракционной оптики, а также для субмикронной литографии.

Целью работы является изучение формирования пространственного рельефа на поверхности стекла и стеклометаллического нанокompозита при термическом полинге с использованием рельефного электрода.

В эксперименте использовались промышленные силикатные стекла (soda-lime glass) состава $72\text{SiO}_2-15\text{Na}_2\text{O}-6.8\text{CaO}-4\text{MgO}-1.6\text{Al}_2\text{O}_3-0.2\text{Fe}_2\text{O}_3-0.4\text{SO}_3$ (wt.%) и стекла этого же состава с наночастицами серебра в приповерхностной области (стеклометаллические нанокompозиты, полученные методом ионного обмена в солевом расплаве с составом $8\text{NaNO}_3:\text{Cd}(\text{NO}_3)_2:0.005\text{AgNO}_3$ (молярные доли) при температуре 320°C в течение 1 h с последующей термообработкой в восстановительной атмосфере водорода при температуре 330°C в течение 1 h. Толщина образцов составляла 1 mm. Средний размер металлических наночастиц по данным электронной микроскопии — 10 nm, а фактор заполнения (отношение объема металлической фазы к общему объему) в слое — 200 nm вблизи поверхности, согласно проведенным оценкам, составляет $f \sim 0.1$. В качестве профилированного анода были использованы квадратная сетка и решетка, имеющие рельеф прямоугольной формы глубиной 120 nm, шириной полосы $0.5\ \mu\text{m}$ и периодом $1\ \mu\text{m}$, изготовленные методом электронно-лучевой литографии и ионного травления на поверхности кремниевой пластины *n*-типа. На поверхность электрода была нанесена пленка хрома толщиной 10 nm. Пространственный рельеф поверхности стекла после процедуры термического полинга изучался с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Dimension 3100 (Veeco) при атмосферных условиях в полуконтактном режиме с использованием зондов NSG01 (NT-MDT) с радиусом кривизны острия около 10 nm.

На рис. 1 представлено трехмерное АСМ-изображение участка использованного в эксперименте анода с квадратной сеткой (*a*) и его пространственный профиль (*b*), а также трехмерное АСМ-изображение участка поверхности стекла (*c*) и пространственный профиль поверхности (*d*) после процедуры полинга длительностью 20 min при температуре 300°C и напряжении между электродами 750 V. Как видно из рис. 1, выступам рельефа на электроде соответствуют впадины рельефа на поверхности стекла, а глубина пространственного рельефа на поверхности стекла составляет около 15 nm, что меньше глубины рельефа на электроде в ~ 8 раз. Также отличается и форма рельефа.

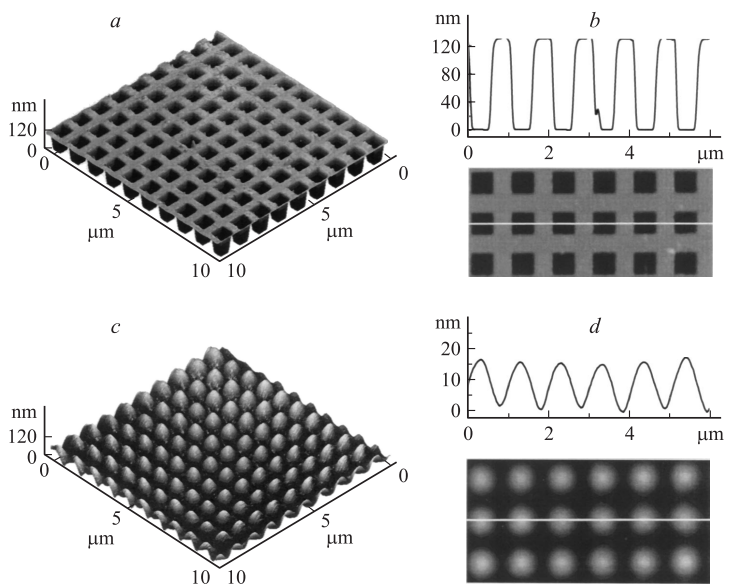


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение участка анода с квадратной сеткой (*a*) и его пространственный профиль (*b*), трехмерное АСМ-изображение участка поверхности стекла (*c*) и его пространственный профиль (*d*) после процедуры полинга. Профили измерены вдоль прямых, отмеченных на рисунке горизонтальными линиями.

На рис. 2 представлено трехмерное АСМ-изображение анода с рельефом в виде периодической структуры из параллельных полосок (*a*) и его пространственный профиль (*b*), а также трехмерное АСМ-изображение участка поверхности стеклометаллического нанокompозита (*c*) и пространственный профиль поверхности (*d*) при тех же условиях эксперимента, что и для стекла (температура 300°C , напряжение 750 V , длительность 20 min). Как видно из рис. 2, глубина рельефа на поверхности стеклометаллического нанокompозита такая же, как и для стекла — 15 nm . Глубина рельефа зависит от условий эксперимента. Так же, как и для стекла, при уменьшении напряжения до 400 V и длительности полинга до 5 min глубина рельефа на поверхности стеклометаллического нанокompозита уменьшается до $5\text{--}6\text{ nm}$. Таким образом, глубина рельефа на стекле и на стеклометаллическом нанокompозите при одинаковых условиях эксперимента практически одинакова.

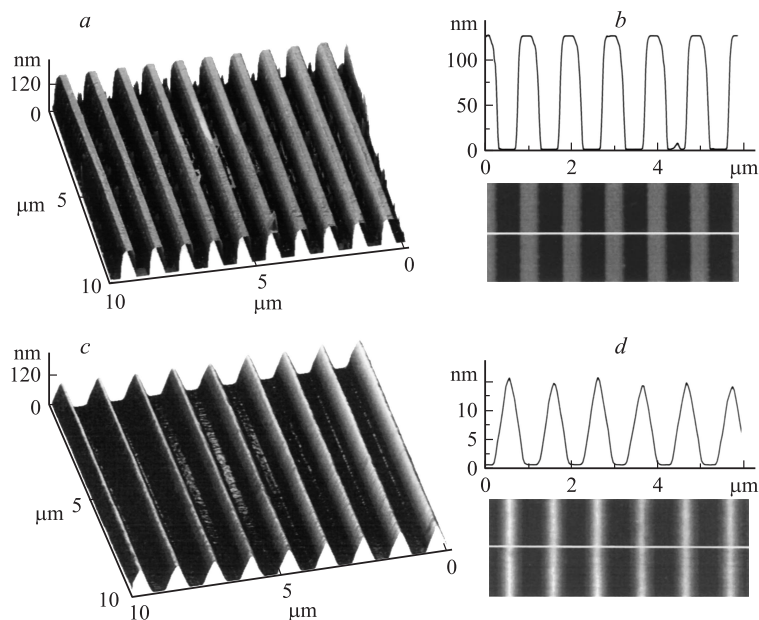


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение анода из параллельных полосок с прямоугольным профилем (*a*) и его пространственный профиль (*b*), трехмерное АСМ-изображение участка поверхности стеклометаллического нанокompозита (*c*) и его пространственный профиль (*d*) при тех же условиях эксперимента, что и для стекла. Профили измерены вдоль прямых, отмеченных на рисунке горизонтальными линиями.

В единственной к настоящему времени работе [10], посвященной формированию пространственного рельефа на поверхности стекла при термическом полинге с использованием рельефного анода, был предложен механизм этого явления, который, по мнению авторов [10], состоит в том, что стекло деформируется под действием электростатических сил притяжения между электродом и поверхностью стекла, создавая тем самым поверхностный рельеф. На наш взгляд, причина деформации состоит не в электростатическом притяжении электрода и поверхности образца, а во внутренних механических напряжениях, возникающих в матрице стекла в процессе ухода ионов щелочного металла от поверхности под действием поля. Профиль создаваемых напряжений задается профилем концентрации возникающих катионных

вакансий, который, в свою очередь, определяется пространственным распределением напряженности электрического поля на поверхности и в подповерхностной области. При этом под действием возникающих напряжений в приповерхностной области происходит локальное изменение занимаемого стеклом объема, что и приводит к формированию рельефа на поверхности. Эффект изменения объема стекла был обнаружен ранее при изучении процесса ионного обмена через маску и при электродиффузии из металлической пленки, нанесенной на стекло [11–15]. Суть этого явления состоит в том, что при замещении иона меньшего радиуса ионом большего радиуса объем стекла в области, где происходит замещение, увеличивается. При обратном соотношении радиусов ионов, наоборот, происходит уменьшение объема. В отличие от процессов ионного обмена и электродиффузии, при термическом полинге происходят не замена, а вытеснение катионов щелочного металла из приповерхностной области в объем стекла на глубину до $10\ \mu\text{m}$ [5] и лишь частичное их замещение ионами водорода из окружающей среды. Поскольку доля объема, занимаемая щелочными ионами в общем объеме стекла велика, то в процессе индуцированного полем ухода ионов щелочного металла (а также и двухвалентных катионов, входящих в состав стекла) от поверхности, в приповерхностной области существенно изменяется состав, в результате чего сохраняется лишь каркас стекла, образованный кремний-кислородными тетраэдрами, связанными между собой мостиковыми кислородами. В каркасе стекла, лишенного модификатора (наполнителя), возникают внутренние механические напряжения, вызывающие его деформацию, т.е. частичную релаксацию занимаемого объема. При этом уменьшение объема больше в областях электрического контакта образца и электрода, поскольку там напряженность поля выше и, следовательно, концентрация катионных вакансий после термического полинга больше. Локальная деформация объема происходит, в основном, в направлении, перпендикулярном к свободной поверхности, так как изгибная деформация (вдоль поверхности) из-за большой толщины образца не существенна, что и приводит к образованию рельефа на поверхности.

Величина возникающих вблизи поверхности стекла механических напряжений, приводящих к деформации силикатного каркаса, значительно больше электростатического давления при термическом полинге. Так, например, величина механического напряжения у поверхности стекла, рассчитанная исходя из данных по двойному лучепреломлению в волноводе, созданном замещением ионов натрия на одновалентные

ионы меди с близкими по величине ионными радиусами (0.095 и 0.096 nm соответственно), составляет 400–800 МПа [14]. В случае полинга происходит замещение натрия на водород или образование натриевой вакансии, поэтому в этом случае механические напряжения должны быть не ниже. Напряженность электрического поля вблизи анода при полинге не превышает 1 V/nm [5] (более высокие поля приводят к разрушению материала), поэтому электростатическое давление вблизи поверхности стекла, равное объемной плотности энергии электрического поля, можно оценить как $p = 0.5\varepsilon_0\varepsilon E^2 \approx 20$ МПа, где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon \approx 5.5$ — относительная диэлектрическая проницаемость стекла, $E = 1$ V/nm — максимальная напряженность электрического поля при термическом полинге. Как видно из этой оценки, механические напряжения, связанные с уходом катионов из прианодной области, как минимум, на порядок величины больше электростатического давления. Следует отметить, что в стекло-металлическом нанокompозите при термическом полинге происходит растворение металлических наночастиц в приповерхностной области [16,17], что может существенно повлиять на величину релаксации объема, однако, как показывают полученные данные, глубина рельефа сравнима с глубиной рельефа на стекле и процесс растворения в этом случае можно не принимать во внимание. По-видимому, это объясняется малостью суммарного объема металлических наночастиц в использованном в эксперименте нанокompозите (наночастицы располагаются в тонком слое ~ 200 nm) по сравнению с объемом, освобождающимся при уходе катионов (или их замене на водород) при термическом полинге (толщина обедненного слоя составляет единицы микрон).

Таким образом, формирование рельефа на поверхности стекла или стеклометаллического нанокompозита при термическом полинге обусловлено локальной деформацией матрицы стекла под действием внутренних механических напряжений, возникающих в приповерхностной области в процессе индуцированного полем ухода катионов щелочного металла. Глубина и форма рельефа определяются несколькими факторами, основными из которых является пространственное распределение напряженности электрического поля вблизи поверхности образца, концентрация катионов и их подвижность, длительность процесса, температура. Электростатические силы притяжения, возникающие между электродом и поверхностью образца, относительно малы и, по-видимому, не оказывают существенного влияния на формирование рельефа.

Мы полагаем, что образование пространственного рельефа при термическом полинге возможно на поверхности не только щелочных стекол и полученных на их основе стеклометаллических нанокомпозитов, но также и других твердых тел с ионным типом проводимости.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 08-02-00522-а с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] *Myers R.A., Mukherjee N., Brueck S.R.* // Opt. Lett. 1991. V. 16. P. 1732–1734.
- [2] *Qiu M., Pi F., Orriols G., Bibiche M.* // J. Opt. Soc. Am. 1998. V. 15. N 4. P. 1362–1365.
- [3] *Garsia F.C., Carvalho I.C.S., Hering E., Margulis W., Lesche B.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. N 25. P. 3252–3254.
- [4] *De Vekey R.C., Majumdar A.J.* // Nature. 1970. V 225. P. 172–173.
- [5] *An H., Fleming S.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. N 11. P. 2303–2309.
- [6] *Lepienski C.M., Giacometti J.A., Leal Ferreira G.F., Freire F.L., jr., Achete C.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 159. N 3. P. 204–212.
- [7] *Izava T., Nakagome H.* // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. N 12. P. 584–586.
- [8] *Margulis W., Laurell F.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. N 17. P. 2418–2420.
- [9] *Ramaswamy R.V., Srivastava R.* // J. Lightwave Technol. 1988. V. 6. N 6. P. 984–1002.
- [10] *Takagi H., Shin-ichi Miyazawa, Takahashi M., Maeda R.* // Appl. Phys. Express. 2008. V. 1. P. 024003.
- [11] *Kaneko T.* // J. Mater. Sci. Lett. 1986. V. 5. P. 1011–1012.
- [12] *Tsuzumi K., Hirai H., Yuba Y.* // Electron. Lett. 1986. V. 22. N 24. P. 1299–1300.
- [13] *Miliou A.N., Srivastava R., Ramaswamy R.V.* // Appl. Opt. 1991. V. 30. N 6. P. 674–681.
- [14] *Valles N.-Villarreal N., Villalobos A., Marquez H.* // J. Lightwave Technol. 1999. V. 17. N 4. P. 606–612.
- [15] *Oven R.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 053513.
- [16] *Deparis O., Kazansky P.G., Abdolvand A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 6. P. 872–874.
- [17] *Липовский А.А., Мелехин В.Г., Петриков В.Д.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 6. С. 89–94. (Eng. Transl.: *Lipovskii A.A., Melehin V.G., Petrikov V.D.* // Tech. Phys. Lett. 2006. V. 32. N 3. P. 275–277).