

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики»

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

Мухин Иван Сергеевич

**КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР
ДЛЯ НАНОФОТОНИКИ И НАНОМЕХАНИКИ**

специальность:

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2019

Оглавление

Введение	5
Список условных обозначений и сокращений	19
Глава 1. Основные методы создания микро- и наноструктур (Обзор литературы). 21	
1.1. Оптическая литография.....	21
1.2. Голографическая литография и многофотонная оптическая лазерная литография.	23
1.3. Электронная литография.	24
1.4. Ионная литография.	27
1.5. Зондовая литография.	29
1.6. Молекулярно-пучковая и газофазная эпитаксия, самоорганизованный рост наноструктур.	31
1.7. Осаждение материала под действием сфокусированного электронного пучка.	36
1.8. Формирование тонких пленок металлов и диэлектриков с помощью термического, химического газофазного осаждения и магнетронного распыления материала.	37
1.9. Плазменное травление тонких слоев.	40
1.10. Манипулирование наночастицами и Ван-дер-Ваальсовыми материалами. ...	41
Выводы.	44
Глава 2. Плазмонные и диэлектрические фотонные наноструктуры и элементы наноэлектроники.....	46
2.1. Создание широкополосных просветляющих нанопокровов на основе массива нанопор.	47
2.2. Создание плазмонных покрытий для увеличения эффективности захвата света в тонкопленочных солнечных элементах.	53
2.3. Создание элементов диэлектрической фотоники с помощью электронной литографии и плазмо-химического травления.	58
2.4. Формирование мез в полупроводниковой матрице с квантовыми точками для однофотонных источников излучения	64

2.5. Манипулирование одиночными микро- и наночастицами под сфокусированным электронным или оптическим пучком.	68
2.6. Манипулирование и подвешивание над поверхностью подложки одиночных листов двумерных Ван-дер-Ваальсовых материалов.	75
Выводы.	83
Глава 3. Наноструктуры для управления спектральным составом и направленностью излучения микродисковых лазеров.	84
3.1. Формирование металл-углеродной наноантенны на боковой поверхности резонатора для увеличения мощности излучения микродискового лазера.	86
3.2. Позиционирование кремниевой наноантенны на верхней грани резонатора для увеличения мощности излучения микродискового лазера.	91
3.3. Модификация поверхности микродисковых лазерных структур для селекции оптических мод с помощью метода сфокусированного ионного пучка.	97
Выводы.	103
Глава 4. Наномеханические углеродные и металл-углеродные осцилляторы и функциональные нанозонды.	104
4.1. Формирование углеродных и металл-углеродных наноструктур под действием сфокусированного электронного пучка.	105
4.2. Исследование механических характеристик углеродных нановискеров. Собственные колебательные моды.	116
4.3. Система связанных осцилляторов «углеродный нановискер – металлическое острие».	123
4.4. Создание резонансного детектора масс на основе углеродного наноосциллятора.	127
4.5. Создание функциональных СЗМ зондов на основе углеродных наноструктур.	134
4.6. Создание функциональных СЗМ зондов на основе металл-углеродных наноструктур.	142
Выводы.	154

Глава 5. Микро- и наноструктуры в каналах микрофлюидных чипов для фиксации и исследования объектов.	156
5.1. Создание наносистем механической фиксации биообъектов в каналах микрофлюидных чипов с помощью технологии сфокусированного ионного пучка.....	157
5.2. Создание наносистем механической сортировки биообъектов по размерам в каналах микрофлюидных чипов с помощью технологии сфокусированных ионного и электронного пучков.....	162
5.3. Создание оптического сенсорного элемента в каналах микрофлюидных чипов с помощью метода осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка.....	165
Выводы.	168
Глава 6. GaN нитевидные нанокристаллы на Si подложках и солнечные элементы на их основе.....	170
6.1. Синтез массивов GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок на поверхности Si с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии.	172
6.2. Модель роста GaN нанотрубок при молекулярно-пучковой эпитаксии, активированной легирующей примесью.	179
6.3. Исследование спектров фотолюминесценции массивов GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок.	184
6.4. Формирование омических контактов к одиночным GaN нитевидным нанокристаллам. Определение уровней легирования НК.	187
6.5. Моделирование конструкций однокаскадных СЭ на основе массивов GaN нитевидных нанокристаллов и Si подложки.....	191
6.6. Создание СЭ на основе одиночных GaN нитевидных нанокристаллов и их массивов на Si подложках.	196
Выводы.	204
Заключение.....	205
Список цитируемой литературы.	211

Введение

Во второй половине XX века началось бурное развитие нанотехнологий – междисциплинарной области науки, предсказанной Р. Фейнманом в знаменитой лекции в 1959 г. [1]. Принято считать, что граница между микро- и наномиром лежит на рубеже 100 нм. Вообще говоря, с физической точки зрения такое деление весьма условно, но, тем не менее, создание и исследование объектов различной природы, геометрические размеры которых хотя бы в одном направлении менее 100 нм связывают с нанотехнологиями.

Активное развитие нанотехнологий обусловлено прогрессом микропроцессорной техники и растущими требованиями к миниатюризации устройств и структур, в том числе транзисторных. До сих пор сохраняет свою актуальность эмпирический закон Мура, постулирующий непрерывное уменьшение топологического размера затворного контакта в Si транзисторах. На сегодняшний момент коммерчески доступны или появятся в самое ближайшее время современные процессоры с управляющими элементами, размеры которых менее 10 нм. Можно ожидать, что в обозримом будущем размеры функциональных наноустройств приблизятся к своему физическому пределу – размеру нескольких атомов. Уже сегодня существуют светоизлучающие, приемные, транзисторные и другие устройства на основе квантовых точек, нитевидных нанокристаллов и тонких квантовых ям.

Развитие таких областей науки как нанофотоника и наноплазмоника, наноэлектроника, спинтроника, нанобиотехнологии, квантовая электроника и криптография, полупроводниковые технологии, физика низкоразмерных систем и фотовольтаика невозможно без разработки современных методов создания и диагностики функциональных наноструктур широкого назначения.

Методы создания наноструктур обычно разделяются на три основные группы. Первая группа, основанная на подходе «сверху-вниз», предполагает создание наноструктур из макрообъектов. Примерами таких подходов могут служить различные типы литографий по резистам, в том числе наноимпринт [2] и пр.

Вторая группа методов, объединяемая подходами «снизу-вверх», основывается на молекулярных сборках наноструктур, включая осаждение тонких слоев металлов и диэлектриков, эпитаксиальные методы синтеза планарных

полупроводниковых гетероструктур, квантовых точек и нитевидных кристаллов, методы сборки, основанные на специфическом взаимодействии антиген-антитело, ДНК-оригами и пр. Методы создания наноструктур, реализующие подход «снизу-вверх», активно развиваются. Среди основных технологий можно выделить: коллоидную химию, использование перфорированных подложек, нанокompозиты в растворах, методы самоорганизации, формирование оболочек разного состава вокруг наночастиц и т.д.

Третий подход основывается на микро- и наноманипулировании уже сформированными нанообъектами и их массивами для исследования или создания комплексных структур.

Всеобъемлющее исследование наноструктур и создание наноустройств на их основе требуют развития экспериментальных методов нанотехнологий, в том числе методов эпитаксиального синтеза гетероструктур различных полупроводниковых материалов, методов осаждения тонких слоев металлических и диэлектрических материалов, методов прецизионного травления различных материалов, технологий сфокусированных оптических, электронных и ионных пучков, литографий, методов манипулирования одиночными нанообъектами и их массивами и т.п.

Возможность управлением светом на наномасштабах является определяющей для элементов нанофотоники и наноплазмоники. Плазмонные и диэлектрические наноструктуры характеризуются возможностью локализации света на существенно субволновых масштабах. Спектральное перекрытие электрического и магнитного Ми резонансов в диэлектрических наноантеннах обеспечивает манипулирование светом на наномасштабе и управление направленностью излучения и рассеяния таких структур. Именно поэтому важной задачей является развитие комплексных методик создания и исследования различных металлических и диэлектрических наноантенн, метаповерхностей и устройств на их основе. Данные исследования могут быть востребованными при создании электро-оптических чипов и компьютеров нового поколения.

Одним из ключевых направлений применения полупроводниковых структур является создание на их основе компактных лазеров и светоизлучающих устройств, примером которых являются микродисковые и микрокольцевые лазеры на основе массивов квантовых точек с низкой пороговой мощностью накачки. Для увеличения

эффективности вывода излучения из таких лазерных структур и управления их модовым составом лазерной генерации требуется развитие методов локальной модификации поверхности резонаторов, а также создания оптических центров на основе наноструктур для рассеяния волны оптических мод. Подобные лазерные структуры уже сегодня могут найти свое применение в системах передачи данных на чипе.

Методы нанотехнологий позволяют создавать структуры не только с уникальными оптическими и электронными свойствами, но также и наномеханические резонаторы и наноосцилляторы. На основе сверхкомпактных нанорезонаторов могут быть созданы прецизионные нановесы, акселерометры, сенсорные элементы и функциональные структуры, такие как специализированные зонды для сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Отметим, что подобные структуры могут быть интегрированы в микро- и наноканалы микрофлюидных чипов, что обеспечивает создание сенсорных элементов для исследования одиночных биологических объектов в их нативном состоянии различными методами (lab-on-a-chip).

Истощение запасов традиционных источников энергии, таких как углеводороды, и необратимые последствия для окружающей среды, вызванные их применением, требуют использования альтернативных источников энергии. Солнечное излучение на Земле является практически неиссякаемым источником энергии и имеет широкий потенциал применения. В связи с этим важным становится проведение исследований по созданию фотовольтаических структур с увеличенной эффективностью на основе полупроводниковых материалов и наноструктур пониженной размерности [3], в том числе использующих кристаллический Si в качестве подложек. Следует отметить, что молекулярно-пучковая эпитаксия, в сравнении с другими подходами, является особенно гибким и эффективным инструментом проведения исследований по синтезу эпитаксиальных структур, данная технология позволяет создавать солнечные элементы с улучшенными характеристиками.

Вышесказанное подчеркивает **актуальность** настоящей работы, направленной на развитие комплексных методов формирования и исследования

функциональных наноструктур для областей науки, указанных в названии данной работы, на основе различных современных подходов и технологий.

Целью работы являлось развитие комплексных методик создания и исследования функциональных структур нанофотоники, наноэлектроники, наномеханики, микрофлюидики и фотовольтаики на основе объединения методов современных нанотехнологий, включая технологии сфокусированных электронных, ионных и лазерных пучков, электронную и ионную литографию, зондовую микроскопию и силовую литографию, наноманипулирование, осаждение материала под действием сфокусированных пучков, осаждение и травление тонких слоев металлов и диэлектриков, а также молекулярно-пучковую эпитаксию.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **основные задачи**:

При создании наноструктур для нанофотоники, наноплазмоники, фотовольтаики и наноэлектроники:

- развитие методик создания металлических и диэлектрических наноструктур для плазмоники и диэлектрической фотоники на оптически прозрачных непроводящих подложках с использованием электронной литографии;

- развитие методик формирования оптических элементов с однофотонной статистикой излучения из полупроводниковых гетероструктур A_2B_6 с квантовыми точками с использованием электронной литографии и плазмо-химического травления материалов;

- развитие методик контролируемого прецизионного перемещения микро- и нанообъектов в условиях вакуума и при атмосферном давлении под сфокусированным электронным пучком и лазерным излучением с использованием твердотельных игл;

- развитие методик подвешивания над поверхностью подложки листов двумерных Ван-дер-Ваальсовых материалов, включая графен и MoS_2 ;

- развитие методик модификации микродисковых лазерных структур на основе квантовых точек в системе материалов A_3B_5 с использованием технологий сфокусированного ионного пучка, осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка, манипулирования наночастицами для управления спектральным составом и направленностью излучения;

- исследование и развитие методик синтеза массивов GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок на Si подложках с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии;

- развитие методик исследования электронных и оптических свойств квази-одномерных GaN наноструктур, синтезированных методом молекулярно-пучковой эпитаксии;

- развитие методик прототипирования солнечных элементов комбинированной размерности на основе одиночных GaN нитевидных нанокристаллов и их массивов, синтезированных на Si подложках.

При создании наноструктур для наномеханики и микрофлюидики:

- развитие методик формирования 1D, 2D и 3D углеродных и металл-углеродных наноструктур под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров;

- исследование электрических и механических свойств углеродных и металл-углеродных наноструктур, формируемых под действием сфокусированного электронного пучка;

- развитие методик создания функциональных наномеханических устройств на базе металл-углеродных наноструктур, формируемых под действием сфокусированного электронного пучка, включая резонансные детекторы масс и функциональные СЗМ зонды;

- развитие методик создания функциональных микро- и наноструктур в каналах микрофлюидных чипов, обеспечивающих захват и селекцию по размерам одиночных с применением технологий сфокусированного ионного пучка и осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Комбинированный метод, включающий фотолитографию, термическое испарение металлов в вакууме, взрывное удаление остатков резиста и жидкостное травление, позволяет создавать подвешенные листы двумерных материалов (в частности, графен, MoS₂) над микроканавками на расстоянии от

поверхности подложки более 150 нм, что исключает влияние эффекта близости подложки на транспортные свойства однослойных двумерных материалов. Подвижность носителей заряда в листах подвешенного графена, зажатым между металлическими контактами, достигает рекордных значений $2 \cdot 10^6$ см²/В·с.

2. Комбинированный метод на основе наномодификации сфокусированным ионным пучком, осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров и наноманипулирования одиночными кремниевыми наночастицами металлическим наноострием под экспонированием сфокусированным электронным пучком позволяет создавать на исходной поверхности функциональные наноструктуры с точностью позиционирования 50 нм. В частности, данный метод позволяет создавать центры оптического рассеяния и наноантенны, локализованные на поверхности микродисковых резонаторов полупроводниковых лазеров, для управления модовым составом и направленностью излучения.
3. Методика осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров позволяет формировать многомерные металл-углеродные наноструктуры на вершине вольфрамовых острий в виде нановилки и наноскальпеля. Конечная форма структуры (вилка или скальпель) обусловлена поверхностной энергией наноструктур, образующихся на начальном этапе роста и зависит от геометрических размеров и формы металл-углеродного основания, предварительно осаждаемого на вершине иглы.
4. Комбинация методов осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка и переноса наночастиц металлическим наноострием под действием сфокусированного электронного пучка позволяет создавать наноловушки на вершине одиночных углеродных вискерсов и располагать в них одиночные наночастицы с массами в диапазоне (10^{-15} - 10^{-14}) г.
5. Комбинированный метод на основе травления сфокусированным ионным пучком и осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров позволяет создавать в каналах микрофлюидных чипов микро- и наноструктуры с характерными минимальными размерами порядка 100 нм. Данные структуры выступают в качестве элементов для захвата и селекции одиночных объектов по размерам.

б. Метод молекулярно-пучковой эпитаксии позволяет синтезировать на полупроводниковых подложках массивы GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок, легированных Si до n-типа проводимости. Переход режима роста от нитевидных нанокристаллов к нанотрубкам происходит при увеличении потока легирующей примеси Si, обеспечивающего превышение уровня легирования GaN наноструктур значения $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Научная новизна настоящей работы заключается в следующем:

При создании наноструктур для нанофотоники, наноплазмоники, фотовольтаики и наноэлектроники:

- с помощью комбинации методов сканирующей электронной литографии на непроводящих подложках, термического испарения металлов в вакууме, плазмо-химического травления и модификации fs лазерным излучением предложена методика, впервые позволившая создавать гибридные металл-диэлектрические наноструктуры с новыми физико-химическими характеристиками;

- предложена и реализована новая методика манипулирования микро- и нанообъектами при помощи металлического острия, заряженного сфокусированным электронным пучком, в камере сканирующего электронного микроскопа. Показано, что применение данной методики позволяет создавать новые функциональные наноструктуры для широкого класса задач (например, специализированные зонды для сканирующей зондовой микроскопии, наноантенны на поверхности микродисковых лазеров);

- создан новый метод подвешивания одиночных листов двумерных материалов (включая, графен и MoS₂) над подложкой. Экспериментально доказано, что в подвешенных листах графена, зажатых между металлическими контактами, достигнута рекордная подвижность носителей заряда $2 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$;

- разработана методика создания новых оптических селективных элементов для микродисковых лазеров с помощью осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка, травления сфокусированным ионным пучком, манипулирования нанообъектами под сфокусированным электронным пучком;

- впервые показано, что массив GaN нанотрубок может быть синтезирован с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии на Si подложках при активации роста примесным легирующим потоком Si, предложена математическая модель, описывающая процесс формирования структур. В соответствии с моделью, переход режима роста от нановискера к нанотрубке происходит при превышении концентрации Si легирующей примеси уровня $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$;

- предложена новая методика процессирования солнечных элементов на основе одиночных GaN нитевидных нанокристаллов и их массивов, синтезированных на Si подложках с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии.

При создании наноструктур для наномеханики и микрофлюидики:

- показано, что под действием сфокусированного электронного пучка в камере сканирующего электронного микроскопа возможно самоорганизованное формирование углеродных наноструктур нового типа в виде нановилок (англ. nanofork) на основе трапецеидального основания и массива параллельных нановискеров, и предложена математическая модель в форме системы линейных уравнений, описывающая процесс формирования структур;

- экспериментально показано, что система “металлическое острие - углеродный нановискер” может описываться системой связанных механических осцилляторов, сила связи которых зависит от адсорбции монослоев воды на поверхности наноструктур, продемонстрировано, что добротность колебаний наноосцилляторов на основе вискероидов с поперечным размером порядка 100 нм и длиной порядка 3 мкм не уменьшается при переходе от вакуумных условий к атмосферному давлению;

- предложена новая методика калибровки резонансных детекторов масс на основе одиночного наноосциллятора путем прецизионного размещения наносфер калиброванного размера с массами в диапазоне ($10^{-14} - 10^{-15}$) г;

- предложены новые конструкции функциональных зондов для сканирующей зондовой микроскопии (с увеличенным аспектным отношением, увеличенной механической устойчивостью) на основе углеродных и металл-углеродных нановискеров и наноплоскостей, созданы и апробированы их прототипы;

- с помощью сфокусированных ионного и электронных пучков созданы прототипы микро- и наноструктур в каналах микрофлюидных чипов для захвата и селекции по размерам одиночных биообъектов в диапазоне размеров от сотен нм, до единиц мкм.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексностью используемых экспериментальных методов и подходов, корректным применением численного моделирования, современных методов диагностики объектов исследований (включая, сканирующую электронную и зондовую микроскопию, оптические методы и пр.), контролем условий экспериментов, воспроизводимостью результатов, количественной сходимостью полученных результатов с известными экспериментальными данными, использованием признанных теоретических положений и допущений. Основные положения и выводы диссертации доказаны экспериментально и обоснованы теоретически.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

При создании наноструктур для нанофотоники, наноплазмоники, фотовольтаики и наноэлектроники:

- создана и внедрена методика манипулирования одиночными микро- и нанообъектами массой порядка 10^{-15} г в вакууме и при атмосферном давлении, что может быть использовано в наноманипуляторах нового поколения;

- в подвешенном листе графена, зажатом между металлическими контактами, достигнута рекордная подвижность носителей заряда $2 \cdot 10^6$ см²/В·с;

- разработаны и апробированы методики создания спектрально селективных элементов для управления модовым составом и направленностью излучения микродисковых лазеров на основе массивов квантовых точек;

- разработаны новые конструкции солнечных элементов на основе одиночных GaN нитевидных нанокристаллов и их массивов на Si подложках и реализованы их прототипы перспективные для создания сверхкомпактных источников питания.

При создании наноструктур для наномеханики и микрофлюидики:

- рассчитаны новые конструкции и созданы прототипы функциональных СЗМ зондов на основе углеродных и металл-углеродных наноструктур, обладающие улучшенными характеристиками (увеличенным аспектным отношением, увеличенной механической устойчивостью) по сравнению со стандартными Si зондами;

- предложена конструкция и создан прототип резонансного детектора масс на основе одиночного аморфного нановискера, локализованного на вершине металлического острья, а также предложена методика его калибровки путем фиксации на вершине нановискера одиночных сфер калиброванной массы в диапазоне (10^{-14} – 10^{-15}) г;

- разработаны и апробированы методики создания функциональных наноструктур в каналах микрофлюидных чипов, обеспечивающие фиксацию и сортировку объектов по размерам в диапазоне от сотен нм до единиц мкм.

Апробация результатов работы:

Результаты исследования, изложенные в данной диссертации, докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: IV International Scientific conference STRANN 2014 (Санкт-Петербург, Россия, 2014), Moscow Science Week (Москва, Россия, 2014), 22th international symposium Nanosturctures: physics and technologies (Санкт-Петербург, Россия, 2014), Days on Diffraction 2014 (Санкт-Петербург, Россия, 2014), International Conference Days on Diffraction, DD 2015 (Санкт-Петербург, Россия, 2015), 2nd International School and Conference Saint-Petersburg OPEN on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, SPbOPEN 2015 (Санкт-Петербург, Россия, 2015), международный симпозиум EMRS 2011 (Nice, France, 2011), международный симпозиум EMRS 2010 (Strasbourg, France, 2010), 24th IEEE International Semiconductor Laser Conference, ISLC 2014 (Meliá Palas Atenea, Palma de Mallorca Spain, 2014), XVII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2015), XII International conference on nanostructured materials (NANO 2014) (Москва, Россия,

2014), BIT's 1st annual world congress of smart materials (Busan, Republic of Korea, 2015), 5-я встреча пользователей оборудования Raith (Москва, Россия, 2016), конференция Metanano-2016 (Анапа, Россия, 2016), Workshop "Autonomous energy and energy efficiency" (Москва, Россия, 2016).

Результаты диссертационной работы были представлены на научных семинарах Санкт-Петербургского Академического университета РАН, ИАП РАН, Университета ИТМО, Института машиноведения РАН.

Личное участие И.С. Мухина явилось определяющим в получении научных результатов, изложенных в настоящей диссертации. Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора в области развития методик создания и исследования функциональных микро- и наноструктур различного назначения. В диссертации изложены результаты, полученные автором лично, либо при его непосредственном участии.

Основные результаты исследований **опубликованы** в 31 работе в рецензируемых отечественных и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК для защиты докторских диссертаций. Полный список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. В диссертации содержится 121 рисунок, 9 таблиц и список цитированной литературы из 312 наименований. Общий объем диссертации составляет 289 страниц.

Во ***Введении*** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, а также результаты работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор методов формирования наноструктур, объединенных подходами «сверху-вниз», «снизу-вверх» и манипулирования одиночными объектами. В данной главе представлены основные методы создания наноструктур и структур с квантового-размерными эффектами, введены основные термины и определения. В заключение к первой главе сделан вывод о том, что не существует универсального метода создания функциональных наноструктур и наносистем в связи с непрерывным увеличением их числа и, как следствие, постоянным увеличением ждущих своего решения

технологических проблем и задач. Решение этой важной и актуальной проблемы возможно только путем комплексного развития экспериментальных методов, направленных на создание функциональных наноструктур различного назначения.

В следующих главах представлены результаты исследований, полученные автором в рамках подготовки данной диссертационной работы.

Во *второй главе* рассматриваются методы создания наноструктур для наноплазмоники, нанофотоники и наноэлектроники. Представлена разработанная методика создания микро- и наноструктур для систем плазмоники и диэлектрической фотоники на основе объединения методов электронной литографии на непроводящих оптически прозрачных подложках, осаждения и травления тонких слоев металлов и диэлектриков. Показано, что при использовании тонких проводящих слоев, нанесенных на поверхность электронного резиста, фокусировка электронного пучка практически не ухудшается, при этом реализуется эффективный сток электрических зарядов, что обеспечивает проведение электронной литографии высокого пространственного разрешения на непроводящих подложках, например, стеклянных или кварцевых.

В данной главе представлено развитие метода манипулирования одиночными микро- и наночастицами под сфокусированным электронным пучком или лазерным излучением в условиях вакуума или при атмосферном давлении, а также метод подвешивания над подложкой одиночных листов двумерных материалов, в том числе графена.

В *третьей главе* представлены разработанные методы создания функциональных наноструктур на поверхности лазерных резонаторов с использованием комплексной методики, основанной на осаждении материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров, технологии сфокусированного ионного пучка и прецизионном манипулировании одиночными наночастицами.

Микродисковые лазеры с активной областью на основе массивов квантовых точек InAs, поддерживающие распространение высокодобротных оптических мод шепчущих галерей, характеризуются низкими пороговыми характеристиками. Для реализации многих практических задач, связанных с применением данных лазеров,

требуется создание методик, обеспечивающих селекцию мод и управление диаграммой направленности лазерного излучения из структуры.

Четвертая глава посвящена развитию методов создания и исследования наноструктур для наномеханики. Представлены разработанные методы создания и исследования углеродных и металл-углеродных висцерных наноструктур различной размерности, формируемых под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ. Описан метод исследования в камере СЭМ механических характеристик одиночных нановискеро́в, локализованных на вершине металлических острий, путем возбуждения собственных колебательных мод наноструктур. Представлена математическая модель самоорганизованного формирования наноструктур в виде пьедестала-трапеции и массива параллельных нановискеро́в.

Также рассматривается применение комплексной методики, объединяющей метод осаждения материала и метода переноса одиночных наночастиц под действием сфокусированного электронного пучка, для создания резонансных детекторов масс и функциональных зондов на основе функциональных наноструктур.

В *пятой главе* представлен разработанный комплексный подход, объединяющий методы осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров и технологию сфокусированного ионного пучка, для создания в каналах микрофлюидных чипов массивов микро- и наноструктур.

Микрофлюидные чипы являются основой современных компактных аналитических систем с уникальными характеристиками для исследования биологических объектов в их нативном состоянии. Одной из тенденций развития систем микрофлюидных чипов является интеграция с функциональными наноструктурами. Например, в планарном канале чипа профиль скорости потока имеет параболический вид, однако при интеграции в канал микро- и наноразмерных структур существует возможность локально менять этот профиль для достижения заданных характеристик потока. Методы нанотехнологий позволяют формировать наноструктуры для проведения исследований в микро- и нанофлюидике, что обеспечивает создание приборов с принципиально новыми свойствами.

В данной главе описано применение комплексной методики на основе объединения технологий сфокусированного ионного и электронного пучков для создания наноструктур, обеспечивающих фиксацию и механическую сортировку по размерам одиночных биологических объектов в каналах микрофлюидных чипов. Представлены результаты апробации данных систем на модельных объектах.

Шестая глава посвящена методам создания и исследования полупроводниковых функциональных наноструктур для фотовольтаики. В частности, рассматриваются конструкции солнечных элементов (СЭ) на основе массивов GaN нитевидных нанокристаллов (ННК) и нанотрубок, формируемых методами молекулярно-пучковой эпитаксии на Si подложке.

Показано, что при высоких значениях легирующей примеси Si возможно формирование как массивов GaN ННК, так и GaN наноструктур в виде нанотрубок. Предложена математическая модель, описывающая процесс формирования GaN нанотрубок и основывающаяся на неравномерном радиальном профиле Si легирования GaN наноструктур.

Приведены результаты исследований оптических и электронных свойств синтезированных GaN наноструктур. Развита методика прототипирования СЭ на основе одиночных GaN ННК и их массивов на Si подложке.

В заключении представлены основные результаты работы.

Список условных обозначений и сокращений

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия, сканирующий электронный микроскоп

ФИП (FIB) – фокусированный ионный пучок

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия, сканирующий зондовый микроскоп

АСМ – атомно-силовая микроскопия, атомно-силовой микроскоп

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия, сканирующий туннельный микроскоп

МПЭ – молекулярно-пучковая эпитаксия

ГФО – газофазное осаждение

ДБЭО – дифракция быстрых электронов на отражение

СБОМ – сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия

КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

ФЛ – фотолюминесценция

КЯ – квантовая яма

КТ – квантовые точки

ННК – нитевидные нанокристалл

ПЭМ (ТЭМ) – просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия,
просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп

ВАХ – вольт-амперная характеристика

АЧХ – амплитудно-частотная характеристика

КПД – коэффициент полезного действия

ВЧ – высоко-частотный

УФ – ультрафиолет

СЭ – солнечный элемент

КМОП - комплементарная структура металл-оксид-полупроводник

ПММА – полиметилметакрилат

МЭМС – микро-электромеханические системы

НЭМС – нано-электромеханические системы

ITO – оксид индия - оксид олова

IPA – изопропиловый спирт

MIBK – метилизобутилкетон

Глава 1. Основные методы создания микро- и наноструктур (Обзор литературы).

1.1. Оптическая литография.

Непрерывное развитие микро- и нанопроцессорной техники непосредственно связано с развитием оптической литографии и сопутствующих технологий. На сегодняшний момент уже достигнуто значение минимального критического размера на уровне 14 нм [4]. При производстве сверхбольших интегральных схем используется метод оптической литографии по фотошаблону с применением эксимерных лазеров.

В общем виде процесс фотолитографии заключается в нанесении тонкой пленки фоточувствительного резиста на обрабатываемую поверхность. Далее фоторезист засвечивается через фотошаблон с заданным дизайном. После экспонирования через фотошаблон и проявления в резисте формируются вскрытые области-окна. Методы фотолитографии обычно комбинируют с методами травления, электроосаждения, вакуумного и магнетронного напыления, взрывного удаления остатков резиста и пр.

Предел разрешения R и глубина фокуса DOF в традиционных проекционных оптических литографических системах в основном определяется критерием Рэлея-Абеля:

$$\begin{aligned} R &= k_1 \frac{\lambda}{NA} \\ DOF &= k_2 \frac{\lambda}{NA^2} \end{aligned} \tag{1.1}$$

где λ - длина волны используемого излучения, NA – числовая апертура оптической системы, k_1 и k_2 – константы, зависящие от вида используемого резиста, технологического процесса и техники формирования изображения. Таким образом, для увеличения разрешения метода требуется уменьшение длины волны и увеличение числовой апертуры используемой линзы. При использовании эксимерного лазера ArF с длиной волны излучения 193 нм и оптической системы с

числовой апертурой 0,95 критерий Рэля-Абея определяет значение предела разрешения на уровне порядка 100 нм [5].

Для преодоления дифракционного предела применяются различные технологические подходы, включающие использование проекционной литографии с иммерсионными объективами, создание фазосдвигающих масок [6, 7], учет эффекта близости при проектировании фотошаблонов [8, 9], использование техник двойного экспонирования [10, 11], использование внеосевого освещения маски [7], использование поверхностно чувствительных и двухтоновых резистов, применение спейсеров для удвоения числа элементов на подложке (двойное паттернирование) [12, 13] и многое другое. Комплекс данных мер позволяет существенно увеличить разрешение оптической литографии и преодолеть дифракционный предел.

В лабораторных исследованиях наибольшее распространение получили установки фотолитографии через оптическую маску с применением ртутной лампы в качестве источника излучения при использовании внеосевого освещения на i -линии с длиной волны 392 нм. Данный подход характеризуется высокой производительностью и при контактной литографии обеспечивает разрешение на уровне 1 мкм, что является достаточным для многих исследовательских задач. Однако фотолитография данного типа требует изготовления и применения фотошаблонов и масок и, как следствие, не является гибкой.

Метод лазерной литографии по резисту является методом прямого рисования и лишен данных недостатков [14]. Обычно применяется твердотельный лазер с длиной волны 405 нм. При этом время экспозиции резиста сильно зависит от площади и сложности рисунка литографии. Данный метод обеспечивает разрешение оптической литографии также на уровне около 1 мкм.

Оптическая безмасочная литография все больше привлекает внимание исследователей и промышленных производителей за гибкость и настраиваемость процесса литографии, отсутствие затрат на производство масок, и возможность проведения экспозиции на больших площадях [15, 16].

1.2. Голографическая литография и многофотонная оптическая лазерная литография.

Электронная литография, как и технология сфокусированного ионного пучка (ФИП) являются методами последовательного экспонирования, что существенно влияет на их производительность. Также данные подходы больше предназначены для создания структур на планарных подложках. Голографическая лишена данных недостатков [17].

Голографическая литография основана на интерференции нескольких непараллельных лазерных пучков и является методом параллельного экспонирования, не требующего применения масок. Интерференция 4-х непараллельных лазерных пучков может формировать решетку в трехмерном пространстве с заданными векторами [18]. Данный метод позволяет создавать как двумерные, так и трехмерные микро- и наноструктуры на больших площадях.

При реализации данного метода используют слабо поглощающий негативный оптический резист, который вносят в область стоячей волны, организованной интерференцией лазерных пучков. В случае двумерной литографии данный метод совместим с традиционными методами испарения металлов и диэлектриков в вакууме и взрывного удаления остатков резиста. В случае проведения трехмерной литографии должны применяться методы с высокой степенью конформности покрытия, в том числе газофазное или атомно-слоевое осаждение, а также гальваническое осаждение.

Используя метод голографической литографии, были созданы трехмерные диэлектрические фотонные кристаллы [19], а также планарные фотонные метаматериалы [20, 21].

Также следует отметить высокую производительность данного метода при создании партии структур с одинаковым дизайном на больших площадях. Однократное экспонирование может быть выполнено всего за несколько нс. Однако данный метод обладает ограниченной гибкостью, т.к. даже незначительное изменение волновых векторов в интерференционной решетке требует тщательной

настройки пространственного расположения лазерных пучков и их интенсивности [22].

Многофотонная оптическая лазерная литография, являясь методом прямого рисования, позволяет в оптическом резисте создавать трехмерные микро- и наноструктуры практически любой формы [23-25]. Данный вид литография является неким аналогом лазерной оптической литографии, однако экспонирование резиста проходит при многофотонном поглощении, что обеспечивает возможность создания трехмерных структур за один процесс экспонирования. В данном методе лазерный пучок фокусируется в объеме прозрачного оптического негативного резиста. Высокое разрешение метода обуславливается тем фактом, что пороговый по интенсивности процесс полимеризации резиста проходит в объеме, размеры которого существенно меньше размеров области фокусировки пучка. Только центральная часть сфокусированного лазерного пучка с Гауссовой формой профиля обладает достаточной интенсивностью для процесса полимеризации резиста. Таким образом, в данном методе явление дифракции не оказывает влияние на предельное разрешение, которое составляет значения меньше длины волны используемого лазерного излучения.

С использованием метода двухфотонной оптической лазерной литографии были созданы трехмерные фотонные кристаллы [26], а также трехмерные метаматериалы [27].

1.3. Электронная литография.

Миниатюризация и необходимость увеличения производительности электронных компонент ведут к уменьшению минимального топологического размера полупроводниковых структур, что требует в свою очередь, развития литографических методов с улучшенным пространственным разрешением. Ввиду наличия дифракционного предела, традиционная оптическая фотолитография или УФ фотолитография имеют ряд существенных ограничений при производстве структур с существенно субволновыми размерами и требуют развитие дорогостоящих фотолитографических методов [28, 29]. В связи с этим альтернативные литографические технологии, использующие другие виды

излучения: глубокий УФ, рентгеновское излучение или, электронные, ионные пучки, характеризующиеся высоким разрешением, приобретают все большее значение.

Применение электронов, обладающих малым значением длины волны де Бройля, при использовании электронной литографии позволяет создавать структуры с размерами, лежащими в нанометровом диапазоне. Как известно, процесс литографии заключается в переносе шаблона из одной среды в другую. Использование электронной литографии находит свое применение при создании металлических масок-шаблонов для фотолитографии, при прототипировании и производстве структур малыми партиями, а также в исследовательских проектах.

Существуют различные виды электронной литографии, включая метод прямого рисования сфокусированным электронным пучком, проекционную литографию расфокусированным пучком электронов через маску, а также более экзотические методы контактного экспонирования и пр., рассмотренные в обзорах по данной теме [28, 30]. В исследовательских лабораториях наибольшее распространение получил метод прямого экспонирования сфокусированным электронным пучком по резисту. Метод прямого экспонирования может быть классифицирован как растровое или векторное сканирование. При объединении метода электронной литографии с методами травления и осаждения тонких металлических и диэлектрических слоев, а также взрывного удаления остатков резиста появляется возможность создания наноструктур с характерными размерами менее 10 нм [31, 32]. Стоит отметить, что данный метод в каждый момент времени позволяет экспонировать только одну точку дизайна (последовательное экспонирование), что сильно ограничивает его производительность в сравнении с традиционной оптической литографией по шаблону.

Процесс проведения электронной литографии высокого разрешения обычно связан со свойствами используемого электронного резиста, его профилем после проявления и использованием многослойных резистов. На сегодняшний момент электронные резисты, обеспечивающие высокое разрешение, можно разделить на две основные категории в соответствии с принципами их работы: 1) содержащие полиметилметакрилат ПММА [33, 34], такие как PMMA, ZEP, HSQ, и 2) химически усиленные резисты [35, 36], включая SU-8. Чувствительность резиста и его контраст

являются основными характеристиками, определяющими качество электронной литографии. Разрешение, или минимальный топологический размер формируемых структур, зависят от свойств подложки, толщины резиста и динамики проявления. В обзоре [30] можно найти таблицу сравнения свойств различных современных электронных резистов.

Процесс осаждения тонких слоев металлов и диэлектриков с последующим взрывным удалением остатков резиста является ключевым этапом при создании наноструктур. Для увеличения стабильности и воспроизводимости данной процедуры при электронной литографии были предложены многослойные резисты с различной чувствительностью, например, такие как LOR/PMMA [37]. Причем во время проявления нижний резист растравливается больше, чем верхний, что обеспечивает отрицательный наклон стенок профиля резиста [38].

При создании T-образных контактов для современных быстродействующих полевых транзисторов и транзисторов с каналом с высокой подвижностью электронов также используют стеки из электронных резистов ПММА / кополимер МАА при одностадийном процессе экспонирования [39]. Также существуют методы создания объемных наноструктур с применением трех и более слоев электронных резистов с различной чувствительностью и скоростью проявления. Электронная литография активно используется при создании различных структур, в которых проявляются квантово-размерные эффекты, в том числе одноэлектронных туннельных транзисторов [40].

Электронная литография находит свое применение при создании и исследовании фотонных метаматериалов и наноструктур, оперирующих в ИК и видимом спектральных диапазонах. Применение данной технологии позволяет изготавливать хиральные структуры [41], квазипериодические массивы отверстий с особыми спектрами отражения [42], металлические решетки для поверхностных плазмон-поляритонов, металлические и диэлектрические наноструктуры с локализованными резонансами Ми [43, 44], фотонные кристаллы с оптической запрещенной зоной [45, 46].

Более экзотическое применение электронной литографии находит свое место при создании структур для биологических исследований и приложений. С помощью данной технологии можно изготавливать микро- и наноканалы в микрофлюидных

чипах [47], а также проводить профилирование поверхности подложек для активирования роста биологических клеток [48].

Таким образом, электронная литография является базовым инструментом нанотехнологий для создания структур с нанометровым пространственным разрешением для широкого спектра применений.

1.4. Ионная литография.

Литография с использованием ионных пучков подразделяется на три направления [49, 50]: применение сфокусированного ионного пучка (focused ion beam, FIB), рисование пучком протонов (p-beam writing) и ионная проекционная литография с использованием масок (ion projection lithography, IPL).

Метод проекционной ионной литографии IPL, как и традиционная оптическая литография, использует шаблон-маску [51] большого размера, с помощью которой происходит перенос шаблона в резист [52] или прямая модификация подложки [53]. В методе IPL отсутствуют проблемы, связанные с дифракционными эффектами, при этом варьируя энергию ионов с характерной величиной около 100 кэВ, можно с высокой точностью задавать глубину проникновения ионов в резист или глубину травления подложки. Таким образом, метод проекционной ионной литографии IPL позволяет проводить литографию на больших площадях при одновременной засветке всей площади подложки через маску без последующего применения процесса проявления в жидкостной химии.

Метод рисования пучком протонов, как и технология сфокусированного ионного пучка являются методами прямого рисования и не требуют применения масок. Данные методы характеризуются существенно меньшей производительностью. Однако при использовании в камере специализированных газов-прекурсоров, таких как хлорин или флуоран, скорость травления может быть существенно увеличена [54, 55]. Эти методы могут быть использованы при создании масок, например, для наноимпринта [56].

Метод рисования пучком протонов имеет неоспоримые преимущества при создании трехмерных структур с высоким аспектным отношением в металлических и полупроводниковых структурах. Данный метод использует быстрые протоны с

энергией порядка МэВ для прямого рисования в резисте большой толщины. К примеру, при энергии 2 МэВ глубина проникновения в резист ПММА может составлять до 60 мкм [57].

Метод FIB использует сфокусированный пучок тяжелых ионов с энергиями порядка 30 кэВ для прямого рисования (без использования резистов) на поверхности структур при модификации свойств поверхности или ее профилировании, а также при осаждении материала в присутствии газов-прекурсоров [58, 59]. Отметим, что FIB может также использоваться при визуализации поверхности структур.

Все три перечисленные метода, использующие пучки ионов, позволяют создавать структуры с суб-50нм разрешением и активно применяются в исследовательских и производственных задачах [60].

Стоит отметить, что в исследовательских лабораториях наибольшее распространения получила техника сфокусированного ионного пучка FIB, позволяющая проводить профилирование алмазоподобных пленок [61], формировать массивы упорядоченных отверстий в слое Ti [62] и каналы в оксиде алюминия [63] и т.д. Технология FIB также используется при создании трехмерных масок в кремнии для наноимпринта [64].

В дополнение к распылению поверхностных атомов, применение тяжелых ионов Ga⁺ позволяет перемешивать поверхностные атомы или проводить разрушение химических связей в приповерхностном слое. Данные эффекты используются при локальной модификации магнитных свойств различных магнитных материалов [65, 66], модификации свойств подложки для дальнейшего самоорганизованной нуклеации островков на сформированных дефектах [67], проведении локальной поверхностной аморфизации материала [68].

Возможности прямого FIB рисования используются при создании трехмерных структур сложной топологии для фотонных структур и систем, включая создание массивов линз [69], и волноводов [70]. Также FIB имплантация позволяет создавать узкие полосы с p- и n-типом легирования в p-i-n диодах, что обеспечило формирование массивов излучающих квантовых точек [71].

Возможность тяжелых атомов распылять материал подложки широко применяется при восстановлении литографических масок, модификации электронных микросхем и анализе их неисправностей, подготовке образцов для

ТЭМ исследований [72-76]. Отметим, что результат локального FIB травления сильно зависит от алгоритма сканирования сфокусированным ионным пучком при неизменности общей дозы [50].

Таким образом, ионная литография является базовым инструментом нанотехнологий для создания структур с нанометровым пространственным разрешением для широкого спектра приложений, включая элементы МЭМС и НЭМС, различных фотонных структур, зондов для СЗМ, и микро-манипуляторов [49, 50].

1.5. Зондовая литография.

В дополнение к широко применяемым методам визуализации топографии поверхности и исследования различных свойств структур с помощью спектроскопии различных видов, сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) позволяют проводить локальную модификацию поверхности, осаждение материала и манипулирование материалом на наномасштабном уровне. Подходы к наноструктурированию с помощью СЗМ разделяются на два основных направления: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [77]. Демонстрация СЗМ как эффективного литографического инструмента была проведена в ранних работах [78, 79] при формировании наноструктур в виде линий и конусов на атомногладкой металлической поверхности в вакууме. В работе [80] был использован СТМ для выполнения наноиндентации и локального осаждения материала с пространственным разрешением порядка 10 нм на поверхности золота. СТМ также позволяет проводить локальное окисление под острием на поверхности кремния при воздушных условиях [81].

В действительности, туннельный ток в СТМ можно рассматривать как сфокусированный электронный пучок, обеспечивающий прямое рисование на поверхности на подобии сфокусированного электронного пучка в СЭМ. Прямое рисование по резисту или на подложке при химической реакции позволяет СТМ реализовывать модификацию поверхности, удаление или манипулирование материалом. В работе [82] проведено экспонирование различных электронных резистов, включая ПММА, с помощью туннельного тока от острия СТМ. Показано, что данный метод совместим с дальнейшими постростовыми технологиями,

включая осаждение тонких слоев металлов и взрывное удаление остатков резиста, при формировании наноструктур с разрешением порядка 10 нм [83].

Также СТМ используется для прямого осаждения материала [84, 85] с разрешением порядка 20 нм. При приложении разности потенциалов между острием и проводящей подложкой возможен переход атомов или наночастиц с поверхности острия на поверхность подложки. Также в работе [86] была показана возможность перехода атомов подложки к острию, что позволило удалять золотые точки, предварительно сформированные на подложке. СТМ может быть использован для осаждения материала при разложении молекул газов-прекурсоров под действием туннельного тока [87].

Травление материала на наноуровне может быть реализовано с помощью термического разложения, активированного туннельным током в СТМ [88]. В работах [89] показано, что слой SiO_2 может быть селективно удален при использовании полевых электронов, вылетающих из острия СТМ, при локальном разогреве до температур порядка 700 °С в условиях сверхвысокого вакуума. Также СТМ используется при контролируемом манипулировании одиночными атомами для создания наноструктур и наносборок [90, 91].

Наряду с СТМ литографией активно развиваются методы АСМ модификации поверхности и локального осаждения материала [77]. При использовании кантиллеров с проводящими покрытиями, также как в СТМ, существует возможность проведения экспонирования электронного резиста с высоким пространственным разрешением, используя контактный режим взаимодействия острия и подложки [92].

На основе возможности АСМ воспроизводимо проводить термически активированную модификацию поверхности была предложена концепция создания структур для записи, хранения, считывания и стирания данных на поверхности поликарбоната. Плотность записи, реализуемая с помощью АСМ, превосходила 1 Тб/дюйм² [93]. Возможность проведения локального оксидирования поверхности при электрохимической реакции под кантиллером АСМ была использована при создании затворных контактов полевых транзисторов и одноэлектронных транзисторов [94].

Применение АСМ кантилеверов с алмазным покрытием с увеличенной твердостью [95, 96] позволяет проводить локальное удаление материала при механическом скрабировании поверхности образца. В случае прижатия кантилевера к поверхности образца с достаточным усилием появляется возможность «царапания» поверхности твердых металлов, оксидов и полупроводников, что обеспечивает создание канавок с шириной порядка 10 нм и глубиной в несколько нм. Была продемонстрирована возможность скрабирования как поверхностей мягких полимеров [97], так и металлических поверхностей [98].

Также существует более экзотическое применение АСМ, называемое в англоязычной литературе dip-pen нанолитография, при котором пирамида кантилевера покрывается тонким слоем молекулярных чернил, реагирующих с подложкой и формирующих рисунок на ее поверхности с нанометровым пространственным разрешением [99].

1.6. Молекулярно-пучковая и газофазная эпитаксия, самоорганизованный рост наноструктур.

Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) является универсальным и эффективным методом синтеза тонких эпитаксиальных слоев и структур из полупроводниковых соединений (А3В5, А2В6, А4В6 и А4А4), металлов, диэлектриков и магнитных материалов в условиях сверхвысокого вакуума [100-103]. При этом МПЭ рост характеризуется молекулярным режимом, при котором длина свободного пробега адатомов из источников превышает расстояние от источника до подложки. При МПЭ тонкие пленки кристаллизуются при реакции между молекулярными или атомарными пучками адатомов, из которых состоят синтезируемые материалы, и поверхностью подложки, нагретой до высоких температур в условиях сверхвысокого вакуума. Состав растущих слоев и уровень их легирования может варьироваться во время МПЭ роста структур, при этом существует возможность формирования резких гетерограниц между слоями различного состава.

По сути, метод МПЭ является развитием метода испарения материалов в вакууме, но характеризуется значительно более точным контролем молекулярных

потоков и ростовых условий. Механизм формирования структур методом МПЭ далек от равновесного термодинамического состояния и обуславливается в основном кинетикой поверхностных процессов при взаимодействии адатомов и атомарными слоями подложки. МПЭ характеризуется развитыми методами in-situ контроля процессов роста [102, 103], в том числе дифракцией быстрых электронов на отражение (ДБЭО), электронной Оже-спектроскопией, эллипсометрией, вторично-ионной масс-спектроскопией и лазерными интерференционными методами.

Среди основных особенностей МПЭ можно выделить следующие:

- высокое качество синтезируемых структур, достигаемое за счет роста в условиях сверхвысокого вакуума и высокой чистоты молекулярных пучков;
- возможность формирования структур с резким изменением структурных свойств на интерфейсе, что обеспечивается относительно низкой температурой роста и подавленной межслоевой диффузией;
- возможность формирования гладких поверхностей при гетероэпитаксии;
- возможность формирования ультратонких слоев с контролируемой толщиной за счет точного управления потоками пучков и относительно медленной скорости роста;
- возможность формирования гетероструктур с различным составом слоев и уровнем легирования;
- возможность формирования сверхрешеток, квантовых ям, квантовых проволок и квантовых точек.

В последние годы в МПЭ полупроводниковых материалов с высоким кристаллическим совершенством достигнуты существенные успехи, что позволило создать уникальные приборы микро-, нано- и оптоэлектроники на основе структур, в которых поведение электронов описывается уравнениями квантовой механики [102, 103]. Синтез данных наноструктур высокого кристаллического качества обеспечил создание полупроводниковых лазеров [104] и чувствительных фотодетекторов [105] с квантовыми наноструктурами в активной области,

транзисторов [106], туннельных-резонансных диодов [107] и приборов с объемной неустойчивостью [108], одноэлектронных приборов [109], многокаскадных солнечных элементов [110] и пр.

Основные исследования в области МПЭ были направлены на систему полупроводниковых материалов GaAs / Al_xGa_{1-x}As. Тем не менее, разнообразные системы материалов высокого кристаллического совершенства также были синтезированы с помощью МПЭ, в том числе InAs / GaSb, InAlAs / InGaAs, решеточно-согласованные сплавы InP, Ge / GaAs, CdTe / HgTe, PbTe-PbSnTe и многие другие [102, 103].

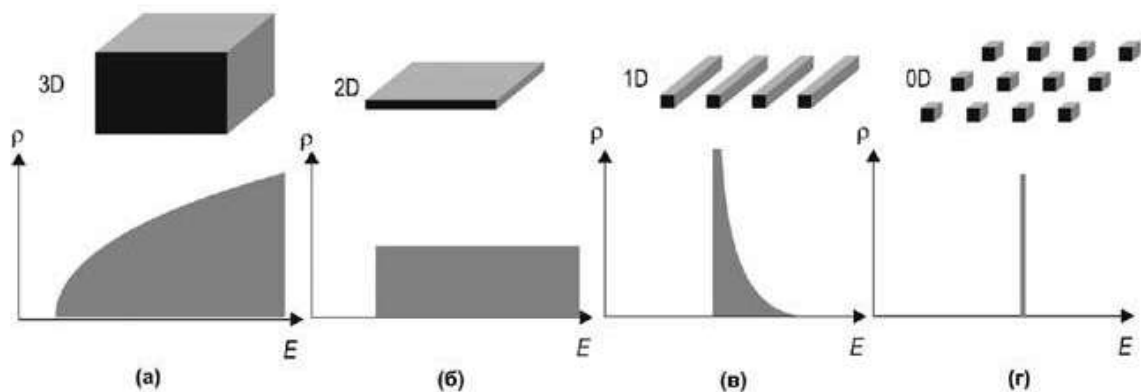


Рисунок 1.1. Схематический вид плотности электронных состояний систем с различной квантовой размерностью: (а) объемный материал, (б) квантовая яма, (в) квантовая проволока, (г) квантовая точка [111].

Функционирование большинства современных полупроводниковых оптоэлектронных устройств, таких лазеры, светоизлучающие диоды, фотодетекторы, фотовольтаические преобразователи, транзисторы с двумерным каналом проводимости и др. основано на использовании квантово-размерных гетероструктур, таких как квантовые ямы и сверхрешетки, квантовые проволоки и квантовые точки, свободное движение электронов в которых ограничено в одном, двух и трех направлениях, соответственно [111]. На Рис. 1.1 представлено схематическое изображение плотности состояний для систем с различной размерностью. Дискретный спектр энергетических уровней в одном, двух или трех

направлениях, зависящий от размеров наноструктур, позволяет создавать структуры с заданными энергетическими и транспортными свойствами электронов.

Двойные гетероструктуры с электронным ограничением электронов и дырок были основой для создания гетероструктур с квантовыми ямами, в которых узкозонный полупроводниковый слой, расположенный между двумя широкозонными материалами, имеет толщину порядка 100 Å. В таких структурах проявляются эффекты размерного квантования, что приводит к расщеплению валентной зоны и зоны проводимости на уровни. Рост данных структур требует прецизионного контроля толщин формируемых слоев. При синтезе подобных структур наибольшее распространение получили методы молекулярно-пучковой эпитаксии [101, 112] и металл-органической газофазной эпитаксии [113]. Первая демонстрация эффекта размерного квантования была показана в системе материалов GaAs / AlGaAs в работе [114]. Экспериментальные исследования структур со сверхрешетками начались с 70-х годов прошлого века на системе материалов GaP_xAs_{1-x} / GaAs [115, 116] и системе материалов AlGaAs / GaAs [117, 118].

Рост нитевидных нанокристаллов (нанопроволок или вискерев) с выделенной направленностью на поверхностях с каплями жидкого металлического катализатора был впервые продемонстрирован в работе [119] при газофазном осаждении кремниевых вискерев. Обычно при росте нитевидных нанокристаллов реализуется механизм «пар-жидкость-кристалл», при котором скорость роста на неактивированной катализатором поверхности подложки существенно ниже, чем под каплей катализатора. Подобный механизм роста используется при синтезе различных нитевидных нанокристаллов, в том числе GaAs [120] и GaP [121]. Следует отметить существование и автокаталитических механизмов роста вискерев, при которых один из компонентов полупроводникового твердого раствора создает условия для кристаллизации материала. Рост вискерев высокого кристаллического совершенства на полупроводниковых подложках с существенным рассогласованием по параметру решетки объясняется эффективной релаксацией упругих напряжений на развитой боковой поверхности наноструктуры. Наиболее отработанными методами роста нитевидных нанокристаллов являются молекулярно-пучковая эпитаксия [122] и металл-органическая газофазная эпитаксия.

Первые полупроводниковые квантовые точки были сформированы в стеклянных матрицах [123]. Размещение точек в стеклянной матрице существенно ограничивало применение данных структур. Данное направление получило интенсивное развитие после успешного синтеза квантовых точек в окружающей полупроводниковой матрице [124]. При создании одиночных квантовых точек и их массивов существует различные методы, основанные как на подходе «сверху-вниз», так и подходе «снизу-вверх». В частности, одиночные квантовые точки формировались в плоскости квантовых ям при их поперечном травлении. Однако внесения повреждений на границе структур при травлении ограничивает их применимость. Также квантовые точки формировались при эпитаксиальном росте на специально подготовленных гофрированных подложках [125].

Отметим, что наибольшее распространение получили методы эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов квантовых точек при самоорганизованном росте на поверхности кристаллических слоев, в том числе с сильным рассогласованием по параметру решетки. Первые однородные массивы точек с упорядочением в вертикальном направлении были получены в системе материалов InAs / GaAs с помощью методов молекулярно-пучковой эпитаксии и металл-органической газофазной эпитаксии [126, 127]. Как было показано в [128], формирование массивов квантовых точек обуславливалось релаксацией упругих напряжений, связанных с рассогласованием материалов по параметру решетки, на боковых гранях точек. Упорядочение массивов в вертикальном направлении объяснялось частичным сохранением данных напряжений в полупроводниковой матрице.

Отметим, что в зависимости от соотношения поверхностных энергий на границе раздела формирующегося зародыша на эпитаксиальной поверхности, существуют три основных режима роста [129]: режим Франка-ван дер Мерве – двумерный рост, режим Вольмера-Вебера – формирование трехмерных островков и режим Странского-Крастанова – двумерный рост на начальном этапе при достижении критической толщины двумерного слоя сменяется существенно трехмерным ростом. В некоторых системах материалов возможно формирование

массивов квантовых точек с узким распределением по размерам, например InAs квантовых точек [130].

1.7. Осаждение материала под действием сфокусированного электронного пучка.

Метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) является методом прямого рисования и позволяет создавать наноструктуры с пространственным разрешением порядка 10 нм [131]. Помимо осаждения материала, активированного электронным пучком, также возможно локальное травление или нагрев поверхности подложки [132, 133]. Результаты данных процессов могут быть визуализированы непосредственно в камере СЭМ.

Первые работы, посвященные осаждению материала под сфокусированным электронным пучком, были опубликованы в первой половине прошлого века. В работе [134] было показано нежелательное загрязнение пленкой углерода электронно-оптической системы электронного микроскопа. Авторы [135, 136] первыми предложили использовать это явления для контролируемого осаждения проводящих пленок.

Прекурсорами могут выступать углеводородные частицы, всегда содержащиеся в остаточной атмосфере в камере электронных микроскопов, металл-органические прекурсоры, например, $W(CO)_6$, или неорганические прекурсоры, например WF_6 . Данный метод позволяет формировать как наноструктуры на планарных подложках, так и на трехмерных поверхностях, например, вершинах, металлических острий [137]. Отметим, что материал, формируемый под действием сфокусированного электронного пучка, характеризуется аморфной структурой [A1] и в случае металл-органических прекурсоров содержит нанокompозиты металла в аморфной углеродной матрице [138].

К настоящему моменту существует множество примеров использования метода осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в различных приложениях, в том числе при создании функциональных СЭМ зондов

[139, 140, A1], материала для наносварки [141, 142], проводящие дорожки [143], при восстановлении поврежденных оптических масок [144], при изготовлении источников электронов [145], нанопинцета [146], элементов нанофотоники [147], диодов [148], затравок для последующего роста нанотрубок [149] и многое другое.

Под воздействием электронного пучка молекулы газа-прекурсора, адсорбированные на поверхности подложки, диссоциируют на летучую и нелетучую компоненты. В зависимости от типа молекул прекурсора нелетучая часть при взаимодействии с подложкой формирует твердый осадок, в случае процесса осаждения, или летучую компоненту, в случае процесса травления. При этом процесс осаждения или травления проходит в области, размеры которой превышают область фокусировки электронного пучка. Как показано в ряде работ [150, 151], наибольшее сечение взаимодействия молекул прекурсора и электронов характерно для электронов с низкими энергиями (порядка или менее 100 эВ). Таким образом, основной вклад в процессы, индуцированные сфокусированным электронным пучком, вносят не первичные высокоэнергетичные электроны, а вторичные электроны, область выхода которых из материала подложки существенно превосходит область фокусировки пучка первичных электронов [152].

Процессы осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров активно исследуются. Плотность, проводимость и состав, формируемых наноструктур, зависят от множества факторов, включая параметры пучка, в том числе: ток электронного пучка и энергия электронов, режим сканирования пучком, состав молекул прекурсора, свойства подложки, режим подачи молекул на подложку и др.

1.8. Формирование тонких пленок металлов и диэлектриков с помощью термического, химического газофазного осаждения и магнетронного распыления материала.

При формировании различных микро- и наноструктур после этапа проведения литографии часто требуется нанесение тонких металлических или диэлектрических покрытий, совместимых с методом взрывного удаления остатков резиста или

травления. В данном разделе кратко рассматриваются физические методы осаждения материалов, в том числе методы термического осаждения в вакууме и магнетронного распыления [153, 154], а также методы химического газофазного осаждения, в том числе газофазного осаждения активированного плазмой [155, 156]. Отметим, что газофазное осаждение позволяет равномерно покрывать материалом все поверхности рельефа (конформное покрытие).

Физические методы осаждения заключаются в процессе осаждения, при котором атомы или молекулы материала переходят в газовую фазу из твердого или жидкого состояния, переносятся к подложке и конденсируются на ней. Данные методы используются при осаждении односоставных пленок, сплавов, композитов и полимерных материалов и могут быть разделены на следующие категории: термическое испарение в вакууме, ионное распыление, осаждение дуговым разрядом, осаждение ионами высокой энергии.

При осаждении металлических и диэлектрических пленок методом термического испарения исходный материал, например, золото или титан, разогревают до температур выше температуры испарения с помощью резистивного или высокочастотного разогрева, бомбардировки электронами или лазерного излучения. При ионном распылении с поверхности мишени, например, оксида индия – оксида олово (ИТО), выбиваются атомы вещества с использованием высокоэнергичных ионов вспомогательного газа (например, Ar). Далее выбитые атомы осаждаются в виде тонких пленок. Тонкие пленки получают также при испарении материала за счет пропускания мощного импульса тока через испаряемый образец. Формирование пленок при использовании дугового разряда обеспечивается за счет распыления материала в сильноточных дуговых разрядах, вследствие чего образуется ионизированный газ, который конденсируется на подложке.

При реакции испаряемого материала с газовой средой, введенной в вакуумную камеру установки напыления (например, кислородом или азотом), или с предварительно осажденными на поверхность частицами (например, углерода или кремния) возможно формирование многокомпонентных материалов, таких как нитрид титана, оксид кремния и пр. [154].

Газофазное осаждение является методом синтеза тонких пленок, при котором химические составляющие реагируют в газовой фазе в непосредственной близости или на нагретой подложке с последующим формированием твердой фазы. Химическая реакция может быть активирована различными методами, включая термическую активацию, активацию плазмой и фотонную активацию при УФ облучении.

Химическое осаждение из газовой фазы является универсальным методом формирования материала, используемым для создания покрытий, порошков, волокон и монолитных компонентов. С помощью данного метода можно осаждать большинство металлов, многие неметаллические элементы, например, амфорный кремний или углерод, а также большое количество соединений, включая карбиды, нитриды, оксиды и многие другие соединения. Эта технология является важным инструментом в производстве полупроводниковых электронных компонент, оптических и оптико-электронных структур, а также износостойких и антикоррозионных покрытий.

Во многом газофазные процессы осаждения конкурирует непосредственно с физическими методами. Некоторые современные методы осаждения, например плазмо-активированное химическое осаждение из газовой фазы (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition), являются комбинацией данных подходов.

Скорость протекания химической реакции газофазных процессов зависит от двух факторов: термодинамического, определяющего направление реакции, и кинетического, контролирующего транспортные явления, происходящие в процессе роста материала. Термодинамика отражает взаимосвязь различных форм энергии и процесс передачи энергии из одной химической системы в другую. В газофазных процессах преобразование энергии происходит в случае, когда газообразные реагенты участвуют в химической реакции в ростовой камере с образованием твердой пленки и побочных продуктов реакции.

Одной из разновидностей газофазного осаждения является метод атомно-слоевого осаждения, позволяющий из газофазной среды послойно осаждать требуемый аморфный или кристаллический материал с очень высокой степенью контроля [157].

1.9. Плазменное травление тонких слоев.

Процессы травления полупроводниковых, металлических и диэлектрических слоев применяются при создании большинства современных наноэлектронных, оптоэлектронных и МЭМС устройств. Среди процессов травления выделяют жидкостное травление в растворах и сухое травление в плазме [158]. Сухое травление имеет ряд преимуществ, в том числе анизотропность травления, улучшенную однородность процесса травления, возможность оптического *in-situ* контроля, отсутствия эффектов, связанных с поверхностным натяжением и малым объемом расходуемых материалов. Травление в плазме является одним из основных процессов, используемым при создании полупроводниковых электронных устройств. При производстве кремниевых чипов к плазменному травлению предъявляют следующие требования: высокая селективность травления маски и слоев подложки, вертикальность стенок профиля травления, минимизация повреждения материала во время травления и однородность травления по всей площади подложки [159].

При плазмохимическом процессе свободные радикалы в плазме взаимодействуют с поверхностью образца. При данном взаимодействии формируются летучие компоненты, которые десорбируют с поверхности подложки, что и приводит к ее травлению. Выбор смеси газов определяется летучестью и стабильностью продуктов травления материала подложки. Ионы, электроны и фотоны также взаимодействуют с поверхностью образца. Обычно при процессе травления к подложке прикладывается отрицательный электрический потенциал относительно плазмы, таким образом, положительные ионы играют существенную роль при взаимодействии плазмы с подложкой, способствуя протеканию химической реакции и десорбции с поверхности подложки или индуцируя прямое распыление материала подложки [159]. Ионы имеют выделенное направление движения, перпендикулярное плоскости подложки, что обеспечивает вертикальность стенок профиля травления и анизотропность травления. Отметим, что бомбардировка ионами может приводить к повреждению образца, в том числе вызывая физическое смещение атомов в приповерхностных слоях образца, или изменению стехиометрического состава [159].

Процесс травления в плазме требует соответствующего выбора состава и потоков газовой смеси, энергии ионов, температуры подложки для контроля взаимодействия между плазмой и поверхностью подложки. В процессе травления могут варьироваться мощность плазмы, состав, давление и потоки смеси газов, электрический потенциал, прикладываемый к подложке и ее температура.

Существует две основные схемы реализации установок плазмо-химического травления: диодная схема с емкостной плазмой и схема с индуктивно-связанной плазмой. В первой схеме образец обычно выступает в качестве одной из обкладок конденсатора. В данной геометрии необходимый электрический потенциал на образце, задающий энергию ионов, зависит от мощности, рассеиваемой в плазме, поэтому поток ионов и их энергия не являются независимыми параметрами. Система с емкостной плазмой имеет ограничения при работе с пониженным давлением, когда требуется создание плазмы с высокой плотностью и низкой энергией ионов. Схема с индуктивно-связанной плазмой обеспечивает создание плазмы с высокой плотностью радикалов при пониженном давлении газов в камере за счет индуктивного связывания плазмы и антенны, расположенной вокруг камеры, с азимутальным электрическим полем. В данной геометрии, образец располагается на отдельном электроде, что обеспечивает независимое управление энергией ионов в плазме. Травление в индуктивно-связанной плазме обеспечивает анизотропное травление широкого класса различных полупроводниковых материалов, в том числе аморфного кремния, оксида кремния и арсенида галлия с использованием фторидов и хлоридов, соответственно.

1.10. Манипулирование наночастицами и Ван-дер-Ваальсовыми материалами.

Традиционно методы создания микро- и наноструктур разделяют на две основные группы: методы, реализующие подход «сверху-вниз», и методы, объединяющие подход «снизу-вверх» [160]. Первая группа методов подразумевает выделение микро- и наноструктур из макроразмерной основы или из их массивов. Вторая группа методов основывается на формировании структур из меньших составных частей, включая самосборку. Среди этих двух групп методов можно

выделить третий подход к созданию микро- и наноструктур, а также их модификации, основанный на наноманипулировании [161]. Контролируемое управление пространственным положением наноразмерных объектов позволяет создавать устройства, основанные на сборках из этих нанообъектов.

Методы манипулирования ансамблями микро- и нанообъектов изучены довольно широко, включая электрофорез, диэлектрофорез, магнитофорез и прочие [162]. При этом, методы микро- и наноманипулирования отдельными нанообъектами, например одиночными наночастицами, представлены относительно небольшим количеством подходов.

Метод оптического (лазерного) пинцета [163] является исторически первой реализацией прецизионного перемещения микро- и наночастиц. В настоящее время этот метод, отмеченный Нобелевской премией по физике, достаточно развит и основан на взаимодействии электрического поля лазерного излучения с индуцированным дипольным моментом микро- или наночастицы. Данный метод имеет ограничения при манипулировании наночастицами с размерами меньшими длины волны управляющего лазера.

Перемещение отдельных микро- и наноразмерных объектов реализуется также в сканирующих зондовых и электронных микроскопах. Манипулирование микро- и наночастицами в зондовых микроскопах основано на механическом или электростатическом взаимодействии между одиночной наночастицей и зондом [164, 165, а также см. раздел 4.5]. При этом процесс манипулирования, а также форма используемого СЗМ зонда не могут наблюдаться и контролироваться в режиме реального времени. Применение сканирующих электронных микроскопов позволяет преодолеть данные ограничения. Методы микро- и наноманипулирования объектами внутри электронных микроскопов базируются на механическом контактом взаимодействии наночастиц и заточенного острия, расположенного на микроманипуляторе, встроенном в камеру микроскопа [166]. При этом процесс взаимодействия и манипулирования визуализируется непосредственно в СЭМ. Также перемещение наноразмерных частиц может быть реализовано путем прямого взаимодействия с полем сфокусированного электронного пучка. Однако, данный

метод имеет ряд существенных ограничений и может быть реализован при создании специальных условиях в жидкостных ячейках [167] или расплавах [168].

Отдельно отметим метод создания графена и других двумерных материалов, который неотъемлемым образом связан с их переносом. Графен является составляющим элементом кристаллического графита, углеродных нанотрубок и фуллеренов и представляет собой однослойную двумерную структуру с гексагональным расположением атомов в узлах решетки. Особый интерес к исследованию графена и созданию приборных структур на его основе связан с уникальными свойствами данного материала, в том числе высокой электро- и теплопроводностью, высокой подвижностью носителей заряда, наличием квантового эффекта Холла, высокой упругостью и хорошими механическими свойствами, возможностью формирования свободноподвешенных структур. Носители заряда в графене описываются как релятивистские фермионы с нулевой массой покоя, энергетический закон дисперсии которых является линейным [169]. Отметим, что транспортные свойства чешуек графена конечного размера сильно зависят от структуры их границ, угла хиральности структуры [170].

Среди методов получения графена первым был предложен метод микромеханического щепления слоев графита с помощью скотча [171, 172]. Данный метод позволяет получать бездефектные листы графена, а также многослойного графена, относительно небольшой площади. Отметим, что при нанесении листов графена с помощью скотча на поверхность подложки Si / SiO₂ существует простой метод идентификации количества слоев в чешуйке по контрасту в оптическом микроскопе [173]. Также существует метод расслоения листов графена в жидкой фазе в поверхностно-активных жидкостях при использовании ультразвука и метод окисления графита в жидкой фазе с формированием листов оксида графена и последующим восстановлением до графена, рассмотренные в обзоре [174].

При создании гибких и прозрачных нанoeлектронных устройств на основе графена активно развиваются методы эпитаксиального синтеза листов графена на больших площадях. Достигнуты успехи по росту графена с помощью газофазного осаждения на поверхности никелевой пленки, играющей роль катализатора [175]. В

работе [176] показана возможность синтеза листов графена с характерными размерами, превышающими десятки сантиметров.

Графеновые структуры высокого качества также были синтезированы путем термического разложения карбида кремния на поверхности соответствующего кристалла [177]. Также существуют эпитаксиальные методы выращивания графена на металлических подложках при пересыщении атомами углерода [179]. Следует отметить возможность создания графена с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии [180].

Отметим, что на основе подвешенного графена в камере ТЭМ создавались одномерные наноструктуры, состоящие из цепочки атомов углерода шириной в один атом [170], также возможно создание полосок из графена, геометрические размеры которых влияют за значение ширины запрещенной зоны для данных наноструктур [181].

Наравне с графеном существуют и другие двумерные материалы, включая нитрид бора и высокотемпературную сверхпроводящую керамику BiSCCO, дихалькогениды (например, MoS₂), из которых могут быть сформированы чешуйки одноатомной толщины. Данное обстоятельство позволяет создавать стеки гетероструктур из двумерных материалов с разными свойствами проводимости при использовании метода контролируемого переноса отдельных чешуек.

Выводы.

При создании наноструктур используется большое разнообразие технологий, основанных как на подходах «сверху-вниз» и «снизу-вверх», так и на методах трансфера одиночных микро- и наноструктур. Для решения конкретных технологических задач, возникающих при создании функциональных наноструктур и наносистем на их основе, как правило, используют комбинацию различных методов. Очевидно, что не существует универсального метода создания функциональных наноструктур и наносистем для нанофотоники, наноэлектроники, наномеханики, фотовольтаики и пр. в связи с непрерывным увеличением их числа и, как следствие, постоянным увеличением ждущих своего решения

технологических проблем и задач. Решение этой важной и актуальной проблемы возможно только путем комплексного развития и объединения экспериментальных методов, направленных на создание функциональных наноструктур различного назначения.

Для разработки различных оптических устройств на основе металлических и диэлектрических наноантенн, а также метаповерхностей требуется развитие методов манипулирования нанообъектами, а также развитие методов электронной литографии на поверхности оптически прозрачных непроводящих подложек. Данные структуры могут найти свое применение при создании оптических процессоров.

Требования к сверхкомпактным микродисковым и микрокольцевым лазерным структурам по модовому составу и направленности излучения стимулируют развитие методов селекции лазерных мод и создания оптических центров рассеяния и концентрации излучения на поверхности микрорезонаторов. Данные задачи могут быть решены с помощью объединения технологий сфокусированного ионного пучка, осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров. Подобные системы уже сегодня могут быть востребованы в качестве элементной базы для передачи данных внутри электро-оптического чипа.

Объединение методов осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка и технологии сфокусированного ионного пучка позволяет создавать различные одномерные, двумерные и трехмерные каркасные наноструктуры, что может быть использованы при изготовлении чувствительных резонансных детекторов масс, акселерометров и сенсоров силы, функциональных СЗМ зондов, оптических сенсорных элементов и элементов селекции проб по размерам в микро- и наноканалах микрофлюидных систем.

Для создания солнечных элементов на основе систем комбинированной размерности требуется развитие методов синтеза полупроводниковых структур пониженной размерности, в том числе с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии, а также различных постростовых подходов.

Глава 2. Плазмонные и диэлектрические фотонные наноструктуры и элементы наноэлектроники.

Возможность управлением света на наномасштабах является определяющей для широкого спектра практических приложений, включая компактные элементы фотоники и их интеграцию на оптических чипах. Плазмоника как часть нанофотоники, представляет собой область физики, в которой изучаются эффекты, связанные с коллективными колебаниями электронов в металлических структурах и резонаторах с субволновыми размерами. На сегодняшний момент на основе металлических нанорезонаторов, поддерживающих оптические Ми моды, реализованы такие различные приложения, как среды с отрицательным показателем преломления [182], усиление фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек за счет эффекта Парселла [183, 184], создание биомаркеров и специфических меток [185], увеличение эффективности излучающих диодов и фотодетекторов [186, 187], создание гибридных металл-полупроводниковых однофотонных источников излучения [188] и др.

Плазмонные наноструктуры характеризуются возможностью концентрации света на существенно субволновых масштабах [189, 190], при этом на оптических частотах в таких металлических резонаторах присутствуют значительные неизлучательные оптические потери, ограничивающие область их применения. В отличие от металлических резонаторов, субволновые диэлектрические частицы, обладающие резонансным оптическим откликом в том же спектральном диапазоне, не характеризуются потерями, связанными с Джоулевым нагревом.

Стоит также особо отметить, что высокоиндексные диэлектрические резонаторы поддерживают как электрические, так и магнитные резонансы [191, 192], в отличие от металлических резонаторов простой формы, в которых преобладает резонансное рассеяние от электрических диполей [193]. Для достижения магнитного отклика в металлических структурах требуется создание резонаторов сложной формы, например, колец с разрывом [194], поддерживающих кольцевые токи. В диэлектрических частицах магнитные резонансы Ми связаны с возбуждением особенных электромагнитных мод, в которых наблюдаются кольцевые токи смещения [195]. Спектральное перекрытие электрического и магнитного Ми

резонансов в диэлектрической частице открывает новые возможности по манипулированию света на наномасштабе [196], включая высокую направленность рассеяния от таких частиц [197].

Данная глава посвящена развитию комбинированных методик создания функциональных элементов фотоники, плазмоники и наноэлектроники, включая металлические и диэлектрические наноантенны; источники однофотонного излучения; функциональные нанопокрывтия; структуры на основе подвешенных двумерных материалов. Изготовление подобных наносистем требует создания комплексных методик на основе объединения методов электронной литографии на непроводящих покрытиях; осаждения тонких металлических и диэлектрических слоев; жидкостного и плазмо-химического травления и манипулирования одиночными нанообъектами.

2.1. Создание широкополосных просветляющих нанопокрывтий на основе массива нанопор.

Существует множество методов и подходов к формированию просветляющих покрытий. Наиболее распространенный подход заключается в нанесении на подложку однослойных или двухслойных однородных диэлектрических покрытий. Данные покрытия, особенно в случае многослойных, имеют хорошие антиотражающие свойства в широком спектральном диапазоне, однако их нанесение является сложной технологической задачей и требует выдерживания высокой однородности и высокой точности толщин покрытий [198, 199]. Данные покрытия также могут деградировать при термическом нагреве и неоднородном расширении слоев.

Существуют подходы к формированию нанопокрывтий альтернативных однородным антиотражающим покрытиям. Композитные материалы с наночастицами за счет своих уникальных свойств превосходят характеристики традиционных однослойных и многослойных покрытий на основе однородных диэлектрических пленок. Оптические свойства таких покрытий зависят от плотности и типа включений и наночастиц [200, 201]. Другим альтернативным

подходом является использование покрытий с градиентом значения показателя преломления от верхней границы пленка-воздух к нижней границе пленка-подложка [202]. Градиентное изменение показателя преломления может быть достигнуто за счет неоднородного профиля легирования вдоль толщины слоя [203] или за счет объемного текстурирования поверхности [204]. Последний подход активно применяется при создании современных солнечных элементов на основе кристаллического и поликристаллического кремния.

Данный раздел посвящен развитию методов создания просветляющих покрытий с использованием электронной литографии на непроводящих подложках. Исследуемое покрытие представляло собой текстурированную пленку в виде тонкого диэлектрического слоя с цилиндрическими отверстиями, упакованными в однородную квадратную решетку [205, A19]. Данное покрытие обладает эффективной толщиной пленки, которая зависит от длины волны падающего света таким образом, что набег фаз между волной отраженной от границы пленка-воздух и волной отраженной от границы пленка-подложка остается практически постоянным в широком диапазоне длин волн, что может быть использовано при деструктивной интерференции волн. Отражение от такой структуры было описано в теоретической работе [206], где при рассмотрении массив отверстий заменялся на массив точечных диполей, погруженных в подложку.

Для экспериментального подтверждения просветляющих свойств покрытий на основе упорядоченного массива наноотверстий были созданы образцы, представляющие собой кварцевые подложки, покрытые нанотекстурированным слоем из электронного резиста ПММА. Данные материалы (кварц и ПММА) обладают практически одинаковым значением показателя преломления, что имитирует создание наноотверстий непосредственно в кварцевой подложке.

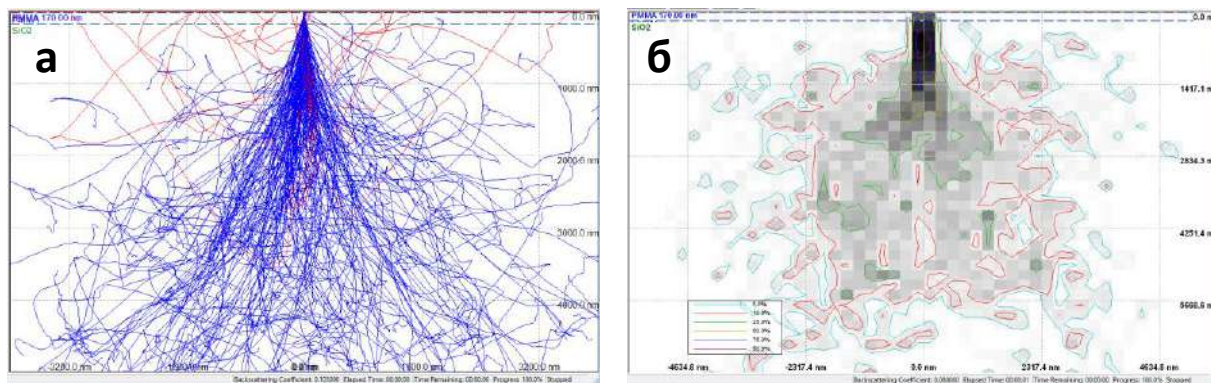


Рисунок 2.1. Результаты моделирования траекторий движения электронов с энергией 25 кэВ (а). Область генерации вторичных электронов (б) при взаимодействии с кварцевой подложкой с 170 нм покрытием электронного резиста ПММА и тонким 10 нм слоя золота (цветными контурами отмечены области с эквивалентными электронами и долей оставшейся энергии).

Для формирования массива нанотверстий использовался метод электронной литографии. Кварц является непроводящим материалом, что затрудняет проведение электронной литографии на его поверхности. Электронный заряд скапливается на поверхности подложки и начинает влиять на сфокусированный электронный пучок, что существенным образом ухудшает качество литографии. Для преодоления данного ограничения поверх слоя электронного резиста, нанесенного на поверхность кварцевой подложки с помощью метода центрифугирования, напылялся тонкий 10 нм слой золота методом термического распыления в вакууме. Как показывают результаты численного моделирования, выполненные с использованием метода Монте-Карло [207] (см. Рис. 2.1), наличие тонкого слоя золота не влияет существенным образом на фокусировку пучка электронов с энергией 25 кэВ, при этом обеспечивает эффективный сток зарядов и проведение электронной литографии с высоким разрешением. Траектории движения первичных электронов отмечены синими линиями, траектории движения обратнорассеянных электронов - красными линиями (Рис. 2.1 а). Область генерации вторичных электронов в приповерхностном слое (Рис. 2.1 б) превышает область входа первичных электронов, что с одной стороны определяет разрешение электронной литографии, а с другой стороны указывает на влияние эффекта близости при

экспонировании резиста. Как известно моделирование траекторий движений электронов с помощью метода Монте-Карло является скорее качественным, при этом адекватно показывает общие тенденции.

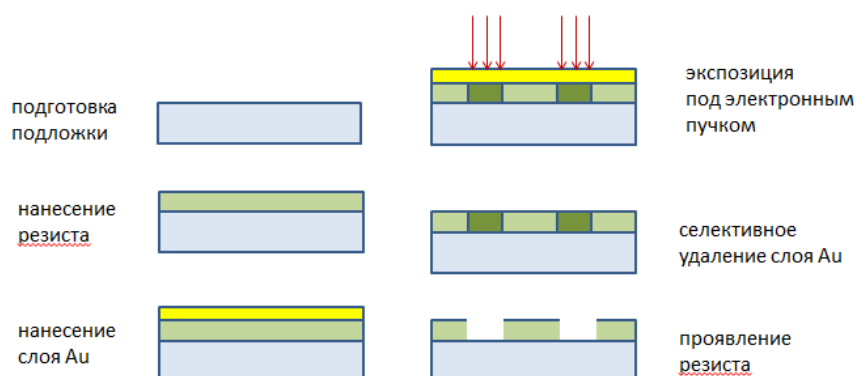


Рисунок 2.2. Схематическое изображение технологического процесса формирования наноструктур в слое электронного резиста на непроводящей подложке с помощью электронной литографии.

После электронного экспонирования резиста с требуемой дозой (порядка 250 мкКл/см²) слой золота селективно удалялся с поверхности резиста в жидкостном растворе KI + I₂, разбавленного водой в концентрации 1:10, в течение 10 с. Далее экспонированный резист проявлялся в смеси метилизобутилкетона и изопропилового спирта МИБК : IPA в концентрации 1:3 в течение 1 мин. Этапы технологического процесса формирования наноструктур в слое электронного резиста на кварцевой подложке представлен на Рис. 2.2.

С помощью описанного подхода в слое ПММА на поверхности кварцевой подложки были созданы массивы отверстий различного диаметра, упорядоченные в квадратную решетку различного периода. Массивы сформированных отверстий общей площадью (20 мкм x 20 мкм) исследовались с помощью СЭМ и СЗМ. При воздействии сфокусированного электронного пучка электронный резист оплавляется, что делает СЗМ визуализацию менее деструктивным методом исследования данных наноструктур. На Рис. 2.3 а), представляющем СЗМ изображение массива отверстий с диаметром 150 нм и периодом 250 нм, видно, что между отверстиями существуют дефекты электронной литографии в виде узких

бороздок, связанные с эффектом близости и особенностями бланкирования пучка в процессе литографии.

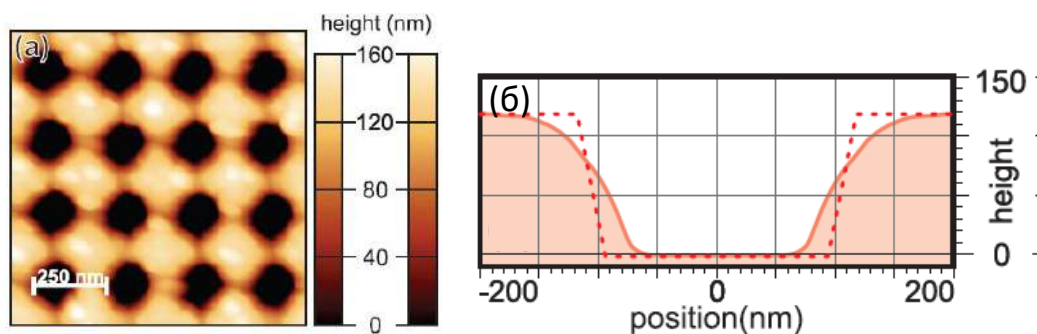


Рисунок 2.3. СЗМ изображение массива отверстий в слое ПММА на кварцевой подложке (а) и профиль одиночного отверстия (б).

Профиль одиночного отверстия (Рис. 2.3 б) в соответствии с СЗМ данными не является строго цилиндрическим, что с одной стороны связано с неидеальностью проведения электронной литографии, а с другой стороны обусловлено конволюцией формы зонда и формы отверстия при СЗМ визуализации. Толщина электронного резиста составляла 170 нм. В соответствии с СЗМ данными (Рис. 2.3 б) глубина отверстий составила порядка 130 нм, что объясняется паразитной засветкой при проведении электронной литографии и частичным удалением резиста по всей площади структуры.

Спектры отражения от созданных наноструктурированных покрытий исследовались с помощью оптической конфокальной микроскопии в диапазоне длин волн (400-760) нм при использовании иммерсионного объектива. Экспериментальные спектры отражения для чистой поверхности кварцевого стекла и для кварцевых подложек с массивами нанотверстий (образец 1 (sample 1) – диаметр отверстий 150 нм, период 250 нм; образец 2 (sample 2) - диаметр отверстий 150 нм, период 300 нм) представлены на Рис. 2.4 [A19]. Видно, что отражение от подложки существенно подавлено и не превышает значения 1% в исследуемом спектральном диапазоне. Сравнение спектров отражения для массивов нанотверстий с различными геометрическими параметрами выявляет возможность управления спектральным положением минимума отражения. Результаты

экспериментальных данных подтверждались результатами численного моделирования [A19].

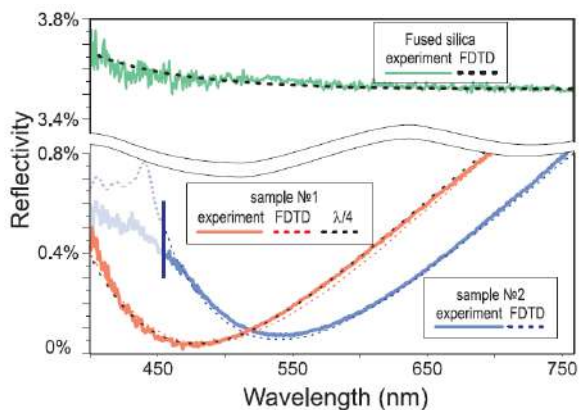


Рисунок 2.4. Спектры отражения для различных массивов нанотверстий в слое электронного резиста ПММА на поверхности кварцевого стекла.

Подобные массивы нанотверстий обладают хорошими антиотражающими свойствами, что делает их потенциально применимыми при создании антиотражающих покрытий в солнечных элементах (СЭ) [208].

Таким образом, показано, что применение электронной литографии на непроводящих подложках, в комбинации с методами термического испарения металлов в вакууме и жидкостного травления, позволяет наноструктурировать поверхность и создавать диэлектрические покрытия с высокими антиотражающими свойствами.

Следует так же отметить, что предложенный метод проведения электронной литографии на непроводящих подложках совместим с методами термического, магнетронного и других видов осаждения материала и процедурой взрывного удаления остатков резиста, что открывает возможности по созданию металлических и диэлектрических наноструктур на поверхности прозрачных непроводящих подложек.

2.2. Создание плазмонных покрытий для увеличения эффективности захвата света в тонкопленочных солнечных элементах.

Тонкопленочные СЭ являются одним из активно развивающихся направлений фотовольтаических преобразователей и имеют ряд преимуществ, в первую очередь связанных со значительно уменьшенным потреблением полупроводникового материала при производстве, а также с возможностью синтеза на дешевых прозрачных и гибких подложках [209, 210]. Обычно толщина фотоактивной области в тонкопленочных СЭ является субмикронной, что с одной стороны указывает на необходимость применения полупроводниковых материалов с высоким оптическим поглощением света [211], а с другой стороны диктует необходимость замены однослойных и многослойных антиотражающих покрытий на функциональные светоулавливающие покрытия [212]. Такие светоулавливающие покрытия должны обладать хорошими антиотражающими свойствами, при этом должны концентрировать падающий свет в область тонких фотоактивных слоев СЭ.

Реализация подобных покрытий возможна на основе плазмонных поглотителей, состоящих из золотых или серебряных наночастиц с локализованными плазмонными резонансами, спектральное положение которых лежит в области поглощения фотоактивных слоев тонкопленочных СЭ [213]. Однако высокий уровень оптических потерь, обусловленный высокой степенью локализации энергии электромагнитной моды в металлических частицах, и как следствие их Джоулевый нагрев, делает такие плазмонные наноструктуры малоприменимыми в СЭ.

В ряде работ были предложены конструкции металлических наноантенн, локализирующих энергию падающей электромагнитной волны вне данных наноструктур [214]. В частности, в работе [215] предложены конструкции подобных наноантенн в виде массивов серебряных крестов субмикронного размера, поддерживающих особые коллективные оптические моды, называемые домино-модами [216]. При этом наноантенны в спектральной области работы СЭ являются нерезонансными, другими словами, спектральное положение коллективных домино-мод лежит вдали от длин волн локализованных плазмонных резонансов отдельных наноантенн.

Данный раздел посвящен развитию методов создания массивов серебряных наноплазмонных антенн, поддерживающих коллективные домино-моды, на основе объединения подходов электронной литографии, термического осаждения и магнетронного распыления тонких слоев металлов и диэлектриков.

На первом этапе на Si подложку с помощью метода центрифугирования наносился слой позитивного электронного резиста ПММА. Толщина слоя составляла порядка 400 нм и определялась из условия минимум двукратного превышения толщины слоя резиста над высотой будущих наноструктур (в данном случае 50 нм). С помощью литографии сфокусированным электронным пучком и проявления в растворе МІВК : IPA в концентрации 1 : 3 в течение 1 мин в резисте формировались окна, соответствующие дизайну массива крестов. Используя метод термического осаждения материала, поверхность резиста равномерно покрывалась пленкой серебра толщиной 50 нм. Отметим, что для повышения адгезии к поверхности подложки между серебром и кремнием в том же технологическом процессе напылялся тонкий (1-3) нм слой хрома. Т.к. профиль вскрытых окон в резисте характеризовался ортогональным наклоном стенок, то на дне вскрытых окон осаждался слой металла, механически не контактирующий со слоем металла на верхней поверхности резиста. Далее с помощью процедуры взрывного удаления остатков резиста слой металла, расположенный на поверхности резиста, как и сам резист удалялись с подложки в потоке ацетона.

Как известно, тонкие пленки серебра на воздухе сульфатируются, что приводит к быстрой деградации их оптических свойств. Таким образом, наноструктуры из серебра необходимо пассивировать и инкапсулировать. На финальном этапе изготовления наноструктур подложка с массивом созданных серебряных наноплазмонных антенн покрывалась 45 нм слоем SiO₂ с помощью метода магнетронного распыления мишени, что препятствовало взаимодействию металла с окружающей средой. Технологический процесс формирования наноструктур из серебра на Si подложке представлен на Рис. 2.5.

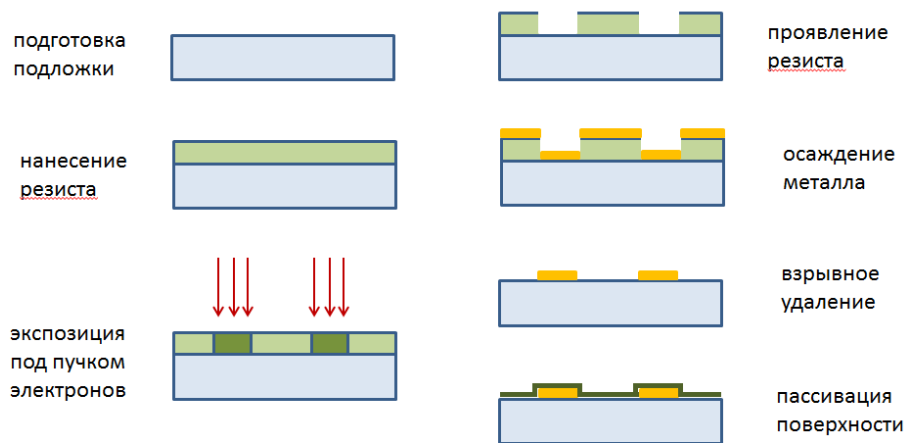


Рисунок 2.5. Схематическое изображение технологического процесса создания массивов серебряных наноструктур на Si подложке с помощью электронной литографии.

На Рис. 2.6 представлено СЭМ изображение массива наноантенн, сформированного на Si подложке и поддерживающего оптические домино-моды. Форма элементов крестов наноантенн принималась трапецеидальной для увеличения ширины спектральной области, в которой наблюдается возбуждение данных коллективных мод [215].

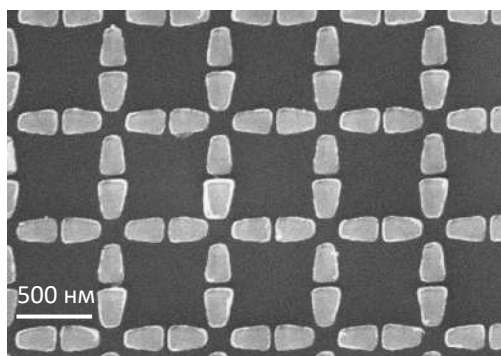


Рисунок 2.6. СЭМ изображение массива серебряных наноантенн, сформированного с помощью электронной литографии на Si подложке.

Очевидно, что пассивирующее покрытие ухудшает качество визуализации созданных наноструктур. В связи с этим, сформированные структуры исследовались с помощью СЭМ и СЗМ до покрытия диэлектрическим слоем. На Рис. 2.7

представлены соответствующие изображения одиночного элемента массива в виде креста субмикронного размера. Видно, что наноструктуры состоят из зерен металла. Период массива составлял 815 нм, характерный размер трапецеидальной структуры – 250 нм.

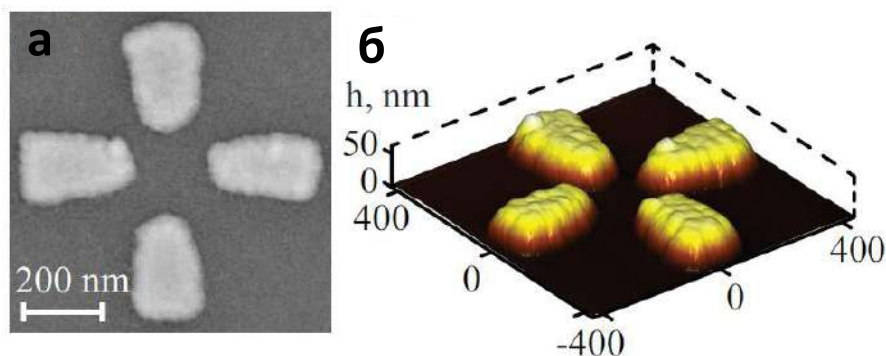


Рисунок 2.7. СЭМ (а) и СЗМ (б) изображения одиночного элемента массива, созданного с помощью электронной литографии.

На Рис. 2.8 представлены результаты исследования массива серебряных наноантенн с помощью сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ) с использованием металлизированного апертурного волоконного зонда [A20]. Массивы наноантенн располагались на оптически непрозрачной Si подложке. Вследствие этого, возбуждение оптических мод проводилось при боковой засветки образца, длина волны лазерного излучения TE и TM поляризаций составляла 633 нм. СБОМ сигнал детектировался на высоте 100 нм над поверхностью Si подложки. На представленном СБОМ изображении (Рис. 2.8) отчетливо видно, что максимумы локализации энергии электромагнитной волны располагаются вне металлических наноструктур, что подтверждает возбуждение коллективных домино-мод. Данные экспериментальные результаты подтверждены численным моделированием [A20].

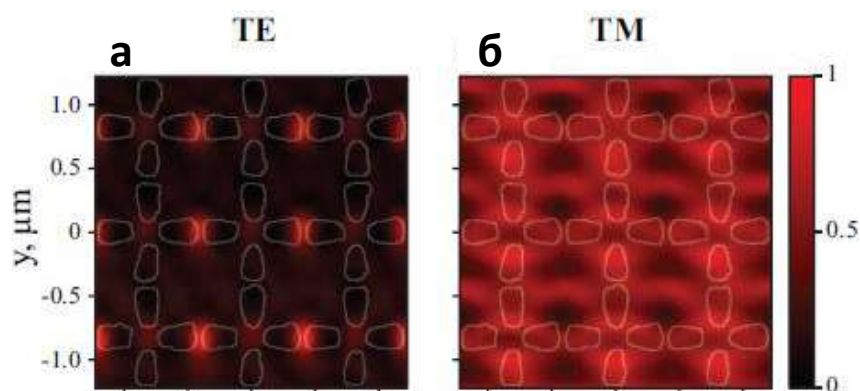


Рисунок 2.8. Экспериментальные СБОМ данные распределения ближнепольных полей от массива серебряных нанодиполей на расстоянии 100 нм от поверхности подложки. Для большей наглядности на СБОМ изображениях представлены контуры исследуемых серебряных нанодиполей.

Таким образом, комплексная методика на основе комбинации методов электронной литографии, нанесения тонких слоев металлов и диэлектриков с помощью термического осаждения и магнетронного распыления, а также взрывного удаления остатков резистов позволяет создавать массивы металлических наноструктур, поддерживающих коллективные оптические моды.

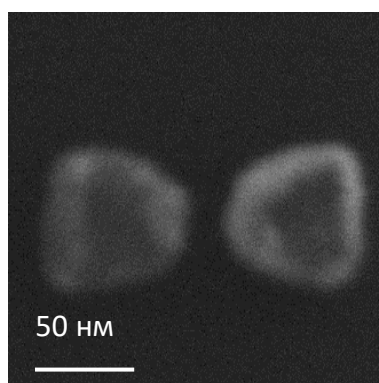


Рисунок 2.9. СЭМ изображение нанодиполи из Au, созданной на стеклянной подложке с помощью электронной литографии и термического испарения металла в вакууме.

Следует отметить, что комбинация методов, описанных в данном разделе и разделе 2.1, позволяет создавать металлические наноструктуры с суб-100нм

размерами на поверхности непроводящих подложек. На Рис. 2.9 представлено СЭМ изображение золотой наноантенны (с подслоем хрома для повышения адгезии золота к стеклу), созданной на стеклянной подложке. Зазор между плечами антенны составляет порядка 30 нм. Отметим, что при использовании низких ускоряющих напряжений электронного пучка возможна СЭМ визуализация наноструктур с высоким пространственным разрешением. При энергиях пучка (0,5-2) кэВ, количество вторичных электронов, покидающих подложку в единицу времени, в среднем равно количеству приходящих первичных электронов пучка, что предотвращает заряд образца и обеспечивает фокусировку электронного пучка.

2.3. Создание элементов диэлектрической фотоники с помощью электронной литографии и плазмо-химического травления.

В последнее время особый интерес как с теоретической, так и экспериментальной точек зрения, представляют исследования, посвященные изучению систем с оптическим магнитным откликом. Большинство созданных наноструктур, характеризующихся наличием магнитного отклика в видимом спектральном диапазоне, содержат в себе элементы из металлов (Au, Ag, Al, Cu и т.д.), обладающие высокими омическими потерями в данной части спектра, что в свою очередь приводит к значительным ограничениям при их применении. Альтернативным подходом к управлению магнитной компонентой света является применение диэлектрических материалов с высоким значением показателя преломления. Ранее теоретически было продемонстрировано, что из-за отсутствия свободных носителей в диэлектрических материалах возможно возбуждение магнитных резонансов без наличия омических потерь. В данный момент ведутся обширные исследования по созданию наноструктур из диэлектрических материалов с высоким показателем преломления, одним из которых является кремний.

Данный раздел посвящен методам создания наноструктур на основе аморфного кремния с помощью комбинации электронной литографии и плазмо-химического травления полупроводниковых слоев через металлическую маску.

При создании наноструктур из кремния на поверхности стекол использовались в том числе методы, описанные в разделах 2.1-2.2. На первом этапе с помощью методов газофазного осаждения (ГФО) активированного плазмой на поверхность кварца низкой шероховатости наносился слой аморфного Si заданной толщины (порядка 200 нм) при разложении SiH₄. Для контролируемого газофазного осаждения тонких слоев аморфного кремния с заданным уровнем легирования использовалась установка PlasmaLab 100 (Oxford Instrument). Предварительно с поверхности подложки удалялись загрязнения с помощью ультразвукового воздействия в ацетоне (5 минут), деионизированной воде (5 минут) и изопропиловом спирте (5 минут), после чего поверхность подложки высушивалась под потоком сжатого воздуха. Контроль толщины осажденного аморфного кремния проводился с помощью методов оптической эллипсометрии.

Далее с помощью методов электронной литографии на непроводящих покрытиях формировалась маска для последующего травления кремния. В качестве маски может выступать либо непосредственно негативный электронный резист стойкий к травлению в плазме, либо металл, например, Cr. Перед нанесением электронного резиста поверхность кремния очищалась от загрязнений по проведенной выше процедуре. Резист наносился методом центрифугирования со скоростью вращения 3000 об/мин в течение 1 мин. Нанесенный резист отжигался при температуре 170 °С в течение 12 минут. При этом толщина резиста составляла порядка 70 нм. При проведении электронной литографии на непроводящих подложках, например на кварцевой подложке, для снятия заряда, возникающего в процессе экспонирования, необходимо формирование на поверхности резиста тонкого слоя металла, например, 10 нм слой золота. Данный слой обеспечивает сток зарядов при литографии. Для предотвращения дополнительного экспонирования резиста слой золота следует формировать с помощью термического осаждения, избегая электронное и магнетронное распыление. Отметим, что сам по себе слой легированного аморфного кремния обладает достаточной проводимостью для проведения электронной литографии высокого разрешения.

После проявления электронного резиста проводился этап металлизации. Слой Cr толщиной порядка 30 нм наносился методом электронного распыления металла в

установке BockEdwards Auto 500. Процесс формирования металлической маски под последующее травление кремния завершился процедурой взрывного удаления остатков резиста. Контроль качества литографии и диагностика размеров сформированных структур проводилась с помощью СЭМ. На Рис. 2.10 представлено СЭМ изображения маски из Cr на поверхности аморфного Si в виде упорядоченного массива нанодисков.

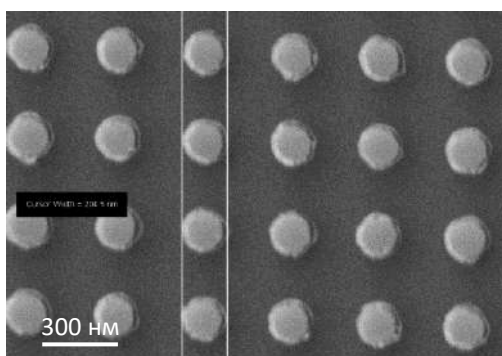


Рисунок 2.10. СЭМ изображения маски из Cr в виде массивов нанодисков, сформированных с помощью электронной литографии на поверхности аморфного Si.

Таблица 2.1. Параметры травления аморфного кремния в индуктивно-связанной плазме в смеси газов SF₆ и O₂.

Параметр	Значение
Поток SF ₆	36 sccm
Поток O ₂	4 sccm
Давление в камере	10 mTorr
Температура держателя образцов	-28 °C
Мощность ICP	900W
Мощность плазмы RF	5W
Время травления	1 мин

Дальнейшее травление слоя аморфного кремния через металлическую маску осуществлялось с помощью плазмо-химического травления в индуктивно-связанной плазме в смеси газов SF_6 и O_2 в установке PlasmaLab 100 (Oxford Instruments). Скорость травления и наклон вертикальной стенки наноструктуры зависели от технологических параметров травления. При создании кремниевых наноструктур использовались параметры, представленные в таблице 2.1. После травления хромовая маска селективно удалялась с помощью жидкостного травления в смеси перхлорной кислоты и цериевого нитрата аммония. На Рис. 2.11 приведено схематическое изображение технологических этапов формирования наноструктур из аморфного кремния.

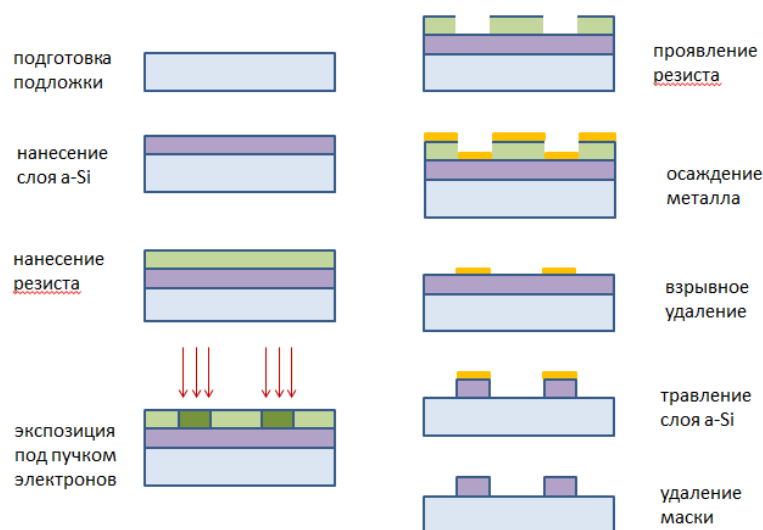


Рисунок 2.11. Схематическое изображение технологического процесса создания массивов наноструктур из аморфного кремния на непроводящей подложке с помощью электронной литографии.

На Рис. 2.12 представлены СЭМ изображения массива наноструктур из аморфного кремния сразу после плазмо-химического травления, и после селективного удаления металлической маски. Видно, что при выбранных режимах травления кремниевые структуры обладают формой усеченного конуса, что свидетельствует о неvertикальности стенок травления Si.

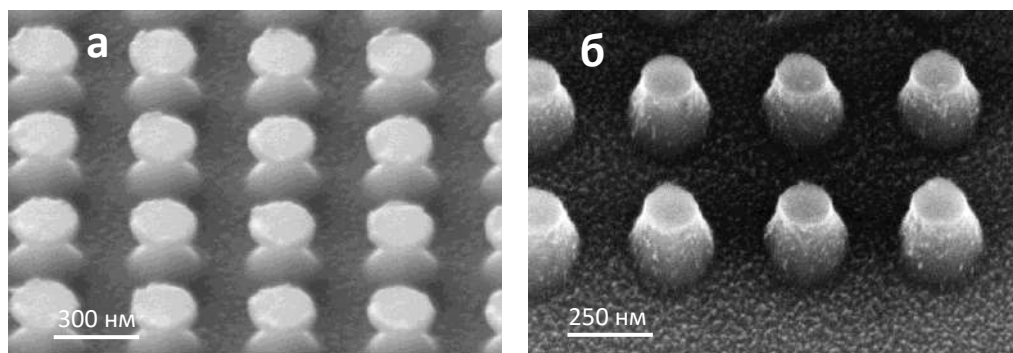


Рисунок 2.12. СЭМ изображения кремниевых нанодисков с Cr маской (а) и после ее удаления (б).

Оптический отклик создаваемых кремниевых наноструктур, характеризующийся наличием электрического и магнитного дипольных резонансов (а также мод более старших порядков), зависит от формы наноструктур, в том числе от высоты усеченного конуса и от диаметров его оснований.

Как было показано ранее, металлическая маска для травления в индуктивно-связанной плазме выполняет вспомогательную роль и впоследствии селективно удаляется. Однако представленный метод позволяет создавать гибридные металл-диэлектрические наноструктуры (Рис. 2.12 а), в особенности, если в качестве материала для маски травления используются металлы, такие как золото или платина. Уникальные оптические свойства таких гибридных систем определяются спектральным перекрытием оптических Ми мод в металлической и кремниевой наноструктурах. Точное совпадение спектрального положения плазмонного резонанса металлической наноструктуры с магнитными или электрическими резонансами диэлектрической наноструктуры может влиять на оптические свойства всей системы в целом [217-219]. Отметим при этом, что ввиду высокого значения показателя преломления материала диэлектрической структуры, размеры плазмонной и диэлектрической наноструктур в гибридной системе должны сильно различаться [220], что подразумевает использование многостадийного процесса изготовления.

Как видно из Рис. 2.12 а), и следуя логике формирования наноструктур, латеральные размеры металлического диска определяют латеральные

геометрические размеры кремниевого усеченного конуса и резонансы Ми для данных структур не перекрываются. Для преодоления данного ограничения может применяться метод плавления наноструктур под действием фемтосекундного (fs) излучения [A25]. Ввиду того, что температура плавления кремния и золота отличается более чем на 350 °С, выбором энергии fs излучения можно достичь режимов, при которых происходит плавление золотого диска, расположенного на вершине гибридной структуры, без изменения формы кремниевого основания. При плавлении металлического диска за счет сил поверхностного натяжения при определенных условиях форма золотой наноструктуры может стать сферической [A21]. При этом, т.к. объем металлической структуры сохраняется, диаметр золотой частицы будет существенно меньше исходного диаметра диска. Другими словами, тепловая обработка металл-диэлектрической гибридной наноструктуры при fs облучении может прецизионно менять форму и геометрические размеры металлической структуры, без изменения диэлектрической, что может приводить к выполнению условия перекрытия оптических резонансов металлической и диэлектрической структур [A22].

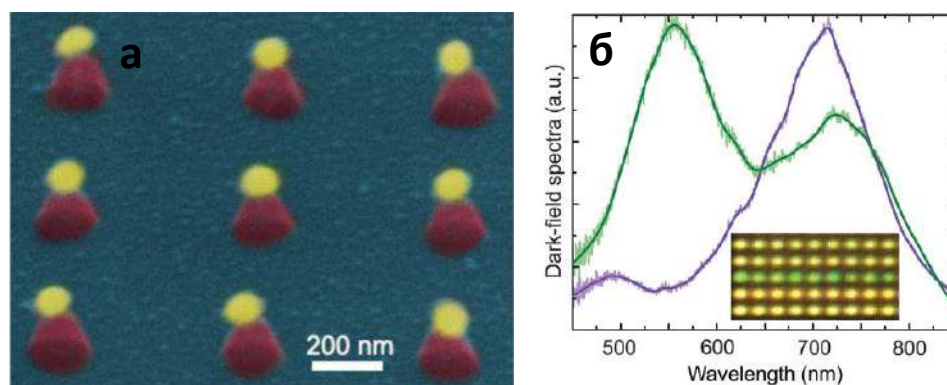


Рисунок 2.13. (а) СЭМ изображение массива гибридных наноструктур после облучения fs лазером, сформированных с помощью электронной литографии (цвета изображения изменены для наглядности). (б) Темнопольные спектры рассеяния от массива гибридных наноструктур до (синяя линия) и после (зеленая линия) обработки fs лазером. На вставке представлено темнопольное оптическое изображение массива гибридных наноструктур, один ряд которого модифицирован с помощью fs излучения.

На Рис. 2.13 а) представлено СЭМ изображение массива гибридных наноструктур, сформированных на подложках плавленого кварца, после облучения fs лазером. Видно, что форма золотой частицы является близкой к сферической и диаметр золотой сферы менее диаметра основания кремниевого конуса. Исходная толщина золотого диска составляла 20 нм, высота кремниевого конуса – 200 нм, диаметры нижнего и верхнего кремниевого конуса – 150 нм и 50 нм, соответственно.

На Рис. 2.13 б) представлены спектры оптического рассеяния золото-кремниевых гибридных наноструктур, полученные в темнопольном режиме, до и после обработки fs излучением [A21]. Видно, что спектры рассеяния отличаются кардинально, проявляется резонансное усиление сигнала на длине волны около 550 нм. На вставке к Рис. 2.13 б) продемонстрировано изменение оптических свойств металл-диэлектрических наноструктур после облучения fs-лазером. Изменение спектров рассеяния связано с изменением спектрального положения резонанса Ми для золотой наночастицы и перекрытием его с резонансами кремниевого усеченного наноконуса.

Таким образом, комбинация методов электронной литографии, термического и газофазного осаждения металлических и диэлектрических слоев, плазмо-химического и жидкостного травления позволяет создавать кремниевые наноструктуры, а также гибридные металл-диэлектрические наноструктуры на поверхности непроводящих прозрачных подложек.

2.4. Формирование мез в полупроводниковой матрице с квантовыми точками для однофотонных источников излучения

Однофотонные источники излучения видимого спектрального диапазона на основе эпитаксиальных полупроводниковых квантовых точек (КТ) являются чрезвычайно востребованными при создании защищенных систем передачи данных. С одной стороны, на текущий момент существуют технологические сложности воспроизводимого эпитаксиального синтеза подобных структур. С другой стороны, часто подобные системы эффективно работают только при низких температурах. Существуют физические ограничения, определяющие возможность выделения

узких неперекрывающихся линий излучения одиночных экситонов и биэкситонов. Эмиссия одиночных фотонов в структурах с квантовыми точками была продемонстрирована для различных систем соединений A3B5 и A2B6, в том числе для КТ CdSe/ZnSe [221] и CdTe/ZnTe [222].

В данном разделе рассматриваются методы формирования мез в полупроводниковых гетероструктурах A2B6 с квантовыми точками для создания источников однофотонного излучения с помощью комплексной методики, объединяющей электронную литографию и реактивное ионное травление.

Исследуемые структуры были выращены с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии и представляли собой CdTe КТ в матрице ZnTe. При этом использовался режим термической активации при МПЭ [223, A26]. Глубина залегания слоя с CdTe квантовыми точками составляла 20 нм от поверхности полупроводниковой структуры. Поверхностная плотность КТ в эпитаксиальных структурах оценивалась на уровне 10^{10} см⁻², спектры фотолюминесценции (ФЛ) от массива КТ демонстрировали уширенные пики в области основной линии равной 2,1 эВ при ширине линии порядка 0,2 эВ. Для выделения одиночных линий ФЛ от одиночных КТ требуется развитие методов создания мез с субмикронным диаметром в полупроводниковой подложке, пространственно ограничивающих количество возбуждаемых квантовых точек.

При формировании относительно неглубоких полупроводниковых мез обычно используют сухое реактивное ионное травление в Ar⁺ плазме. В данном случае глубина травления должна была составлять порядка 30 нм. При создании мез с помощью сухого травления требуется формирование маски стойкой к физическому распылению под пучком ионов Ar⁺. В качестве такой маски могут выступать металлы, например, Cr. При этом после реактивного травления требуется селективное удаление металлического слоя с полупроводниковой структуры, что затруднено в случае CdTe/ZnTe квантовых точек.

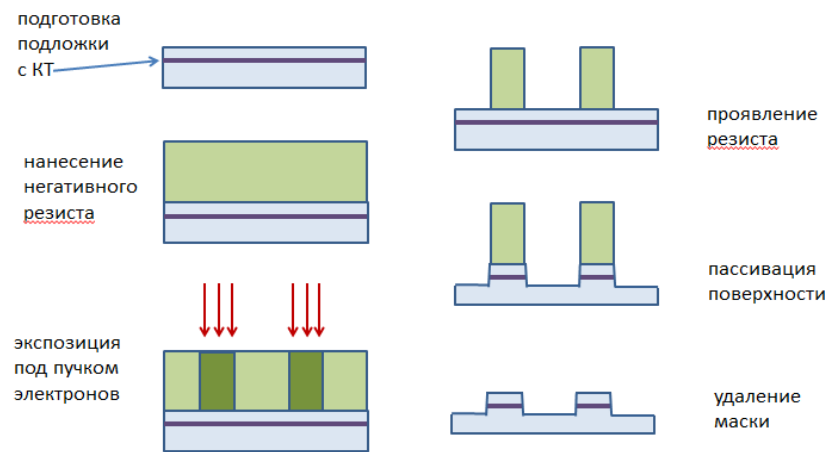


Рисунок 2.14. Схематическое изображение технологического процесса создания массивов мез полупроводниковых слоев с квантовыми точками (КТ) с помощью электронной литографии.

Для преодоления данных ограничений использовался негативный резист MaN-2403 физически стойкий к травлению ионами Ar^+ . На первом этапе на поверхность полупроводниковой гетероструктуры с массивом CdTe/ZnTe квантовых точек методом центрифугирования наносился слой негативного электронного резиста MaN толщиной более 1 мкм. Далее с помощью электронной литографии проводилось экспонирование резиста для формирования мез в виде массивов дисков. После проявления резиста (удалялись не экспонированные области) на поверхности структуры формировались диски из резиста диаметром (200-1000) нм с высоким аспектным отношением высоты к диаметру. Данные полимерные структуры использовались в качестве маски при последующем сухом травлении полупроводниковых слоев в ионной плазме Ar^+ в течении 1 мин. При необходимости после процесса травления полимерная маска из резиста селективно удалялась. На Рис. 2.14 представлено схематическое изображение этапов формирования полупроводниковых мез.

Результаты формирования мез визуализировались с помощью СЭМ. На Рис. 2.15 представлены СЭМ изображения массива мез и одиночной мезы диаметром 200 нм. Полимерная маска из резиста является оптически прозрачной для видимого диапазона. Таким образом, ввиду высокого аспектного отношения и своей заостренной формы, формируемой при травлении в плазме, полимерная маска

выступает в качестве волновода для излучения света из полупроводниковой мезы, что дополнительно увеличивает эффективность излучения фотонов в направлении ортогональном плоскости подложки.

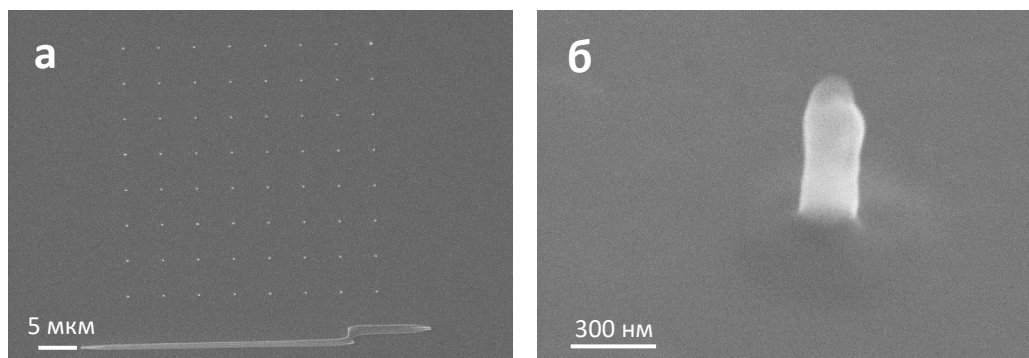


Рисунок 2.15. СЭМ изображения массива (а) и одиночной полупроводниковой мезы (б) с полимерной маской из резиста, сформированной с помощью электронной литографии.

На Рис. 2.16 а) приведены экспериментальные данные ФЛ от сформированных одиночных полупроводниковых мез с диаметром 200 нм, измеренные при температуре 8К [A26]. Длина волны лазерного возбуждения составляла 404 нм, применялась конфокальная схема измерений. Видно, что на спектре излучения мезы присутствуют только две линии излучения, при этом ширина линии составляет порядка 0,3 мэВ.

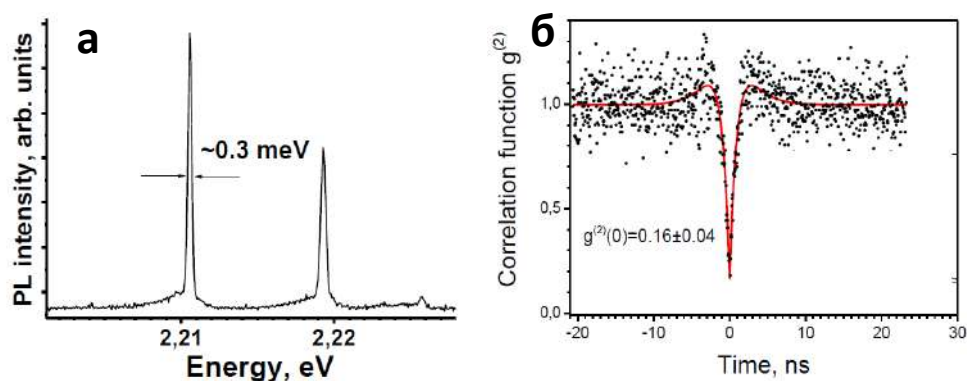


Рисунок 2.16. (а) Спектр ФЛ от одиночной мезы с CdTe/ZnTe КТ с диаметром 200 нм, измеренные при температуре 8 К. (б) Зависимость автокорреляционной функции второго порядка $g^{(2)}$ от времени для одиночной мезы диаметром 200 нм.

На Рис. 2.16 б) приведены результаты измерений автокорреляционной функции второго порядка $g^{(2)}(t)$. Отметим, что значение $g^{(2)}(0)$ составляет менее 0,2, что является достоверным свидетельством однофотонной статистики излучения.

Таким образом, комплексная методика, объединяющая методы электронной литографии по негативному полимерному резисту и сухого травления в реактивной ионной плазме, позволяет формировать мезы с субмикронными диаметрами в полупроводниковых гетероструктурах А2В6 с квантовыми точками, что может быть использовано при создании источников однофотонного излучения [А27].

2.5. Манипулирование одиночными микро- и наночастицами под сфокусированным электронным или оптическим пучком.

В данном разделе представлено развитие метода манипулирования микро- и наночастицами при взаимодействии с сфокусированными электронным или лазерным пучком, реализованный в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) или конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (КЛСМ) и позволяющий перемещать микро- и наноразмерные объекты как в условиях вакуума, так и при атмосферном давлении. При этом процесс и результат перемещения объектов манипулирования визуализируется в режиме реального времени с высоким пространственным разрешением. Рассматриваемый метод манипулирования основывается на взаимодействии металлического острия и наночастицы в присутствии сфокусированного электронного пучка или сфокусированного лазерного излучения.

На первом этапе подложка с нанообъектами для манипулирования располагается на столике образцов в вакуумной камере СЭМ. Местоположение наночастицы на исходной подложке определяется с помощью визуализации в СЭМ. Далее в область сканирования вводится металлическое острие, расположенное на интегрированном в камеру СЭМ микроманипуляторе. При этом металлическое острие не заземлено с корпусом микроскопа и заряжается под действием сфокусированного электронного пучка. Острие подводится к наночастице на расстояние менее 10 нм или вводится в соприкосновение с ней. Под действием

возникающей диэлектрофоретической силы наночастица «подхватывается» на незаземленное острие. Далее острие с объектом манипулирования может быть перемещено в заданную точку пространства, например, над другой подложкой. При соприкосновении наночастицы, расположенной на острие микроманипулятора, с подложкой может произойти «сброс» наночастицы, что завершает процесс перемещения. Все этапы манипулирования визуализируются в режиме реального времени в СЭМ. На Рис. 2.17 представлено схематическое изображение установки манипулирования наночастицами под сфокусированным электронным пучком.

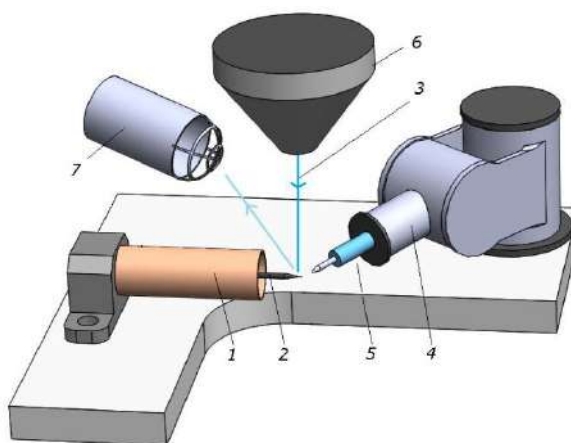


Рисунок 2.17. Схематическое изображение установки для манипулирования микро- и наночастицами под сфокусированным электронным пучком. 1 - держатель образца, 2 - образец, 3 - сфокусированный электронный пучок, 4 - микроманипулятор, 5 - острие манипулятора, 6 - конденсорная линза СЭМ, 7 - детектор вторичных электронов СЭМ.

Отметим, что подобный процесс перемещения может быть реализован при атмосферных условиях при использовании сфокусированного лазерного излучения в КЛСМ и микроманипулятора с металлическим острием, интегрированным в рабочем пространстве КЛСМ.

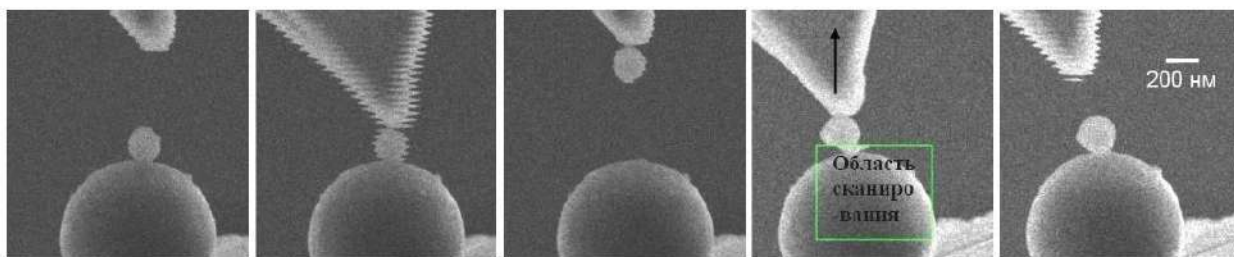


Рисунок 2.18. СЭМ изображения процесса манипулирования одиночной Al_2O_3 частицей диаметром 200 нм.

На Рис. 2.18 представлена серия СЭМ изображений, демонстрирующих процесс манипулирования одиночной Al_2O_3 частицей диаметром 200 нм. Вначале наночастица подхватывается на проводящее незаземленное острие, после чего располагается в другом месте подложки. Экспериментально продемонстрирована возможность манипулирования наночастицами, обладающими различной формы (не только сферической) и состоящими из различных материалов, включая, W, Si, Au, BaTiO_3 и пр.

Процесс взаимодействия металлического острия и наночастицы при экспозиции под сфокусированным электронным пучком можно описать следующим образом. Незаземленное металлическое острие заряжается под пучком электронов, причем процесс зарядки идет до тех пор, пока ток автоэмиссии с острия не уравнивает ток от пучка электронов, удерживаемых в острие. Под действием электростатического поля заряженного острия диэлектрическая наночастица на поверхности исходной подложки поляризуется, и между острием и наночастицей возникает притягивающая диэлектрофоретическая сила, зависящая от расстояния острие-наночастица. С другой стороны, наночастица на поверхности подложки удерживается различными силами, в том числе силой Ван-дер-Ваальса, силой адгезии, электростатической силой и пр. Захват наночастицы на острие происходит при превышении диэлектрофоретической силы между острием и наночастицей над силами, действующими между подложкой и наночастицей. После перемещения острия с наночастицей в пространстве при касании наночастицы в другом месте подложки возможна ситуация, при которой нормальная компонента сил подложка-

наночастица превышает нормальную компоненту диэлектрофоретической силы острие-наночастицы, что обуславливает фиксацию наночастицы на подложке.

Рассмотрим случай взаимодействия двух частиц и металлического острья, представленный на Рис. 2.18. В данном случае Al_2O_3 микрочастица является подложкой, на которую перемещается вторая Al_2O_3 наночастица. Если считать, что сила взаимодействия F_{SNP} между подложкой и наночастицей определяется только силой Ван-дер-Ваальса, то можно записать выражение:

$$F_{SNP} = F_{VDV} = \frac{A}{6} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{1}{Z_0^2} \quad (2.1)$$

где R_1 и R_2 – радиусы взаимодействующих частиц, A – постоянная Хамакера, равная для Al_2O_3 значению $1,5 \cdot 10^{-19}$ Дж [224], Z_0 – контактное расстояние, принятое за 0,25 нм, с учетом наличия монослоя воды между частицами [225].

Диэлектрофоретическая сила F_D , действующая на диэлектрическую частицу со стороны заряженного острья, определяется как интеграл произведения вектора поляризации данной частицы на градиент электрического поля, рассчитанный по объему частицы:

$$F_D = \int_V P \cdot \nabla E dV \quad (2.2)$$

где P – вектор поляризации частицы, ∇E – градиент электростатического поля, создаваемого заряженным острием. Зависимость плотности тока полевой эмиссии с вершины металлического острья на величину напряженности электростатического поля определяется уравнением Фаулера – Нордгейма [226].

На Рис. 2.19 представлено схематическое изображение рассматриваемой модели и приведены результаты численного моделирования зависимостей диэлектрофоретической силы, действующей между металлическим острием и Al_2O_3 наночастицей, и силы Ван-дер-Ваальса, действующей между Al_2O_3 наночастицей и Al_2O_3 микрочастицей (выступающей в качестве подложки), от расстояния между наночастицей и острием [A14, A15]. Также показано распределение электростатического поля вокруг заряженного металлического острья.

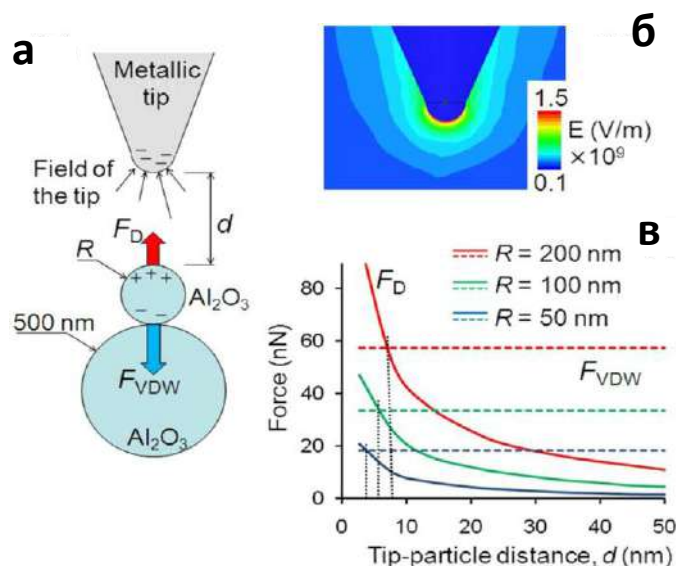


Рисунок 2.19. (а) Схематическое изображение модели взаимодействия металлического острья и Al_2O_3 наночастицы. (б) Распределение электростатического поля вокруг заряженного металлического острья. (в) Зависимости диэлектрофоретической силы между острием и наночастицей, а также силы Ван-дер-Ваальса между наночастицей и подложкой от расстояния острие-наночастица.

В соответствии с результатами, представленными на Рис. 2.19, на расстояниях между наночастицей и острием меньших 10 нм, диэлектрофоретическая сила превышает силу Ван-дер-Ваальса и возможен переход наночастицы с подложки на острие. Отметим, что предложенная модель является скорее качественной и не учитывает влияние заряда электронным пучком самой наночастицы, наличие сил адгезии между наночастицей и подложкой, неточность описания взаимодействия наночастицы и подложки (выражение (2.1)).

Примеры практического применения описанного метода к манипулированию частицами под сфокусированным электронным пучком при создании микро- и наноструктур приведены в разделах 3.2 и 4.4. Также описанный метод позволяет создавать функциональные коллоидные зонды за счет фиксации одиночных микро- и наночастиц на вершине кремниевых кантилеверов. На Рис. 2.20 представлено СЭМ изображение вершины кантилевера с одиночной сферой субмикронного размера.

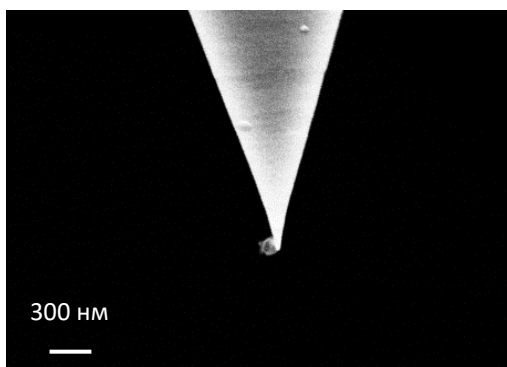


Рисунок 2.20. СЭМ изображение вершины Si кантилевера с одиночной наносферой.

Отметим, что данный метод манипулирования позволяет не только создавать различные микро- и наноструктуры, но может быть использован при исследовании свойства самих наночастиц, например, оптических. Известно, что диэлектрическая проницаемость окружающей среды имеет сильное влияние на оптические свойства диэлектрических резонаторов из материалов с высоким показателем преломления [227, 228]. Наночастицы с высоким показателем преломления, расположенные на стеклянных подложках, характеризуются уменьшенной эффективностью рассеяния падающего света [229]. В случае расположения наночастиц на металлических проводящих подложках наблюдается усиление рассеяния, что связано с взаимодействием электрического диполя, наводимого в наночастице, с его отражением в металле [230].

С использованием предложенного метода переноса частиц было показано, что расположение Si наносферы на поверхности стекла, покрытого слоем золота, при определенных условиях приводит к более, чем двукратному усилению добротности пика рассеяния оптического магнитного дипольного момента частицы, а также подавлению рассеяния, связанного с электрическим дипольным моментом [A28].

Развитие рассмотренного метода переноса микро- и наночастиц с помощью иглы микроманипулятора под действием сфокусированного электронного пучка распространяется на манипулирование частицами при воздушных условиях. Применение сфокусированного лазерного излучения позволяет проводить манипулирование частицами субмикронного размера при атмосферных условиях при использовании иглы манипулятора, интегрированного в рабочее пространство

конфокального лазерного сканирующего микроскопа. На Рис. 2.21 представлено схематическое изображение установки манипулирования наночастицами под сфокусированным лазерным излучением.

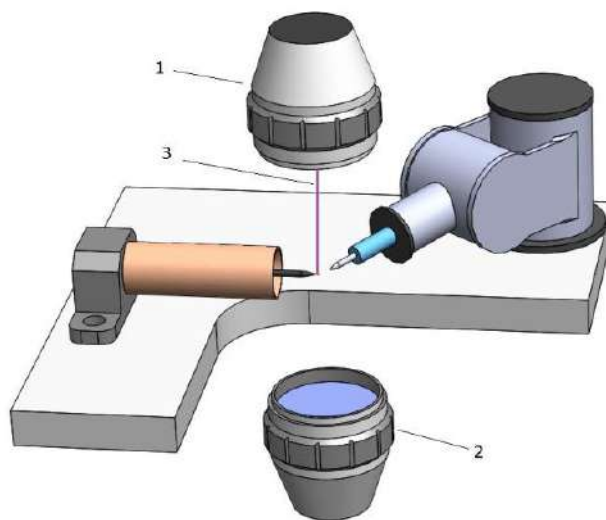


Рисунок 2.21. Схематическое изображение установки для манипулирования частицами субмикронного размера под сфокусированным лазерным излучением. 1, 2 - оптические объективы, 3 - сфокусированное лазерное излучение.

На Рис. 2.22 а) представлено оптическое изображение одиночного нановискера, локализованного на вершине металлического острья, полученное в КЛСМ при длине волны лазерного излучения 405 нм. На вершину острья, вставленного в микроманипулятор, интегрированный в рабочее пространство КЛСМ, с поверхности Si подложки с высаженными частицами подхватывалась одиночная микрочастица. Процесс подхвата был аналогичен процессу для захвата частиц под сфокусированным электронным пучком и контролировался в КЛСМ в режиме реально времени. Далее острья с нановискером и с микрочастицей совмещались в пространстве (Рис. 2.22 б) и происходил перенос микрочастицы с вершины исходного острья на свободный конец нановискера. На Рис. 2.22 в) представлено оптическое КЛСМ изображение металлического острья с нановискером, на вершине которого локализована одиночная микрочастица.

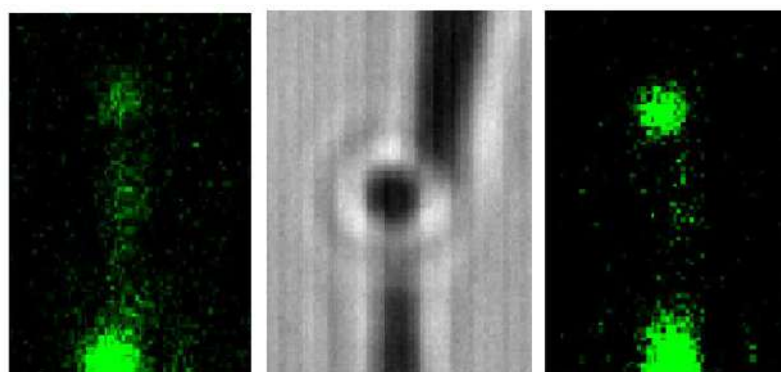


Рисунок 2.22. КЛСМ оптические изображения одиночного нановискера на вершине металлического острия (а), двух металлических острий с одиночным нановискером и одиночной микрочастицей (б), металлического острия с нановискером, на вершине которого локализована одиночная микрочастица (в).

Таким образом, объединение микроманипулятора с острой металлической иглой и сфокусированного электронного пучка или сфокусированного лазерного излучения позволяет проводить перемещение в пространстве одиночных микро- или наночастиц в условиях вакуума или при атмосферном давлении при непрерывной визуализации процесса манипулирования.

2.6. Манипулирование и подвешивание над поверхностью подложки одиночных листов двумерных Ван-дер-Ваальсовых материалов.

Поведение носителей заряда в графене, одноатомном слое углерода с плотной гексагональной упаковкой, часто описывают как поведение релятивистских безмассовых Дираковских фермионов, с линейными дисперсионными энергетическими зависимостями и исчезающей плотностью состояний в Дираковской точке. Такие необычные свойства позволяют создать новые нанoeлектронные устройства с недостижимыми ранее свойствами, в которых, среди прочего, реализуется баллистический транспорт носителей заряда [230-232]. Основное предположение при рассмотрении такого поведения носителей заряда в графене основывается на том, что графен не взаимодействует с окружающей средой. Тем не менее, наличие атмосферы [233], и тем более подложки [234], может вносить

существенное влияние на транспортные свойства в графене. К примеру, подвижность носителей заряда в графене, высаженном на подложку Si/SiO₂, существенно занижена по сравнению с теоретическими предсказаниями в виду наличия захваченных зарядов в оксидном слое или загрязнений на интерфейсе графен-подложка [235, 236]. В дополнение, атомарная шероховатость подложки приносит рассеивающие центры, что так же уменьшает подвижность носителей заряда в графене [237]. Для уменьшения негативного влияния подложки в качестве поддерживающего материала используют двумерные непроводящие Ван-дер-Ваальсовы материалы, например, атомарногладкий h-BN [238, 239], либо создают структуры на основе подвешенного графена [240, A18].

Данный раздел посвящен описанию созданной комплексной методики манипулирования и подвешивания одиночных чешуек графена с помощью применения мембран, оптической литографии, термического осаждения металлов в вакууме и жидкостного травления.

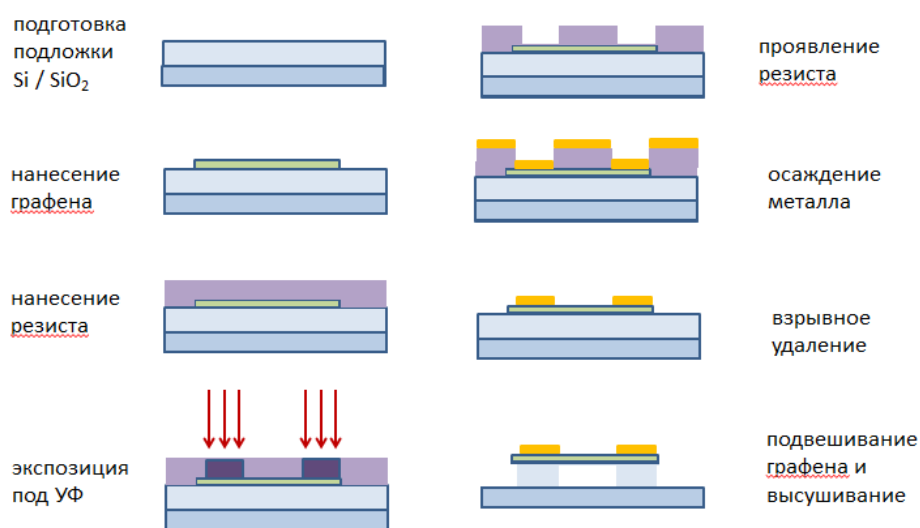


Рисунок 2.23. Схематическое изображение технологического процесса формирования структур подвешенного графена с помощью лазерной оптической литографии.

Структуры на основе графена создавались на Si подложках с оксидом толщиной 290 нм. Данная толщина оксида позволяет по контрасту выявлять однослойные и двуслойные чешуйки графена. Кусок объемного графита высокого

кристаллического совершенства прижимался к поверхности скотча, после чего с использованием того же скотча производилось щепление многослойных листов графена. Далее данный скотч прижимался к поверхности Si/SiO₂ подложки и производился перенос листов графена со скотча на подложку. С использованием оптического микроскопа на поверхности Si/SiO₂ подложки выявлялись чешуйки графена с одноатомной толщиной. С помощью лазерной оптической литографии и термического напыления металлов в вакууме к выбранным чешуйкам графена формировались Ti / Au контакты с толщиной 3 нм / 100 нм. Подслоем Ti использовался для повышения адгезии золота к поверхности Si/SiO₂ подложки. Далее, используя жидкостное травление в буферизованном растворе HF, слой SiO₂ частично удалялся. При этом слой SiO₂ не травился под золотыми контактами, и чешуйки графена подвешивались между Ti / Au контактами над подложкой.

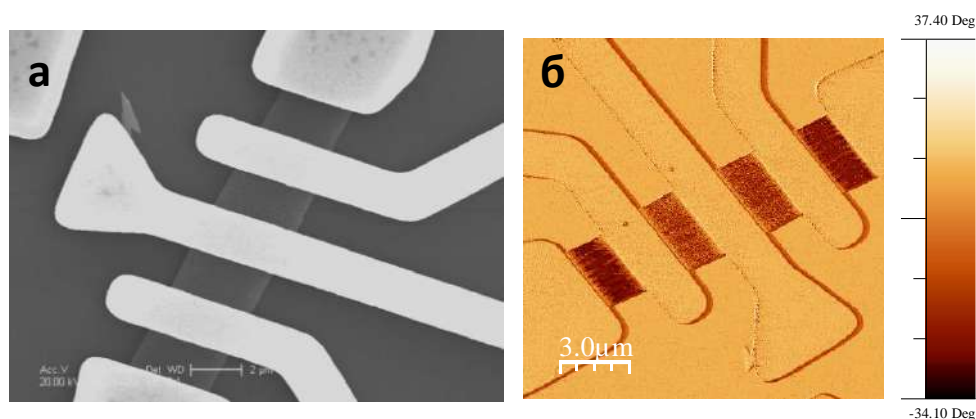


Рисунок 2.24. СЭМ (а) и АСМ (б) изображения листа графена, подвешенного над подложкой Si/SiO₂ между контактами Ti/Au.

Отметим, что процесс травления в буферизованном растворе HF останавливался в воде, имеющей относительно большое значение энергии поверхностного натяжения, что приводило к деформации листов подвешенного графена при высушивании. Для преодоления данной технологической проблемы использовался метод высушивания в жидкости CO₂ при давлении, превышающем значение в критической точке (сверхкритическое высушивание). На Рис. 2.23 представлено схематическое изображение процесса формирования структур подвешенного графена. Отметим, что проведение дополнительной оптической

Литографии с травлением в кислородной плазме позволяет формировать мезы заданной формы из исходного листа графена. С использованием описанной технологии могут быть созданы структуры на основе подвешенного графена с двухточечной и четырехточечной схемой расположения контактов.

Процесс формирования структур подвешенного графена завершался при визуализации в СЭМ или АСМ. На Рис. 2.24 представлены СЭМ и АСМ изображения одной и той же структуры на основе подвешенного графена с двухточечной схемой расположения контактов. Отметим, что прочность листа подвешенного графена с одноатомной толщиной достаточна для АСМ визуализации в контактной моде.

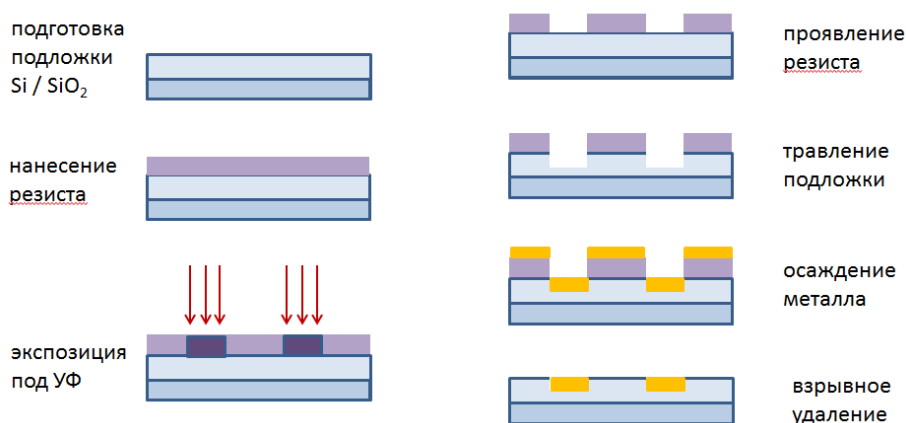


Рисунок 2.25. Схематическое изображение технологического процесса подготовки Si/SiO₂ подложки с утопленными металлическими контактами.

Для увеличения механической стабильности и стабильности электрического контакта возможна реализация схемы структуры, при которой лист подвешенного графена зажимается между двумя металлическими контактами, что предотвращает смещение и сворачивание листа графена. Для реализации данной схемы с помощью лазерной оптической литографии и жидкостного травления в буферизованном растворе HF по маске из оптического резиста на поверхности подложки Si/SiO₂ предварительно формировались канавки с толщиной, не превосходящей толщину оксида. Далее эти канавки заполнялись золотом с помощью термического напыления металлов в вакууме и взрывного удаления остатков резиста, причем

маской выступал тот же оптический резист, что использовался при жидкостном травлении на предыдущем этапе. Таким образом, в подложке Si/SiO₂ формировались утопленные металлические контакты. На Рис. 2.25 представлено схематическое изображение этапов подготовки Si/SiO₂ подложки с утопленными металлическими контактами.

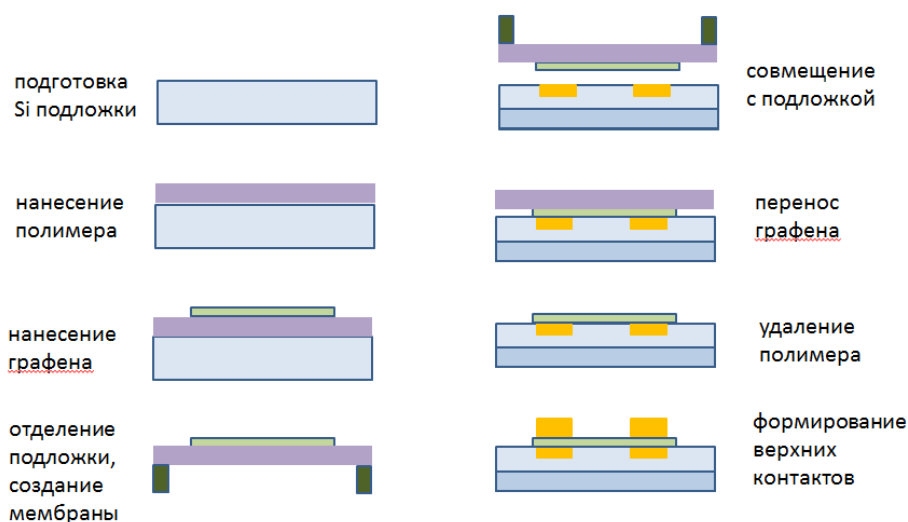


Рисунок 2.26. Схематическое изображение технологического процесса формирования структур подвешенного графена зажатого с двух сторон металлическими контактами с помощью лазерной оптической литографии.

Далее с использование метода щепления графита скотчем на поверхность тонкого прозрачного полимерного слоя, нанесенного методом центрифугирования на Si подложку, переносились чешуйки графена путем прижимания скотча. На следующем этапе тонкий полимерный слой с чешуйками графена отделялся от исходной подложки. Данный слой натягивался как мембрана на металлическую рамку. Далее мембрана с чешуйками графена располагалась над Si/SiO₂ подложкой с предварительно сформированными утопленными металлическими контактами, и поверхность мембраны с листами графена приводилась в соприкосновение с подложкой. После чего производилось жидкостное селективное растворение мембраны. Таким образом, на предварительно сформированные контакты переносились чешуйки графена. Формирование структуры завершалась созданием верхних Ti/Au контактов и частичным удалением слоя SiO₂ с помощью процедур,

описанных выше. На Рис. 2.26 представлено схематическое изображение этапов формирования структур на основе подвешенного графена, зажатого между металлическими контактами.

На Рис. 2.27 представлены оптическое и СЭМ изображения структур на основе листов подвешенного графена, зажатых между металлическими контактами. Нижние контакты представляли собой упорядоченный массив металлических полосок или дисков микронных размеров, утопленных в Si/SiO₂ подложку.

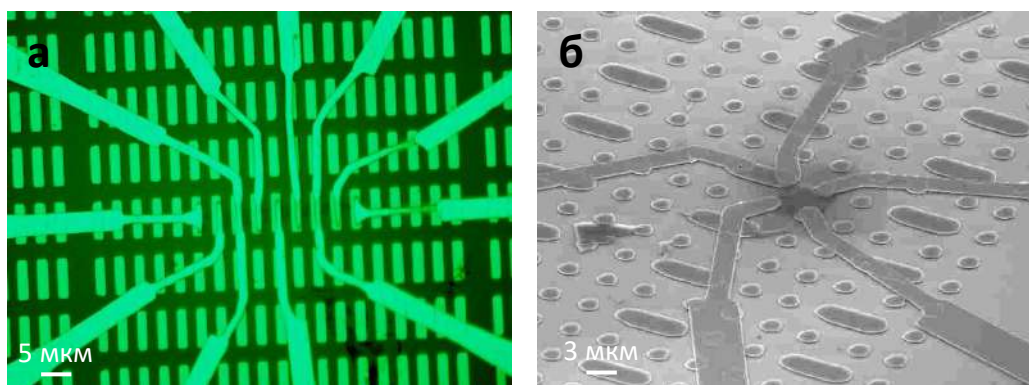


Рисунок 2.27. Оптическое (а) и СЭМ (б) изображения структур на основе листов подвешенного графена, зажатых между металлическими контактами.

Отметим, что описанные методы позволяют создавать структуры на основе подвешенных чешуек различных Ван-дер-Ваальсовых двумерных материалов. На Рис. 2.28 представлено СЭМ изображение подвешенной MoS₂ чешуйки.

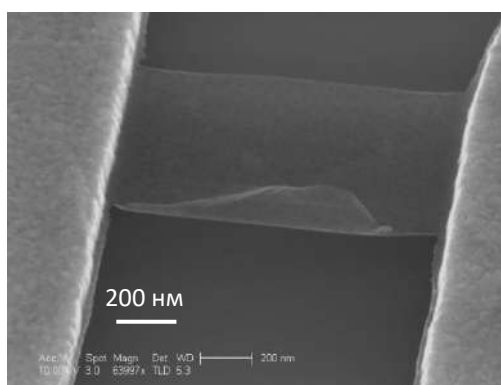


Рисунок 2.28. СЭМ изображение листа MoS₂, подвешенного над подложкой Si/SiO₂ между контактами Ti/Au.

Известно, что при формировании наноструктур на основе графена на поверхности чешуек остаются загрязнения, связанные, в том числе, с остатками резиста и используемых растворителей. Для очистки поверхности через слой подвешенного графена в вакууме пропускают ток большой плотности для локального разогрева структуры до температур выше 400 °С. Плотность тока для незажатой геометрии составляет порядка 1 мА/мкм, для геометрии с зажатым листом графена между двумя металлическими контактами плотность тока не превышает 0,2 мА/мкм. Отметим, что при использовании четырехточечной схемы расположения контактов на краях мезы из графена квадратной формы (Рис. 2.27 б) не удавалось достичь однородности протекания тока, и как следствие, однородности разогрева чешуйки, что не позволяло добиться требуемой чистоты поверхности структуры. На Рис. 2.29 представлено СЭМ изображение двух областей (отожженной – нижней и не отоженной – верхней) подвешенного графена при двухточечной схеме расположения контактов. Отчетливо видны следы загрязнения на не отоженном участке подвешенного графена.

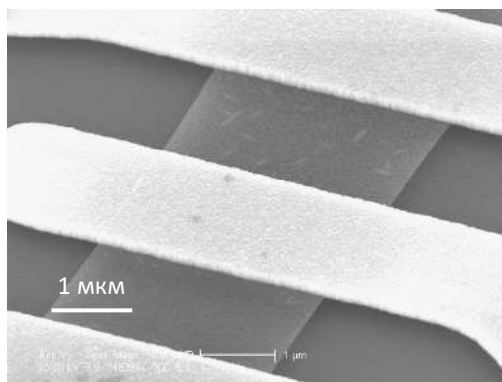


Рисунок 2.29. СЭМ изображение структуры на основе подвешенного графена с отоженным (снизу) и не отоженным (сверху) участками.

На Рис. 2.30 представлены результаты измерения транспортных свойств подвешенного графена, зажато между двумя металлическими контактами при двухточечной схеме расположения контактов [A18]. На Рис. 2.30 а) приведена зависимость сопротивления листа подвешенного графена от электрического напряжения, приложенного к Si подложке (транзисторная геометрия с затвором), при различных температурах. Точка максимального сопротивления структуры

(точка электронейтральности) находится при напряжении $-0,65$ В, что указывает на донорное легирование структуры.

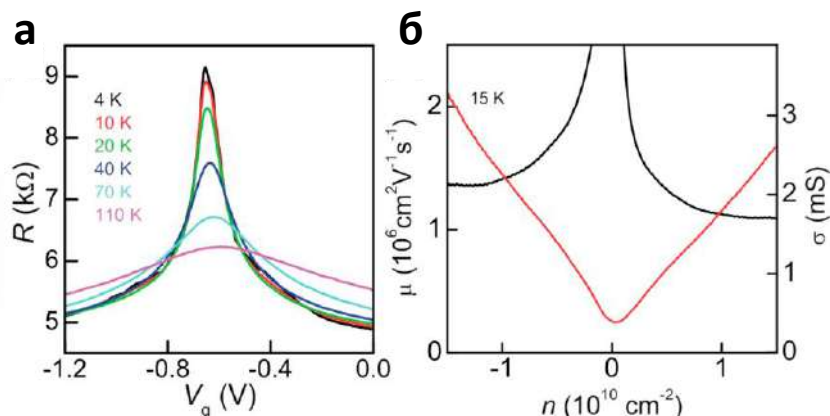


Рисунок 2.30. Зависимость сопротивления листа подвешенного графена от электрического напряжения, приложенного к Si подложке, при различных температурах (а). Зависимости проводимости структуры и подвижности носителей заряда от их концентрации (б).

На Рис. 2.30 б) представлены зависимости проводимости структуры и подвижности носителей заряда от их концентрации. Концентрация носителей заряда определялась по измеренным осцилляциям Шубникова - де Гааза [241, 242]. Подвижность носителей заряда достигала значений $2 \cdot 10^6$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, что более чем на порядок превосходит значения подвижности носителей заряда в листах графена, расположенных на Si/SiO₂ подложках.

Таким образом, комбинация методов лазерной оптической литографии, термического испарения металлов в вакууме, жидкостного травления и переноса мембран позволяет создавать структуры на основе подвешенного графена и других двумерных Ван-дер-Ваальсовых материалов, зажатых между металлическими контактами, в которых реализуется близкий к баллистическому режим транспорта носителей заряда.

Выводы.

Сформулируем основные результаты и выводы на основе Главы 2.

Комплексная методика на основе комбинации методов электронной литографии, термического, газофазного и магнетронного осаждения металлических и диэлектрических слоев, плазмо-химического и жидкостного травления, а также взрывного удаления остатков резистов позволяет создавать металлические и кремниевые наноструктуры, а также гибридные металл-диэлектрические наноструктуры на поверхности проводящих и непроводящих прозрачных подложек.

Комбинация методов электронной литографии с использованием негативного полимерного резиста и сухого травления в реактивной ионной плазме позволяет формировать мезы с субмикронными диаметрами в полупроводниковых гетероструктурах А2В6 с квантовыми точками, что может быть использовано при создании источников однофотонного излучения.

Объединение микроманипулятора с острой металлической иглой и сфокусированного электронного пучка или сфокусированного лазерного излучения позволяет проводить перемещение в пространстве одиночных микро- или наночастиц в условиях вакуума или при атмосферном давлении при непрерывной визуализации процесса манипулирования.

Комплексная методика, объединяющая методы лазерной оптической литографии, термического испарения металлов в вакууме, жидкостного травления и переноса мембран, позволяет создавать структуры на основе подвешенного графена и других двумерных Ван-дер-Ваальсовых материалов, зажатых между металлическими контактами.

Термический отжиг листа подвешенного графена путем пропускания через него токов большой плотности позволяет удалять загрязнения с поверхности структуры и добиваться режима транспорта носителей заряда близкого к баллистическому.

Глава 3. Наноструктуры для управления спектральным составом и направленностью излучения микродисковых лазеров.

Одним из ключевых направлений использования полупроводниковых структур является создание на их основе лазеров для применений в качестве источников излучения в линиях связи. Передача информации с использованием света имеет, как известно, ряд преимуществ перед существующими технологиями, использующими электроны, включая высокую скорость передачи данных, высокую помехоустойчивость и относительно низкое потребление энергии. Для реализации систем электрооптической передачи данных требуется создание эффективных компактных источников излучения, предпочтительно, с одночастотной генерацией и высокой пространственной направленностью излучения с малой угловой расходимостью. Понятно, что классические лазеры на основе резонаторов Фабри-Перро не удовлетворяют данным требованиям.

Одним из потенциальных кандидатов, соответствующим предъявляемым требованиям, являются микродисковые и микрокольцевые лазеры с низким пороговым током, в которых поддерживаются оптические моды шепчущих галерей, перекрываемые со спектром усиления активной области на основе квантовых ям или массивов квантовых точек A3B5 [244]. Однако лазеры данного типа обычно поддерживают генерацию на нескольких частотах, что обусловлено тем фактом, что в ширину спектра усиления квантовых точек попадают несколько оптических мод, поддерживаемых микрорезонатором [245]. Известно, что уменьшение латеральных геометрических размеров резонатора увеличивает межмодовое расстояние между соседними модами шепчущей галереи, что должно приводить к уменьшению числа усиливаемых лазерных мод, однако обычно при этом существенно ухудшаются приборные характеристики лазера [246]. Также следует отметить, что вывод лазерного излучения из микродисковых и микрокольцевых лазеров осуществляется в плоскости параллельной полупроводниковым слоям структуры и не является направленным.

Таким образом, для создания компактных лазерных излучателей на основе микродисковых и микрокольцевых лазеров с модами шепчущей галереи, подходящих для создания электрооптических чипов, необходимо развитие методов

селекции оптических мод лазерных структур, а также методов увеличения направленности лазерного излучения, в том числе в направлении, ортогональном плоскости эпитаксиальных полупроводниковых слоев структуры.

В данной главе рассматриваются созданные методики локальной модификации резонаторов микродисковых и микрокольцевых лазерных структур с оптической накачкой активной области на основе массивов InAs/InGaAs квантовых точек с основной линией излучения 1,28 мкм. Локальная модификация резонаторов микродисковых лазеров основывалась на комплексном методе, включающем осаждение материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ; манипулирование наночастиц под сфокусированным электронным пучком; а также методы, использующие совмещенные электронный и ионный Ga⁺ пучки для прецизионного контролируемого удаления материала.

Слой	Материал	Состав, x	Толщина, нм
10	GaAs		10
9	Al _x Ga(1-x)As	0.3	20
8	5 слоев GaAs		35
7	5 слоев In _x Ga(1-x)As		5
6	5 слоев InAs		0.8
5	GaAs		5
4	Al _x Ga(1-x)As	0.3	20
3	GaAs		100
2	Al _x Ga(1-x)As	0.98	450
1	GaAs		300
0	подложка GaAs		

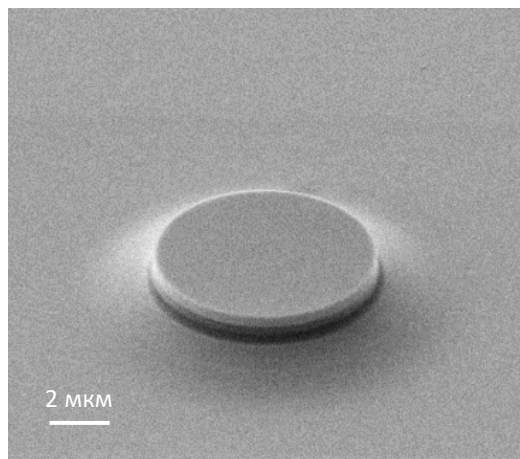


Рисунок 3.1. Описание эпитаксиальных слоев лазерной структуры (а) и СЭМ изображение микродискового лазера (б).

Использовались структуры микролазеров, изготовленные с помощью синтеза эпитаксиальных слоев методом молекулярно-пучковой эпитаксии с последующими постростовыми этапами фотолитографии, плазмохимического травления и оксидирования, формирующими микрорезонатор структуры, а также волноводный слой для оптического ограничения лазерных мод [247]. На Рис. 3.1 представлено

типичное СЭМ изображение исследуемой структуры, а также описание эпитаксиальных полупроводниковых слоев, формируемых активную область и области оптического ограничения лазерной структуры.

Результаты численного моделирования модового состава лазерного резонатора на основе тонкого микродиска показывают, что резонаторе поддерживает распространение оптических мод с различными азимутальным, радиальными и вертикальными порядками [248]. Функцию, описывающую поле электромагнитной волны оптической моды, можно представить в виде произведения трех функций, описывающих распределение поля вдоль окружности волновода, радиуса и в направлении, ортогональном плоскости диска.

3.1. Формирование металл-углеродной наноантенны на боковой поверхности резонатора для увеличения мощности излучения микродискового лазера.

Микродисковые лазеры с активной областью на основе массивов InAs квантовых точек, поддерживающие оптические моды с высокой добротностью, характеризуются высокой эффективностью и низкими пороговыми характеристиками. Для реализации многих практических задач с применением данных лазеров требуется увеличение направленности излучения структур.

Данный раздел посвящен развитию метода осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка для увеличения эффективности вывода излучения из микродисковых лазеров в вертикальном направлении за счет создания оптических плазмонных металлических наноантенн на поверхности резонаторов.

Плазмонные оптические наноантенны, благодаря своей способности фокусирования и локализации электромагнитной волны в объеме с субволновыми размерами, позволяют усиливать падающую волну [249, 250], а также формировать требуемую направленность оптического излучения в дальнем поле [251-253]. За счет данных уникальных свойств плазмонные антенны используются в различных областях оптической микроскопии и спектроскопии, нелинейной оптика [254] и пр.

На Рис. 3.2 представлены схематические изображения микродискового лазера с металлической наноантенной. Оптическая мода лазерного резонатора взаимодействует с металлической наноантенной, расположенной в непосредственной близости от боковой поверхности резонатора, возбуждая в антенне поверхностный плазмон-поляритон, который в свою очередь распространяется вдоль наноантенны и переходит в объемную волну (рассеивается) на ее вершине.

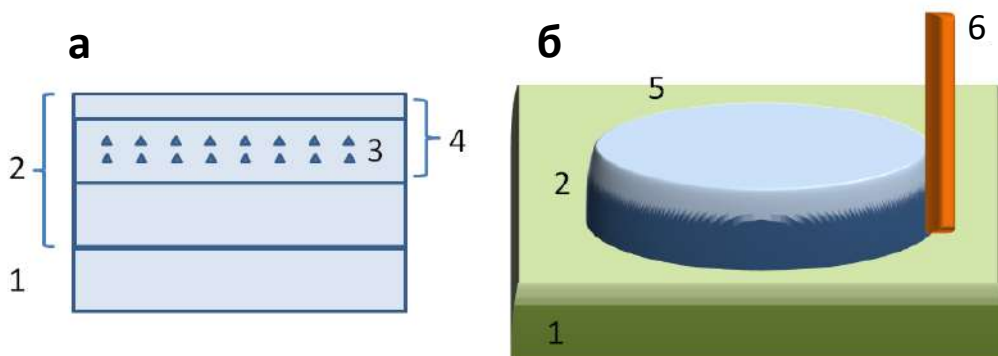


Рисунок 3.2. (а) Схематическое изображение сечения микродискового лазера, 1 – подложка, 2 – эпитаксиальная полупроводниковая структура, 3 – активная область на основе массивов квантовых точек, 4 – волноводный слой. (б) Схематическое изображение микродискового лазера с металлической наноантенной, 5 – микродисковый микрорезонатор, 6 – металлическая наноантенна на боковой поверхности микрорезонатора.

Формирование наноантенны обеспечивалось методом осаждения материала Pt/C под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газ-прекурсоров $C_9H_{16}Pt$ в камере СЭМ, подробное описание которого представлено в разделе 4.1. Полупроводниковая подложка с микродисковыми лазерами располагалась на столике СЭМ, в режиме вторичных электронов определялось точное положение модифицируемого лазерного микрорезонатора с предварительно измеренными лазерными характеристиками. Далее с помощью системы микросопел, интегрированных в камеру СЭМ, в область расположения лазерного микрорезонатора подавался газ-прекурсор. Температура ячейки газа-прекурсора определяла поток газа, который подбирался таким образом, чтобы обеспечить

остаточное давление в камере СЭМ на уровне $(1-2) \cdot 10^{-5}$ мБар. Фокусируя электронный пучок в непосредственной близости от лазерного диска, формировалась металл-углеродная наноантенна в виде нановискера диаметром порядка 100 нм и длиной несколько мкм. Ось роста нановискера совпадала с осью пучка, при этом длина формируемой наноструктуры определялась временем экспозиции, диаметр задавался ускоряющим напряжением и током пучка электронов. Геометрические размеры сформированной наноантенны определялись после выключения потока газа-прекурсора и стабилизации давления остаточной атмосферы в камере на уровне $5 \cdot 10^{-6}$ мбар в режиме вторичных электронов в СЭМ. На Рис. 3.3 представлены СЭМ изображения микродисковых лазеров с металл-углеродными наноантеннами с различным пространственным расположением относительно друг друга. Диаметр и ток сфокусированного пучка электронов составляли (2-3) нм и 300 пА, соответственно. Скорость роста нановискеров составляла порядка 160 нм/с.

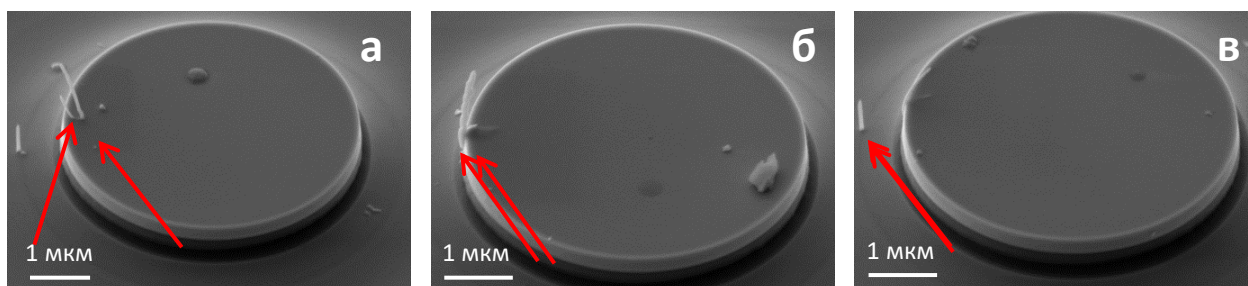


Рисунок 3.3. СЭМ изображения микродисковых лазеров с металл-углеродными наноантеннами; наноантенна располагается на верхней грани диска (а), наноантенна располагается на боковой поверхности диска (б), наноантенна располагается на некотором расстоянии от диска.

Для того чтобы металл-углеродная наноантенна представляла собой металлический волновод и поддерживала распространение поверхностного плазмон-поляритона, содержание металла в углеродной матрице должно обеспечивать высокую проводимость формируемого под пучком материала. Для определения электрических характеристик Pt/C материала, формируемого под действием сфокусированного электронного пучка, была изготовлена тестовая

структура. На Рис. 3.4 а) представлено СЭМ изображение Pt/C дорожки, осажденной между двумя предварительно сформированными проводящими золотыми контактами на подложке Si/SiO₂ с толщиной оксида 300 нм. Осаждение Pt/C дорожки шириной около 670 нм осуществлялось при тех же условиях, при которых формировались Pt/C наноантенны в форме нановискеров, представленные на Рис. 3.3. Выбор толщины оксидного слоя подложки Si/SiO₂ обуславливался тем фактом, что с одной стороны, для обеспечения достоверных измерений ВАХ дорожки из Pt/C, поверхностный слой подложки должен быть непроводящим, а с другой стороны должен обеспечиваться эффективный сток электронов во время процесса осаждения под сфокусированным электронным пучком. Изготовление проводящих золотых контактов с толщиной металла порядка 50 нм проводилось с помощью комбинации методов электронной литографии по резисту ПММА, термического напыления золота в вакууме и взрывного удаления остатков резиста. Расстояние между сформированными золотыми контактами (как и длина Pt/C дорожки) составляла около 1 мкм.

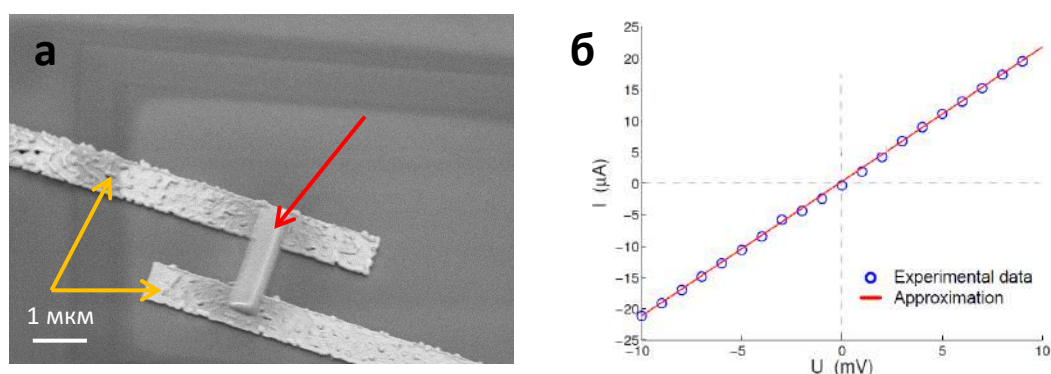


Рисунок 3.4. (а) СЭМ изображение Pt/C дорожки (отмечена красной стрелкой), сформированной между двумя золотыми контактами (отмечены желтыми стрелками), (б) ВАХ Pt/C дорожки.

На Рис. 3.4 б) представлены результаты измерений электрических характеристик сформированной Pt/C дорожки. Видно, что ВАХ является линейной, удельное сопротивление, равное $1,5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, близко к удельному сопротивлению дорожки из чистой Pt [255, 256], что свидетельствует о высоком содержании Pt в

металл-углеродной матрице, формируемой под действием сфокусированного пучка из газа-прекурсора $C_9H_{16}Pt$.

Исследование спектров микрофотолюминесценции микродисковых лазеров диаметром 6 мкм, описание эпитаксиальных слоев которых представлено на Рис. 3.1, до и после формирования nanoantenn показало, что влияние на оптические свойства лазерных структур оказывают только Pt/C nanoantennы, сформированные на боковой поверхности микрорезонатора (Рис. 3.3 б). Данное обстоятельство объясняется следующим образом. Собственные оптические моды микродискового резонатора (моды шепчущей галереи) в основном пространственно локализованы непосредственно внутри микродискового резонатора, при этом в области боковой поверхности микродиска существует эванесцентные «хвосты» данных мод [248]. Таким образом, только nanoantennы, расположенные на боковой поверхности микродиска, могут взаимодействовать с оптическими модами резонатора. В результате данного взаимодействия на поверхности nanoantennы в форме нановискера рождается поверхностный плазмон-поляритон, распространяющийся вдоль нановискера.

На Рис. 3.5 представлена зависимость интенсивности излучения лазерного микродиска диаметром 6 мкм на доминантной моде от мощности оптической накачки до и после модификации Pt/C nanoantennой [257]. Возбуждение резонатора осуществлялись с помощью YAG:Nd лазера и объектива со 100х увеличением, расположенным над микролазером. Сбор излучаемых фотонов осуществлялись с помощью того же объектива. Видно, что для микрорезонатора с nanoantennой интенсивность излучения лазера на доминантной моде увеличивается более чем в 20 раз, по сравнению с исходной интенсивностью излучения на той же моде. Увеличение излучения на доминантной моде свидетельствует об эффективном подавлении излучения на боковых модах и увеличению направленности излучения в верхнюю полуплоскость.

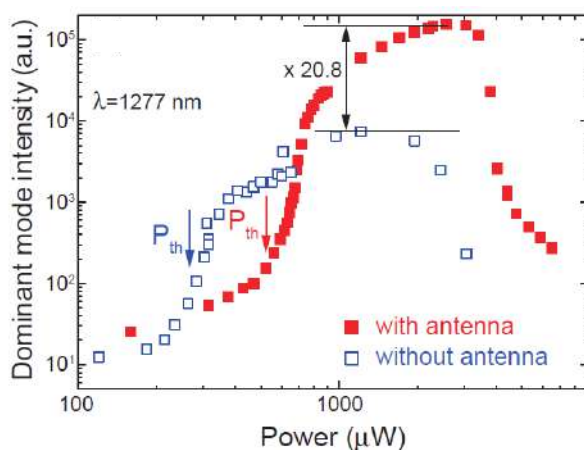


Рисунок 3.5. Экспериментальная зависимость интенсивности излучения на основной моде от мощности лазера накачки для микродискового лазера с и без Pt/C наноантенны.

Увеличение порога накачки для микродискового лазера с наноантенной (см. Рис. 3.5) может быть объяснено тем, что наличие Pt/C наноантенны на боковой поверхности микродиска приводит к появлению дополнительных оптических потерь для собственных мод резонатора.

Таким образом, метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка из газов-прекурсоров позволяет формировать металл-углеродных Pt/C наноантенны в виде одиночных нановискеров на боковой поверхности микродисковых лазерных резонаторов, что в свою очередь обеспечивает контролируемое модифицирование спектров излучения и увеличение интенсивности излучения на доминантной моде более чем на порядок.

3.2. Позиционирование кремниевой наноантенны на верхней грани резонатора для увеличения мощности излучения микродискового лазера.

Плазмонные наноантенны на основе металлических наноструктур за счет своих уникальных свойств активно используются при создании элементов нанофотоники и наносенсорики. Данные наноантенны характеризуются высокой степенью локализации электромагнитного поля и позволяют преодолеть оптический дифракционный предел при фокусировке электромагнитного излучения. Плазмонные наноструктуры при этом обладают высокими диссипативными

потерями на оптических частотах, что приводит к ограничению эффективности плазмонных наноструктур. В свою очередь диэлектрические наноструктуры из материалов с высоким показателем преломления, в отличие от плазмонных наноструктур, не имеют Джоулевых потерь на нагрев и обладают также наведенными магнитными моментами. Применение подобных наноструктур позволяет эффективно управлять светом на наномасштабе за счет объединения электрической и магнитной компонент поля.

Данный раздел посвящен развитию метода манипулирования наночастицами в камере СЭМ под сфокусированным электронным пучком для позиционирования диэлектрических наноструктур на верхней поверхности резонатора с целью увеличения эффективности излучения микродисковых лазеров в вертикальном направлении.

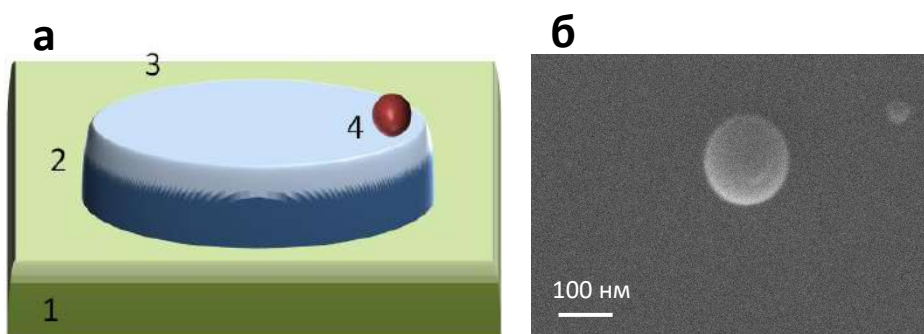


Рисунок 3.6. (а) Схематическое изображение микродискового лазера с диэлектрической наноструктурой, 1 – подложка, 2 – эпитаксиальная полупроводниковая структура, 3 – дисковый микрорезонатор, 4 – диэлектрическая наноструктура. (б) СЭМ изображение одиночной Si наносферы, сформированной методом лазерной абляции из тонкой пленки аморфного a-Si.

На Рис. 3.6 а) представлено схематическое изображение микродискового лазера с локализованной диэлектрической наноструктурой на его верхней грани. Оптическая мода лазерного резонатора взаимодействует с диэлектрической наноструктурой, расположенной на верхней поверхности резонатора, возбуждая в антенне оптические резонансные магнитные и электрические дипольные моменты, которые, в свою очередь, переизлучают электромагнитную волну в дальнее поле.

Диэлектрическая антенна представляла собой кремниевую наносферу, полученную методом абляции тонких пленок fs импульсами [258]. На первом этапе на подложку кварцевого стекла наносилась тонкая пленка аморфного кремния толщиной (30-100) нм, полученная при разложении силана SiH_4 с помощью метода газофазного осаждения активированного плазмой в установке PlasmaLab Oxford Instruments. Далее кварцевая подложка с нанесенным слоем аморфного кремния располагалась пленкой вниз над вспомогательной подложкой из кристаллического кремния через небольшой зазор (менее 100 мкм). Отметим, что вспомогательная подложка может быть выбрана из любого проводящего материала с низкой шероховатостью, например, кварцевое стекло, покрытое тонкой пленкой золота. Далее через прозрачную кварцевую подложку с помощью микрообъектива на слой аморфного кремния фокусировалось излучение от фемтосекундного (fs) Ti:Sa лазера. С применением селектора лазерных импульсов излучение направлялось через объектив на слой аморфного кремния. В результате локального разогрева слоя под действием импульсов формировалась область с температурой превышающей температуру плавления аморфного кремния и из подложки выбивались микро- и наноклапты кремния. Данные капли кремния осаждались на поверхность вспомогательной подложки кристаллического кремния, при этом за время пролета температура капли понижалась и происходила ее кристаллизация. Подбирая мощность лазерного излучения и частоту следования импульсов, можно реализовать режим, при котором одному лазерному импульсу соответствует формирование одной Si наносферы. На Рис. 3.6 б) представлено СЭМ изображение Si наносферы, созданной с помощью абляции тонких пленок fs лазерными импульсами. Диаметры создаваемых наносфер лежали в диапазоне от 100 нм до 1 мкм. На вспомогательной Si подложке созданные наносферы удерживались силами Ван-дер-Ваальса.

Позиционирование одиночной Si наносферы, сформированной при помощи метода лазерной абляции тонкой пленки аморфного a-Si кремния, осуществлялось с использованием метода манипулирования наночастицами под сфокусированным электронным пучком [A14]. В камеру СЭМ интегрировался трехкоординатный наноманипулятор, на котором фиксировалось металлическое незаземленное острие. Острие формировалось с помощью электрохимического травления в 5% растворе KOH и имело радиус закругления порядка 50 нм.

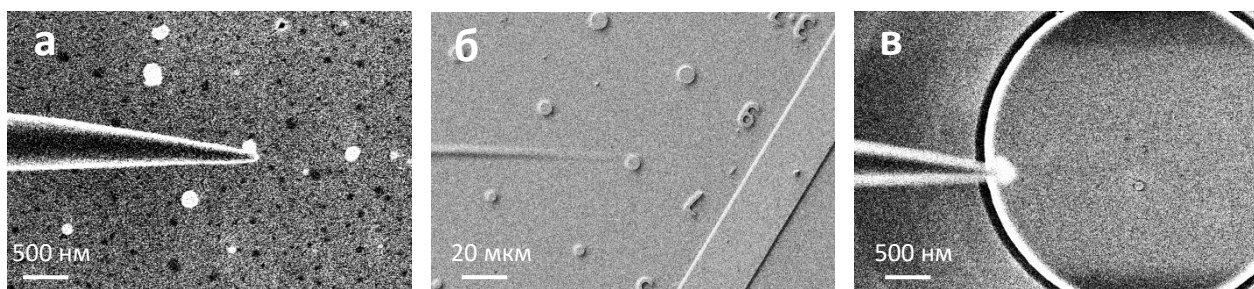


Рисунок 3.7. СЭМ изображения этапов позиционирования Si наночастицы на поверхность микрорезонатора: (а) выбор и захват одиночной Si наносферы на металлическое острие наноманипулятора, (б) перенос острия с наносферой на подложку с микродисковыми лазерами, (в) позиционирование наносферы на поверхность выбранной лазерной структуры.

Вспомогательная подложка с Si наносферами, как и подложка с лазерными микрорезонаторами располагались на столике СЭМ. Острие выводилось в область сканирования СЭМ. С помощью точного позиционирования наноманипулятора в СЭМ острие приводилось в контакт с выбранной Si наносферой, расположенной на проводящей вспомогательной подложке. В результате взаимодействия осуществлялся захват сферы на вершину острия (Рис. 3.7 а). Далее острие с захваченной наносферой переносилось в область подложки с лазерными микрорезонаторами и позиционировалось над выбранным микродисковым лазером с предварительно измеренными лазерными характеристиками (Рис. 3.7 б). На следующем этапе острие плавно опускалось над заданной областью верхней грани микрорезонатора, и осуществлялось высаживание наночастицы на данную поверхность. Отметим, что контроль данной процедуры осуществлялся в режиме непрерывного сканирования в СЭМ (Рис. 3.7 в). При этом выбирались режимы перемещения и касания острия с микродиском, не приводящие к механическому повреждению резонатора. Детальное описание метода манипулирования наночастицами представлено в разделе 2.5. На Рис. 3.7 представлены СЭМ изображения, иллюстрирующие этапы позиционирования Si наносферы на верхней поверхности микродискового лазера.

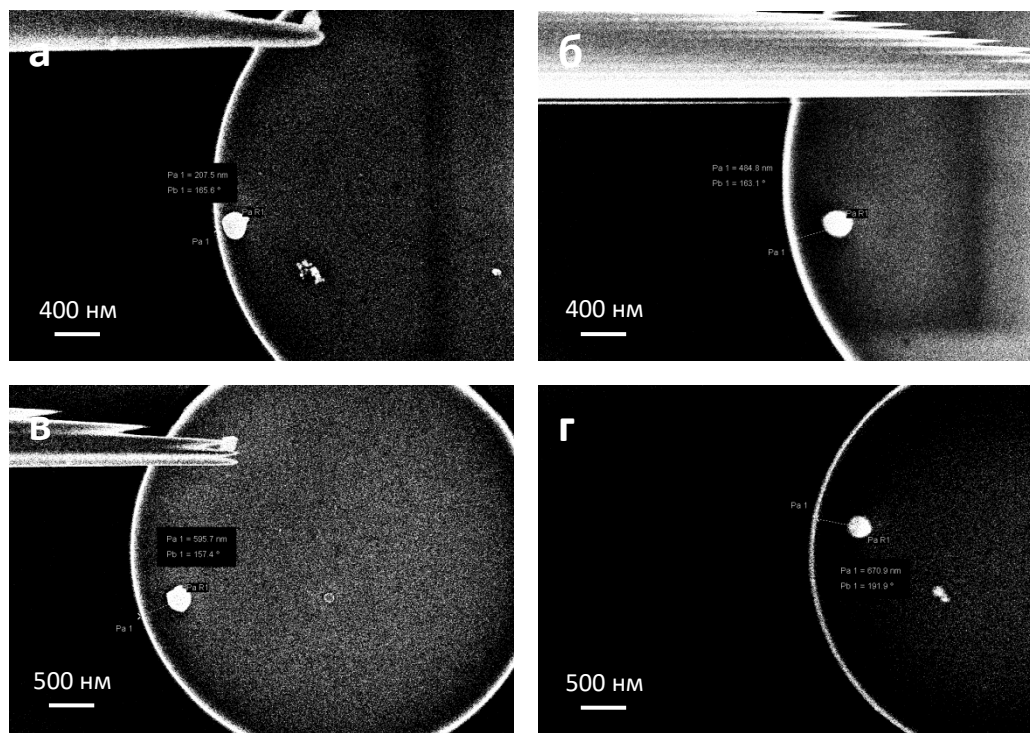


Рисунок 3.8. СЭМ изображение микродисковых лазеров с одиночными Si нанополосками расположенными на различном расстоянии от края лазерной структуры: (а) – 200 нм, (б) – 480 нм, (в) – 590 нм, (г) – 670 нм.

Описанный метод наноманипулирования обеспечивает прецизионное расположение одиночных наносфер различного диаметра на поверхности микродисковых лазерных структур с пространственным разрешением порядка 50 нм. На Рис. 3.8 приведены СЭМ изображения микродисковых резонаторов с одиночными Si наносферами, расположенными на различных расстояниях от края диска. Диаметры наносфер лежали в диапазоне (300-350) нм.

Для эффективного оптического взаимодействия мод шепчущей галереи микрорезонатора и оптических мод в Si нанополоске (электрические и магнитные диполи) их частоты должны совпадать. Данный факт накладывает ограничения на диаметры Si нанополоски. Основная доминантная мода микродискового лазера с диаметром 6 мкм на основе активной области с массивом InAs квантовых точек, описание эпитаксиальных слоев которой представлено на Рис. 3.1, лежит в инфракрасном диапазоне и соответствует длине волны 1,28 мкм. В соответствии с результатами численного моделирования, для данной длины волны излучения

основной лазерной моды диаметр Si наносферы, расположенной на верхней грани резонатора, должен составлять порядка 300 нм [A25]. Моды шепчущей галереи с различными радиальными порядками имеют пучности электромагнитной волны на разном расстоянии от края микрорезонатора [248, 259]. В соответствии с результатами численного моделирования для оптической моды первого порядка исследуемого резонатора максимальная локализация энергии электромагнитной волны имеет место на расстоянии порядка 480 нм от края резонатора, что определяет пространственное положение Si наноантенны. В этом случае эванесцентные «хвосты» оптической моды резонатора эффективно взаимодействуют с собственными оптическими модами Si наноантенны.

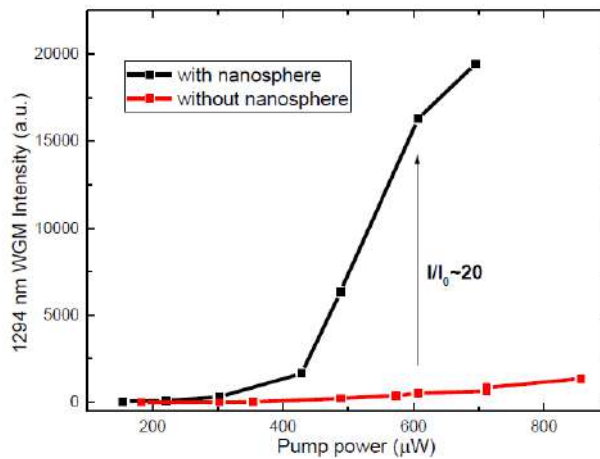


Рисунок 3.9. Экспериментально измеренные зависимости интенсивности излучения на доминантной оптической моде шепчущей галереи от мощности лазерной накачки для микродискового лазера с и без Si наноантенны.

На Рис. 3.9 представлена зависимость интенсивности излучения лазерного микродиска диаметром 6 мкм на доминантной моде от мощности оптической накачки до и после позиционирования диэлектрической наноантенны в виде Si наносферы диаметром 300 нм на расстоянии около 480 нм от края резонатора [A29]. Возбуждение резонатора осуществлялись с помощью YAG:Nd лазера и объектива со 100x увеличением, расположенным над микролазером. Сбор излучаемых фотонов осуществлялись с помощью того же объектива. Представленные данные показывают, что для случая микрорезонатора с кремниевой наноантенной интенсивность излучения лазера на доминантной моде увеличивается более чем в 20

раз, по сравнению с исходной интенсивностью излучения на той же моде. Увеличение интенсивности излучения на доминантной моде свидетельствует об эффективном подавлении излучения на боковых модах. При этом следует отметить, что пороговая мощность накачки возбуждения не изменяется.

Отметим, что для таких же микродисковых лазеров, модифицированных Si нанополостями с диаметрами порядка 200 нм, явление усиления люминесценции не наблюдалось, что объясняется различием в спектральном положении оптических мод шепчущей галереи и собственных оптических мод Si резонатора. Также следует отметить, что расположение нанополостей непосредственно на боковой поверхности резонатора также должно приводить к усилению основной линии генерации лазера. Однако данная задача является более сложной с технологической точки зрения, при этом увеличивается вероятность повреждения резонатора лазерной структуры во время позиционирования нанополости.

Таким образом, комплексная методика, на основе абляции тонких диэлектрических пленок и позиционирования одиночных Si нанополостей на верхней поверхности микродискового резонатора с помощью метода манипулирования наночастицами под сфокусированным электронным пучком в камере СЭМ, позволяет модифицировать спектры излучения микродискового лазера и увеличивать интенсивность излучения на доминантной моде более чем на порядок.

3.3. Модификация поверхности микродисковых лазерных структур для селекции оптических мод с помощью метода сфокусированного ионного пучка.

При использовании компактных источников лазерного излучения для многих практических задач требуется выполнение условия одномодовости излучения. Для стабильной одночастотной генерации микродисковых лазеров предложены различные подходы, в том числе основанные на создании дефектов в виде ямок на верхней и боковой грани резонатора [260, А9], применении существенно несимметричной формы резонатора [261].

Данный раздел посвящен созданию комплексной методики, объединяющей технологии сфокусированного ионного Ga^+ пучка и сфокусированного электронного пучка, для локальной модификации верхней грани резонатора, обеспечивающей селекцию оптических мод микродискового лазерного резонатора с активной областью на основе квантовых точек InAs/InGaAs.

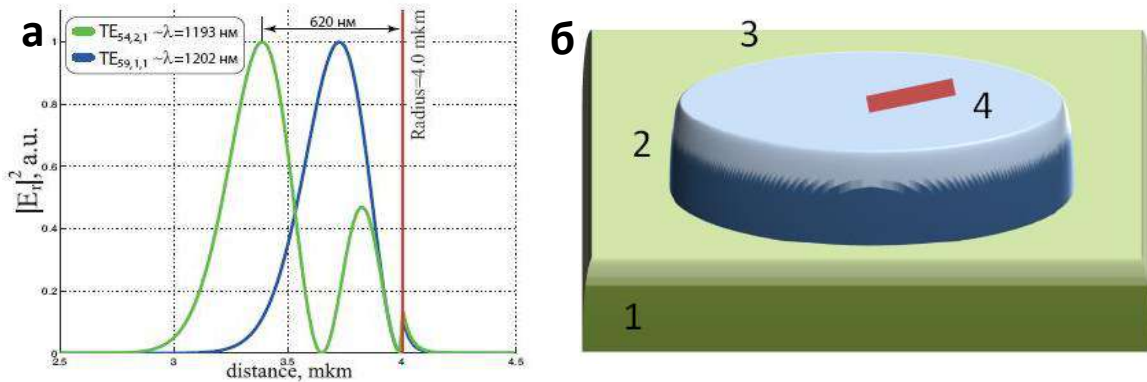


Рисунок 3.10. (а) Зависимость профиля интенсивности электромагнитного поля от расстояния до центра микрорезонатора диаметром 8 мкм для мод с поляризацией ТЕ с различными радиальными числами. (б) Схематическое изображение микродискового лазера с дефектом на верхней поверхности резонатора, 1 – подложка, 2 – эпитаксиальная полупроводниковая структура, 3 – дисковый микрорезонатор, 4 – дефект в виде канавки.

Результаты численного моделирования модового состава лазерного резонатора на основе тонкого микродиска (с толщиной меньше λ/n , где λ – длина волны излучения, n – эффективный показатель преломления активной области резонатора) показывают, что в резонаторе присутствуют оптические моды с различными азимутальными, радиальными и вертикальными порядками, описываемые соответствующими числами [248]. На Рис. 3.10 а) представлены профили интенсивности электромагнитного поля вдоль радиуса микрорезонатора диаметром 8 мкм для мод с поляризацией ТЕ с различными радиальными числами. Видно, что моды с меньшим значением радиального числа имеют максимум интенсивности энергии электромагнитной волны локализованный ближе к периферии диска. Для оптических мод более высокого порядка максимум

интенсивности сдвигается ближе к центру, причем, чем выше значение радиального числа, тем ближе прижата оптическая мода к центру диска.

Данное обстоятельство позволяет проводить селекцию излучательных мод микродискового лазера. Известно, что дефекты на верхней поверхности микрорезонатора вносят дополнительные потери в систему. Оптические моды, максимумы интенсивности электромагнитной волны которых находятся вблизи дефекта, начинают подавляться. Таким образом, для подавления мод первого порядка на поверхности резонатора целесообразно формировать точечные дефекты, расположенные рядом с границей диска. Для подавления мод старших порядков следует вносить дефекты, расположенные ближе к центру резонатора, например, в форме канавок, расположенных вдоль радиуса диска (Рис. 3.10 б).

Для формирования микроканавок с нанометровой глубиной на поверхности полупроводниковых структур могут использоваться методы силовой СЗМ литографии, описанные в разделе 4. 5, либо технология сфокусированного ионного пучка (focused ion beam, FIB). В данном разделе описывается применение FIB с ионами Ga⁺ для травления бороздок на поверхности микродиска.

Для экспериментов по модификации поверхности резонатора использовалась система скрещенных электронных и ионных пучков в микроскопе CrossBeam Neon 40 (CarlZeiss). Используемое ускоряющее напряжение ионов Ga⁺ составляло 30 кВ, ток пучка составлял 5 пА, что обеспечивало локальное распыление материала поверхности с нанометровым пространственным разрешением. Для определения оптимальной дозы ионной литографии была проведена серия FIB травлений с разными временами экспозиции в точке. На поверхности тестового микродискового лазера формировались точечные дефекты различной глубины. На Рис. 3.11 представлены СЭМ и АСМ изображения тестового микродискового резонатора, обработанного с помощью FIB. В соответствии с полученными АСМ данными глубина точечных дефектов составляла от 5 до 30 нм в зависимости от времени экспозиции в точке

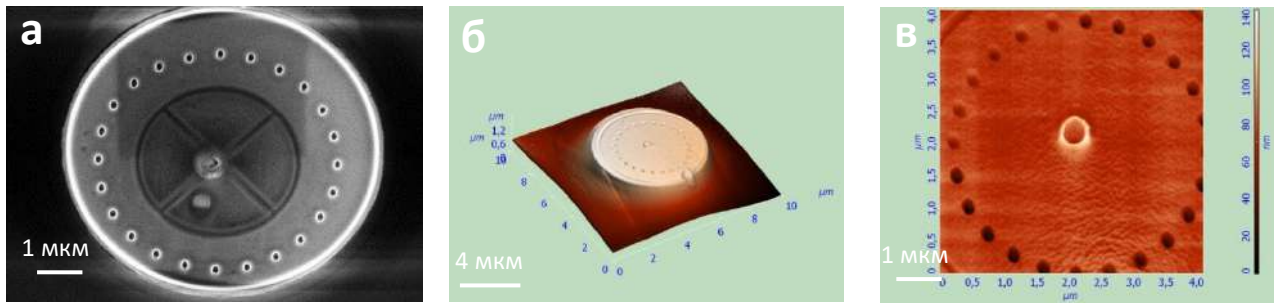


Рисунок 3.11. СЭМ (а) и АСМ (б, в) изображения резонатора тестового микродискового лазера после локальной модификации FIB.

Обычно при FIB литографии вначале поверхность образца визуализируется с помощью ионного пучка в режиме сбора вторичных электронов, испускаемых материалом образца в результате взаимодействия с ионами Ga^+ . Далее происходит совмещение системы координат образца и системы координат дизайна литографии, после этого проводится локальная модификация поверхности образца ионами Ga^+ . Как было выявлено экспериментально, визуализация поверхности микродисковых лазеров с помощью сфокусированного ионного пучка приводит к разрушению резонатора и исчезновению генерации лазерного излучения. Дegradация лазерной структуры может быть связано с внесением большого количества дефектов в микрорезонаторе при визуализации высокоэнергетичными ионами Ga^+ , а также с имплантированием атомов Ga в матрицу GaAs, появлением центров проводимости и разрушением уровней локализации электронов на квантовых точках. В то же время визуализация в СЭМ с использованием электронного пучка не приводила к изменению режимов генерации лазерного резонатора.

Для неразрушающей локальной модификации микродискового резонатора был развит метод FIB литографии при совмещении системы координат в СЭМ с использованием предварительно сформированных привязочных меток. На первом этапе проводилось относительно грубое совмещение электронного и ионного пучков в одной точке, далее точное пространственное положение микродискового резонатора на подложке определялось в СЭМ. С использованием системы координат, определенной в СЭМ, приводилась «слепая» FIB литография привязочных меток в виде крестов, расположенных вокруг микродискового лазера

на расстоянии, минимизирующем вероятность случайного экспонирования микрорезонатора (см. Рис. 3.12). Далее снималось повторное СЭМ изображение и корректировалась система координат образца и система координат FIB дизайна. На последнем этапе положение привязочных меток определялось непосредственно при FIB визуализации в процессе автоматического сканирования областей с предполагаемым расположением меток. Далее проводился перерасчет со сдвигом системы координат и осуществлялась локальная FIB модификация областей микрорезонатора, заданных дизайном. При этом остальная часть поверхности микрорезонатора экспонированию ионами Ga^+ не подвергалась. Результаты FIB литографии визуализировались в СЭМ. На Рис. 3.12 представлены СЭМ изображения результатов FIB литографии в виде массива радиально расположенных точечных дефектов на поверхности образца микродиска. Точность совмещения дизайна литографии была не хуже 50 нм.

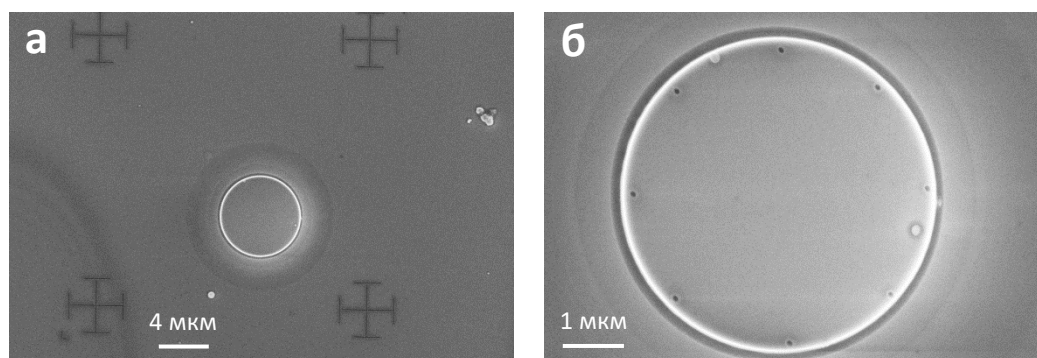


Рисунок 3.12. (а) СЭМ изображение микродискового лазерного резонатора и привязочных меток, сформированных FIB. (б) СЭМ изображение результатов FIB литографии в виде массива радиально расположенных точечных дефектов на поверхности микрорезонатора.

С использованием FIB литографии, включающей совмещение ионного и электронного пучков, на поверхности микродискового лазера диаметром 8 мкм с активной областью на основе массивов InAs/InGaAs квантовых точек формировалась канавка (Рис. 3.13 а). Канавка, направленная из центра вдоль радиуса микродискового резонатора, имела ширину ~ 200 нм и длину $\sim 3,3$ мкм. Длина канавки определялась из результатов проведенного численного моделирования

пространственной локализации интенсивности электромагнитной волны и соответствовала областям локализации максимумов для оптических мод резонатора с высокими значениями радиального числа. Исследовалось влияние канавок глубиной 5 и 10 нм.

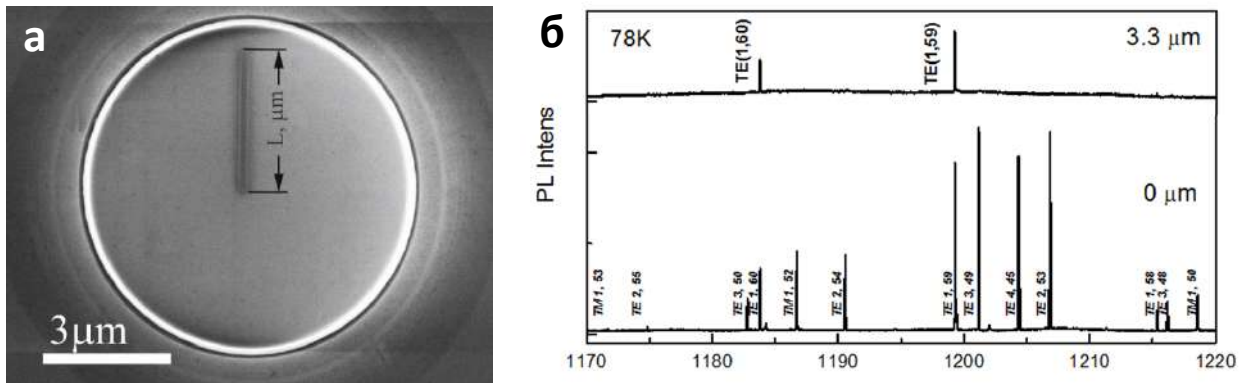


Рисунок 3.13. (а) СЭМ изображение микродискового резонатора с микроканавкой, протравленной FIB на верхней грани резонатора. (б) Спектры микрофотолюминесценции микродискового лазера до и после формирования микроканавки на его поверхности.

Для определения возможностей предложенного метода были изучены оптические свойства микродисковых лазеров до и после локальной FIB модификации. На Рис. 3.13 б) представлены экспериментальные спектры микрофотолюминесценции исходного микродискового лазера и того же лазера после формирования микроканавки на его поверхности [A8]. Мощность оптической накачки превышала пороговую мощность лазерной генерации. Видно, что на исходном спектре излучения вблизи доминантной моды присутствуют оптические моды с различными значениями радиального числа (отмечены цифрами у соответствующих пиков в соответствии с результатами моделирования). На спектре микрофотолюминесценции после FIB модификации остаются только моды с главным радиальным числом равным 1 и увеличенным спектральным расстоянием между ними. Следует отметить, что пороговое значение лазерной генерации для модифицированного резонатора увеличивалось, что связано с появлением дополнительных оптических потерь резонатора из-за формирования центров рассеяния электромагнитной волны в виде микроканавки.

Таким образом, применение технологии совмещения сфокусированного ионного и электронного пучков позволяет проводить локальную модификацию поверхности микрорезонатора путем формирования точечных дефектов и микроканалов, что позволяет осуществлять контролируемое изменение спектров фотолюминесценции лазерных структур и увеличение спектрального расстояния между соседними поддерживаемыми модами шепчущей галереи более чем в 5 раз.

Выводы.

Сформулируем основные результаты и выводы на основе Главы 3.

Технология формирования металл-углеродных Pt/C наноантенн в форме одиночных нановискеров, расположенных непосредственно на боковой поверхности микродискового резонатора, с помощью метода осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газа-прекурсора в камере СЭМ, позволяет управлять спектром излучения микролазера на основе массивов квантовых точек и интенсивностью излучения на доминантной моде.

Материал, формируемый под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров $C_9H_{16}Pt$ в камере СЭМ, обладает металлической проводимостью.

Технология позиционирования одиночных Si наносфер на верхней поверхности микродискового резонатора с помощью метода манипулирования наночастицами под сфокусированным электронным пучком в камере СЭМ, позволяет модифицировать спектры излучения микродискового лазера на основе массивов квантовых точек и управлять интенсивностью излучения на доминантной моде.

Технология совмещения сфокусированного ионного и электронного пучков позволяет проводить локальную модификацию поверхности лазерного микрорезонатора путем формирования точечных дефектов и микроканалов, что приводит к контролируемому изменению спектров фотолюминесценции лазерных структур и увеличению спектрального расстояния между соседними поддерживаемыми модами шепчущей галереи более чем в 5 раз.

Глава 4. Наномеханические углеродные и металл-углеродные осцилляторы и функциональные нанозонды.

Наномеханические осцилляторы, имеющие малый объем и малую массу являются перспективными чувствительными элементами для прецизионных сенсоров различных физических величин. Кроме того, интерес к наноосцилляторам с высокой резонансной частотой и добротностью связан с тем, что при низких температурах такие, вообще говоря, макроскопические с точки зрения квантовой механики механические объекты, состоящие из большого ансамбля атомов ($10^8 - 10^9$) могут переходить в необычное для макроскопических образцов квантовое состояние [262]. Развитие нанотехнологий в последние годы сделало доступным для экспериментальных исследований разнообразные типы наномеханических осцилляторов, состоящих из различных материалов [263, 264].

Одиночные нановискеры, локализованные на вершине твердотельных острий, с одной стороны, являются наномеханическими осцилляторами, удобными для исследования их резонансных свойств, с другой стороны такая геометрия открывает возможности по созданию функциональных наноструктур для резонансных детекторов масс, а также для специализированных СЗМ зондов.

Существуют различные методы роста одиночных нановискеров и их массивов, в том числе молекулярно-пучковая эпитаксия, газофазное осаждение, лазерная абляция, осаждение материала под действием сфокусированного электронного или ионного пучков. Для формирования одиночных или упорядоченных массивов нановискеров применяют сложные методы предростовой обработки подложек, включая электронную литографию и селективное травление, локальную обработку сфокусированным ионным пучком для создания затравок роста и пр. Метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров позволяет создавать как одиночные нановискеры (1D), расположенные в заданных местах, 2D и 3D наноструктуры, составленные из нановискеров, так и упорядоченные массивы наноструктур, на подложках любой формы.

В данной главе представлена комплексная методика формирования углеродных и металл-углеродных наноструктур (нановискеров, наноплоскостей и

нановилок) и исследования их свойств под действием сфокусированного электронного пучка в камере СЭМ. Предложена математическая модель, описывающая процессы формирования данных наноструктур. Рассматриваются наномеханические резонаторы на основе одиночных нановискеров, локализованных на вершине металлических острий. Данные структуры выступают в качестве резонансных детекторов масс. Предложена и реализована методика калибровки подобных детекторов масс, основанная на прецизионном манипулировании одиночными наночастицами калиброванной массы с помощью металлического острия при экспонировании сфокусированным электронным пучком.

В заключительной части главы представлены конструкции, методики создания и результаты апробации СЭМ зондов на основе одиночных наноструктур с улучшенными функциональными характеристиками, созданных с помощью методики осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка.

4.1. Формирование углеродных и металл-углеродных наноструктур под действием сфокусированного электронного пучка.

В данном разделе рассматриваются методы создания и исследования свойств углеродных и металл-углеродных нановискеров на выпуклой поверхности – вершине острой металлической иглы. Такие наноструктуры представляют интерес по нескольким причинам. Во-первых, помещая такую иглу на место зонда сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), можно измерять туннельные ВАХ, из которых извлекать данные о плотности электронных состояний в одиночном нановискере, например, значение ширины запрещенной зоны [265]. Во-вторых, на вершине иглы можно создавать каркасные наноструктуры и, используя метод туннельной спектроскопии, исследовать особенности в электронном спектре, связанные с геометрическим искривлением или соединением в одной точке одномерных наноструктур [266]. В-третьих, игла с одиночным нановискером на вершине интересна в прикладном смысле, поскольку может использоваться как специальный СЭМ нанозонд, для характеристики дна и положения стенок глубоких наноканалов на поверхности образца [A23, 267]. Также массив полупроводниковых

нановискеров, созданный на вершине заточенной иглы, можно рассматривать как источник локального электромагнитного излучения с характерным размером области локализации энергии значительно меньшей длины волны. В-четвертых, одиночный нановискер, выращенный на вершине металлического острия представляет собой, наномеханический осциллятор, обладающий собственными колебательными модами, что может быть использовано при создании детектора масс нанообъектов [A5]. При выполнении определенных условий систему «одиночный нановискер - металлическое острие» можно рассматривать как систему связанных механических наноосцилляторов, в которой возможно существование резонансов Фано с асимметричным профилем амплитудно-частотной характеристики, что также представляет интерес при создании прецизионных детекторов сверхмалых масс [A5].

На Рис. 4.1 а) представлена принципиальная схема экспериментальной установки для создания одиночных С нановискеров, а также 2D, 3D наноструктур на их основе. Эксперименты по синтезу структур проводились в вакуумной камере сканирующего электронного микроскопа Inspect (FEI). Максимальное ускоряющее напряжение пучка электронов составляло 30 кВ, диаметр сфокусированного электронного пучка лежал в диапазоне (3-5) нм.

В описываемом методе объект (например, металлическое острие), на поверхности которого предполагается рост нановискера (2), размещается на столике в вакуумной камере СЭМ. Ниже этого объекта на расстоянии менее 1 см располагается мишень (3), представляющая собой металлическую поверхность с углеродным покрытием. Электронный пучок (1) фокусируется на краю поверхности для роста, и осуществляется сканирование пучком по области с небольшой площадью (порядка 15 нм x 15 нм), частично захватывающей край поверхности для роста. При этом производится экспонирование как участка поверхности роста (2), так и участка расположенной ниже мишени (3), что в свою очередь, приводит к формированию облака заряженных С ионов (4) вокруг пучка электронов [A16]. Возможен вариант, когда экспонируется только поверхность мишени. В зоне экспонирования на поверхности роста происходит зарождение нановискера (5), наблюдаемое на экране СЭМ в режиме вторичных электронов. Нановискер растет в

направлении перпендикулярном электронному пучку (направление указано стрелкой на Рис. 4.1), что позволяет точно контролировать геометрические размеры нановискера прямо во время роста, переходя в режим визуализации на большой площади сканирования [A3].

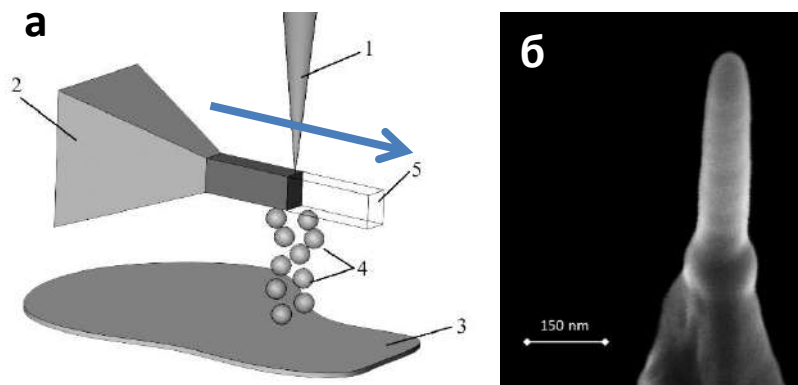


Рисунок 4.1. (а) Схема экспериментальной установки для формирования одиночных С нановискеров и структур на их основе: 1 – сфокусированный электронный пучок, 2 – поверхность для роста нановискера, 3 – мишень с углеродным покрытием, 4 – поток ионов углерода, 5 – растущий нановискер. Стрелкой обозначено направление перемещения точки фокусировки пучка и ось роста нановискера. (б) СЭМ изображение одиночного углеродного нановискера, сформированного на вершине острия под действием сфокусированного электронного пучка

На Рис. 4.1 б) представлено СЭМ изображение одиночного углеродного нановискера, сформированного на вершине острия под действием сфокусированного электронного пучка. Задавая направление и скорость перемещения пучка электронов относительно неподвижной поверхности роста, а также площадь экспонирования, ускоряющее напряжение и ток пучка, можно управлять процессом роста одиночного нановискера, а также формировать 2D и 3D наноструктуры, состоящие из нескольких частично коалесцировавших параллельных нановискеров (Рис. 4.2).



Рисунок 4.2. СЭМ изображения 2D углеродных наноструктур, сформированных под действием сфокусированного электронного пучка, в виде нановилки (а) и наноплоскости: вид сбоку (б) и профиль (в).

Формирование углеродной структуры происходит следующим образом. Под действием электронного пучка с энергией более 10 кэВ с поверхности мишени выбиваются положительно заряженные ионы углерода (энергия электронов первичного пучка значительно превосходит энергию отрыва и ионизации атомов углерода). Таким образом, в пространстве около поверхности роста (например, вершины металлического острья) образуется «облако» из заряженных ионов углерода, удерживаемое полем электронного пучка. В месте экспозиции, под действием электронного пучка, формируется область отрицательного заряда, которая притягивает положительные ионы углерода, являясь, таким образом, центром зарождения наноструктуры. Дальнейший рост наноструктуры происходит, в первую очередь, в направлении смещения пучка [A16].

Экспериментально продемонстрировано, что под действием сфокусированного электронного пучка на облучаемой поверхности для роста происходит осаждение материала. При длительной экспозиции нарастание материала наблюдается на площади, значительно превышающей область сканирования. Показано, что в большинстве случаев рост начинается практически мгновенно, причем скорость роста не постоянна, а зависит от тока пучка и ускоряющего напряжения. Форма сечения растущей наноструктуры зависит от технологических параметров роста. При прямолинейном перемещении электронного пучка на вершине острья (например, пирамиды кантилевера) может

образовываться пьедестал субмикронного размера, на котором впоследствии располагаются несколько параллельных нановискеров с поперечным размером (50-100) нм, длина которых определяется временем роста и составляет несколько микрон (Рис. 4.2 а). Будем называть такую структуру нановилкой. Следует отметить, что формирование нановилки происходит при энергии пучка электронов (25-30) кэВ, при энергиях (15-25) кэВ в некоторых случаях образующиеся на вершине острия наноструктуры имели вид гофрированных плоскостей с периодом гофрировки (50-100) нм. (Рис. 4.2 б), которые мы будем называть наноскальпелями (данный термин для аналогичных структур введен в [268]). Диагностика формы и геометрических размеров выращенной наноструктуры осуществлялась при повороте в СЭМ на 90° вокруг оси роста (Рис. 4.2 в).

Вообще говоря, можно рассмотреть два альтернативных механизма образования наноструктур, представленных на Рис. 4.2: коалесценция нескольких нановискеров в одну плоскую наноструктуру или самоорганизованный распад одиночной плоской наноструктуры на несколько параллельно расположенных нановискеров.

В [A16] предложена простая модель роста плоской наноструктуры на вершине острия под действием сфокусированного электронного пучка. В рамках данной модели электронный пучок с энергией ~ 30 кэВ, бомбардируя поверхность углеродной мишени, рождает поток ионов углерода и удерживает их собственным электрическим полем в пространстве вокруг собственной оси. В результате, зарождаемая на вершине острия наноструктура получает выделенное направление роста вдоль оси пучка, а прямолинейное смещение оси пучка приводит к образованию плоской наноструктуры в виде наноскальпеля. Численное моделирование подтвердило возможность формирования таких плоских наноструктур, причем в начальный момент роста формирование структуры происходит в форме призмы субмикронного размера [A16].

Приведем упрощенное рассмотрение энергии формирования наноструктур типа нановилка и наноскальпель. В соответствии с СЭМ изображениями, представленными на Рис. 4.2, предположим, что на первом этапе роста нановилки формируется пьедестал в виде призмы субмикронного размера, который затем

распадается на несколько близко расположенных параллельных нановискеров. Рассматриваемая геометрия наноструктур представлена на Рис. 4.3, где d_* – ширина вершины кантилевера, l_0 - длина пьедестала-призмы, формируемого на первом этапе роста, с углом α и шириной верхней грани $d_0 = d_* + 2l_0 \tan \alpha$, d - ширина нановискеров высотой h_1 , общее количество которых равно n . В данной модели сделано предположение, что толщина всей структуры постоянна и равна Δ . С учетом введенных обозначений общий объем V_1 и поверхностная энергия F_1 для наноструктур типа нановилка составляют:

$$\begin{aligned} V_1 &= dn h_1 \Delta \\ F_1 &= \gamma_p d_0 \Delta + 2\gamma_v n h_1 (d + \Delta) \end{aligned} \quad (4.1)$$

где γ_p - плотность поверхностной энергии поверхностей параллельных верхней грани кантилевера, γ_v - плотность поверхностной энергии всех вертикальных поверхностей (см. Рис. 4.3).

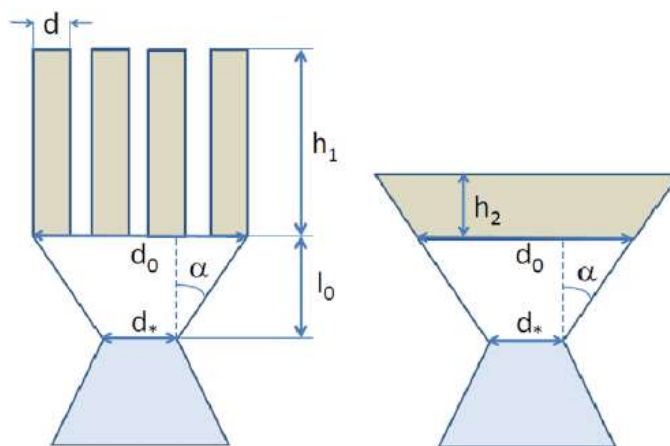


Рисунок 4.3. Схема нановилки и наноскальпеля с основными параметрами наноструктур. Объемы верхних темных частей структур равны и фиксированы в представленной математической модели.

После достижения определенной длины пьедестала l_0 форма нановилки для формируемой наноструктуры становится энергетически предпочтительней перед формой наноскальпеля (которая является продолжением роста длины пьедестала),

если поверхностная энергия F_2 верхней (темной) части растущего наноскальпеля (см. Рис. 4.3) превосходит поверхностную энергию F_1 верхней (темной) части растущей нановилки при равенстве их объемов. Общий объем V_2 и поверхностная энергия F_2 для наноструктур типа наноскальпель составляют:

$$\begin{aligned} V_2 &= (d_0 h_2 + h_2^2 \tan \alpha) \Delta \\ F_2 &= \gamma_p (d_0 + 2h_2 \tan \alpha) \Delta + 2\gamma_v (d_0 h_2 + h_2^2 \tan \alpha) + 2\gamma_i h_2 \Delta / \cos \alpha \end{aligned} \quad (4.2)$$

где γ_i – поверхностная энергия наклонных поверхностей пьедестала (см. Рис. 4.3). Рассматривая разницу поверхностных энергий $F_1 - F_2$ для двух типов структур при равенстве их объемов $V_1 = V_2$, получаем, что форма нановилки является энергетически выгодной, если функция

$$f(h) = h - \frac{d_0}{2} \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_v} + \frac{\gamma_i}{\gamma_v \sin \alpha} \right) \left(\sqrt{1 + \frac{4dh \tan \alpha}{d_0^2}} - 1 \right) \quad (4.3)$$

является отрицательной. Здесь $h = nh_1$ – эффективная длина структуры.

В соответствии с выражением (4.3) при достаточно больших значениях h функция $f(h) \cong h - const \times \sqrt{h}$ является положительной. Таким образом, структура в форме нановилки является энергетически невыгодной асимптотически, что связано с развитой поверхностью боковых стенок нановискеров [269]. Тем не менее, если форма нановилки является энергетически выгодной на этапе зарождения, то данная форма может сохраняться при последующем росте, т.к. обратный переход к форме наноскальпеля потребует поверхностного перестраивания слишком большого числа атомов. В соответствии с выражением (4.3) при малых значениях h , функция $f(h)$ является линейной и отрицательной при выполнении следующего условия:

$$\gamma_v < \frac{d}{d_0} \left(\gamma_p \tan \alpha + \frac{\gamma_i}{\cos \alpha} \right) \quad (4.4)$$

В анизотропном случае $\gamma_v = \gamma_p = \gamma_i$, неравенство (4.4) упрощается до

$d_0 \cos \alpha < d(1 + \sin \alpha)$, которое может быть удовлетворено только, если $n \cos \alpha < 1 + \sin \alpha$ (т.к. $d < d_0/n$). Последнее неравенство требует, чтобы угол пьедестала-трапеции был достаточно большим, а количество зубьев n нановилки было относительно малым. На Рис. 4.4 приведена зависимость функции $f(h)$ от параметра $A = \gamma_p / \gamma_v + 2\gamma_i / \gamma_v$, полученная при следующих параметрах близких к экспериментальным: $d_0=500$ нм, $d=100$ нм, $a=\pi/6$. Для случая изотропных поверхностных энергий ($A=3$) функция $f(h)$ положительна и, следовательно, форма наноскальпеля является предпочтительной. Когда параметр A возрастает до значения равного 9, функция $f(h)$ становится отрицательной при малых h , и форма нановилки становится предпочтительной. Значения плотностей поверхностных энергий для различных граней могут различаться, т.к. они по разному ориентированы к исходному пучку электронов, определяющему рост наноструктуры. Таким образом, формирование структур с формой как наноскальпеля, так и нановилки возможно и зависит от значений поверхностных энергий.

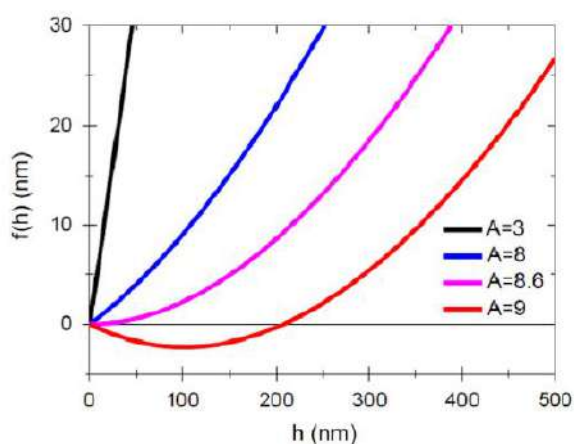


Рисунок 4.4. Зависимость $f(h)$, полученная при следующих параметрах близких к экспериментальным: $d_0 = 500$ нм, $d = 100$ нм, $a = \pi/6$ при различных значениях параметра A .

Элементный состав формируемых структур был исследован с помощью рентгеновского спектрального микроанализатора [270]. Как приведено на Рис. 4.5, в спектре присутствует ярко выраженный пик, соответствующий C и пик от Al

подложки мишени. Процентное содержание углерода в выращенных нановискерах превышает 95%.

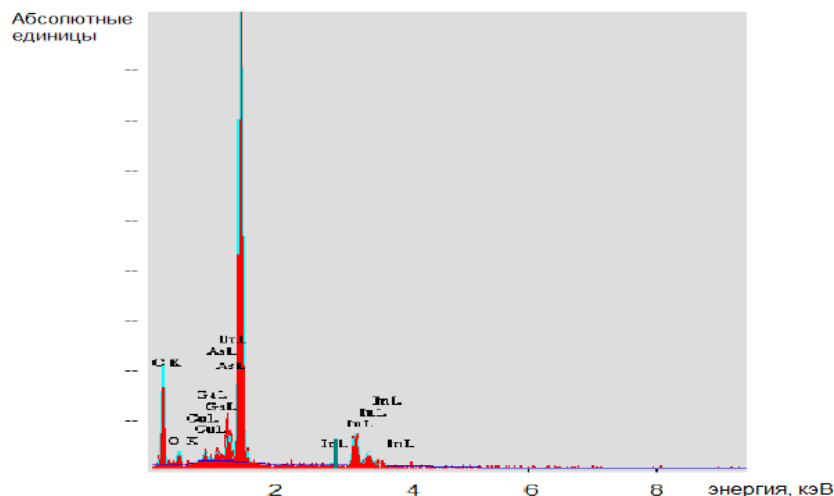


Рисунок 4.5. Данные рентгеноспектрального микроанализа материала одиночного нановискера.

Для определения фазового состава и кристаллографии одиночная углеродная наноструктура, сформированная на вершине металлического острия, были исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). На Рис. 4.6 приведено ПЭМ изображение двумерной углеродной наноструктуры в виде наноплоскости, сформированной на вершине вольфрамового W острия [A1]. На картине дифракции электронов (вставка на Рис. 4.6 а) наблюдаются отдельные яркие рефлексы и два размытых кольца с низкой интенсивностью. На Рис. 4.6 б) представлено увеличенное ТЭМ изображение участка углеродной наноструктуры, и соответствующие ему двумерное Фурье-преобразование с удаленным рефлексом нулевого порядка (вставка на Рис. 4.6 б). Яркие рефлексы на дифракционной картине (вставка на Рис. 4.6 а) соответствуют кристаллографическому направлению (311) кристалла W, перпендикулярному оси острия.

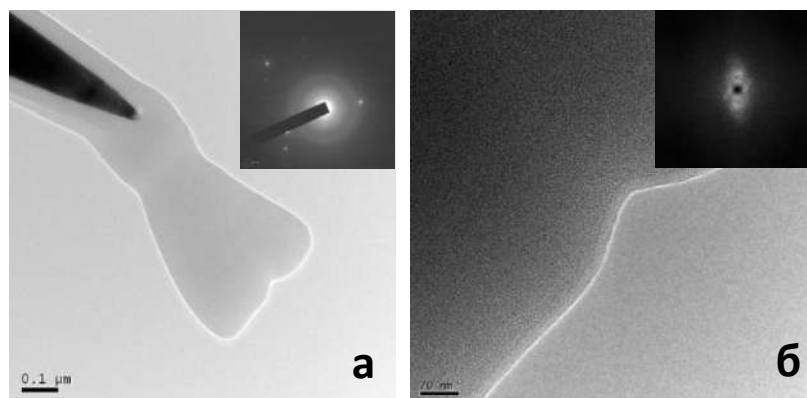


Рисунок 4.6. ПЭМ изображения и картины дифракции электронного пучка для С наноструктуры, сформированной под действием сфокусированного электронного пучка, на вершине W острия.

Размытые кольца низкой интенсивности на дифракционной картине (вставка на Рис. 4.6 а) и уширенные рефлексы на двумерном Фурье-преобразовании изображения наноструктуры можно связать с наличием ближнего порядка в расположении атомов углерода в наноскальпеле. Таким образом, структура материала, сформированного под действием сфокусированного электронного пучка, представляет собой углеродную текстуру. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что плотность углеродной текстуры составляет порядка 2,1 г/см³.

Описанный метод позволяет формировать как одиночные нановискеры с диаметром более 50 нм и длиной превышающей несколько микрон, так и 2D, 3D каркасные структуры, ребра которых представляют собой отдельные нановискеры [267]. На Рис. 4.7 представлены СЭМ изображения 2D и 3D углеродных наноструктур, выращенных на вершинах вольфрамовых игл. Рост наноструктур возможен на различных проводящих подложках, включая вольфрам, платина, алюминий, железо, арсенид галлия и др. Программирование траектории электронного пучка позволяет воспроизводимо создать микро- и наноструктур различной формы.

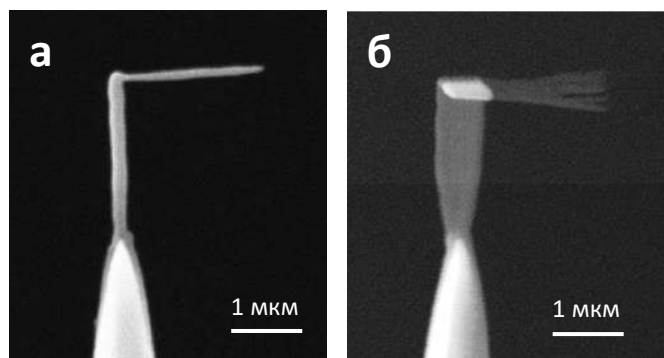


Рисунок 4.7. СЭМ изображения 2D и 3D наноструктур, состоящих из С нановискеров, выращенных под действием сфокусированного электронного пучка.

Таким образом, метод сфокусированного электронного пучка позволяет прецизионно создавать С нановискеры диаметром порядка (50-150) нм, а также комплексные 2D и 3D структуры на их основе. Рост структуры обусловлен влиянием электрического поля пучка на кинетику образующихся ионов углерода [A16].

Наравне с формированием С нановискеров, при подачи в камеру СЭМ газ-прекурсоров появляется возможность роста металл-углеродных нановискеров и структур на их основе. С помощью микросопла в область фокусировки электронного пучка подаются молекулы газа-прекурсора. Под действием вторичных электронов, покидающих экспонируемую подложку, происходит реакция разложения молекул газа-прекурсора на твердую компоненту, осаждаемую на подложке, и летучую компоненту, удаляемую вакуумной системой СЭМ [271].

На Рис. 4.8 представлена схема формирования металл-углеродных наноструктур под действием сфокусированного электронного пучка, а также СЭМ изображение Pt/C нановискера, выращенного на вершине Si кантилевера. Нановискер был сформирован при использовании ускоряющего напряжения пучка 5 кВ и тока пучка 250 пА. Обычно, прекурсор является газом, но осаждение материала под действием сфокусированного электронного пучка также может протекать с использованием жидкой или вязкой фазы, сконденсированной на подложке.

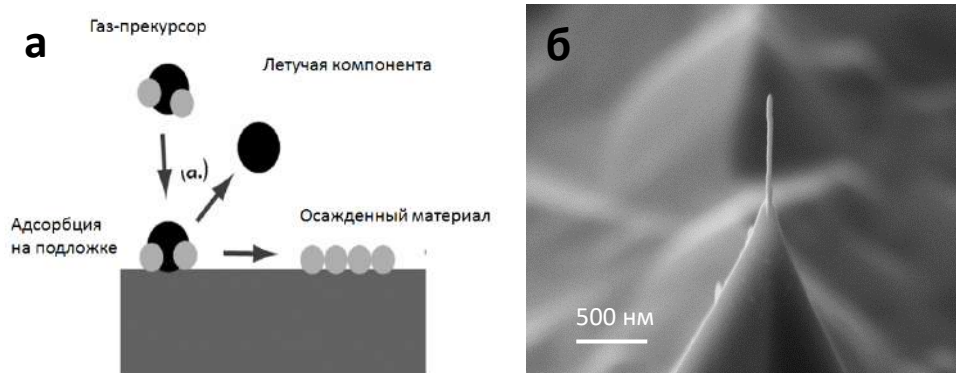


Рисунок 4.8. (а) Схема осаждения твердого материала из газа-прекурсора под действием электронного пучка [271]. (б) СЭМ изображение Pt/C нановискера, сформированного на вершине Si кантилевера.

При формировании нановискеров и наноструктур на их основе с помощью описанного метода чаще всего применяются органические газы-прекурсоры. При этом в осажденном материале кроме металлической части всегда присутствует углеродный остаток. Для повышения доли металлической фракции применяется постростовой температурный отжиг структуры. Как показано в работах [271], отжиг при температуре 400-500 °С повышает содержание Au в сформированном материале до 85-90%.

Таким образом, предложенный метод на основе сфокусированного электронного пучка позволяет прецизионно создавать углеродные и металл-углеродные нановискеры, а также 2D и 3D наноструктуры на их основе. Элементный состав структур определяется выбором используемого газа-прекурсора.

4.2. Исследование механических характеристик углеродных нановискеров. Собственные колебательные моды.

Данный раздел посвящен исследованию свойств наноосцилляторов на основе 1D, 2D и 3D углеродных наноструктур, сформированных под действием сфокусированного электронного пучка. В первом приближении, одиночный углеродный нановискер, сформированный на вершине W острия, можно рассматривать как балку, жестко заделанную с одного конца. Применение W игл

обеспечивает сравнительно простой и удобный способ манипулирования одиночными нановискерами с нанометровым поперечным сечением, включая возбуждение и регистрацию их резонансных колебаний. Использовались W иглы, созданные методом электрохимического травления из поликристаллической проволоки с исходным диаметром 150 мкм.

Технология сфокусированного электронного пучка, описанная выше, позволяет выращивать наноосцилляторы в виде нановискеров с различными размерами и сразу после создания измерять их амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) путем визуализации траектории колебаний в СЭМ [А5].

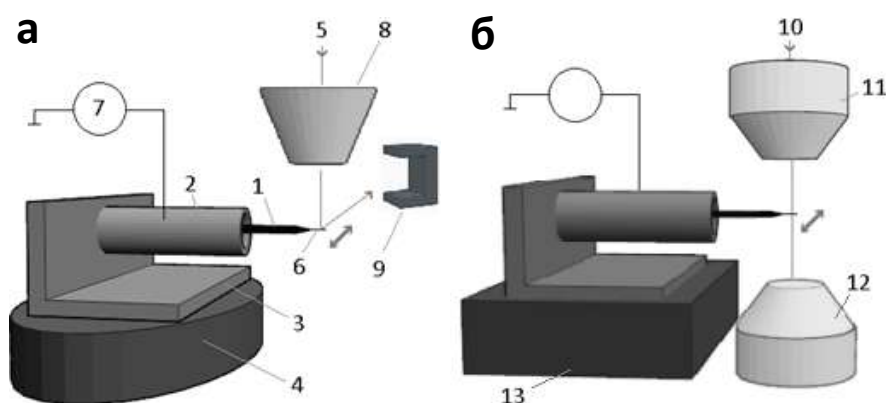


Рисунок 4.9. Схема экспериментальной установки для роста нановискеров и измерения АЧХ. (а) рост нановискера на вершине W иглы и измерение АЧХ в вакууме в СЭМ, (б) измерение АЧХ при атмосферном давлении в КЛСМ. На рисунке: 1- W игла, 2- актуатор в виде пьезокерамической трубки, 3- основание, 4- столик СЭМ, 5- электронный пучок, 6- нановискер, 7- ВЧ генератор, 8- полюсный наконечник фокусирующей линзы СЭМ, 9- детектор вторичных электронов, 10- световой пучок, 11- объектив КЛСМ, 12- конденсор КЛСМ, 13- столик КЛСМ.

На Рис. 4.9 представлена схема экспериментальной установки для роста нановискеров и последующего измерения их АЧХ в вакууме и при атмосферных условиях. Заостренная W проволока (1) длиной ~ 10 мм закрепляется на электромеханическом актуаторе в виде пьезокерамической трубки (2), прикрепленной одним концом к массивному основанию (3), установленному на столике СЭМ (4). Электронный пучок (5) в процессе роста нановискера (6) сначала

фокусируется на вершине W иглы, а затем перемещается по траектории, которая задает необходимую форму растущему вискеру. Для измерения АЧХ к актуатору (2) прикладывается синусоидальное напряжения от высокочастотного (ВЧ) генератора (7). Ультразвуковая волна от актуатора (2), распространяясь по W проволоке (1), возбуждает механические колебания нановискера (6) в плоскости перпендикулярной электронному пучку. Возникающие механические колебания нановискера приводят к размытию его изображения на экране СЭМ. На резонансной частоте амплитуда размытия изображения имеет максимальную величину. Измерение АЧХ производилось путем определения амплитуды размытия изображения свободного конца нановискера в зависимости от частоты ВЧ генератора. СЭМ изображения нановискера получались в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 25 кэВ. Рабочее расстояние от образца до полюсного наконечника (8) фокусирующей линзы СЭМ составляло 8,6 мм. В начале эксперимента перед ростом нановискера проводилось измерение АЧХ исходной W иглы. После выращивания углеродных наноосцилляторов и измерения их резонансных частот дальнейшему анализу подвергались АЧХ только тех образцов, резонансные частоты которых не накладывались на резонансы W иглы.

Измерение АЧХ наноосцилляторов в воздушной среде проводились с помощью анализа изображений, полученных в конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (КЛСМ) LSM 710 на основе стенда AXIO Imager Z1 (Carl Zeiss, Германия) с использованием лазера с длиной волны 405 нм. Для этого основание (3) с актуатором и W иглой с нановискером перемещалось как единое целое из рабочей камеры СЭМ на столик КЛСМ (13) (Рис. 4.9 б). Световой пучок (10) фокусировался на вершину W иглы с локализованным на ней нановискером. Использовались режимы работы КЛСМ как на отражение, так и на просвет.

На Рис. 4.10 а) представлено типичное СЭМ изображение неподвижного нановискера диаметром около 100 нм и длиной порядка 2,5 мкм, сформированного на вершине W иглы (для удобства восприятия контраст СЭМ изображений инвертирован). На Рис. 4.10 б) представлено СЭМ изображение траектории его резонансных колебаний, соответствующих первой собственной колебательной моде, при давлении $P=2 \cdot 10^{-3}$ Па. На Рис. 4.10 в, г) приведены соответствующие типичные

оптические изображения наноосциллятора на основе одиночного углеродного нановискера, полученные при атмосферном давлении в КЛСМ.

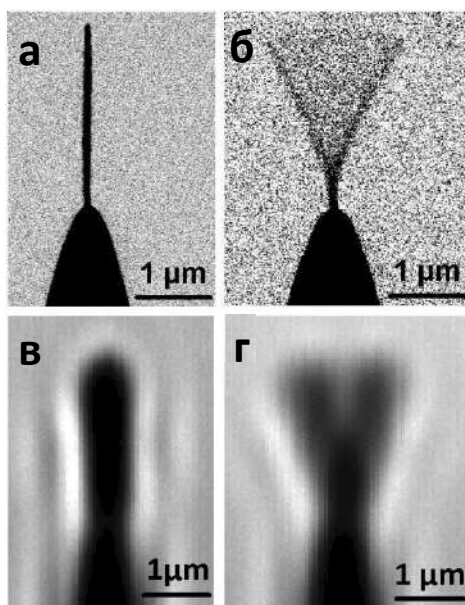


Рисунок 4.10. Типичные изображения наноосциллятора на основе одиночного нановискера, локализованного на вершине W иглы. СЭМ изображения, полученные в режиме вторичных электронов при давлении $P=2 \cdot 10^{-3}$ Па неподвижного нановискера (а) и нановискера, совершающего резонансные колебания (б) (контраст на СЭМ изображениях инвертирован). Оптические изображения, полученные в КЛСМ в режиме на просвет при атмосферном давлении, неподвижного нановискера (в) и нановискера, совершающего резонансные колебания (г).

На Рис. 4.10 б) наблюдается размытие изображения, имеющее форму «веера», обусловленное колебаниями нановискера, закрепленного с одного конца на вершине W иглы. Границы «веера», лежащие слева и справа от его оси симметрии выглядят более темными по сравнению с основным изображением. Это объясняется тем, что в крайних положениях нановискер останавливается, изменяя направление движения, и, следовательно, в этих точках находится более длительное время, чем на других участках траектории. В результате, в процессе формирования СЭМ изображения от этих областей на детектор (9) (Рис. 4.10 а) приходит большее число вторичных электронов, что приводит к увеличению яркости на границах «веера». Следует отметить, что латеральное пространственное разрешение используемого СЭМ имело

значение порядка 7 нм, что много меньше поперечного размера нановискера. Латеральное пространственное разрешение КЛСМ, определяемое длиной волны используемого лазера, составляло порядка 400 нм, что в 4 раза превышает поперечный размер вискера и приводит к размытию его оптического изображения. Поэтому поперечный размер нановискера на его оптическом изображении (Рис. 4.10 в) больше его реального размера. Однако, амплитуда размытия оптического изображения в КЛСМ, связанного с колебаниями нановискера (Рис. 4.10 г), превышает величину размытия изображения, связанного с длиной волны используемого лазера, что позволяет измерить АЧХ при атмосферном давлении.

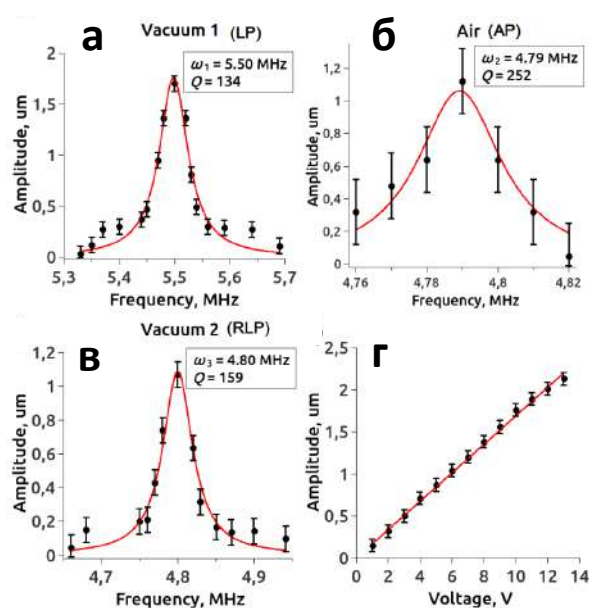


Рисунок 4.11. АЧХ nanoосциллятора в виде одиночного нановискера, измеренные в вакууме (а), атмосферном давлении (б) и при повторном измерении в вакууме после экспонирования на воздухе (в). Зависимость максимальной амплитуды колебаний nanoосциллятора от значения напряжения, приложенного к актуатору в вакууме (г).

На Рис. 4.11 приведены АЧХ nanoосциллятора в виде одиночного нановискера, измеренные в вакууме (Рис. 4.11 а), при атмосферном давлении (Рис. 4.11 б), и повторные измерения в вакууме после экспонирования на воздухе (Рис. 4.11 в). Расчет добротности проводился путем аппроксимации экспериментальных данных с помощью функции Лоренца. Ошибка определения добротности обусловлена точностью измерения амплитуды осцилляций и составляет около 25%

для КЛСМ и около 15 % при использовании СЭМ. На Рис. 4.11 г) представлена зависимость амплитуды колебаний нановискера от напряжения на актуаторе, измеренная в вакууме. Данная зависимость близка к линейной, что указывает на линейный режим колебаний осциллятора.

Резонансная частота колебаний нановискера в вакууме составила $\omega_v=5,5$ МГц (Рис. 4.11 а). При этом W игла имела несколько резонансных пиков при максимальной резонансной частоте 3,56 МГц. Добротность резонансных колебаний вискера в вакууме, определенная из аппроксимации АЧХ функцией Лоренца, составила 134. Погрешность измерения добротности в вакууме обусловлена погрешностью измерения амплитуды колебаний вискера, возникающей при определении положения границ «веера» на СЭМ изображениях (Рис. 4.10 б). Резонансная частота колебаний этого же нановискера, измеренная на воздухе при атмосферном давлении с помощью КЛСМ составила $\omega_a=4,79$ МГц (Рис. 4.11 б) при добротности $Q_a= 252$. Погрешность измерения добротности при атмосферном давлении имеет большую величину по сравнению с аналогичными измерениями в вакууме, поскольку получаемое с помощью КЛСМ оптическое изображение соответствующего «веера» (Рис. 4.10 г) имеет более размытые границы, чем для СЭМ изображения на Рис. 4.10 б). Следует отметить, что при низком давлении резонансные колебания вискера с амплитудой 1,5 мкм возбуждались при напряжении на электромеханическом актуаторе равном 11 В, в то время как для достижения той же амплитуды резонанса при атмосферном давлении требовалось повысить напряжение на актуаторе до 20 В. Увеличение напряжения на актуаторе, необходимое для возбуждения резонансных колебаний вискера при атмосферном давлении, может объясняться тем, что в данном случае часть энергии актуатора до ввода в наноосциллятор теряется на возбуждение звуковой волны в окружающей газовой среде.

При повторном измерении в вакууме ($P=2\cdot 10^{-3}$ Па) резонансная частота нановискера не возвратилась к первоначальному значению 5,5 МГц, а оказалась равной 4,8 МГц, т.е. на 690 кГц ниже по сравнению с первоначальными данными, полученными в вакууме сразу после выращивания вискера и на 10 кГц выше, чем предыдущее значение, измеренное при атмосферном давлении (см. Рис. 4.11). При

этом значение добротности составило $Q_a=159$. Отметим, что результаты подобные представленным на Рис. 4.11. были получены на нескольких образцах. Разные образцы наноосцилляторов на основе одиночных углеродных нановискеров имели некоторое различие в резонансных частотах, однако сохраняли особенности поведения при переходе от колебаний в вакууме к колебаниям при атмосферном давлении и повторных измерениях в вакууме (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Экспериментальные данные геометрических размеров, резонансных частот и добротностей для различных наноосцилляторов, полученных в вакууме, при атмосферном давлении и повторном измерении в вакууме после экспонирования на воздухе.

No	Размеры $a \times b \times L$, nm x nm x um	Вакуум		Атмосфера		Вакуум (повт.)	
		$Q \pm 15\%$	ω , MHz	$Q \pm 25\%$	ω , MHz	$Q \pm 15\%$	ω , MHz
1	100 x 109 x 2,33	134	5,5	252	4,79	159	4,8
2	110 x 170 x 1,8	103	11,34	185	9,85	120	9,85
3	110 x 135 x 3,11	140	5,46	160	4,67	182	4,79
4	100 x 100 x 2,66	85	6,46	200	4,84	-	-
5	115 x 130 x 3,28	120	6,42	230	5,37	-	-
6	110 x 150 x 2,22	130	7,46	-	-	162	6,88

Зависимость частоты колебаний первой собственной моды для балки цилиндрической формы, зажатой с одного конца, описывается выражением [272]:

$$f = \frac{C_n^2 D}{8\pi l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (4.5)$$

где E – модуль Юнга, l и D - длина и диаметр нановискера, соответственно, ρ - плотность материала, из которого состоит осциллятор, C_n - условия заделки осциллятора, определяющиеся граничными условиями.

Основываясь на экспериментальных данных, полученных при измерении резонансных частот одиночных углеродных нановискеров непосредственно после формирования на вершине острий, и приведенным аналитическим выражением (4.5), можно определить, что значение модуля Юнга для материала, формируемого под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии мишени,

покрытой пленкой углерода, составляет $E=(1,3\pm 0,1)\cdot 10^{10}$ Па, Данное значение модуля Юнга также соответствует данным, полученным при прямых измерениях при изгибе нановискера под действием постоянной силы [273].

4.3. Система связанных осцилляторов «углеродный нановискер – металлическое острие».

В вакууме демпфирование колебаний осциллятора обусловлено внутренним трением и потерями, возникающими в точке заделки осциллятора. При колебаниях в газовой среде добавляются потери на трение с окружающей средой. Величина этих дополнительных потерь определяется режимом течения газа (вязким или свободно-молекулярным). Как показано в работе [274, 275] режим течения в среде для осциллятора с характерным латеральным размером D и с резонансной частотой ω определяется параметром Вейзенберга $W_{wi} = \omega\tau$, где τ – время релаксации в среде, и параметром Кнудсона $K = l_p / D$, где l_p - длина свободного пробега молекул в газе. При $W_{wi} \ll 1$ и $K \ll 1$ ($W_{wi} \ll 1$ и $K \ll 1$) реализуется вязкостный (свободно-молекулярный) режим течения газа. В соответствии с [274] в нашем случае при атмосферном давлении реализуется вязкостный режим течения газа ($W_{wi} \ll 1, K \ll 1$), при котором добротность колебаний одиночного осциллятора на воздухе должна быть в несколько раз меньше, чем добротность в вакууме [276].

Как известно, в первом приближении, поведение одиночного осциллятора описывается уравнением [277]:

$$\ddot{x} + 2\delta \dot{x} + \omega_0^2 x = A_0 \cos \Omega t \quad (4.6)$$

где ω_0 - резонансная частота без демпфирования, δ - коэффициент демпфирования, A_0 и Ω - амплитуда и частота внешней вынуждающей периодической силы. Резонансная частота вынужденных колебаний ω в присутствии трения в случае малого коэффициента демпфирования $\delta < \omega_0$ определяется добротностью Q [277]:

$$\omega_{LP,AP} = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q_{LP,AP}^2}} \quad (4.7)$$

где индексы LP и AP - определяют параметры колебаний одиночного осциллятора в вакууме и на воздухе, соответственно.

Как следует из данных, представленных на Рис. 4.11, резонансная частота колебаний исследуемого нановискера на воздухе ω_{AP} уменьшилась на 710 кГц по сравнению с резонансной частотой в вакууме ω_{LP} . В соответствии с формулой (4.7) добротность колебаний нановискера на воздухе Q_{AP} должна быть более чем на два порядка меньше добротности колебаний нановискера в вакууме Q_{LP} , что не соответствует экспериментальным данным.

Известно, что на поверхности нановискера при атмосферном давлении всегда конденсируется несколько монослоев воды толщиной до 1 нм [278, 279]. Предположим, что наблюдаемое уменьшение значения резонансной частоты колебаний нановискера $\Delta\omega$ на воздухе обусловлено увеличением его массы ΔM , связанным с конденсацией на его поверхности паров воды. Оценим величину дополнительной массы, используя выражение [275]:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta M}{2M} \quad (4.8)$$

где ω и M собственная резонансная частота и масса осциллятора, соответственно.

Для того, чтобы получить сдвиг резонансной частоты осцилляций нановискера на 710 МГц толщина слоя воды должна составлять 7 нм, что много больше толщины водного конденсата при атмосферном давлении [278, 279].

Таким образом, разница между значениями резонансных частот осцилляций нановискера на воздухе и при атмосферном давлении не может быть объяснена не за счет вязкостного трения с окружающей средой, не за счет увеличения эффективной массы осциллятора, связанного с конденсацией воды на поверхности наноструктуры.

Эффективная масса нановискера, осциллирующего в газовой среде, также

увеличивается за счет массы газа увлекаемого в фазе с резонатором. В соответствии с [280] толщина слоя увлекаемого газа составляет порядка (1-5) мкм, что соответствует в нашем случае сдвигу частоты на значение порядка 20 кГц. Такой сдвиг не может объяснить разницу частот ω_{AP} и ω_{LP} , наблюдаемую в эксперименте.

Наблюдаемый сдвиг частот можно объяснить, если принять во внимание тот факт, что система «углеродный нановискер – металлическое острие» представляет собой два связанных осциллятора, поведение которых в общем виде описывается выражением [281]:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + g_W \dot{x} + \omega_W^2 x + f(y, \dot{y}) &= Ae^{i\omega t} \\ \ddot{y} + g_{CNW} \dot{y} + \omega_{CNW}^2 y + f(x, \dot{x}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $g_{W,CNW}$ и $\omega_{W,CNW}$ - коэффициент демпфирования и резонансная частота без демпфирования для W острия и углеродного нановискера, соответственно, $f(y, \dot{y})$ - описывают связь между осцилляторами, $Ae^{i\omega t}$ – возбуждающая сила, действующая на один из осцилляторов (в нашем случае - W острие). Если $f(y, \dot{y})$ пропорционально только смещению осциллятора (y), то реализуется силовая связь, если пропорционально скорости (\dot{y}), то – инерциальная. При одновременной зависимости и от смещения, и от скорости имеет место смешанная связь.

На Рис. 4.12 представлены результаты численного моделирования АЧХ для двух связанных осцилляторов, описываемых системой уравнений (4.9), в случае силовой связи, когда:

$$\begin{aligned} f(y, \dot{y}) &= hy \\ f(x, \dot{x}) &= hx \end{aligned} \quad (4.10)$$

где h – коэффициент силовой связи [281]. Исходные значения собственных частот и коэффициентов демпфирования для W острия и С нановискера составляли

следующие значения: $\omega_w = 3.5$ МГц; $\omega_{CNW} = 4.5$ МГц; $\delta_w = 0.11$; $\delta_{CNW} = 0.0029$. Если предположить, что значение коэффициента силовой связи составляют $h_1 = 0.1$; $h_2 = 4$; $h_3 = 10$, то резонансные частоты для второго осциллятора (в нашем случае нановискера) будут равны $\omega_2^1 = 4,5$ МГц, $\omega_2^2 = 4,8$ МГц, $\omega_2^3 = 5,5$ МГц, при этом значения добротности для второго осциллятора составит $Q_2^1 = 1542$; $Q_2^2 = 134$; $Q_2^3 = 252$. Приведенные расчетные значения резонансных частот и добротностей соответствуют экспериментальным данным, представленным на Рис. 4.11.

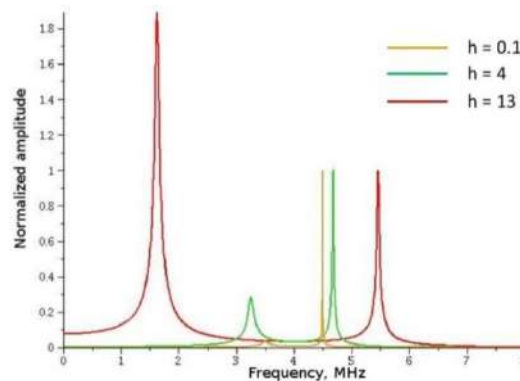


Рисунок 4.12. Результаты численного моделирования зависимости АЧХ для двух связанных осцилляторов, описываемых выражением (4.9), с силовой связью для различных параметрах коэффициента силовой связи.

Анализ, выполненный для случая силовой связи, показывает, что при определенных значениях параметров резонансные частоты и значения добротностей осцилляторов существенно зависят от силы их связи. В том числе существует режим колебаний, при котором добротность колебаний второго осциллятора растет при увеличении силы связи между осцилляторами. Такое поведение связанных осцилляторов обусловлено явлением интерференции колебаний осцилляторов и перекачкой энергии между ними.

Учитывая существенный сдвиг резонансной частоты колебаний вискера (на 710 кГц), а также увеличение добротности колебаний при переходе на воздушную атмосферу, можно предположить, что при атмосферном давлении в системе «углеродный нановискер – металлическое острие» реализуется режим связанных колебаний, причем связь между двумя осцилляторами осуществляет тонкий слой

адсорбированной воды. Хорошо известно, что для удаления адсорбированной воды с поверхности твердого тела требуется специальный прогрев поверхности в вакууме до температуры выше 100 °С. Данный факт объясняет, почему при повторном измерении в вакууме резонансная частота вискера не возвращается к первоначальному значению 5,49 МГц, а лишь увеличивается на 10 кГц до 4,8 МГц. По всей видимости, связь между осцилляторами через колебания в воздушной среде значительно слабее, т.к. режим связанных колебаний осцилляторов сохраняется при повторных исследованиях в вакууме (Рис. 4.11). Отметим, что сдвиг резонансной частоты вискера на 10 кГц, согласуется с оценкой изменения массы нановискера (выражение (4.8)) за счет увлечения в фазе с резонатором газового слоя толщиной порядка 1 мкм.

Вообще говоря, для детального анализа наблюдаемых экспериментальных данных необходимо знание характера и параметров связи осцилляторов (силовой, инерциальный или смешанный), что выходит за рамки данной работы.

4.4. Создание резонансного детектора масс на основе углеродного наноосциллятора.

Теоретические и экспериментальные исследования в области высокочастотных механических, электромагнитных и оптических колебательных систем являются одним из заметных направлений мировой науки, поскольку такие системы используются в прецизионных физических измерениях, включая поиск гравитационных волн, а также находят широкое применение при решении разнообразных технических задач.

Последние достижения в области микро- и нанотехнологий открывают перспективы для создания колебательных систем нового поколения с высокой добротностью и заданными частотными характеристиками, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. Использование легких наномеханических осцилляторов на основе вискероидов, нанотрубок и нанопроводов обеспечивает как высокие резонансные частоты (10^8 - 10^9) Гц, так и высокую добротность системы (например, в камертонной конфигурации).

В данном разделе рассматриваются методы создания прецизионных нановесов на основе углеродных нановискеров, локализованных на вершине металлического острья, и методы их калибровки. Добавление массы на свободном конце осциллятора приводит к изменению его резонансной частоты, что может быть использовано при создании масс детекторов. В предположении, что добавленная масса Δm существенно меньше массы осциллятора, а также, что жесткость системы не меняется при добавлении веса, можно принять, что изменение резонансной частоты осциллятора $\Delta\omega$ зависит от добавленной массы в соответствии с выражением (4.8). Таким образом, зная массу осциллятора и экспериментально определяя резонансные частоты системы, можно вычислить добавленную массу.

Металлическое острие было создано с помощью электрохимического травления W проволоки в 5% растворе KOH, углеродный нановискер на вершине данного острья был выращен с помощью осаждения под действием сфокусированного электронного пучка. Колебания системы возбуждались за счет приложения синусоидального напряжения к актуатору, на котором было закреплено острие с нановискером. Явление резонанса детектировалось с помощью СЭМ. На Рис. 4.13 представлены СЭМ изображения системы «металлическое острие – углеродный нановискер» и нановискера в механическом резонансе. При рассмотрении данной системы считалось, что W острие покоится и в точке стыковки острья и углеродного нановискера реализуется режим жесткой заделки. Данное предположение подтверждается тем фактом, что амплитуда колебаний острья была ниже разрешения используемого СЭМ и составляла менее 1 нм.

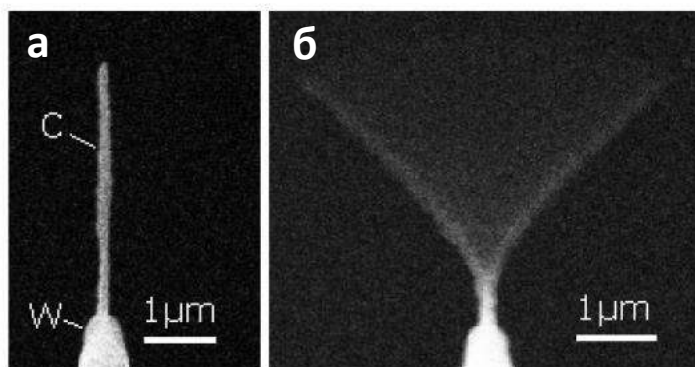


Рисунок 4.13. СЭМ изображения системы «металлическое острие – углеродный нановискер» и нановискера в механическом резонансе.

Для исследования режимов работы детектора масс на основе одиночного углеродного нановискера SiO_2 или TiO_2 сферы калиброванного диаметра фиксировались на свободном конце осциллятора, используя метод манипулирования под пучком электронов, детальное описание которого приведено в разделе 2.5. Данный метод позволяет неразрушающим образом прецизионно располагать объекты с субмикронными размерами в заданных областях образца, в том числе и на вершине одиночного нановискера. На первом этапе металлическое острие, расположенное на нанопозиционере в камере СЭМ, подхватывает SiO_2 (TiO_2) наносферу, высаженную на поверхность кремниевой подложки из коллоидного раствора. Далее острие со сферой приводится в контакт с углеродным нановискером, расположенном на втором металлическом острие. Используя метод точечной приварки углеродом под электронным пучком, SiO_2 (TiO_2) сфера фиксируется на свободном конце наноосциллятора (Рис. 4.14). При необходимости данная процедура может быть повторена, что обеспечивает фиксацию нескольких сфер на свободном конце нановискера. Следует отметить, что процесс роста нановискера, фиксация наносферы на конце нановискера и измерения АЧХ проводятся в камере СЭМ при постоянном вакууме без экспонирования на воздух.

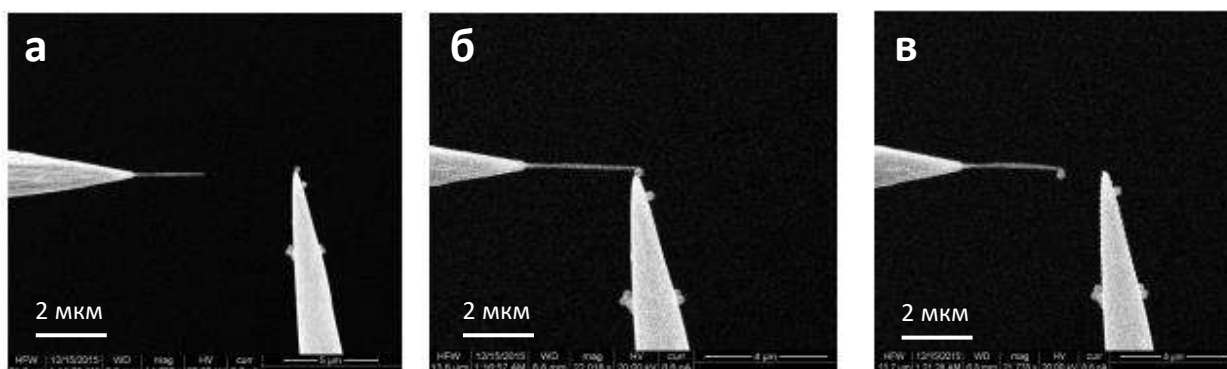


Рисунок 4.14. СЭМ изображения этапов фиксации одиночной SiO_2 наносферы диаметром 350 нм на свободном конце C нановискера, расположенного на вершине W острия.

После фиксации наносферы на свободном конце вискера проводилось повторное измерение АЧХ наноосциллятора с добавленной массой. На Рис. 4.15 представлено СЭМ изображение механического резонанса углеродного нановискера

с SiO₂ наносферой, зафиксированной на его свободном конце.

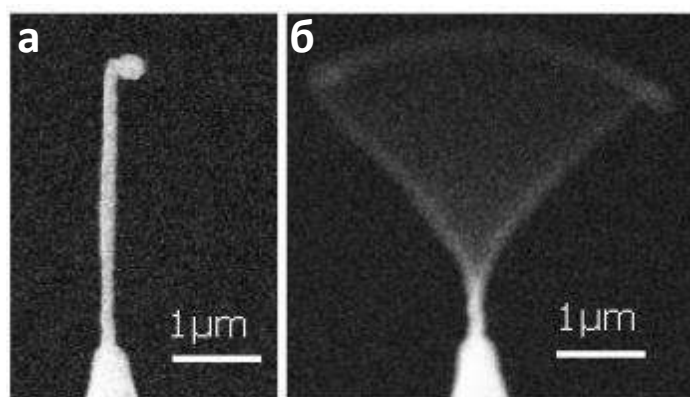


Рисунок 4.15. СЭМ изображения системы «металлическое острие – углеродный нановискер – одиночная SiO₂ наносфера» и нановискера с добавленной массой в механическом резонансе.

Как известно, эффективная масса колеблющейся упругой балки цилиндрической формы, зажатой с одной стороны, составляет $m_{eff} = \frac{33}{140} m$, где $m = \rho V$ – масса балки цилиндрической формы с радиусом r и длиной L , объемом $V = \pi r^2 L$, и плотностью материала ρ . В выражение (4.8) следует использовать значение именно эффективной массы.

На Рис. 4.16 представлены СЭМ изображения одиночного C нановискера, выращенного на W острие, а также результаты последовательного добавления четырех TiO₂ наносфер, в покое и при приложении к актуатору синусоидального сигнала на резонансных частотах. Радиус TiO₂ наносфер r_{sp} в соответствии с СЭМ измерениями составлял (50-60) нм. Масса данных сфер составляла $m_{sp} = \frac{4}{3} \pi r_{sp}^3 \rho_{TiO_2} = (3,5 \pm 0,5)$ фг, учитывая, что плотность ρ_{TiO_2} составляла 3,9 г/см³.

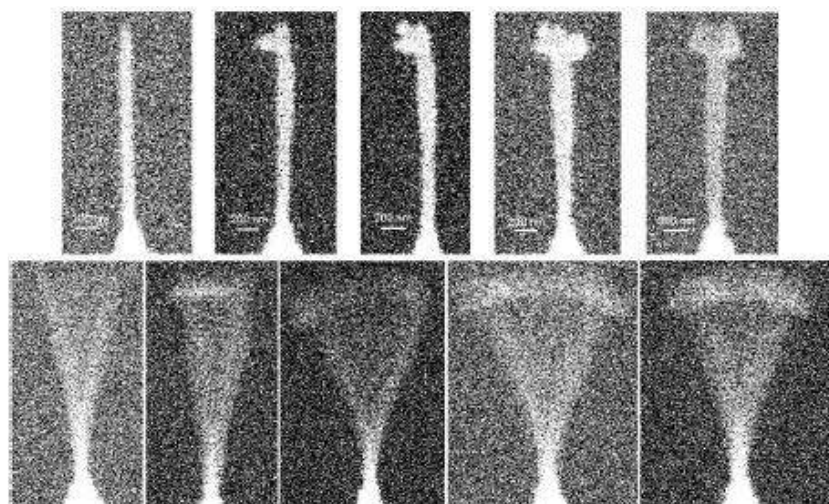


Рисунок 4.16. СЭМ изображения С нановискера и результатов последовательного добавления четырех сфер TiO_2 .

На Рис. 4.17 приведены экспериментальные данные и результаты численного моделирования по определению частоты осциллятора с добавленными массами при различных значениях диаметра калибровочных сфер. В соответствии с полученными данными, оцененный диаметр калибровочных сфер на (10-20) нм превышает значения, полученные с помощью СЭМ. Данное расхождение может быть объяснено неидеальностью заделки нановискера, отсутствием учета массы углерода, связанной с приваркой наносфер к нановискеру, а также отличием формы нановискера от идеальной цилиндрической формы или дополнительным осаждением углерода, связанным с визуализацией колебаний нановискера в СЭМ.

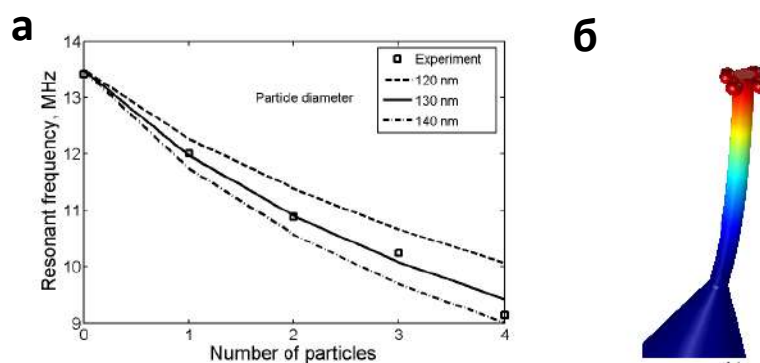


Рисунок 4.17. Результаты численного моделирования по изменению частоты осциллятора с добавленными массами при различных значениях диаметра калибровочных сфер.

Учитывая, что минимальный сдвиг резонансной частоты колебаний наноосциллятора, детектируемый с помощью представленной методики, составляет 50 кГц, можно оценить чувствительность нановесов на основе одиночного углеродного нановискера, формируемого под действием сфокусированного электронного пучка, на уровне (10^{-15} - 10^{-14}) г [A4].

Для фиксации SiO_2 наносфер на свободном конце вискера с помощью предложенной методики наноманипулирования требуется дополнительное короткое (порядка 1 с) осаждение углерода под электронным пучком в точке контакта между наносферой и вискером (наносварка). Следует отметить, что за данное время осаждается незначительное (порядка 10^{-18} г) количество углерода, не влияющее на точность измерения массы наносферы. В то же время, фиксация TiO_2 или Au наносфер на свободном конце вискера является более сложной задачей. В случае TiO_2 наносфер диаметром 120 нм время дополнительного осаждения материала увеличивалось до 10 с, что приводило к эффективному увеличению диаметра сферы до 140 нм. В случае золотых наносфер, дополнительное осаждение углерода не приводило к фиксации на вершине вискера. Наши эксперименты показывают, что сила адгезии Au наносферы к W острию микроманипулятора превышает силу адгезии к C вискеру, даже после дополнительного осаждения материала в точке контакта вискера и наносферы. Отметим, что золотые сферы часто используются в биологических исследованиях как специализированные метки.

Таким образом, требуется развитие метода фиксации одиночных Au наносфер на вершинах C вискеров без использования дополнительного осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка. Реализация данного подхода не только упрощает процесс фиксации частицы, но также уменьшает ошибку определения массы частицы, связанную с необходимостью осаждения дополнительного углерода, а также оставляет поверхность золота не загрязненной, что важно, например, при пришивании к частице биологических молекул.

Для решения данной задачи были предложены конструкции наномеханических осцилляторов в виде одиночных нановискеров с механическими захватами на их свободном конце. Развитая методика осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка позволяет аддитивно добавлять наноструктуры на конце нановискера, сформированного на вершине

металлического острья. На Рис. 4.18 а) представлено СЭМ изображение созданного вискера с системой механических захватов.

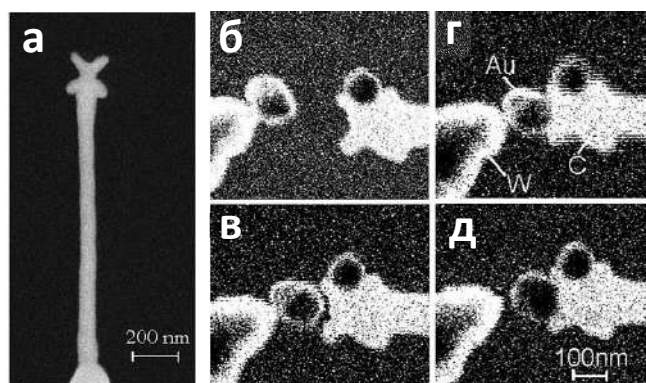


Рисунок 4.18. (а) СЭМ изображение наномеханического резонатора в виде одиночного углеродного нановискера с системой механических захватов, сформированного на вершине металлического острья под действием сфокусированного электронного пучка. (б-д) Серия СЭМ изображений, иллюстрирующих процесс фиксации одиночной Au наночастицы в системе механических захватов резонатора.

При фиксации Au наночастицы на вершине С вискера, W острье с предварительно подхваченной наночастицей подносилось к системе механических захватов, расположенной на вискере (Рис. 4.18 б). На расстояниях между структурами менее 30 нм происходил захват и фиксация Au наночастицы на С вискере (Рис. 4.18 в-д). Переход частицы имел место только при механическом контакте структур и вызывался возникновением электростатических сил, связанных с взаимодействием металлического острья и углеродного вискера, экспонируемых под сфокусированным электронным пучком. Отметим, что в данном случае дополнительное осаждение материала в точке контакта наночастицы и механических захватов не требовалось.

На Рис. 4.19 а) представлено СЭМ изображение резонатора в виде одиночного нановискера с системой механических захватов, в которой последовательно зафиксированы 3 золотых наночастицы. На Рис. 4.19 б) представлено СЭМ изображение данной системе в механическом резонансе. Отметим, что колебания нанорезонатора не приводят к откреплению наночастиц из ловушек.

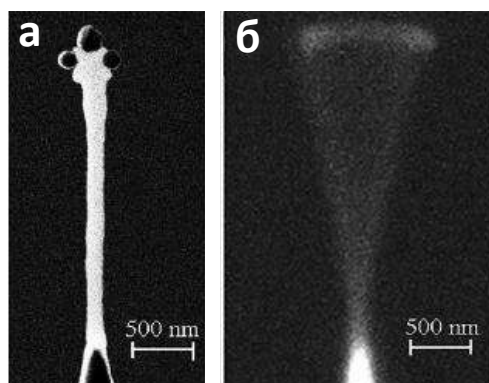


Рисунок 4.19. СЭМ изображения механического наноосциллятора в виде одиночного вискера с захватами вдали (а) и в (б) резонансе.

Таким образом, комплексная методика, объединяющая метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка и метод наноманипулирования частицами под электронным пучком, позволяет создавать наномеханические осцилляторы на основе одиночных нановискеров с системами механических захватов и располагать на них одиночные наночастицы, что может быть использовано при создании чувствительных детекторов масс.

4.5. Создание функциональных СЭМ зондов на основе углеродных наноструктур.

В данном разделе рассматривается применение функциональных зондов для сканирующей зондовой микроскопии и литографии на основе двумерных углеродных наноструктур, сформированных на вершине кремниевых кантилеверов под действием сфокусированного электронного пучка. Как показано в разделе 4.1, задавая технологические параметры роста наноструктуры, можно создавать не только нановискеры, а также формировать 2D и 3D наноструктуры, состоящие из нановискеров. В том числе данная методика позволяет создавать нановилки и наноплоскости, состоящие из нескольких параллельных нановискеров (Рис. 4.2).

За счет своей уникальной формы зонды-наноскальпели и зонды-нановилки могут найти применение в сканирующей зондовой микроскопии и литографии. Хорошо известен метод контактной и полуконтактной силовой литографии,

реализуемый в СЗМ с использованием обычных Si кантилеверов [282]. Условием оптимальной силовой литографии является соотношение: $P_{tip} > P_{interact} > P_{material}$, где $P_{material}$ – предел пластической деформации материала образца, $P_{interact}$ – давление в области контакта зонда с поверхностью образца, P_{tip} – предел пластической деформации материала зонда.

На практике процессу СЗМ литографии всегда сопутствует процесс СЗМ визуализации, причем обычно для этих целей используется один и тот же зонд. Для обеспечения высокого пространственного разрешения зонда-нановилки в режиме СЗМ визуализации необходимо уменьшить площадь пятна силового взаимодействия зонда с поверхностью образца. Для этого следует повернуть длинную ось зонда под небольшим углом β к нормали к поверхности образца (Рис. 4.20). В этом случае в процессе СЗМ визуализации работает только один «зуб-вискер», в то время как при СЗМ литографии используется несколько «зубов-вискер» нановилки (Рис. 4.20). Конечно, наклон нановилки на угол β должен влиять на приведенный выше критерий механической устойчивости зонда, но качественно общая картина не изменяется.

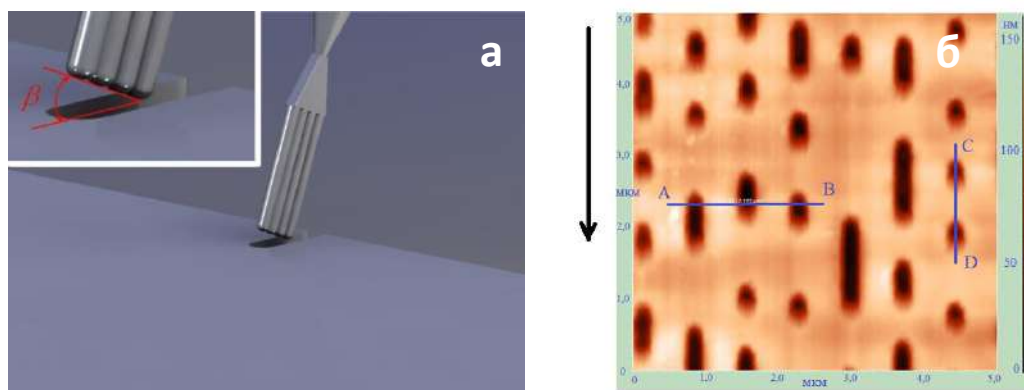


Рисунок 4.20. (а) Схематическое изображение взаимного расположения зонда-нановилки и подложки. (б) СЗМ изображение поверхности поликарбоната с питами, полученное с помощью зонда-нановилки. Стрелкой указана медленная ось сканирования.

На Рис. 4.20 б) приведено СЗМ изображение поверхности питов лазерного диска, полученное при использовании углеродного зонда-нановилки, сформированного на вершине пирамидки Si кантилевера. Длинная ось нановилки располагалась под углом 15 градусов относительно нормали к поверхности образца. Видно, что данный зонд обладает суб-100 нм пространственным разрешением достаточным для визуализации результатов силовой литографии. Очевидно, что длинные зонды типа нановилок за счет увеличенного аспектного отношения длины наноструктуры к ее толщине будут давать лучшее пространственное разрешение при литографии относительно глубоких каналов на поверхности образца по сравнению с короткими зондами - нанопирамидками обычных кантилеверов.

Однако, в отличие от коротких зондов-нанопирамидок, зонды-нановилки (или зонды-наноскальпели) могут испытывать механическую неустойчивость под действием сил продольного сжатия, возникающих при их прижатии к поверхности образца. Условие устойчивой работы нановилки определяется соотношением $\frac{F_{critical}}{S_{contact}} > P_c$, где P_c - давление в области контакта образца и зонда, $S_{contact}$ - площадь контакта зонда с поверхностью образца, $F_{critical}$ - критическая сила потери механической устойчивости под действием продольного сжатия, определяемая выражением [268]:

$$F_{critical} = \frac{2Ed^3h}{3\sqrt{2}l^2(1+\sigma)^{1/2}} \quad (4.11)$$

где σ - коэффициент Пуассона, E - модуль Юнга, d - ширина наноструктуры, h - ее высота. С учетом допущения о перпендикулярности длинной оси наноструктуры к поверхности образца, значение критической силы потери устойчивости углеродной нановилки можно оценить на уровне 45 мкН, что превышает значения максимальных сил, применяемых при визуализации поверхности образцов (около 1 мкН) и при силовой литографии (около 35 мкН). В соответствии с выражением (4.11) значение критической механической силы зависит от ширины наноструктуры. Таким образом, протяженная форма зонда-наноскальпеля оказывается более устойчивой по сравнению с формой зонда-нановискера при силовой литографии.

На Рис. 4.21 представлены результаты силовой литографии на поверхности поликарбоната, покрытого тонкой пленкой золота толщиной 10 нм, полученные с помощью зондов-нановилок [A1]. Представленные АСМ изображения получены с помощью того же зонда при визуализации в полуконтактном режиме. Отметим, что на АСМ изображениях различается мелкая зернистая структура пленки золота, что свидетельствует о высоком пространственном разрешении зонда-нановилки. При проведении литографии зонд с наноструктурой на вершине прижимался к поверхности золота с силой более 1 мкН и перемещался в направлении вдоль длиной оси поперечного сечения наноструктуры. Затем зонд отрывался от поверхности и перемещался в исходную точку со смещением на шаг периода решетки, процедура повторялась. Таким образом, применяя однопроходную методику, последовательно формировались штрихи решетки с периодом 500 нм. Ширина штрихов составляла порядка 100 нм и, фактически, соответствовала толщине нановилки, глубина штрихов составляла 10,5 нм, что свидетельствует о полном прорезании пленки золота. Эксперименты по варьированию параметров процесса литографии выявили, что оптимальная структура дифракционной решетки получается при силе воздействия скальпеля на образец равной 1,5 мкН, скорости перемещения зонда равной 2 мкм/с и времени «стояния» в точке равным 300 мкс. Данные параметры обеспечивают полное прорезание пленки золота с минимальной шириной реза.

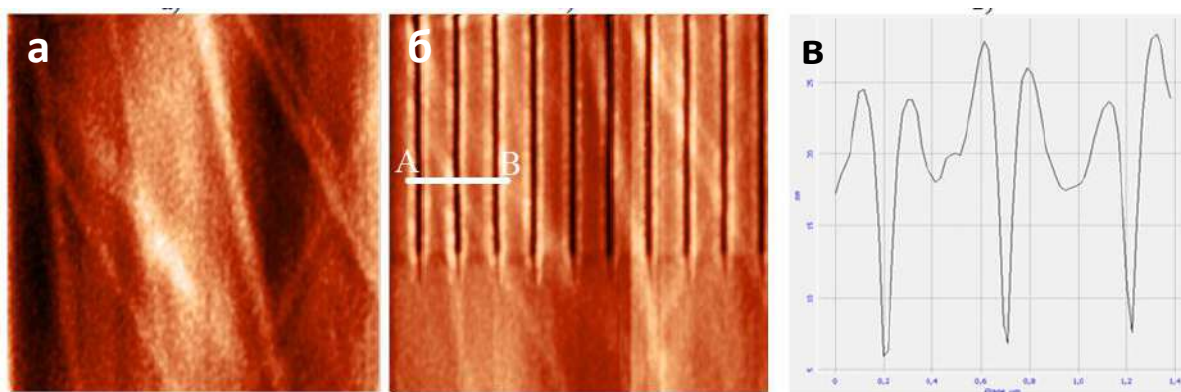


Рисунок 4.21. АСМ изображения результатов литографии с помощью зонда-нановилки на поверхности поликарбоната, покрытого 10 нм золота. Структура представляет собой дифракционную решетку с шагом 500 нм: (а) исходная поверхность, (б) поверхность после проведения литографии, (в) профиль сечения вдоль линии АВ на (б).

Следует отметить, что с помощью зонда-нановилки проводилась литография в режиме «точка» на мягком образце поликарбоната при разных величинах воздействия на образец. При малых величинах силы воздействия нановилки с поверхностью подложки формировался «точечный» след, что свидетельствует о малой величине площади контакта зонда с образцом, определяемой углом β . При увеличении воздействия область контакта увеличивалась в основном вдоль одного направления, соответствующего длинной оси поперечного сечения наноструктуры.

Для экспериментального определения пространственного разрешения нановилки при проведении силовой литографии была произведена модификация подложки поликарбоната по шаблону, представляющему собой решетку с переменным шагом (Рис. 4.22). Как представлено на Рис. 4.22 б), при расстояниях (по шаблону) между канавками 150 нм (точки С и D) и 100 нм (Е и F) сформированные структуры различимы и представляют собой отдельные элементы.

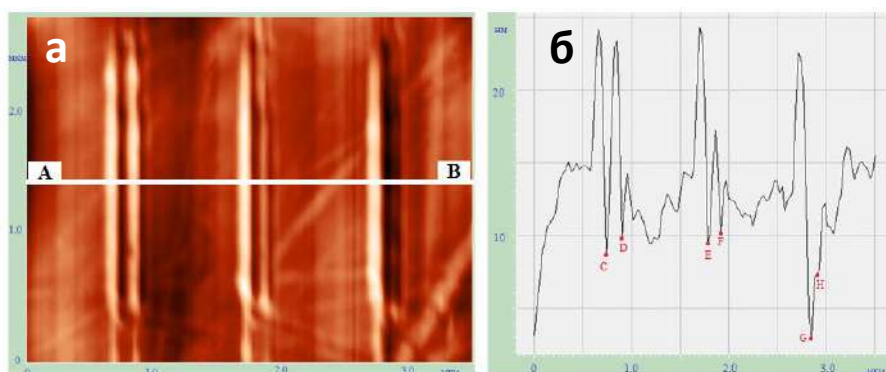


Рисунок 4.22. АСМ изображение решетки (а) с переменным шагом (150, 100 и 80 нм) на поверхности поликарбоната, сформированной с помощью зонда-нановилки при силе воздействия 230 нН, (б) профиль сечения вдоль линии АВ на (а).

При уменьшении расстояния между формируемыми объектами до 80 нм (точки G и H), характер рисунка качественно меняется – канавки сливаются в одну, глубина которой существенно превышает глубину канавок при литографии в режимах С, D, E, F. Можно говорить, что при данных условиях реализуется двухпроходная методика литографии.

Литография по подобному шаблону была проведена на поверхности поликарбоната, покрытого тонким 10 нм слоем золота. Параметры литографии соответствовали следующим: сила воздействия 1,5 мкН, скорость перемещения

зонда 2 мкм/с, время стояния в точке 300 мкс. Шаг дифракционной решетки был переменным и составлял значения 250 нм, 150 нм, 100 нм, 50 нм и 25 нм, как представлено на Рис. 4.23 (слева направо). Видно, что линии разреза четко различаются для величины шага 50 нм и более.

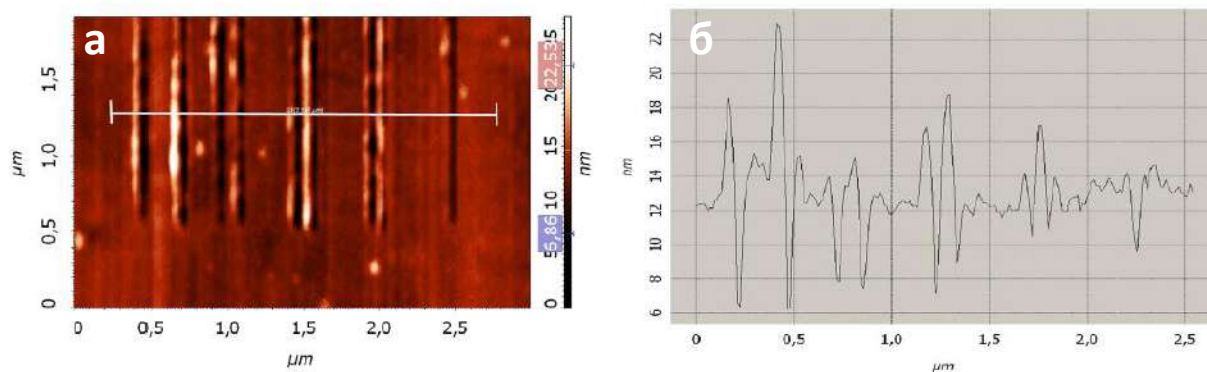


Рисунок 4.23. (а) АСМ изображение решетки с переменным шагом (250, 150, 100, 50 и 25 нм) на поверхности поликарбоната с тонким слоем 10 нм золота, сформированной с помощью наноскальпеля при силе воздействия 1,5 мкН, (б) профиль сечения вдоль линии, указанной на (а).

Зонды-нановилки могут быть использованы как инструменты для проведения микрохирургических воздействий на биологические объекты. Частичное надрезание мембраны клетки представляет особый интерес для клеточной биологии, так как позволяет, с одной стороны, локально исследовать структуру клетки без ее полного разрушения (возможность исследования клеток в нативном состоянии), а с другой стороны, вводить различные вещества в клетку через образовавшийся надрез (лекарственные средства, красители и др.). На Рис. 4.24 приведены СЗМ изображения локальной модификации поверхности эритроцитов, высушенных на воздухе в течении 10 мин. Препарирование производилось при перемещении зонда-нановилки относительно поверхности мембраны эритроцита с различной силой воздействия, при этом скорость перемещения зонда составляла 0,5 мкм/с. При большей скорости наблюдался отрыв и смещение пластов мембраны, уменьшение скорости не приводило к существенным изменениям результатов препарирования. При значениях силы воздействия наноскальпеля 1 мкН модификация поверхности отмечалась только на отдельных участках клетки. При повышении силы до 2,5 мкН

происходило надрезание поверхности мембраны, глубина надреза составляла около 12 нм (Рис. 4.24 а, г). С повышением силы прижима зонда возрастала глубина и ширина надрезов. При силе 6,5 мкН наблюдалось отслаивание мембраны вдоль линии надреза, что заметно на краю препарированной области мембраны. При этом глубина реза превышала 25 нм, а ширина составляла около 150 нм (Рис. 4.24 б, д). При повышении силы до значения в 7,5 мкН начинала появляться внутренняя структура эритроцита под мембраной, при этом сама мембрана была разрезанной по краю препарированной области (Рис. 4.24 в, е). При больших силах воздействия отмечались скопление и смещение материала мембраны.

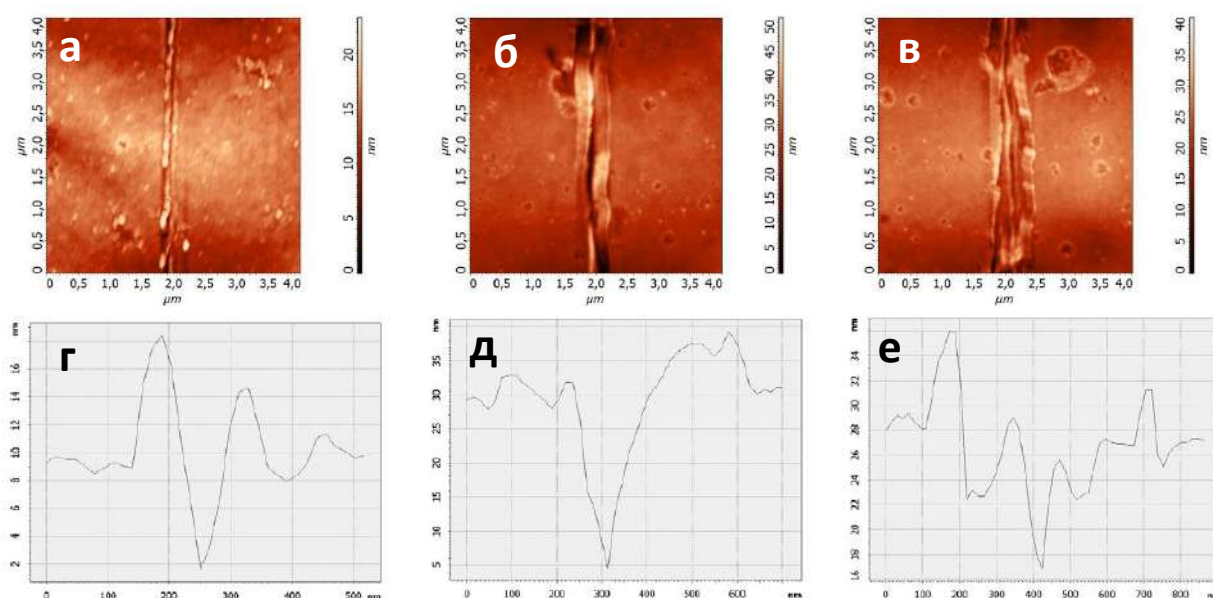


Рисунок 4.24. АСМ изображения и профили сечения препарированной поверхности эритроцита, высушенного на воздухе, в зависимости от силы воздействия зонда-наноскальпеля к мембране а, г) 2500 мкН, б, д) 6500 мкН, в, е) 7500 мкН, соответственно.

Представленные результаты показывают ряд преимуществ наноструктурированных зондов, обладающих несимметричной формой, при проведении механической (силовой) модификации рельефа поверхности образцов. Основным существенным недостатком зонда с углеродной наноструктурой на вершине является его малая устойчивость в направлении вдоль короткой оси поперечного сечения наноструктуры, что делает возможным литографию только в

одном направлении. Для осуществления литографии в обоих направлениях в плоскости образца необходимо поворачивать образец, что значительно усложняет проведение эксперимента. При этом следует отметить, что возможность проведения литографии всего в одном направлении, тем не менее, позволяет создавать с помощью нановилки, например, наноразмерные контакты с малыми зазорами, формирование которых другими методами является достаточно сложным и трудоемким. Отметим, что данный тип зондов также может найти применение и в других приложениях СЗМ, например, при манипулировании микро- и нанообъектами, расположенными на поверхности образцов.

В общем случае при прецизионном манипулировании микро- и наночастицами с помощью АСМ в начале проводится визуализация участка образца в полуконтактном режиме АСМ, затем зонд располагается вблизи частицы и производится переход в контактный режим АСМ [283]. Далее, за счет контролируемого перемещения зонда относительно поверхности образца обеспечивается перемещение частицы на поверхности образца. В завершении процедуры вновь осуществляется переход в полуконтактный режим и проводится повторная визуализация объекта. Цикл повторяется при необходимости дополнительного перемещения частицы.

Данный метод позволяет перемещать частицы с высокой точностью на расстояния от десятков нанометров до единиц микрон. При этом существуют проблемы при перемещении частиц на относительно большие расстояния (единицы и десятки микрон). Отметим, что данный класс задач является актуальными, например, при манипулировании биологическими объектами и в приложениях биосенсорики. В частности, возникает проблема потери контакта между зондом и перемещаемой частицей при передвижении на большие расстояния. Образно говоря, частица «скатывается» с зонда, при наличии на подложке топографических и других неоднородностей. Подобные трудности не возникают при манипулировании объектами с субмикронными размерами с помощью рассматриваемого зонда-нановилки, что связано с несимметричностью формы кончика острия.

На Рис. 4.25 представлены АСМ изображения коллоидных частиц диаметром около 650 нм до и после перемещения, выполненного с помощью зонда-нановилки

[A1]. Перемещение микрочастиц производилось преимущественно в направлении вдоль короткой оси поперечного сечения углеродной наноструктуры. При первой манипуляции перемещение частиц составило около 3 мкм (линия АВ на Рис. 4.25 б), после повторного воздействия частицы контролируемо перемещены за область сканирования (Рис. 4.25 в).

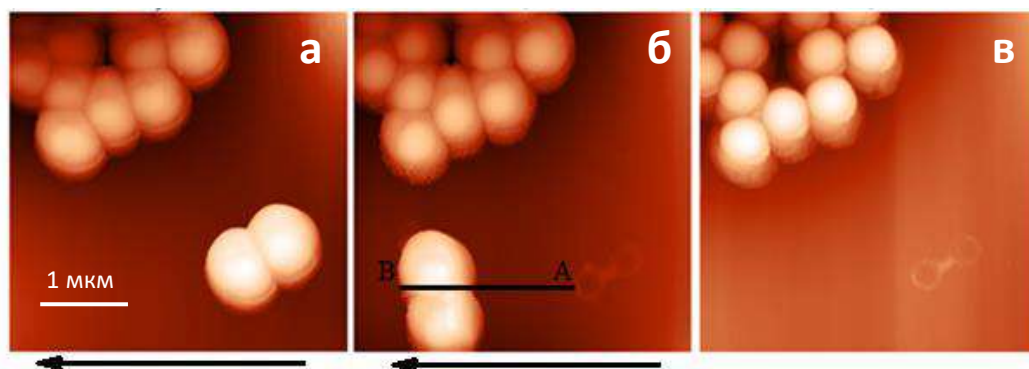


Рисунок 4.25. АСМ изображения ансамбля коллоидных частиц, нанесенных на подложку из поликарбоната до воздействия с модифицированным зондом (а), после однократного воздействия (б), после повторного манипулирования (в). Стрелками указано направление перемещения зонда (перпендикулярное длинной оси сечения углеродной наноструктуры).

Таким образом, метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка позволяет формировать углеродные наноструктуры на вершине кремниевых кантилеверов, что обеспечивает создание функциональных СЗМ зондов с улучшенными характеристиками, востребованными при проведении силовой модификации поверхности мягких материалов, а также при проведении микроманипулирования одиночными частицами.

4.6. Создание функциональных СЗМ зондов на основе металл-углеродных наноструктур.

Известно, что изображение, получаемое с помощью АСМ, определяется как рельефом поверхности и свойствами материала образца, так и формой и параметрами материала зонда. Это приводит к существенным искажениям при

исследовании объектов с резкими и глубокими перепадами высот, таких как узкие и глубокие каналы. Для уменьшения искажений, возникающих на АСМ-изображениях при исследовании подобных объектов, следует применять зонды с высоким аспектным отношением $\alpha = l/r$, где l и r — длина и диаметр вершины зонда, соответственно.

Данный раздел посвящен созданию и апробации функциональных СЗМ зондов с высоким аспектным отношением на основе металл-углеродных нановискеров, формируемых с помощью методики осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ.

Применение системы микросопел для подачи газа $C_9H_{16}Pt$, интегрированной в камере СЭМ Neon 40 (Carl Zeiss), позволяет формировать Pt/C нановискеры и структуры на их основе на вершинах кремниевых кантилеверов (см. Рис. 4.26).

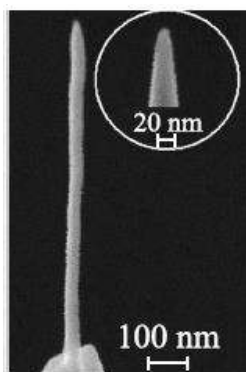


Рисунок 4.26. СЭМ изображение одиночного Pt/C нановискера, сформированного на вершине пирамиды кремниевого кантилевера при осаждении под действием сфокусированного электронного пучка. Радиус закругления вершины нановискера составляет 15 нм.

Режимы работы стандартного кремниевого кантилевера и зонда с Pt/C нановискером исследовалась в сканирующем зондовом микроскопе NTegra Aura (при влажности 50-60%) путем сканирования тестовых образцов в полуконтактном силовом режиме. На Рис. 4.27 представлены результаты визуализации узкого канала (шириной 200 нм) в электронном резисте полиметилметакрилат (ПММА),

полученные с помощью стандартного кантилевера и кантилевера с Pt/C нановискером, расположенным под углом 25° к оси пирамидки кантилевера. Видно, что при использовании стандартного кантилевера глубина канала, определенная по СЗМ изображениям, составляет около 40 нм, в то время как кантилевер с нановискером, благодаря высокому аспектному отношению, измеряет глубины канала на уровне 100 нм. Следует отметить, что форма Pt/C нановискеров контролировалась в СЭМ после использования в АСМ сканированиях. Было установлено, что зонды сохраняют свою форму, т.е. проявляют механическую устойчивость под действием продольного сжатия, возникающего в полуконтактном силовом режиме.

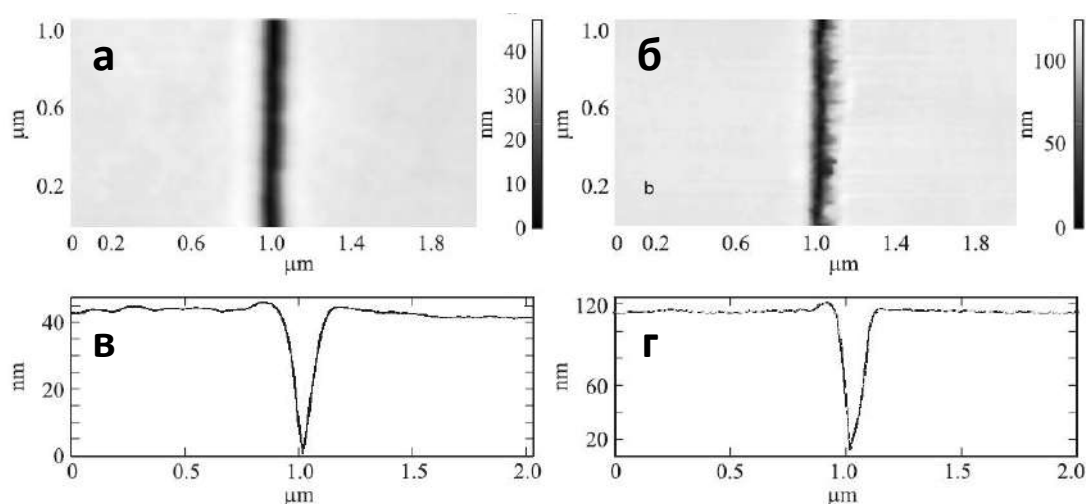


Рисунок 4.27. АСМ изображения узкого канала в электронном резисте ПММА, полученные с помощью стандартного кантилевера (а) и кантилевер с Pt/C нановискером (б). Соответствующие профили поперечного сечения представлены на (в, г).

На Рис. 4.28, а, б) представлены СЗМ изображения одного и того же места на поверхности эритроцита, высаженного на покровном стекле, полученные при одинаковых настройках микроскопа в полуконтактном силовом режиме с помощью стандартного Si кантилевера и аналогичного кантилевера с локализованным на его вершине Pt/C нановискером. Как видно из представленных изображений, кантилевер с Pt/C нановискером существенно улучшает контраст и разрешающую способность

АСМ по сравнению со стандартным кантилевером, позволяя визуализировать тонкую структуру на поверхности эритроцитов в субмикронном диапазоне размеров, которую стандартным зондом обнаружить не удастся.

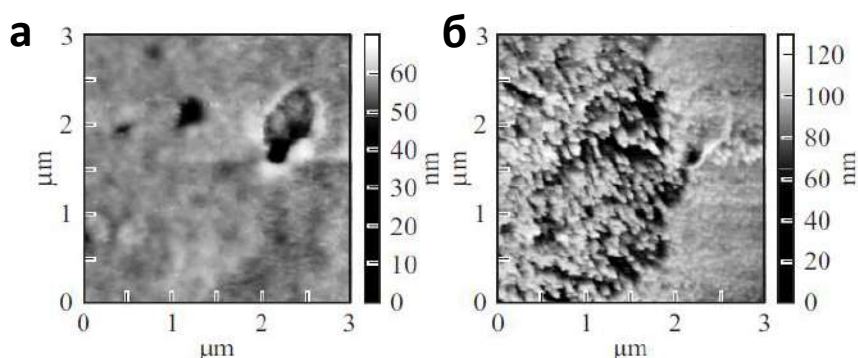


Рисунок 4.28. АСМ изображения мембраны эритроцита, полученные стандартным Si кантилевером (а) и кантилевером с Pt/C нановискером на вершине (б).

Для исследования сил адгезии стандартного Si зонда и зонда с Pt/C нановискером к гидрофильной поверхности измерялись кривые подвода/отвода к Au слою, осажденному на Si пластине. Известно, что поверхность золотой пленки имеет гидрофильные свойства, вследствие чего, поверхность золотой пленки должна быть покрыта слоем воды с толщиной от нескольких монослоев до нескольких нанометров в зависимости от температуры, давления и влажности в окружающей среде [278, 279].

Для обоих типов зондов, анализируя зависимости кривых отвода, полученных в контактной моде без колебаний зонда, была определена сила адгезии при одинаковых внешних условиях (влажность, температура). Эксперименты проводились следующим образом: вначале измерялись кривые отвода для стандартного Si зонда, взаимодействующего с золотой пленкой, затем на острие Si зонда формировался одиночный Pt/C нановискер, и измерения повторялись при тех же условиях. Для улучшения точности измерения проводились с использованием нескольких кантилеверов.

Как видно на Рис. 4.29 а), расстояния вдоль оси OX между точками А и В на кривых отвода для зондов с Pt/C нановискерами были в 2 раза больше, чем

соответствующие значения для Si зондов. Двойное превышение силы адгезии зонда с Pt/C нановискером к гидрофильной Au поверхности по сравнению с адгезией Si зонда покрытого тонким слоем естественного окисла указывает на более гидрофильные свойства зонда с нановискером.

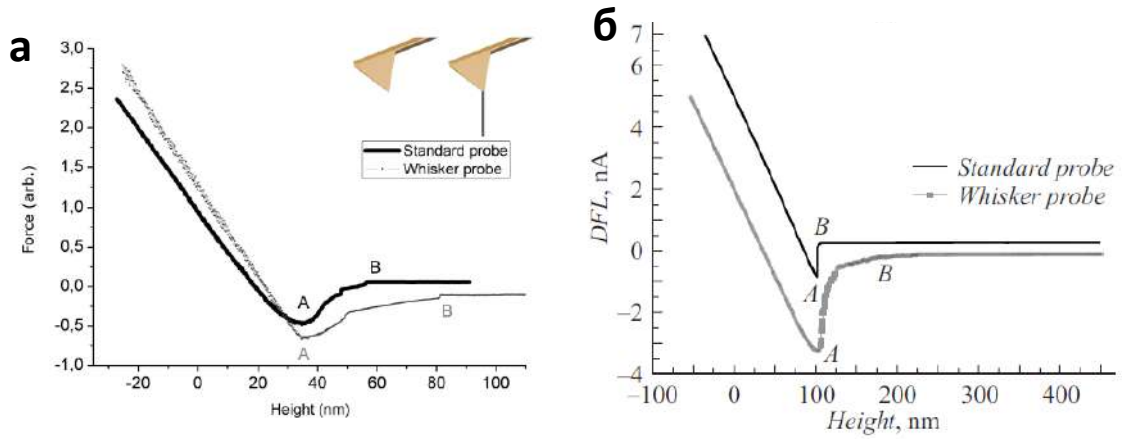


Рисунок 4.29. Кривые отвода для стандартного Si зонда (сплошная линия) и зонда с Pt/C нановискером (прерывистая линия) к гидрофильной поверхности тонкой Au пленки на Si подложке (а) и к поверхности эритроцита (б). На вставке к (а) приведены схематические изображения зондов (пропорции не в масштабе).

Аналогичные измерения были проведены к поверхности эритроцитов. Исследования, выполненные с использованием нескольких кантилеверов, показали, что адгезия (расстояния между точками А и В на кривых отвода на Рис. 4.29 б) зондов с Pt/C нановискерами в 2–3 раза превышает адгезию Si зондов.

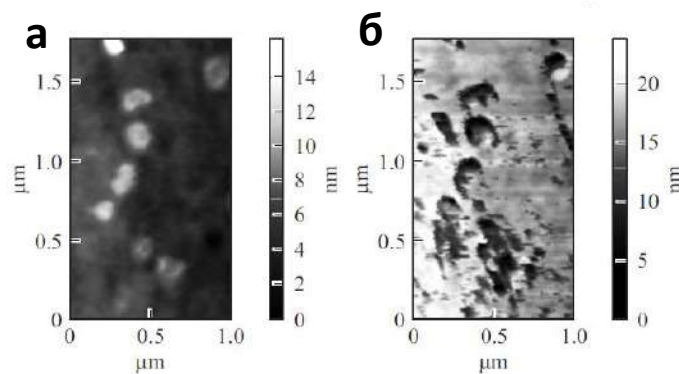


Рисунок 4.30. Инверсия контраста на АСМ изображениях поверхности эритроцита, полученных с использованием стандартного Si зонда (а) и зонда с Pt/C вискером (б).

Детальный анализ АСМ изображений показывает, что при использовании Si зонда на отдельных участках поверхности эритроцита наблюдаются нанометровые выступы, причем при замене Si зонда на зонд с Pt/C нановискером данные нановыступы инвертируются в нанопоры (Рис. 4.30). Отметим, что в наших экспериментах такая инверсия контраста наблюдалась как в полуконтактной, так и в контактной силовых модах.

Для корректной интерпретации изображений, получаемых с помощью АСМ необходимо принимать во внимание детали взаимодействия между зондом и образцом и свойства используемых зондов (особенно их форму). Влияние гидрофобности (гидрофильности) зонда и образца на СЗМ данные ранее исследовалось в [279, 225, 284, 285]. Искажения СЗМ изображений (вплоть до инверсии контраста), возникающие в полуконтактной и бесконтактной модах, в которых Si кантилевер осциллирует на резонансной частоте, обсуждались в [286-288]. Анализ изображений пленок Лэнгмюра-Блоджетт, белков и ДНК молекул, полученных с помощью СЗМ в полуконтактной моде при атмосферном давлении выявил артефакты в СЗМ контрасте [286, 287]. Авторы [286] объяснили появление артефактов за счет адгезии между зондом и образцом. Наличие сил притяжения, вызванных адгезией, приводит к сложным нелинейным колебаниям кантилевера, возникновению дополнительного фазового сдвига между колебаниями кантилевера и колебаниями движущей силы и, как следствие, к появлению артефактов на СЗМ изображениях. В [286] появление артефактов связывалось с нестабильностью, обусловленной переходом от области отталкивания к области притяжения между зондом и исследуемой поверхностью. Для исключения таких артефактов должны быть уменьшены как адгезия зонда к образцу, так и демпфирование колебаний зонда, т.е. должно быть уменьшено взаимодействие осциллирующего зонда с образцом.

С другой стороны, для стабильной и высокоточной работы системы обратной связи СЗМ требуется, чтобы уровень демпфирования исходных колебаний кантилевера не был бы слишком низким. В [288] наблюдалась инверсия контраста АСМ изображений при исследовании адсорбата в форме холмов на поверхности образца в условиях сверхвысокого вакуума с использованием бесконтактной моды.

В этих измерениях для реконструкции топографии поверхности образца использовался сдвиг между частотой колебаний кантилевера и частотой колебаний движущей силы. Авторы статьи [288] показали, что инверсия контраста была обусловлена притяжением между зондом и адсорбатом и зависела от амплитуды осцилляций кантилевера и уровня её демпфирования.

Такое взаимодействие давало в результате фазовый сдвиг между возбуждающими и возбуждаемыми колебаниями. Этот фазовый сдвиг приводил к некорректной работе системы с замкнутой петлей обратной связи и, как следствие, к появлению артефактов на АСМ изображениях при визуализации «тонких» особенностей на поверхности образца. Необходимо отметить, что во всех упомянутых работах [286-288] феномен инверсии контраста наблюдался только в резонансных силовых модах (полуконтактной или бесконтактной) со стандартными Si зондами.

Для выявления, какой тип зонда (Si кантилевере или зонд с Pt/C нановискером) обеспечивает корректную визуализацию наноструктурированной поверхности был изготовлен тестовый образец с заранее заданным рельефом (см. Рис. 4.31). С помощью электронной литографии были сформированы наноканалы шириной менее 50 нм в гидрофильном электронном резисте ПММА, нанесенном на кремниевую пластину.

На Рис. 4.31 представлены АСМ изображения таких наноструктур, полученные с использованием стандартного Si зонда и зонда с Pt/C нановискером. Очевидно, что использование стандартного Si зонда приводит к ложной визуализации структуры в виде холмов на поверхности резиста. При этом зонд с нановискером дает корректное изображение и визуализирует структуру как канавки. Детальный анализ показал, что эффект инверсии контраста имеет место на суб-100нм размерах. Объекты с большими размерами визуализируются структурно одинаково.

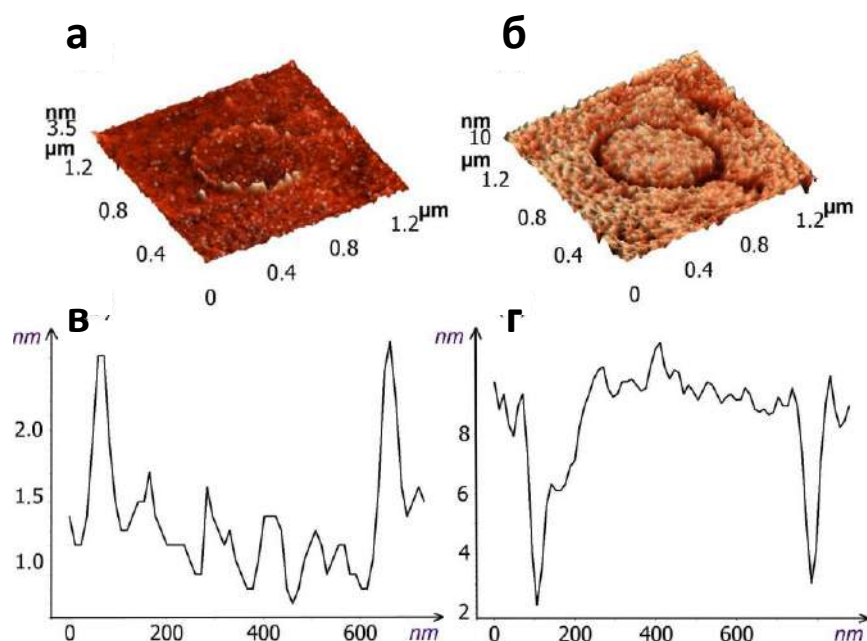


Рисунок 4.31. АСМ изображения и соответствующие профили сечения тестовой наноструктуры на поверхности резиста ПММА, полученные в полуконтактном режиме с помощью стандартного Si зонда (а, в) и зонда с Pt/C нановискером на вершине (б, г).

Известно, что наличие нанопор на гидрофильной поверхности должно увеличить конденсацию пара из окружающей среды. В соответствии с уравнением Лапласа [289] гидростатическое давление под искривленным мениском отличается от соответствующего давления под плоской поверхностью:

$$\Delta P = \pm 2\sigma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (4.12)$$

где σ - поверхностное натяжение воды, R_i - главные радиусы кривизны мениска. Здесь знак (+) относится к выпуклым искривленным поверхностям в форме холмов, а знак (-) относится к вогнутым искривленным поверхностям в форме пор.

В соответствии с уравнением Кельвина [289] давление насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости в капиллярах может быть представлено как:

$$P = P_0 e^{\pm \frac{2\sigma V}{rRT}} \quad (4.13)$$

где P – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью, P_0 - давление насыщенного пара над плоской поверхностью, r - радиус кривизны мениска, R – газовая постоянная, V - молярный объем жидкости, T - температура.

Уравнение Кельвина показывает, что давление пара уменьшается над вогнутыми поверхностями менисков в капиллярах с гидрофильными стенками. Данное обстоятельство приводит к капиллярной конденсации жидкости в порах с субмикронными размерами. Это означает, что при окружающей атмосфере вода всегда присутствует внутри достаточно малых капилляров с гидрофильными стенками.

В соответствии с уравнением Кельвина в обычных лабораторных условиях при относительной влажности воздуха 50% явление капиллярной конденсации воды возникает при критическом радиусе около 1,6 нм, а радиусу около 20 нм соответствует более высокая влажность около 90% [290]. Т.е., вообще говоря, из уравнения Кельвина следует, что при обычных лабораторных условиях водяной мениск в каналах с радиусом около 50 нм не может находиться в равновесии с парами воды при влажности (50-60)%.

Вместе с тем, хорошо известно, что на поверхности твердого тела даже в условиях сверхвысокого вакуума всегда присутствует тонкий адсорбированный слой воды [279]. Поэтому можно считать, что в нашем случае на поверхности внутри каналов с радиусом около 50 нм тоже адсорбирован тонкий слой воды.

В ряде работ [291-294] показано, что при определенных условиях в каналах с гидрофильными стенками могут образовываться мениски с положительной кривизной поверхности жидкости. Так, например, в [291, 293, 294] наблюдается форма мениска с положительной кривизной в одном направлении и отрицательной кривизной в перпендикулярном направлении в каналах с высоким аспектным отношением (ширина / высота). Однако в отличие от нашего случая в этих работах исследовались каналы закрытые сверху тонкой упругой мембраной, которая изгибалась под действием отрицательного капиллярного давления. В результате этого изгиба происходила деформация мениска, и смена его формы с вогнутой на выпуклую в центральной части канала. Данный эффект сильно зависит от аспектного отношения канала и становится заметным при аспектном отношении превышающим 100.

Экспериментальная ситуация более близкая к условиям нашего эксперимента рассмотрена в работе [292]. В этой работе исследовалась неполярная жидкость,

частично смачивающая каналы, имеющие аспектное отношение около 1 и жесткие стенки, изгибом которых можно было пренебречь. В данном случае также наблюдалось изменение формы мениска с переходом от отрицательной кривизны к положительной кривизне при уменьшении расстояния между стенками канала. Изменение формы мениска, объясняется появлением дополнительного давления, так называемого разъединяющего давления.

Это разъединяющее давление есть результат компромисса между дальнедействующими капиллярными силами, обусловленными Лапласовым давлением, и короткодействующими Ван-дер-Ваальсовыми силами, возникающими в тонком слое вблизи стенки канала. При малых расстояниях между стенками канала (~50 нм) данное давление становится сравнимым с давлением Лапласа, в результате чего меняется знак кривизны мениска, и его вогнутая форма меняется на выпуклую.

Поскольку вода является полярной жидкостью, то в наших экспериментах также следует принимать во внимание существование двойного электрического слоя на границе между стенкой капилляра и водой. Отметим, что ширина двойного электрического слоя, к примеру, на границе вода / ПММА составляет несколько десятков нм и сравнима с шириной рассматриваемых нами каналов, в которых наблюдается инверсия контраста. Как известно, заряд двойного электрического слоя меняется на острых микровыступах. Поэтому изменение направленности электростатического поля на остром краю открытого конца нанопоры должно давать дополнительный вклад, усиливая влияние на форму мениска разъединяющего давления, вызванного Ван-дер-Ваальсовыми силами.

В результате действия в узком зазоре между стенками наноканала как Ван-дер-Ваальсовых, так и кулоновских сил происходит изменение формы мениска с вогнутой на выпуклую и на открытом конце наноканала или нанопоры локализуется нанокляпка воды (Рис. 4.32). Этот факт может объяснить наблюдаемое явление инверсии контраста на АСМ изображениях, полученных с использованием зондов, имеющих различную гидрофильность.

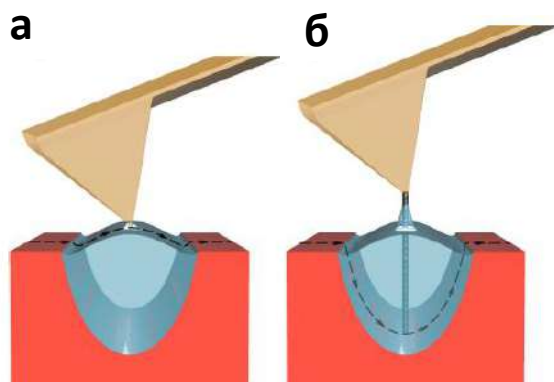


Рисунок 4.32. Схематическое изображение взаимодействия гидрофобного Si зонда (а) и гидрофобного зонда с Pt/C нановискером (б) с нанопорой на гидрофильной поверхности, заполненной жидкостью с выпуклым мениском. Пунктирные линии показывают траекторию движения зондов при АСМ сканировании.

Чтобы подтвердить выдвинутое предположение был изготовлен тестовый образец, содержащий узкие каналы, свойства которых могли изменяться от гидрофобных к гидрофильным. На Рис. 4.33 а) представлено АСМ изображение наноканала в резисте SU-8 (изготовлен посредством электронной литографии), полученное с использованием стандартного Si зонда. Известно, что после проявления поверхность резиста SU-8 характеризуется гидрофобными свойствами [295] и вода не конденсируется в наноканалах на его поверхности. После обработки в растворе $H_2SO_4 + H_2O_2$ резист SU-8 изменяет свойства с гидрофобных на гидрофильные [295] и водные капли могут конденсироваться в наноканалах и нанопорах. На Рис. 4.33 б) представлено АСМ изображение наноканала на поверхности резиста SU-8 после его обработки в $H_2SO_4 + H_2O_2$ растворе, полученное с использованием стандартного Si зонда. Видно, что наноканал на АСМ изображении проявляется в виде холма, т.е. имеет место явление инверсии контраста.

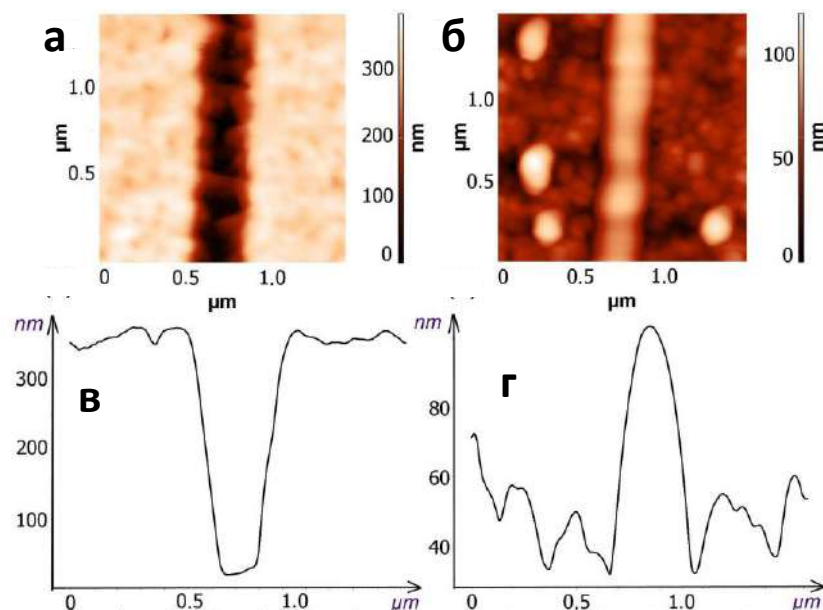


Рисунок 4.33. АСМ изображения и профили сечения одно и того же наноканала в резисте SU-8, полученные с помощью стандартного Si зонда, до (а, в) и после (б, г) обработки резиста в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

При неразрушающих СЗМ исследованиях используется слабое силовое взаимодействие между зондом и образцом. В этом случае, если слой воды покрывает образец, менее гидрофильный Si зонд не может проникнуть через поверхность воды и, как следствие, не может достичь поверхности образца (Рис. 4.32). Как результат, использование менее гидрофильного Si зонда (по сравнению с более гидрофильным зондом с Pt/C нановискером) позволяет визуализировать только форму водяного слоя, покрывающего поверхность образца. Поэтому капли жидкости, образовавшиеся в нанопорах из-за дополнительного давления, представляют собой непроницаемую для зонда пленку и выглядят как холмы на АСМ изображениях [А2].

Предполагается, что более гидрофильный зонд с Pt/C нановискером наоборот притягивается поверхностью образца и проникает сквозь слой воды (Рис. 4.32). Это свойство обеспечивает корректную АСМ визуализацию топографии поверхности образца. Необходимо отметить, что сделанное предположение также объясняет, почему нановискерный зонд, имея такой же радиус закругления, как и стандартный Si зонд, обеспечивает значительное улучшение пространственного разрешения СЗМ.

Таким образом, улучшение пространственного разрешения и феномен инверсии контраста может быть связан с высоким аспектным отношением нановискерного зонда и его способностью проникать через слой воды, сконденсированный в наноканалах и нанопорах на гидрофильных поверхностях.

Выводы.

Сформулируем основные результаты и выводы на основе Главы 4.

Метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров или подложек, покрытых углеродным слоем, в камере СЭМ позволяет прецизионно формировать углеродные и металл-углеродные 1D, 2D и 3D наноструктуры заданной формы, включая одиночные нановискеры, двумерные плоскости (нановилки и наноскальпели), многомерные каркасные структуры на основе нановискеров. Формируемые наноструктуры характеризуются аморфной фазой.

Локализация на вершинах металлических острий одиночных нановискеров, сформированных под действием сфокусированного электронного пучка, позволяет изучать их механические свойства за счет возбуждения собственных колебательных мод в условиях вакуума и при воздушных условиях. Модуль Юнга углеродного материала, формируемого под действием сфокусированного электронного пучка в камере СЭМ, составляет $E=(1,3\pm 0,1)\cdot 10^{10}$ Па.

Систему «металлическое острие – углеродный нановискер» можно рассматривать как систему связанных механических осцилляторов, сила связи которых зависит от тонкого слоя воды, адсорбированного на поверхности наноструктуры.

На основе одиночного углеродного нановискера диаметром порядка 100 нм и длиной порядка 3 мкм, локализованного на вершине металлического острия, возможно создать прецизионный детектор масс чувствительностью на уровне 10^{-15} г. Метод манипулирования наночастицами под действием электронного пучка позволяет проводить точную калибровку данного детектора масс.

На основе одиночных углеродных и металл-углеродных наноструктур, сформированных под действием сфокусированного электронного пучка на вершинах Si кантилеверов, можно создавать функциональные нанозонды с улучшенными характеристиками. Углеродные наноструктуры в виде нановилки и наноскальпели имеют преимущества перед стандартными Si кантилеверами при проведении силовой литографии и манипулировании микро- и наночастицами. Зонды на основе Pt/C нановискеров, в отличие от стандартных Si кантилеверов, способны адекватно визуализировать рельеф гидрофильных поверхностей с суб-100нм топографическими особенностями.

Глава 5. Микро- и наноструктуры в каналах микрофлюидных чипов для фиксации и исследования объектов.

Микрофлюидные чипы являются основой современных компактных аналитических систем с уникальными характеристиками для исследования биологических объектов в их нативном состоянии. Одной из тенденций развития систем микрофлюидных чипов является интеграция с функциональными наноструктурами. Например, в планарном канале чипа профиль скорости потока имеет параболический вид, однако при интеграции в канал микро- и наноразмерных структур существует возможность локально менять этот профиль для достижения заданных характеристик потока. Методами нанотехнологий возможно формировать наноструктуры для проведения исследований в микро- и нанофлюидике, что обеспечивает создание приборов с принципиально новыми характеристиками [296, 297].

При разработке современных высокоэффективных лекарств важным является изучение биологических объектов (клеток, бактерий) в естественно-активном состоянии. В настоящий момент широко развитыми методами микроскопии высокого разрешения для изучения биообъектов в их нативном состоянии являются конфокальная лазерная сканирующая микроскопия и атомно-силовой микроскопии. Получение изображений с высоким пространственным разрешением исследуемых требует фиксацию биообъекта в области измерений на определенное время. Данная иммобилизация может быть обеспечена различными физическими методами с применением электрических, магнитных или электромагнитных полей [298-300] или с использованием специальных механических ловушек в каналах микрофлюидного чипа при гидродинамическом потоке обтекающей жидкости. Наноразмерные элементы (например, наноканалы и нанопоры) позволяют обеспечить эффективное разделение молекул и ионов, осуществлять манипуляции и захват отдельных биологических молекул, клеток, бактерий и вирусов [301, 302].

Данная глава посвящена развитию комплекса методик создания наноструктур в каналах микрофлюидных чипов с использованием технологии сфокусированных ионного и электронного пучков, а также метода осаждения материала под действием

сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ.

5.1. Создание наносистем механической фиксации биообъектов в каналах микрофлюидных чипов с помощью технологии сфокусированного ионного пучка.

Фиксацию объектов с микронными и субмикронными размерами в каналах микрофлюидных чипов можно осуществлять при их протекании в жидкости через каналы, ширина которых меньше латеральных размеров исследуемых частиц. Конструкцией ловушки для захвата одиночной биообъектов может выступать наноканал с заходами микронного размера. Заходы представляют область канала в виде трапеции, обеспечивающей надежную фиксацию частицы, в то время как ток жидкости осуществляется через наноканал. Для обеспечения протекания необходимого объема жидкости и снижения общего гидродинамического сопротивления наноканал должен обладать высоким аспектным соотношением глубины канала к его ширине. Для одновременно захвата нескольких частиц в канале микрофлюидного чипа может быть сформирована сеть подобных наноканалов с заходами.

Данный раздел посвящен применению технологии сфокусированного ионного пучка (focused ion beam, FIB) для создания наноразмерных структур в каналах микрофлюидных чипов для захвата и удерживания одиночных биообъектов. Метод травления FIB ионами Ga⁺ позволяет создавать различные микро- и наноструктуры как на плоских, так и на выпуклых поверхностях. Технология FIB является наиболее подходящей для прямого (безмасочного) формирования наноканалов в микрофлюидных чипах.

Для изучения и выбора режимов травления в материале микрофлюидного чипа (стекло марки К8) формировались тестовые структуры в виде массива пор и каналов длиной около 2 мкм. В соответствии с используемым дизайном толщина тестовых структур составляла 1 пиксел, что приблизительно соответствует диаметру ионного пучка. В связи с тем, что под воздействием сфокусированного ионного

пучка поверхность стекла заряжалась, что существенным образом влияло на качество проводимой литографии, то поверхность стекла покрывалась тонким проводящим слоем золота или углерода с помощью термического напыления. Результаты FIB травления визуализировались с помощью СЭМ в той же вакуумной камере системы скрещенных пучков CrossBeam (Carl Zeiss).

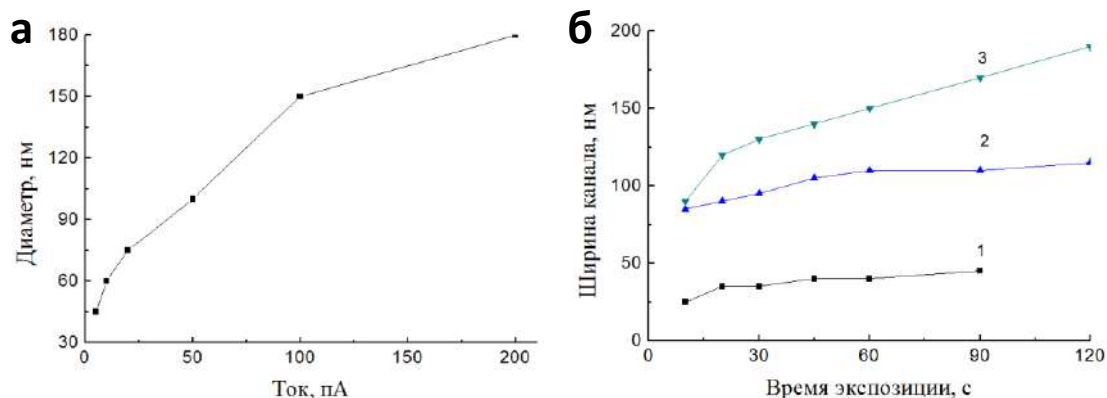


Рисунок 5.1. (а) Зависимость диаметра точечного дефекта, формируемого при FIB травлении, от значения ионного тока при времени экспозиции 1 с. (б) Зависимость ширины канала, формируемого при FIB травлении, от времени травления при различных величинах ионного тока: 5 пА (1); 20 пА (2); 50 пА (3).

На Рис. 5.1 а) представлены результаты травления материала микрофлюидного чипа путем формирования точечных дефектов (пор) с использованием различных токов FIB пучка при времени экспозиции 1 с. Зависимость диаметра получаемых пор от величины ионного тока хорошо аппроксимируется полиномом второй степени:

$$D = -0,0036I^2 + 1,422I + 42,945 \quad (5.1)$$

где D – диаметр формируемой поры, I – величина ионного тока. Данное выражение не учитывает зависимость от времени травления [303].

На Рис. 5.1 б) представлены результаты режимов травления в материале микрофлюидного чипа каналов длиной 2,2 мкм при разных величинах ионного тока и времени экспозиции. При малых ионных токах наблюдается слабая зависимость изменения ширины канала от времени экспозиции, при изменении времени от 20 до

60 с ширина канала варьируется от 35 до 40 нм. При существенном увеличении ионного тока увеличивается размер пучка ионов, и, соответственно, увеличивается латеральный размер канала. При возрастании времени экспозиции также увеличивается глубина канала и его ширина. Максимальная глубина канала может достигать нескольких микрон. При больших глубинах канала начинает сказываться влияние процессов переосаждения материала.

Микрофлюидный чип представлял собой подложку из стекла К8, в которой с помощью объединения методов фотолитографии и жидкостного травления формировалась система микроканалов с заданными геометрическими характеристиками. С использованием технологии FIB травления между микроканалами формировалась сеть ловушек в виде наноканалов с заходами трапецеидальной формы для фиксации одиночных микрочастиц.

Микрофлюидный чип, покрытый тонким проводящим слоем, размещался на столике микроскопа скрещенных электронного и ионного пучков CrossBeam (Carl Zeiss). Травление микро- и наноструктур на поверхности стекла осуществлялось ионным током 50 пА или 200 пА, что обеспечивало с одной стороны возможность формирования наноструктур за счет фокусировки пучка с суб-100 нм диаметром, а с другой стороны обеспечивало достаточно высокую скорость травления материала. Травление ионами Ga⁺ осуществлялось при непрерывном *in-situ* контроле процесса в СЭМ, что позволяло останавливать процесс травления при достижении заданных геометрических параметров микро- и наноструктур.

На Рис. 5.2 а) представлено СЭМ изображение системы наноканалов с заходами, расположенными между двумя микроканалами микрофлюидного чипа. Ширина наноканалов составляла 250 нм, глубина превышала 2 мкм, стороны трапеции захода составляли 0,5 мкм и 1,5 мкм, время травления наноканала и трапеции захода составляло 100 с и 150 с, соответственно. СЭМ изображения одиночных наноканалов представлены на Рис. 5.2. б).

Режимы работы данной системы наноканалов тестировались с помощью модельных полимерных частиц диаметром 3 мкм и 6 мкм с флуоресцентными метками [A7]. Регистрация движения частиц осуществлялась с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ). На Рис. 5.2 в)

представлено КЛСМ изображение частицы диаметром 3 мкм, захваченной и удерживаемой трапецеидальным заходом-ловушкой наноканала.

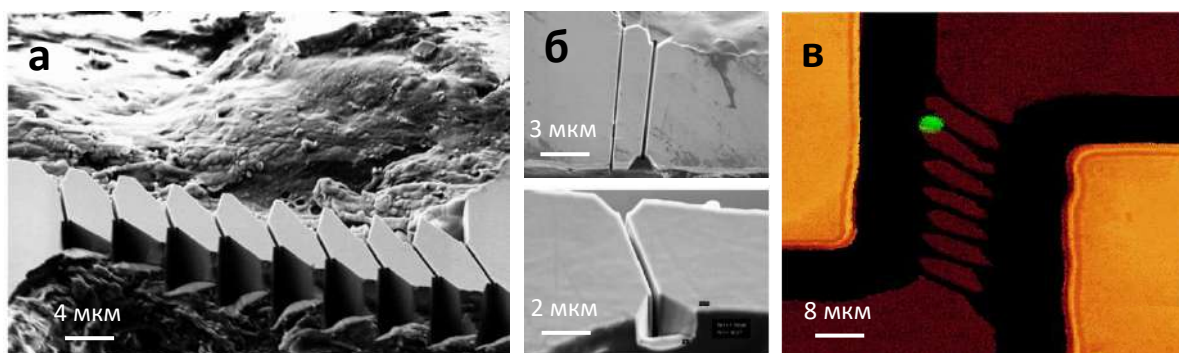


Рисунок 5.2. (а) СЭМ изображение микрофлюидного чипа с системой наноканалов с заходами для захвата и удерживания объектов, расположенной между двумя микроканалами. (б) СЭМ изображения одиночных каналов: вид сверху и вид изометрический. (в) КЛСМ изображение одиночной полимерной частицы с флуоресцентными красителями, удерживаемой в заходе-ловушке наноканала.

Экспериментальные исследования подобных наносистем показали, что существует проблема, связанная с высоким гидросопротивлением таких наноканалов. Для воспроизводимой фиксации одиночных объектов с использованием данных наноканалов требуется создавать разность давлений с помощью насосов, что существенно усложняет общую микрофлюидную систему. Снижение гидродинамического давления в канале чипа можно добиться за счет объединения системы микроканалов и наноканалов. Микроканалы уменьшают общее сопротивление системы, в то время как наноканалы с заходами используются для захвата и удерживания одиночных объектов.

На Рис. 5.3 а) представлено СЭМ изображение микрофлюидного чипа с U-образной ловушкой для захвата частиц в жидкости и двумя микроканалами, выполненного с помощью технологии травления сфокусированным ионным пучком. Используя режимы FIB травления при больших ионных токах, на первом этапе между двумя микроканалами чипа формировалась область под будущую U-образную ловушку с наноканалами и заходами для фиксации одиночных объектов, а также два дополнительных микроканала для обеспечения свободного

тока жидкости и снижения общего гидродинамического сопротивления в системе. На Рис. 5.3 б) представлены изометрические СЭМ изображения области с U-образной ловушкой с системой наноканалов с заходами, а также дополнительными микроканалами. Формирование данных микро- и наноструктур в канале микрофлюидного чипа с помощью травления ионным пучком осуществлялось при непосредственном контроле в СЭМ. Ширина сформированных наноканалов составляла порядка 250 нм.

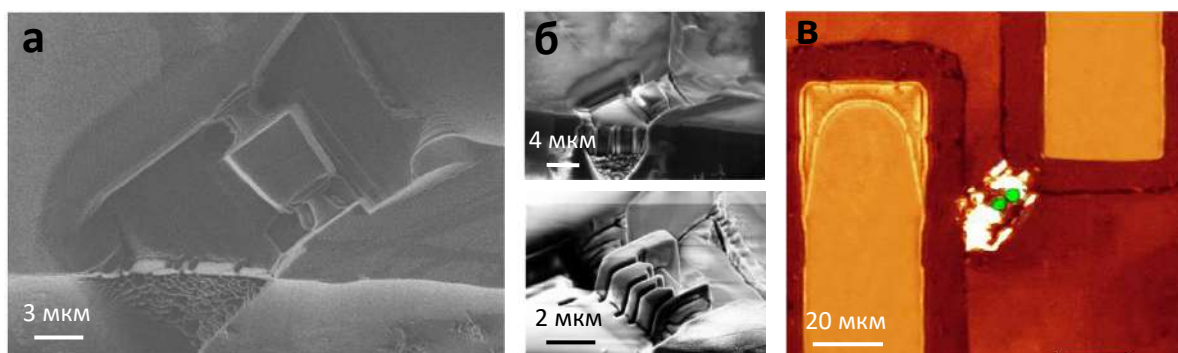


Рисунок 5.3. (а) СЭМ изображение микрофлюидного чипа с U-образной ловушкой и дополнительными микроканалами, расположенными между двумя микроканалами. (б) Изометрические СЭМ изображения U-образной ловушки с системой наноканалов и заходов-ловушек. (в) КЛСМ изображение одиночной полимерной частицы с флуоресцентными красителями, удерживаемой в U-образной ловушке.

Режимы работы данного микрофлюидного чипа тестировались с помощью модельных полимерных частиц диаметром 3 мкм и 6 мкм с флуоресцентными метками [Аб]. Регистрация движения частиц осуществлялась с помощью КЛСМ. На Рис. 5.3 в) представлено оптическое КЛСМ изображение частицы диаметром 3 мкм, захваченной в U-образной ловушке.

Дальнейшее развитие систем захвата и фиксирования объектов в канале микрофлюидных чипов может включать в себя объединение системы U-образных ловушек и системы микрофлюидных каналов с разными размерными масштабами. Технология FIB позволяет создавать системы микро- и наноканалов сложной формы, интегрированные в микрофлюидный чип. На Рис. 5.4 приведены СЭМ изображения микрофлюидного чипа для захвата одиночных объектов, их удержания

и длительного изучения с системой микро- и наноканалов и U-образными ловушками, выполненный с помощью технологии сфокусированного ионного пучка при травлении структур различными токами.

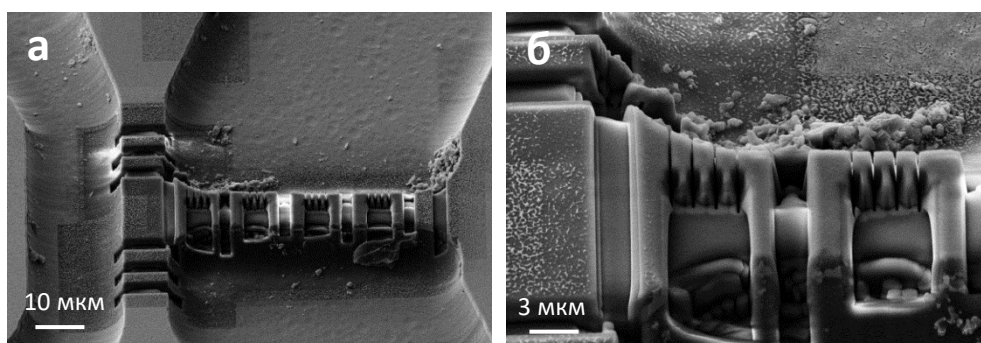


Рисунок 5.4. СЭМ изображения микрофлюидного чипа с системой микро- и наноканалов и U-образными ловушками для захвата одиночных объектов.

Таким образом, технология травления сфокусированным ионным пучком в системе скрещенных электронного и ионного пучков позволяет формировать микро- и наноструктуры в каналах микрофлюидных чипов для захвата и фиксации одиночных объектов на основе системы микро-, наноканалов и U-образных ловушек.

5.2. Создание наносистем механической сортировки биообъектов по размерам в каналах микрофлюидных чипов с помощью технологии сфокусированных ионного и электронного пучков.

Для реализации многих задач в каналах микрофлюидных чипов требуется создание систем, обеспечивающих не только захвата и удерживание одиночных биообъектов, но и систем для механической сортировки объектов по размерам.

Данный раздел посвящен методам, объединяющим травление сфокусированным ионным пучком и осаждение материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров, для создания упорядоченных структур, формирующих массив препятствий для механической сортировки объектов по размерам.

Элементы для сортировки объектов по размерам, расположенные в канале микрофлюидного чипа, могут представлять собой массивы препятствий с фиксированными расстояниями между ними. При течении в жидкости через сортирующий элемент объекты с латеральными размерами меньшими, чем расстояние между препятствиями массива, проходят через данный элемент, в то время как объекты с большими диаметрами задерживаются. При создании подобных элементов можно выделить два подхода: «сверху-вниз», заключающийся в травлении микро- и наноструктур в исходной чипе и «снизу-вверх», основанный на контролируемом росте структур массива в канале.

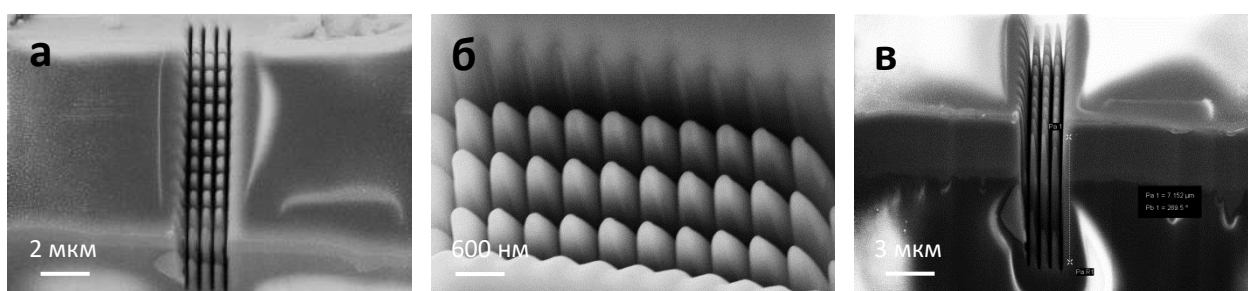


Рисунок 5.5. СЭМ изображения элемента микрофлюидного чипа для сортировки объектов по размерам, созданного с помощью технологии сфокусированного ионного пучка: вид сверху (а) и изометрические виды (б, в).

На Рис. 5.5 представлены СЭМ изображения элемента для сортировки объектов по размерам, созданного между двумя микроканалами микрофлюидного чипа с помощью технологии травления под сфокусированным ионным пучком. Исходный чип представлял собой структуру с двумя микроканалами, сформированными с помощью фотолитографии и жидкостного травления и расположенными на расстоянии порядка 7 мкм друг от друга. С помощью FIB травления при *in-situ* контроле в скрещенном электронном пучке СЭМ в области между двумя микроканалами формировался упорядоченный массив препятствий с субмикронным расстоянием между ними. Латеральные геометрические размеры препятствий массива составляли около 500 нм, расстояние между структурами составляло около 150 нм. Для уменьшения общего гидродинамического сопротивления элемента глубина травления структур превышала 6 мкм, что

обеспечивала высокие аспектное отношение структур элемента и относительно свободный ток жидкости через массив [A7].

Второй подход «снизу-вверх» формирования элемента для сортировки объектов по размерам в канале микрофлюидного чипа был основан на методе осаждения нановискеров под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров $W(CH)_9$ в камере СЭМ.

Жидкость, содержащая различные по размерам биологические объекты, проходит через массив препятствий в виде пространственно-упорядоченных нановискеров диаметром около 100 нм. Уменьшение расстояния между нановискерами вдоль массива обеспечивает эффективное разделение биологических объектов по размерам. Объекты с большим диаметром задерживаются в начале массива, в то время как объекты меньшего диаметра полностью проходят через препятствия или фиксируются на дальних рядах массива нановискеров. Варьируя расстояние между нановискерами в каждом ряду, можно эффективно сортировать и фиксировать объекты заданного размера.

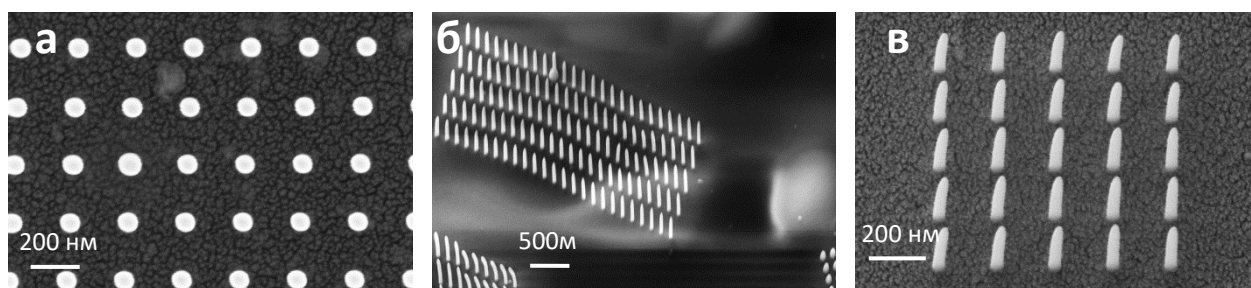


Рисунок 5.6. СЭМ изображения элементов микрофлюидного чипа для сортировки объектов по размерам на основе упорядоченных массивов нановискеров, созданных с помощью осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка: вид сверху (а) и изометрические виды (б, в).

На Рис. 5.6 представлены СЭМ изображения упорядоченных массивов нановискеров, созданных с помощью осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка. Расстояние между нановискерами варьировалось в диапазоне от 0,2 до 10 мкм в зависимости от размеров

биологических объектов. Управляя временем осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка можно формировать структуры заданной высоты от 100 нм до единиц микрон.

Таким образом, технологии травления сфокусированным ионным пучком и осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ позволяют создавать массивы упорядоченных микро- и наноструктур для механической сортировки объектов по размерам в каналах микрофлюидных чипов.

5.3. Создание оптического сенсорного элемента в каналах микрофлюидных чипов с помощью метода осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка.

Регулярные массивы металлических наноструктур можно рассматривать в качестве оптического элемента биосенсорной системы микрофлюидного чипа. В случае применения металлических наноструктур в системе возникает локализованные плазмонные резонансы на одиночных структурах и поверхностный плазмонный резонанс на их массиве, характеризующиеся высокой чувствительностью к свойствам поверхности и окружающей среды. Появление плазмонного резонанса приводит к изменению интенсивности и спектрального спектра отражения электромагнитного излучения от структуры. При оптическом освещении одиночных Pt нановискеров при определенных длинах волн возникают локализованные продольный и поперечный плазмонные резонансы. В случае освещения массива нановискеров, при определенном периоде массива данные локализованные резонансы перекрываются, рождая тем самым плазмонную волну, распространяющуюся вдоль массива.

Данный раздел посвящен методу осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров, для создания упорядоченных наноструктур, формирующих оптический элемент биосенсорной системы микрофлюидного чипа.

На Рис. 5.7 представлено СЭМ изображение упорядоченного массива нановискеров высотой 200 нм, диаметром 70 нм и периодом 240 нм, сформированного под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии Pt металлоорганических газов-прекурсоров. Данные параметры массива обеспечивают генерацию и распространение поверхностной плазмонной волны с частотой, соответствующей видимому диапазону спектра.

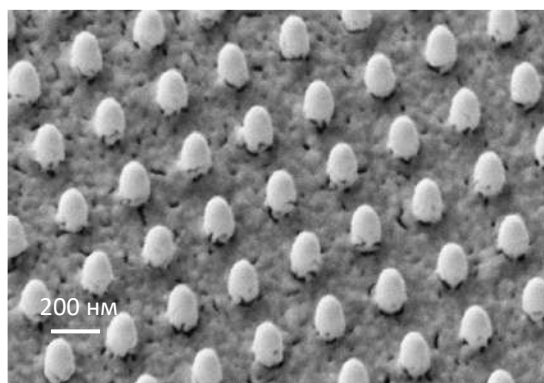


Рисунок 5.7. СЭМ изображение упорядоченного массива нановискеров, сформированного под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров, выступающего в качестве оптического элемента в канале микрофлюидного чипа.

Одним из основных условий появления плазмонного резонанса является условие отрицательности диэлектрической проницаемости материала структур, что выполняется при частотах света меньших характерной частоты колебаний плазмонов (плазменной частоты). Плазменная частота прямо пропорциональна проводимости материала, поэтому для возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в видимом диапазоне длин волн необходимо использовать материалы с высокой проводимостью. В нановискерах, сформированных под действием сфокусированного электронного пучка, помимо металлической Pt фракции присутствует и углеродная часть, соответственно, для повышения проводимости массив нановискеров покрывался тонким слоем золота толщиной 10 нм при термическом осаждении [Аб].

Для выявления особенностей на спектрах отражения от нановискеров применялся следующий прием: после выбора конкретного угла падения и настройки приемника на максимум излучения проводились измерения спектров отражения от золотой пленки вдали от массива нановискеров. Эти измерения принимались как опорные. После проведения измерений с массивом нановискеров строились нормированные разности спектров отражения от нановискеров и спектров отражения от золотой пленки для каждого угла падения. Нормированная разность спектров отражения от массива нановискеров и от золотой пленки при угле падения 45 градусов представлена на Рис. 5.8.

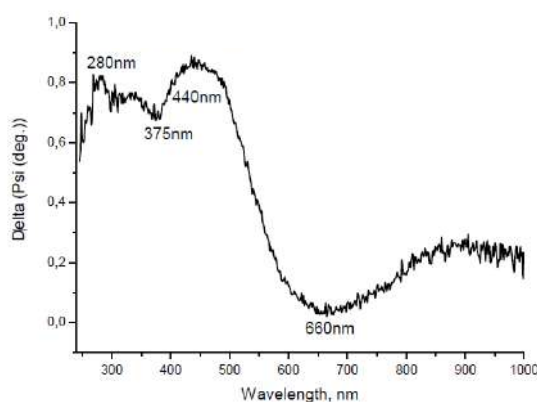


Рисунок 5.8. Результаты измерения спектров отражения от массива нановискеров, сформированных в канале стеклянного микрофлюидного чипа покрытого слоем золота толщиной 10 нм.

На спектре отражения от массива нановискеров, представленного на Рис. 5.8, присутствуют несколько минимумов и максимумов, характеризующих поглощение и усиление света по сравнению с отражением от золотой пленки. Численные расчеты, выполненные методом конечных элементов, показывают, что на одиночном металлоорганическом Pt нановискере диаметром 70 нм, покрытом 10 нм пленкой золота, на длинах волн 290 нм и 660 нм возникают локализованные поперечный и продольный плазмонные резонансы, что проявляется в виде минимумов спектра отражения. Минимум отражения на длине волны 375 нм соответствует Рэлеевой отсечке, максимум 280 нм, соответствует условию дифракции Вульфа-Брэгга света на эффективной среде, толщиной 200 нм.

Максимум отражения $\lambda=440$ нм описывается формулой $\lambda=d(1\pm\sin\theta)$, где $d=240$ нм период массива, $\theta=45^\circ$ угол падения света, и отвечает за возникновение поверхностной плазмонной волны на периодическом массиве.

Оптические свойства массивов нановискеров, покрытых золотой пленкой, имеют резонансный характер и связаны с явлением поверхностного плазмонного резонанса. Спектральное положение и интенсивность резонансов сильно зависит от свойств границы раздела двух сред, в частности от показателя преломления диэлектрической среды. В случае использования сред с разными показателями преломления происходит изменение спектров отражения, которые можно использовать для определения свойств среды: химический состав, наличие биологических объектов, их размеры и т.д.

Таким образом, метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка позволяет формировать упорядоченные массивы нановискеров с заданными геометрическими характеристиками, что может быть использовано при создании чувствительных элементов биосенсорных систем микрофлюидных чипов.

Выводы.

Сформулируем основные результаты и выводы на основе Главы 5.

Технология травления сфокусированным ионным пучком в системе скрещенных электронного и ионного пучков позволяет формировать микро- и наноструктуры в каналах микрофлюидных чипов для захвата и фиксации одиночных объектов на основе массивов наноканалов.

Технологические подходы «сверху-вниз» и «снизу-вверх» на основе методов травления сфокусированным ионным пучком и осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ позволяют создавать массивы упорядоченных микро- и наноструктур для механической сортировки объектов по размерам в каналах микрофлюидных чипов.

Комбинация методов осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров в камере СЭМ и термического

осаждения металлов в вакууме позволяет формировать упорядоченные массивы нановискеров с заданными геометрическими характеристиками, что может быть использовано при создании оптических элементов биосенсорных систем микрофлюидных чипов.

Глава 6. GaN нитевидные нанокристаллы на Si подложках и солнечные элементы на их основе.

В связи с истощением запасов традиционных источников энергии на основе углеводородов, увеличением стоимости их добычи и необратимым влиянием на окружающую среду, вызванным их применением, чрезвычайно актуальными становятся разработка и создание альтернативных источников энергии, в особенности, преобразующих энергию Солнца. Солнечная энергия является практически неиссякаемым источником энергии на земле. Непосредственное использование и преобразование солнечной энергии в электрическую не связано с прямым воздействием на окружающую среду.

Основным материалом при производстве современных коммерческих солнечных элементов (СЭ), преобразующих солнечную энергию в электрическую, является кремний. Понятно, что широкое применение кремния в производстве СЭ в первую очередь обусловлено развитой транзисторной кремниевой технологией. В существующих условиях на рынке солнечной энергетики доля СЭ, производимых на основе кристаллического кремния, превышает 90% [304]. Доля СЭ на основе тонкопленочного аморфного кремния не превышает 1%.

Развитие и оптимизация конструкций СЭ на основе кремния ведутся несколько последних десятилетий [304]. К настоящему моменту максимальное значение КПД СЭ на основе кремния превышает 25% [305]. Среди наиболее современных конструкций можно выделить СЭ с пассивированным эмиттером и тыльным потенциальным барьером (passivated emitter rear localized (PERL), гетероструктуры с тонкими нелегированными слоями (heterojunction with intrinsic thin layer (HIT)), и СЭ с контактами на тыльной стороне (back contact-back junction (BC-BJ) [A21].

Солнечные элементы с PERL дизайном обычно характеризуются толстым базовым слоем монокристаллического или поликристаллического кремния p-типа, тонким (0,2-0,3 мкм) эмиттерным слоем n-типа, пассивацией лицевой и задней поверхностей, наличием текстурированной лицевой поверхности для захвата света, антиотражающего покрытия и тыльного потенциального барьера, а также сплошным контактом на задней поверхности и сетчатым контактом на лицевой поверхности

элемента [306]. Фотоэлектрические преобразователи с ВС-ВJ дизайном имеют области с n- и p-легированием, а также n- и p-контакты на задней поверхности элемента. Существуют подходы создания СЭ, при которых транспорт носителей до задней поверхности обеспечивается за счет формирования в подложке сквозных металлизированных отверстий с помощью применения лазерных технологий [307]. Отсутствие металлических контактов на лицевой поверхности уменьшает потери, связанные с отражением падающего света, и, как следствие, увеличивает значение тока короткого замыкания. Описанные выше подходы позволяют создавать СЭ на основе кремния с высокими значениями КПД, при этом являются технологически сложными и дорогостоящими при производстве.

В данной главе рассматриваются методы эпитаксиального синтеза GaN нитевидных нанокристаллов (ННК) и нанотрубок, а также конструкции и методики создания гибридных СЭ на основе интеграции кристаллической Si подложки и массива GaN ННК. Данный подход имеет ряд преимуществ, включающий пассивацию лицевой поверхности кремния и формирование широкозонного окна при росте массива ННК, высокие антиотражающие и транспортные свойства массивов ННК на лицевой поверхности СЭ, относительную технологическую простоту создания СЭ.

Массивы вертикально ориентированных GaN ННК за счет своих уникальных свойств являются строительными блоками для создания оптоэлектронных устройств широкого назначения, в частности, солнечных элементов [308]. ННК из A^{III}B^V полупроводниковых соединений могут быть эпитаксиально выращены на различных подложках с существенным рассогласованием по параметру решетки и при этом обладать высоким кристаллическим совершенством, что обеспечивается за счет эффективной релаксации упругих напряжений, возникающих во время синтеза, на развитой боковой поверхности ННК [309, 310]. Данная особенность является особенно важной в свете того, что данные наноструктуры могут быть выращены эпитаксиально на относительно дешевых Si подложках [311, 312]. Среди преимуществ ННК при создании эффективных СЭ можно выделить уменьшенный расход материала в процессе синтеза, а, следовательно, и его стоимости, а также возможность управления захватом падающего света за счет оптимизации

морфологии ННК и поверхностной плотности их массивов [313, 314]. Также следует отметить, что квазиодномерная геометрия ННК обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда вдоль ННК и может существенно уменьшить рекомбинационные потери в сравнении с высокодефектными двумерными слоями или поликристаллическими материалами [315, 316]. Выбор GaN обусловлен тем фактом, что данный материал обладает большим значением ширины запрещенной зоны, высокой подвижностью носителей заряда и существенным отличием значения ширины запрещенной зоны с Si [311]. Массивы нитридных ННК (GaN, AlGaN, InGaN), выращенные на кристаллических Si подложках с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии, обладают высоким кристаллическим совершенством и низким оптическим отражением во всем видимом спектральном диапазоне. Данные особенности ННК открывают перспективы создания оптоэлектронных приборов на основе интеграции Si технологий и III-нитридных соединений, в частности, при создании солнечных элементов на их основе.

6.1. Синтез массивов GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок на поверхности Si с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии.

ННК на основе нитридных соединений, обладая высоким аспектным отношением длины ННК к его диаметру, за счет релаксации упругих напряжений на боковых поверхностях ННК характеризуются бездислокационным ростом кристаллов на полупроводниковых подложках различного типа, в том числе с большим рассогласованием по параметру кристаллической решетки, например, Si [309]. Данные особенности ННК являются востребованными при создании СЭ на основе интеграции Si технологий и III-нитридных соединений. Так же следует отметить, что на массивах вертикально ориентированных GaN ННК, выращенных на Si подложках, возможно создание диодов Ганна и генераторов электромагнитного излучения, работающих в ТГц области частот. С использованием твердых растворов Ga(In,Al)N, могут быть созданы светоизлучающие и свето-поглощающие устройства, работающие в широком спектральном диапазоне.

Наиболее широко применяемым методом синтеза ННК является рост по механизму «пар-жидкость-кристалл». В данном методе рост квазиодномерных

структур осуществляется за счет использования капель катализатора, обладающего низкой (по сравнению с ростовой температурой подложки) температурой плавления эвтектики при смешивании с атомами ростового материала.

В отличие от большинства полупроводниковых материалов АІІІV (такие как Al(Ga,In)As), которые могут быть синтезированы на Si подложках с помощью капель катализатора по механизму «пар-жидкость-кристалл», GaN ННК формируются на Si в отсутствие катализатора по самоиндуцированному механизму роста. Данный механизм не требует применения сложных процессов подготовки поверхности, таких как, например, литография. Самоиндуцированные ННК растут, благодаря подбору специальных условий синтеза, при которых атомам ІІІ группы легче встроиться на вершине ННК, чем на боковой стенке. Обычно это достигается за счет выбора условий роста с большим отношением потоков пятой и третьей группы. При этом на верхней полярной грани образуется богатая по V-элементу реконструкция [317], облегчающая встраивание атомов Ga, а на боковых неполярных гранях физадсорбированные атомы азота удерживаются плохо.

К настоящему моменту представлено относительно большое количество работ [318], посвященных изучению процессов формирования и легирования ННК GaN на Si(111) подложках. Показано, что легирование атомами Si и Mg (для достижения p- и n-типа проводимости ННК, соответственно) сильно влияет на морфологию синтезируемых ННК. В частности, увеличение концентрации примесных Si атомов приводит к облегчению формирования атомных ступеней GaN на боковой неполярной поверхности ННК и уширению ННК во время роста [319]. Для сильнолегированных n-GaN экспериментально продемонстрирована неоднородность профиля легирования кристалла вдоль радиуса ННК, приводящая к формированию тонкого периферийного слоя с увеличенной концентрацией примесных атомов по сравнению с ядром ННК [320]. Подобная особенность легирования ННК также была продемонстрирована для InN ННК [321]. Следует отметить, что концентрация примесей в данном периферийном слое ННК может существенно превышать предел растворимости атомов Si в планарных слоях GaN (порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [322]), в которых наблюдается увеличение упругой

механической энергии, формирование большого количества дислокаций [323] и переход от двумерного роста к трехмерному [324].

Данный раздел посвящен исследованию процессов синтеза GaN ННК на Si подложках с использованием установки молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменным источником азота. Особое внимание уделяется влиянию ростовой температуры подложки на морфологию синтезируемых массивов ННК, а также изучению процессов легирования GaN ННК до n-типа проводимости с помощью Si и влиянию примесных атомов на морфологию синтезируемых GaN ННК.

В проведенных ростовых экспериментах использовались подложки Si (111) p-типа (концентрация атомов акцептора $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Перед загрузкой в ростовую установку подложки проходили процедуру очистки по модифицированному методу Ширази. Все ростовые эксперименты осуществлялись на МПЭ установке Veeco GEN III. После загрузки подложка подвергалась высокотемпературному отжигу при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше для удаления оксида с поверхности.

После отжига подложка охлаждалась до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и при этой температуре осаждался тонкий слой AlN. В ранних работах было продемонстрировано, что для зарождения ННК GaN на Si (111) требуется буферный пористый слой AlN [312]. Для этого, перед подачей азота, на подложку в течение 1 минуты осаждался тонкий слой Al, и через 1 минуту после этого осаждался азот с потоком $\sim 1.4 \text{ см}^3/\text{мин}$, приложенная мощность генератора плазменной частоты составляла 500 Вт. Длительность экспонирования под потоком азота составляла 1.5 минуты. После этого подложка нагревалась до ростовой температуры GaN ННК и далее включались потоки Ga и N. Легирование ННК достигалось за счет использования эффузионной Si ячейки. Ростовые параметры и СЭМ данные о морфологических свойствах синтезированных массивах GaN ННК представлены в Таблице 6.1.

Таблица 6.1. Ростовые параметры и морфологические свойства массивов синтезированных GaN ННК. T_{sub} – температура подложки, SiO_x – указывает на наличие на подложке слоя оксида кремния, F_{Ga} – поток Ga, T_{Si} – температура Si легирующей эффузионной ячейки (поток Si был ниже $1 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$, и лежал ниже

детектируемых значений), t_{gr} – время роста, V_{gr} – средняя вертикальная скорость роста ННК, D – средний диаметр ННК на верхней грани, d – средний диаметр ННК у основания, σ – средняя поверхностная плотность массивов ННК, M – средняя скорость приращения объема ННК к единице площади.

sample	T_{sub} (°C)	SiO_x	F_{Ga} (10^{-8} Torr)	T_{Si} (°C)	t_{gr} (h)	V_{gr} (nm/h)	D (nm)	d (nm)	σ (mkm^{-2})	M (a.u.)
1	800	+	1.5	-	31	32.3	73	76	31	1.00
2	800	+	1.5	1000	27	<u>35.9</u>	74	71	35	1.19
3	800	+	1.5	1050	31.5	34.9	79	75	29	1.08
4	800	+	1.5	1060	<u>92.5</u>	28.6	<u>153</u>	<u>80</u>	38	<u>2.66</u>
5	800	-	1.5	-	21.5	<u>18.6</u>	50	47	102	0.80
6	800	-	1.5	1000	31.6	15.8	64	62	84	0.95
7	800	-	1.5	1050	34	17.6	67	61	85	1.11
8	<u>790</u>	-	1.5	1050	38	<u>13.2</u>	55	52	<u>142</u>	<u>0.96</u>
9	<u>810</u>	-	1.5	1050	39	<u>10.5</u>	54	48	72	<u>0.35</u>
10	<u>820</u>	-	1.5	-	18	<u>7.8</u>	32	30	<u>21</u>	<u>0.03</u>
11	800	-	<u>2.2</u>	1100	30	<u>8.8</u>	60	58	<u>167</u>	0.92
12	800	-	1.5	<u>1160</u>	31	14.8	<u>87</u>	<u>44</u>	75	0.86

Анализ результатов ростовых экспериментов, приведенных в Таблице 6.1, позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, сечение синтезированных ННК имеет гексагональную форму, что характерно для наноструктур данного типа с высоким кристаллическим совершенством (см. вставку на СЭМ изображении на Рис. 6.1). Максимальная скорость роста ННК была зафиксирована при низкотемпературном отжиге подложки в ростовой камере (850 °C), ее значение составило 35,9 нм/ч (образец 2, таблица 6.1). Отметим, что при этой температуре окисел, имеющийся на поверхности подложки, не удаляется или удаляется не полностью, о чем свидетельствовала картина дифракции быстрых электронов на отражение. При высокотемпературном отжиге подложки выше 920 °C наблюдалась четкая картина реконструкции поверхности Si (7x7). При этом максимальная

скорость роста ННК составляла 18,6 нм/ч, что в два раза ниже, чем в случае наличия окисла на ростовой подложке (образцы 5-12, Таблица 6.1). При этом поверхностная плотность массива ННК увеличивалась втрое. Известно, что рост ННК происходит преимущественно за счет диффузии адатомов ростового материала с поверхности подложки на верхнюю грань ННК. Таким образом, можно сделать вывод, что кинетика адатомов Ga на поверхности Si(111) сильно зависит от условий температурного отжига и наличия слоя оксида кремния [A12].

Анализируя СЭМ изображения ННК (Рис. 6.1 и Таблица 6.1), соответствующие разным ростовым экспериментам, можно сделать вывод о том, что за время роста структур длительностью менее 30 часов не наблюдается существенного латерального уширения ННК. При этом увеличение времени роста в три раза приводит к значительному латеральному уширению ННК от основания к верхней грани (образец 4, таблица 6.2). Данный факт может быть объяснен эффектом затенения, который становится значительным при достижении ННК определенной длины.

Также проведенные исследования продемонстрировали, что скорость роста ННК и их поверхностная плотность критически зависят от температуры подложки (образцы 7-10, Таблица 6.1). В ростовых экспериментах температура подложки варьировалась в диапазоне (790-820) °С. Оптимальная температура, которой соответствовала наибольшая скорость роста ННК, составляла 800 °С. В то время как при снижении температуры до 790 °С скорость роста падала на 30%. При этом наблюдалось значительное увеличение плотности массива ННК, что указывает на ограничение длины свободного пробега адатомов Ga за счет быстрого встраивания в кристаллическую решетку формирующихся структур и, следовательно, более быстрой нуклеации. В то же время, при температуре подложки 810 °С скорость роста уменьшалась на 50% и плотность ННК падала. При температуре 820 °С наблюдалось дальнейшее снижение как скорости роста, так и плотности массива ННК. Такое поведение можно объяснить тем фактом, что при повышении температуры уменьшалось значение длины свободного пробега адатомов Ga за счет увеличения десорбции с поверхности, что приводило к более медленной кристаллизации.

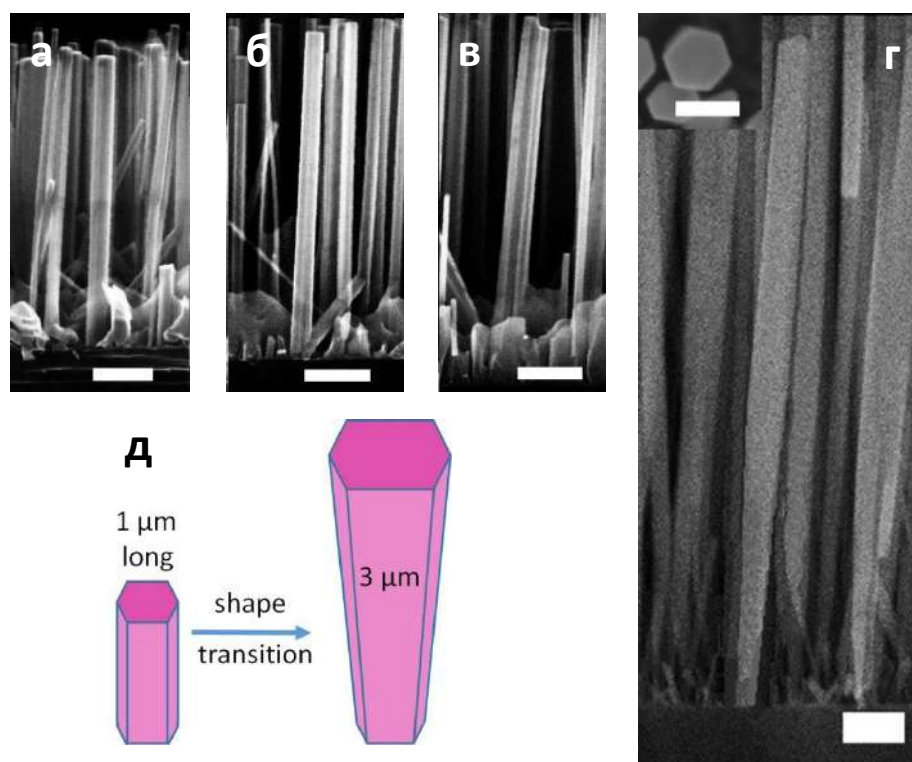


Рисунок 6.1. СЭМ изображения массивов ННК со временем роста ~ 30 часов: образец 1 (а), образец 2 (б), образец 3 (в), и СЭМ изображение массива ННК со временем роста ~ 90 часов: образец 4 (г). Размерная метка для (а)-(в) соответствует 200 нм, для (г) – 100 нм. (е) Схематическое изображение латерального уширения ННК от основания к верхней грани во время роста при достижении определенного значения длины.

Особое внимание было уделено изучению влияния температуры легирующей Si эффузионной ячейки на морфологию синтезируемых GaN ННК. В ранних работах [319] было продемонстрировано, что легирование Si приводит к изменению геометрических характеристик GaN ННК: чем больше поток Si, тем ННК становятся более уширенными к верхней грани. В представленных в данной работе ростовых экспериментах, в соответствии с полученными СЭМ данными (Таблица 6.1), не наблюдалось существенного латерального уширения формы ННК при температурах Si эффузионной ячейки ниже $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ и общем времени роста менее 40 ч. При повышении температуры Si ячейки до $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдалось существенное латеральное уширение формируемых наноструктур от основания к верхней грани при слабом замедлении скорости вертикального роста (см. образец 12, Таблица 6.1).

Также анализ СЭМ изображений образца 12 выявил, что геометрия синтезированных кристаллов соответствует форме полых наноструктур, которые мы будем называть нанотрубками (Рис. 6.2). Ось роста нанотрубок в основном ориентирована в направлении ортогональном плоскости подложки, и их сечение близко к правильной гексагональной форме.

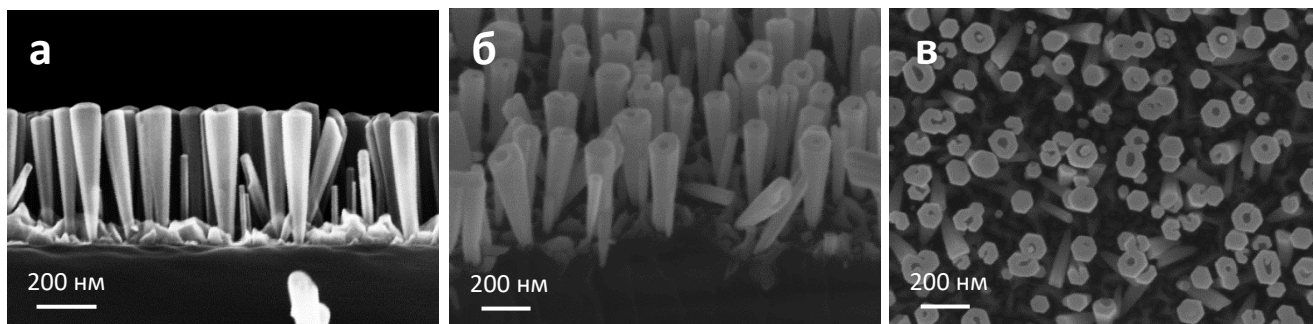


Рисунок 6.2. СЭМ изображения образца 12 с наноструктурами в виде GaN ННК и нанотрубок. Форма ННК испытывает существенное латеральное уширение от основания к верхней грани.

В соответствии с литературными данными, ранее известные методы синтеза GaN нанотрубок можно разделить на следующие основные группы: 1) газозное осаждение прекурсоров, содержащих Ga и N, в присутствии катализаторов таких, как Ni, In или Au [325]; 2) формирование оболочек из GaN вокруг вспомогательных ННК из других материалов (например, ZnO) с последующим селективным удалением вспомогательных ННК [326]; 3) селективная молекулярно-пучковая эпитаксия GaN на подложка $Al_2O_3(111)$ с использованием Ti маски [327]; 4) МПЭ синтез GaN на подложках Si(111), покрытых слоем оксида кремния, без использования потоков легирующих примесей [328].

В следующем разделе представлена модель самоорганизованного МПЭ роста GaN нанотрубок, активированного потоком легирующих атомов Si, на подложках Si(111) с удаленным оксидным слоем, и покрытых слоем AlN.

6.2. Модель роста GaN нанотрубок при молекулярно-пучковой эпитаксии, активированной легирующей примесью.

Как было показано в предыдущем разделе, при определенном легирующем потоке Si (температуре эффузионной ячейки) возможно формирование GaN нанотрубок на поверхности Si(111) с помощью МПЭ. На Рис. 6.3 представлены СЭМ и ТЭМ изображения исследуемых GaN нанотрубок. В соответствии с представленным ТЭМ изображением при росте GaN нанотрубок сначала у основания формируется сплошной кристалл и при достижении некоторой длины появляется полость.

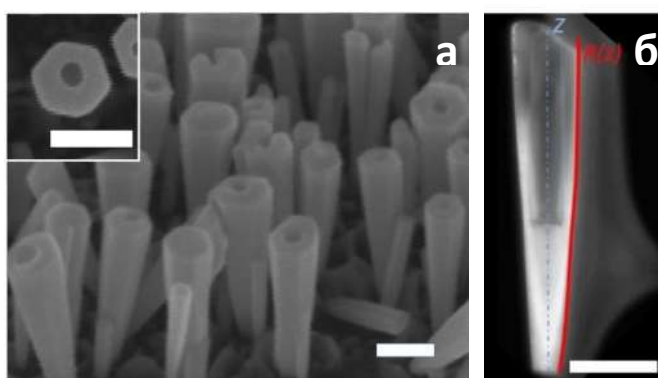


Рисунок 6.3. СЭМ и ТЭМ изображения образца 12 с GaN нанотрубками, синтезированными с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии. Размерная метка на всех рисунках соответствует 100 нм.

В соответствии с современными представлениями, быстрый аксиальный рост GaN ННК при высоких ростовых температурах объясняется близким к нулевому потенциальным барьером нуклеации на верхней полярной грани ННК с вюрцитной структурой, в отличие от неполярных боковых стенках ННК [319]. В условиях роста при обогащении атомами N, нуклеационный барьер на верхней грани ниже, чем на боковых стенках [329]. Кристаллизация на верхней грани ННК начинается раньше и уменьшает концентрацию адатомов Ga на данной поверхности, что приводит к возникновению диффузионного потока с боковых стенок на верхнюю грань [330].

В отсутствии атомов Si, концентрация адатомов Ga на боковой поверхности GaN ННК недостаточно для нуклеации, что подтверждается отсутствием

латерального уширения во время роста ННК. Динамика роста меняется при появлении потока Si. Как было продемонстрировано в [319] при высоких концентрациях легирующей примеси Si понижается нуклеационный барьер GaN на боковых гранях ННК и возникает латеральный рост.

С другой стороны, как показано в [331], очень высокая концентрация легирующей примеси Si в GaN ННК при ростовых условиях пересыщения N приводит к поверхностной сегрегации Si в ННК. При поверхностной сегрегации концентрация атомов Si на кристаллической поверхности ННК может на порядок по величине превышать максимальное значение растворимости атомов Si в планарных слоях. Явление превышения поверхностной концентрации атомов Si в GaN ННК над пределом растворимости в объемном слое GaN ($5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) экспериментально продемонстрировано в [320]. Как будет показано в разделах 6.3 данной Главы, концентрация доноров в GaN наноструктурах образца 12 составляет значение не меньшее $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Предпочтительное встраивание атомов Si во внешнюю оболочку ННК с одной стороны приводит к латеральному уширению наноструктуры, а с другой стороны способствует формированию точечных дефектов, которые понижают потенциальный барьер нуклеации в периферийном слое верхней грани ННК. Кроме того, входной поток адатомов к периферийному слою верхней грани выше, чем поток в центральной области данной грани, т.к. к прямому потоку адатомов из Ga источника добавляется диффузионный поток адатомов с боковых граней ННК.

Учитывая приведенное выше, можно сделать предположение, что рост GaN нанотрубок объясняется явлением формирования высоколегированного периферийного слоя, который существенно понижает барьер нуклеации на границе верхней грани ННК. Таким образом, адатомы Ga, диффундирующие к верхней грани с боковых стенок, не могут достичь центральной области данной грани из-за быстрого встраивания в периферийный граничный слой. Другими словами, при некотором критическом значении примесной концентрации Si механизм роста ННК меняется и переходит от определяемого нуклеацией к определяемому диффузией.

Как видно из ТЭМ изображения, приведенного на Рис. 6.3 б), полость в GaN нанотрубке не формируется непосредственно у поверхности подложки. На

начальной стадии наблюдается рост ННК, который, впоследствии, сменяется на рост нанотрубки. Данный переход режима роста может быть объяснен изменением радиальной концентрации примесных атомов Si во время роста. В нижней части наноструктуры наличие механических напряжений, связанных с различием в значениях постоянной решетки для формируемой GaN фазы и Si подложки, понижает барьер встраивания атомов Si в решетку GaN, в особенности в центральной части ННК, где механические напряжения выше. Таким образом, на начальном этапе роста центральная область основания ННК является насыщенной атомами Si. При дальнейшем аксиальном росте наноструктуры на некотором расстоянии от подложки механические напряжения быстро спадают и параметр решетки формируемого GaN ННК становится равным параметру решетки ненапряженного объемного GaN. В этом случае примесные атомы Si начинают предпочтительно встраиваться во внешнюю периферийную область ННК [332]. Основываясь на изложенном выше, можно сделать вывод о том, что концентрация Si легирующей примеси в периферийной внешней оболочке ННК увеличивается по мере роста высоты ННК, и при достижении определенной концентрации, соответствующей понижению до нуля потенциального барьера нуклеации, происходит переход режима роста от ННК к нанотрубке [A12].

В соответствии с ТЭМ данными (Рис. 6.3 б) толщина формируемой нанотрубки увеличивается по мере роста от основания к верхней грани, в то время как диаметр внутренней полости нанотрубки не изменяется. Последнее обстоятельство может быть объяснено тем, что наличие кристаллических плоскостей, ограничивающих внутреннюю полость, минимизирует поверхностную энергию, тем самым фиксируя внутренний диаметр d нанотрубки.

Приведенные выше рассуждения позволяют построить теоретическую модель формирования GaN нанотрубки, легированной атомами Si. Быстрая нуклеация на границе верхней грани наноструктуры (периферийной области) обеспечивает аксиальный рост со скоростью $\frac{dL}{dt}$. После того как в этой области формируется зародыш (в форме кольца), начинается латеральный рост, и формирование планарного атомного слоя на верхней грани наноструктуры продолжается до тех пор, пока данный слой не достигнет плоскостей, ограничивающих внутреннюю

полость нанотрубки. Схематическое изображение процессов роста GaN нанотрубок представлен на Рис. 6.4.

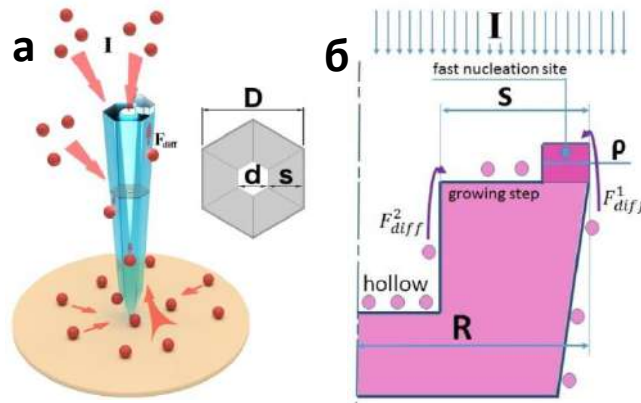


Рисунок 6.4. (а) Схематическое изображение процесса роста нанотрубки. (б) Модель поперечного сечения нанотрубки.

Для упрощения дальнейшего описания процессов формирования нанотрубки будем считать, что форма нанотрубки является цилиндрической. Тогда верхняя грань представляет собой кольцо шириной s . Форма периферийного зародыша также является кольцом шириной ρ , соответствующей максимальному расстоянию, которое адатомы Ga, диффундирующие с боковой поверхности, могут пройти до центра грани до момента встраивания в решетку (см. Рис. 6.4 б). Поток адатомов в область зародыша состоит из двух частей: прямого попадания атомов от источника F_{imp}^{ns} и диффузионного потока с боковой грани F_{diff}^1 . Уравнение материального баланса для области зародыша имеет следующий вид:

$$\frac{S_{ns}dL}{\Omega} = (F_{imp}^{ns} + F_{diff}^1)dt \quad (6.1)$$

где $S_{ns} = \pi D\rho(1 - \rho/D)$ – площадь зародыша, Ω объем на одну GaN пару. Диффузионная длина адатомов Ga является достаточно малой, т.к. в эксперименте не наблюдается зависимость уменьшения диаметра наноструктуры от длины, характерная для случая, ограниченного диффузией. Тогда диффузионный поток может быть записан как $F_{diff}^1 = \pi Dk_{sf}(n_s - n_t)$, где D – диаметр верхней грани, k_{sf} – скорость диффузии и n_s – концентрация адатомов на боковой грани вблизи верхней грани нанотрубки, n_t – концентрация адатомов на верхней грани. Здесь мы

предположим, что концентрация адатомов на верхней грани равно нулю. Прямой поток адатомов из источника F_{imp}^{ns} может быть определен как произведение площади кольца S_{ns} и плотности потока осаждения $F_{imp} = S_{ns}I$, где I – поток Ga [частиц/нм²с]. Подставляя данные выражения для потоков в выражение (6.1) получаем:

$$\frac{dL}{dt} = \Omega I + \frac{\Omega}{\rho(1 - \rho/D)} k_{sf} n_s \approx \Omega I + \frac{\Omega}{\rho} k_{sf} n_s \quad (6.2)$$

С другой точки зрения, латеральный рост нового монослоя на верхней грани нанотрубки связан с прямым потоком адатомов от источника F_{imp}^{tf} и диффузионными потоками с внешней и внутренней боковых граней нанотрубки $F_{diff}^1 + F_{diff}^2$ (см. Рис. 6.4 б). Таким образом, второе уравнение материального баланса может быть записано как:

$$\frac{S_{tf} dL}{\Omega} = (F_{imp}^{tf} + F_{diff}^1 + F_{diff}^2) dt \quad (6.3)$$

где S_{tf} – площадь верхней грани. Пренебрегая десорбцией адатомов с внутренней боковой грани, что связано с геометрическими особенностями, обеспечивающими множественную десорбцию и адсорбцию адатомов во внутренней полости нанотрубки, можно предположить, что все атомы осажденные во внутреннюю полость нанотрубки диффундируют на ее верхнюю грань, тогда $F_{diff}^2 = \pi I \frac{(D-2s)^2}{4}$.

Отсюда выражение (6.3) принимает следующий вид:

$$\frac{dL}{dt} = \left(I \frac{d+s}{4} + k_{sf} n_s \right) \frac{d+s}{ds} \Omega \quad (6.4)$$

Приравнивая правые части выражений (6.2) и (6.4) получаем:

$$s^2 - 2s(\alpha d_s + d) + d(2d_s + d) \approx 0 \quad (6.5)$$

где $\alpha = \frac{d}{\rho} - 1$, $d_s = \frac{2k_{sf} n_s}{I}$. Концентрация адатомов на внешней боковой поверхности нанотрубки вблизи верхней грани определяется прямым попаданием адатомов от источника, диффузионным потоком с подложки и десорбцией и может быть выражена следующим образом [333]: $n_s = n_s(z) = n_o + n_1 \exp(-z/\lambda)$. Первое слагаемое в правой части данного выражения n_o учитывает баланс процессов адсорбции и десорбции адатомов. Второе слагаемое описывает диффузионный поток с подложки, при этом z – расстояние от подложки, λ – диффузионная длина

адатомов на внешней боковой грани. Следовательно, параметр $d_s = d_s(z)$ также зависит от z . Подставляя последнее выражение в выражение (6.5) получаем, что зависимость ширины стенок нанотрубки от расстояния z выражается следующим образом:

$$s_{1,2}(z) = \alpha d_s(z) + d \pm \sqrt{\alpha^2 d_s^2(z) + 2d_s(z)d(\alpha - 1)} \quad (6.6)$$

Анализ выражения (6.6) показывает, что увеличение расстояния z или уменьшение диффузионной длины λ приводит к увеличению толщины стенок нанотрубки. Эффективный диффузионный поток уменьшается по мере роста нанотрубки, что приводит к уменьшению скорости роста нанотрубки $\frac{dL}{dt}$ со временем и ее радиальному уширению. Отметим, что явление радиального уширения по мере роста длины имеет место как для нанотрубок, так и для ННК [320]. На Рис. 6.3 б) красной линией отмечена зависимость ширины нанотрубки от ее высоты (расстояния до подложки), полученное в соответствии с выражением (6.6). Наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с результатами аналитического рассмотрения, что подтверждает правомочность сделанных предположений.

Таким образом, показано, что увеличение потока легирующей примеси приводит к смене во время роста процесса формирования ННК на процесс формирования нанотрубок.

6.3. Исследование спектров фотолюминесценции массивов GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок.

При создании оптоэлектронных приборов на основе GaN ННК и нанотрубок необходимо контролируемо управлять уровнем и типом легирования структур. Для легирования GaN ННК до n-типа проводимости во время роста добавляют поток атомов Si. Традиционные методы исследования степени легирования полупроводников, такие как методы Холла и емкостные C(V) измерения, не применимы в случае ННК ввиду их одномерной формы и наноразмеров. Для определения концентрации носителей в ННК используют методы измерения

фотопроводимости и прямого измерения транспортных свойств одиночных ННК, что требует трудоемкого создания омических контактов [320].

В данном разделе приводятся результаты исследований спектров фотолюминесценции (ФЛ) от массивов GaN ННК и нанотрубок при различных ростовых температурах легирующей Si эффузионной ячейки. На Рис. 6.5 представлены спектры ФЛ от массивов синтезированных ННК и нанотрубок с разными уровнями легирования (структуры №1, 3, 4 и 12). Спектры ФЛ получены при температуре 10 К.

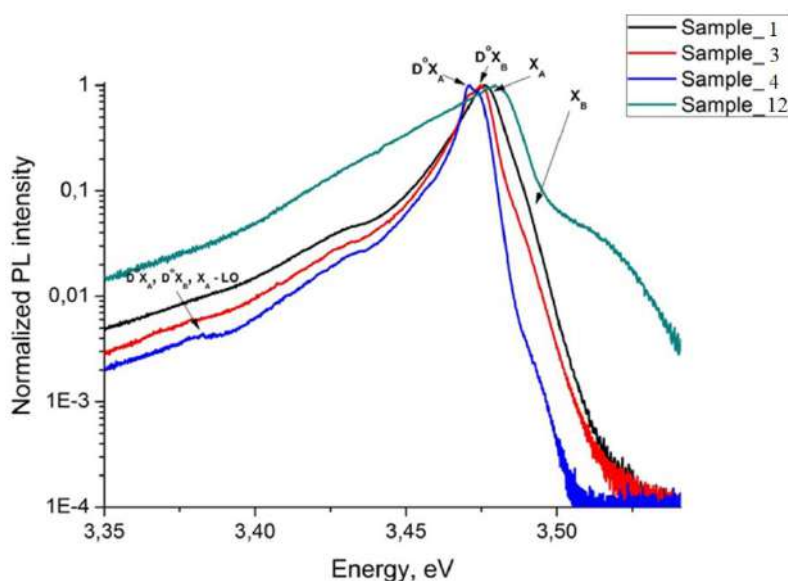


Рисунок 6.5. Спектры ФЛ синтезированных массивов GaN ННК и нанотрубок.

Отсутствие желтой линии люминесценции в спектрах наноструктур GaN (спектры здесь не представлены) свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве синтезированных массивов. В случае, если волновой вектор k падающей волны ортогонален c -оси ННК, разрешены 3 оптических перехода, связанных со свободными экситонами зон легких X_A , тяжелых X_B и спин-отщепленных X_C дырок, а также 2 оптических перехода, соответствующие связанным экситонам на донорах $D^{\circ}X_A$, $D^{\circ}X_B$ для легких и тяжелых дырок, соответственно [334]. При сонаправленности k и c -оси также разрешен переход $D^{\circ}X_C$ для спин-отщепленных дырок. Экситоны, связанные на акцепторах в данном рассмотрении не учитывались.

На представленных спектрах ФЛ (см. Рис. 6.5) прослеживаются четыре экситонных линии, а именно: X_A , X_B , D^0X_A и D^0X_B . Отметим, что переходы X_C также выделялись (спектры здесь не представлены). Также присутствует уширенный пик, соответствующий фонным репликам экситонных переходов, испускающих продольный оптический фонон с энергией 93 мэВ [335]: $X_A - 1 LO$, $D^0X_A - 1 LO$ и $D^0X_B - 1 LO$. Уширенные особенности в области 3,42 эВ соответствует переходам, связанным со структурными дефектами [336].

На спектре образца 1 (черная кривая на Рис. 6.5) наблюдается интенсивный пик X_A , и слабый пик D^0X_B , что связано с тем, что у GaN ННК всегда присутствует фоновое легирование (с концентрацией примесей на уровне 10^{17}см^{-3} [337]). Спектр ФЛ образца 1 характеризуется доминированием пика, связанного с формированием свободных экситонов на легких дырках. Данное обстоятельство указывает на тот факт, что при температурах Si эффузионной ячейки менее 1000 °C уровень легирования GaN НК определяется фоновым легированием. Значительно ярче связанные состояния на донорах проявляются на ФЛ спектрах для легированных ННК образцов 3 и 4 (красная и синяя кривые на Рис. 6.5, соответственно), при этом состояние X_A сохраняется.

Различие в относительной интенсивности пиков D^0X_A и D^0X_B для образцов 3 и 4, синтезированных при одинаковых ростовых условиях, может быть связано с различием в их диаметрах и присутствием сильной поверхностной рекомбинацией в ННК [337]. Отметим, что спектральные положения всех трех пиков экситонных переходов не меняются для образцов 1, 3 и 4, что свидетельствует о низком уровне легирования ННК (менее 10^{18}см^{-3}) [335, 337].

Спектр ФЛ для структур, выращенных на образце 11 (температура Si ячейки составляла 1100 °C), существенно уширен и смещен в красную область. В соответствии с [335, 337] такой вид спектра соответствует случаю формирования примесной зоны в полупроводнике и значению концентрации носителей заряда на уровне $3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$.

Спектр ФЛ для образца 12 (зеленая кривая на Рис. 6.5), соответствующего наибольшей температуре легирующей Si эффузионной ячейки, существенно отличается. Характерный вид кривой свидетельствует о том, что при столь высоком

уровне легирования нанотрубок образуется примесная зона, которая перекрывается с зоной проводимости [335, 337]. Для объемных слоев GaN данное явление наблюдается при предельных уровнях легирования порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, с помощью низкотемпературной фотолюминесценции, являющейся неразрушающим методом оценки уровня легирования и не требующей формирования контактов к наноструктурам, определены концентрации легирующих примесей в синтезированных GaN ННК и нанотрубках.

6.4. Формирование омических контактов к одиночным GaN нитевидным нанокристаллам. Определение уровней легирования ННК.

Для создания оптоэлектронных устройств (таких как КМОП-схемы, сенсоры, эмиттеры высокоэффективных СЭ, многоострийные катоды, элементы МЭМС и НЭМС) на основе одиночных GaN ННК и их массивов необходимо ассоциировать ростовые параметры с электронными свойствами синтезируемых структур. Для определения уровня легирования и подвижности носителей заряда в работе [338] измерение ВАХ проводилось после нанесения металлического электрода на ансамбль ННК, расположенный на ростовой подложке. В этом случае измеряются характеристики, усредненные по большому ансамблю, и теряются тонкие особенности, связанные с отдельными ННК. В работе [339] с помощью зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) создавался электрический контакт к одиночным GaAs ННК на исходной ростовой подложке. Как показано в [339], из-за малой боковой жесткости ННК легко изгибаются в результате силового взаимодействия с зондом АСМ, при этом электрический контакт является нестабильным во времени. В работе [265] массивы ННК формировались непосредственно на вершине острий СТМ. С использованием технологии сфокусированного ионного пучка на вершине острия выделялся единственный ННК, после чего проводились измерения ВАХ методом упругой туннельной спектроскопии в условиях сверхвысокого вакуума.

В данной работе приведены результаты исследований электронных характеристик одиночных ННК путем переноса их на вспомогательную

непроводящую подложку и формирования к ним омических контактов и контактов с барьером Шоттки с помощью комбинации методов электронной литографии и термического напыления металлов в вакууме. Для независимого определения концентрации носителей заряда и их подвижности применяется метод Холла. Но в случае ННК, в виду их одномерной формы, исследование электрических характеристик полевых транзисторных структур на основе одиночных ННК является более предпочтительным методом.

Структуры с полевыми транзисторами на основе одиночных GaN ННК изготавливались в соответствии со следующей процедурой (Рис. 6.6). В начале, используя метод ультразвуонирования, ННК с ростовой подложки (1) были переведены в изопропиловый спирт (2), после чего ННК высаживались на кварцевой подложке (3) с предварительно сформированными привязочными метками. Используя электронную литографию и термическое осаждение металлов, к одиночным высаженным ННК формировались Ti/Al/Ti/Au контакты (4). Для достижения омических свойств созданных контактов использовался метод быстрого термического отжига при температурах (630-850) °С и (650-700) °С для нелегированных и легированных до n-типа ННК, соответственно. Время отжига составляло порядка 7 мин. Контакт с барьером Шоттки (5) формировался на основе металлов с большим значением работы выхода (например, Ni, Pd или Pt) с помощью электронной литографии и термического осаждения в вакууме.

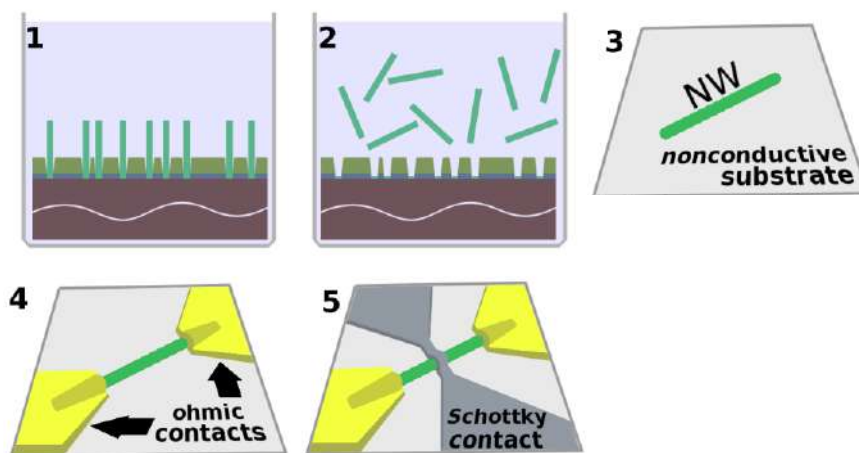


Рисунок 6.6. Схема технологического процесса формирования контактов к одиночному GaN ННК для реализации геометрии полевого транзистора.

Результаты измерения ВАХ для одиночных GaN ННК длиной порядка 1 мкм от образцов 1 и 3 (см. таблицу 6.1), полученные с применением двухточечной схемы измерения (без создания контакта затвора), представлены на Рис. 6.7. Вставка на Рис. 6.7 а) демонстрирует СЭМ изображение одиночного GaN ННК с двумя Ti/Al/Ti/Au контактами после быстрого термического отжига. Близкие к линейным зависимости измеренных ВАХ свидетельствуют об омических свойствах сформированных контактов.

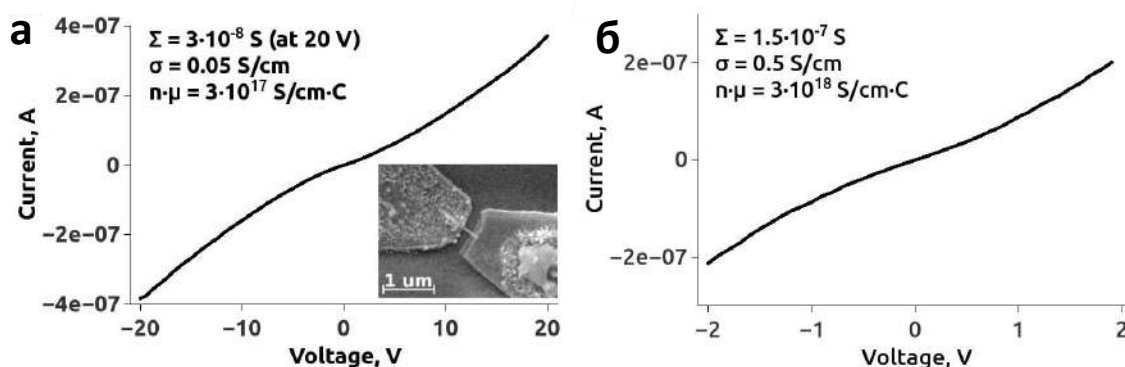


Рисунок 6.7. ВАХ для нелегированных ННК (образец 1) (а) и легированных до p-типа (образец 3) (б), полученные при использовании двухточечной схемы измерений. Вставка на (а) – СЭМ изображение сформированных Ti/Al/Ti/Au контактов к одиночному GaN ННК.

Отметим, что при использовании Al в составном контакте возникает проблемы, связанные с взаимодействием Al с материалами диффузионных барьеров Ti, Ni, Ta, Mo, что может приводить к формированию интерметаллических соединений и разрушению контакта.

Использование двухточечной схемы измерения ВАХ позволяет определить проводимость ННК $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$, где e , n и μ – заряд электрона, концентрация носителей и их подвижность, соответственно. Для нелегированных GaN ННК от образца 1 значение измеренной проводимости составило 0,05 См/см, для легированных ННК от образца 3 – 0,5 См/см.

Для независимого определения концентрации носителей заряда и их подвижности требуется поведение измерений по трехточечной схеме в геометрии

полевого транзистора. В случае реализации геометрии полевого транзистора, формируют омические контакты стока и истока к полупроводниковому ННК, при этом проводимость канала является функцией потенциала, приложенного между затворным контактом с барьером Шоттки и контактом истока (MESFET геометрия). Важной особенностью является тот факт, что объем области пространственного заряда в полупроводнике под контактом затвора является функцией от концентрации свободных носителей, а не их подвижности.

Для интерпретации полученных данных и независимого определения значений концентрации свободных носителей и их подвижности необходимо проведение численного моделирования режимов работы транзисторной структуры на основе одиночного ННК. Для упрощения численных расчетов рассматривалась цилиндрически симметричная задача (Рис. 6.8 г), также не учитывалось влияние поверхностных состояний в GaN ННК и влияние пьезоэффекта [340]. На Рис. 6.8 представлен набор расчетных ВАХ для ННК длиной 1 мкм и диаметром 100 нм. Результаты проведенного численного моделирования показывают, что напряжение открытия транзистора и значение тока насыщения в большей степени зависят от концентрации носителей, а не от их подвижности, что и определяет возможность независимой оценки данных параметров [341].

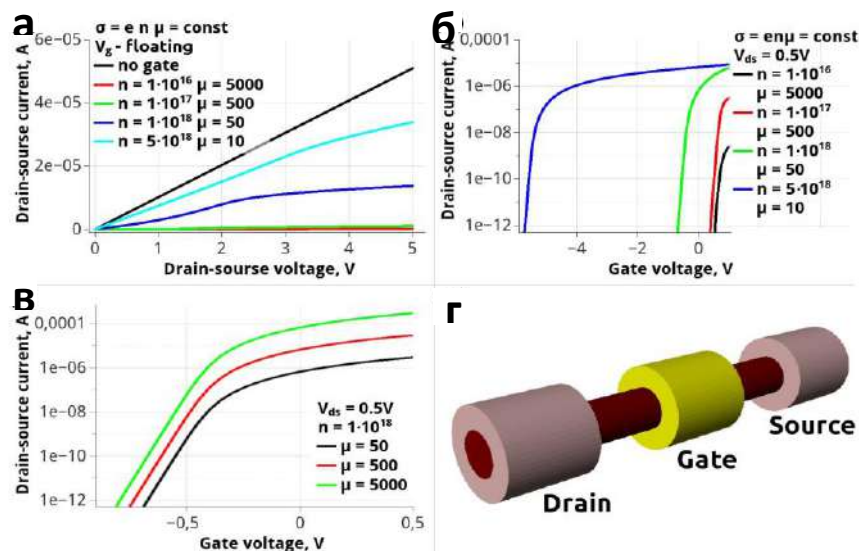


Рисунок 6.8. Расчетные ВАХ для GaN ННК длиной 1 мкм и диаметром 100 нм (а-в). Схематическое изображение транзистора с MESFET геометрией на одиночном ННК (г).

В предположении фиксированного значения проводимости ННК, на Рис. 6.8 а) представлена зависимость тока между стоком и истоком от разности электрических потенциалов, приложенной к этим контактам, при наличии контакта затвора. Значение тока насыщения транзистора зависит от обоих параметров, а именно, концентрации носителей заряда и их подвижности. При более низкой концентрации носителей увеличивается область пространственного заряда, что в свою очередь приводит к увеличению сопротивления канала и уменьшению тока между стоком и истоком.

На Рис. 6.8 б) представлена зависимость тока между стоком и истоком от напряжения, приложенного к контакту затвора, при фиксированном значении проводимости структуры и варьировании концентрации и подвижности. Рисунок 6.8 в) демонстрирует зависимость тока между стоком и истоком от напряжения затвора при различных значениях подвижности носителей заряда при фиксированном значении их концентрации. Видно, что при фиксированном уровне On/Off, напряжение открытия транзистора зависит только от концентрации носителей.

Таким образом, измеряя и анализируя ВАХ одиночного GaN ННК с контактами, расположенными в MESFET транзисторной геометрии, возможно независимое определение таких электронных характеристик наноструктуры, как концентрация носителей заряда и их подвижность.

6.5. Моделирование конструкций однокаскадных СЭ на основе массивов GaN нитевидных нанокристаллов и Si подложки.

Рассмотрим конструкцию СЭ на основе Si подложки p-типа и массивов GaN ННК n-типа. На Рис. 6.9 представлено схематическое изображение и зонная диаграмма гибридного СЭ на основе Si и массива ННК. Видно, что p-n переход формируется на гетерогранице p-Si/n-GaN ННК. Изгиб зон на гетерогранице определяется наличием поверхностных состояний на поверхности Si. Анализ зонной диаграммы гетероперехода n-Si/p-GaN ННК выявляет наличие высоких потенциальных барьеров для носителей заряда на гетерогранице, таким образом, данный тип перехода для применения в СЭ далее рассматриваться не будет.

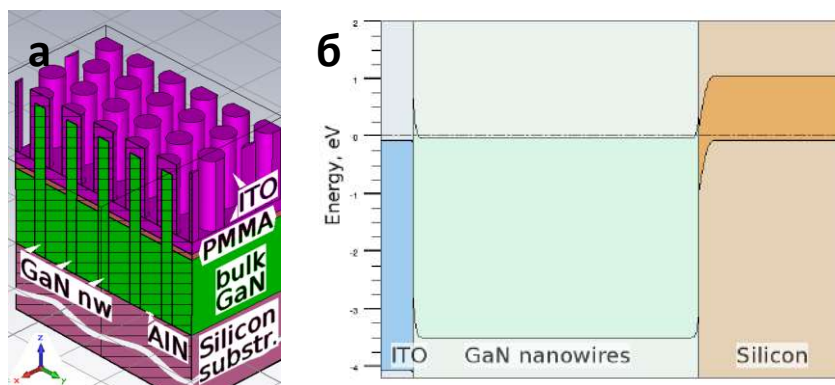


Рисунок 6.9. схематическое изображение и зонная диаграмма гибридного СЭ на основе p-Si и массива n-GaN ННК.

При формировании массива GaN ННК, например, с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии [312], в начале на кремниевую подложку наносят тонкий пористый слой AlN, выступающий в качестве маски для последующего роста GaN ННК n-типа проводимости [342]. При этом верхний слой Si дополнительно легируется атомами Al, выступающими в качестве акцепторов. Тонкий слой AlN за счет высокого значения ширины запрещенной зоны также может выступать в качестве широкозонного окна для ограничения носителей заряда, генерируемых светом в Si. Слой AlN ограничивает переход носителей заряда обоих типов из Si в высокодефектный объемный слой GaN, который всегда формируется во время роста ННК [312, 343]. В рассматриваемой модели введен объемный слой GaN, не участвующий в транспорте носителей заряда в области p-n гетероперехода, но влияющий на антиотражающие свойства лицевой поверхности СЭ. Отметим, что GaN ННК, характеризующиеся высоким кристаллическим совершенством и большими временами жизни носителей заряда, растут непосредственно из Si подложки и не контактируют со слоем AlN и объемным слоем GaN.

Верхний токосборный контакт рассматривался в виде сплошного прозрачного проводящего покрытия (ITO), контактирующего только с вершинами ННК и электрически развязанного с Si подложкой и объемным слоем GaN за счет введения тонкого слоя диэлектрика ПММА. Омические потери в лицевом контакте не учитывались.

При моделировании режимов работы СЭ на основе гетероструктуры GaN ННК / Si подложка варьировались следующие параметры: морфология массива ННК и уровни легирования активных слоев. Антиотражающие свойства от СЭ с массивом ННК в качестве верхнего эмиттера зависят от диаметра, длины и поверхностной плотности массива ННК. Для определения оптимальной морфологии массива ННК, соответствующей минимальному отражению от структуры при условии освещения AM1.5D, и, как следствие, меньшим оптическим потерям СЭ, было проведено 3D моделирование с использованием программного пакета CST Microwave Software. При моделировании считалось, что ННК имели цилиндрическую форму и были расположены в гексагональной решетке на поверхности Si (см. Рис. 6.9 а). Отметим, что правомерность последнего предположения была подтверждена экспериментально в исследованиях, посвященных синтезу массивов GaN ННК на Si подложках с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии, результаты которых приведены в следующих разделах. Рассматриваемая структура состояла из р-типа Si подложки, объемного слоя GaN и массива n-типа GaN ННК, покрытого тонким слоем прозрачного проводящего оксида индия-олово (ITO) и слоем диэлектрика между объемным GaN и ITO. Толщины диэлектрического слоя и слоя ITO были фиксированы и составляли 50 нм и 100 нм, соответственно.

Моделирование состояло из нескольких итераций следующей последовательности: 1) моделирование отражающих свойств структуры в широком диапазоне значений расстояний между ННК (т.е. поверхностной плотности) при фиксированных радиусе ННК и их длине, что позволяло определить оптимальное расстояние между ННК, соответствующее минимальному отражению от СЭ, 2) проведение аналогичного моделирования при варьировании радиуса ННК, используя оптимальное значение поверхностной плотности ННК, определенное ранее, и фиксированном значении длины ННК, 3) определение оптимальной длины ННК, используя параметры, полученные на этапах 1 и 2.

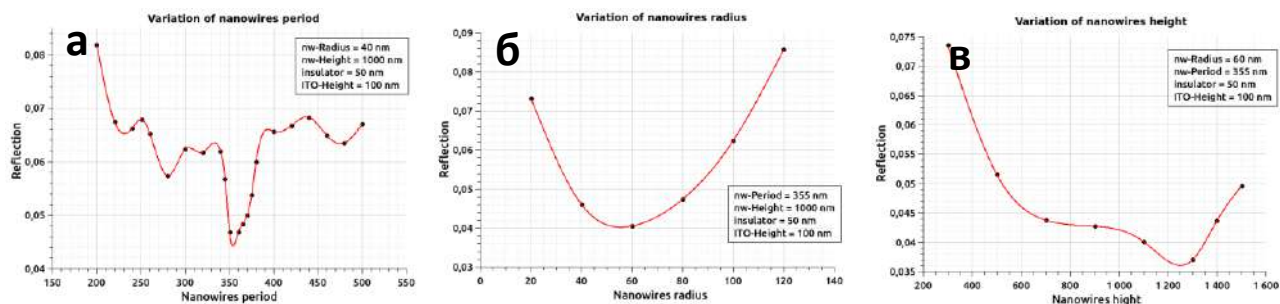


Рисунок 6.10. Результаты численного моделирования зависимости отражения структуры СЭ от морфологических параметров массивов GaN ННК: латеральное расстояние между ННК (а), радиус ННК (б), длина ННК (в). Параметры, при которых проведено моделирование, представлены на вставках к рисункам.

На Рис. 6.10. приведены результаты численного моделирования зависимости отражения структуры от морфологических параметров массива GaN ННК. В соответствии с представленными данными, оптимальные параметры массива GaN ННК следующие: латеральное расстояние между ННК – 365 нм, радиус ННК – 60 нм, длина 1375 нм. При приведенных параметрах интегральное отражение от структуры с учетом солнечного спектра AM1.5D составляет 2,5%.

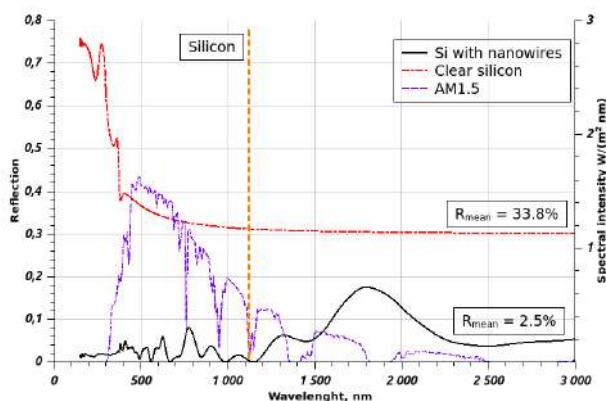


Рисунок 6.11. Зависимость коэффициента отражения от структуры при оптимальных морфологических параметрах массива ННК.

Спектральная зависимость отражения от структуры СЭ с оптимальными параметрами представлена на Рис. 6.11. Для сравнения на данном рисунке приведена

спектральная зависимость отражения от поверхности чистого Si. Видно, что массив GaN ННК существенно уменьшает отражения от структуры во всем спектральном диапазоне AM1.5D, вплоть до значений длин волн 1200 нм.

Следующей задачей численного моделирования было исследование электрических свойств СЭ для определения оптимальных уровней легирования как Si подложки, так и GaN ННК, соответствующих максимальному КПД рассматриваемого СЭ. Моделирование режимов работы СЭ проводилось с помощью метода Ньютона с использованием статистики Ферми-Дирака. Было сделано предположение об идеальности кристаллической структуры GaN ННК с пренебрежением захвата носителей заряда на боковой поверхности ННК, что позволило упростить моделирование всей структуры к решению одномерной задачи. Вместо массива ННК в модель вводился объемный бездефектный слой с толщиной равной эффективному минимальному расстоянию, которое фотогенерируемые носители заряда должны преодолеть при движении от Si подложки до слоя ИТО (равному сумме толщин объемного слоя GaN и диэлектрического слоя, см. Рис. 6.9), умноженному на отношение общей площади подложки к площади, покрытой массивом ННК. В данном приближении суммарная толщина $h_{bukk\ GaN} + h_{PMMA}$ и отношение площадей составляли 730 нм и 10.2, соответственно.

Результаты моделирования зависимости эффективности СЭ от уровня легирования Si подложки при различных фиксированных значениях уровня легирования GaN ННК представлены на Рис. 6.12 а). Полученные зависимости имеют выраженные максимумы при концентрации акцепторов в Si подложке на уровне $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при этом максимальное КПД рассматриваемого солнечного элемента достигает 20%. Дальнейшее увеличение уровня легирования Si подложки приводит к уменьшению подвижности носителей в Si, увеличению рекомбинационных потерь, и как следствие падению КПД данного СЭ.

На Рис. 6.12 б) представлена зависимость эффективности СЭ от уровня легирования GaN ННК при различных фиксированных уровнях легирования Si подложки. Как следует из представленных данных, при концентрациях донорами, превышающими значение $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, кривые демонстрируют насыщение и

дальнейшее увеличение уровня легирования ННК не приводит к увеличению расчетного КПД.

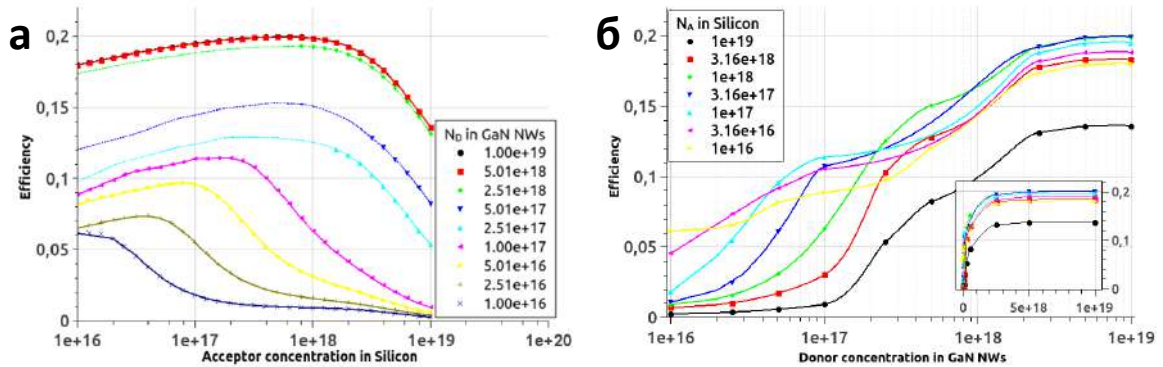


Рисунок 6.12. Зависимость эффективности СЭ от концентрации акцепторов в Si подложке (а) и доноров в GaN ННК (б).

Таким образом, с использованием численных методов показано, что при уровнях легирования Si подложки и GaN ННК, составляющих $6 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, соответственно, периоде расположения ННК равном 365 нм, диаметре и длине ННК 60 нм и 1375 нм, соответственно, отражение от такой структуры составляет 2,5%, а КПД рассматриваемого СЭ достигает 20%. Отметим, что при современном уровне развития эпитаксиального синтеза GaN ННК с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии данные значения параметров массива являются достижимыми.

Рассмотренная конструкция СЭ является простейшим случаем тандемного солнечного элемента, в котором массив ННК представляет собой эмиттер верхнего каскада, и открывает перспективы исследований подобных гибридных СЭ с несколькими каскадами.

6.6. Создание СЭ на основе одиночных GaN нитевидных нанокристаллов и их массивов на Si подложках.

Как показано в разделе 6.5, создание гибридных солнечных элементов на основе Si подложек и массивов легированных GaN ННК имеет определенные перспективы. На Рис. 6.13 представлено схематическое изображение тандемного

солнечного элемента, включающего в свой состав массив GaN ННК, выступающий в качестве эмиттерного слоя верхнего каскада. В простейшем случае tandemный солнечный элемент данного типа представляет собой p-Si подложку и массив n-GaN ННК.

Массив GaN ННК, выращенный через слой-маску AlN на поверхности Si, обладает высокими антиотражающими свойствами и характеризуется хорошими транспортными свойствами для фотогенерируемых носителей. В связи с тем, что латеральная проводимость вдоль слоя ННК подавлена, то для создания лицевого контакта к СЭ требуется использование сплошных слоев из прозрачных проводящих оксидов, например, оксида олово-индия (ITO). Следует отметить, что GaN обладает параметрами зонной структуры (электронное сродство, ширина запрещенной зоны), соответствующими омическому контакту между n-GaN ННК и n-ITO.

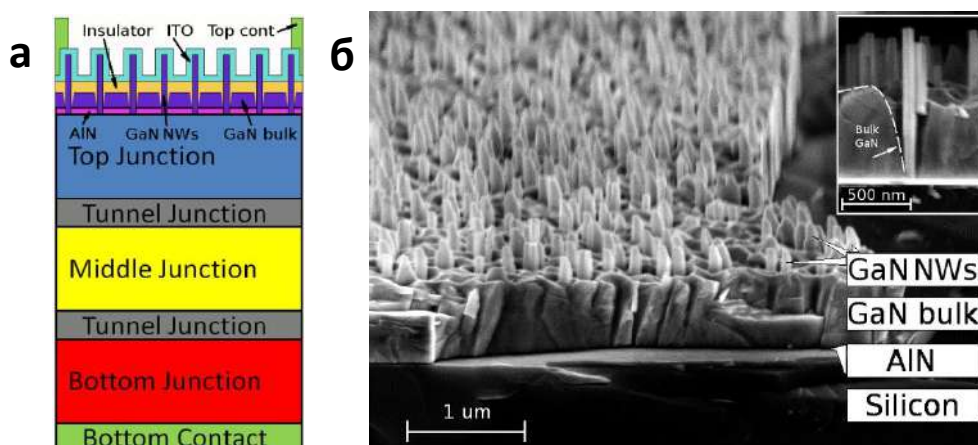


Рисунок 6.13. (а) Схематическое изображение структуры tandemного СЭ, в качестве эмиттерного слоя верхнего перехода которого выступает массив GaN ННК. (б) СЭМ изображение массива GaN ННК, сформированного через маску AlN на поверхности Si подложки. На вставке: СЭМ изображение одиночного ННК.

На Рис. 6.14 представлено схематическое изображение этапов формирования прототипа СЭ на основе массива GaN ННК и Si подложки [A10, 344, A31]. Перед непосредственным ростом GaN ННК кремниевая подложка подвергалась стандартной процедуре очистки по методу Шираки (Рис. 6.14 а). Для удаления оксидного слоя подложка нагревалась до температур выше 900 °С. Далее проводился процесс формирования тонкого слоя AlN, состоящий из нанесения на поверхность

Si слоя Al с толщиной 4 нм, и последующей обработкой поверхности Al азотом в течение 1 мин. Образованный пористый слой AlN служил маской для последующего роста GaN ННК. Отметим, что тонкий слой AlN за счет большого значения ширины запрещенной зоны также может выступать в качестве широкозонного окна для ограничения носителей заряда обоих знаков, генерируемых светом в Si. Слой AlN ограничивает переход носителей заряда из Si в объемный высокодефектный слой GaN, также формирующийся во время роста ННК (см. Рис. 6.13 б). При этом GaN ННК, характеризующиеся высоким кристаллическим совершенством и большими временами жизни носителей заряда, растут непосредственно на Si подложке и не контактируют с объемным слоем GaN (см. вставку на Рис. Рис. 6.13 б).

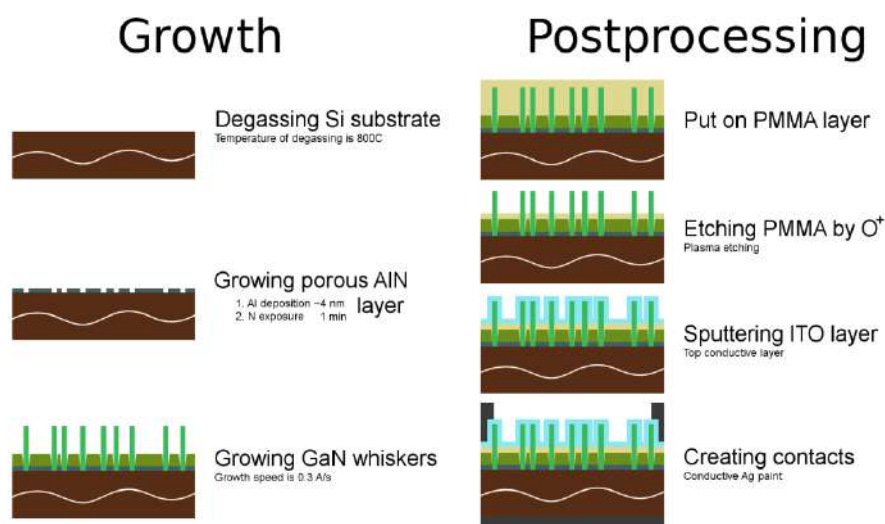


Рисунок 6.14. Схематическое изображение этапов формирования прототипа СЭ на основе массива GaN ННК и Si подложки.

На Рис. 6.15 представлено АСМ изображение пористого слоя AlN, синтезированного с помощью МПЭ на подложке Si. Фурье-анализ данного изображения (вставка на Рис. 6.15) свидетельствует о том, что порядок расположения затравок для будущего роста ННК характеризуется в большей степени гексагональным расположением. Данный факт подтверждает правомочность предположения о характере расположения ННК, сделанного в разделе 6.5 при моделировании режимов работы рассматриваемого СЭ.

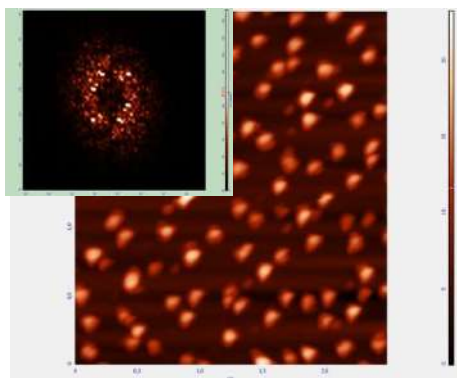


Рис. 6.15. АСМ изображение затравок массива GaN ННК на Si подложке. На вставке приведен Фурье-анализ изображения, на котором наблюдаются 6 характерных выделенных точек.

Массив легированных n-GaN ННК на p-Si подложке синтезировался с помощью МПЭ. Средний диаметр ННК составлял 80 нм, плотность – 10^9 см⁻². Процесс формирования массива GaN ННК сопровождался ростом объемного слоя GaN, при этом скорость роста ННК (0,3 А/с) в 2 раза превосходила скорость роста объемного слоя. Итоговая высота ННК составила порядка 1 мкм, в то время как толщина объемного слоя GaN – 0,5 мкм. Разность в скоростях роста ННК и объемного слоя обеспечивает возможность формирования верхнего контакта к ННК, изолированного диэлектриком от объемного слоя GaN.

Для уменьшения последовательного сопротивления СЭ необходимо исключение из электрической цепи высокодефектного объемного слоя GaN. Для этого с помощью метода центрифугирования поверх слоя GaN наносился тонкий диэлектрический слой электронного резиста PMMA или SU-8 (Рис. 6.14 б). Для организации транспорта фотогенерируемых носителей к верхнему контакту, слой резиста с вершин GaN ННК удалялся в кислородной плазме. Верхний лицевой контакт к ННК формировался в виде сплошного слоя ITO, нанесенного методом магнетронного распыления, и Ag контактной сетки. Нижний контакт к Si подложке формировался с помощью метода термического напыления Al в вакууме. На Рис. 6.16 приведено схематическое изображение прототипа СЭ на основе массива GaN ННК и Si подложки.

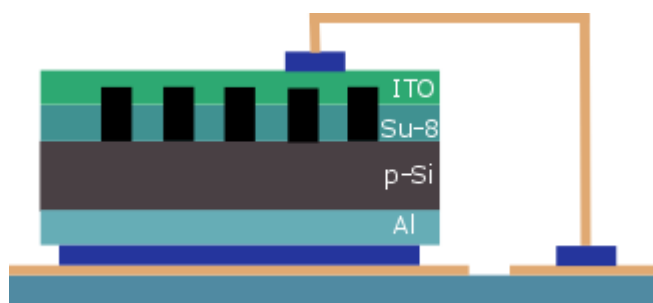


Рисунок 6.16. Схематическое изображение прототипа СЭ на основе массива GaN ННК и Si подложки.

На Рис. 6.17 представлена измеренная вольт-амперная характеристика (ВАХ) данного солнечного элемента при освещении неконцентрированным светом со спектром AM1.5D. Значение напряжения холостого хода составило 0,35 В, значение фактора заполнения – 0,31, что может быть связано с высоким последовательным сопротивлением верхнего контакта ИТО. Эффективность СЭ составила 2,4%.

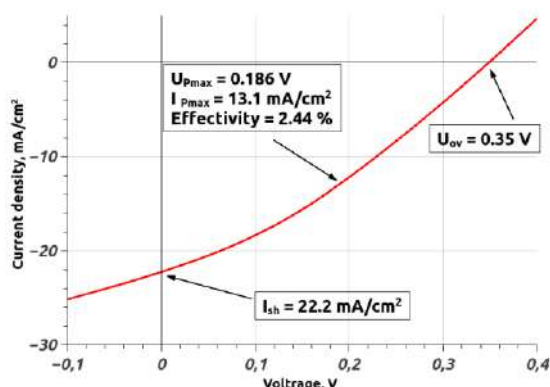


Рисунок 6.17. ВАХ созданного прототипа СЭ на основе массива GaN ННК и Si подложки.

Относительно низкое значение КПД созданного СЭ в сравнении с результатами численного моделирования (раздел 6.5) может указывать на наличие тонкого слоя SiN_x между Si подложкой и GaN ННК, возникающего во время процесса нитридации слоя Al при формировании маски AlN. Формирование данного слоя широкозонного SiN_x должно приводить к появлению потенциального

барьера для электронов в области р-п перехода, и, как следствие, к существенному уменьшению тока короткого замыкания, фактора заполнения и КПД.

Развитие комплексных методик прототипирования СЭ на основе массива GaN ННК на Si подложках, представленных в данном разделе и включающих в себя методы магнетронного распыления, термического напыления металлов в вакууме, травления в кислородной плазме и фотолитографию, позволяет создавать оптоэлектронные устройства на основе одиночных ННК, расположенных непосредственно на ростовой Si подложке. Структуры на основе одиночных GaN ННК могут выступать в качестве сверхкомпактных УФ фотодетекторов и пьезодетекторов, локальных источников излучения, диодов Ганна, в том числе работающих в ТГц диапазоне частот, а также миниатюрных источников питания.

Также в данном разделе рассматриваются СЭ на основе одиночных GaN ННК, выделенных из массива ННК, сформированного на Si подложке методом МПЭ. На Рис. 6.18 представлена принципиальная схема СЭ на основе одиночного ННК. Фотоактивная область СЭ формируется на основе гетероперехода р-Si подложка / одиночный n-GaN ННК. Нижним р-контактом непосредственно является подложка, на тыльную сторону которой наносится слой Ag. Верхний n-контакт формируется на основе дорожки из прозрачного проводящего оксида, контактирующая только с одним выделенным ННК.

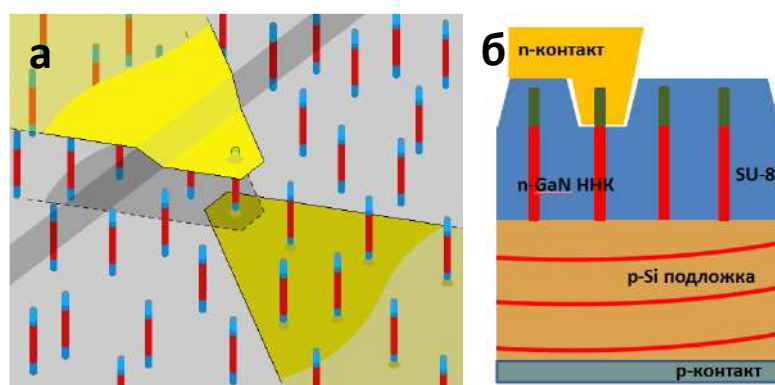


Рисунок 6.18. Схематическое изображение СЭ на основе одиночного GaN ННК, выделенного из массива ННК на Si подложке. Верхний контакт формируется к вершине ННК, нижним контактом выступает ростовая подложка.

Технологические этапы формирования СЭ на основе одиночного GaN ННК частично повторяют технологические этапы формирования СЭ на основе массива GaN ННК (см. Рис. 6.14). После синтеза массива GaN ННК на Si подложке, с использованием метода центрифугирования поверх массива наносился тонкий прозрачный диэлектрик, представляющий собой фоторезист SU-8 (см. Рис. 6.18 б). Выбор SU-8 обусловлен тем, что данный материал является оптически прозрачным для длин волн более 400 нм, является фоточувствительным в УФ диапазоне, что обеспечивает проведение на нем фотолитографии, поддерживает равномерное травление в кислородной плазме, и после термической обработки является химически стойким. На Рис. 6.19 а) представлено СЭМ изображение массива GaN ННК, частично закрытых SU-8 (изометрический вид). Непокрытые SU-8 вершины ННК имеют большой контраст в СЭМ. После нанесения необходимого количества слоев SU-8, полностью покрывающих GaN ННК, на поверхности массива с применением оптической УФ фотолитографии через шаблон с металлической маской проводилось экспонирование областей с диаметрами от 3 до 50 мкм, в которых располагалось счетное количество GaN ННК, в том числе и одиночные. После проявления экспонированных областей в слое SU-8 формировались мезы, внутри которых вскрывались вершины счетного количества GaN ННК, а также привязочные метки для дальнейшего совмещения дизайнов оптических литографий (Рис. 6.19 б). Отметим, что мезы проявлялись не на всю толщину резиста для предотвращения электрического контакта между будущим лицевым контактом СЭ и Si подложки.



Рисунок 6.19. (а) СЭМ изображение GaN ННК на Si подложке, частично закрытых (не на полную длину ННК) резистом SU-8 – изометрический вид. (б, в) СЭМ изображения сформированных мез со счетными количеством вскрытых ННК в SU-8 – вид сверху.

На следующем этапе с использованием лазерной литографии на поверхности SU-8 со вскрытыми мезами формировались дорожки к данным мезам в оптическом резисте AZ1505. Формирование лицевого контакта завершалось магнетронным распылением прозрачного оксида ITO с последующей процедурой взрывного удаления остатков фоторезиста. Следует отметить, что магнетронное распыление формирует конформное покрытие рельефа подложки, что обеспечивает заполнение материалом глубоких мез. Таким образом, на поверхности SU-8 формировались токопроводящие дорожки из ITO к мезам со счетным количеством GaN ННК. Омический тыльный контакт к Si подложке выполнялся из Ag при помощи термического напыления в вакууме. На Рис. 6.20 а) представлено СЭМ изображение мезы в матрице SU-8, содержащей единственный ННК. Область мезы отмечена окружностью диаметром 5 мкм. На Рис. 6.20 б) приведено оптическое изображение ряда мез различного диаметра в матрице SU-8 с контактами из ITO, сформированными на Si подложке с массивом GaN ННК. Данные структуры представляют собой прототипы СЭ на основе счетного количества GaN ННК.

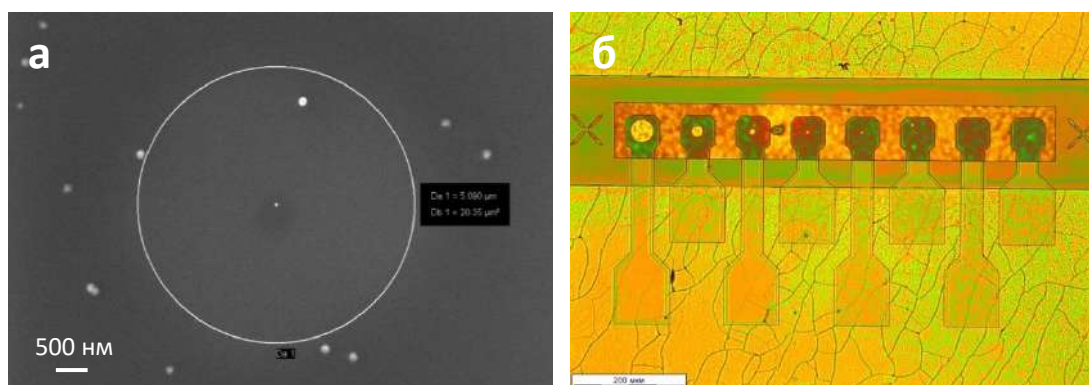


Рисунок 6.20. (а) СЭМ изображение мезы в матрице SU-8 с единственным GaN ННК. (б) Оптическое изображение ряда мез в SU-8 с сформированными к ним контактами из ITO.

Результаты, представленные в данной главе демонстрируют достижимость создания СЭ на основе массива GaN ННК, а также одиночных GaN ННК, синтезированных на Si подложках методом МПЭ.

Выводы.

Сформулируем основные результаты и выводы на основе Главы 6.

Морфология массивов GaN ННК, синтезируемых с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии на Si подложках, зависит от наличия оксидного слоя на поверхности ростовой подложки, а также от легирующего Si потока.

При значениях потока легирующей Si примеси выше критического наблюдается переход от роста GaN ННК к GaN нанотрубкам. Явление роста GaN нанотрубок обуславливается формированием на первом этапе роста периферийной области ННК с высоким содержанием атомов Si, в которой понижен барьер нуклеации GaN зародыша.

Метод низкотемпературной фотолюминесценции является неразрушающим методом оценки уровня легирования GaN ННК и нанотрубок, не требующий формирования контактов к структурам.

Тандемные СЭ комбинированной размерности на основе p-Si / n-GaN ННК демонстрируют потенциальное значение КПД на уровне 20%.

Созданные структуры на основе одиночных n-GaN ННК и их массивов, сформированных на p-Si подложке методом молекулярно-пучковой эпитаксии, обладают фотоэффектом. ВАХ данных прототипов СЭ демонстрирует наличие паразитного потенциального барьера для электронов в области p-n перехода.

Заключение.

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Реализована методика контролируемого прецизионного манипулирования одиночными микро- и наноструктурами под сфокусированным электронным пучком в присутствии незаземленного твердотельного острия с точностью позиционирования порядка 50 нм, позволяющая создавать наноструктуры для широкого класса задач.
2. Создана методика подвешивания над поверхностью подложки листов двумерных Ван-дер-Ваальсовых материалов, зажатых между металлическими контактами. В подвешенных листах графена экспериментально получена рекордная подвижность носителей заряда $2 \cdot 10^6$ см²/В·с.
3. Разработана методика создания металлических и диэлектрических наноструктур для элементов нанопотоники на оптически прозрачных непроводящих подложках с помощью электронной литографии.
4. Разработана методика, на основе объединения методов сфокусированных электронных и ионных пучков, позволяющая проводить модификацию резонаторов микродисковых лазеров на основе массивов полупроводниковых квантовых точек для управления модовым составом и направленностью лазерного излучения.
5. Разработана методика создания одиночных метал-углеродных нановискеров и 2D, 3D наноструктур (в частности, наноскальпель и нановилка) под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газ-прекурсоров в камере сканирующего электронного микроскопа.
6. Созданы, апробированы и откалиброваны резонансные детекторы масс на основе наноосцилляторов в виде одиночных углеродных вискеро-в, закрепленных на вершине металлических острий.
7. Реализованы и апробированы функциональные СЗМ зонды на основе одиночных метал-углеродных наноструктур, сформированных под действием сфокусированного электронного пучка на вершинах твердотельных острий, обладающие улучшенными характеристиками по сравнению с традиционными Si зондами.

8. Разработаны методы формирования функциональных микро- и наноструктур в каналах микрофлюидных чипов, обеспечивающих захват и селекцию по размерам одиночных объектов.
9. Создана новая методика синтеза массивов GaN нитевидных нанокристаллов и нанотрубок на поверхности Si подложек с применением молекулярно-пучковой эпитаксии.
10. Реализована методика формирования солнечных элементов на основе одиночных GaN нитевидных нанокристаллов и их массивов, выращенных на Si подложках, и обладающих сверхкомпактными размерами.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

- A1. **Mukhin I.S.**, Fadeev I.V., Zhukov M.V., Dubrovskii V.G., Golubok A.O. Framed carbon nanostructures: Synthesis and applications in functional SPM tips // Ultramicroscopy - 2015, Vol. 148, pp. 151-157.
- A2. **Mukhin I.S.**, Zhukov M.V., Mozharov A.M., Bolshakov A.D., Golubok A.O. Influence of condensation enhancement effect on AFM image contrast inversion in hydrophilic nanocapillaries // Applied Surface Science - 2019, Vol. 471, pp. 621-626.
- A3. Golubok A.O., **Mukhin I.S.**, Popov I.Y., Lobanov I.S. Creation and study of 2D and 3D carbon nanographs // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures - 2012, Vol. 44, No. 6, pp. 976-980.
- A4. Lukashenko S.Y., **Mukhin I.S.**, Komissarenko F.E., Gorbenko O.M., Sapozhnikov I.D., Felshtyn M.L., Uskov A.V., Golubok A.O. Resonant Mass Detector Based on Carbon Nanowhiskers with Traps for Nanoobjects Weighing // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science - 2018, Vol. 215, No. 21, pp. 1800046.
- A5. Lukashenko S.Y., **Mukhin I.S.**, Veniaminov A.V., Sapozhnikov I.D., Lysak V.V., Golubok A.O. Q-factor study of nanomechanical system "metal tip - carbon nanowhisiker" at low and ambient pressure // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science - 2016, Vol. 213, No. 9, pp. 2375-2379.

- A6. Evstrapov A.A., **Mukhin I.S.**, Bukatin A.S., Kukhtevich I.V. Ion and electron beam assisted fabrication of nanostructures integrated in microfluidic chips // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms - 2012, Vol. 282, pp. 145-148.
- A7. Евстрапов А.А., **Мухин И.С.**, Кухтевич И.В., Букатин А.С. Метод сфокусированного ионного пучка при формировании наноразмерных структур в микрофлюидных чипах // Письма в ЖТФ - 2011, Т. 37, № 20, С. 32-40.
- A8. Bogdanov A.A., **Mukhin I.S.**, Kryzhanovskaya N.V., Maximov M.V., Sadrieva Z.F., Kulagina M.M., Zadiranov Y.M., Lipovskii A.A., Moiseev E.I., Kudashova Y.V., Zhukov A.E. Mode selection in InAs quantum dot microdisk lasers using focused ion beam technique // Optics Letters - 2015, Vol. 40, No. 17, pp. 4022-4025.
- A9. Kryzhanovskaya N.V., **Mukhin I.S.**, Moiseev E.I., Shostak I.I., Bogdanov A.A., Nadtochiy A.M., Maximov M.V., Zhukov A.E., Kulagina M.M., Vashanova K.A., Zadiranov Y.M., Troshkov S.I., Lipovskii A.A., Mintairov A. Control of emission spectra in quantum dot microdisk/microring lasers // Optics express - 2014, Vol. 22, No. 21, pp. 25782-25787.
- A10. Mozharov A.M., Bolshakov A.D., Cirlin G.E., **Mukhin I.S.** Numerical modeling of photovoltaic efficiency of n-type GaN nanowires on p-type Si heterojunction // Physica Status Solidi (RRL)- Rapid Research Letters - 2015, Vol. 9, No. 9, pp. 507-510.
- A11. Mozharov A.M., Kudryashov D.A., Bolshakov A.D., Cirlin G.E., Gudovskikh A.S., **Mukhin I.S.** Numerical simulation of the properties of solar cells based on GaPNAs/Si heterostructures and GaN nanowires // Semiconductors - 2016, Vol. 50, No. 11, pp. 1521-1525.
- A12. Bolshakov A.D., Mozharov A.M., Sapunov G.A., Shtrom I.V., Sibirev N.V., Fedorov V.V., Ubyivovk E.V., Tchernycheva M., Cirlin G.E., **Mukhin I.S.** Dopant-stimulated growth of GaN nanotube-like nanostructures on Si(111) by molecular beam epitaxy // Beilstein Journal of Nanotechnology - 2018, Vol. 9, pp. 146-154.

- A13. Fedorov, V.V., Bolshakov, A.D., Kirilenko, D.A., Mozharov, A.M., Sitnikova, A.A., Sapunov, G.A., Dvoretckaia, L.N., Shtrom, I.V., Cirlin, G.E. and **Mukhin, I.S.** Droplet epitaxy mediated growth of GaN nanostructures on Si (111) via plasma-assisted molecular beam epitaxy // CrystEngComm. – 2018, Vol. 20, pp. 3370-3380.
- A14. Denisyuk A.I., Komissarenko F.E., **Mukhin I.S.** Electrostatic pick-and-place micro/nanomanipulation under the electron beam // Microelectronic Engineering - 2014, Vol. 121, pp. 15-18.
- A15. Denisyuk A.I., Krasavin A.V., Komissarenko F.E., **Mukhin I.S.** Mechanical, electrostatic, and electromagnetic manipulation of microobjects and nanoobjects in electron microscopes // Advances in Imaging and Electron Physics - 2014, Vol. 186, pp. 101-140.
- A16. Чивилихин С.А., Голубок А.О., **Мухин И.С.** Рост нановискера под воздействием электронного пучка: математическая модель // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики – 2010, Т. 2, №66, С. 78-83.
- A17. Кудряшов Д.А., Гудовских А.С., Можаров А.М., Большаков А.Д., **Мухин И.С.**, Алфёров Ж.И. Моделирование характеристик двухпереходных солнечных элементов на основе гетероструктур ZnSiP₂ на кремниевой подложке // Письма в Журнал технической физики – 2015, Т. 41, № 23, С. 15-23.
- A18. Mayorov, A.S., Elias, D.C., **Mukhin, I.S.**, Morozov, S.V., Ponomarenko, L.A., Novoselov, K.S., Geim, A.K. and Gorbachev, R.V. How close can one approach the Dirac point in graphene experimentally?. // Nano Letters – 2012, Vol. 12, No. 9, pp. 4629-4634.
- A19. Baranov D.A., Dmitriev P.A., **Mukhin I.S.**, Samusev A.K., Belov P.A., Simovski C.R., Shalin A.S. Broadband antireflective coatings based on two-dimensional arrays of subwavelength nanopores // Applied Physics Letters - 2015, Vol. 106, No. 17, pp. 171913.
- A20. Sinev I.S., Voroshilov P.M., **Mukhin I.S.**, Denisyuk A.I., Guzhva M.E., Samusev A.K., Belov P.A., Simovski C.R. Demonstration of unusual

nanoantenna array modes through direct reconstruction of the near-field signal // *Nanoscale* - 2015, Vol. 7, No. 2, pp. 765-770.

- A21. Zuev D.A., Makarov S.V., **Mukhin I.S.**, Milichko V.A., Starikov S.V., Morozov I.A., Shishkin I.I., Krasnok A.E., Belov P.A. Fabrication of Hybrid Nanostructures via Nanoscale Laser-Induced Reshaping for Advanced Light Manipulation // *Advanced materials* - 2016, Vol. 28, No. 16, pp. 3087-3093.
- A22. Lepeshov, S., Krasnok, A., **Mukhin, I.**, Zuev, D., Gudovskikh, A., Milichko, V., Belov, P. and Miroschnichenko, A.. Fine-tuning of the magnetic Fano resonance in hybrid oligomers via fs-laser-induced reshaping // *ACS Photonics* – 2017, Vol. 4, No. 3, pp. 536-543.
- A23. Левичев В.В., Жуков М.В., **Мухин И.С.**, Денисюк А.И., Голубок А.О. Об устойчивости работы сканирующего силового микроскопа с нановискером на вершине зонда // *Журнал технической физики* – 2013, Т. 83, № 7, С. 115-20.
- A24. Milichko V.A., Shalin A.S., **Mukhin I.S.**, Kovrov A.E., Krasilin A.A., Vinogradov A.V., Belov P.A., Simovski C.R. Solar photovoltaics: current state and trends // *Physics-Uspekhi* - 2016, Vol. 59, No. 8, pp. 727-772.
- A25. P.A. Dmitriev, S.V. Makarov, V.A. Milichko, **I.S. Mukhin**, A S. Gudovskikh, A.A. Sitnikova, A.K. Samusev, A.E. Krasnok and P.A. Belov. Laser fabrication of crystalline silicon nanoresonators from an amorphous film for low-loss all-dielectric nanophotonics // *Nanoscale* - 2015, Vol. 8, No. 9, pp. 5043-5048.
- A26. Sorokin S.V., Sedova I.V., Gronin S.V., Klimko G.V., Belyaev K.G., Rakhlin M.V., **Mukhin I.S.**, Toropov A.A., Ivanov S.V. CdTe/Zn (Mg)(Se) Te quantum dots for single photon emitters grown by MBE // *Journal of Crystal Growth* – 2017, Vol. 477, pp. 127-130.
- A27. Rakhlin M.V., Belyaev K.G., Klimko G.V., **Mukhin I.S.**, Kirilenko D.A., Shubina T.V., Ivanov S.V., Toropov A.A. InAs/AlGaAs quantum dots for single-photon emission in a red spectral range // *Scientific Reports* - 2018, Vol. 8, pp. 5299.
- A28. Ivan Sinev, Ivan Iorsh, Andrey Bogdanov, Dmitry Permyakov, Filipp Komissarenko, **Ivan Mukhin**, Anton Samusev, Vytautas Valuckas, Arseniy I. Kuznetsov, Boris S. Luk'yanchuk, Andrey E. Miroschnichenko, Yuri S. Kivshar.

Polarization control over electric and magnetic dipole resonances of dielectric nanoparticles on metallic films // *Laser & Photonics Reviews* - 2016, Vol. 10, No 5, pp. 799-806.

- A29. Kryzhanovskaya N., Polubavkina Y.S., Moiseev E., Maximov M.V., Zhurikhina V.V., Scherbak S., Lipovskii A.A., Kulagina M.M., Zadiranov Y.M., **Mukhin I.S.**, Komissarenko F.E., Bogdanov A.A., Krasnok A.E., Zhukov A. Enhanced light outcoupling in microdisk lasers via Si spherical nanoantennas // *Journal of Applied Physics* - 2018, Vol. 124, No. 16, pp. 163102
- A30. Moiseev E.I., Kryzhanovskaya N., Polubavkina Y.S., Maximov M.V., Kulagina M.M., Zadiranov Y.M., Lipovskii A.A., **Mukhin I.S.**, Mozharov A.M., Komissarenko F.E., Sadrieva Z.F., Krasnok A.E., Bogdanov A.A., Lavrinenko A.V., Zhukov A.E. Light outcoupling from quantum dot-based microdisk laser via plasmonic nanoantenna// *ACS Photonics* - 2017, Vol. 4, No. 2, pp. 275–281.
- A31. Neplokh V., Ali A., Julien F.H., Foldyna M.F., **Mukhin I.S.**, Cirlin G.E., Harmand J.C., Gogneau N., Tchernycheva M. Electron beam induced current microscopy investigation of GaN nanowire arrays grown on Si substrates // *Materials Science in Semiconductor Processing* - 2016, Vol. 55, pp. 72-78.

Список цитируемой литературы.

1. Feynman R.P. There's Plenty of Room at the Bottom // Caltech Engineering and Science. – 1960. – Vol. 23. – No. 5. – С. 22-36.
2. Фрицлер К.Б., Селезнев В.А., Принц В.Я. Микро и наноструктурированные геккон-адгезивы: формирование и практические применения // Нано-и микросистемная техника. – 2014. – Т. 4. – С. 14-23.
3. Паханов Н.А., Андреев В.М., Шварц М.З., Пчеляков О.П. Современные архитектуры и технологии высокоэффективных солнечных элементов на гетероструктурах III-V для космического и наземного применения // Автометрия. – 2018. – Т. 54. – № 2. – С. 93-112.
4. Intel® 14 nm Technology: Using 2nd generation 3D tri-gate transistors, the 14 nm technology delivers incredible performance, power, density, and cost per transistor, and is used to manufacture a wide range of products, from high performance to low power. URL:<http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/intel-14nm-technology.html> (дата обращения: 15.03.2019)
5. Сейсян Р. П. Нанолитография в микроэлектронике (Обзор) //Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – №. 8. – С. 1-14.
6. Perlitz S., Buttgerit U., Scherübl T., Seidel D. et al. Novel solution for in-die phase control under scanner equivalent optical settings for 45-nm node and below //Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology XIV. – International Society for Optics and Photonics. – 2007. – Т. 6607. – С. 66070Z.
7. Levinson H. J. Principles of lithography. – SPIE press, 2005. – С. 410.
8. Choi Y. K., Zhu J., Grunes J. J. Bokor J, GA Somorjai //J. Phys. Chem. B. – 2003. – Т. 107. – С. 3340-3343.
9. Wolf S. Microchip manufacturing. – Sunset Beach, California : Lattice press, 2004. – С. 564
10. Chao W. Double patterning HSQ processes of zone plates for 10 nm diffraction limited performance. – 2009.
11. Pease R. F., Chou S. Y. Lithography and other patterning techniques for future electronics //Proceedings of the IEEE. – 2008. – Т. 96. – №. 2. – С. 248-270.
12. Yost D., Forte T., Fritze M., Astolfi D et al. Dry etching of amorphous-Si gates for deep sub-100 nm silicon-on-insulator complementary metal–oxide semiconductor

- //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2002. – T. 20. – №. 1. – C. 191-196.
13. Hua X., Engelmann S., Oehrlein G. S., Jiang P. et al. Studies of plasma surface interactions during short time plasma etching of 193 and 248 nm photoresist materials //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – T. 24. – №. 4. – C. 1850-1858.
 14. Cheng Y., Huang T., Chieng C. C. Thick-film lithography using laser write //Microsystem Technologies. – 2002. – T. 9. – №. 1-2. – C. 17-22.
 15. Sugioka K., Gu B., Holmes A. The state of the art and future prospects for laser direct-write for industrial and commercial applications //MRS bulletin. – 2007. – T. 32. – №. 1. – C. 47-54.
 16. Klosner M., Jain K. Massively parallel, large-area maskless lithography //Applied physics letters. – 2004. – T. 84. – №. 15. – C. 2880-2882.
 17. Baev A., Prasad P. N., Ågren, H., Samoć M. et al. Metaphotonics: An emerging field with opportunities and challenges //Physics Reports. – 2015. – T. 594. – C. 1-60.
 18. Miklyaev Y. V., Meisel D. C., Blanco A., von Freymann G. et al. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 82. – №. 8. – C. 1284-1286.
 19. Sharp D.N., Turberfield A.J., Campbell M., Denning R.G. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography //Nature. – 2000. – T. 404. – №. 6773. – C. 53.
 20. Zhang S., Fan W., Minhas B. K., Frauenglass A. et al. Midinfrared resonant magnetic nanostructures exhibiting a negative permeability //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 3. – C. 037402.
 21. Feth N., Enkrich C., Wegener M., Linden S. Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography //Optics express. – 2007. – T. 15. – №. 2. – C. 501-507.

22. Meisel D. C., Wegener M., Busch K. Three-dimensional photonic crystals by holographic lithography using the umbrella configuration: Symmetries and complete photonic band gaps //Physical Review B. – 2004. – Т. 70. – №. 16. – С. 165104.
23. Deubel M., Von Freymann G., Wegener M., Pereira S. et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications //Nature materials. – 2004. – Т. 3. – №. 7. – С. 444.
24. Maruo S., Fourkas J. T. Recent progress in multiphoton microfabrication //Laser & Photonics Reviews. – 2008. – Т. 2. – №. 1-2. – С. 100-111.
25. Von Freymann G., Ledermann A., Thiel M., Staude I. et al. Three-dimensional nanostructures for photonics //Advanced Functional Materials. – 2010. – Т. 20. – №. 7. – С. 1038-1052.
26. Шишкин И. И., Самусев К. Б., Рыбин М. В., Лимонов М. Ф. и др. Инвертированный яблоновит, изготовленный методом лазерной нанолитографии, и его фотонная структура //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т. 95. – №. 9. – С. 518-523.
27. Gansel J. K., Thiel M., Rill M. S., Decker M. et al. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer //Science. – 2009. – Т. 325. – №. 5947. – С. 1513-1515.
28. Tseng A. A., Chen K., Chen C. D., Ma K. J. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development //IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing. – 2003. – Т. 26. – №. 2. – С. 141-149.
29. Semiconductor Industry Association. International Technology Roadmap for Semiconductors 1999 Edition //http://www. itrs. net/ntrs/publIntrs. nsf. – 1999.
30. Chen Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review //Microelectronic Engineering. – 2015. – Т. 135. – С. 57-72.
31. Hu W., Sarveswaran K., Lieberman M., Bernstein G. H. Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly (methylmethacrylate) //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – Т. 22. – №. 4. – С. 1711-1716.

32. Khoury M., Ferry D. K. Effect of molecular weight on poly (methyl methacrylate) resolution //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1996. – T. 14. – №. 1. – C. 75-79.
33. Wang Q., Chen Y. F., Long S. B., Niu J. B. Fabrication and characterization of single electron transistor on SOI //Microelectronic engineering. – 2007. – T. 84. – №. 5-8. – C. 1647-1651.
34. Grigorescu A. E., Hagen C. W. Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art //Nanotechnology. – 2009. – T. 20. – №. 29. – C. 292001.
35. Lu B. R., Chen Y., Huq E., Qu X. P et al. A New Chemically Amplified Resist for High Resolution Patterning by E-Beam Lithography //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2010. – T. 10. – №. 11. – C. 7130-7133.
36. del Campo A., Greiner C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography //Journal of micromechanics and microengineering. – 2007. – T. 17. – №. 6. – C. R81-R95.
37. Ketterson A., Tong M., Seo J. W., Nummila K. et al. Submicron modulation-doped field-effect transistor/metal–semiconductor–metal-based optoelectronic integrated circuit receiver fabricated by direct-write electron-beam lithography //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1992. – T. 10. – №. 6. – C. 2936-2940.
38. Chen Y., Lu Z., Wang X., Cui Z. et al. Fabrication of ferromagnetic nanoconstrictions by electron beam lithography using LOR/PMMA bilayer technique //Microelectronic engineering. – 2007. – T. 84. – №. 5-8. – C. 1499-1502.
39. Nummila K., Tong M., Ketterson A. A., Adesida I. Fabrication of sub-100-nm T gates with SiN passivation layer //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1991. – T. 9. – №. 6. – C. 2870-2874.
40. De Vittorio M., Todaro M. T., Vitale V., Passaseo A. et al. Nano-island fabrication by electron beam lithography and selective oxidation of Al-rich AlGaAs layers for single electron device application //Microelectronic engineering. – 2002. – T. 61. – C. 651-656.

41. Fedotov V. A., Mladyonov P. L., Prosvirnin S. L., Rogacheva A. V. et al. Asymmetric propagation of electromagnetic waves through a planar chiral structure //Physical review letters. – 2006. – T. 97. – №. 16. – C. 167401.
42. Tsiatmas A., Buckingham A. R., Fedotov V. A., Wang S. et al. Superconducting plasmonics and extraordinary transmission //Applied Physics Letters. – 2010. – T. 97. – №. 11. – C. 111106.
43. Bashevoy M. V., Jonsson F., Krasavin A. V., Zheludev N. I. et al. Generation of traveling surface plasmon waves by free-electron impact //Nano letters. – 2006. – T. 6. – №. 6. – C. 1113-1115.
44. Zhang W., Potts A., Bagnall D. M., Davidson B. R. Large area all-dielectric planar chiral metamaterials by electron beam lithography //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – T. 24. – №. 3. – C. 1455-1459.
45. Huang F. M., Kao T. S., Fedotov V. A., Chen Y. et al. Nanohole array as a lens //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 8. – C. 2469-2472.
46. Huang F. M., Chen Y., de Abajo F. J. G., Zheludev N. I. Optical super-resolution through super-oscillations //Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2007. – T. 9. – №. 9. – C. S285.
47. Xia D., Yan J., Hou S. Fabrication of nanofluidic biochips with nanochannels for applications in DNA analysis //Small. – 2012. – T. 8. – №. 18. – C. 2787-2801.
48. Guduru D., Niepel M., Vogel J., Groth, T. Nanostructured material surfaces—preparation, effect on cellular behavior, and potential biomedical applications: A review //The International journal of artificial organs. – 2011. – T. 34. – №. 10. – C. 963-985.
49. Watt F., Bettiol A. A., Van Kan J. A., Teo E. J. et al. Ion beam lithography and nanofabrication: a review //International Journal of Nanoscience. – 2005. – T. 4. – №. 03. – C. 269-286.
50. Kim C. S., Ahn S. H., Jang D. Y. Developments in micro/nanoscale fabrication by focused ion beams //Vacuum. – 2012. – T. 86. – №. 8. – C. 1014-1035.
51. Kaesmaier R., Ehrmann A., Löschner H. Ion projection lithography: status of tool and mask developments //Microelectronic engineering. – 2001. – T. 57. – C. 145-153.

52. Hirscher S., Kümmel M., Kirch O., Domke W. D. et al. Ion projection lithography below 70 nm: tool performance and resist process //Microelectronic engineering. – 2002. – T. 61. – C. 301-307.
53. Terris B. D., Weller D., Folks L., Baglin J. E. E. et al. Patterning magnetic films by ion beam irradiation //Journal of Applied Physics. – 2000. – T. 87. – №. 9. – C. 7004-7006.
54. Young R. J., Cleaver J. R. A., Ahmed H. Characteristics of gas-assisted focused ion beam etching //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1993. – T. 11. – №. 2. – C. 234-241.
55. Chyr I., Steckl A. J. GaN focused ion beam micromachining with gas-assisted etching //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2001. – T. 19. – №. 6. – C. 2547-2550.
56. Li H. W., Kang D. J., Blamire M. G., Huck W. T. et al. Focused ion beam fabrication of silicon print masters //Nanotechnology. – 2003. – T. 14. – №. 2. – C. 220.
57. Van Kan J. A., Bettiol A. A., Watt F. Three-dimensional nanolithography using proton beam writing //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 83. – №. 8. – C. 1629-1631.
58. Morita T. 3D nanoimprint mold fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition Japan //J. Appl. Phys. – 2003. – T. 42. – C. 3874-6.
59. Fujita J., Ishida M., Ichihashi T., Ochiai Y. et al. Growth of three-dimensional nanostructures using FIB-CVD and its mechanical properties //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2003. – T. 206. – C. 472-477.
60. Reyntjens S., Puers R. A review of focused ion beam applications in microsystem technology //Journal of micromechanics and microengineering. – 2001. – T. 11. – №. 4. – C. 287.
61. Stanishevsky A. Patterning of diamond and amorphous carbon films using focused ion beams //Thin Solid Films. – 2001. – T. 398. – C. 560-565.

62. Hosokawa H., Shimojima K., Chino Y., Yamada Y. et al. Fabrication of nanoscale Ti honeycombs by focused ion beam //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 344. – №. 1-2. – C. 365-367.
63. Asaoka Y., Arai T., Sano N., Kaneko T. et al. Compound Semiconductors 2001 Inst //Phys. Conf. Series. – 2002. – T. 170. – C. 331.
64. Fu Y., Bryan N. K. A. One-step transfer of diffractive structure from a designed pattern to a replica by use of a hybrid solgel film //Optics express. – 2002. – T. 10. – №. 10. – C. 436-442.
65. Rettner C. T., Anders S., Baglin J. E. E., Thomson T. et al. Characterization of the magnetic modification of Co/Pt multilayer films by He+, Ar+, and Ga+ ion irradiation //Applied Physics Letters. – 2002. – T. 80. – №. 2. – C. 279-281.
66. Maat S. S. Maat, AJ Kellock, D. Weller, JEE Baglin, and EE Fullerton, J. Magn. Magn. Mater. 265, 1 (2003) //J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – T. 265. – C. 1.
67. Kammler M., Hull R., Reuter M. C., Ross F. M. et al. Lateral control of self-assembled island nucleation by focused-ion-beam micropatterning //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 82. – №. 7. – C. 1093-1095.
68. Basnar B., Lugstein A., Wanzenboeck H., Langfischer H. et al. Focused ion beam induced surface amorphization and sputter processes //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2003. – T. 21. – №. 3. – C. 927-930.
69. Bettiol A. A., Sum T. C., Van Kan J. A., Watt F. et al. Fabrication of micro-optical components in polymer using proton beam micro-machining and modification //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2003. – T. 210. – C. 250-255.
70. Sum T. C., Bettiol A. A., Van Kan J. A., Watt F. et al. Proton beam writing of low-loss polymer optical waveguides //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 83. – №. 9. – C. 1707-1709.
71. Vitzethum M., Schmidt R., Kiesel P., Schafmeister P. et al. Quantum dot micro-LEDs for the study of few-dot electroluminescence, fabricated by focussed ion beam //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2002. – T. 13. – №. 2-4. – C. 143-146.

72. Tseng A. A. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology //Journal of micromechanics and microengineering. – 2004. – T. 14. – №. 4. – C. R15.
73. Tseng A. A. Recent developments in nanofabrication using focused ion beams //Small. – 2005. – T. 1. – №. 10. – C. 924-939.
74. Sugiyama M., Sigesato G. A review of focused ion beam technology and its applications in transmission electron microscopy //Microscopy. – 2004. – T. 53. – №. 5. – C. 527-536.
75. Gierak J., Madouri A., Biance A. L., Bourhis E. et al. Sub-5 nm FIB direct patterning of nanodevices //Microelectronic engineering. – 2007. – T. 84. – №. 5-8. – C. 779-783.
76. Ahn S. H., Chun D. M., Kim C. S. Nanoscale hybrid manufacturing process by nano particle deposition system (NPDS) and focused ion beam (FIB) //CIRP annals. – 2011. – T. 60. – №. 1. – C. 583-586.
77. Tseng A. A., Notargiacomo A., Chen T. P. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2005. – T. 23. – №. 3. – C. 877-894.
78. Ringger M., Hidber H. R., Schlögl R., Oelhafen P. et al. Nanometer lithography with the scanning tunneling microscope //Applied Physics Letters. – 1985. – T. 46. – №. 9. – C. 832-834.
79. Staufer U., Wiesendanger R., Eng L., Rosenthaler L. et al. Nanometer scale structure fabrication with the scanning tunneling microscope //Applied physics letters. – 1987. – T. 51. – №. 4. – C. 244-246.
80. Abraham D. W., Mamin H. J., Ganz E., Clarke J. et al. Surface modification with the scanning tunneling microscope //IBM journal of research and development. – 1986. – T. 30. – №. 5. – C. 492-499.
81. Xie W., Dai X., Xu L. S., Allee D. A. et al. Fabrication of Cr nanostructures with the scanning tunnelling microscope //Nanotechnology. – 1997. – T. 8. – №. 2. – C. 88.
82. McCord M. A., Pease R. F. W. Lift-off metallization using poly (methyl methacrylate) exposed with a scanning tunneling microscope //Journal of Vacuum

- Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. – 1988. – T. 6. – №. 1. – C. 293-296.
83. Perkins F. K., Dobisz E. A., Brandow S. L., Calvert J. M. et al. Fabrication of 15 nm wide trenches in Si by vacuum scanning tunneling microscope lithography of an organosilane self-assembled film and reactive ion etching //Applied physics letters. – 1996. – T. 68. – №. 4. – C. 550-552.
84. Houel A., Tonneau D., Bonnail N., Dallaporta H. et al. Direct patterning of nanostructures by field-induced deposition from a scanning tunneling microscope tip //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2002. – T. 20. – №. 6. – C. 2337-2345.
85. Fujita D., Onishi K., Kumakura T. Silver nanostructures formation on Si (111)-(7×7) surfaces by the tip of a scanning tunneling microscope //Japanese journal of applied physics. – 2003. – T. 42. – №. 7S. – C. 4773.
86. Mamin H. J., Chiang S., Birk H., Guethner P. H. et al. Gold deposition from a scanning tunneling microscope tip //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1991. – T. 9. – №. 2. – C. 1398-1402.
87. Schöffel U. R., Rauscher H., Behm R. J. Scanning tunneling microscope mediated nanostructure fabrication from GeH₄ on Si (111)-(7×7) //Applied physics letters. – 2003. – T. 83. – №. 18. – C. 3794-3796.
88. Iwasaki H., Yoshinobu T., Sudoh K. Nanolithography on SiO₂/Si with a scanning tunnelling microscope //Nanotechnology. – 2003. – T. 14. – №. 11. – C. R55.
89. Li N., Yoshinobu T., Iwasaki H. Low Energy Electron Beam Stimulated Surface Reaction: Selective Etching of SiO₂/Si Using Scanning Tunneling Microscope //Japanese journal of applied physics. – 1998. – T. 37. – №. 8B. – C. L995.
90. Hla S. W., Braun K. F., Rieder K. H. Single-atom manipulation mechanisms during a quantum corral construction //Physical Review B. – 2003. – T. 67. – №. 20. – C. 201402.
91. Stroscio J. A., Celotta R. J. Controlling the dynamics of a single atom in lateral atom manipulation //Science. – 2004. – T. 306. – №. 5694. – C. 242-247.

92. Wilder K., Quate C. F., Adderton D., Bernstein R. et al. Noncontact nanolithography using the atomic force microscope //Applied Physics Letters. – 1998. – T. 73. – №. 17. – C. 2527-2529.
93. Pozidis H., Haberle W., Wiesmann D., Drechsler U. et al. Demonstration of thermomechanical recording at 641 Gbit/in² //IEEE Transactions on Magnetics. – 2004. – T. 40. – №. 4. – C. 2531-2536.
94. Keyser U. F., Schumacher H. W., Zeitler U., Haug R. J. et al. Fabrication of a single-electron transistor by current-controlled local oxidation of a two-dimensional electron system //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 76. – №. 4. – C. 457-459.
95. Santinacci L., Djenizian T., Hildebrand H., Ecoffey S. et al. Selective palladium electrochemical deposition onto AFM-scratched silicon surfaces //Electrochimica Acta. – 2003. – T. 48. – №. 20-22. – C. 3123-3130.
96. Fonseca Filho H. D., Mauricio M. H. P., Ponciano C. R., Prioli R. et al. Metal layer mask patterning by force microscopy lithography //Materials Science and Engineering: B. – 2004. – T. 112. – №. 2-3. – C. 194-199.
97. Müller M., Fiedler T., Gröger R., Koch T. et al. Controlled structuring of mica surfaces with the tip of an atomic force microscope by mechanically induced local etching //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2004. – T. 36. – №. 2. – C. 189-192.
98. Notargiacomo A., Foglietti V., Cianci E., Capellini G. et al. Atomic force microscopy lithography as a nanodevice development technique //Nanotechnology. – 1999. – T. 10. – №. 4. – C. 458.
99. Bullen D., Chung S. W., Wang X., Zou J. et al. Parallel dip-pen nanolithography with arrays of individually addressable cantilevers //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 84. – №. 5. – C. 789-791.
100. Arthur J. R., LePore J. J. GaAs, GaP, and GaAs x P 1– x Epitaxial Films Grown by Molecular Beam Deposition //Journal of Vacuum Science and Technology. – 1969. – T. 6. – №. 4. – C. 545-548.
101. Cho A. Y. Film deposition by molecular-beam techniques //Journal of Vacuum Science and Technology. – 1971. – T. 8. – №. 5. – C. S31-S38.

102. Herman M. A., Sitter H. Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status. – Springer Science & Business Media, 2012. – Т. 7.
103. Chang L. L., Ploog K. (ed.). Molecular beam epitaxy and heterostructures. – Springer Science & Business Media, 2012. – Т. 87.
104. Nakamura S., Pearton S., Fasol G. The Blue Laser Diode: The Complete Story. – Springer Science & Business Media, 2013.
105. Sang L., Liao M., Sumiya M. A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures //Sensors. – 2013. – Т. 13. – №. 8. – С. 10482-10518.
106. Henini M. (ed.). Molecular beam epitaxy: from research to mass production. – Newnes, 2012.
107. Van Kan J. A., Bettiol A. A., Watt F. Efficient single photon detection by quantum dot resonant tunneling diodes //Physical review letters. – 2005. – Т. 94. – №. 6. – С. 067401.
108. Khalid A., Pilgrim N. J., Dunn G. M., Holland M. C. et al. A planar Gunn diode operating above 100 GHz //IEEE Electron Device Letters. – 2007. – Т. 28. – №. 10. – С. 849-851.
109. Capasso F. (ed.). Physics of quantum electron devices. – Springer Science & Business Media, 2013. – Т. 28.
110. Jackrel D. B., Bank S. R., Yuen H. B., Wistey M. A. et al. Dilute nitride GaInNAs and GaInNAsSb solar cells by molecular beam epitaxy //Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 101. – №. 11. – С. 114916.
111. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии //Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – №. 9. – С. 1068.
112. Cho A. Y. Growth of Periodic Structures by the Molecular-Beam Method //Applied Physics Letters. – 1971. – Т. 19. – №. 11. – С. 467-468.
113. Manasevit H. M. Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates //Applied Physics Letters. – 1968. – Т. 12. – №. 4. – С. 156-159.
114. Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H. Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ - GaAs - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures //Physical Review Letters. – 1974. – Т. 33. – №. 14. – С. 827.

115. Esaki L., Tsu R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors //IBM Journal of Research and Development. – 1970. – Т. 14. – №. 1. – С. 61-65.
116. Казаринов Р. Ф., Сурис Р. А. О возможности усиления электромагнитных волн в полупроводнике со сверхрешеткой //ФТП. – 1971. – Т. 5. – №. 4. – С. 797.
117. Chang L. L., Esaki L., Howard W. E., Ludeke R. et al. The growth of a GaAs–GaAlAs superlattice //Journal of Vacuum Science and Technology. – 1973. – Т. 10. – №. 1. – С. 11-16.
118. Esaki L., Chang L. L. New Transport Phenomenon in a Semiconductor" Superlattice" //Physical Review Letters. – 1974. – Т. 33. – №. 8. – С. 495.
119. Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth //Applied physics letters. – 1964. – Т. 4. – №. 5. – С. 89-90.
120. Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K. et al. Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers //Journal of Applied Physics. – 1995. – Т. 77. – №. 2. – С. 447-462.
121. Barns R. L., Ellis W. C. Whisker crystals of gallium arsenide and gallium phosphide grown by the vapor—liquid—solid mechanism //Journal of Applied Physics. – 1965. – Т. 36. – №. 7. – С. 2296-2301.
122. Цырлин Г. Э., Дубровский В. Г., Сибирев Н. В., Сошников И. П. и др. Диффузионный механизм роста нановискеров GaAs и AlGaAs в методе молекулярно-пучковой эпитаксии //Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – №. 5. – С. 587-594.
123. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников //Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34. – №. 6. – С. 363-366.
124. Goldstein L., Glas F., Marzin J. Y., Charasse M. N. et al. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices //Applied Physics Letters. – 1985. – Т. 47. – №. 10. – С. 1099-1101.
125. Ledentsov N. N., Litvinov D., Rosenauer A., Gerthsen D. et al. Interface structure and growth mode of quantum wire and quantum dot GaAs-AlAs structures on corrugated (311) A surfaces //Journal of electronic materials. – 2001. – Т. 30. – №. 5. – С. 463-470.

126. Ledentsov N. N., Grundmann M., Kirstaedter N., Christen J. et al. Luminescence and structural properties of (In, Ga) As/GaAs quantum dots //Proc. 22nd Int. Conf. Phys. Semicond.,(ICPS-22),(Vancouver, Canada, 1994). – 1994.
127. Устинов В. М., Ковш А. Р., Жуков А. Е., Егоров А. Ю. и др. Низкопороговый инжекционный гетеролазер на основе квантовых точек с длиной волны генерации 1.84μm //Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – №. 1.
128. Shchukin V. A., Ledentsov N. N., Kop'ev P. S., Bimberg D. et al. Spontaneous ordering of arrays of coherent strained islands //Physical Review Letters. – 1995. – Т. 75. – №. 16. – С. 2968.
129. Дубровский В. Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур: учебное пособие //Редактор ЛВ Шаронова. – 2006.
130. Алферов Ж. И., Берг Н. А., Егоров А. Ю., Жуков А. Е и др. Инжекционный гетеролазер на основе массивов вертикально связанных квантовых точек InAs в матрице GaAs //ФТП. – 1996. – Т. 30. – №. 2. – С. 351.
131. Van Dorp W. F., Hagen C. W. A critical literature review of focused electron beam induced deposition //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 104. – №. 8. – С. 10.
132. Silvis-Cividjian N., Hagen C. W. Electron-Beam-Induced Nanometer-Scale Deposition //Advances in Imaging and Electron Physics. – 2006. – Т. 143. – С. 1-235.
133. Randolph S. J., Fowlkes J. D., Rack P. D. Focused, nanoscale electron-beam-induced deposition and etching //Critical reviews in solid state and materials sciences. – 2006. – Т. 31. – №. 3. – С. 55-89.
134. Stewart R. L. Insulating films formed under electron and ion bombardment //Physical review. – 1934. – Т. 45. – №. 7. – С. 488.
135. Christy R. W. Formation of thin polymer films by electron bombardment //Journal of applied physics. – 1960. – Т. 31. – №. 9. – С. 1680-1683.
136. Baker A. G., Morris W. C. Deposition of metallic films by electron impact decomposition of organometallic vapors //Review of Scientific Instruments. – 1961. – Т. 32. – №. 4. – С. 458-458.
137. Hübner B., Koops H. W. P., Pagnia H., Sotnik N. et al. Tips for scanning tunneling microscopy produced by electron-beam-induced deposition //Ultramicroscopy. – 1992. – Т. 42. – С. 1519-1525.

138. Mukhin I. S., Fadeev I. V., Zhukov M. V., Dubrovskii V. G. et al. Framed carbon nanostructures: Synthesis and applications in functional SPM tips //Ultramicroscopy. – 2015. – T. 148. – C. 151-157.
139. Schoessler C., Koops H. W. P. Nanostructured integrated electron source //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1998. – T. 16. – №. 2. – C. 862-865.
140. Utke I., Hoffmann P., Berger R., Scandella L. et al. High-resolution magnetic Co supertips grown by a focused electron beam //Applied physics letters. – 2002. – T. 80. – №. 25. – C. 4792-4794.
141. Kindt J. H., Fantner G. E., Thompson J. B., Hansma P. K. et al. Automated wafer-scale fabrication of electron beam deposited tips for atomic force microscopes using pattern recognition //Nanotechnology. – 2004. – T. 15. – №. 9. – C. 1131.
142. Madsen D. N., Møhlhave K., Mateiu R., Rasmussen A. M. et al. Soldering of nanotubes onto microelectrodes //Nano Letters. – 2003. – T. 3. – №. 1. – C. 47-49.
143. Ding W., Dikin D. A., Chen X., Piner R. D. et al. Mechanics of hydrogenated amorphous carbon deposits from electron-beam-induced deposition of a paraffin precursor //Journal of Applied Physics. – 2005. – T. 98. – №. 1. – C. 014905.
144. Rotkina L., Lin J. F., Bird J. P. Nonlinear current-voltage characteristics of Pt nanowires and nanowire transistors fabricated by electron-beam deposition //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 83. – №. 21. – C. 4426-4428.
145. Edinger K., Becht H., Bihl J., Boegli V. et al. Electron-beam-based photomask repair //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – T. 22. – №. 6. – C. 2902-2906.
146. Murakami K., Takai M. Characteristics of nano electron source fabricated using beam assisted process //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – T. 22. – №. 3. – C. 1266-1268.
147. Bøggild P., Hansen T. M., Tanasa C., Grey F. et al. Fabrication and actuation of customized nanotweezers with a 25 nm gap //Nanotechnology. – 2001. – T. 12. – №. 3. – C. 331.

148. Perentes A., Bachmann A., Leutenegger M., Utke I. et al. Focused electron beam induced deposition of a periodic transparent nano-optic pattern //Microelectronic engineering. – 2004. – Т. 73. – С. 412-416.
149. Miura N., Ishii H., Shirakashi J. I., Yamada A. et al. Electron-beam-induced deposition of carbonaceous microstructures using scanning electron microscopy //Applied Surface Science. – 1997. – Т. 113. – С. 269-273.
150. Mukawa T., Okada S., Kobayashi R., Fujita J. I. et al. Position-controlled carbon fiber growth catalyzed using electron beam-induced chemical vapor deposition ferrocene nanopillars //Japanese journal of applied physics. – 2005. – Т. 44. – №. 7S. – С. 5639.
151. Mezheny S., Lyubinetsky I., Choyke W. J., Yates Jr J. T. et al. Electron stimulated decomposition of adsorbed hexafluoroacetylacetonate Cu (I) vinyltrimethylsilane, Cu (I)(hfac)(vtms) //Journal of applied physics. – 1999. – Т. 85. – №. 6. – С. 3368-3373.
152. Rowntree P., Parenteau L., Sanche L. Anion yields produced by low-energy electron impact on condensed hydrocarbon films //The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Т. 95. – №. 12. – С. 4902-4909.
153. Reimer L. Electron scattering and diffusion //Scanning Electron Microscopy. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. – С. 57-134.
154. Панфилов Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме //Технологии в электронной промышленности. – 2007. – №. 3. – С. 76-80.
155. Mattox D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. – William Andrew, 2010.
156. Pierson H. O. Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications. – William Andrew, 1999.
157. Nishi Y., Doering R. (ed.). Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology. – CRC Press, 2000.
158. George S. M. Atomic layer deposition: an overview //Chemical reviews. – 2009. – Т. 110. – №. 1. – С. 111-131.
159. Pearton S. J. Reactive ion etching of III–V semiconductors //International Journal of Modern Physics B. – 1994. – Т. 8. – №. 14. – С. 1781-1876.

160. Cardinaud C., Peignon M. C., Tessier P. Y. Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro-and nano-technologies //Applied Surface Science. – 2000. – T. 164. – №. 1-4. – C. 72-83.
161. Hornyak G. L., Tibbals H. F., Dutta J., Moore J. J. et al. Introduction to nanoscience and nanotechnology. – CRC press, 2008.
162. Sitti M. Survey of nanomanipulation systems //Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on Nanotechnology. IEEE-NANO 2001 (Cat. No. 01EX516). – IEEE, 2001. – C. 75-80.
163. Watarai H. Continuous separation principles using external microaction forces //Annual Review of Analytical Chemistry. – 2013. – T. 6. – C. 353-378.
164. Ashkin A. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure //Physical review letters. – 1970. – T. 24. – №. 4. – C. 156.
165. Watarai H. Continuous separation principles using external microaction forces //Annual Review of Analytical Chemistry. – 2013. – T. 6. – C. 353-378.
166. Grobelny J., Tsai D. H., Kim D. I., Pradeep N. et al. Mechanism of nanoparticle manipulation by scanning tunnelling microscopy //Nanotechnology. – 2006. – T. 17. – №. 21. – C. 5519.
167. Kim S., Shafiei F., Ratchford D., Li X. et al. Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures //Nanotechnology. – 2011. – T. 22. – №. 11. – C. 115301.
168. Nakazato Y., Yuasa T., Sekine G., Miyazawa H. et al. Micromanipulation system using scanning electron microscope //Microsystem technologies. – 2009. – T. 15. – №. 6. – C. 859-864.
169. Zheng H., Mirsaidov U. M., Wang L. W., Matsudaira P. et al. Electron beam manipulation of nanoparticles //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 11. – C. 5644-5648.
170. Geim A. K. Nobel Lecture: Random walk to graphene //Reviews of Modern Physics. – 2011. – T. 83. – №. 3. – C. 851.
171. Malard L. M., Pimenta M. A. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et al. Raman spectroscopy in graphene //Physics Reports. – 2009. – T. 473. – №. 5-6. – C. 51-87.
172. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films //science. – 2004. – T. 306. – №. 5696. – C. 666-669.

173. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S., Jiang D. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene //nature. – 2005. – Т. 438. – №. 7065. – С. 197.
174. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene, " //Nature Materials. – 2007. – Т. 6. – №. 3. – С. 183-191.
175. Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков, Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства //Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – №. 3. – С. 233-268.
176. Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes //nature. – 2009. – Т. 457. – №. 7230. – С. 706.
177. Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes //Nature nanotechnology. – 2010. – Т. 5. – №. 8. – С. 574.
178. Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J. et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide //Nature materials. – 2009. – Т. 8. – №. 3. – С. 203.
179. Coraux J. J. Coraux, AT N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, Nano Lett. 8, 565 (2008) //Nano Lett. – 2008. – Т. 8. – С. 565.
180. Stangl J., Holý V., Bauer G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures //Reviews of modern physics. – 2004. – Т. 76. – №. 3. – С. 725.
181. Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V. et al. Graphene edges: a review of their fabrication and characterization //Nanoscale. – 2011. – Т. 3. – №. 1. – С. 86-95.
182. Shalaev V. M. Optical negative-index metamaterials //Nature photonics. – 2007. – Т. 1. – №. 1. – С. 41.
183. Bellessa J., Bonnard C., Plenet J. C., Mugnier J. et al. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor //Physical review letters. – 2004. – Т. 93. – №. 3. – С. 036404.
184. Purcell E. M. EM Purcell, Phys. Rev. 69, 681 (1946) //Phys. Rev. – 1946. – Т. 69. – С. 681.

185. Wabuye M. B., Vo-Dinh T. Detection of human immunodeficiency virus type 1 DNA sequence using plasmonics nanoprobe //Analytical chemistry. – 2005. – Т. 77. – №. 23. – С. 7810-7815.
186. Hetterich J., Bastian G., Gippius N. A., Tikhodeev S. G. et al. Optimized design of plasmonic MSM photodetector //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 2007. – Т. 43. – №. 10. – С. 855-859.
187. Shen K. C., Chen C. Y., Chen H. L., Huang C. F. et al. Enhanced and partially polarized output of a light-emitting diode with its InGaN/GaN quantum well coupled with surface plasmons on a metal grating //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 23. – С. 231111.
188. Шубина Т. В., Иванов С. В., Торопов А. А., Копьев П. С. Плазмонные эффекты в наноструктурах на основе In (Ga) N //Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – №. 9. – С. 1007-1012.
189. Novotny L., Hecht B. Principles of nano-optics. – Cambridge university press, 2006.
190. Giannini V., Fernández-Domínguez A. I., Heck S. C., Maier S. A. et al. Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters //Chemical reviews. – 2011. – Т. 111. – №. 6. – С. 3888-3912.
191. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. – John Wiley & Sons, 2008.
192. Shi L., Harris J. T., Fenollosa R., Rodriguez I. et al. Monodisperse silicon nanocavities and photonic crystals with magnetic response in the optical region //Nature communications. – 2013. – Т. 4. – С. 1904.
193. Evlyukhin A. B., Kuznetsov A. I., Novikov S. M., Beermann J. et al. Optical properties of spherical gold mesoparticles //Applied Physics B. – 2012. – Т. 106. – №. 4. – С. 841-848.
194. Enkrich C., Wegener M., Linden S., Burger S. et al. Magnetic metamaterials at telecommunication and visible frequencies //Physical review letters. – 2005. – Т. 95. – №. 20. – С. 203901.
195. Zhao Q., Zhou J., Zhang F., Lippens D. et al. Mie resonance-based dielectric metamaterials //Materials today. – 2009. – Т. 12. – №. 12. – С. 60-69.

196. Staude I., Miroshnichenko A. E., Decker M., Fofang N. T. et al. Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks //ACS nano. – 2013. – T. 7. – №. 9. – C. 7824-7832.
197. Nieto-Vesperinas M., Gomez-Medina R., Saenz J. J. Angle-suppressed scattering and optical forces on submicrometer dielectric particles //JOSA A. – 2011. – T. 28. – №. 1. – C. 54-60.
198. Raut H. K., Ganesh V. A., Nair A. S., Ramakrishna S. et al. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review //Energy & Environmental Science. – 2011. – T. 4. – №. 10. – C. 3779-3804.
199. Walheim S., Schäffer E., Mlynek J., Steiner U. et al. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings //Science. – 1999. – T. 283. – №. 5401. – C. 520-522.
200. Krogman K. C., Druffel T., Sunkara M. K. Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles //Nanotechnology. – 2005. – T. 16. – №. 7. – C. S338.
201. Xiong J., Das S. N., Kar J. P., Choi J. H. et al. A multifunctional nanoporous layer created on glass through a simple alkali corrosion process //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – T. 20. – №. 45. – C. 10246-10252.
202. Southwell W. H. Gradient-index antireflection coatings //Optics letters. – 1983. – T. 8. – №. 11. – C. 584-586.
203. Qiu W., Ma Y., Zhao J., Wang J. X. et al. An ultrabroad band omni-directional anti-reflective coating with quasi-gradient refractive index distribution based on Si-SiO_xN_y-SiO₂ materials system //Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 53. – №. 2. – C. 021501.
204. Wang L., Xu B. B., Chen Q. D., Ma Z. C. et al. Maskless laser tailoring of conical pillar arrays for antireflective biomimetic surfaces //Optics letters. – 2011. – T. 36. – №. 17. – C. 3305-3307.
205. Shalin A. S. Broadband blooming of a medium modified by an incorporated layer of nanocavities //JETP letters. – 2010. – T. 91. – №. 12. – C. 636-642.
206. Shalin A. S. Optical antireflection of a medium by nanocrystal layers //Quantum Electronics. – 2011. – T. 41. – №. 2. – C. 163.
207. Drouin D., Couture A. R., Joly D., Tastet X. et al. CASINO V2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users

- //Scanning: The Journal of Scanning Microscopies. – 2007. – Т. 29. – №. 3. – С. 92-101.
208. Shalin A. S., Nikitov S. A. Approximate model for universal broadband antireflection nano-structure //Progress In Electromagnetics Research B. – 2013. – Т. 47. – С. 127-145.
209. Martí A., Luque A. (ed.). Next generation photovoltaics: High efficiency through full spectrum utilization. – CRC Press, 2003.
210. Nelson J. Imperial College Press //The physics of solar cells. – 2003.
211. Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. 2-е изд //СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – С. 41.
212. Atwater H. A., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices //Nature materials. – 2010. – Т. 9. – №. 3. – С. 205.
213. Catchpole K. R., Polman A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 19. – С. 191113.
214. Pala R. A., White J., Barnard E., Liu J. et al. Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enha
215. Simovski C., Morits D., Voroshilov P., Guzhva M. et al. Enhanced efficiency of light-trapping nanoantenna arrays for thin-film solar cells //Optics express. – 2013. – Т. 21. – №. 104. – С. A714-A725.
216. Domino plasmons for subwavelength terahertz circuitry //Optics Express. – 2010. – Т. 18. – №. 2. – С. 754-764.
217. Liu W., Miroshnichenko A. E., Neshev D. N., Kivshar Y. S. et al. Broadband unidirectional scattering by magneto-electric core-shell nanoparticles //ACS nano. – 2012. – Т. 6. – №. 6. – С. 5489-5497.
218. Wang H., Liu P., Ke Y., Su Y. et al. Janus magneto-electric nanosphere dimers exhibiting unidirectional visible light scattering and strong electromagnetic field enhancement //ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 1. – С. 436-448.
219. Noskov R. E., Krasnok A. E., Kivshar Y. S. Nonlinear metal-dielectric nanoantennas for light switching and routing //New Journal of Physics. – 2012. – Т. 14. – №. 9. – С. 093005.

220. Kuznetsov A. I., Kiyan R., Chichkov B. N. Laser fabrication of 2D and 3D metal nanoparticle structures and arrays //Optics express. – 2010. – T. 18. – №. 20. – C. 21198-21203.
221. Quitsch W., Kümmell T., Gust A., Kruse C. et al. Electrically driven single photon emission from a CdSe/ZnSSe/MgS semiconductor quantum dot //physica status solidi (c). – 2014. – T. 11. – №. 7-8. – C. 1256-1259.
222. Couteau C., Moehl S., Tinjod F., Gérard J. M. et al. Correlated photon emission from a single II–VI quantum dot //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85. – №. 25. – C. 6251-6253.
223. Tinjod F., Gilles B., Moehl S., Kheng K. et al. II–VI quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 82. – №. 24. – C. 4340-4342.
224. Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials //Advances in colloid and interface science. – 1997. – T. 70. – C. 125-169.
225. Gil A., Colchero J., Luna M., Gómez-Herrero J. et al. Adsorption of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy //Langmuir. – 2000. – T. 16. – №. 11. – C. 5086-5092.
226. Gadzuk J. W., Plummer E. W. Field emission energy distribution (FEED) //Reviews of Modern Physics. – 1973. – T. 45. – №. 3. – C. 487.
227. Shi L., Fenollosa R., Tuzer T. U., Meseguer F. et al. Angle-dependent quality factor of Mie resonances in silicon-colloid-based microcavities //ACS Photonics. – 2014. – T. 1. – №. 5. – C. 408-412.
228. Hutter T., Huang F. M., Elliott S. R., Mahajan S. et al. Near-field plasmonics of an individual dielectric nanoparticle above a metallic substrate //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – T. 117. – №. 15. – C. 7784-7790.
229. Markovich D. L., Ginzburg P., Samusev A. K., Belov P. A. et al. Magnetic dipole radiation tailored by substrates: numerical investigation //Optics express. – 2014. – T. 22. – №. 9. – C. 10693-10702.
230. Cuevas J. C., Yeyati A. L. Subharmonic gap structure in short ballistic graphene junctions //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 18. – C. 180501.
231. Beenakker C. W. J. Specular Andreev reflection in graphene //Physical review letters. – 2006. – T. 97. – №. 6. – C. 067007.

232. Tworzydło J., Trauzettel B., Titov M., Rycerz A. et al. Sub-Poissonian shot noise in graphene //Physical review letters. – 2006. – T. 96. – №. 24. – C. 246802.
233. Du X., Skachko I., Andrei E. Y. Josephson current and multiple Andreev reflections in graphene SNS junctions //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 18. – C. 184507.
234. Sabio J., Seoanez C., Fratini S., Guinea F. et al. Electrostatic interactions between graphene layers and their environment //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 19. – C. 195409.
235. Martin J., Akerman N., Ulbricht G., Lohmann T. et al. Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor //Nature physics. – 2008. – T. 4. – №. 2. – C. 144.
236. Cho S., Fuhrer M. S. Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 8. – C. 081402.
237. Katsnelson M. I., Geim A. K. Electron scattering on microscopic corrugations in graphene //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2007. – T. 366. – №. 1863. – C. 195-204.
238. Dean C. R., Young A. F., Meric I., Lee C. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics //Nature nanotechnology. – 2010. – T. 5. – №. 10. – C. 722.
239. Mayorov A. S., Gorbachev R. V., Morozov S. V., Britnell L. et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature //Nano letters. – 2011. – T. 11. – №. 6. – C. 2396-2399.
240. Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E. Y. et al. Suspended graphene: a bridge to the Dirac point //arXiv preprint arXiv:0802.2933. – 2008.
241. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S., Jiang D. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene //nature. – 2005. – T. 438. – №. 7065. – C. 197.
242. Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene //nature. – 2005. – T. 438. – №. 7065. – C. 201.

243. Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene //nature. – 2005. – Т. 438. – №. 7065. – С. 201.
244. Городецкий М. Л. Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью. – 2011.
245. Крыжановская Н. В., Максимов М. В., Жуков А. Е. Лазеры на основе квантовых точек и микрорезонаторов с модами шепчущей галереи //Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – №. 3. – С. 189-200.
246. Kryzhanovskaya N. V., Zhukov A. E., Maximov M. V., Moiseev E. I. et al. Room temperature lasing in 1- μm microdisk quantum dot lasers //IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2015. – Т. 21. – №. 6. – С. 709-713.
247. Крыжановская Н. В., Жуков А. Е., Надточий А. М., Словинский И. А. и др. Высокотемпературная лазерная генерация в микрокольцевом лазере с активной областью на основе квантовых точек InAs/InGaAs //Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – №. 8. – С. 1063-1066.
248. Oxborrow M. Traceable 2-D finite-element simulation of the whispering-gallery modes of axisymmetric electromagnetic resonators //IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2007. – Т. 55. – №. 6. – С. 1209-1218.
249. Coenen T., Vesseur E. J. R., Polman A., Koenderink A. F. et al. Directional emission from plasmonic Yagi-Uda antennas probed by angle-resolved cathodoluminescence spectroscopy //Nano letters. – 2011. – Т. 11. – №. 9. – С. 3779-3784.
250. Livneh N., Harats M. G., Istrati D., Eisenberg H. S. et al. Highly directional room-temperature single photon device //Nano letters. – 2016. – Т. 16. – №. 4. – С. 2527-2532.
251. Novotny L., Van Hulst N. Antennas for light //Nature photonics. – 2011. – Т. 5. – №. 2. – С. 83.
252. Biagioni P., Huang J. S., Hecht B. Nanoantennas for visible and infrared radiation //Reports on Progress in Physics. – 2012. – Т. 75. – №. 2. – С. 024402.
253. Chen P. Y., Argyropoulos C., Alù A. Enhanced nonlinearities using plasmonic nanoantennas //Nanophotonics. – 2012. – Т. 1. – №. 3-4. – С. 221-233.

254. Chen P. Y., Argyropoulos C., Alù A. Enhanced nonlinearities using plasmonic nanoantennas //Nanophotonics. – 2012. – Т. 1. – №. 3-4. – С. 221-233.
255. Notargiacomo A., Di Gaspare L., Evangelisti F. Ion beam assisted processes for Pt nanoelectrode fabrication onto 1-D nanostructures //Superlattices and Microstructures. – 2009. – Т. 46. – №. 1-2. – С. 149-152.
256. Smith S., Walton A. J., Bond S., Ross A. W. et al. Electrical characterization of platinum deposited by focused ion beam //IEEE transactions on semiconductor manufacturing. – 2003. – Т. 16. – №. 2. – С. 199-206.
257. Moiseev E. I., Kryzhanovskaya N., Polubavkina Y. S., Maximov M. V. et al. Light outcoupling from quantum dot-based microdisk laser via plasmonic nanoantenna //ACS Photonics. – 2017. – Т. 4. – №. 2. – С. 275-281.
258. Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Fu Y. H., Zhang J. et al. Magnetic light //Scientific reports. – 2012. – Т. 2. – С. 492.
259. Matsko A. B., Ilchenko V. S. Optical resonators with whispering gallery modes I: Basics //IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. – 2006. – Т. 12. – №. 3. – С. 3.
260. Schlehahn A., Albert F., Schneider C., Höfling S. et al. Mode selection in electrically driven quantum dot microring cavities //Optics express. – 2013. – Т. 21. – №. 13. – С. 15951-15958.
261. Partially directional microdisk laser with two Rayleigh scatterers //Optics letters. – 2014. – Т. 39. – №. 8. – С. 2423-2426.
262. O'Connell A. D. AD O'Connell, M. Hofheinz, M. Ansmann, RC Bialczak, M. Lenander, E. Lucero, M. Neeley, D. Sank, H. Wang, M. Weides, J. Wenner, JM Martinis, and AN Cleland, Nature (London) 464, 697 (2010) //Nature (London). – 2010. – Т. 464. – С. 697.
263. Dikin D. A., Chen X., Ding W., Wagner G. et al. Resonance vibration of amorphous SiO₂ nanowires driven by mechanical or electrical field excitation //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 93. – №. 1. – С. 226-230.
264. Jensen K., Kim K. K. Jensen, K. Kim, and A. Zettl, Nat. Nanotechnol. 3, 533 (2008) //Nat. Nanotechnol. – 2008. – Т. 3. – С. 533.
265. Голубок А. О., Самсоненко Ю. Б., Мухин И. С., Буравлев А. Д. и др. Формирование одиночных GaAs нитевидных нанокристаллов на

- вольфрамовом острие и исследование их электрических характеристик //Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – №. 8. – С. 1079-1083.
266. Магарилл Л. И., Чаплик А. В., Энтин М. В. Спектр и кинетика электронов в криволинейных наноструктурах //Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №. 9. – С. 995-1000.
267. Мухин И. С. и др. Специализированные СЗМ-зонды на основе каркасных висцерных структур //Научное приборостроение. – 2011. – Т. 21. – №. 3. – С. 23-29.
268. Beard J. D., Burbridge D. J., Moskalenko A. V., Dudko O. et al. An atomic force microscope nanoscalpel for nanolithography and biological applications //Nanotechnology. – 2009. – Т. 20. – №. 44. – С. 445302.
269. Dubrovskii V. G., Sibirev N. V. Growth thermodynamics of nanowires and its application to polytypism of zinc blende III-V nanowires //Physical Review B. – 2008. – Т. 77. – №. 3. – С. 035414.
270. Голубок А. О. и др. Формирование одиночных нановискерев на вершинах зондов сканирующей зондовой микроскопии //Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2009. – №. 4 (62).
271. Botman A., Mulders J. J. L., Weemaes R., Mentink S. et al. Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition //Nanotechnology. – 2006. – Т. 17. – №. 15. – С. 3779.
272. Карлов Н.В., Кириченко Н.А. Колебания, волны, структуры. –М.: Физматлит, 2008. – С. 496.
273. Lukashenko S. Y., Zhukov M. V., Mukhin I. S., Sapozhnikov I. D. et al. Measurement of the Young's modulus of amorphous carbon nanowhisker by static and dynamic method //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. – Т. 1874. – №. 1. – С. 040025.
274. Karabacak D. M. DM Karabacak, V. Yakhot, and KL Ekinici, Phys. Rev. Lett. 98, 254505 (2007) //Phys. Rev. Lett. – 2007. – Т. 98. – С. 254505.
275. Bhiladvala R. B., Wang Z. J. Effect of fluids on the Q factor and resonance frequency of oscillating micrometer and nanometer scale beams //Physical review E. – 2004. – Т. 69. – №. 3. – С. 036307.

276. Ekinci K. L. KL Ekinci, DM Karabacak, and V. Yakhot, Phys. Rev. Lett. 101, 264501 (2008) //Phys. Rev. Lett. – 2008. – Т. 101. – С. 264501.
277. Карлов Н.В., Кириченко Н.А. Колебания, волны, структуры. – М.: Физматлит, 2003.
278. Rekhviashvili S. S., Rozenberg B. A., Dremov V. V. Influence of the size-dependent surface tension of a liquid film on a capillary force in an atomic force microscope //JETP letters. – 2008. – Т. 88. – №. 11. – С. 772-776.
279. Opitz A., Scherge M., Ahmed S. U., Schaefer J. A. et al. A comparative investigation of thickness measurements of ultra-thin water films by scanning probe techniques //Journal of applied physics. – 2007. – Т. 101. – №. 6. – С. 064310.
280. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. Теоретическая физика. Т. VI. 3-е изд. – 1986.
281. Joe Y. S., Satanin A. M., Kim C. S. Classical analogy of Fano resonances //Physica Scripta. – 2006. – Т. 74. – №. 2. – С. 259.
282. Heyde M., Rademann K., Cappella B., Geuss M. et al. Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using an atomic force microscope //Review of scientific instruments. – 2001. – Т. 72. – №. 1. – С. 136-141.
283. Hansen L. T., Kühle A., Sørensen A. H., Bohr J. et al. A technique for positioning nanoparticles using an atomic force microscope //Nanotechnology. – 1998. – Т. 9. – №. 4. – С. 337.
284. Luna M., Colchero J., Gil A., Gómez-Herrero J. et al. Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica //Applied surface science. – 2000. – Т. 157. – №. 4. – С. 393-397.
285. Miranda P. B., Xu L., Shen Y. R., Salmeron M. et al. Ice-like water monolayer adsorbed on mica at room temperature //Physical review letters. – 1998. – Т. 81. – №. 26. – С. 5876.
286. Van Noort S. J. T., Van der Werf K. O., De Grooth B. G., Van Hulst N. F. et al. Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion //Ultramicroscopy. – 1997. – Т. 69. – №. 2. – С. 117-127.
287. Kühle A., Sorensen A. H., Zandbergen J. B., Bohr J. et al. Contrast artifacts in tapping tip atomic force microscopy //Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1998. – Т. 66. – С. S329-S332.

288. Rahe P., Bechstein R., Schütte J., Ostendorf F. et al. Repulsive interaction and contrast inversion in noncontact atomic force microscopy imaging of adsorbates //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 19. – C. 195410.
289. De Gennes P. G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. – Springer Science & Business Media, 2013.
290. Van Honschoten J. W., Brunets N., Tas N. R. Capillarity at the nanoscale //Chemical Society Reviews. – 2010. – T. 39. – №. 3. – C. 1096-1114.
291. Van Honschoten J. W., Escalante M., Tas N. R., Elwenspoek M. et al. Formation of liquid menisci in flexible nanochannels //Journal of colloid and interface science. – 2009. – T. 329. – №. 1. – C. 133-139.
292. Kim P., Kim H. Y., Kim J. K., Reiter G. et al. Multi-curvature liquid meniscus in a nanochannel: Evidence of interplay between intermolecular and surface forces //Lab on a Chip. – 2009. – T. 9. – №. 22. – C. 3255-3260.
293. Tas N. R., Escalante M., van Honschoten J. W., Jansen H. V. et al. Capillary negative pressure measured by nanochannel collapse //Langmuir. – 2010. – T. 26. – №. 3. – C. 1473-1476.
294. Tas N. R., Mela P., Kramer T., Berenschot J. W. et al. Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels //Nano Letters. – 2003. – T. 3. – №. 11. – C. 1537-1540.
295. López-Romero D., Barrios C. A., Holgado M., Laguna M. F. et al. High aspect-ratio SU-8 resist nano-pillar lattice by e-beam direct writing and its application for liquid trapping //Microelectronic Engineering. – 2010. – T. 87. – №. 4. – C. 663-667.
296. Park S. G., Lee S. K., Moon J. H., Yang S. M. et al. Holographic fabrication of three-dimensional nanostructures for microfluidic passive mixing //Lab on a Chip. – 2009. – T. 9. – №. 21. – C. 3144-3150.
297. Marre S., Jensen K. F. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems //Chemical Society Reviews. – 2010. – T. 39. – №. 3. – C. 1183-1202.
298. Jones T. B., Jones T. B. Electromechanics of particles. – Cambridge University Press, 2005., - C. 285
299. Voldman J. Electrical forces for microscale cell manipulation //Annu. Rev. Biomed. Eng. – 2006. – T. 8. – C. 425-454.

300. Кухтевич И. В., Букатин А. С., Евстапов А. А., Мухин И. С. Создание аналитической установки для биологических исследований на основе оптического микроскопа Axio Observer D1 и микрочиповых технологий. Ч. 1 //Научное приборостроение. – 2010. – Т. 20. – №. 3. – С. 3-8.
301. Yao S., Hertzog D. E., Zeng S., Mikkelsen Jr J. C. et al. Porous glass electroosmotic pumps: design and experiments //Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Т. 268. – №. 1. – С. 143-153.
302. Movahed S., Li D. Electrokinetic transport through nanochannels //Electrophoresis. – 2011. – Т. 32. – №. 11. – С. 1259-1267.
303. Кухтевич И. В., Букатин А. С., Мухин И. С., Евстапов, А. А. Микрофлюидные чипы для исследования биологических объектов методами микроскопии высокого разрешения //Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012. – №. 1 (77).
304. Saga T. Crystalline and Polycrystalline Silicon PV Technology //NPG Asia mater. – 2010. – Т. 2. – №. 3. – С. 96-102.
305. Panasonic H. I. T. solar cell achieves world's highest energy conversion efficiency of 25.6% at research level //Press release. – 2014.
306. Zhao J., Wang A., Green M. A. 24· 5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24· 7% efficiency PERL cells on FZ substrates //Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 1999. – Т. 7. – №. 6. – С. 471-474.
307. Inoue S. et al. High efficiency mc-Si back contact solar cells //23rd EUPVSEC, Valencia. – 2008. – Т. 988.
308. Chau R., Datta S., Doczy M., Doyle B. et al. Benchmarking nanotechnology for high-performance and low-power logic transistor applications //IEEE transactions on nanotechnology. – 2005. – Т. 4. – №. 2. – С. 153-158.
309. Glas F. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires //Physical Review B. – 2006. – Т. 74. – №. 12. – С. 121302.
310. Björk M. T., Ohlsson B. J., Sass T., Persson A. I. et al. One-dimensional steepchase for electrons realized //Nano Letters. – 2002. – Т. 2. – №. 2. – С. 87-89.

311. Tang Y. B., Chen Z. H., Song H. S., Lee C. S. et al. Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 12. – C. 4191-4195.
312. Tchernycheva M., Sartel C., Cirlin G., Travers L. et al. Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization //Nanotechnology. – 2007. – T. 18. – №. 38. – C. 385306.
313. Callahan D. M., Munday J. N., Atwater H. A. Solar cell light trapping beyond the ray optic limit //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 1. – C. 214-218.
314. Cao L., Fan P., Vasudev A. P., White J. S. et al. Semiconductor nanowire optical antenna solar absorbers //Nano letters. – 2010. – T. 10. – №. 2. – C. 439-445.
315. Zhang X. F., Dong X. L., Huang H., Liu Y. Y. et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules //Applied Physics Letters. – 2006. – T. 89. – №. 5. – C. 053115.
316. Chuang S., Gao Q., Kapadia R., Ford A. C. et al. Ballistic InAs nanowire transistors //Nano letters. – 2013. – T. 13. – №. 2. – C. 555-558.
317. Gomes U. P., Ercolani D., Sibirev N. V., Gemmi M. et al. Catalyst-free growth of InAs nanowires on Si (111) by CBE //Nanotechnology. – 2015. – T. 26. – №. 41. – C. 415604.
318. Gotschke T., Schumann T., Limbach F., Stoica T. et al. Influence of the adatom diffusion on selective growth of GaN nanowire regular arrays //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 98. – №. 10. – C. 103102.
319. Furtmayr F., Vielemeyer M., Stutzmann M., Arbiol J. et al. Nucleation and growth of GaN nanorods on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy- The influence of Si-and Mg-doping //Journal of Applied Physics. – 2008. – T. 104. – №. 3. – C. 034309.
320. Fang Z., Robin E., Rozas-Jiménez E., Cros A. et al. Si donor incorporation in GaN nanowires //Nano letters. – 2015. – T. 15. – №. 10. – C. 6794-6801.
321. Zhao S., Fathololoumi S., Bevan K. H., Liu D. P. et al. Tuning the surface charge properties of epitaxial InN nanowires //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 6. – C. 2877-2882.
322. Neugebauer J. Surfactants and antisurfactants on group-III-nitride surfaces //physica status solidi (c). – 2003. – №. 6. – C. 1651-1667.

323. Chine Z., Rebey A., Touati H., Goovaerts E. et al. Stress and density of defects in Si-doped GaN //physica status solidi (a). – 2006. – T. 203. – №. 8. – C. 1954-1961.
324. Fritze S., Dadgar A., Witte H., Bügler M. et al. High Si and Ge n-type doping of GaN doping-Limits and impact on stress //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 100. – №. 12. – C. 122104.
325. Liu B., Bando Y., Tang C., Shen G. et al. Wurtzite-type faceted single-crystalline GaN nanotubes //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 9. – C. 093120.
326. Goldberger J., He R., Zhang Y., Lee S. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes //Nature. – 2003. – T. 422. – №. 6932. – C. 599.
327. Schuster F., Hetzl M., Weiszer S., Garrido J. A. et al. Position-controlled growth of GaN nanowires and nanotubes on diamond by molecular beam epitaxy //Nano letters. – 2015. – T. 15. – №. 3. – C. 1773-1779.
328. Park Y. S., Lee G., Holmes M. J., Chan C. C. et al. Surface-effect-induced optical bandgap shrinkage in GaN nanotubes //Nano letters. – 2015. – T. 15. – №. 7. – C. 4472-4476.
329. Fernández-Garrido S., Kaganer V. M., Sabelfeld K. K., Gotschke T. et al. Self-regulated radius of spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy //Nano letters. – 2013. – T. 13. – №. 7. – C. 3274-3280.
330. Dubrovskii V. G., Sibirev N. V., Cirilin G. E., Soshnikov I. P. et al. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs nanowires //Physical Review B. – 2009. – T. 79. – №. 20. – C. 205316.
331. Neugebauer J. Surfactants and antisurfactants on group-III-nitride surfaces //physica status solidi (c). – 2003. – №. 6. – C. 1651-1667.
332. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – T. 47. – №. 31. – C. 313001.
333. Bol'shakov A. D., Timofeeva M. A., Dubrovskii V. G. Simulation of growth and shape of nanowires in the absence of a catalyst //Technical Physics Letters. – 2014. – T. 40. – №. 5. – C. 389-392.
334. Paskov P. P., Paskova T., Holtz P. O., Monemar B. et al. Polarized photoluminescence study of free and bound excitons in free-standing GaN //Physical Review B. – 2004. – T. 70. – №. 3. – C. 035210.

335. Calle F., Sanchez F. J., Tijero J. M. G., Sanchez-Garcia M. A. et al. Exciton and donor-acceptor recombination in undoped GaN on Si (111) //Semiconductor science and technology. – 1997. – Т. 12. – №. 11. – С. 1396.
336. Calleja E., Sánchez-García M. A., Sánchez F. J., Calle F. et al. Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy //Physical Review B. – 2000. – Т. 62. – №. 24. – С. 16826.
337. Agekyan V. F., Vorob'ev L. E., Melentyev G. A., Nykänen H. et al. Exciton spectra and electrical conductivity of epitaxial silicon-doped GaN layers //Physics of the Solid State. – 2013. – Т. 55. – №. 2. – С. 296-300.
338. Morgan M. K., Kakibayashi H. Oxide-Assisted Semiconductor Nanowire Growth //Appl. Phys. Lett. – 1991. – Т. 59. – С. 431.
339. Деметьев П. А., Дунаевский М. С., Самсоненко Ю. Б., Цырлин Г. Э. и др. Вольт-амперные характеристики легированных кремнием нитевидных нанокристаллов GaAs с защитным покрытием AlGaAs, заращённых нелегированным слоем GaAs //Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – №. 5. – С. 636-641.
340. Mozharov A. M., Komissarenko F. E., Vasiliev A. A., Bolshakov A. D. et al. Study of electrical properties of single GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 741. – №. 1. – С. 012002.
341. Vasiliev A. A., Mozharov A. M., Komissarenko F. E., Cirlin G. E. et al. Researching the electrical properties of single AlN nanowires //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Т. 917. – №. 3. – С. 032042.
342. Sekiguchi H., Nakazato T., Kikuchi A., Kishino K. et al. Structural and optical properties of GaN nanocolumns grown on (0 0 0 1) sapphire substrates by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy //Journal of crystal growth. – 2007. – Т. 300. – №. 1. – С. 259-262.
343. Bae S. Y., Seo H. W., Park J., Yang H. et al. Triangular gallium nitride nanorods //Applied physics letters. – 2003. – Т. 82. – №. 25. – С. 4564-4566.
344. Mozharov A. M., Bolshakov A. D., Kudryashov D. A., Kryzhanovskaya N. V. et al. Modeling, synthesis and study of highly efficient solar cells based on III-nitride

nanowire arrays grown on Si substrates //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – T. 643. – №. 1. – C. 012115.