На правах рукописи

Лебедев Денис Владимирович

Методы управления оптическим излучением и ионным транспортом в наносистемах: неупругое туннелирование электронов и твердотельные нанопоровые мембраны

Специальность 1.3.2 —
«Приборы и методы экспериментальной физики»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук.

Научный консультант: **Мухин Иван Сергеевич**
доктор физико-математических наук,
СПбАУ им. Ж.И.Алферова,
Проректор по науке, зав. лаб. ВИЭ

Официальные оппоненты: **Мошников Вячеслав Алексеевич,**
доктор физико-математических наук,
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,
Профессор кафедры МНЭ

Казанцев Дмитрий Всеволодович,
доктор физико-математических наук,
ФИАН им.П.Н.Лебедева РАН,
Старший научный сотрудник

Скорб Екатерина Владимировна,
доктор химических наук, профессор,
Университет ИТМО,
Директор Мегафакультета наук о жизни

Ведущая организация: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Защита состоится **8 апреля 2026 г. в 11:00** на заседании диссертационного совета 24.1.029.01 при Институте аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН) по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31-33 лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайте в сети Интернет по ссылке: https://iairas.ru/. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31-33 лит. А, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.029.01.

Автореферат разослан _____ 2026 года.

Телефон для справок: +7 (812) 363-07-19.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.029.01,
д-р физ.-мат. наук Буляница Антон Леонидович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Развитие технологий за последние несколько десятков лет привело к стремительному увеличению числа методов создания и исследования наноструктур. Современные нанотехнологии нашли применение во многих областях таких как вычислительная техника, медицинские приложения, энергетика, квантовые технологии и многие другие. Переход к исследованию и применению наномасштабных объектов на практике связан с проявлением различных размерных эффектов, несущих новые функциональные приборные свойства [1].

В конце 1980-х годов появилось направление нанофотоники, связанное с созданием волноводов, логических элементов и необходимых алгоритмов для проведения вычислений с помощью оптических сигналов вместо электрических. Таким образом, в последующие годы, наряду с активным развитием классической электронной технологии и компонентной базы, также развивалась и оптоэлектронная технология и материальная платформа. В нанофотонике выделяют три основных типа устройств: источники (приемники), модуляторы и передатчики (волноводы) оптического излучения. Для применения этих устройств в качестве компонентов фотонных и оптоэлектронных схем необходимым условием является их компактность и низкое энергопотребление.

Несмотря на большой задел в области оптоэлектроники и наличие коммерческидоступных электрооптических устройств [2], остается нерешенной проблема, связанная с размерами источников фотонов (или оптического сигнала). На данный момент в нанофотонике существует несколько основных подходов к решению этой задачи: использование внешнего лазерного источника и введение его излучения в волновод с помощью оптоволокна или дифракционной решетки на волноводе и использование микролазеров на основе полупроводниковых A3B5 материалов или плазмонных структур. Приведенные варианты имеют существенные недостатки, связанные с интеграцией на чипе и компактностью, а также сложностью электрического возбуждения в случае плазмонных наноструктур. Важно отметить, что подобные лазеры с электрической накачкой обладают резонаторами с размерами, существенно превышающими длину волны излучения. В существующих источниках фотонов в основном используются волноводные электрооптические модуляторы [3], что увеличивает общий размер схемы и ограничивает рабочую частоту характеристиками модулятора. Таким образом, проблема миниатюризации и совместимости источников оптического излучения с существующими электронными схемами является важной и актуальной.

Альтернативой использованию лазеров с резонаторами могут стать источники на основе эффекта излучения света при неупругом туннелировании электронов (НТЭ). Генерация фотонов из области туннельного

контакта возможна благодаря открытию неупругого канала туннелирования электронов через потенциальный барьер [4]. Сам по себе этот процесс обладает крайне низкой квантовой эффективностью (1 фотон на 10^4 – 10^6 туннелирующих электронов). Наиболее распространенные решения, применяемые для генерации света в туннельном контакте, содержат последовательность плазмонных и диэлектрических слоев "металл-диэлектрик-металл"(МДМ), которые объединены с оптическими наноантеннами, увеличивающими квантовую эффективность. Такие структуры, в перспективе, могут показать внутреннюю квантовую эффективность на уровне до 10 % из-за высокой локальной плотности оптических состояний ЛПОС (превышающей ЛПОС в вакууме более, чем 10^5 раз) благодаря высокой локализации электромагнитного поля [5]. На практике наибольшая квантовая эффективность излучения при НТЭ была достигнута в работе [6] и составила порядка 2%. Более того, источник на основе НТЭ, благодаря малой инерционности квантового процесса, может работать импульсно на частотах 1 ГГц и выше [7]. Применение туннельного перехода в качестве источника оптического сигнала позволит с одной стороны — снизить общее энергопотребление, уменьшив количество компонентов в системе и сняв необходимость в отдельном модуляторе, а с другой стороны — увеличит надежность и стабильность электрооптических схем, упростив технологический процесс их изготовления. Таким образом, исследование закономерностей транспорта электронов через туннельный наноконтакт актуально для создания нового класса оптоэлектронных интегральных схем.

В отличие от микроэлектроники, где в качестве носителя заряда выступают электроны, в живых системах электрический заряд переносится анионами и катионами. Благодаря развитию современных технологий в последние годы существенно возросло количество исследований, связанных с изучением ионного транспорта в микро- и нанопорах [8]. Такие исследования имеют важные фундаментальные и прикладные значения в различных областях науки и техники. К ним можно отнести разделение смесей и получение чистых веществ, электрохимическое преобразование энергии, разработку биохимических сенсоров и др. На сегодняшний день большой интерес вызывает изучение молекулярного и ионного транспорта в биомиметических микрофлюидных системах, содержащих нанопоры и наноканалы [9]. Одним из наиболее перспективных направлений применения микро- и нанофлюидных систем являются биоинженерные технологии. Биологические нанопоры могут эффективно регулировать транспорт ионов/молекул через клеточную мембрану благодаря своей геометрической форме и белковому составу поверхности [10]. Создавая искусственные аналоги биологических микро- и нанопор, можно эффективно исследовать механизмы транспорта в таких системах, не прибегая к работе с живыми клеточными культурами. Ключевой особенностью при таких исследованиях является возможность управления

транспортом ионов через нанопору. Управляемый транспорт ионов через наноры может быть реализован в результате вариации структуры пор (их геометрии и физико-химических свойств поверхности) или внешнего воздействия (трансмембранным потенциалом, внешним электрическим полем, водородным показателем раствора, температурой, излучением др.). Также в настоящее время активно изучается влияние электромагнитного поля и заряда на селективные свойства мембран и нанопор, разделяющих растворы электролитов с различными концентрациями, ввиду наличия многочисленных практических приложений [11]. Актуальность создания синтетических аналогов ионных каналов и насосов клеточных мембран с целью изучения принципов их работы и использования в различных приложениях подтверждают недавние исследования в работах [12; 13]. На сегодняшний день микро- и нанофлюидные технологии имеют не только важное значение с точки зрения фундаментальной науки, но и вполне конкретные практические приложения в области биомедицины [14] и генной инженерии [15].

Использование методов литографии пучками заряженных частиц (электронов и ионов) открывает широкие возможности по созданию микро- и нанопор (наноканалов), а также расположенных в них наноструктр сложной формы и заданного функционала. Объединение методов современной нанофабрикации с микро- и нанофлюидной технологией делает возможным создание устройств, в которых реализовано управление транспортными свойствами молекул и ионов, что чрезвычайно актуально при создании систем lab-on-a-chip с расширенным функционалом и областями применения.

Вышесказанное подчеркивает **актуальность** настоящей работы, направленной на изучение закономерностей транспорта зарядов через наноразмерные структуры.

Целью данной работы является создание методов и исследование усиления генерации света из локальных туннельных контактов и управления транспортом ионов через твердотельные нанопоры для функциональных наносистем оптоэлектроники, нанофотоники и биосенсорики.

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

1. Адаптация методики неупругой электронной туннельной спектроскопии к исследованию процесса излучения света из локального туннельного контакта с использованием сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа.
2. Разработка методов визуализации локальной плотности оптических состояний с субволновым пространственным разрешением для различных типов наноантенн с помощью сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа.

3. Развитие методики СТМ нанолитографии для создания гибридных Si/Au оптических наноантенн, излучающих оптическое излучение при процессах неупругого туннелирования электронов.
4. Исследование локальной плотности оптических состояний структур, полученных методом фемтосекундной лазерной печати, для создания перестраиваемого (видимый и ближний ИК спектральные диапазоны) наноразмерного источника оптического излучения на основе эффекта излучения света при неупругом туннелировании электронов.
5. Создание наноразмерного источника оптического излучения, интегрированного в волновод, на основе полупроводниковых A3B5 материалов и исследование методами сканирующей туннельной микроскопии.
6. Разработка методов управления ионным транспортом в нанопорах с проводящей поверхностью при воздействии внешнего электрического поля.
7. Разработка методики формирования единичных нанопор контролируемого диаметра в свободноподвешенной мембране из нитрида кремния с помощью просвечивающего электронного микроскопа.
8. Исследование механизмов транспорта ионов через единичную твердотельную нанопору в тонкой SiN_x мембране под действием внешнего оптического излучения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод регистрации СТМ индуцированной люминесценции (СТМ-Л) позволяет визуализировать с субволновым разрешением локальную плотность оптических состояний единичной золотой наноантенны. ВАХ туннельного контакта отражают процессы генерации фотонов при неупругом туннелировании электронов, что позволяет детектировать излучение света из области СТМ контакта без применения оптических элементов.
2. Методика СТМ нанолитографии позволяет формировать единичные гибридные Si/Au наноантенны с повышенной ЛПОС из слоев кремния и золота толщиной 10 и 100 нм, соответственно. Данные гибридные наноантенны излучают фотоны за счет неупругого туннелирования электронов при приложении малых напряжений смещения туннельного контакта ($<$3,5 В).
3. Массивы золотых полусферических наноструктур диаметром 500 нм и периодом 1,5 мкм имеют 2 типа оптических мод: собственные в видимой части оптического спектра и коллективные в ближней ИК области, что обеспечивает создание перестраиваемых источников излучения на основе неупругого туннелирования электронов. Варьируя напряжение смещения в туннельном контакте СТМ зонд

– наноструктура в массиве, можно возбуждать один из наборов оптических мод.

4. Кристаллическая вюрцитная вставка в легированном нитевидном нанокристалле GaP:Be с кубической структурой выступает в качестве наноразмерного электрически управляемого источника оптического излучения, возбуждаемого при неупругом туннелировании электронов. Данная геометрия обеспечивает монолитную интеграцию источника излучения с оптическим волноводом с малыми потерями.
5. Внешнее электрическое поле влияет на ионную проводимость нанопористой мембраны с электропроводящей поверхностью пор, что позволяет управлять селективными свойствами мембраны. Приложение внешнего электрического потенциала 300 мВ к электропроводящей поверхности нанопор мембраны из волокон оксида алюминия диаметром 8 нм, покрытых проводящим слоем углерода толщиной 2 нм, приводит к обратимому увеличению ионной проводимости мембраны в 4 раза при концентрации фонового электролита 1 мМ KCl.
6. Повышение ионной проводимости единичной нанопоры в SiN_x мембране под действием оптического излучения в диапазоне (400 -1100) нм связано с захватом дополнительного электрического заряда на дефектных поверхностных состояниях мембраны. При воздействии света от галогенновой лампы интенсивностью 35 мВт/см^2 на нанопору диаметром 5 нм и длиной 40 нм её проводимость увеличивается на 21%.

Научная новизна:

1. Впервые экспериментально с помощью прямой регистрации излучения и одновременного измерения ВАХ установлено однозначное соответствие между напряжением на локальном туннельном спектре, соответствующем открытию неупругого канала электронного туннелирования, и длиной волны излучения из туннельного контакта в сверхвысоковакуумном СТМ.
2. Впервые получены гибридные плазмонные Si/Au наноантенны методом СТМ нанолитографии. Показано, что такие структуры обладают повышенной плотностью оптических состояний, что делает их перспективными для использования в качества наноразмерных электроуправляемых источников оптического излучения.
3. Впервые наблюдалось излучение индуцированное неупругим туннелированием электронов в двух оптических диапазонах видимой и ближней ИК области спектра. При этом разным диапазонам соответствовали оптические моды различной природы (собственные и коллективные резонансы). Эти наблюдения были проведены при

исследовании процесса неупругого туннелирования электронов через плазмонные наноструктуры находящиеся в упорядоченных массивах, полученных методом фемтосекундной лазерной печати.

4. Впервые, за счет управления кристаллической структурой A3B5 материалов, создан наноразмерный электроуправляемый источник оптического излучения, интегрированный в нановолновод. Данный подход позволяет решить проблему эффективного ввода в волновод излучения от наноразмерных источников света.
5. Впервые обнаружено обратимое изменение ионной проводимости мембран из волокон оксида алюминия, покрытых проводящим слоем углерода, под действием внешнего электрического поля.
6. Впервые было показано, что оптическое излучение широкого спектрального диапазона с рекордно низкой интенсивностью (35 мВт/см^2) способно увеличивать ионную проводимость твердотельной единичной нанопоры за счет захвата носителей поверхностными энергетическими состояниями.

Практическая значимость заключается в следующем:

- Созданная в рамках работы методика непрямого детектирования оптического излучения из туннельного контакта может быть использована для анализа корректности работы наноразмерных оптических источников излучения на оптоэлектронных интегральных схемах.
- Результаты исследований локальной плотности оптических состояний плазмонных наноантенн различного типа, а также их внешней квантовой эффективности имеют важное значение для выбора геометрии и состава наноструктур при создании наноразмерных оптических источников излучения на основе НТЭ.
- Интеграция наноразмерных вставок с кристаллической фазой вюрцита в GaP полупроводниковый нановолновод в виде нитевидного нанокристалла позволяет создать электроуправляемый наноразмерный источник оптического излучения, работающий на основе эффекта НТЭ, что обеспечивает эффективный ввод излучения в волновод с малыми оптическими потерями.
- Возможность обратимого изменения ионной селективности нанопористых мембран с проводящей поверхностью может позволить повысить эффективность микро- и нанофильтрационных процессов.
- Разработана и апробирована методика изменения ионной проводимости единичной твердотельной нанопоры с помощью внешнего оптического излучения малой интенсивности. Данный подход является перспективным для создания нанопоровых биосенсоров нового поколения.

Полученные в диссертационной работе результаты вносят существенный вклад в понимание процессов транспорта электрического заряда через наноразмерные области пространства, что открывает перспективы применения исследованных эффектов в практических приложениях.

Достоверность полученных результатов обеспечивается адекватным выбором методик измерения и процедур анализа экспериментальных данных, современными методами диагностики и создания объектов исследования (включая сканирующую зондовую и электронную микроскопию, оптическую и электронную литографию, методы оптической спектроскопии, электрохимические методы анализа и пр.), корректным выбором моделей и применением численного моделирования, воспроизводимостью экспериментальных результатов. Результаты находятся в соответствии с данными, полученными и признанными мировым научным сообществом. Основные положения и выводы диссертации доказаны экспериментально и подтверждены теоретическими расчетами.

Апробация работы. Результаты исследования, изложенные в данной диссертации, докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: ежегодный международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника"(Россия, Нижний Новгород 2022, 2023, 2024, 2025), Всероссийская конференция «Особенности применения сканирующей зондовой микроскопии в вакууме и различных средах» (Россия, Черноголовка 2020, 2022, 2023, 2025), International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'24) (Russia, Vladovostok 2024), Ежегодная всероссийская молодежная конференция «Методы и приборы для анализа биологических проб» АналитБиоПрибор (Россия, Санкт-Петербург 2023-2024), XVI Российская конференция по физике полупроводников (РКФП-XVI) (Россия, Санкт-Петербург 2024), Международная научная конференция "Мембраны"(Россия 2016, 2019, 2022), Международная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Россия, Сочи 2016, 2017, 2019, 2021, 2023), The international conference membrane and electromembrane processes MELPRO (Czech Republic, Prague 2020), Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием "Электрохимия"(Россия, Москва 2023), IX всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой «ЭМА 2016» (Россия, Свердловская область 2016).

Результаты диссертационной работы были представлены на научных семинарах Санкт-Петербургского Академического университета им. Ж.И. Алферова (Санкт-Петербург), ИАП РАН (Санкт-Петербург), Университета ИТМО (Санкт-Петербург), ИБХ РАН (Москва), Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича (Москва),

ИСАН РАН (Троицк), Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург), ИВМ СО РАН (Красноярск), ИИХТ СО РАН (Красноярск).

Личный вклад. Лебедев Д.В. сделал определяющий вклад в получение и интерпретацию результатов изложенных в данной диссертации. Данная работа суммирует десятилетний опыт автора в изучении электронного транспорта через туннельные контакты и ионного транспорта через твердотельные нанопоры. Схемы проведения эксперимента и большинство экспериментальных установок были созданы автором лично. Все результаты экспериментальных СТМ и СТМ-Л исследований представленные в работе проводились либо автором лично, либо под его непосредственным руководством. Представленная в работе концепция создания твердотельных образцов также разработана и реализована автором. Обработка экспериментальных результатов, их представление в графическом виде и интерпретация проводились автором. Описываемые в работе эффекты и явления были обнаружены и объяснены либо автором лично, либо при его участии. Кроме того, автор диссертации внес ключевой вклад при оформлении полученных результатов в виде научных статей.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 30 ведущих российских и зарубежных журналах, индексируемых в базах SCOPUS и Web of Science и рекомендованных ВАК для защиты докторских диссертаций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации **200** страниц текста с **53** рисунками. Список литературы содержит **286** наименований.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены защищаемые положения, показана новизна работы и практическая ценность полученных результатов, а также приведены сведения об апробации работы, ее структуре и объеме.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный анализу современного состояния дел в области исследования электронного и ионного транспорта через различные типы наноструктур. В частности, рассмотрен эффект излучения света при неупругом туннелировании электронов (НТЭ), как основа для создания наноразмерных оптических источник излучения для фотонных интегральных микросхем. В отличие от существующих решений в данной области (микролазеры на основе p-i-n структур, источники с дисковыми резонаторами и т.д.) устройства на основе излучения при НТЭ обладают меньшими размерами и низким энергопотреблением, сохраняя при этом возможность работы на высоких частотах.

Во второй части данной главы приведен обзор современных методов анализа с использованием ионного транспорта в нанопорах и наноканалах. В частности, рассматривается возможность применения нанопоровых устройств для исследования единичных молекул. Описаны методы контроля и управления ионным и молекулярным транспортом в единичных твердотельных нанопорах. Также в данном разделе приведены теоретические модели, которые можно применять при исследовании транспорта зарядов наноструктуры.

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

Вторая глава является методической, в ней рассматриваются все экспериментальные методы и установки, использованные в ходе работы над диссертацией. В частности, описаны методики СТМ и СТМ-Л, применяемые для исследования различных физических свойств поверхности. В данной главе приведено описание вакуумной установки Omicron VT AFM, которая использовалась для исследования поверхности образцов с помощью СЗМ. Кроме того, в представленной главе описываются все методы оптической спектроскопии и электронной микроскопии, использованные для характеризации образцов.

Также в данном разделе детально описаны методы создания оптических наноантенн исследованных в работе. В частности, приведена информация о синтезе золотых нанодисков методами оптической и электронной литографии, а также о синтезе упорядоченных массивов нанобугоков (нанобампов) методом фемтосекундной лазерной печати. Отдельно рассматривается методика СТМ нанолитографии и ее применение для создания гибридных Si/Au наноантенн. В разделе также приведено подробное описание синтеза нитевидных нанокристаллов (ННК) с помощью самокаталитического механизма пар-жидкость-кристалл (ПЖК) в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Описана методика исследования таких систем в СТМ.

Кроме того, во второй главе приводится описание методов создания нанопористых мембран и единичных твердотельных нанопор. Исследованные мембраны были сформированы методом фильтрации коллоидного раствора волокон оксида алюминия с последующим термическим отжигом. Для создания проводящей поверхности пор на мембрану наносился слой углерода методом химического осаждения из газовой фазы. В рамках исследования была разработана методика формирования кремниевых чипов с единичными нанопорами. При этом вблизи нанопор формировались оптические наноантенны, для усиления электромагнитного поля падающей оптической волны в области поры. На первом этапе в кремниевой подложке формировалась свободноподвешенная SiN_x мембрана толщиной от 25 до 45 нм. Для этого применялись процессы газофазного осаждения, контролируемого окисления и анизотропного химического травления. После чего на

поверхности мембраны с помощью методов оптической и электронной литографии наносились золотые антенны-бабочки с характерными размерами 200 нм. На финальном этапе в зазоре антенны формировалась нанопора диаметром 5 нм, для этого применялся просвечивающий электронный микроскоп.

В заключительной части второй главы рассматриваются различные электрохимические методы, применяемые для исследования ионного транспорта в твердотельных нанопорах.

Третья глава посвящена разработке и применению методов исследования электронного транспорта в туннельном зазоре. В частности был исследован туннельный наноконтакт между Pt/Ir СТМ зондом и поверхностью золотой пленки методом сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). В ходе работы были изучены вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта и установлена их связь с неупругим туннелированием электронов, сопровождающимся генерацией плазмонов и фотонов [A1].

Для исследования туннельного контакта Pt/Ir - Au была использована атомарно гладкая пленка золота, осажденная на поверхность слюды. Исследования ВАХ полученных образцов методом СТС проводились на сверхвысоковакуумной (СВВ) СТМ системе Omicron VT-AFM (Germany). В экспериментах были использованы Pt/Ir коммерческидоступные СТМ зонды DPT10 (Bruker, USA). Данный тип зондов был использован благодаря их относительной механической стабильности и плазмонным свойствам платины. Исследования вольт-амперных характеристик туннельного контакта зонд-Au пленка проводились при вакууме не хуже 10^{-8} мбар. Известно [16; 17], что для туннельных контактов W-Au, Au-Au и Ag-Ag процесс излучения фотонов при неупругом туннелировании электронов наблюдается в диапазоне напряжений смещения 1,5 - 3,0 В. В связи с этим в представленной работе также был исследован данный интервал напряжений смещения в туннельном зазоре. Для повышения точности измерений каждая ВАХ кривая регистрировалась минимум 25 раз, после чего данные усреднялись и фильтровались методом Савицкого-Галлея. Таким образом, существенно увеличивалось соотношение сигнал-шум. Типичный вид вольт-амперной характеристики туннельного контакта Pt/Ir зонд - Au представлен на Рис. 1а,б.

На полученных кривых можно выделить две области с разными наклонами ВАХ. При низких напряжениях смещения потенциальный барьер туннельного контакта имеет трапециевидную форму. В данном случае туннельный ток будет определяться высотой и шириной барьера, при этом увеличение тока с ростом напряжения будет несущественным. Однако, при дальнейшем росте напряжения смещения ($>$1.9 В) форма потенциального барьера будет становиться треугольной, при этом эффективная ширина барьера будет уменьшаться. Данный процесс сопровождается эмиссией

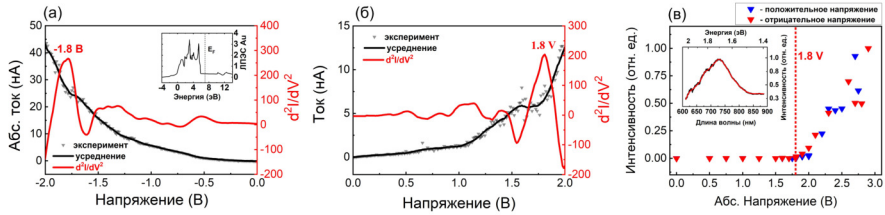

Рисунок 1 — ВАХ туннельного контакта Pt зонд - Au поверхность соответствующие (а) - отрицательной (на вставке изображена локальная плотность электронных состояний (ЛПЭС) Au) и (б) - положительной областям напряжения смещения. (в) - Зависимость интенсивности оптического сигнала от приложенного к туннельному контакту напряжения смещения.

электронов в вакуум и значительным увеличением туннельного тока. Как видно на Рис. 1а,б при напряжениях более 1.9В значительно возрастает шум. Такое поведение тока может быть связано с нестабильностью атомов в туннельном зазоре при увеличении приложенного напряжения. Данные явления довольно часто наблюдаются в СТМ экспериментах в результате "перескакивания"атомов с зонда на поверхность и обратно. В то же время при детальном анализе $I(V)$ кривых, можно увидеть особенность (перегиб) в области 1.6-1.8В. Данная особенность наблюдается как на положительной ветви вольт-амперной характеристики, так и отрицательной.

Важно отметить, что золото имеет существенное увеличение локальной плотности электронных состояний (ЛПЭС) при смещении на 1.6-1.8 эВ выше уровня Ферми (см. вставку на Рис. 1а). Таким образом, особенность на ВАХ в области положительных напряжений можно объяснить наличием повышенной ЛПЭС в золоте. Однако, при смещении ниже уровня Ферми на 1.6-1.8 эВ в золоте нет никаких особенностей, связанных с ЛПЭС. Тем не менее перегиб на ВАХ при отрицательных напряжениях смещения также наблюдался. При этом в поверхности Pt зонда нет повышенной ЛПЭС при таких смещениях. Таким образом, в силу симметричности наблюдаемых на ВАХ особенностей относительно знака напряжения смещения, можно сделать вывод о том, что данные особенности не связаны с ЛПЭС в золоте.

Обнаруженные особенности на вольт-амперных характеристиках свидетельствуют о наличии дополнительных энергетических уровней в исследуемом туннельном контакте. В данном случае эти уровни могут быть оптическими, таким образом, электрон при неупругом туннелировании возбуждает данные уровни, что приведет к генерации оптического состояния в туннельном зазоре. Важно отметить, что в отличие от эффектов, связанных с ЛПЭС, эффект излучения при НТЭ является зеркально симметричным относительно знака приложенного напряжения. Для однозначной ассоциации наблюдаемых на ВАХ особенностей с генерацией

оптического излучения, был проведен эксперимент, в ходе которого одновременно регистрировались $I(V)$ кривые и сигнал оптического излучения из туннельного контакта. Полученная зависимость интенсивности оптического сигнала от приложенного к туннельному контакту напряжения представлена на Рис.1в. На графике четко видно, что излучение начинается в области 1.6-1.8 эВ для обоих полярностей напряжения смещения. Таким образом, наблюдаемые на ВАХ симметричные относительно 0 В особенности (перегибы) однозначно соответствуют процессу излучения света при неупругом туннелировании электронов. Разработанная в данном разделе методика позволяет исследовать эффект излучения света при неупругом туннелировании электронов без регистрации оптического сигнала, проводя анализ ВАХ туннельного контакта.

Одной из ключевых проблем, при создании наноразмерных электроуправляемых источников оптического излучения на основе эффекта излучения света при неупругом туннелировании электронов, является низкая внешняя квантовая эффективность процесса. Введение оптических наноантенн в область туннельного контакта позволяет существенным образом повысить локальную плотность оптических состояний в области контакта, что в свою очередь, приводит к увеличению квантовой эффективности процесса НТЭ. В данной главе исследовано влияние различных типов оптических наноантенн на генерацию излучения в туннельном контакте.

В данном разделе работы описаны исследования эмиссии фотонов и распределения ЛПОС на поверхности оптической наноантенны в форме единичного Au диска в сверхвысоковакуумном СТМ. Исследуемые золотые нанодиски были сформированы методом электронной литографии на поверхности золотой пленки, нанесенной на слюду. Диаметр исследуемых дисков составлял 160-180 нм, а высота 50 нм (см. Рис. 2). Типичное изображение СТМ топографии единичного золотого нанодиска представлено на Рис. 2. Неровности на границах исследуемого диска связаны с особенностями процесса электронной литографии. Одновременно с топографией регистрировался оптический сигнал из области туннельного контакта (СТМ-Л сигнал). Важно отметить, что величина оптического сигнала зависит от величины туннельного тока (чем больше величина тока, тем интенсивнее излучение из области контакта), при этом, в силу особенностей (неидеальности) работы системы обратной связи СТМ, величина тока обратной связи не является постоянной. Наиболее ярко данный артефакт проявляется при существенных перепадах высот топографии образца. Для минимизации этого эффекта интенсивность СТМ-Л сигнала была нормирована на величину тока обратной связи. Из Рисунка 2в видно, что наибольшая интенсивность излучения из туннельного контакта наблюдается на краях диска, в то время как в центре и вдали от диска

интенсивность генерации фотонов заметно меньше. Еще более явно данное различие можно увидеть из анализа профилей поперечного сечения, полученных из СТМ-Л изображения (Рис. 2г). Максимумы оптического сигнала наблюдаются в области, близкой к краям золотого диска.

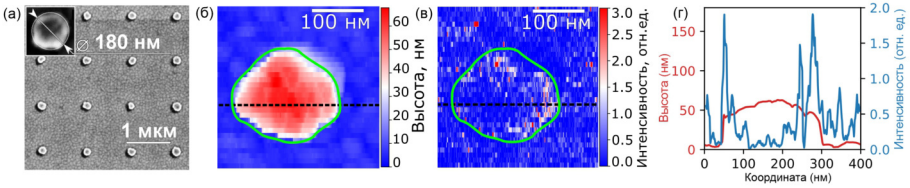

Рисунок 2 — (а) - РЭМ изображение массива нанодисков на золотой поверхности; (б) - СТМ топография единичного золотого нанодиска; (в) - соответствующее топографии СТМ-Л изображение нанодиска; (г) - профили топографии (красная линия) и интенсивности оптического СТМ-Л сигнала (синяя линия) полученные вдоль пунктирной линии.

В ходе работы были исследованы ВАХ от системы СТМ зонд - нанодиск. Типичный вид $I(V)$ и $\mathrm{d}I^2/\mathrm{d}^2V(V)$ зависимостей в интервале напряжений 0...2,5В показан на Рис. 3. На ВАХ туннельного контакта между СТМ зондом и золотым нанодиском четко видно наличие двух особенностей в областях 1,6...1,8 В и 2,1...2,3 В при обоих полярностях прикладываемого напряжения. Данные особенности более отчетливо наблюдаются на кривых зависимости $\mathrm{d}I^2/\mathrm{d}^2V(V)$. На Рис. 3а представлена зависимость интенсивности оптического сигнала, генерируемого в туннельном контакте, зарегистрированная одновременно с ВАХ. Можно увидеть, что генерация фотонов начинается при напряжении смещения 1,6...1,8 В, что согласуется с наличием особенности на кривой $I(V)$ в данной области напряжений.

В работе был проведен анализ собственных оптических мод исследуемой системы. Для трехмерного численного моделирования был использован метод конечных элементов в частотной области. В качестве источника, возбуждающего собственные моды, оптического излучения рассматривался точечный диполь, колеблющийся на оптических частотах и расположенный в центре туннельного контакта. На Рис. 3б показаны результаты численного моделирования спектров мощности излучения одиночного золотого нанодиска, возбуждаемого точечным оптическим диполем, расположенным между зондом СТМ и нанодиском. Спектры были рассчитаны для случаев, когда СТМ зонд располагался в центре и на краю одиночного нанодиска. Проведенные численные расчеты позволяют сделать вывод о том, что в видимом спектральном диапазоне возбуждаются две яркие моды 688 нм (мода 1) и 566 нм (мода 2). Обе полученные моды приводят к повышению ЛПОС на краях диска (см.распределение

вертикальной компоненты модуля электрического поля вблизи нанодиска на Рис. 3в). Сравнивая расчетные данные с экспериментальными ВАХ, можно увидеть, что значения напряжений смещений, при которых наблюдаются особенности на ВАХ, хорошо согласуются с собственными модами нанодиска (1,6...1,8 В - Мода 1; 2,1...2,3 В - Мода 2).

Таким образом, учитывая все вышесказанное, можно сделать вывод о том, что особенности, наблюдаемые на ВАХ при напряжениях смещения 1,6...1,8 В и 2,1...2,3 В, связаны с процессами вызванными неупругим туннелированием электронов через контакт СТМ зонд - нанодиск.

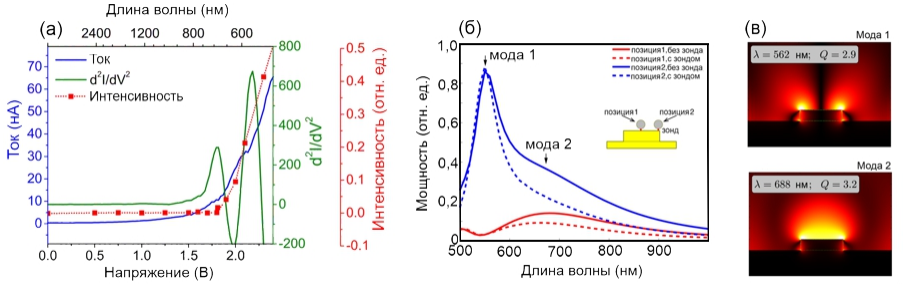

Рисунок 3 — (а) - зависимости $I(V)$ (синяя линия), $\mathrm{d}I^2/\mathrm{d}^2V(V)$ (зеленая линия) и соответствующая им зависимость интенсивности оптического сигнала от приложенного напряжения, зарегистрированные на краю диска. (б) - рассчитанные спектры мощности излучения системы при различных положениях СТМ зонда. (в) - рассчитанное распределение вертикальной компоненты модуля электрического поля вблизи нанодиска.

СТМ позволяет не только эффективно исследовать свойства поверхности с высоким пространственным разрешением, но и формировать на поверхности различные наноструктуры методом СТМ нанолитографии. Следующий раздел работы посвящен созданию и исследованию наноразмерных электроуправляемых источников оптического излучения на основе Si и Au методами СТМ. В рамках исследования была разработана методика формирования гибридной Si/Au наноантенны на поверхности слоистой пленки Si/Au с помощью СТМ нанолитографии.

Разработанная методика состоит из нескольких последовательных этапов Рис.4. На первом этапе на подложке из слюды была сформирована слоистая пленка, состоящая из 100 нм золота и 10 нм кремния. Далее было получено СТМ изображение чистой поверхности слоистой Si/Au пленки в режиме низких токов и напряжения (I_{SP}=0,1 нА; V_{BIAS}=0,5 В). После чего СТМ зонд позиционировался в выбранной области и к системе прикладывался импульс напряжения -10 В длительностью 200 мс. Важно отметить, что система обратной связи СТМ была отключена в момент воздействия на поверхность импульсом. СТМ изображение полученной

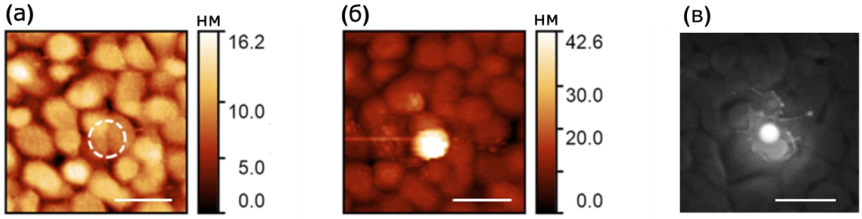

Рисунок 4 — СТМ изображение топографии поверхности образца до (а) и после (б) воздействия токового импульса в режиме СТМ нанолитографии. (в) - РЭМ изображение сформированной гибридной Si/Au наноантенны. Масштабная линейка во всех случаях составляет 200 нм.

структуры приведено на Рис. 5. Отметим, что форма и длительность импульса могут варьироваться. Помимо обычного прямоугольного импульса, в работе также применяли треугольные импульсы и режимы с включенной обратной связью. Данный подход позволяет формировать наноструктуры различной формы и размеров. В ходе работы была получена экспериментальная зависимость геометрических размеров создаваемых наноструктур от времени токовой СТМ-литографии. Предложена теоретическая модель, объясняющая нелинейный характер зависимости размера наноструктуры от длительности импульса туннельного тока. Предложенная СТМ нанолитография является удобным инструментом, позволяющим изготавливать наноструктуры и проводить исследования их электрических и оптических свойств в одной установке. Кроме того, представленная методика позволяет формировать структуру в заданной точке поверхности. В работе также был описан диффузионный механизм роста наоструткры при СТМ нанолитографии.

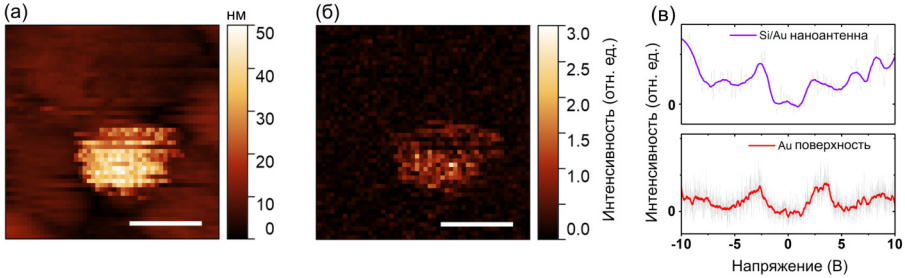

Рисунок 5 — (а) СТМ и (б) СТМ-Л изображения поверхности образца с единичной Si/Au ананоантенной, полученной методом СТМ нанолитографии (Размерная метка равна 100 нм). (в) зависимость интенсивности излучения света при неупругом туннелировании электронов в СТМ от напряжения для чистой золотой поверхности (красная кривая) и для гибридной Si/Au наноантенны.

На Рис. 5 представлены СТМ и СТМ-Л изображения поверхности образца с единичной Si/Au наноантенной, полученной методом СТМ нанолитографии. Отчетливо видно, что излучение в области наноантенны существенно выше, чем излучение на немодифицированной, покрытой кремнием поверхности. Это позволяет сделать вывод о том, что гибридная Si/Au наноантенна (нанохолм) обладает повышенной локальной плотностью оптических состояний по сравнению с чистой слоистой Si/Au поверхностью. Для исследования оптоэлекронных свойств сформированных Si/Au наноантенн в сравнении со свойствами золотой поверхности были зарегистрированы зависимости интенсивности сигнала излучения при НТЭ от напряжения смещения в СТМ в диапазоне -10...10В (Рис. 5в). Отличительной особенностью, наблюдаемой на зависимостях интенсивности излучения при НТЭ от напряжения является существенный рост интенсивности при больших напряжениях (>5В) для Si/Au наноантенны и затухание интенсивности для чистой золотой поверхности в этом интервале смещений. Учитывая, что значение работы выхода в золоте составляет около 5,1 эВ, уменьшение сигнала излучения при НТЭ в чистом золоте при относительно больших приложенных напряжениях (более 5 В) можно объяснить надбарьерным транспортом электронов (без туннелирования). В работе рассмотрены два основных механизма, обуславливающих излучение из туннельного контакта металл-полупроводник: 1. неупругое туннелирование электронов; 2. электролюминесценция (электронно-дырочная рекомбинация) в полупроводниковом электроде. Первый процесс наблюдается в сильно-допированных полупроводниках (выше 10^{20} $см^{-3}$) при относительно низких напряжениях смещения (1,5 В), что приводит к излучению в видимой части оптического диапазона. Во втором случае для преодоления барьера Шоттки между металлическими и полупроводниковыми электродами требуются высокие напряжения смещения (>5В), чтобы получить достаточно высокую скорость рекомбинации электронов и дырок. При этом эмиссия фотонов в видимом спектральном диапазоне объясняется наличием нанокристаллического кремния в составе нанохолмов и, как следствие, смещением оптических переходов в более высокоэнергетическую область.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанные и исследованные в данном разделе Si/Au наноантенны открывают новые перспективы для создания наноразмерных КМОП совместимых источников оптического излучения.

Следующий раздел третьей главы посвящен СТМ исследованию эффекта излучения света при неупругом туннелировании через антенны, полученные методом фемтосекундной лазерной печати [A2]. Присутствие антенны в системе приведет к увеличению ЛПОС. Кроме того, метод фемтосекундной лазерной печати позволяет быстро и дешево создавать

упорядоченные массивы наноантенн в заданной области поверхности. Поэтому наноразмерные источники оптического излучения, созданные на основе наноструктур, полученных методом фемтосекундной лазерной печати, являются перспективными структурами для внедрения в современные КМОП процессы.

Типичные РЭМ изображения поверхности образцов, напечатанных лазером, расположенных в виде квадратной решетки (период 1,5 мкм) на поверхности золотой пленки, представлены на Рис. 6а. Полученные структуры (нанобампы) демонстрирует почти идеальную полусферическую форму со средним радиусом 260 нм. При этом высота бампов составила около 265 нм. Справа на Рис. 6а представлено РЭМ изображение индивидуального нанобампа и его сечения, полученного с помощью сфокусированного ионного травления. Видно, что структура единичного нанобампа является полой внутри, при этом толщина стенок сопоставима с толщиной золотой пленки. Методы оптической спектроскопии позволяют

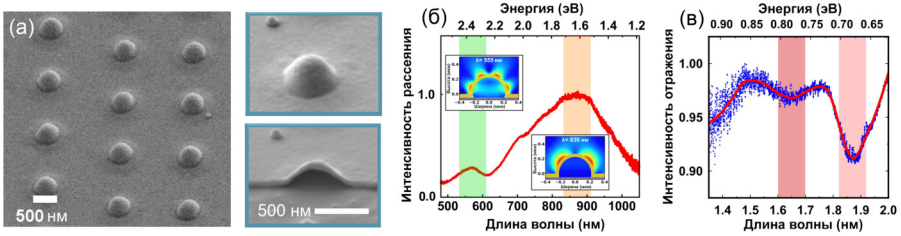

Рисунок 6 — (а) РЭМ изображение массива нанобампов, справа РЭМ индивидуального нанобампа и его сечения. Спектр рассеяния (а) и ИК Фурье спектр (б), полученные от массива нанобампов.

получать информацию о различных типах плазмонных и электромагнитных осцилляциях в наноструктурах. В данной работе такие методы были применены для исследования свойств полученных нанобампов. На Рис. 6б представлен спектр рассеяния массива нанобампов, полученный в геометрии темного поля. На спектре четко видно два резонанса на длинах волн 0,55 и 0,83 мкм (2,30 и 1,60 эВ соответственно). Данные максимумы соответствуют поперечным собственным модам 2-го и 4-го порядка соответственно. Это заключение хорошо согласуется с результатами численного моделирования собственных оптических мод, показывающими характерные распределения амплитуды электромагнитного поля в окрестности нанобампа при его резонансном возбуждении (см. вставки на Рис. 6б). Расчет был выполнен с использованием модуля волновой оптики программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Собственные частоты были

определены методом конечных разностей в частотной области в рассеянном поле при условиях периодических границ прямоугольной области, в которой находится система, состоящая из единичного нанобампа.

ИК Фурье спектр, полученный от массива (квадратная решетка с периодом 1 мкм) сформированных Au нанобампов представлен на Рис. 6в. На полученном спектре можно выделить два характерных минимума (максимума поглощения) при длинах волн 1,87 мкм и 1,65 мкм (0,66 и 0,75 эВ соответственно). Данные особенности на Фурье спектре объясняются наличием в массиве нанобампов решеточных (коллективных) резонансов.

Таким образом, исследования массива нанобампов, полученных методом фемтосекундной лазерной печати, с помощью оптической спектроскопии позволяют сделать вывод о наличии локальных (0,55 и 0,83 мкм) и коллективных (1,87 мкм и 1,65 мкм) резонансов у данной структуры. Что открывает возможности для применения подобных систем при создании перестраиваемых наноразмерных источников оптического излучения на основе эффекта НТЭ. Важно отметить, что рассеяние гладкой поверхности золота имеет интенсивность ниже порога обнаружения для используемого спектрометра.

На следующем этапе работы проводились СТМ-Л исследования наноструктур (нанобампов), полученных методом фемтосекундной лазерной печати. СТМ-Л методика позволяет получать информацию о распределении локальной плотности оптических состояний вдоль поверхности с субволновым пространственным разрешением (порядка десятков нм) [А3; А4]. Кроме того, СТМ-Л методика позволяет определять положение источника оптического излучения с разрешением, превышающим дифракционный предел, что превышает возможности большинства современных оптических методов, таких как аппретурная сканирующая ближнеполевая оптическая микроскопия (СБОМ) и др. При СТМ-Л исследовании единичного нанобампа, было обнаружено существенное увеличение оптического сигнала над поверхность бампа. На Рис. 7а представлен график зависимости интенсивности СТМ-Л сигнала от напряжения, зарегистрированный над поверхностью нанобампа. Как видно на графике, интенсивность начинает увеличиваться при напряжениях 1,5-1,6 В. При этом на графике Рис. 7а четко видно, что при напряжениях более 2,5 В интенсивность люминесценции туннельного контакта начинает спадать. Такое поведение можно объяснить следующим образом. Как отмечалось выше, при увеличении напряжения смещения изменяется форма потенциального барьера, что может приводить к надбарьерному туннелированию электронов. В этом случае процесс неупругого туннелирования практически прекращается. Отметим также, что напряжения более 2,5 В соответствуют высокоэнергетическим фотонам с длинами волн менее 500 нм, где золото имеет существенное оптическое поглощение.

В рамках работы были зарегистрированы несколько серий ВАХ при различном позиционировании СТМ зонда . В частности были получены $I(V)$ кривые, когда зонд находился над единичным нанобампом и вдали от массива наноантенн (не менее чем в 100 мкм). На Рис. 7 приведе-

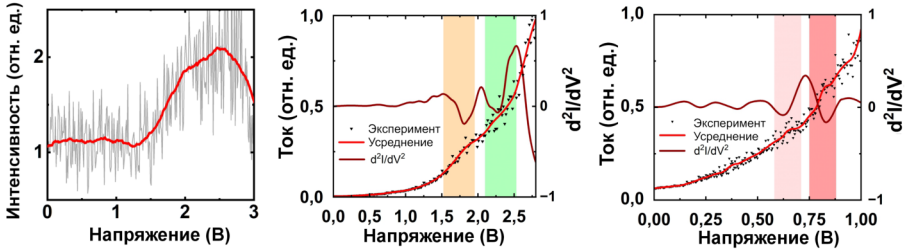

Рисунок 7 — (а) - зависимость интенсивности СТМ-Л от приложенного напряжения смещения, зарегистрированная над поверхностью нанобампа. (б) и (в) типичные $I(V)$ и $\mathrm{d}I^2/\mathrm{d}^2V(V)$ кривые, зарегистрированные на нанобампе при различных диапазонах напряжений смещения.

ны зависимости $I(V)$ и $\mathrm{d}I^2/\mathrm{d}^2V(V)$ зарегистрированные над нанобампом и при различных диапазонах энергии ((б) - видимый диапазон, (в) - ближний ИК спектральный диапазон). Важно отметить, что регистрируемые кривые и особенности на них во всех случаях были симметричны относительно нулевого напряжения смещения, однако для большей наглядности рассмотрены только кривые при положительном смещении. На ВАХ Рис. 7б наблюдается особенность (перегиб) в области напряжений 1,5-1,7 В (область выделена оранжевой полосой на рисунке). Наличие особенности на ВАХ в этой области обусловлено процессом НТЭ. ЛПОС в контакте между СТМ зондом и Au пленкой обычно увеличивается в диапазоне энергий 1,5-1,7 эВ (эквивалентно 730-830 нм), что обеспечивает дополнительные каналы для неупругого туннелирования электронов. В этом диапазоне энергий часто наблюдается широкополосная плазмонная эмиссия, которая интерпретируется как эффект возбуждения резонансной щелевой моды между острием зонда и поверхностью золотой подложки. Для проверки данного предположения была измерена зависимость интенсивности оптического излучения из СТМ наноконтакта от напряжения смещения (Рис. 7а). На данном графике четко видно, что интенсивность существенно возрастает при напряжениях 1,5 В и более. Кроме того, на ВАХ можно наблюдать дополнительную особенность при напряжениях смещения 2,25-2,5 В (что эквивалентно длинам волн 495-550 нм) (см. зеленую область на Рис. 7б). Наличие данной особенности (перегиб на кривой) можно объяснить повышением ЛПОС нанобампа, связанным с резонансными оптическими свойствами, подтвержденными спектром темнопольного рассеяния и математическим моделированием (см. зеленую область на

Рис. 6б). Таким образом, оптические измерения, СТМ-Л исследования, регистрация ВАХ, а также численное моделирование демонстрируют наличие локализованных плазмонных мод нанобампа в видимом спектральном диапазоне, которые могут быть возбуждены в процессе неупругого туннелирования электронов.

Как отмечалось выше, исследуемый упорядоченный массив нанобампов обладает коллективными плазмонными модами в ИК спектральном диапазоне (на длинах волн 1,66 и 1,87 мкм) (см. Рис. 6в). Для СТМ спектроскопии эти значения соответствуют относительно низким напряжениям смещения (0...1 В). В данной области смещений ВАХ обычно имеют гладкую форму, близкую к линейной. На Рис. 7в изображены ВАХ туннельного контакта полученные при низких напряжениях смещения. На $I(V)$ кривой, полученной на одном из нанобампов непосредственно в массиве (Рис. 7в), наблюдаеются две особенности (перегибы) в областях 0,66 и 0,75 В (что эквивалентно длинам волн 1,87 и 1,65 мкм)) соответственно. Данные особенности можно связать с дополнительными энергетическими уровнями в ИК спектральном диапазоне, при этом спектральное положение этих уровней хорошо коррелирует с резонансами на ИК Фурье спектрах образца (Рис. 6в). Важно отметить, что особенности, наблюдаемые на ВАХ, также (а в некоторых случаях и более четко) прослеживались на зависимостях первых и вторых производных тока от напряжения.

Таким образом, применение непрямого метода изучения эффекта излучения при НТЭ и распределения ЛПОС с помощью анализа вольтамперных характеристик подтверждает результаты полученные методами оптической спектроскопии и прямого наблюдения СТМ-Л для видимого спектрального диапазона длин волн. Для ИК диапазона, где напрямую не удалось измерить СТМ-Л сигнал, результаты исследования ВАХ подтвердили вывод, сделанный на основе оптических спектров: существует возможность возбуждения коллективных оптических мод в массивах наноструктур, полученных методом фемтосекундной лазерной печати.

Одной из важнейших проблем при создании фотонных и опто-электронных интегральных схем является передача генерируемого излучения в волновод с малыми оптическими потерями и фоновым излучением. В конечном счете необходимо создать наноразмерный источник оптического излучения с электрическим управлением, подключенный (или интегрированный) к волноводу. В рамках данной части работы была предложена концепция нановолновода с интегрированным источником оптического излучения [A5]. В качестве оптического волновода использовались нитевидные нанокристаллы GaP(GaP ННК) с активной областью, образованной включением гексагонального вюрцитного политипа GaP (WZ-GaP) выступающей в роли источника излучения. Важной особенностью предложенного подхода является использование туннельного контакта между СТМ

зондом и GaP ННК в качестве источника электрической накачки, что позволяет реализовать различные механизмы генерации фотонов (излучение света при неупругом туннелировании электронов и электролюминесценция с инжекцией туннельных электронов)

Массивы ННК GaP выращивались на подложках Si (111) с диаметром 76 мм (3-дюйма) по самокаталитическому механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). В ходе работы ННК GaP легировались примесями Si и Be для достижения n-типа или p-типа проводимости, соответственно, необходимой для исследований методом СТМ. В ходе работы были исследованы одиночных ННК GaP:Be со средним диаметром около 100 ± 20 нм и длиной 5 мкм, а также ННК GaP:Si со средним диаметром 160 ± 20 нм и длиной 4 мкм. Морфология полученных ННК анализировалась методом СТМ в условиях сверхвысокого вакуума. Для этого ННК механически отделялись от ростовых пластин и переносились на вспомогательные подложки Si, покрытые слоем Ni.

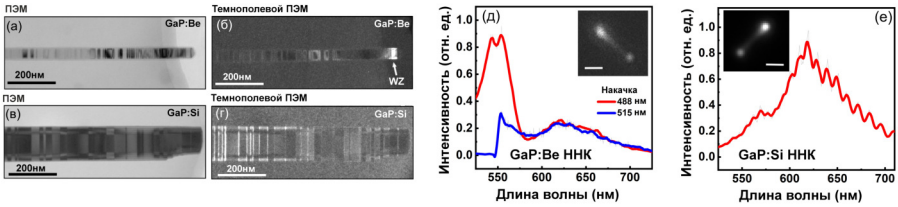

Рисунок 8 — Светлопольные ПЭМ изображения ННК GaP:Be (а) и GaP:Si (в). Темнопольные ПЭМ-изображения с дифракционным контрастом в рефлексе гексагональной фазы (WZ-GaP) ННК GaP:Be (б) и GaP:Si (г). Спектры ФЛ, полученные от одиночных ННК (д) GaP:Be и (е) GaP:Si, лежащих на кварцевых подложках.

Для детального анализа кристаллической структуры синтезированных ННК GaP применялись методы рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На Рис. 8 а-г показаны типичные светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения отдельных ННК GaP:Be и GaP:Si, полученные при ориентации электронного пучка вдоль оси зоны <1-10> кубической структуры GaP типа сфалерита или цинковой обманки (zinc-blende, ZB). Для соответствующих темнопольных ПЭМ-изображений с дифракционным контрастом был выбран вектор дифракции, соответствующий брэгговскому рефлексу гексагональной структуры GaP типа вюрцита (wurtzite, WZ) [1-100]. По этой причине яркие области на ПЭМ-изображениях на Рис. 8б,г соответствуют дефектам упаковки и включениям WZ-фазы GaP в ННК. Присутствие протяженных областей с WZ-GaP структурой наиболее выражено в ННК p-GaP:Be (Рис. 8б), в то время как для ННК n-GaP:Si в темнопольном контрасте

преимущественно наблюдаются только дефекты упаковки, выглядящие на Рис. 8г к как яркие полосы, пересекающие ННК поперек.

Следует отметить, что GaP стабилизированный в гексагональной кристаллической структуре типа вюрцита (wurtzite, WZ) имеет псевдопрямозонную электронную структуру с ненулевой вероятностью излучательной рекомбинации. Таким образом, прямозонные включения WZ-GaP, расположенные в области торцов ННК p-GaP:Be могут рассматриваться в качестве активной области, обеспечивающей прямозонную фото- и элетролюминесценцию.

Для того, чтобы получить информацию об особенностях зонной энергетической структуры исследуемых ННК были выполнены измерения микрофотолюминесценции от единичных ННК GaP:Be и GaP:Si, перенесенных на вспомогательные кварцевые подложки. Сигнал фотолюминесценции (ФЛ) структур возбуждался лазерным излучением с длинами волн 488 и 515 нм. Характерные спектры ФЛ и микрофотографии пространственного распределения интенсивности сигнала ФЛ от единичного ННК представлены на Рис. 8д,е. Было обнаружено, что фокусировка излучения накачки в области одного из торцов ННК ведет к появлению сигнала ФЛ также и на противоположном конце ННК (см. вставки на Рис. 8д,е). Это является прямым доказательством волноводных свойств исследуемых ННК. Важно также отметить, что один конец ННК излучает ярче другого, что можно объяснить конической формой исследуемых ННК. Спектры ФЛ, полученные с обоих торцов ННК, всегда были идентичны.

На Рис. 8д показан типичный спектр ФЛ от одиночного ННК GaP:Be. В спектре ФЛ отклика отчетливо видны два максимума в диапазонах длин волн: 540-550 нм и 610-620 нм. Пик при 540-550 нм может быть связан с наличием кристаллической фазы вюрцита с псевдопрямозонной электронной структурой в ННК GaP:Be, в то время как сигнал при 610-620 нм можно отнести к излучению ФЛ на примесных уровнях Be. Таким образом, спектр ФЛ p-GaP:Be ННК демонстрирует богатую структуру, связанную с межзонным излучением WZ фазы GaP (излучение около 550 нм) и внутризонными переходами, обусловленными примесными уровнями Be (излучение около 625 нм). Очевидно, что ФЛ, соответствующую межзонным переходам, можно наблюдать только при энергии возбуждения больше ширины запрещенной зоны WZ-GaP 2,33 эВ. Межзонный вклад в ФЛ спектр GaP:Be структур отчетливо наблюдается при возбуждении лазером с длинной волны 488 нм (2.54 эВ) (см. красная кривая на Рис. 8д), но при этом слабо заметен при возбуждении 515 нм (2,41 эВ) (см. синяя кривая на Рис. 8д).

Спектр ФЛ-отклика от ННК GaP:Si существенно отличается от ННК GaP:Be (см. Рис. 8е). В первую очередь в спектрах ФЛ ННК GaP:Si, независимо от энергии накачки, не наблюдается коротковолнового пика излучения, соответсвующего прямозонной ФЛ от WZ-фазы GaP. Данное

наблюдение согласуется со структурными исследованиями ННК указывающими на то, что ННК GaP:Si имеют кубическую кристаллическую структуру (ZB). Кроме того, в спектре можно наблюдать широкий пик с максимумом на длине волны 630 нм. Этот пик можно связать с уровнями акцепторных примесей Si. Кроме того, в ФЛ спектрах хорошо видна модуляция сигнала, что свидетельствует о поддержании исследуемыми ННК GaP:Si Фабри-Перо подобных резонансов. Отметим, что диаметр исследуемых ННК GaP:Be слишком мал для поддержания мод Фабри-Перо в видимом спектральном диапазоне - уменьшение диаметра ННК приводит к делокализации распространяющейся моды. Согласно результатам моделирования, для диаметров ННК GaP в 108 нм, 135 нм и 185 нм длинноволновая граница отсечки составляет 532 нм, 633 нм и 808 нм соответственно. Этот эффект объясняет то, что Фабри-Перо подобные резонансы в спектрах ФЛ наблюдаются только для ННК GaP:Si, имеющих больший диаметр в сравнении с ННК GaP:Be.

Важно отметить, что легирование ННК может увеличивать оптические потери из-за поглощения на свободных носителях, однако присутствие резонансов Фабри-Перо в спектрах ФЛ ННК GaP:Si (Рис. 8е) свидетельствует о том, что вносимые на масштабах длин отдельных ННК оптические потери несущественны.

Для исследования возможности применения ННК GaP в качестве наноразмерных источников излучения с электрической накачкой образцы были проанализированы с помощью сверхвысоковакуумный СТМ. Типичные СТМ изображения и одновременно полученные карты СТМ-Л для GaP:Be и ННК GaP:Si показаны на Рис. 9.

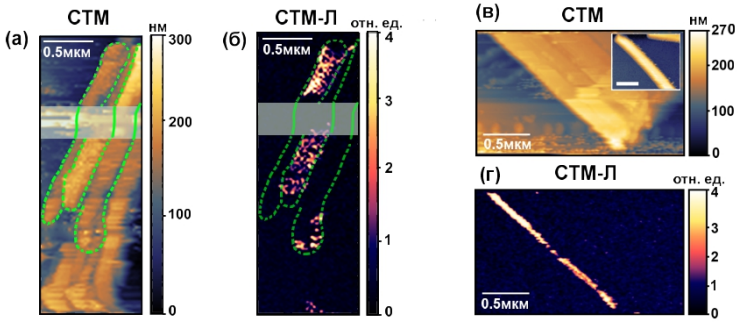

Рисунок 9 — СТМ изображения и одновременно записанные карты СТМ-Л от единочных ННК GaP:Be (а,б) и GaP:Si (в,г).

На изображении СТМ топографии образца ННК GaP:Be Рис. 9а можно увидеть три близко расположенные наноструктуры. Согласно карте СТМ-Л (Рис. 9б), соответствующей этой области, сигнал люминесценции,

индуцированный СТМ, не был обнаружен по всей длине ННК, а только в определенных локализованных областях. Это явление наблюдалось в нескольких ННК GaP:Be. На карте СТМ-Л, полученной от образца с ННК GaP:Si (Рис. 9в,г), напротив можно наблюдать относительно равномерное распределение сигнала ИСНТ вдоль ННК. Значительное размытие изображения наноструктуры GaP:Si на Рис. 9в обусловлено используемыми параметрами сканирования.

Для объяснения полученных результатов были рассмотрены различные механизмы люминесценции ННК с туннельным зазором. В случае излучения света под СТМ зондом можно рассмотреть два основных механизма генерации фотонов: (i) излучение света, вызванное неупругим туннелированием электронов в туннельном зазоре и (ii) электролюминесценция в GaP. Согласно первому механизму, электроны могут возбуждать оптические состояния в туннельном зазоре во время туннелирования («щелевая мода»), а релаксация этой моды может приводить к генерации фотонов. Чем выше локальная плотность оптических состояний (ЛПОС), тем более явно выражен этот механизм. В исследуемой системе ННК обеспечивают повышенную ЛПОС (в сравнении с планарным слоем пленки Ni).

Другим механизмом генерации излучения является электролюминесценция, которая возникает при инжекции “горячих” электронов в ННК GaP. В этом случае инжектированные электроны могут вызывать межзонный переход в прямозонном вюрцитном сегменте WZ-GaP в ННК GaP:Be. В случае же туннельной инжекции носителей в ННК GaP:Si со структурой цинковом обманки (ZB-GaP) возбуждаются излучательные переходы с уровня легирующей примеси Si. При этом, несмотря на непрямозонную энергетическую структуру ZB-GaP, изменение импульса электрона происходит в результате взаимодействия электрона с локализованными атомами легирующей примеси.

Результаты исследования эффекта СТМ-Л показывают принципиальное различие между ННК GaP:Be и GaP:Si. При легировании ННК бериллием СТМ-индуцированная люминесценция возбуждается только в определенных областях. Легирование ННК кремнием, напротив, приводит к генерации фотонов по всей их длине. Исходя из сравнения наблюдений СТМ-Л с данными ФЛ, ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии можно предположить, что локализованный в области торца ННК сигнал СТМ-Л от GaP:Be ННК обусловлен прямозонными межзонными переходами в включениях GaP, стабилизированных в фазе вюрцита.

В **четвертой главе** решается задача разработки методов создания твердотельных нанопор (как в составе мембраны, так и еденичных пор), а также методов исследования ионного транспорта через созданные наноструктуры. Кроме того, в представленной главе рассматривается влияние электрического поля и оптического излучения на транспорт ионов через нанопористые мембраны и единичные твердотельные нанопоры.

В первой части главы исследовались нанопористые мембраны из волокон оксида алюминия без проводящего покрытия и с проводящим углеродным покрытием (Nafen и C-Nafen мембраны соответственно). Для изготовления мембран использовался материал Nafen (Алюминан™, ООО «Наносинтез»), представляющий собой массивы сонаправленных волокон оксида алюминия диаметром 8-12 нм и длинной до нескольких сантиметров. Мембраны были изготовлены методом фильтрации коллоидного раствора, содержащего фрагменты волокон Nafen, с последующей сушкой. Типичное изображение поверхности C-Nafen мембраны, полученные средствами растровой электронной микроскопии (РЭМ), показано на Рис. 10а. Микроструктура мембран достаточно однородна, в плоскости поверхности мембран не наблюдается преимущественной ориентации нановолокон. Наличие проводящего слоя на поверхности пор было доказано прямым измерением проводимости поверхности. Электрическая проводимость образцов C-Nafen мембран определялась четырехточечным методом с использованием потенциостата/гальваностата. Среднее удельное сопротивление C-Nafen мембран находится на уровне 0.002 Ом·м, что характерно для углеродных материалов. При этом мембраны без углеродного слоя являются диэлектрическими. В спектре комбинационного рассеяния C-Nafen мембраны после нанесения углеродного покрытия наблюдаются два ярко выраженных пика в области 1325 и 1590 $см^{-1}$, соответствующие D и G пикам углеродных материалов.

Текстурные характеристики полученных мембран исследовались методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Удельная поверхность мембраны в исходном состоянии составила 146 $м^2/г$, а после нанесения углерода - 107 $м^2/г$, что на 27% ниже начального значения. Распределение пор по размерам рассчитано из адсорбционной ветви изотермы на основании модели BJH. В экспериментах наблюдалось уменьшение размера пор мембраны в результате нанесения углерода на ее поверхность. Максимум распределения смещается из положения 28 нм в положение 16 нм. Также следует отметить уменьшение общего удельного объема пор на 36 % от 0.76 $см^3/г$ до 0.49 $см^3/г$. На следующем этапе работы исследовались селективные свойства полученных мембран. Экспериментальное исследование ионной селективности Nafen и C-Nafen мембран осуществлялось путем измерения разности потенциалов между двумя полуячейками с различными концентрациями хлорида калия, разделенными мембраной (Рис. 10б,в). Концентрация в правой полуячейке была фиксирована (C_R=1 мМ и C_L=10 мМ), в то время как концентрация в левой полуячейке изменялась от значения C_R до 4,2 М.

Ионная селективность полученных мембран была исследована потенциометрическим методом с последующим определением объемной плотности фиксированного заряда на основе модели Теорелла–Мейера–Сиверса. Установлено, что Nafen мембрана без углеродных слоев обладает низкой

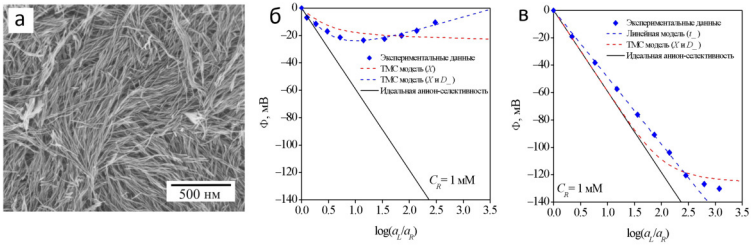

Рисунок 10 — (а) - РЭМ изображения Nafen мембран после (б) нанесения углеродного слоя. Зависимость мембранного потенциала от логарифма отношения активностей в левой и правой полуячейках для (б) - Nafen и (в) C-Nafen мембраны.

плотностью фиксированного заряда (15 мМ), и, как следствие, низкой селективностью по отношению к аниону. Показано, что формирование углеродного слоя приводит к значительному увеличению плотности фиксированного заряда мембраны до 1021 мМ и повышению селективности по отношению к аниону. Числа переноса, определенные при концентрации 10 мМ в одной полуячеек, составили 0,94 и 0,06 для аниона и катиона, соответственно. Установлено, что фиксированная плотность заряда возрастает с увеличением концентрации электролита. Существенное увеличение селективности мембраны по отношению к аниону Cl^- после нанесения углеродного покрытия может быть объяснено адсорбцией ионов K^+ на дефекты углеродной структуры, а также с более полным перекрытием двойных электрических слоев за счет уменьшения размера пор. На следующем эта-

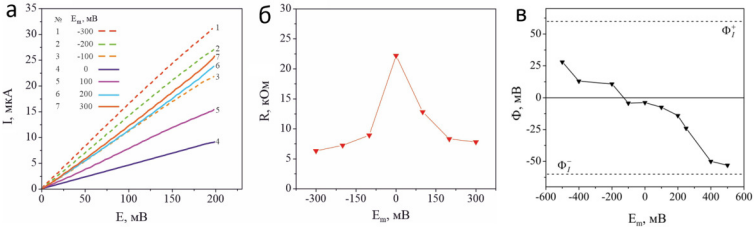

Рисунок 11 — (а) ВАХ описывающие ионный транспорт через мембрану. Кривые получены при различных потенциалах E_m, подаваемых на мембрану. (б) Зависимость сопротивления мембраны от внешнего потенциала. Результаты получены в водном растворе 0,001 М KCl.(в) - зависимость мембранного потенциала Ф от поляризующего внешнего электрического поля.

пе работ была продемонстрирована возможность изменения селективных и проводящих свойств мембран из волокон оксида алюминия с помощью внешнего электрического поля. С помощью метода циклической вольтамперометрии установлено, что в интервале поляризующих напряжений от –500

до +800 мВ в водных растворах солей NaCl и KCl на поверхности C-Nafen мембраны не происходит окислительно-восстановительных реакций. Емкость мембраны при этом составила порядка 10 Ф/г. Для исследования влияние внешнего электрического поля на проводимость нанопор, проводящая мембрана подключалась к потенциостату и к ней прикладывалось напряжение относительно внешнего электрода сравнения. Было показано, что сопротивление мембраны уменьшается с 22 до 6 кОм при приложении к ее проводящей поверхности внешнего потенциала. Это объясняется увеличением концентрации противоионов в порах мембраны.

На Рисунке 11в представлена зависимость мембранного потенциала Ф от внешнего поляризующего потенциала E_m), при концентрациях фонового электролита 1 и 0,1 мМ NaCl слева и справа от мембраны соответственно. Пунктирными линиями отмечены значения потенциалов для случая идеальной катион- или анион-селективной мембраны. Из графика видно, что в области положительных внешних потенциалов мембранный потенциал $\Phi > 0$, что свидетельствует о селективности по отношению к аниону. При достаточно больших отрицательных внешних потенциалах мембранный потенциал $\Phi < 0$, что соответствует селективности по отношению к катиону. Изменение внешнего потенциала в диапазоне от -500 до +500 мВ приводит к изменению мембранного потенциала от +28 до -53 мВ соответственно. Такое поведение можно объяснить следующим образом: при отрицательной поляризации мембраны на поверхности пор формируется отрицательный заряд, что приводит к увеличению концентрации катионов в порах (катион-селективная мембрана). В случае положительной поляризации в порах накапливаются анионы, в результате чего мембрана становится анион-селективной. С помощью ТМС модели были найдены значения объемного и поверхностного заряда стенок поры, эквивалентные приложенному потенциалу. Проделанные исследования позволяют утверждать, что в рамках данной работы был реализован управляемый транспорт ионов через проводящую керамическую мембрану с углеродным покрытием.

Разработанная методика позволила обратимо изменять селективные свойства мембран с проводящей поверхностью с помощью приложения внешнего потенциала. Однако, данный подход обладает ограничением, связанным с протеканием Фарадеевских процессов на стенках пор при относительно высоких прикладываемых поляризующих потенциалах. Вторая часть данной главы посвящена исследованию возможности управления транспортными свойствами единичных твердотельных нанопор с помощью воздействия на них внешнего оптического излучения.

В рамках исследования для формирования чипов с единичными твердотельными нанопорами была разработана методика, основанная на комбинации методов оптической, электронной литографии, а также различных процессов постобработки. Типичное изображение полученного

образца представлено на Рис. 12а. Средний диаметр получаемых твердотельных нанопор варьировался от 4 до 15 нм, при этом его контроль осуществлялся путем изменения времени воздействия электронного луча в ПЭМ, а также степенью фокусировки последнего.

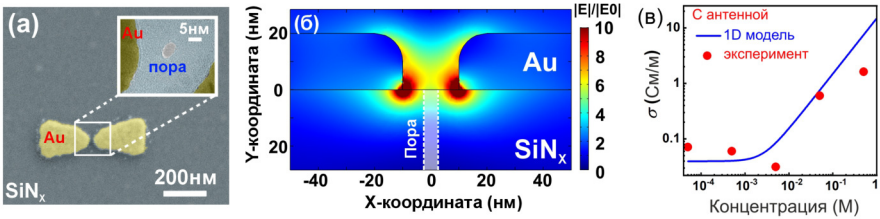

Рисунок 12 — (а) - типичное РЭМ изображение антенны-бычочки и нанопоры в SiN_x мембране; (б) - рассчитанное распределение амплитуды электромагнитного поля вблизи наноантенны на длине волны 657 нм, (в) - Зависимость проводимости (σ) твердотельной нанопоры от концентрации фонового электролита.

Комбинация твердотельной нанопоры и треугольной антенны-бабочки хорошо известный подход. Плазмонные структуры в форме бабочки способны формировать чрезвычайно локализованное электромагнитное поле ($|E|^2$) усиливая его до 10^4 раз. Такая уникальная особенность делает этот класс структур перспективным для практических применений. Для характеризации плазмонных свойств полученных наноантенн было проведено численное моделирование с использованием программного пакета Comsol Multiphysics. Согласно результатам расчетов, представленных на Рис. 12б, используемая в работе Au бабочка позволяет сфокусировать оптическое излучение не только в зазоре между треугольными половинами, но и в области поры ниже положения антенны. Такая конфигурация поля позволяет концентрировать энергию в области поры, избегая паразитного нагрева в зазоре антенны.

На следующем этапе были исследованы транспортные свойства полученных твердотельных нанопор с помощью измерения их ионной проводимости. Согласно полученным экспериментальным данным, наличие плазмонной наноантенны не влияет на проводимость твердотельной нанопоры при различных концентрациях электролита. Как видно из рисунка Рисунка 12в, в диапазоне концентраций 0,1-10 мМ удельная проводимость (σ) нанопоры практически не меняется и остается на уровне 0,06 См/м. При концентрациях 0,01-1 М удельная проводимость растет с увеличением концентрации, а при значении 1 М она достигает 7 См/м. Этот эффект объясняется перекрытием двойных электрических слоев (ДЭС) на стенках нанопор. При низких концентрациях раствора ДЭС перекрывает поры, поскольку его толщина значительно превышает диаметр пор (на несколько

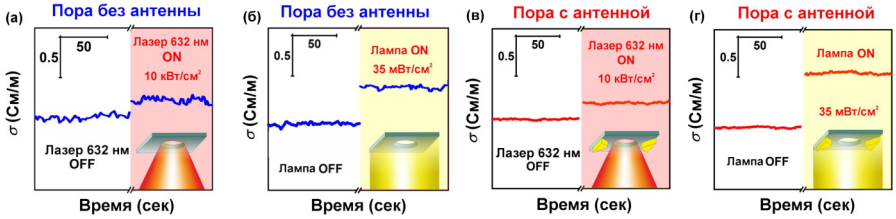

Рисунок 13 — Зависимость удельной ионной проводимости (σ) от оптического излучения для поры диаметром 5 нм (а), (б) без и (в), (г) с плазмонной наноантенной. Графики (а) и (в) показывают влияние лазерного излучения на проводимость, графики (б) и (г) - влияние облучения галогенной лампой на проводимость поры.

порядков). Таким образом при относительно низких концентрациях рабочего раствора проводимость поры является постоянной. При дальнейшем росте концентрации, толщина ДЭС уменьшается, а их перекрытие внутри поры исчезает, что приводит к увеличению проводимости. Так характер изменения проводимости в зависимости от концентрации электролита становится похожим на поведение σ объемного раствора. Полученные кривые были аппроксимированы одномерной (1D) моделью с постоянным поверхностным зарядом [A6]. Результаты моделирования позволили определить эффективный диаметр поры, а также удельный поверхностный заряд на ее стенках, значение которого составило 0,8 мКл/м^2 для поры без наноантенны и 0,5 мКл/м^2 для поры с антенной-бабочкой.

В ходе работы исследовалось влияние оптического излучения на транспортные свойства единичной твердотельной нанопоры. Для этих целей использовалось 2 типа чипов: 1. чип с единичной нанопорой диаметром 5 нм интегрированной с плазмонной антенной-бабочкой; 2. чип с аналогичной порой без наноантенны. В ходе эксперимента исследовалась зависимость ионного тока от наличия оптического излучения при фиксированном напряжении. Лазерное излучение фокусировалось на нанопоры с помощью обьектива. На Рисунке 12а, в видно, что лазерное излучение с длиной волны 632 нм и плотностью мощности 10 кВт/см^2 увеличивает ионный ток через нанопору (изменение проводимости составляет 6%). Причем этот эффект более заметен для плазмонных нанопор, где изменение проводимости составляет 10%.

В ходе работы было обнаружено, что облучение нанопор несфокусированной галогеновой лампой с широким спектром приводит к еще более существенному изменению их ионной проводимости. Как показано на Рисунке 12б облучение образца лампой с плотностью мощности 35 мВт/см^2 приводит к увеличению удельной проводимости нанопоры без антенны на 21%. В то время как плазмонная пора с антенной-бабочкой увеличила проводимость на 35% при воздействии низкоинтенсивного излучения

галогеновой лампы. Обнаруженный в ходе работы эффект увеличения проводимости при воздействии широкополосным источником света не претерпевал изменений с течением времени (вплоть до сотен секунд), измеряемый ток не уменьшался до исходных значений. Отметим, что коэффициент усиления ионной проводимости нанопоры соответствует коэффициенту усиления интенсивности света наноантенной. Геометрические параметры плазмонных антенн могут оказывать значительное влияние на ионную проводимость поры при освещении светом. В данной главе показано, что целесообразнее освещать поры широкополосным белым светом, поскольку поверхностные состояния SiN_x могут возбуждаться в широком энергетическом спектре. Как показывают описанные эксперименты, основное влияние на проводимость поры оказывает не только интенсивность излучения, но и его широкий спектральный состав.

Наблюдаемое явление увеличения удельной проводимости нанопоры под действием оптического излучения можно объяснить двумя способами. Во-первых наличием локального нагрева в области поры, а во-вторых изменением поверхностного заряда стенок поры под действием оптического излучения. Прямое измерение температуры рабочего раствора в ячейке при облучении как лазером, так и галогеновой лампой не выявило значительного нагрева. В данном случае нагрев составил всего несколько градусов, что недостаточно для обнаруженных изменений проводимости поры. Однако, наличие плазмонной антенны вблизи поры может приводить к существенному локальному нагреву системы, окружающей пору. Окружение нанопоры включает жидкость в зазоре наноантенны, золотую наноантенну, SiN_x мембрану. В текущей главе детально оценивается вклад от всех трех компонентов и делается обоснованный вывод о том, что их нагрев не способен приводить к наблюдаемым изменениям проводимости. Таким образом, наблюдаемое фотоиндуцированное изменение проводимости нанопор при облучении галогенной лампой с относительно низкой интенсивностью связано с изменением заряда стенок нанопор SiN_x.

В работе был оценен вклад различных спектральных диапазонов оптического излучения в изменение проводимости нанопоры. Было установлено, что излучение длинной волны $<$600 нм и $>$600 нм влияют на ионную проводимость нанопор схожим образом. Известно, что аморфные тонкие пленки SiN_x имеют большое количество поверхностных дефектных состояний, которые могут формировать заряды под воздействием света. Энергетические состояния соответствующие оборванным связям Si- и связанным с N- центрам находятся в запрещенной зоне SiN_x. Таким образом в данной области энергий поверхность мембраны имеет повышенную локальную плотность электронных состояний (ЛППЭС). Широкополосное излучение галогенной лампы может эффективно поглощаться этими состояниями, что приводит к формированию дополнительного заряда на

стенках нанопоры. В то же время лазерное излучение может селективно возбудить лишь ограниченное количество состояний с соответствующей энергией (соответствующей длинам волн 534 и 632 нм). Таким образом, широкополосное излучение с относительно низкой мощностью может оказывать более заметное влияние на формирование заряда на поверхности SiN_x мембраны по сравнению с мощным лазерным воздействием.

В заключительной части четвертой главы делается вывод о том, что, доминирующим механизмом в наблюдаемом увеличении проводимости нанопор являются фотоиндуцированные поверхностные процессы. В пользу этого говорит и тот факт, что эффект увеличения проводимости наиболее заметен при облучении поры в широком спектральном диапазоне. Плазмонная структура фокусирует падающий свет в окрестности нанопоры и увеличивает интенсивность света, поглощаемого поверхностными состояниями стенки нанопоры. Это приводит к повышению заряда поверхностных состояний и, как следствие, к изменению проводимости поры.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

- Реализована методика непрямого наблюдения оптического излучения индуцированного неупругим туннелированием электронов с помощью регистрации и анализа ВАХ туннельного контакта.
- Методами СТМ-Л и СТС визуализирована локальная плотность оптических состояний золотой наноантенны в форме диска. Показано, что экспериментальные данные находятся в согласии с результатами численного моделирования собственных оптических мод данной структуры.
- Разработана методика СТМ нанолитографии, с помощью которой созданы гибридны Si/Au наноантенны. Показано, что полученные структуры могут эффективно генерировать оптическое излучение при контакте с СТМ зондом в двух режимах. При низких напряжениях смещения (менее 3 В) излучение происходит за счет эффекта НТЭ, а при высоких (более 3 В) наблюдается электролюминесценция наноструктурированного кремния.
- Исследованы упорядоченные массивы золотых наноструктур (нанобампов), полученных методом фемтосекундной лазерной печати. Показано, что данные структуры могут быть основой для создания перестраиваемого (в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах)электроуправляемого источника излучения на основе эффекта НТЭ.
- Реализован нанормазмерный электроуправляемый источник оптического излучения, интегрированный в GaP волновод. Были исследованы ННК GaP с переменной кристаллической структурой, зависящей от типа легирования атомами Si или Be, что

позволило управлять эмиссионными свойствами и связывать рождаемый свет непосредственно с волноводной модой ННК, что перспективно для создания интегральных фотонных устройств на основе ННК.

- Реализована методика управления ионным транспортом в нанопористых мембранах с проводящим покрытием, с помощью приложения внешнего электрического поля. Экспериментально установлено, что изменение внешнего потенциала в диапазоне от –500 до +500 мВ приводит к изменению селективных свойств C-Nafen мембраны от катиона к аниону.
- Разработана методика создания единичных твердотельных нанопор на основе кремниевых чипов со свободноподвешенной мембраной SiN_x толщиной от 25 нм.
- Реализована методика управления транспортом ионов через единичную твердотельную нанопору с помощью оптического излучения широкого спектрального диапазона и относительно малой мощности. Показано, что ключевую роль в данном процессе играют фотоиндуцированные заряды на стенках поры.

Публикации автора по теме диссертации

A1. Indirect Detection of the Light Emission in the Local Tunnel Junction / D. V. Lebedev [et al.] // Phys. Status Solidi RRL. — 2020. — Vol. 14, no. 3. — P. 1900607.

A2. Femtosecond Laser-Printed Gold Nanoantennas for Electrically Driven and Bias-Tuned Nanoscale Light Sources Operating in Visible and Infrared Spectral Ranges / D. V. Lebedev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2023. — Vol. 14, no. 22. — P. 5134—5140.

A3. Scanning Tunneling Microscopy-Induced Light Emission and I(V) Study of Optical Near-Field Properties of Single Plasmonic Nanoantennas / D. V. Lebedev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2021. — Vol. 12, no. 1. — P. 501—507.

A4. Nanoscale Electrically Driven Light Source Based on Hybrid Semiconductor/Metal Nanoantenna / D. V. Lebedev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2022. — May. — Vol. 13, no. 20. — P. 4612—4620.

A5. Electrically-Driven Light Source Embedded in a GaP Nanowaveguide for Visible-Range Photonics on Chip / D. V. Lebedev [et al.] // Adv. Opt. Mater. — 2024. — July. — Vol. 12, no. 25. — P. 2400581.

A6. Focused ion beam milling based formation of nanochannels in silicon-glass microfluidic chips for the study of ion transport / D. V. Lebedev [et al.] // Microfluid. Nanofluid. — 2021. — Vol. 25, no. 6. — P. 1—10.

A7. Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes for Selective Ion Transport / V. S. Solodovnichenko [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2017. — Vol. 19, no. 11. — P. 1700244.

A8. Ultra-Low Intensity Light-Driven Ionic Conductivity through a Plasmonic Nanopore / D. V. Lebedev [et al.] // ACS Appl. Nano Mater. — 2024. — Vol. 7, no. 14. — P. 16172—16181.

A9. Registration of Functioning of a Single Horseradish Peroxidase Macromolecule with a Solid-State Nanopore / Y. D. Ivanov [et al.] // Int. J. Mol. Sci. — 2023. — Vol. 24, no. 21. — P. 15636.

A10. Solid-State Nanopore-Based Nanosystem for Registration of Enzymatic Activity of a Single Molecule of Cytochrome P450 BM3 / Y. D. Ivanov [et al.] // Int. J. Mol. Sci. — 2024. — Vol. 25, no. 19. — P. 10864.

A11. Enhancement of ionic conductivity in electrically conductive membranes by polarization effect / I. A. Kharchenko [et al.] // Electrochim. Acta. — 2024. — Vol. 506. — P. 144994.

A12. Coupled thermal analysis of carbon layers deposited on alumina nanofibres / V. S. Solodovnichenko [et al.] // Thermochim. Acta. — 2019. — Vol. 675. — P. 164—171.

A13. On the origin of membrane potential in membranes with polarizable nanopores / I. I. Ryzhkov [et al.] // J. Membr. Sci. — 2018. — Vol. 549. — P. 616—630.

A14. Induced-Charge Enhancement of the Diffusion Potential in Membranes with Polarizable Nanopores / I. I. Ryzhkov [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2017. — Vol. 119, no. 22. — P. 226001.

A15. Registration of activity of a single molecule of horseradish peroxidase using a detector based on a solid-state nanopore / Y. D. Ivanov [et al.] // Biomeditsinskaya Khimiya. — 2024. — Vol. 70, no. 5. — P. 349—355.

A16. Glass/Au Composite Membranes with Gold Nanoparticles Synthesized inside Pores for Selective Ion Transport / D. Lebedev [et al.] // Materials. — 2020. — Vol. 13, no. 7. — P. 1767.

A17. Experimental and Modelling Study of Ionic Selectivity in Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes / I. Ryzhkov [et al.] // Chemical Engineering Transactions. — 2017. — Vol. 60. — P. 253—258.

A18. Влияние оптического излучения различной длины волны на транспортные характеристики тонких sin-мембран с интегрированными единичными нанопорами / П. К. Афоничева [и др.] // Письма в журнал технической физики. — 2023. — Т. 23, № 49. — С. 35—37.

A19. Исследование фотоиндуцированных процессов в единичных твердотельных нанопорах с интегрированными плазмонными структурами / Н. В. Ваулин [и др.] // Физика твердого тела. — 2023. — Т. 12, № 65. — С. 2201—2204.

A20. Формирование наноструктур Au/Si методом токовой литографии в сканирующем туннельном микроскопе / Д. В. Лебедев [и др.] // Письма в журнал технической физики. — 2022. — Т. 12, № 48. — С. 15—18.

A21. *Лебедев, Д. В.* Композитные пористые стеклянные мембраны, содержащие золотые наночастицы, полученные методом лазерного осаждения металла из раствора / Д. В. Лебедев, И. Н. Анфимова, Т. В. Антропова // Письма в журнал технической физики. — 2021. — Т. 17, № 47. — С. 6—9.

A22. Создание микро- и наноканалов на поверхности кремниевых чипов методами оптической и ионной литографии / Д. В. Лебедев [и др.] // Научное приборостроение. — 2019. — Т. 29, № 4. — С. 57—61.

A23. Preparation and ionic selectivity of carbon-coated alumina nanofiber membranes / D. V. Lebedev [et al.] // Pet. Chem. — 2017. — Vol. 57, no. 4. — P. 306—317.

A24. Effect of Electric Field on Ion Transport in Nanoporous Membranes with Conductive Surface / D. V. Lebedev [et al.] // Pet. Chem. — 2018. — Vol. 58, no. 6. — P. 474—481.

A25. Детектирование единичных биомолекул с помощью твердотельного нанопорового SiN/Si-сенсора / Н. В. Ваулин [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2024. — Т. 58, № 9. — С. 471—473.

A26. Study of ion transport in single solid state nanopores formed by optical and ion lithography / N. V. Vaulin [et al.] // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. — 2023. — Vol. 16, no. 1.1. — P. 385—388.

A27. Investigation of ion transport in solid-state nanopores upon optical radiation / P. K. Afonicheva [et al.] // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. — 2023. — Vol. 16, no. 1.1. — P. 389—392.

A28. Регистрация активности единичных молекул аспарагиназы с помощью нанопорового детектора / Ю. Д. Иванов [и др.] // Вестник Государственного университета просвещения. Серия: Физика-Математика. — 2024. — № 1. — С. 20—32.

A29. Ultra-high vacuum formation of silver films for light-emitting tunnel junctions / V. A. Shkoldin [et al.] // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. — 2022. — Vol. 15, no. 3.2. — P. 31—31.

A30. Fabrication of silicon optical nanoantennas by ultrahigh vacuum STM lithography / V. A. Shkoldin [et al.] // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. — 2023. — Vol. 16, no. 1.2. — P. 103—107.

Список литературы

1. *Feynman, R. P.* There's Plenty of Room at the Bottom / R. P. Feynman // Engineering and Science. — 1960. — Vol. 23, no. 5. — P. 022—036.
2. Recent Trends and Advances of Silicon-Based Integrated Microwave Photonics / R. Maram [et al.] // Photonics. — 2019. — Vol. 6, no. 1. — P. 13.
3. Lithium niobate photonic-crystal electro-optic modulator / M. Li [et al.] // Nat. Commun. — 2020. — Vol. 11, no. 4123. — P. 1—8.
4. *Lambe, J.* Light Emission from Inelastic Electron Tunneling / J. Lambe, S. L. McCarthy // Phys. Rev. Lett. — 1976. — Окт. — Т. 37, № 14. — С. 923—925.
5. *Parzefall, M.* Light at the End of the Tunnel / M. Parzefall, L. Novotny // ACS Photonics. — 2018. — Vol. 5, no. 11. — P. 4195—4202.
6. Efficient light generation from enhanced inelastic electron tunnelling / H. Qian [et al.] // Nat. Photonics. — 2018. — Vol. 12. — P. 485—488.
7. Antenna-coupled photon emission from hexagonal boron nitride tunnel junctions / M. Parzefall [et al.] // Nat. Nanotechnol. — 2015. — Vol. 10. — P. 1058—1063.
8. *Berg, A. van den.* From microfluidic applications to nanofluidic phenomena / A. van den Berg, H. G. Craighead, P. Yang // Chem. Soc. Rev. — 2010. — Vol. 39, no. 3. — P. 899—900.
9. *Hou, X.* Biomimetic smart nanopores and nanochannels / X. Hou, W. Guo, L. Jiang // Chem. Soc. Rev. — 2011. — Vol. 40, no. 5. — P. 2385—2401.
10. Crystal structure of a voltage-gated sodium channel in two potentially inactivated states / J. Payandeh [et al.] // Nature. — 2012. — Vol. 486. — P. 135—139.
11. *Bobacka, J.* Potentiometric Ion Sensors / J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam // Chem. Rev. — 2008. — Vol. 108, no. 2. — P. 329—351.

12. *Tagliazucchi, M.* Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? / M. Tagliazucchi, I. Szleifer // Mater. Today. — 2015. — Vol. 18, no. 3. — P. 131—142.

13. *Guan, W.* Electric Field Modulation of the Membrane Potential in Solid-State Ion Channels / W. Guan, M. A. Reed // Nano Lett. — 2012. — Vol. 12, no. 12. — P. 6441—6447.

14. *Ouyang, W.* Universal amplification-free molecular diagnostics by billion-fold hierarchical nanofluidic concentration / W. Ouyang, J. Han // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2019. — Vol. 116, no. 33. — P. 16240—16249.

15. Increasing the accuracy of nanopore DNA sequencing using a time-varying cross membrane voltage / M. T. Noakes [et al.] // Nat. Biotechnol. — 2019. — Vol. 37. — P. 651—656.

16. Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope / T. Wang [et al.] // Nanotechnology. — 2011. — Vol. 22, no. 17. — P. 175201.

17. Electrically driven optical antennas / J. Kern [et al.] // Nat. Photonics. — 2015. — Vol. 9. — P. 582—586.