

*На правах рукописи*

**Мухин Иван Сергеевич**

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

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2019

Работа выполнена в Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики и Санкт-Петербургском национальном исследовательском академическом университете Российской Академии наук.

<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Вывенко Олег Федорович</b> доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургский государственный университет, профессор Физического факультета <b>Андреев Вячеслав Михайлович</b> доктор технических наук, профессор, член.- корр. РАН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, заведующий лабораторией Фотоэлектрических преобразователей <b>Александров Сергей Евгеньевич</b> Доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, заведующий кафедрой Физико-химия и технологии микросистемной техники
<b>Ведущая организация:</b>	Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится 04 июля 2019 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д002.034.01 на базе Института 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 [www.iaigas.ru](http://www.iaigas.ru). Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26, Институт аналитического приборостроения РАН, а/я 207.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Доктор физико-математических наук



Буляница А.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

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 и техники, как нанофотоника и наноплазмоника, наноэлектроника, спинтроника, нанобиотехнологии, квантовая электроника и криптография, полупроводниковые технологии, физика низкоразмерных систем и фотовольтаика невозможно без разработки новых 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, объединяющая подходы «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, литографии, методов манипулирования одиночными нанообъектами и их массивами и т.п.

Возможность управлением светом на наномасштабах является определяющей для элементов нанопотоники 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 управление 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 электрооптических 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 эффективного рассеяния волн оптических мод. Подобные лазерные структуры уже сегодня находят 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 высокоэффективных фотовольтаических структур 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 ростовыми методами, является

особенно гибким и эффективным инструментом проведения исследований по синтезу эпитаксиальных структур.

Подытоживая, приведенные выше факты подчеркивают **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:*

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

- создание и 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<sub>2</sub>;
- создание и развитие методик модификации микродисковых лазерных структур на основе квантовых точек в системе материалов A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> 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 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:*

- создание и 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;
- создание и развитие методик производства функциональных микро- и наноструктур в каналах микрофлюидных чипов, обеспечивающих захват и селекцию по размерам одиночных объектов, 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, MoS<sub>2</sub>) 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, зажатом между металлическими контактами, достигает рекордных значений  $2 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/В·с.
2. Комбинированный подход на основе методов 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 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.
6. 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:*

- на основе комбинации методов сканирующей электронной литографии на непроводящих подложках, термического испарения металлов в вакууме, плазмо-химического травления и модификации фемтосекундным (fs) лазерным излучением предложена методика, впервые позволившая создавать гибридные металл-диэлектрические наноструктуры с новыми оптическими свойствами;

- развита методика манипулирования микро- и нанообъектами при помощи металлического острия под действием сфокусированного электронного пучка в камере сканирующего электронного микроскопа или сфокусированного лазерного излучения в конфокальном лазерном сканирующем микроскопе. 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 MoS<sub>2</sub>) над подложкой. Экспериментально доказано, что в подвешенных по данному методу листах графена, зажатых между металлическими контактами, достигнута рекордная подвижность носителей заряда  $2 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/В·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. Переход режима роста от нановискера к нанотрубке происходит при превышении концентрации Si легирующей примеси уровня  $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>;

- предложена новая методика создания прототипов 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) в виде трапецеидального основания и массива параллельных нановискеров, и предложена математическая модель в форме системы линейных уравнений, описывающая процесс формирования структур;

- 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

вискеров с поперечным размером порядка 100 нм и длиной порядка 3 мкм не уменьшается при переходе от вакуумных условий к атмосферному давлению;

- предложена и апробирована 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:*

- развита 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, зажато между металлическими контактами, достигнута рекордная подвижность носителей заряда  $2 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/В·с;

- разработаны и апробированы методики создания спектрально селективных элементов для управления модовым составом и направленностью излучения микродисковых лазеров;

- 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 и апробирована методика его калибровки путем фиксации на вершине нановискера одиночных сфер калиброванной массы в диапазоне ( $10^{-14}$  –  $10^{-15}$ ) г;

- разработана и апробирована методика 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 исследований, изложенные в данной диссертации, докладывалась и обсуждалась 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), 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, использующих подходы «сверху-вниз», «снизу-

вверх» и манипулирование одиночными объектами. В данной главе представлены основные методы создания наноструктур и структур с квантово-размерными эффектами, введены основные термины и определения. В заключении 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.

С использованием предложенной методики созданы образцы широкополосных просветляющих покрытий на основе нанопор в оптически прозрачных материалах, а также плазмонные покрытия для увеличения эффективности захвата падающего света в тонкопленочных солнечных элементах (СЭ).

Реализация функциональных светоулавливающих 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 [4]. В ряде работ были предложены конструкции

металлических наноантенн, локализирующих энергию падающей электромагнитной волны вне данных наноантенн [5]. В частности, в работе [6] предложены конструкции подобных наноантенн в виде массивов серебряных крестов субмикронного размера, поддерживающих особые коллективные оптические моды, называемые домино-модами.

Объединяя подходы электронной литографии на непроводящих подложках, методы осаждения металлов и диэлектриков, взрывного удаления резиста, была разработана методика создания плазмонных покрытий, поддерживающих оптические домино-моды. На Рис. 1 а) представлено изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), массива серебряных наноантенн, сформированного на Si подложке. Форма элементов крестов наноантенн принималась трапецеидальной для увеличения ширины спектральной области, в которой наблюдалось возбуждение данных коллективных мод.

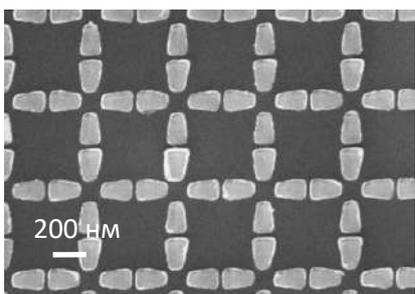


Рисунок 1. СЭМ изображение массива серебряных наноантенн на Si подложке, созданных с помощью электронной литографии на непроводящих подложках.

Результаты исследований массива серебряных наноантенн с помощью сканирующей ближнепольной оптической микроскопии с использованием металлизированного апертурного волоконного зонда подтвердили, что максимумы локализации энергии электромагнитной волны располагаются вне металлических наноструктур, что подтверждает возбуждение оптических коллективных домино-мод [A20].

Также в данной главе представлена разработанная комплексная методика, объединяющая подходы электронной литографии и плазмо-химического травления материалов, для создания элементов гибридной диэлектрической фотоники и полупроводниковых мез с одиночными квантовыми точками для однофотонных источников излучения.

Эффективным подходом к управлению магнитной компонентой света является применение диэлектрических материалов с высоким значением показателя преломления, например, Si. Ранее теоретически было показано, что из-

за отсутствия свободных носителей заряда в диэлектрических материалах возможно возбуждение в Si наноструктурах магнитных резонансов без появления омических потерь.

Объединяя методы электронной литографии, термического осаждения металла в вакууме и плазмо-химического травления в индуктивно-связанной плазме была разработана методика создания массива наноструктур из аморфного кремния с металлическими нанодисками на их вершине (см. СЭМ изображение на Рис. 2 а). Отметим, что при выбранных режимах травления кремниевые структуры обладают формой усеченного конуса.

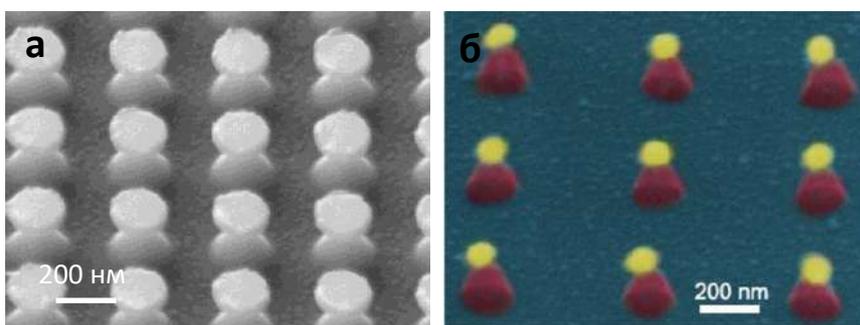


Рисунок 2. (а) СЭМ изображение кремниевых nanoоснований с металлическими нанодисками на их вершине. (б) СЭМ изображение массива гибридных наноструктур после облучения fs лазером (цвета изменены для наглядности).

б) СЭМ изображение массива гибридных наноструктур после облучения fs лазером (цвета изменены для наглядности).

При локальной обработке созданных металл-диэлектрических наноструктур с помощью сфокусированного лазерного излучения с короткими fs импульсами возможно контролируемое изменение формы металлической составляющей наноструктуры, без модификации ее диэлектрической части, что обусловлено существенной разностью в температурах плавления диэлектрических и металлических материалов. Например, для Si и Au разность в температурах плавления составляет более 350 °C. При плавлении металлического диска за счет сил поверхностного натяжения форма золотой наноструктуры при определенных условиях может стать сферической. Уникальные оптические свойства таких гибридных систем определяются спектральным перекрытием оптических Ми резонансов в металлической и кремниевой наноструктурах [7].

На Рис. 2 б) представлено СЭМ изображение массива гибридных наноструктур после облучения fs лазером, сформированных на подложках плавленого кварца. Видно, что форма золотой частицы является близкой к

сферической и диаметр золотой сферы менее диаметра основания кремниевого конуса. Исследования спектров рассеяния гибридных наноструктур с помощью оптической темнопольной микроскопии, до и после обработки fs лазерным излучением [A21], показали, что изменение спектров рассеяния гибридных структур связано со сдвигом спектрального положения резонанса Ми для золотой наночастицы и перекрытием его с резонансом кремниевого усеченного наноконуса.

В данной главе представлены результаты развития метода манипулирования одиночными микро- и наночастицами под сфокусированным электронным пучком или лазерным излучением в условиях вакуума или при атмосферном давлении.

Развиваемый метод манипулирования основывается на взаимодействии незаземленного металлического острья и наночастицы в присутствии сфокусированного электронного пучка в камере СЭМ. В режиме детектирования вторичных электронов острие подводится к наночастице на расстояние менее 10 нм или вводится в соприкосновение с ней. Под действием диэлектростатической силы наночастица «подхватывается» и фиксируется на незаземленном острие, экспонируемом сфокусированным электронным пучком. Далее острие с объектом манипулирования может быть перемещено в заданную точку пространства, например, в заданную область над другой подложкой. При соприкосновении наночастицы, расположенной на острие микроманипулятора, с подложкой может произойти «сброс» наночастицы, что завершает процесс перемещения. Точность процесса манипулирования составляет 50 нм.

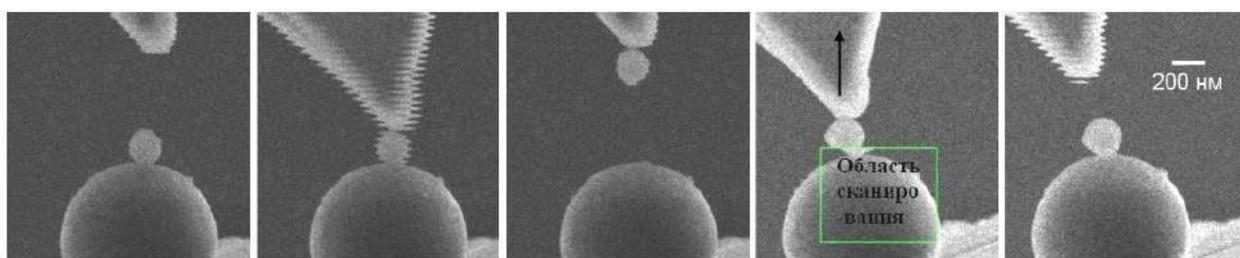


Рисунок 3. СЭМ изображения процесса манипулирования одиночной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  частицей диаметром 200 нм.

На Рис. 3 представлена серия СЭМ изображений, демонстрирующая процесс манипулирования одиночной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  частицей диаметром 200 нм. Экспериментально продемонстрирована возможность манипулирования наночастицами,

обладающими различной формы (не только сферической) и состоящими из различных материалов, включая W, Si, Au, BaTiO<sub>3</sub> и пр.

Развитие 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.

Предложенный метод манипулирования одиночными микро- и наночастицами открывает широкие возможности по созданию функциональных наноструктур различного назначения. Примеры применения метода манипулирования приведены в дальнейших главах работы.

В завершении второй главы описывается развитая методика манипулирования и подвешивания над поверхностью подложки одиночных листов двумерных материалов, основанная на применении мембран, оптической литографии, термического осаждения металлов в вакууме, взрывного удаления остатков резиста и жидкостного травления. Подвешивание чешуек двумерных материалов над поверхностью подложки позволяет минимизировать влияние эффекта близости подложки на транспортные свойства носителей заряда [A18].

На первом этапе на поверхности подложки Si/SiO<sub>2</sub> формировались нижние металлические контактные площадки микронных размеров с использованием методов оптической литографии, жидкостного травления и термического осаждения металлов. Далее, осуществлялся перенос одиночных чешуек двумерных материалов на данные контактные площадки. На следующем технологическом этапе формировались верхние контактные площадки. Подвешивание чешуек двумерных материалов над подложкой, зажатых между металлическими контактами, осуществлялся с помощью жидкостного травления оксидного слоя подложки.

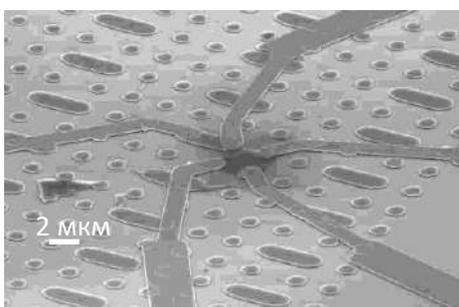


Рисунок 4. СЭМ изображение структуры на основе подвешенного графена, зажатого с двух сторон металлическими контактами.

На Рис. 4 представлено СЭМ изображение одиночной чешуйки графена, зажатой между металлическими контактными площадками и подвешенной на расстоянии 150 нм над подложкой. Для удаления остатков резистов и технологических загрязнений лист графена термически отжигался путем пропускания электрического тока. Подвижность носителей заряда в подвешенных листах графена достигала значений  $2 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/В·с, что более чем на порядок превосходит значение подвижности носителей заряда в листах графена, расположенных на Si/SiO<sub>2</sub> подложках.

Таким образом, комплексная комбинация методов электронной и оптической литографии, осаждения тонких слоев металлов, травления полупроводниковых слоев и диэлектриков позволяет создавать функциональные наноструктуры широкого назначения для элементов плазмоники, фотоники и наноэлектроники.

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.

С использованием методов осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров и метода манипулирования одиночными наночастицами, на поверхности резонаторов микродисковых лазеров были созданы металлические (Pt/C) и диэлектрические (Si) наноструктуры, выступающие в качестве оптических наноантенн, преобразующих энергию электро-магнитной моды резонатора в энергию излучения в дальнем поле.

На Рис. 5 а, б) представлены СЭМ изображения микродисковых лазеров, на боковой поверхности и верхней грани которых сформированы плазмонная и

диэлектрическая наноантенны в виде Pt/C цилиндра и Si сферы, соответственно. Оптическая мода лазерного резонатора взаимодействует с металлической или диэлектрической наноантенной, расположенной в непосредственной близости от боковой поверхности или верхней грани резонатора, возбуждая в антеннах поверхностный плазмон-поляритон или оптические резонансные магнитные и электрические дипольные моды, которые в свою очередь переходят в объемную волну (рассеиваются) на антеннах.

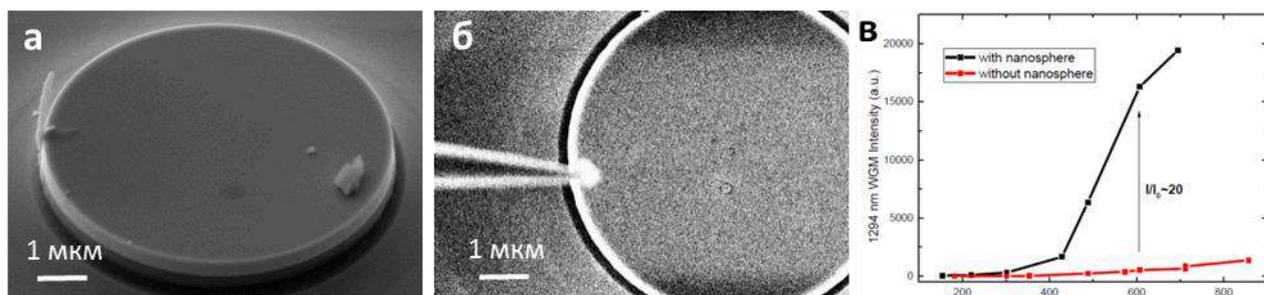


Рисунок 5. СЭМ изображения микродисковых лазеров с (а) металл-углеродной наноантенной, расположенной на боковой поверхности резонатора и (б) Si наноантенной, расположенной на верхней грани резонатора. (в) Зависимости интенсивности излучения доминантной оптической моды шепчущей галереи от мощности лазерной накачки для микродискового лазера до и после модификации Si наноантенной.

На Рис. 5 в) 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]. Представленные данные показывают, что для микрорезонатора с наноантенной интенсивность излучения лазера на доминантной моде увеличивается более чем в 20 раз, по сравнению с исходной интенсивностью излучения на той же моде.

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 введении локальных дефектов на верхней грани резонатора [8], что обеспечивает создание

дополнительных центров рассеяния и подавление части оптических мод в резонаторе.

В заключительной части данной главы представлены результаты применения разработанной комплексной методики, объединяющей сфокусированные электронный и ионный пучки, для модификации верхней грани микродискового лазерного резонатора.

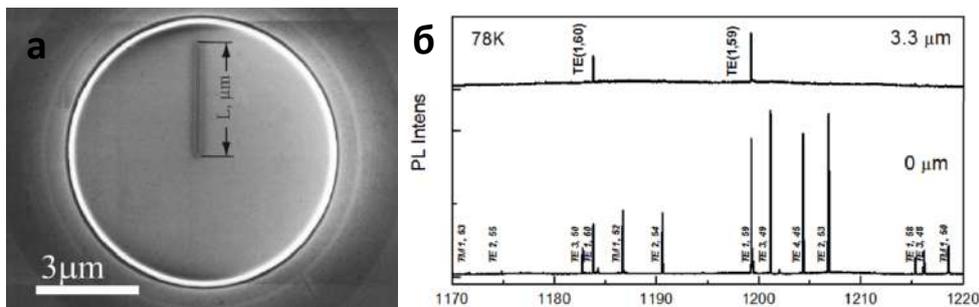


Рисунок 6. (а) СЭМ изображение микродискового резонатора с микроканавкой, протравленной с помощью объединения сфокусированных ионного и электронного пучков. (б) Спектры микрофотолюминесценции для микродискового лазера до ( $0 \mu\text{m}$ ) и после ( $3.3 \mu\text{m}$ ) формирования микроканавки на его поверхности.

На Рис. 6 а) представлено СЭМ изображение микродискового лазера диаметром  $8 \mu\text{m}$ , на верхней грани которого сформирована микроканавка длиной  $\sim 3,3 \mu\text{m}$ , шириной порядка  $\sim 200 \text{ nm}$  и глубиной  $\sim 10 \text{ nm}$ . Выбранное пространственное расположение канавки обеспечивает частичное подавление оптических мод резонатора с большим значением радиального числа.

На Рис. 6 б) представлены спектры микрофотолюминесценции до и после модификации микродискового лазера [A8]. На исходном спектре излучения вблизи доминантной моды присутствуют оптические моды с различными значениями радиального числа (отмечены цифрами у соответствующих пиков). На спектре микрофотолюминесценции после модификации остаются только моды с главным радиальным числом равным 1, при этом увеличивается спектральное расстояние между модами. Отметим, 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, комплексная методика на основе осаждения материала и манипулирования одиночными частицами под действием сфокусированного электронного пучка, а также технологии сфокусированного ионного пучка, позволяет создавать на исходной поверхности функциональные наноструктуры, в частности, центры оптического рассеяния и наноантенны, локализованные на поверхности микродисковых резонаторов полупроводниковых лазеров, что обеспечивает управление модовым составом и диаграммой направленности лазерного излучения.

**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. 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.

Метод формирования наноструктур под действием сфокусированного электронного пучка заключается в разложении молекул газа-прекурсора или углеводородов при взаимодействии со вторичными электронами, рождаемыми при рассеянии энергии первичного электронного пучка в образце. Перемещая точку фокусировки электронного пучка в пространстве, можно формировать многомерные наноструктуры, состоящие из одиночных нановискеров.

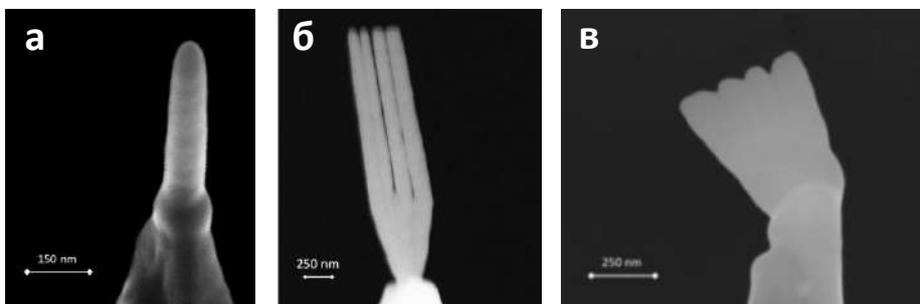


Рисунок 7. СЭМ изображения наноструктур, сформированных на вершине кремниевого

кантилевера под действием сфокусированного электронного пучка, в виде нановискера (а), нановилки (б) и наноскальпеля (в).

Развитый метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка позволил сформировать как одиночные нановискеры (1D), расположенные в заданных местах (Рис. 7 а), так и 2D, 3D наноструктуры, составленные из нановискеров, включая нановилку и наноскальпель (Рис. 7 б, в).

В соответствии с предложенной математической моделью переход режима роста от структуры в виде наноскальпеля к структуре типа нановилки обусловлен выигрышем в поверхностной энергии. На первом этапе роста нановилки формируется пьедестал в виде призмы субмикронного размера, который затем распадается на несколько близко расположенных параллельных нановискеров (Рис. 7). Так, при достижении определенной длины пьедестала форма нановилки формируемой наноструктуры становится энергетически предпочтительней перед формой наноскальпеля (которая является продолжением роста длины пьедестала), ввиду того, что поверхностная энергия растущего наноскальпеля становится больше, чем поверхностная энергия растущей нановилки при равенстве их объемов.

В работе представлена развитая методика исследования механических свойств созданных углеродных наноструктур в условиях вакуума камеры СЭМ при возбуждении и детектировании собственных механических колебательных мод наноструктур. На Рис. 8 б) представлено СЭМ изображение одиночного С вискера (см. Рис. 8 а), локализованного на вершине W острия, в котором возбуждены механические колебания на первой резонансной моде.

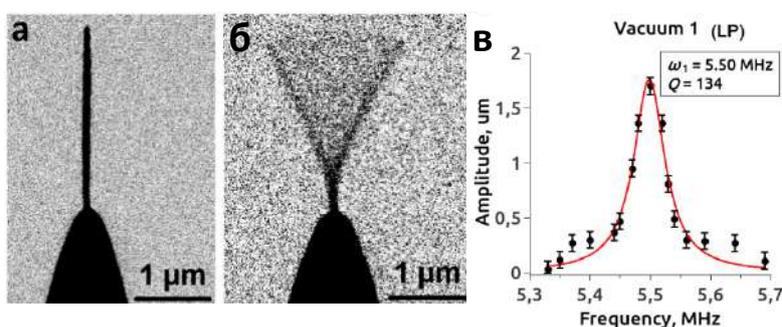


Рисунок 8. (а) СЭМ изображение одиночного С вискера, локализованного на вершине W острия. СЭМ изображение возбужденных механических колебаний (б) и АЧХ (в)

одиночного С вискера. АЧХ аппроксимирована с помощью функции Лоренца.

Анализ экспериментально полученных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) колебаний одиночных углеродных нановискеров, сформированных на вершинах металлических острий (см. Рис. 8 в), и применение

уравнений, описывающих колебания зажатой с одного конца балки, позволили оценить значение модуля Юнга материала на уровне  $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$  Па.

Исследования механических колебаний одиночного вискера на вершине металлического острья также проводились и при условиях с применением конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Разрешение данного метода уступает разрешению СЭМ, однако достаточно для проведения исследований по визуализации формы АЧХ. Показано, что на воздухе добротность колебаний С вискера не уменьшалась, а в некоторых случаях даже увеличивалась, по сравнению с колебаниями той же структуры в вакууме в камере СЭМ. Данный эффект объясняется тем фактом, что система «углеродный вискер – металлическое острие» является системой связанных осцилляторов, поведение которых может сильно отличаться от режимов колебаний одиночного линейного осциллятора. В соответствии с предложенной математической моделью, наличие тонкого слоя воды на поверхностях вискера и острья, всегда формируемого на любых поверхностях при условиях, может изменять силу связи осцилляторов и, как следствие, добротность связанных колебаний.



Рисунок 9. СЭМ изображение углеродного нановискера с наноловушками, в которых методом переноса под действием сфокусированного электронного пучка зафиксированы наночастицы.

Комплексная методика на основе метода осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка и метода переноса наночастиц металлическим острием, экспонируемым электронным пучком, позволила создать, исследовать и откалибровать резонансный детектор масс на основе одиночного углеродного нановискера с наноловушками, сформированного на вершине вольфрамового острья (Рис. 9). Анализ сдвига АЧХ колебаний нанорезонатора до и после фиксации одиночных наносфер калиброванной массы на его конце с ловушками позволил провести калибровку сенсора масс и оценить чувствительность метода на уровне  $(10^{-15} - 10^{-14})$  г.

Созданный метод формирования и локализации одиночных металл-углеродных наноструктур на вершинах твердотельных острий позволил создать и апробировать функциональные зонды с улучшенными характеристиками для сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В частности, двумерные углеродные наноструктуры (в виде наноплоскости-наноскальпеля), локализованные на вершине пирамиды кантилевера, обладают повышенной механической устойчивостью и могут быть использованы при модификации поверхности мягких материалов с помощью зондовой силовой литографии. Показано, что такие углеродные наноструктуры могут эффективно использоваться при создании дифракционных решеток на поверхности тонких пленок золота, а также применяться при препарировании мембран одиночных клеток.

Предложенная методика роста наноструктур позволила реализовать СЗМ зонды с высоким аспектным отношением на основе одиночных Pt/C нановискеров, локализованных на вершинах пирамид кремниевых кантилеверов. Данные функционализированные зонды обладают преимуществами при исследовании профиля дна глубоких микро- и наноканалов методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Экспериментально показано, что при исследовании гидрофильных поверхностей с суб – 100-нм особенностями рельефа наблюдается не только улучшение пространственного разрешения АСМ, но и возникает эффект инверсии АСМ изображений, получаемых с помощью зондов с Pt/C вискерами и стандартных Si кантилеверов. При сканировании модельных объектов с заданным профилем поверхности продемонстрировано, что именно Pt/C модифицированные зонды обеспечивают корректную визуализацию поверхности образца. Данный эффект связан с гидрофильностью Pt/C вискера, которая обеспечивает проникновение в глубокие нанопоры, заполненные водой, в то время как стандартный Si кантилевер, обладающий более гидрофобными свойствами, скорее визуализирует профиль мениска воды, всегда заполняющей нанопоры с гидрофильными стенками на воздухе. При уменьшении радиуса канала нанопоры с гидрофильными стенками возможно изменение кривизны мениска воды с вогнутой на выпуклую [9] и, как следствие, возникновение инверсии АСМ контраста при визуализации стандартным Si кантилевером.

Таким образом, показано, что метод осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов-прекурсоров позволяет формировать одиночные нановискеры, а также 2D и 3D структуры на их основе с заранее заданным пространственным расположением, что находит свое применение при создании резонансных детекторов масс и функциональных СЗМ зондов с улучшенными характеристиками. Комплексный подход, объединяющий осаждение материала на вершине нановискеров и перенос наночастиц под действием сфокусированного электронного пучка позволяет проводить калибровку детекторов масс.

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 возможностями [10].

Фиксацию объектов с микронными и субмикронными размерами в каналах микрофлюидных чипов можно осуществлять при протекании жидкости через каналы, ширина которых меньше латеральных размеров исследуемых частиц. Ловушкой для захвата одиночных биообъектов может выступать наноканал с заходами микронного размера. Заход представляет 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.

Модифицированная технология травления сфокусированным ионным пучком позволила создать в стеклянных микрофлюидных чипах системы наноканалов с заходами, расположенными между двумя микроканалами чипа. Ширина наноканалов составляла 250 нм, глубина превышала 2 мкм, стороны трапеции захода составляют 0,5 мкм и 1,5 мкм. СЭМ изображения созданных наноканалов представлены на Рис. 10.

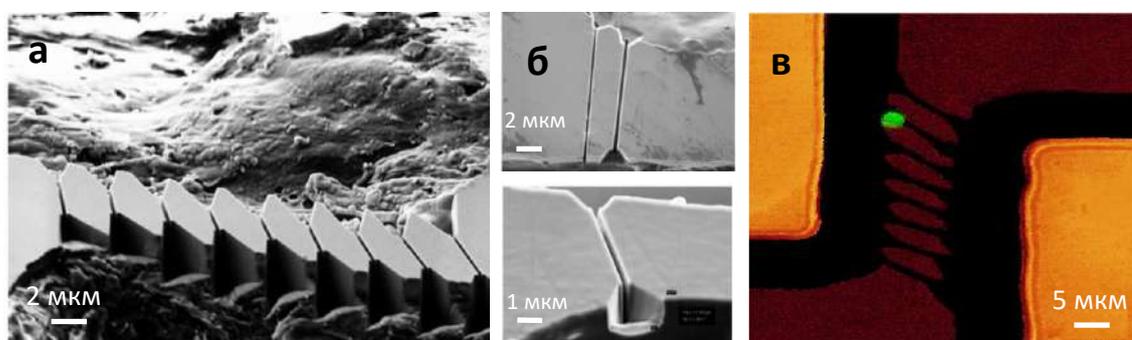


Рисунок 10. (а) СЭМ изображение микрофлюидного чипа с системой наноканалов с заходами для захвата и удержания объектов, созданной с помощью технологии сфокусированного ионного пучка. (б) СЭМ изображения одиночных каналов: вид сверху и вид изометрический. (в) КЛСМ изображение одиночной полимерной частицы с флуоресцентными красителями, удерживаемой в заходе наноканала.

Режимы работы созданной системы наноканалов были протестированы с помощью модельных полимерных частиц диаметром 3 мкм и 6 мкм с флуоресцентными метками. Регистрация движения частиц осуществлялась с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ). На Рис. 7 в) представлено КЛСМ изображение частицы диаметром 3 мкм, захваченной и удерживаемой трапецеидальным заходом-ловушкой канала [A7].

В работе также представлены результаты создания и апробации микрофлюидных чипов с объединенной системой микроканалов и наноканалов, обеспечивающей пониженное общее гидросопротивление сети каналов. Введение

дополнительных микроканалов уменьшает общее гидросопротивление системы, в то время как наноканалы с заходами используются для захвата и удержания одиночных объектов.

Комбинация методов осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка в присутствии газов прекурсоров (метод «снизу-вверх») и технологии травления сфокусированным ионным пучком (метод «сверху-вниз») позволяет создать методику формирования массивов функциональных наноструктур в каналах микрофлюидных чипов для механической сортировки объектов по размерам.

Элементы для сортировки объектов по размерам представляли 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.

На Рис. 11 представлены СЭМ изображения элемента для сортировки объектов по размерам, созданного между двумя каналами микрофлюидного чипа с помощью технологии травления сфокусированным ионным пучком. Исходный чип представлял собой два микроканала, созданные с помощью фотолитографии и жидкостного травления и расположенные на расстоянии порядка 7 мкм друг от друга. С помощью комплексной методики, объединяющей в себе травление ионным пучком 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 в диаметре, расстояние между структурами составляло около 150 нм. Для уменьшения общего гидродинамического сопротивления элемента глубина травления структур превышала 6 мкм, что обеспечивало высокое аспектное отношение структур элемента и, как следствие, свободный ток жидкости через массив.

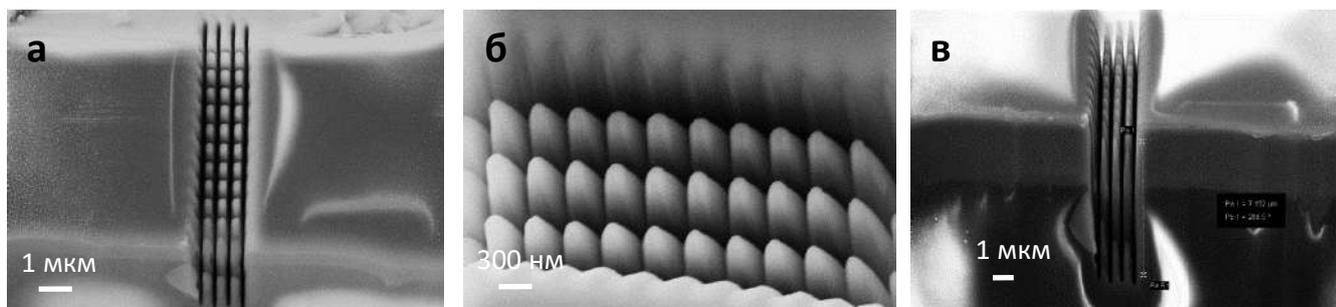


Рисунок 11. СЭМ изображения элемента микрофлюидного чипа для сортировки объектов по размерам, созданного с помощью комплексной методики, объединяющей в себе травление ионным пучком при *in-situ* контроле в скрещенном электронном пучке.

Комбинация методов осаждения материала под действием сфокусированного электронного пучка и осаждения тонких слоев металлов, позволяет создавать упорядоченные массивы плазмонных наноструктур в каналах микрофлюидных чипов. При освещении Pt/C нановискеров, покрытых тонким слоем золота, при определенных длинах волн возникают локализованные продольный и поперечный плазмонные резонансы. В случае освещения массива нановискеров, при определенном периоде массива данные локализованные резонансы могут перекрываться. Подобная система может рассматриваться в качестве оптического элемента биосенсорной системы микрофлюидного чипа. Появление плазмонного резонанса приводит к изменению интенсивности спектра отраженного электромагнитного излучения, чувствительного к свойствам поверхности и окружающей среды.

Таким образом, комбинированный подход 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, что существенным образом расширяет функционал чипов при работе с одиночными биологическими объектами.

**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.

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 актуальным становится вопрос о разработке и создании альтернативных источников энергии, в особенности преобразующих энергию солнца. Основным материалом при производстве современных коммерческих СЭ является кремний [11].

В данной главе представлены гибридные 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 массива ННК на лицевой поверхности СЭ, относительную технологическую простоту создания СЭ.

Массивы вертикально ориентированных GaN ННК из полупроводниковых соединений A3B5, обладающие уникальными свойствами, 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 механических напряжений, возникающих во время синтеза, на развитой боковой поверхности ННК [12].

В данной главе метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) использовался для проведения экспериментальных исследований режимов роста массивов GaN ННК на Si подложках. ННК формировались по механизму «пар-жидкость-кристалл» без использования капель катализатора по самоиндуцированному механизму роста. Пористый буферный слой AlN выступал в качестве маски для роста массивов ННК. Особое внимание уделялось 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. Морфологические и оптические свойства синтезированных массивов исследовались с помощью СЭМ, просвечивающей электронной микроскопии

(Рис. 12) и фотолюминесценции (ФЛ) при низких температурах (8 К). По расположению экситонных пиков на спектрах ФЛ выявлена взаимосвязь между потоком атомов легирующей примеси Si, температурой роста и уровнем легирования GaN ННК.

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. Как показано в экспериментальных работах [13, 14], высокая концентрация легирующей примеси Si в GaN ННК при ростовых условиях пересыщения по элементам V группы приводит к поверхностной (периферийной по радиусу) сегрегации Si в ННК. Предпочтительное встраивание атомов Si во внешнюю оболочку ННК с одной стороны приводит к латеральному уширению наноструктуры, а с другой стороны способствует формированию точечных дефектов, понижающих 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.

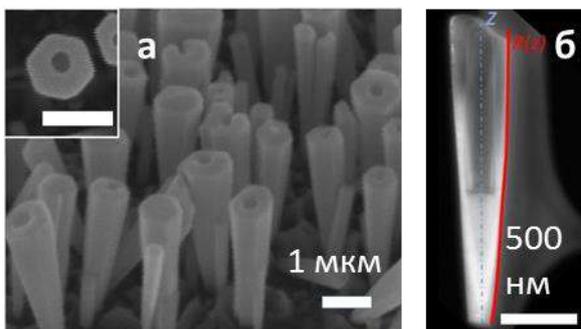


Рисунок 12. СЭМ (а) и ТЭМ (б) изображения GaN нанотрубок, синтезированных с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии на Si подложке.

Таким образом, рост GaN нанотрубок объясняется формированием высоколегированного периферийного слоя, который понижает барьер нуклеации на границе верхней грани ННК. При этом 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.

С использованием численных методов в работе проведено моделирование режимов работы СЭ на основе массива GaN ННК, сформированного на Si подложке. Показано, что при оптимальной морфологии поверхностного расположения и размеров ННК, массив структур обладает антиотражающими свойствами на уровне 2,5%. Определены оптимальные значения уровней легирования GaN ННК и Si подложки, обеспечивающие достижения КПД СЭ в простой однопереходной геометрии на уровне 20%.

С помощью комплексной методики, объединяющей оптическую литографию, нанесение тонких слоев металлов, диэлектриков и проводящих прозрачных оксидов, созданы подходы к формированию омических контактов к одиночным GaN ННК, перенесенным на вспомогательную подложку, для исследования их транспортных свойств, а также методы процессирования СЭ на основе одиночных вертикально ориентированных GaN ННК и их массивов на Si подложках.

На Рис. 13 а) представлено схематическое изображение этапов формирования прототипа СЭ на основе массива GaN ННК на Si подложке. В ростовом процессе подложка нагревалась до температур выше 900°C для удаления оксидного слоя. Далее проводился процесс формирования тонкого пористого слоя AlN, который служил маской для последующего роста GaN ННК. На следующем технологическом этапе ростовая подложка выгружалась из камеры МПЭ и с помощью метода центрифугирования поверх слоя GaN наносился тонкий диэлектрический слой электронного резиста ПММА (Рис. 13 а). Для организации транспорта фотогенерируемых носителей к верхнему контакту, слой ПММА с вершин GaN ННК удалялся в кислородной плазме. Верхний лицевой контакт к ННК формировался в виде сплошного прозрачного слоя оксида индия-оксида олово (ИТО), нанесенного методом магнетронного распыления, и Ag контактной сетки. Нижний контакт к Si подложке формировался с помощью термического напыления Al в вакууме.

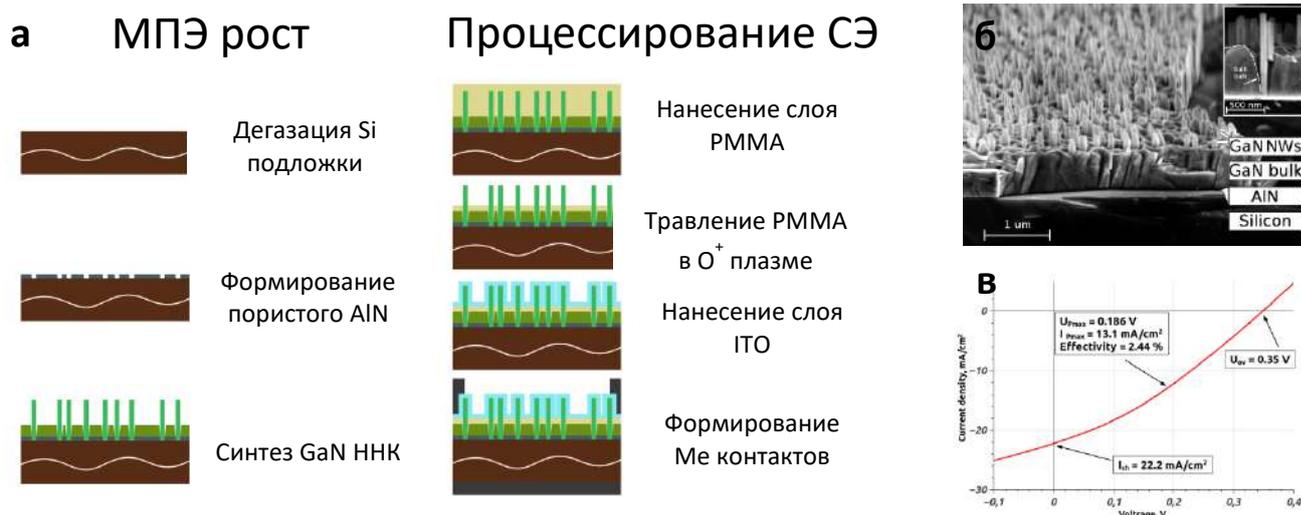


Рисунок 13. (а) Схематическое представление этапов формирования прототипа СЭ на основе Si подложки и GaN ННК. (б) СЭМ изображения массива GaN ННК, синтезированного на Si подложке. (в) Вольт-амперная характеристика прототипа СЭ на основе GaN ННК и Si.

На Рис. 13 б) представлено СЭМ изображение массива n-GaN ННК, синтезированного на Si подложке методом МПЭ. На Рис. 13 в) представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) созданного прототипа СЭ на основе GaN ННК и Si подложки, измеренная с помощью имитатора солнечного излучения со спектром AM1.5D и калиброванных СЭ. Значение напряжения холостого хода составило 0,35 В, значение фактора заполнения составило 0,31, что может быть связано с высоким последовательным сопротивлением верхнего контакта ITO. Эффективность СЭ составила 2,44%. Относительно низкое значение КПД созданного СЭ в сравнении с полученными результатами численного моделирования может указывать на наличие тонкого слоя  $SiN_x$  между Si подложкой и GaN ННК, возникающего во время процесса нитридизации слоя Al при формировании маски AlN. Формирование широкозонного слоя  $SiN_x$  должно приводить к появлению потенциального барьера для электронов в области p-n перехода, и, как следствие, к существенному уменьшению тока короткого замыкания, фактора заполнения и КПД структуры.

Таким образом, метод молекулярно-пучковой эпитаксии позволяет синтезировать на подложках Si массивы GaN ННК и нанотрубок, легированных Si до n-типа проводимости. Переход режима роста от нитевидных нанокристаллов к

нанотрубкам происходит при увеличении температуры ячейки легирующей примеси Si, обеспечивающей превышение уровня легирования GaN наноструктур критического значения. Комплексная методика на основе оптической литографии, нанесения тонких слоев металлов, диэлектриков и проводящих прозрачных оксидов, позволяет создавать прототипы СЭ на основе одиночных вертикально ориентированных GaN ННК и их массивов на Si подложках.

**В заключении** обобщены основные результаты работы.

1. Развита методика контролируемого прецизионного манипулирования одиночными микро- и наноструктурами с помощью твердотельного острия с точностью позиционирования порядка 50 нм под сфокусированным электронным пучком в вакууме или сфокусированным лазерным излучением при воздушных условиях, что позволяет 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  $2 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .
3. Разработана методика создания металлических и диэлектрических наноструктур для элементов нанофотоники 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 газопрекурсоров в камере сканирующего электронного микроскопа.

6. Созданы, апробированы и откалиброваны резонансные детекторы масс на основе наноосцилляторов в виде одиночных углеродных вискеров, 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., Cirilin 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., Cirilin 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 ZnSiP 2 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., 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 Miroshnichenko 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. Dmitriev P.A., Makarov S.V., Milichko V.A., Mukhin I.S., Gudovskikh A.S., Sitnikova A.A., Samusev A.K., Krasnok A.E., Belov P.A. 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. Sinev I., Iorsh I., Bogdanov A., Permyakov D., Komissarenko F., Mukhin I., Samusev A., Valuckas V., Kuznetsov A., Luk'yanchuk B., Miroschnichenko A., Kivshar Yu. 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.V., Polubavkina Y.S., Moiseev E.I., Maximov M.V., Zhurikhina V.V., Scherbak S.A., Lipovskii A.A., Kulagina M.M., Zadiranov Y.M., Mukhin I.S., Komissarenko F.E., Bogdanov A.A., Krasnok A.E., Zhukov A.E. 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.V., 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., Cirilin 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, pp. 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. Catchpole K.R., Polman A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells // Applied Physics Letters – 2008, Vol. 93, No. 19, pp. 191113(1–3).
5. Pala R.A., White J., Barnard E., Liu J., Brongersma M. L. Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements // Advanced Materials – 2009, Vol. 21, No. 34, pp. 3504–3509.
6. Simovski C., Morits D., Voroshilov P., Guzhva M., Belov P., Kivshar Y. Enhanced efficiency of light-trapping nanoantenna arrays for thin-film solar cells // Optics express, - 2013, Vol. 21, No. 104, pp. 714-725.
7. Liu W., Miroshnichenko A.E., Neshev D.N., Kivshar Y.S. Broadband unidirectional scattering by magneto-electric core-shell nanoparticles // ACS Nano - 2012, Vol. 6, pp. 5489–5497.
8. Schlehahn A., Albert F., Schneider Ch., Hofling S., Reitzenstein S., Wiersig J., Kamp M. Mode selection in electrically driven quantum dot microring cavities // Optics express – 2013, Vo. 21, No. 13, 15951-15958.
9. Kim P., Kim H.Y., Kim J.K., Reiter G., Suh K.Y. Multicurvature liquid meniscus in a nanochannel: Evidence of interplay between intermolecular and surface forces // Lab on a Chip - 2009, Vol. 9, No. 22, pp. 3255-3260.
10. Jensen K.F. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems // Chemical Society reviews – 2010, Vol. 39, No. 3, pp. 1183–1202.
11. Saga T., 2010. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production // NPG asia materials -2010, Vol. 2, No. 3, pp. 96.
12. Glas F. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires // Phys. Rev. B – 2006, Vol. 74, pp. 121302.
13. Neugebauer J. Surfactants and antisurfactants on group-III-nitride surfaces // Phys. Status Solidi C - 2003, Vol. 1, No. 6, pp. 1651-67.
14. Fang Z., Robin E., Rozas-Jimenez E., Cros A., Donatini F., Mollard N., Pernot J., Daudin B. Si donor incorporation in GaN nanowires // Nano Lett. - 2015, Vol. 15, pp. 6794–6801.