

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии

Г.Н. Макаров

Существенное отличие фундаментальных свойств наночастиц и наноматериалов от свойств отдельных составляющих их атомов или молекул и свойств макроскопического вещества обуславливает громадный научный и практический интерес к наночастицам и ансамблям (функциональным материалам) на их основе. В последние примерно 20 лет наблюдается бурное развитие исследований с наночастицами. Значительный прогресс в науке о наночастицах и нанотехнологии достигнут благодаря применению лазеров. Представлен обзор направлений и результатов исследований в области лазерной нанотехнологии. Обсуждаются параметры, свойства, применение, физические и химические методы получения и исследования наночастиц. Подробно рассмотрены получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии, а также физические основы и принципы указанных методов. Показано, что с помощью лазерного излучения можно получать, плавить и испарять наночастицы, изменять их форму, структуру, размер и распределение по размерам, изучать их динамику, создавать периодические массивы, а также различные структуры и ансамбли из наночастиц. Кратко рассматриваются история развития исследований с наночастицами и наноматериалами и применение методов лазерной нанотехнологии в различных областях.

PACS numbers: 36.40. – c, 42.62.Fi, 61.46. – w, 81.05.ue, 81.07. – b, 81.16. – c, 81.16.Nd

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201307a.0673

Содержание

1. Введение (674).
2. Краткий исторический экскурс (674).
3. Размер и размерность. Классификация наночастиц и наноматериалов (676).
4. Методы получения наночастиц и наноматериалов (677).
 - 4.1. Физические методы. 4.2. Химические методы. 4.3. Биологические методы.
5. Физические методы исследования наноматериалов (680).
 - 5.1. Общие замечания. 5.2. Дифракция рентгеновского излучения и нейтронов. 5.3. Спектроскопия рентгеновских лучей. 5.4. Электронная микроскопия. 5.5. Сканирующая зондовая микроскопия. 5.6. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами. 5.7. Методы оптической спектроскопии. 5.8. Лазерная сканирующая конфокальная микроскопия.
6. Геометрическая структура и оптические свойства наночастиц (685).
 - 6.1. Геометрические характеристики наночастиц. 6.2. Оптические свойства металлических и полупроводниковых наночастиц.
7. Некоторые применения наночастиц и наноматериалов (688).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 142190 Троицк, Москва, Российская Федерация
Тел. (495) 851-02-32. E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 25 июля 2012 г.,
после доработки 17 января 2013 г.

- 7.1. Преобразование энергии: фотовольтаика и фотоэлектрохимия. 7.2. Фотоэлектрохимия и фотокатализ. 7.3. Применение наночастиц и наноматериалов в химии, биологии и медицине. 7.4. Фотоника и твердотельные осветители. 7.5. Применение наночастиц и нанотехнологии для охраны окружающей среды.
8. Получение наночастиц и наноструктур методом лазерной абляции (691).
 - 8.1. Общие замечания. Преимущества и недостатки метода. 8.2. Влияние длительности лазерного импульса на механизмы абляции. 8.3. Механизмы формирования наночастиц при лазерной абляции. 8.4. Схемы экспериментов по лазерной абляции. 8.5. Управление размером наночастиц и наноструктур при их получении методом лазерной абляции. 8.6. Нанотехнологические применения импульсной лазерной абляции. 8.7. Некоторые результаты по получению наночастиц.
9. Оптическая лазерная нанолитография (698).
 - 9.1. Физические основы и некоторые результаты. 9.2. Методы преодоления дифракционного предела. 9.3. Некоторые проблемы и перспективы литографии в экстремальном УФ-диапазоне.
10. Лазерная интерференционная литография (702).
 - 10.1. Общие замечания. 10.2. Физические основы интерференционной литографии. 10.3. Некоторые результаты, полученные с помощью интерференционной литографии.
11. Лазерная наносферная литография (704).
 - 11.1. Общие замечания. 11.2. Однослойные и двухслойные периодические массивы наночастиц. 11.3. Нанокольца. 11.4. Наносферная литография углового разрешения. 11.5. Получение наноструктур методом лазерной наносферной литографии.

12. Лазерная нанопечатная литография (707).

12.1. Основы метода. 12.2. Получение наноструктур методом нанопечатной литографии.

13. Лазерная сканирующая нанолитография в режиме ближнего поля (710).

13.1. Комбинация лазера и сканирующего зондового микроскопа для нанолитографии. 13.2. Лазерное наноструктурирование с помощью сканирующего ближнепольного оптического микроскопа.

14. Заключение (712).**Список литературы (713).****1. Введение**

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области естественных наук является исследование малоразмерных объектов — наночастиц (НЧ) и наноматериалов. Бывшие долгое время уделом узкого круга исследователей, наука о коллоидах и коллоидная химия за последние примерно 20 лет превратились в обширную междисциплинарную область, включающую в себя науку о наночастицах и наноматериалах (nanoscience) и нанотехнологию. Концептуальными вопросами данного направления являются получение и исследование наночастиц, а также создание ансамблей (функциональных материалов) на их основе. Разработан целый ряд физических, химических, физико-химических и биологических методов получения и исследования НЧ, а также методы нанотехнологии, в том числе лазерные.

Большой научный и практический интерес к наночастицам и наноматериалам обусловлен тем, что многие их физические, химические и термодинамические свойства существенно отличаются от свойств составляющих их атомов или молекул и свойств макроскопического вещества, что открывает большие возможности для получения новых материалов и создания новых технологий на их основе. Ожидается, что наночастицы и наноматериалы будут играть важную роль в экономике, технологии и во всех сферах жизни человека.

Уникальные свойства наноматериалов определяют, прежде всего, их структурой на атомарном уровне, в частности, структурой границ раздела и поверхности. Роль, которую играют размер и структура наночастиц, во многих случаях сравнима с ролью химического состава частиц. В результате это добавляет ещё один управляемый и гибкий параметр для конструирования новых материалов (наноматериалов) и контроля за их поведением. Многие из этих уникальных свойств являются чрезвычайно важными и многообещающими для перспективных технологических применений, включая нанoeлектронику, нанoфотонику, биомедицину, хранение информации, связь, оборону, исследование окружающей среды и космоса.

Быстрый прогресс в исследовании наночастиц и наноматериалов обусловлен несколькими обстоятельствами. Во-первых, разработанные методы нанотехнологии позволяют синтезировать наночастицы практически произвольной формы и состава. Во-вторых, современные методы диагностики дают возможность детально исследовать свойства НЧ и наноструктур. И, в-третьих, развитие компьютеров и вычислительных методов позволяет предсказывать и оптимизировать свойства НЧ и основанных на них устройств. Сегодня можно при-

готовить и исследовать НЧ и наноструктуры из металлов, полупроводников и других материалов различными способами. Быстрое развитие как экспериментальных, так и теоретических методов привело к пониманию многих свойств наночастиц и наноматериалов.

Значительный прогресс в науке о наночастицах и нанотехнологии достигнут благодаря применению лазеров. В ряде случаев используются уникальные свойства лазерного излучения, такие как пространственная и временная когерентность; лазеры часто используются как удобные и легко управляемые источники электромагнитного излучения. Настоящий обзор посвящён анализу ряда направлений и результатов исследований в области лазерной нанотехнологии. Приведены общие определения, характеризующие НЧ, кратко рассматриваются их параметры, свойства, применение, физические и химические методы их получения и исследования. Подробно рассматриваются получение НЧ и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии, физические основы и принципы этих методов. Анализируются методы и подходы в создании массивов НЧ и функциональных наноструктур. Кратко рассматривается история развития исследований с наночастицами и наноматериалами, а также применение методов лазерной нанотехнологии в различных областях.

Обзор построен следующим образом. Во вводных разделах 2–7 даётся общая характеристика наночастиц и наноматериалов, рассматриваются методы их получения и исследования, а также их применения. В разделе 2 дан исторический экскурс, посвящённый развитию исследований наночастиц и наноматериалов. Раздел 3 посвящён рассмотрению размеров и размерности наночастиц и наноматериалов и их классификации. В разделе 4 кратко рассматриваются существующие методы получения наночастиц и наноматериалов, а в разделе 5 — физические методы их исследования. Раздел 6 посвящён рассмотрению геометрической структуры и оптических свойств металлических и полупроводниковых НЧ. Некоторые применения наночастиц и наноматериалов кратко изложены в разделе 7.

В разделах 8–13 обсуждаются методы лазерной нанотехнологии. В разделе 8 подробно анализируются физические основы и принципы получения наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции твёрдых мишеней в вакууме или окружающем газе либо в жидкости. Раздел 9 посвящён анализу состояния и перспектив оптической лазерной нанолитографии. Подробному рассмотрению лазерных методов интерференционной, наносферной, нанопечатной и сканирующей ближнепольной нанолитографии посвящены соответственно разделы 10–13. Наконец, в заключительном разделе 14 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

2. Краткий исторический экскурс

Изучение малоразмерных объектов (порошков, пигментов, коллоидов, цеолитов, плёнок, кластеров и др.) и квантовых размерных явлений началось давно, задолго до "нанобума" (см., например, работы [1–7] и ссылки в них). Археологические находки свидетельствуют о существовании рецептов приготовления коллоидных систем ещё в античном мире. Например, "китайские чернила"

(коллоидный раствор сажи в воде с добавлением гумми-арабика; последний способствует предотвращению агломерации дисперсных частиц сажи и их оседания, стабилизируя свойства частиц во времени) появились более четырёх тысяч лет назад в Древнем Египте, а возраст биологических нанообъектов может исчисляться с момента возникновения жизни на Земле.

Среди всех микро- и наночастиц важное место занимают металлические наночастицы [8], которые характеризуются, прежде всего, уникальными оптическими свойствами и способностью эффективно рассеивать и поглощать свет (см. раздел 6.2.1). Уже в давние времена люди научились применять их в прикладных целях, например, для окраски драгоценных камней, которые играли важную эстетическую, мистическую и экономическую роль в жизни человека [7, 8]. Для этой цели использовались ничтожные количества примесей тяжёлых металлов и их оксидов, которые можно рассматривать как коллоиды или наночастицы. Археологические раскопки показывают, что цветные стёкла для витражей изготавливались ещё в Древнем Египте во 2-м тысячелетии до н.э. и в Древнем Риме с I в. н.э. Прекрасной иллюстрацией этих достижений цивилизации является сделанная мастерами Древнего Рима в IV в. н.э. знаменитая чаша Ликурга, находящаяся в Британском музее в Лондоне. При освещении белым светом с разных сторон чаша светится либо красным, либо зеленоватым цветом. Долгое время причина такого свечения не была понятна, однако теперь известно, что такая игра цвета связана с рассеянием света на золотых и серебряных наночастицах, содержащихся в стекле [9]. Начиная со Средних веков и до настоящего времени металлические НЧ широко используются при изготовлении витражей для готических соборов. Прекрасными примерами применения металлических и полупроводниковых наночастиц для окраски стёкол и кристаллов являются, например, созданные в XIII–XIV вв. красочные витражи собора Парижской Богоматери, собора Святого Вита в Праге, а также изготовленные в 1937 г. рубиновые звёзды Московского Кремля. (Для того чтобы получить стекло алого цвета — "селеновый рубин" — в стекло звёзд Кремля добавляли кристаллы CdSe и CdS субмикрометрового размера [10]).

В Римский период коллоидные металлы применялись также для окраски различных тканей и как терапевтическое средство при лечении артрита. Пурпурный цвет, который образуется в результате реакции оловянной кислоты с золотохлористой кислотой, был популярным цветом в давние времена [11]. Это цвет коллоидного раствора частиц оксида олова и нанокристаллов золота. Недавно было установлено [12], что лазурный цвет "майя" — это синяя краска, которая использовалась народом майя примерно в VII в. и содержала нанокристаллы металла и оксидов металлов, добавленные к индиго и кремнезёму. Очевидно, что синтезу наночастиц должно было предшествовать понимание явлений, происходящих в масштабе нанометров.

Исследования наночастиц проводились в XVII в. [8]. Антонио Нери (Antonio Neri), флорентийский священник и мастер по стеклу, в 1612 г. в своём трактате *L'Arte Vetraria* (Искусство стекла) описал синтез коллоидного золота. Кункель (John Kunckel) в 1689 г. пересмотрел работу Нери и перевёл её на немецкий язык. Поэтому с именем Кункеля часто связывают открытие, что стекло

можно окрасить в красный цвет за счёт добавления золота. Кункель разработал технологию получения "золотого рубинового стекла", которое выглядело не хуже настоящих рубинов. Считалось, что Кункель унёс секрет его изготовления с собой, так как оставленные им сведения не содержали основных технологических условий получения этого ценного стекла необычайно интенсивной окраски. Секреты "золотого рубинового стекла" были заново открыты М.В. Ломоносовым, который разработал всю методику получения "золотого рубина". Согласно этой технологии, для получения "золотого рубинового стекла" надо в обычное стекло добавить незначительное количество (0,01–0,1 %) раздробленных частиц золота диаметром от 4 до 30 мкм [7].

Несмотря на достижения ранних лет, исследования наночастиц не получили последующего развития. Систематические научные исследования нанообъектов начинаются в XIX в., когда М. Фарадей в 1856–1857 гг. получает и исследует свойства коллоидных растворов высокодисперсного золота и плёнок на его основе. В 1857 г. он выполнил основополагающую работу [13] по коллоидным металлам. Он называл их разделёнными (divided) металлами. Фарадей заложил основы этой области, отметив, что золи коллоидных металлов являются термодинамически нестабильными и индивидуальные частицы должны стабилизироваться, чтобы не происходила их агрегация. Заметим, что золи — это дисперсионные растворы твёрдых тел в жидкостях. Фарадей установил также природу коллоидных частиц металлов небольшого (нанометрового) размера. В случае золота он утверждал: "золото размельчается на очень мелкие частицы, которые, становясь диффузными, образуют красивую жидкость..." разного цвета в зависимости от размера частиц. Ми и Ганс [14–16] предложили теоретические основы для описания оптических свойств частиц нанометрового размера, которые широко используются по настоящее время. Фрёлых и Кубо создали теории [17, 18], которые предсказали, что электронная структура коллоидных металлов должна отличаться от таковой для макроскопических тел.

В первой половине XX в. наука о коллоидах была областью исследований лишь нескольких специализированных групп и не получила большого развития [8]. Пренебрежение наукой о коллоидах побудило Оствальда [19] назвать свою книгу о коллоидах, вышедшую в 1915 г., "Мир обойденных величин" (The world of neglected dimensions). Вместе с тем это время свидетельствовало также об успехах в разработке методов получения коллоидного золота. Для приготовления золей золота Бредик [20] использовал зажигание дуги между золотыми электродами, помещёнными в раствор щёлочи, Донау [21] предложил пропускать газ CO через раствор золотохлористой кислоты. Зигмонди [22] открыл метод затравки (seeding method) и использовал формальдегид и слабую щёлочь для получения золя золота из его солей. Вручение Зигмонди в 1925 г. Нобелевской премии по химии частично и за его работы с коллоидами золота не вызвало должного восторга у научного сообщества и не стимулировало интенсивного развития этой области исследований.

Большой подъём в использовании методов коллоидной химии для получения наночастиц различных материалов произошёл во второй половине XX в. благодаря возбуждению, вызванному наукой о наноматериалах,

инициированному в 1959 г. известной лекцией Нобелевского лауреата Р. Фейнмана [23], в которой было подчеркнуто принципиальное значение малоразмерных объектов. В своей лекции с аллегорическим названием "Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики" Фейнман акцентировал внимание на важности работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материала и устройств методами молекулярной архитектуры с учётом особенностей биологических объектов. Большие надежды возлагались на химический синтез, причём отмечалось, что законы физики не запрещают конструирования материалов на атомно-молекулярном уровне.

Некоторые идеи Р. Фейнмана позже были развиты Эриком Дрекслером (E. Drexler) (Массачусетский технологический институт, США). В 1986 г. вышла его книга "Машины созидания. Грядущая эра нанотехнологий" [24]. Основываясь на биологических моделях, автор ввёл представления о молекулярных фототехнических машинах. В противоположность традиционному технологическому принципу "сверху вниз" (типичные примеры — измельчение, травление, литография), применительно к миниатюризации интегральных схем было обращено внимание на стратегию "снизу вверх" (имеется в виду атомная и молекулярная сборка, о чём ранее упоминал Фейнман). К этому времени были изобретены также важнейшие и основополагающие приборы для наблюдения и исследования микро- и наночастиц — электронный микроскоп и сканирующий туннельный микроскоп — и с их помощью разработаны методы исследования малоразмерных объектов, что способствовало быстрому развитию исследований наночастиц и наноструктур (см. раздел 5).

Параллельно развивались и концепции наноматериалов [5]. Впервые они были сформулированы применительно к металлическим материалам Г. Глейтером в 1981 г. [25]. Он ввёл термин "нанокристаллические" материалы. Позже стали использоваться такие термины, как "наноструктурные", "нанофазные", "нанокомпозитные" и т.д. [1, 25]. Глейтером был также предложен метод получения наноматериалов из ультрадисперсных порошков за счёт их испарения–конденсации и последующей *in situ* вакуумной консолидации при высоких давлениях.

Широкое распространение получили такие термины с приставками "нано", как "нанотехнология", "нанoeлектроника", "нанохимия", "наноплазмоника" [7, 26, 27]. Термин "нанотехнология" впервые употребил в 1974 г. японский учёный Норио Танигучи [28]. Он назвал этим термином производство изделий размером в несколько нанометров. Понятие "нанотехнология" включает в себя [3] умение целенаправленно создавать и использовать материалы, устройства и системы, структурные элементы которых имеют размер приблизительно 1–100 нм. Наука о малоразмерных объектах — это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе [5].

В 1989 г. Доном Айглером (D. Eigler) в компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа была сложена аббревиатура IBM из 35 атомов ксенона (высота букв 5 нм) на грани (110) никелевого монокристалла [29], что стало мировым рекордом составления самого миниатюрного логотипа. Этот результат подтвердил реальность идеи атомной архитектуры и продемонстрировал уникальные возможности нанотехноло-

гии. Общие сведения о нанотехнологии изложены, например, в работах [5, 7, 26, 30–34].

Важнейшими этапами развития науки о наночастицах и нанотехнологии последнего времени можно считать открытие фуллеренов (1985 г.), углеродных нанотрубок (в 1991 г. описана их структура), графена (получен в 2004 г.) и их исследование, а также развитие мощных современных методов получения и исследования наночастиц и наноструктур (см. разделы 5, 8–13).

Большой интерес, который проявляется в последнее время к наночастицам и нанотехнологии, обусловлен [5, 26, 32–34] несколькими обстоятельствами. Во-первых, методы нанотехнологии позволяют получать принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими таковые для макроскопических образцов, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т.д. Во-вторых, нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники и др. Наконец, в-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технических знаниях, что способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

В настоящее время во многих странах мира (США, Объединённая Европа, Япония, Китай, Россия) есть национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров [5–7, 30–34].

3. Размер и размерность.

Классификация наночастиц и наноматериалов

Наночастицами называют небольшие агрегаты или ансамбли частиц, размер которых находится в диапазоне примерно от 1 до 100 нм (или от 10 до 1000 Å) [35–37]. В общем случае НЧ включают в себя кластеры или большие молекулы (состоящие из не менее чем 50–100 атомов и имеющие размеры около 1 нм), а также частицы, состоящие из десятков или сотен тысяч атомов (или даже более) и имеющие диаметр от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Такие частицы на протяжении многих лет называли коллоидами [38–42], чаще всего относя это понятие к суспензиям металлических частиц в водной среде. Сопоставим размеры кластеров и наночастиц. Радиус сферического кластера, содержащего N атомов, определяется как

$$R_N = R_0 N^{1/3}, \quad (3.1)$$

где R_0 — радиус мономера. При $R_0 \approx 2–3$ Å кластер, содержащий $N \approx 10^7$ атомов, имеет радиус $R_N \approx 400–600$ Å, а у кластера из 50 атомов $R_N \approx 7,5–11$ Å. Таким образом, кластеры с числом атомов $50 \leq N \leq 10^7$ и НЧ представляют собой одни и те же агрегаты или ансамбли частиц. Поэтому в дальнейшем мы не будем делать различия между наночастицами и кластерами с $N \geq 50$.

Различают НЧ и наноматериалы трёх-, дву-, одно- и нульмерные (3D, 2D, 1D и 0D соответственно). Дву-, одно- и нульмерные наночастицы и наноструктуры носят название квантовых ям (quantum wells), квантовых

проволок (quantum wires) и квантовых точек (quantum dots) соответственно. В 2D- и 1D-структурах свободное движение носителей заряда является дву- и одномерным соответственно. В квантовых точках энергетический спектр электронов "квантуется" в трёх измерениях и представляет собой, как и в случае совокупности одиночных атомов, набор дискретных уровней, разделённых зонами запрещённых состояний. Размеры квантовых точек обычно колеблются примерно от 3 до 20 нм в зависимости от интервала между электронными уровнями и эффективной массы электрона (см. раздел 6.2). Таким образом, в случае несферических частиц к наночастицам и наноматериалам относятся материалы, наименьший структурный элемент которых хотя бы в одном измерении имеет размер в пределах 1–100 нм.

Наноматериалы разделяют [1, 5] на несколько основных разновидностей: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры. К наноматериалам относятся также нанокристаллы и недавно открытый материал графен (получен в 2004 г.) — аллотропная форма углерода с гексагональной кристаллической решёткой (напоминающей пчелиные соты) толщиной в один атомный слой. Графен представляет собой новый класс уникальных наноматериалов. За "новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена" А. Гейму и К. Новосёлову в 2010 г. присуждена Нобелевская премия по физике [43, 44].

Большой класс наноматериалов составляют металлические и полупроводниковые НЧ и НЧ оксидов металлов [8]. Они являются нульмерными, обладающими нанометровыми размерами во всех трёх измерениях. Их диаметры могут изменяться примерно от одного до нескольких десятков или даже сотен нанометров. Электронные и атомные структуры таких небольших НЧ имеют необычные свойства, которые существенно отличаются от свойств макроскопических материалов [45]. Наночастицы могут быть аморфными или кристаллическими. Имея небольшие размеры, кристаллические НЧ могут быть однодоменными. Наночастицы металлов, халькогенидов, нитридов и оксидов часто являются монокристаллами. Кристаллические НЧ относят к нанокристаллам [8].

К консолидированным наноматериалам относятся компакты, плёнки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемых методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приёмами нанесения плёнок и покрытий [5]. Нанозёрна этих материалов находятся не в изолированном или слабосвязанном виде, а в консолидированном состоянии. Прочность межзёренных прослоек в них довольно высока.

Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии. Они могут образовывать также гибридные (смешанные) материалы [5]. К указанному классу наноматериалов относятся полупроводниковые гетероструктуры, которые в последнее время получили весьма широкое распространение и нашли исключительно важные применения. За разработку полупроводниковых гетероструктур для быстро-

действующей электроники и оптоэлектроники Ж.И. Алфёрову и Г. Крёмеру (Н. Кгомер) в 2002 г. присуждена Нобелевская премия по физике [46, 47].

Фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и другие тубулярные наноструктуры представляют широкий класс наноматериалов. Они стали интенсивно исследоваться начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода — кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами (работы Нобелевских лауреатов Н. Крото, Р. Керла и Р. Смолли [48–50]), и особенно с 1991 г., когда японский учёный С. Ииджима обнаружил [51] УНТ в продуктах электродугового испарения графита. Объекты типа фуллеренов и нанотрубок наблюдали и ранее, подробно история их открытия и результаты изучения изложены в монографии [4].

Нанопористые материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм. Катализаторы — также один из примеров давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов. Супрамолекулярные структуры — это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями [8].

Перечисленные виды наноматериалов сильно различаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам. Их объединяет только характерный малый размер частиц, зёрен, трубок, пор, определяющий структуру и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет 0,1–1,0 нм, т.е., по существу, отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер — 100 нм — установлен условно.

Сведения о технологии, структуре, свойствах и применении наноматериалов и наноструктур изложены в многочисленных монографиях и обзорных статьях (см., например, [1–8, 26, 30–37, 45–50, 52–58]).

4. Методы получения наночастиц и наноматериалов

Современная наука о наноматериалах характеризуется тесным взаимодействием с физикой, химией и биологией. Это особенно ярко продемонстрировано методами получения (синтеза) наночастиц и наноматериалов. С одной стороны, существуют методы, в которых используется подход "сверху вниз", основанный на измельчении (дроблении, структурировании) макроскопического материала. С другой стороны, есть методы, в которых используется подход "снизу вверх", основанный на получении наноматериалов из составляющих их атомов или молекул. Подход "сверху вниз" чаще используется в физических методах, подход "снизу вверх" — в химических. Существуют также разнообразные гибридные методы. К настоящему времени разработано довольно большое число методов синтеза наночастиц и наноматериалов (см., например, работы [5–8, 32–34, 53–59] и ссылки в них). Ниже мы кратко рассмотрим наиболее распространённые из них.

4.1. Физические методы

Многие физические методы включают испарение твёрдого материала и образование перенасыщенного пара, из которого происходит формирование наночастиц в результате однородной конденсации. В этих методах

размер частиц контролируется за счёт либо попеременного выключения источника пара, либо уменьшения скорости агрегации атомов при добавлении в пар нейтральных атомов газа, которые сталкиваются с горячими атомами металла и охлаждают их. За последние несколько десятилетий разработан ряд специальных методов, которые можно классифицировать, взяв за основу либо источник энергии для испарения материала, либо состав прекурсора (вещества, содержащего в своём составе атомы или молекулы, из которых синтезируются наночастицы) — твёрдое тело или жидкость [60]. К физическим методам получения наночастиц и наноматериалов [8] относятся: конденсация в инертном газе, дуговой разряд, ионное распыление, лазерная абляция, лазерный и струйный пиролиз, лазерный метод генерации наночастиц в молекулярных пучках, плазменные методы.

Конденсация в инертном газе представляет собой наиболее прямой путь получения кластеров нанометрового размера, чаще всего металлов. Металлическая фольга или образец нагревается в керамическом тигле, находящемся в камере, наполненной инертным газом (обычно аргоном) при давлении несколько торр. Металлический пар быстро охлаждается, теряя энергию в столкновениях с атомами аргона, при этом формируются наночастицы. Метод довольно широко распространён. Таким способом были получены, например, НЧ железа размером 5–40 нм [61, 62], SnO [63], CdS [64], ядерно-оболочечные НЧ Fe–Fe₂O₃ [65] и PbS–Ag [66], а также наночастицы многих других элементов (см. обзор [8] и ссылки в нём).

В методе **дугового разряда** для испарения материала используется дуга между металлическими электродами в присутствии инертного газа, в результате чего формируется плазма, при остывании которой образуются наночастицы. В разрядах, поджигаемых в подходящей газовой среде с использованием электродов, в которых содержатся необходимые прекурсоры, можно получить НЧ оксидов металлов, карбидов и нитридов. Например, в работе [67] были синтезированы наночастицы AlN размером 15–80 нм в результате зажигания разряда между катодом из W и анодом из Al в газовой смеси азота и аргона; частицы имели кубическую структуру. Этим способом были получены также наночастицы Ni [68] и других элементов [8].

Метод **ионного распыления** состоит в том, что ускоренные ионы, например Ar⁺, бомбардируют мишень, в результате чего атомы и небольшие кластеры выбрасываются с поверхности мишени. Ионы падают на мишень при относительно высоком давлении инертного газа (около 1 мторр), в результате вылетающие с поверхности мишени частицы агрегируют, формируя наночастицы. Этим способом были получены НЧ металлов, а также сплавов полупроводниковых материалов (см. обзор [8]). В работе [69] наночастицы разных металлов были получены методом магнетронного распыления.

Лазерная абляция является довольно простым и широко распространённым методом получения наночастиц не только металлов, но и тугоплавких материалов. Преимуществом метода лазерной абляции является то, что материальный состав мишени полностью отражается в составе получаемых наночастиц. Этот метод будет подробно рассмотрен в разделе 8.

При **лазерном пиролизе** прекурсор, находящийся в газообразном виде, смешивается с инертным газом и

нагревается инфракрасным CO₂-лазером (непрерывным или импульсным). Энергия лазера поглощается либо прекурсором, либо добавляемым в смесь инертным газом-сенситизатором, например SF₆. Сильный нагрев газа приводит к диссоциации прекурсора и образованию атомов металла, которые охлаждаются при столкновении с инертным газом и агрегируют, формируя кластеры и наночастицы. Этим способом в работах [60, 70, 71] были получены НЧ Si при лазерном пиролизе SiH₄ и металлические НЧ [8]. В работе [72] были получены НЧ Co методом лазерного пиролиза паров Co₂(CO)₈.

В **струйном пиролизе** для получения наночастиц небольшие капельки раствора, содержащего прекурсор, инжектируются в горячую зону печи. Капельки генерируются с помощью распылителя. Размер наночастиц зависит от температуры распылителя, относительного давления газов и температуры печи. Указанным способом были получены, например, НЧ Cu [73] и TiO₂ [74]. При использовании содержащих Cd прекурсоров в работах [75, 76] были получены НЧ CdS и CdSe. Разновидностью этого метода является струйный пиролиз в пламени.

Другим физическим методом приготовления наночастиц является **высокоэнергетическое измельчение шаров** (ball milling). Этот метод широко применяется для получения метастабильных фаз сплавов и смешанных металлов [77], а также различных оксидов и других наноматериалов.

В основе **лазерного метода получения кластеров и наночастиц в молекулярных пучках** лежит лазерное испарение материала, который располагается вблизи канала сопла и облучается интенсивными лазерными импульсами. Образующиеся за счёт лазерной абляции атомы, ионы и небольшие кластеры материала мишени захватываются газом-носителем (обычно гелием) и охлаждаются в процессе газодинамического расширения, формируя большие кластеры и наночастицы. Метод впервые был разработан Смолли с сотрудниками [78–80]. Для испарения образца используется излучение либо эксимерного, либо Nd:YAG-лазера. Энергия в импульсе обычно составляет 30–50 мДж, длительность импульса 5–50 нс. Указанный метод и физические процессы, лежащие в его основе, довольно подробно рассмотрены в обзорных работах [81, 82]. В молекулярных пучках получают также атомарные и молекулярные кластеры и наночастицы [82–84] и нанокapelьки сверхтекучего гелия [85].

При получении металлических кластеров и наночастиц **плазменными методами** в непрерывном режиме работы используется плазмотрон умеренной мощности (~ 1 кВт). Метод [81] состоит в следующем. В центральную часть потока плазмы буферного газа, вытекающего из плазмотрона, вводится металл в виде металлосодержащих молекул MX_k (M — атом металла, X — атом галогена, k — число атомов галогена). Давление буферного газа составляет около 1 атм. В плазме молекулы MX_k распадаются и образующиеся атомы металла объединяются в кластеры, которые остаются в центре потока из-за малой подвижности. Далее эта часть плазмы с кластерами проходит через сопло в вакуумную камеру.

В импульсном режиме из-за высокой плотности связанных атомов в кластерах и наночастицах исполь-

зуется другая схема [81]. Капля, состоящая из металло-содержащих молекул и легко ионизируемых присадок, вводится в плотный буферный газ, находящийся в волноводе, и быстро нагревается высокочастотным разрядом. В результате капля испаряется, и металло-содержащие молекулы распадаются с образованием атомов, которые затем объединяются в кластеры.

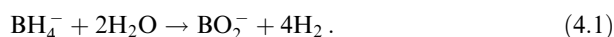
4.2. Химические методы

В основе химических методов лежит синтез наночастиц из разных типов материалов. Эти методы, которые обычно реализуются при умеренных условиях, являются относительно прямыми. Наноразмерные материалы в форме разбавленных солей, жидкостей и пен, которые также изготавливаются химическими методами, используются уже давно. Ниже мы кратко рассмотрим способы получения изолированных наночастиц, способных диспергировать в растворах (золях). Подробно химические методы синтеза наночастиц обсуждаются в обзорах [86–88].

Любая химическая реакция, приводящая к образованию золя, состоит из трёх ступеней — затравливание (seeding), рост частиц и ограничение роста частиц за счёт их покрытия оболочкой. Важным процессом при получении коллоидных частиц является оствальдовское созревание (Ostwald ripening) — механизм роста, при котором небольшие частицы быстрее растворяются и тем самым поставляют мономеры или ионы для роста более крупных частиц. В основе этого явления лежит меньшая растворимость больших частиц. Когда рост частиц происходит при равновесных условиях, оствальдовское созревание ограничивает конечное распределение частиц по размерам в пределах примерно 15 % от диаметра частиц. Однако за счёт использования больших концентраций мономеров и веществ для покрытия частиц можно добиться, чтобы рост частиц происходил в переходном режиме. Ступени затравливания, роста частиц и ограничения роста часто неразделимы, поэтому обычно получение НЧ начинают со смеси, содержащей материал наночастиц, вещество для покрытия наночастиц и растворитель. Среди химических методов наиболее распространёнными являются методы восстановления, сольвотермический, фотохимический и электрохимический синтез, методы остановки осаждения, термолитиза и ряд других методов [8].

4.2.1. Получение металлических нанокристаллов восстановлением. Для получения нанокластеров и нанокристаллов методом восстановления используются различные соли металлов. За счёт ограничения роста кристаллов с помощью подходящих поверхностно-активных веществ (сурфактантов) или ионов получают металлические наночастицы. Ниже мы кратко рассмотрим некоторые из этих методов. Ряд старых методов получения НЧ описан Туркевичем с соавторами ещё в 1951 г. [89].

Восстановление гидрида бора, известное с 1950-х годов, было одним из объектов исследования в Манхэттенском проекте [90, 91]. Основная реакция состоит в гидролизе гидрида бора, сопровождаемом выделением водорода:



Методом восстановления были получены нанокристаллы многих металлов [8, 89].

В работе [92] разработан двухфазный метод восстановления благородных металлов. Этот метод, который часто называют методом Бруста (B Brust method), широко используется для получения органических солей. Металлические ионы в водном растворе переносятся на слой толуола в присутствии бромид-тетраоктиламмиака — катализатора, используемого при фазовых превращениях, который является также стабилизирующим веществом [8]. Комплекс, содержащий золото, переносится на толуол, где он реагирует с алканотиолами, образуя полимерные тиолаты. К этой смеси добавляют водный раствор гидрида бора, для того чтобы инициировать реакцию восстановления, которая управляется процессами, происходящими на границе раздела толуола и воды [8].

Восстановление солей лимонной кислоты впервые было описано в работе [93] для получения коллоидных частиц Au. Метод популярен для получения гидрозолей золота. Синтез наночастиц этим методом основан [89] на том, что золотохлористая кислота (HAuCl_4) добавляется в кипящий раствор цитрата натрия (натриевую соль лимонной кислоты — $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Возникновение у раствора характерного цвета красного вина указывает на начало протекания реакции восстановления. Метод использовался, например, для получения наночастиц Pt и Ag [94, 95].

Восстановление с помощью спиртов и других веществ. Для восстановления металлических частиц широко применяются спирты, в том числе высокомолекулярные (полиолы), имеющие высокую температуру кипения, такие как этиленгликоль [96, 97]. Полиолы служат в качестве восстановителей и стабилизаторов. Метод, основанный на использовании полиолов, является удобным химическим способом синтеза наночастиц с размерами от 100 нм до нескольких микрометров [8]. По сравнению с использованием других веществ преимуществом обладает процесс восстановления водородом и газами, такими как $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ (водяной газ) и диборан (B_2H_6) [8]. Так, в работе [98] водяной газ использовался для восстановления PtO_2 до Pt.

4.2.2. Сольвотермический синтез. В этом методе получения наночастиц используется раствор соли, содержащей необходимый элемент, при температурах, намного превышающих температуру кипения растворителя. Реакция протекает в закрытом сосуде. Давление, создаваемое в сосуде за счёт испарения раствора, повышает температуру кипения системы. Обычно используются такие растворители, как этанол, толуол и вода. Благодаря применению высокого давления, с помощью этого метода получают сверхтвёрдые материалы [8]. Метод используется для получения цеолитов, нанокристаллов неорганических материалов, нанокристаллических порошков, а также нанокристаллов, диспергирующихся в жидкости [99].

4.2.3. Фотохимический синтез. Синтез наночастиц этим методом основан на разложении светом металлических комплексов или восстановлении солей металлов за счёт генерирования светом восстановителей, таких как, например, сольватированные электроны. Первый из указанных способов называется фотолизом, а второй — радиолитом. Хорошо известной реакцией фотолиза является получение фотографий на плёнке AgBr. Впер-

вые фотолиз и радиолиз для получения наночастиц металлов применили Хенглейн и Беллони с соавторами [100]. Фотолиз использовался для получения НЧ Cd и Ti. Нанокристаллы Au, покрытые поливинилпирролидоном (PVP), были получены в процессе восстановления HAuCl_4 в формамиде (амиде муравьиной кислоты) при облучении ультрафиолетовым (УФ) излучением.

4.2.4. Электрохимический синтез. Метод представляет собой [8, 101–103] усовершенствование классического процесса электрообработки и включает следующие основные стадии: окислительное разложение анода, миграцию металлических частиц на катод, восстановление ионов до нульвалентного состояния, формирование частиц за счёт нуклеации и роста, остановку роста с помощью улавливающих (capping) веществ и осаждение частиц. Этим методом были получены металлические НЧ разного размера (начиная примерно от 1–5 нм): Pd, Ni, Co, Fe, Ti, Ag и Au [8]. С его помощью можно получить также биметаллические частицы. Так, в работе [102] для получения наночастиц Pd–Ni, Fe–Co и Fe–Ni использовались два анода из соответствующих материалов.

4.2.5. Получение нанокристаллов полупроводников и других материалов в результате остановки осаждения. Нанокристаллы можно получить при осаждении из растворов. Например, выпадение в осадок металлических солей в присутствии халькогенов можно приостановить, используя большие значения pH. С помощью этого подхода в работах [104, 105] были получены нанокристаллы CdS диаметром около 5 нм в результате реакции CdSO_4 с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в воде при высоком значении pH. Для получения нанокристаллов CdS и ZnS можно использовать также H_2S и Na_2S , а вместо воды — другие растворители: метанол, ацетонитрил [8, 106].

4.2.6. Метод термоллиза. Получение наночастиц этим методом связано с использованием химического паровозного осаждения (CVD) для приготовления тонких плёнок. При проведении реакций термоллиза в растворах, кипящих при высокой температуре в присутствии улавливающих веществ, можно получить нанокристаллы различных элементов. Процесс термического разложения вещества, используемый в этом подходе, даёт возможность управлять размером синтезируемых наночастиц, а также позволяет масштабировать процесс и получать граммовые количества частиц. Указанным методом были получены НЧ различных металлов, биметаллов, оксидов металлов, а также полупроводников (см., например, работу [8] и ссылки в ней).

4.2.7. Другие методы. Среди других химических методов синтеза наночастиц и наноструктур следует отметить ультразвуковой (УЗ, сонохимический) метод [107], методы, в которых используются мицеллы [108, 109] и микроэмульсии [109, 110], а также синтез наночастиц на границе раздела жидкость–жидкость [8, 111–113]. Микроэмульсии, приготовленные из воды и сверхкритических жидкостей, таких как CO_2 , использовались для синтеза НЧ Ag, Ir и Pt. Метод обратных мицелл стал промышленным методом синтеза НЧ. Для получения сравнительно больших количеств различных металлических наночастиц и композитных материалов приме-

няется лазерный фотохимический синтез [114]. Недавно для получения наноматериалов разработан [115, 116] метод селективного лазерного фотолиза жидкостей, содержащих необходимый прекурсор. С помощью этого метода были изготовлены нанопластины C:WO_3 и нанокapsулы C:VO_2 [115], а также железо-платиновые препараты, применяемые в медицине [116].

Следует отметить также хорошо известный метод Ленгмюра–Блоджетт [117, 118], с помощью которого технологически довольно просто изготавливать очень тонкие плёнки (моно- и полислои) на подложке, а также широко используемые в последнее время методы, в которых для синтеза наночастиц и разного рода наноструктур в качестве шаблонов используются молекулы ДНК [59, 119–122] и РНК [123].

4.3. Биологические методы

Биологические методы получения нанокристаллов и наноструктур основаны на использовании шаблонов и систем, формируемых биологическими объектами. Среди таких систем интересную возможность представляют микробы. Желудки (inners) микроорганизмов могут служить крошечными реакторами, а также контейнерами. Элементарные реакции, такие как реакции восстановления, обычно протекают с участием ферментов. Следовательно, синтез наночастиц можно проводить просто за счёт добавления раствора соли исходного металла в выбранную микробную культуру.

Способность микробов аккумулировать частицы неорганических элементов, таких как Au [124, 125], CdS [126–128], ZnS [129], магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) [130], является установленным фактом. Известно также, что микроорганизмы используют наночастицы (например, CdS) в качестве защиты от УФ-излучения и индикаторов направления (магнетит). Возможность использования микроорганизмов для синтеза нанокристаллов показана недавно [8, 131, 132]. Подробный обзор биологических методов синтеза наночастиц золота дан в работах [133, 134].

5. Физические методы исследования наноматериалов

5.1. Общие замечания

Громадный прогресс в нанонауке и нанотехнологии достигнут в последние несколько лет благодаря наличию и развитию большого числа довольно сложных прецизионных физических методов изучения свойств наноматериалов [135, 136]. Кроме традиционных методов (дифракции рентгеновского излучения и нейтронов, рассеяния рентгеновского излучения, других спектроскопических методов), современные методы включают электронную микроскопию и сканирующую зондовую микроскопию. Исследование наноматериалов заключается в определении не только размера и формы, но также атомной и электронной структуры и других важных свойств. Некоторые методы используются для исследования размеров, формы и морфологии наноструктур, другие — для получения структурной информации на молекулярном или атомарном уровне. Детальное знание структуры наночастиц важно не только для понимания их фундаментальных свойств, но также для исследования их функциональных и технических преимуществ с целью технологических применений. Структура

материалов может быть исследована на различном уровне сложности, включая кристаллическую структуру, микроструктуру, структуру на атомарном уровне и электронную структуру.

Существует целый ряд довольно мощных экспериментальных методов, которые используются для изучения структурных и поверхностных свойств наноматериалов либо непосредственно, либо косвенно. К ним относятся: дифракция рентгеновского излучения (XRD), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, STM), атомная силовая микроскопия (АСМ, AFM), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, SEM), спектроскопия поглощения рентгеновских лучей (СПРЛ, XAS), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ, EELS), инфракрасное (ИК, IR) поглощение и комбинационное рассеяние (КР) света, фотолюминесценция (ФЛ) [137–141]. Некоторые из этих методов более чувствительны к структуре поверхности частиц, другие — к структуре и элементному составу материала частиц. Выбор метода в значительной степени зависит от того, какую информацию о материале предполагается получить. Ниже мы кратко рассмотрим основные физические методы исследования наночастиц и наноматериалов.

5.2. Дифракция рентгеновского излучения и нейтронов

Для определения кристаллической структуры наноматериалов наиболее широко используется метод дифракции рентгеновского излучения (XRD) и нейтронов [142, 143]. Использование синхротронного излучения в сочетании с анализом Ритвельда [144] сделало этот метод более универсальным и продуктивным. Кристаллическая структура наноматериалов определяется расположением (упаковкой) атомов, находящихся на расстоянии примерно 0,1 нм друг от друга. На основе анализа дифракционной картины можно идентифицировать кристаллическую фазу материала. Рассеяние на малые углы используется для оценки среднего расстояния между частицами, в то время как дифракция на большие углы применяется для установления атомной структуры наночастиц [145–148]. Ширина дифракционных линий тесно связана с размером частиц и их распределением по размеру, а также с дефектами и деформацией нанокристаллов. С уменьшением размера нанокристалла ширина дифракционных линий увеличивается из-за потери дальнего порядка в сравнении с объёмным материалом. По ширине линий дифракции можно оценить размер наночастиц, используя формулу Дебая – Шеррера:

$$a = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (5.1)$$

где a — размер частицы, λ — длина волны рентгеновского излучения, B — полная ширина на половине высоты (в радианах) пика рассеянного рентгеновского излучения и θ — угол Брэгга. Однако уширение линий дифракции приводит к ошибке при анализе структуры частиц с размерами менее 1 нм. На явлении XRD основан также метод порошковой рентгеновской дифракции, принцип которой базируется на хорошо известном законе Брэгга:

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (5.2)$$

где d — расстояние между рассеивающими центрами (атомами). Дифракция нейтронов чаще используется при изучении наноструктур керамических материалов, таких как оксиды металлов.

5.3. Спектроскопия рентгеновских лучей

Методы, основанные на спектроскопии рентгеновских лучей, используются для определения химического состава и элементного анализа материалов. Эти методы включают XAS, рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию (XRF), энергорассеивающую рентгеновскую спектроскопию (EDS) и XPS [149, 150]. Указанные методы основаны на детектировании и анализе излучения, поглощённого образцом или эмитированного из образца после возбуждения рентгеновским излучением.

5.3.1. Энергорассеивающая рентгеновская спектроскопия.

Методика EDS основана на возбуждении образца электронным пучком с последующим детектированием эмитированного рентгеновского излучения [151]. Каждый материал имеет свою собственную атомную структуру, так что характеристики рентгеновских лучей для разных атомных структур легко различимы. В этом методе падающий на образец электронный пучок возбуждает электрон во внутренней оболочке атома, приводя к его эжекции и образованию дырки во внутренней оболочке. Электрон из внешней оболочки атома заполняет эту дырку, а разность между энергиями высокоэнергетической и низкоэнергетической оболочек переходит в рентгеновское излучение, которое анализируется с помощью энергорассеивающего спектрометра. Такие спектрометры часто используются вместе со сканирующими и просвечивающими электронными микроскопами.

5.3.2. Фотоэлектронная спектроскопия рентгеновского излучения.

XPS — это количественный метод, с помощью которого определяется элементный состав, эмпирическая формула, химическое и электронное состояние элементов, содержащихся в наноматериалах [142, 143]. Суть метода состоит в следующем. Исследуемый образец возбуждается рентгеновским излучением, при этом детектируются спектры эмитированных фотоэлектронов. Одновременно измеряется кинетическая энергия и число электронов, которые вырываются из верхних слоёв поверхности образца (с глубины 1–10 нм). Следовательно, фотоэлектронная спектроскопия является чувствительным к поверхности материала методом анализа, и для неё нужен сверхвысокий вакуум [149]. С помощью XPS можно, например, обнаружить присутствие бора или азота в нанотрубках B–C–N и даже определить состав нанотрубки (BC₂₈N) [152]. В зависимости от того, излучение какой спектральной области используется для возбуждения образца, метод XPS можно разделить на две подгруппы. Так, для исследования электронов на внутренних оболочках используется мягкое рентгеновское излучение (с энергией кванта 200–2000 эВ), а для исследования электронов на внешних (валентных) оболочках — УФ-излучение (это уже УФ-фотоэлектронная спектроскопия).

5.4. Электронная микроскопия

Методы электронной микроскопии позволяют исследовать вещество с атомным разрешением, которое достигается за счёт того, что в электронных микроскопах для

зондирования вещества вместо фотонов используются электроны, имеющие меньшие длины волн. Для электронов с энергиями от 1 до 10^4 эВ длина волны де Бройля ($\lambda_{\text{дБ}} = h/mv$, где h — постоянная Планка, m и v — масса и скорость частицы) лежит в пределах от ~ 1 до 10^{-2} нм, т.е. в области длин волн рентгеновского излучения. Существуют два типа электронной микроскопии — просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ).

5.4.1. Просвечивающая электронная микроскопия. ПЭМ характеризуется довольно высоким пространственным разрешением структуры и химического состава исследуемых образцов [153]. В просвечивающем электронном микроскопе ускоренный высокоэнергетичный (~ 50 – 100 кэВ) пучок электронов проходит через тонкий образец, при этом регистрируются изменения в электронном пучке, связанные с рассеянием электронов в образце [142, 143, 154]. Длина волны электрона при указанных напряжениях составляет примерно $(5,5\text{--}3,9) \times 10^{-3}$ нм соответственно. Современные ПЭМ позволяют получать изображения атомов в кристаллических образцах с разрешением, близким к $0,1$ нм (эта величина меньше межатомного расстояния). Электронный пучок можно сфокусировать до диаметра менее $0,3$ нм, что позволяет проводить количественный химический анализ нанокристаллов. Разница в контрасте между образцом и фоном непосредственно даёт информацию о морфологии наноматериалов. Результаты такого анализа крайне важны для характеристики материалов в шкале длин от размеров единичных атомов до сотен нанометров. ПЭМ даёт информацию о размере, форме и кристаллической структуре наночастиц, а также о взаимодействии между частицами [140, 155]. В случае, если микроскоп имеет довольно хорошее пространственное разрешение и образец подходящим образом ориентирован относительно оси микроскопа, можно получить изображения с очень высоким разрешением. Электронная микроскопия высокого разрешения позволяет исследовать атомные структуры и направления роста наноматериалов [156, 157]. Просвечивающая электронная микроскопия часто используется для исследования различных типов углеродных нанотрубок [158, 159] и графена [160, 161].

5.4.2. Сканирующая электронная микроскопия. СЭМ — это мощный метод, который широко используется для получения изображений поверхностей практически любых материалов с разрешением примерно до 1 нм [140, 141]. В сканирующем электронном микроскопе электронный пучок с энергией ~ 50 кэВ сканируется по поверхности образца и одновременно детектируются электроны, которые рассеиваются назад [151]. Взаимодействие падающего электронного пучка с образцом приводит к эмиссии вторичных электронов с типичными значениями энергии менее 50 эВ. Эффективность эмиссии зависит от геометрии поверхности, её свойств и химического состава исследуемого материала [162]. Пространственное разрешение СЭМ (1 – 10 нм) значительно хуже разрешения просвечивающего микроскопа, однако его преимущество состоит в том, что с его помощью можно получить изображения больших участков поверхности образца. Разрешение изображения, получаемого с помощью СЭМ, зависит не только от свойств электронного зонда, но также от силы взаимодействия между зондом и образцом.

5.5. Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ, SPM) включает сканирующую туннельную микроскопию, атомную силовую микроскопию и химическую силовую микроскопию [139, 163, 164]. В основе этих методов лежит один принцип: острый кончик иглы атомной толщины (радиусом при вершине около 10 нм) сканируется вдоль (или поперёк) поверхности образца, а изображение формируется за счёт измерения либо тока, протекающего через иглу, либо силы, действующей на иглу.

5.5.1. Сканирующая туннельная микроскопия. СТМ основана на квантовом туннельном эффекте [165]. Волновая функция электронов спадает экспоненциально по мере удаления от границы твёрдого тела с вакуумом. Когда острый кончик зонда приближается близко к поверхности твёрдого тела, перекрытие электронных волновых функций атомов острия и атомов поверхности приводит к туннелированию электронов от поверхности к зонду, если прилагается небольшое электрическое поле. Изображения получают за счёт детектирования туннельного тока при небольшом ($0,01$ – 10 В) постоянном напряжении между поверхностью и зондом. Величина туннельного тока очень чувствительна к величине зазора между зондом и поверхностью, а также к химическому составу поверхности. На основе результатов измерений вольтамперных характеристик можно определить также электронную структуру поверхности. Эта информация обычно дополняется данными спектроскопических измерений. Полученные результаты характеризуют топологию, химические и электронные свойства поверхности. Следовательно, СТМ является методом получения изображений, а также спектроскопическим методом. СТМ используется в основном для изучения проводящих образцов или образцов, находящихся на проводящей подложке.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно не только осуществлять исследования с подробной аттестацией поверхностной структуры материалов, но и перемещать зондом отдельные атомы по поверхности [29], т.е. проводить модификацию поверхности. СТМ может работать при различных условиях окружения, в разнообразных жидкостях и газах и позволяет получать изображения поверхностей неорганических материалов и органических молекул. Его изобретение является основополагающим для нанотехнологии, это первый прибор, благодаря которому были существенно расширены возможности нанотехнологических исследований. СТМ предложен Г. Биннигом (G. Binnig) и Г. Рорером (H. Rohrer) в 1981 г. [165], а в 1986 г. "за изобретение сканирующего туннелирующего микроскопа" им была присуждена Нобелевская премия по физике [166]. В том же году Нобелевской премией по физике удостоился Э. Руска (E. Ruska) "за фундаментальные работы по электронной оптике и создание первого электронного микроскопа" [167].

5.5.2. Атомная силовая микроскопия. Для анализа наноматериалов, не проводящих электрический ток, более предпочтительна атомная силовая микроскопия [163, 168]. АСМ работает по подобному СТМ механизму, за исключением того, что детектируемой величиной является сила, действующая между зондом и поверхностью твёрдого тела. Взаимодействие между двумя

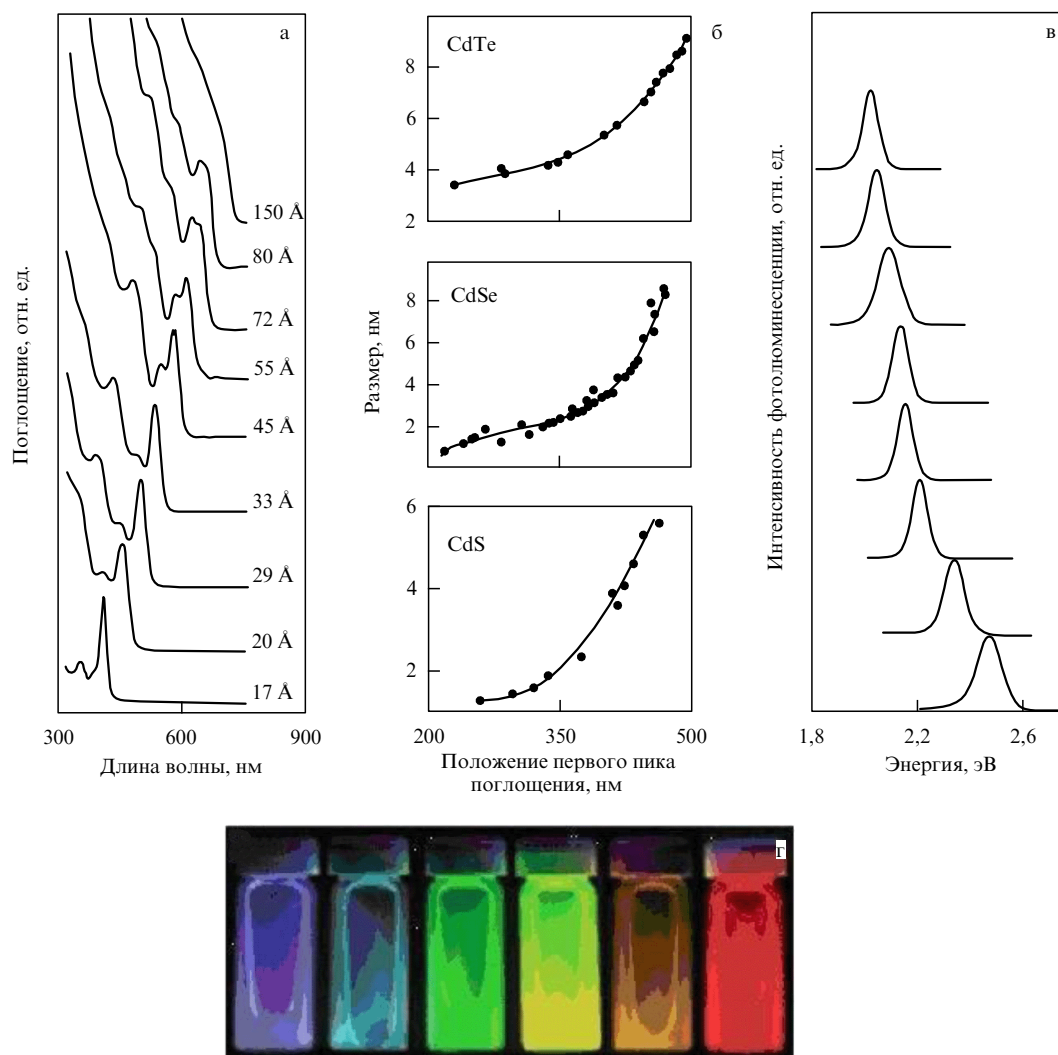


Рис. 1. (В цвете онлайн.) (а) Оптические спектры поглощения серии монодисперсных нанокристаллов CdSe с диаметрами от 1,7 до 15 нм. Прогрессирующее смещение края поглощения в высокочастотную область происходит с уменьшением размера частиц. (б) Изменение первого пика поглощения нанокристаллов CdS, CdSe и CdTe в зависимости от размера. Изображённые кривые позволяют оценить средний диаметр НЧ по положению крайнего пика оптического поглощения. (в) Спектры ФЛ наночастиц CdSe с диаметрами от 2,4 до 4,4 нм. С уменьшением диаметра край полосы ФЛ смещается в сторону больших энергий [146]. (г) Флуоресценция растворов квантовых точек CdSe разного размера при их облучении УФ-светом. (Рисунок из работы [136].)

атомами является отталкивающим на близких расстояниях и притягивающим на больших расстояниях. Сила, действующая на зонд, зависит от расстояния между атомами (атомом) зонда и атомами поверхности. В результате сканирования регистрируются вариации силового взаимодействия кончика зонда с исследуемой поверхностью. Зонд расположен на конце специальной консольной балки (кантилевера), способной изгибаться под действием небольших сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса, возникающих между зондом и исследуемой поверхностью. Деформация кантилевера регистрируется с помощью чувствительных датчиков, что даёт возможность после соответствующих преобразований воссоздать с высоким разрешением топографию исследуемой поверхности. Более широкое использование АСМ — это сканирующая силовая микроскопия, с помощью которой можно измерять магнитную, электростатическую, фрикционную силу или силы межмолекулярного взаимодействия, знание которых необходимо для наномеханических измерений. АСМ позволяет исследовать не только проводящие объекты, но и диэлектрики.

довать не только проводящие объекты, но и диэлектрики.

Химическая силовая микроскопия используется для исследования локальной химической структуры поверхности материалов [169]. Она основана на измерении силы межмолекулярного взаимодействия между частицами зонда и поверхности.

5.6. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

В этом методе [170, 171] исследуемый образец облучается электронным пучком с известной кинетической энергией и узким энергетическим распределением. При взаимодействии с образцом некоторые электроны испытывают неупругое рассеяние. Энергия, которая теряется при рассеянии, измеряется электронным спектрометром, при этом устанавливаются причины, вызвавшие потерю энергии. Характеристические потери энергии покрывают довольно широкий диапазон примерно от 10^{-3} до 10^4 эВ и могут происходить в результате различных процессов:

возбуждения глубоких уровней ($10^2 - 10^4$ эВ), возбуждения плазмонов и электронных межзонных переходов (1–100 эВ), возбуждения колебаний атомов поверхности образца ($10^{-3} - 1$ эВ). Возбуждение глубоких уровней (внутренняя ионизация) часто используется для определения элементного состава образца. Метод позволяет определить, например, плотность электронов, участвующих в плазменных колебаниях, а также частоты акустических и плазменных колебаний [172].

5.7. Методы оптической спектроскопии

Оптические методы — ИК- и КР-спектроскопия — позволяют получить более прямую информацию о структуре материалов, чем электронное поглощение и фотолюминесценция в видимой и УФ-областях спектра. Так, например, высокая кристалличность и большой размер частиц дают более резкие пики и более интенсивный сигнал КР. Разупорядочение или высокая плотность дефектов приводят к низкому выходу ФЛ и излучению из акцепторных состояний [137, 173]. В общем случае оптическая спектроскопия чувствительна к структурным свойствам материалов, но не даёт непосредственной информации о структурных деталях.

5.7.1. Спектроскопия электронного поглощения. Метод основан на измерении ослабления пучка света после прохождения через образец или после отражения от поверхности образца [142, 143]. Ослабление света может быть вызвано поглощением, рассеянием, отражением и интерференцией. Чаще всего измеряются пропускание и отражательная способность. Для измерений пропускания в области длин волн от 150 нм (УФ-область) до 3000 нм (ближний ИК-диапазон) обычно используются существующие двухлучевые спектрофотометры. При этом можно получить информацию о размере и форме металлических нанокристаллов с помощью измерений положения, ширины и формы полосы поглощения поверхностных плазмонов в УФ- и видимой области спектра. В случае полупроводниковых нанокристаллов электронные спектры непосредственно связаны с шириной запрещённой зоны материалов. Так, с уменьшением диаметра наночастиц наблюдается голубое смещение края полосы поглощения [146, 174] (рис. 1).

5.7.2. Фотолюминесценция. Спектроскопия ФЛ — это мощный метод исследования электронной структуры как недопированных, так и допированных полупроводниковых наноматериалов [142, 143]. Спектр ФЛ даёт информацию о качестве исследуемых образцов и позволяет определять концентрацию примесей, идентифицировать дефекты и измерять ширину запрещённой зоны полупроводников. При возбуждении полупроводника светом с энергией фотона, превышающей ширину запрещённой зоны, последующая рекомбинация электрона и дырки приводит к излучению фотона, длина волны которого, а также вероятность излучения (квантовый выход) являются характеристикой материала и радиационного процесса (см. рис. 1). Очень полезная информация о наноматериалах (о процессах релаксации носителей заряда и рекомбинации электронно-дырочных пар) может быть получена из измерений временной зависимости и эффективности индуцированной импульсным лазером люминесценции наноматериалов.

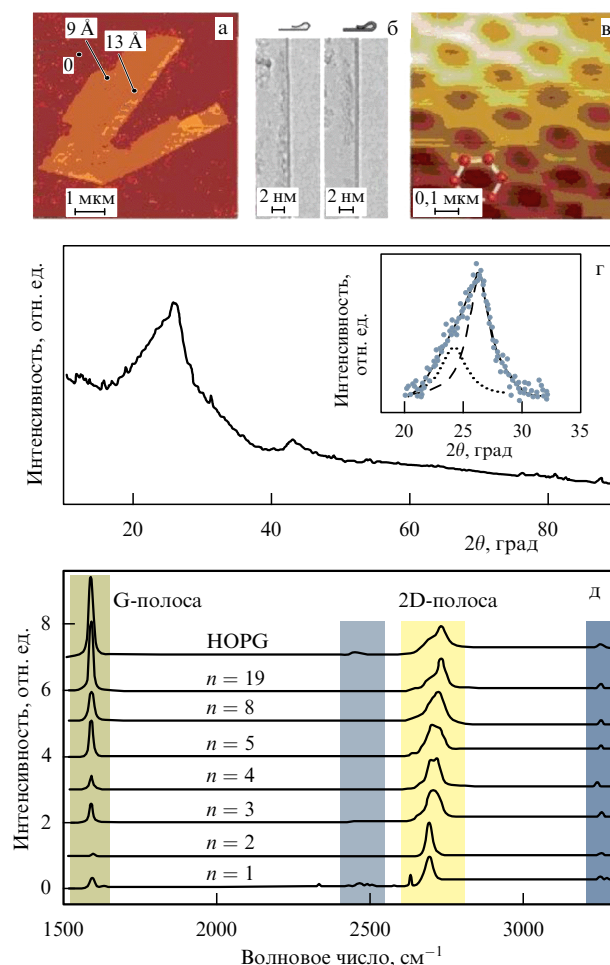


Рис. 2. (а) Полученное с помощью АСМ изображение однослойного графена. Согнутая кромка высотой ~ 4 Å чётко показывает, что графен состоит из одного слоя. (б) Изображения, полученные с помощью ПЭМ, согнутых краёв однослойного и двухслойного графена. Согнутый лист графена локально параллелен электронному пучку, и для однослойного графена сгиб показывает только одну тёмную линию (левая панель), аналогично ПЭМ-изображению половинки однослойной УНТ. Для сравнения на правой панели показано изображение согнутого края двухслойного графена, которое демонстрирует две тёмные линии, как и в случае двухслойных УНТ. (в) Полученное с помощью СТМ изображение однослойного графена на площади 1 нм^2 . В областях, которые идентифицированы как содержащие однослойный графен, наблюдается структура в виде пчелиных сот. (г) Спектр многослойного графена, полученный с помощью XRD. Широкий пик вблизи 25° обусловлен (002)-отражением графена. Вставка: Подгонка спектра (002)-отражения графена двойным лоренцианом. Установлено, что в среднем число слоёв равно четырём. (д) Спектр КР графена с увеличивающимся числом слоёв ($n = 1 - 19$) на подложке $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ вместе со спектром высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) ($n = \infty$) [160, 161, 175–179]. (Рисунок из работы [136].)

Возможности некоторых из описанных выше методов диагностики наноматериалов продемонстрированы на рис. 2 [136] на примере графена, представляющего собой плоский монослой атомов углерода, упакованных в двумерную, похожую на "пчелиные соты" кристаллическую структуру. Графен был исследован с помощью различных микроскопических и спектроскопических методов [175]. С помощью АСМ получена информация о количестве слоёв в образце (рис. 2а) [160]. С помощью ПЭМ было определено число слоёв, а также структура

графена (рис. 2б) [161]. Число слоёв и структура образца определялись также с помощью СТМ (рис. 2в) [176], XRD (рис. 2г) [177, 178] и спектроскопии КР (рис. 2д) [179].

5.8. Лазерная сканирующая конфокальная микроскопия

Лазерная сканирующая конфокальная микроскопия (ЛСКМ, LSCM) позволяет получить сфокусированное оптическое изображение с высоким разрешением и селективностью по глубине исследуемого образца (оптическое секционирование) [180–182]. Суть метода состоит в следующем. Лазерный пучок проходит через апертуру и затем линзой объектива фокусируется в небольшое пятно внутри или на поверхности исследуемого образца. Рассеянный и отражённый лазерный свет, а также свет флуоресценции из облучаемого объёма собирается той же линзой и с помощью делительной пластинки, через которую проходит возбуждающий лазерный пучок, направляется через фильтр на фотодетектор, где световой сигнал трансформируется в электрический и обрабатывается компьютером. Метод часто применяется для получения изображений микрометрового и субмикрометрового разрешения в биологических и медицинских исследованиях, в том числе с использованием флуоресцирующих меток.

6. Геометрическая структура и оптические свойства наночастиц

6.1. Геометрические характеристики наночастиц

Поскольку НЧ имеют небольшой размер, большая часть полного числа атомов частицы находится на её поверхности [8]. Долю атомов, находящихся на поверхности частицы (P_s , в процентах), можно оценить [183] на основе простого соотношения

$$P_s = 4N^{-1/3} \times 100, \quad (6.1)$$

где N — полное число атомов в частице. На рисунке 3а показана зависимость числа поверхностных атомов от полного количества атомов в частице. Видно, что доля поверхностных атомов меньше 1% только в случае, когда полное число атомов в частице достигает 10^7 , что для типичного металла соответствует диаметру НЧ около 150 нм.

Наночастицы часто считают сферическими. Однако существует связь между морфологией и устройством упаковки, в особенности в случае небольших кристаллов. Если принять, что нанокристаллы чётко следуют кристаллической структуре макроскопического вещества, то наиболее стабильная структура получается за счёт простого ограничения числа поверхностных атомов. Для наночастиц наиболее характерны полиэдрические структуры [8]. Полиэдры, такие как тетраэдр, октаэдр и кубооктаэдр, можно сконструировать, следуя схеме сборки гранцентрированной кубической структуры [184, 185]. Небольшие кластеры часто имеют аморфную структуру икосаэдра [186].

Свойства кластеров и наночастиц довольно сильно зависят также от формирования заполненных геометрических оболочек, которое происходит при определённом числе частиц в кластере [187, 188]. Такое число частиц, называемое магическим числом, обеспечивает особую

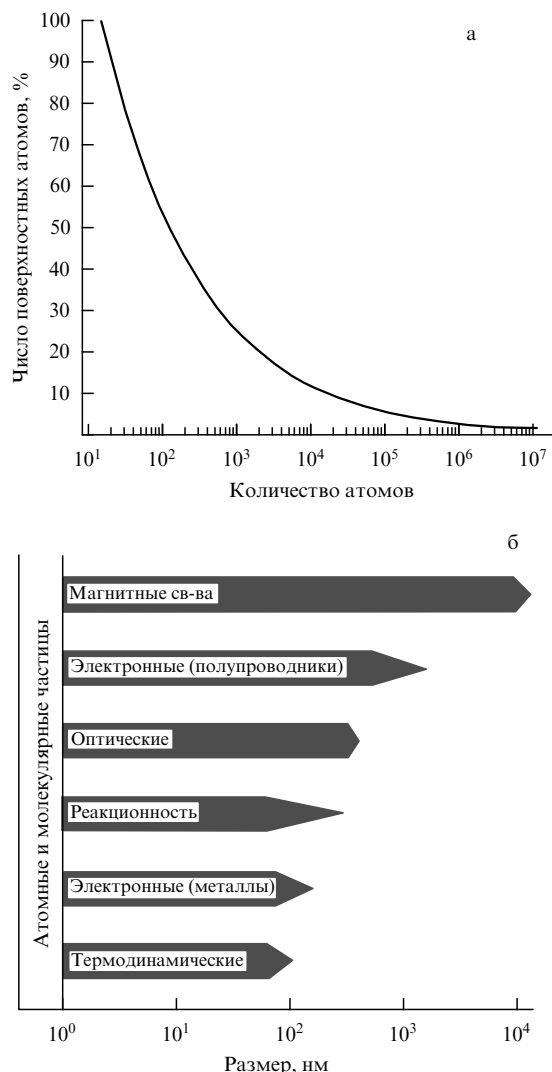


Рис. 3. (а) Зависимость числа поверхностных атомов от полного количества атомов в частице. Расчёт числа поверхностных атомов сделан на основе соотношения (6.1), и он справедлив для металлических частиц [8]. (б) Схематическое представление различных свойств НЧ, зависящих от их размера. Показаны области специфических свойств [8].

стабильность кластеров и нанокристаллов, которую можно понять на основе чисто геометрических аргументов. Магическое число частиц в кластере несёт информацию о его морфологии. Число атомов, необходимое для формирования заполненных оболочек для двух наиболее распространённых форм (икосаэдра и кубооктаэдра), одно и то же [8].

В случае структур икосаэдра и кубооктаэдра количество атомов, необходимое для формирования кластера с числом L геометрических оболочек, даётся [189] соотношением

$$N = \frac{10L^3 + 15L^2 + 11L + 3}{3}. \quad (6.2)$$

Частицы, обладающие указанным в (6.2) числом атомов, имеют закрытую (или заполненную) оболочечную структуру (closed-shell configuration). Число атомов, необходимое для полного заполнения отдельной координацион-

ной оболочки, n_L , даётся соотношением

$$n_L = 10n_{L-1}^2 + 2, \quad (6.3)$$

где $n_0 = n_{L=0} = 1$. Так, для заполнения первой оболочки требуется 12 атомов, для заполнения второй — 42 атома и т.д. Это свойство присуще также кластерам большого размера. Конфигурация с заполненной оболочкой придаёт стабильность гигантским кластерам, состоящим из кластеров, а также кластерам из гигантских кластеров [8].

Небольшие НЧ диаметром несколько нанометров по размеру сопоставимы с молекулами. Соответственно, электронные и атомные структуры таких частиц имеют необычные свойства, которые существенно отличаются от свойств объёмных материалов. В то же время большие НЧ с размерами ≥ 20 –50 нм должны иметь свойства, похожие на свойства макроскопических тел [8, 45]. При небольших размерах свойства частиц изменяются нерегулярным образом, и они специфичны для каждого размера [190]. У больших частиц зависимости свойств от размера являются гладкими, при этом могут быть выведены законы подобия, на основе которых можно описывать изменения свойств в рассматриваемом диапазоне. Зависящие от размера свойства НЧ включают электронные, оптические, магнитные, химические и другие характеристики (рис. 3б).

6.2. Оптические свойства

металлических и полупроводниковых наночастиц

К наиболее удивительным особенностям наноматериалов относятся их оптические свойства, включая линейное и нелинейное поглощение, фото- и электролюминесценцию, рассеяние света. Например, металлические наночастицы показывают заметную зависимость поглощения от размера, а в полупроводниковых наноматериалах с пространственной структурой в несколько нанометров наблюдается сильная зависимость оптических свойств от размера из-за эффекта квантового ограничения (confinement) [135, 191, 192]. Форма частиц и взаимодействие между ними также играют важную роль [86, 146, 193]. Следовательно, оптические свойства частиц можно изменять для разных применений за счёт изменения их размера и формы.

6.2.1. Оптические свойства металлических наночастиц.

В электронных спектрах поглощения металлических НЧ доминируют полосы поглощения поверхностных плазмонов, которые возникают благодаря коллективным когерентным возбуждениям колебаний свободных электронов зоны проводимости [7, 8, 39, 194–197]. Электрическое поле падающей световой волны индуцирует поляризацию свободных электронов. Это соответствует дипольному возбуждению моды, наиболее ответственной за поглощение излучения для частиц, размеры которых намного меньше длины волны света. Однако возбуждения более высоких порядков также возможны и начинают играть роль в случае нанокристаллов, размеры которых составляют несколько десятков нанометров.

Теория оптического поглощения небольших частиц была разработана Ми (Mie) в 1908 г. [14] (см. также [15, 16, 198–200]). Теория Ми, основанная на электродинамическом подходе к проблеме взаимодействия света с небольшими частицами, включает решение уравнений Максвелла с подходящими граничными условиями. Со-

гласно этой теории, сечение поглощения небольшой частицы ($R \ll \lambda$, где R — радиус наночастицы, λ — длина волны света) даётся [8, 14] выражением

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (6.4)$$

где σ_{ext} — сечение поглощения, ε_m — диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ε_1 и ε_2 — действительная и мнимая части зависящей от частоты диэлектрической проницаемости вещества наночастицы. Диэлектрические проницаемости могут быть получены либо из модели Друде для свободных электронов [8], либо из экспериментов [201]. Из соотношения (6.4) следует, что максимум поглощения НЧ наблюдается в условиях, когда

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m. \quad (6.5)$$

Таким образом, металлические НЧ (нанокристаллы) разных размеров показывают характеристические цвета в зависимости от их диаметров и диэлектрической проницаемости окружающей среды ε_m . Типичные зависимости от размера изменения в оптических спектрах наночастиц показаны на рис. 4. Для точного вычисления членов более высокого порядка в теории Ми развиты математические методы [7, 202, 203].

6.2.2. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц.

Линейное поглощение и излучение. Удивительным свойством полупроводниковых наночастиц или квантовых точек является сильная зависимость поглощения и фотолюминесценции от размера [8, 45, 135, 204, 205] (рис. 5б), в особенности когда размер частиц сравним с радиусом Бора экситона для вещества наночастицы. Экспериментальной демонстрацией зависимости от размера является смещение спектров поглощения в УФ- и видимой области и ФЛ с уменьшением размера частиц. Такое поведение обусловлено эффектом квантового ограничения, который можно качественно объяснить на основе квантово-механической модели частицы в потенциальном ящике: небольшой ящик даёт больший энергетический зазор между электронными состояниями, чем ящик большего размера. Для сферических частиц количественное определение для квантового ограничения представ-

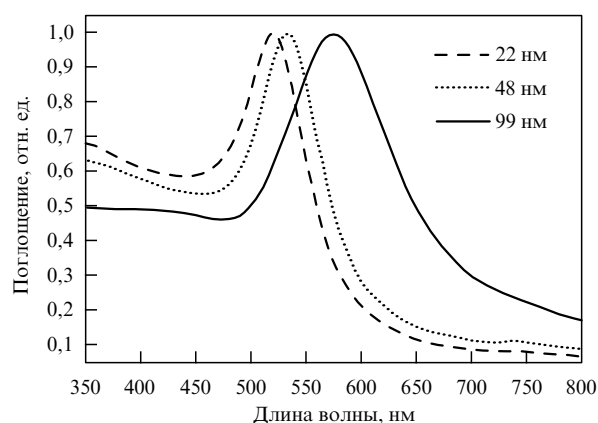


Рис. 4. Оптические спектры поглощения НЧ золота диаметром 22, 48 и 99 нм [194].

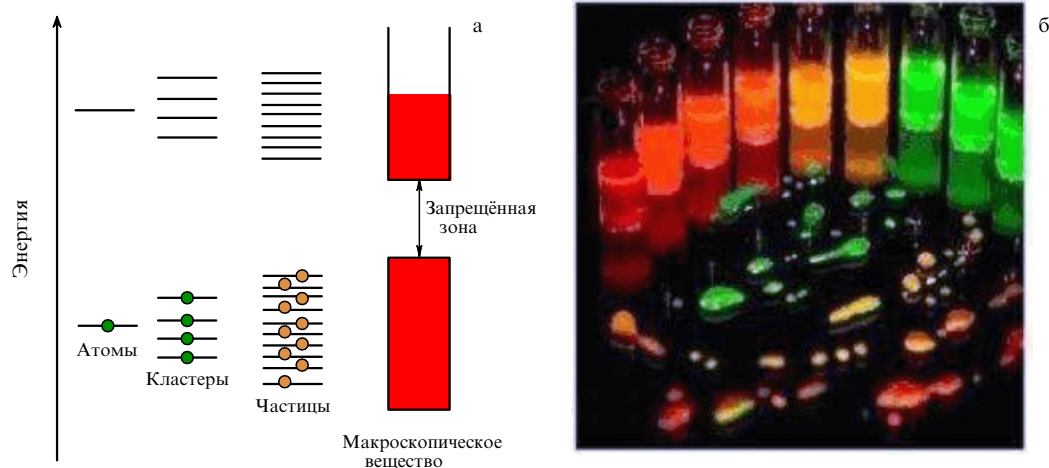


Рис. 5. (В цвете онлайн.) (а) Иллюстрация эффекта квантового ограничения в различных системах, от атомов до макроскопического вещества. (б) Фотографии квантовых точек CdTe разного размера при УФ-облучении [205].

ляется [191, 192] соотношением

$$E_{g, \text{eff}}(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}, \quad (6.6)$$

где $E_g(\infty)$ — ширина запрещённой зоны макроскопического вещества, m_e и m_h — эффективные массы электрона и дырки, ϵ — оптическая диэлектрическая проницаемость макроскопического вещества. Второй член в правой части выражения (6.6) показывает, что эффективная ширина запрещённой зоны обратно пропорциональна R^2 и растёт с уменьшением размера. С другой стороны, третий член в правой части (6.6) показывает, что ширина запрещённой зоны уменьшается с уменьшением R из-за кулоновского взаимодействия. Однако, поскольку второй член становится доминирующим при малых R , можно ожидать, что эффективная ширина запрещённой зоны увеличивается с уменьшением R , в особенности когда R мало. Этот эффект схематически проиллюстрирован на рис. 5а. Влияние растворителя или окружения в соотношении (6.6) не учтено. Однако обычно это влияние мало по сравнению с эффектом квантового ограничения.

Эффект квантового ограничения особенно существен, когда размер частицы становится сравнимым с радиусом Бора a_B экситона или меньше него. Боровский радиус даётся выражением

$$a_B = \frac{\epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{\mu e^2}, \quad (6.7)$$

где ϵ_0 и ϵ — диэлектрическая проницаемость вакуума и относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника соответственно, μ — приведённая масса электрона и дырки, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$, e — заряд электрона. Например, радиус Бора экситона в CdS равен примерно 2,4 нм [206], и частицы с радиусом, меньшим или сопоставимым с 2,4 нм, показывают сильный эффект квантового ограничения, что проявляется в значительном смещении их оптического поглощения в синюю область спектра по сравнению с макроскопическим веществом [207–209]. Аналогично спектр поглощения наночастиц CdSe характеризуется очень сильным сдвигом в синюю область с уменьше-

нием размера частиц [210, 211] (см. рис. 1). Спектры излучения обычно также отличаются смещением в синюю область по мере уменьшения размера частиц. На рисунке 5б показаны цвета люминесценции наночастиц CdTe. Центральная длина волны спектра излучения различна для частиц разного размера — частицы большего размера дают более красную люминесценцию.

Эффективность (квантовый выход) ФЛ квантовых точек можно увеличить за счёт модификации поверхности [212–215] и/или использования покрытых оболочкой структур [216–219]. Установлено, что многие наночастицы, включая CdSe, CdS, ZnS, показывают довольно интенсивную ФЛ [220]. Некоторые наночастицы либо слабо люминесцируют, либо вообще не люминесцируют при комнатной температуре, например PbS [221], PbI₂ [222], CuS [223], Ag₂S [224]. Низкая эффективность ФЛ может быть связана либо с непрямыми зонными переходами в полупроводнике, либо с высокой плотностью объёмных или поверхностных акцепторных состояний, которые эффективно тушат люминесценцию. Эффективность люминесценции обычно увеличивается при низких температурах благодаря подавлению электрон-фононного взаимодействия и увеличению вследствие этого времени жизни электронного возбуждённого состояния.

Модификация поверхности за счёт использования покрытий (capping) наночастиц органическими, неорганическими, биологическими молекулами или даже ионами эффективно устраняет акцепторные состояния, увеличивает ФЛ. Это очень важно для многих приложений, в которых требуются эффективно люминесцирующие наночастицы, например, для лазеров, светоизлучающих диодов, получения флуоресцентного изображения и оптических сенсоров.

Интересным наблюдением в измерениях ФЛ от отдельной наночастицы является прерывистый (мерцающий) характер интенсивности излучения при возбуждении непрерывным светом [225–227] (см. также обзор [228] и ссылки в нём). Прерывистость люминесценции объясняется [225–228] механизмом оже-фотоионизации, которая имеет место при возбуждении в нанокристалле двух и более экситонов. Ионизация приводит к эжекции одного носителя заряда (электрона или дырки) за пре-

дела наночастицы или, например, в поверхностное акцепторное состояние, или в оболочку. Состояние "тёмный экситон" было приписано такому ионизованному нанокристаллу, в котором излучение подавлено из-за наличия избыточного заряда. После нейтрализации наночастица снова начинает люминесцировать. Спектроскопия одиночных НЧ может стать мощным методом исследования свойств и динамики оболочечных и допированных полупроводниковых НЧ, в том числе однородности допирования, расположения и состояния иона допанта, а также взаимодействия между допантом и основной частицей [135, 228].

Кроме поглощения и эмиссии света, наноматериалы имеют также другие интересные и важные оптические свойства, такие как хемилюминесценция [229, 230] и электролюминесценция [231–233], которые представляют интерес для технологических применений НЧ, например опознавания (sensing) и биохимического детектирования. Так, хемилюминесценция наблюдалась для частиц CdTe [229, 230], а электролюминесценция — для частиц Si [231], ZnO [232], CdSe/CdS [233].

Нелинейно-оптическое поглощение и излучение. Для наночастиц характерны также нелинейно-оптические свойства, такие как многофотонное поглощение или излучение, генерация гармоник, ап- или даун-конверсия (см. работу [135] и ссылки в ней). Наиболее часто наблюдаемым нелинейно-оптическим эффектом в полупроводниковых НЧ является насыщение поглощения и просветление [234–236]. Нелинейное поглощение наблюдалось также в квантовых проволоках GaAs [237] и пористом кремнии [238]. Нелинейное поглощение и наведённое просветление могут найти потенциальное применение для оптического ограничения и включения [239].

Интересным и важным для практических применений нелинейно-оптическим эффектом, известным как умножение носителей заряда, является генерация нескольких (до двух-трёх) экситонов на один поглощённый фотон в полупроводниках с узкой ($\sim 0,3–1,2$ эВ) запрещённой зоной, таких как PbSe, PbS [240–245], а также Si [246]. Такая возможность потенциально очень привлекательна для преобразования солнечной энергии и других применений [246–251]. Однако поскольку электронная релаксация в нанокристаллах очень быстрая (≤ 100 фс) и процесс генерации многих экситонов сильно зависит от чистоты и состава поверхности частиц, для определения эффективности процесса и его оптимизации необходимы дальнейшие исследования [248–251]. В качестве механизма для объяснения генерации в квантовых точках нескольких экситонов за счёт поглощения одного фотона рассматривается ударная ионизация [240–244]. В процессе ударной ионизации горячие носители заряда релаксируют вследствие генерации экситонов. Время ударной ионизации составляет всего несколько фемтосекунд. В случае использования кванта не очень большой энергии ударная ионизация приводит в условиях квантового ограничения к генерации нескольких экситонов, а не к лавинной фотоионизации [242]. В работах [252, 253] на основе анализа динамики генерации нескольких экситонов в кристаллах CdSe и PbSe предложен "мгновенный" механизм генерации нескольких экситонов — за счёт множества виртуальных одноэкситонных состояний. В основе этого механизма лежит сильная кулоновская связь между одиночными экситонами в усло-

виях квантового конфайнмента и большая спектральная плотность одноэкситонных и многоэкситонных резонансов в квантовых точках [252].

7. Некоторые применения наночастиц и наноматериалов

Благодаря уникальным оптическим и динамическим свойствам наночастицы и наноматериалы находят применение в различных областях — в оптике, электронике, фотокатализе, химическом опознавании (chemical sensing), фотоэлектрохимии, преобразовании солнечной энергии, биомедицинском детектировании и терапии, охране окружающей среды (см., например, работы [5, 8, 135, 254–257] и ссылки в них). В основе этих применений лежат такие свойства наноматериалов [8, 135, 258], как: размеры, сравнимые с длиной рассеяния, что значительно уменьшает скорость рассеяния и увеличивает эффективность сбора носителей заряда; сильное оптическое поглощение и возможность перестраивать полосу поглощения за счёт изменения размера наночастиц в нужную область и тем самым покрыть весь солнечный спектр (рис. 6) [258]; возможность модифицировать и изменять поверхность частиц для специфических приложений; способность наночастиц легко интегрироваться в большие и сложные системы. Основанные на наночастицах устройства можно создавать на гибких подложках, и

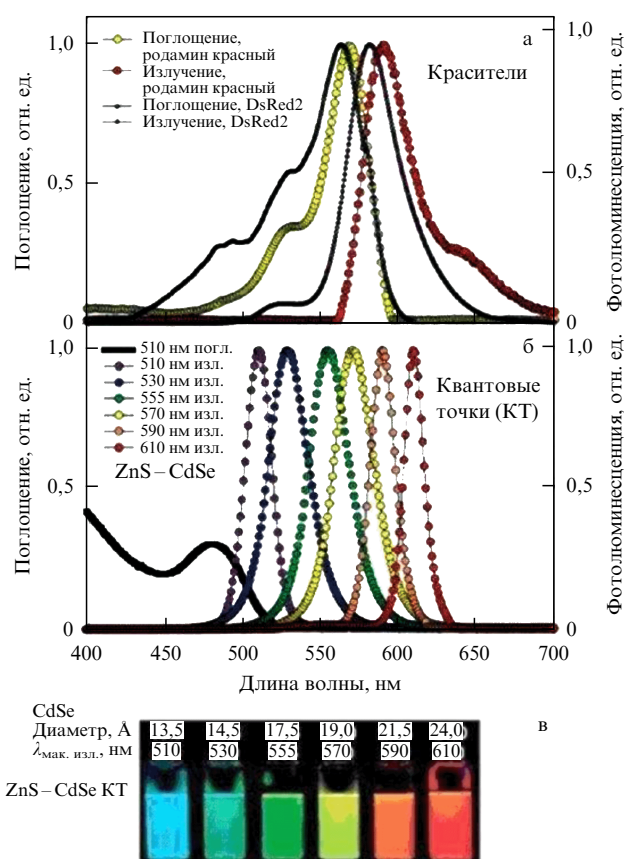


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Спектры поглощения и излучения: (а) родамина красного и генетически кодированного протеина (DsRed2), (б) шести различных растворов квантовых точек ZnS-CdSe. (в) Фотография, демонстрирующая перестраиваемые за счёт размера флуоресцентные свойства дисперсионных растворов квантовых точек [258].

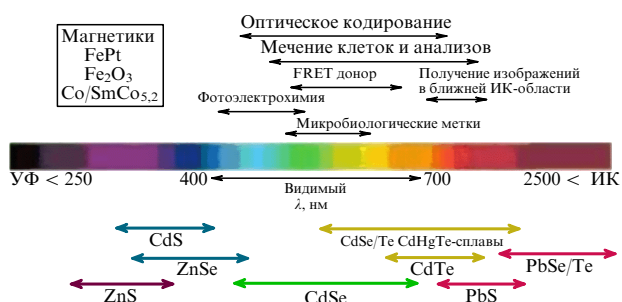


Рис. 7. Длины волн флуоресценции типичных полупроводниковых квантовых точек и области их применения в биологии. Специфические материалы, используемые для создания магнитных квантовых точек, показаны на вставке [258]. FRET — фёрстеровская (флуоресцентная) резонансная передача энергии.

они могут быть очень лёгкими и сравнительно недорогими.

В то же время в ряде специфических приложений наноматериалы имеют и ограничения [135]. Например, большая площадь поверхности делает их уязвимыми с точки зрения поверхностных дефектов и акцепторных состояний, которые негативно сказываются на их оптических и других свойствах. Этот же фактор является причиной высокой реакционной способности НЧ из-за наличия большого числа свободных связей. Даже в тщательно изготовленных образцах высокого качества плотность акцепторных состояний обычно намного больше, чем в объёмных материалах, а это приводит к малой подвижности носителей заряда, что нежелательно для применений, в которых требуется эффективный транспорт носителей. Некоторые из этих ограничений можно преодолеть за счёт тщательного дизайна и инженерии всех элементов создаваемого устройства.

Ниже, в разделах 7.1–7.5, мы рассмотрим некоторые актуальные применения наночастиц, наноматериалов и наноструктур. Ряд применений иллюстрирует рис. 7 [258]. Из многочисленных других применений наночастиц и наноструктур отметим их использование для модификации поверхности с целью изучения гигантского комбинационного рассеяния (SERS) [259–261], а также различных нелинейно-оптических эффектов и преобразователей световых импульсов [262, 263]. Большое число применений рассматривается в разделах 8–13 настоящего обзора.

7.1. Преобразование энергии: фотовольтаика и фотоэлектрохимия

Одним из наиболее перспективных применений оптических свойств наноматериалов является преобразование солнечной энергии в электрическую или химическую энергию, например, использование солнечной энергии в процессах получения водорода [264–269]. Сенсибилизированные красителем солнечные батареи привлекают большое внимание с момента первого сообщения в 1991 г. о достигнутой эффективности преобразования около 12 % [264]. Основные используемые для солнечных батарей материалы включают полупроводниковые наноструктурные материалы, нанотрубки (в том числе УНТ), нанопроволоки, различного типа квантовые точки, металлические НЧ, фуллерены [255]. Все эти наноматериалы характеризуются квантоворазмерными эффектами и уникальными оптоэлектронными свой-

ствами, что делает их подходящими для разработки фотоэлектрических элементов. Интенсивные исследования принципиальной возможности и практической целесообразности использования таких материалов для высококачественных и эффективных устройств преобразования солнечной энергии сконцентрированы в основном в двух направлениях: сенсибилизированные красителями или квантовыми точками солнечные элементы (Grätzel solar cells) [255, 268, 270] и гибридные органические/неорганические нанокompозитные фотоэлектрические устройства [255, 256]. Основная проблема в оптимизации отношения цена/эффективность таких устройств состоит в использовании относительно чистых материалов, с тем чтобы обеспечить высокую подвижность носителей заряда и их эффективный сбор. Нульмерные наноматериалы обладают наибольшим отношением поверхности к объёму, и в ряде случаев это является положительным фактором при создании солнечных батарей на их основе. Однако транспорт носителей заряда в этих устройствах обычно медленный и их подвижность низка из-за захвата носителей поверхностными акцепторными состояниями или другими дефектами. В этом отношении одномерные и двумерные наноматериалы имеют лучшие транспортные свойства по сравнению с нульмерными.

В настоящее время наилучшие однопереходные (single-junction) солнечные элементы имеют эффективность преобразования на уровне 20–25 % [255]. При разработке солнечных элементов наиболее широко применяются широкозонные наночастицы TiO_2 и ZnO (ширина зоны $\sim 3,2$ и $\sim 3,4$ эВ соответственно), а также УНТ и фуллерены. В комбинации с TiO_2 используются также НЧ SnO_2 и Nb_2O_5 [255]. Однослойные и многослойные УНТ привлекают большое внимание в связи с возможностью улучшения многих характеристик органических солнечных элементов благодаря уникальной структуре и высокой электропроводности, а также высокой механической прочности УНТ. Большое сродство к электрону делает их прекрасными материалами для коллекторов электронов и увеличивает подвижность носителей в сопряжённых полимерных плёнках.

В последнее время большой интерес вызывает использование для солнечных батарей одномерных структур, включая CdSe , а также сенсибилизированных красителями нанопроволок, наностержней и нанотрубок полупроводников TiO_2 и ZnO [271–275]. Во многих случаях обнаружено их преимущество по сравнению с нульмерными наноматериалами [135]. Однако эти наноструктуры обычно недостаточно хорошо ориентированы или упорядочены, а это необходимо для создания солнечных батарей. Изготовление высокоориентированных одномерных наноструктур с улучшенными характеристиками требует изощрённых методов синтеза, например, таких как осаждение под скользящим углом [276, 277].

7.2. Фотоэлектрохимия и фотокатализ

Родственными процессу преобразования солнечной энергии непосредственно в электричество являются фотокатализ и фотоэлектрохимия. С помощью фотоэлектрохимии можно трансформировать солнечную энергию в химическое горючее. Одним из наиболее важных примеров такого рода является восстановление водорода из воды, что представляет в последнее время всё более возрастающий интерес [135]. Наночастицы играют

решающую роль во многих важных химических реакциях как реагенты, катализаторы или фотокатализаторы. Их реакционная способность часто увеличивается благодаря зависящим от размера изменениям в их окислительно-восстановительных потенциалах и высокой плотности активных поверхностных состояний из-за большого отношения поверхности к объёму. Показано, что фотоокисление некоторых небольших молекул с использованием полупроводниковых НЧ может приводить к формированию биологически важных молекул, таких как аминокислоты, пептидные олигомеры и нуклеиновые кислоты [278, 279].

Важной областью применения полупроводниковых НЧ являются фотоэлектрохимические реакции. Например, структурно управляемая генерация фототоков продемонстрирована для поперечно-связанной совокупностью наночастиц CdSe двухцепочечной ДНК при облучении светом [280]. Фотоэлектрохимический эффект наблюдался в ряде плёнок полупроводников, включая CdS и CdSe [281, 282], ZnO [283], TiO₂ [284, 285], допированный марганцем ZnS [286, 287], WO₃ [288], композиты SnO₂/TiO₂ [289] и TiO₂/In₂O₃ [290]. Полупроводники с широкой запрещённой зоной, например TiO₂ и ZnO, часто необходимо sensibilizировать молекулами красителя, чтобы расширить фосфоресценцию в видимую область спектра [286, 291].

Фотокатализ с использованием полупроводниковых НЧ играет важную роль в химических реакциях с участием небольших неорганических молекул, а также больших органических и биологических молекул. Фотокаталитическая реакционная способность сильно зависит от природы и свойств фотокатализаторов, включая pH раствора, от размера и характеристик поверхности частиц [292]. Фотокаталитическое окисление органических и биологических молекул представляет большой интерес при применении наночастиц для охраны окружающей среды, в частности, для разрушения вредных отходов производства. В качестве фотокатализаторов используются различные полупроводники на основе оксидов металлов, такие как TiO₂, ZnO. Примеси, которые разлагаются с помощью полупроводниковых фотокатализаторов, включают алканы, галогеналканы, алифатические спирты, карбоксильные кислоты, алкены, ароматические вещества, полимеры, сурфактанты, гербициды, пестициды, а также красители [293]. Удаление или разложение вредных примесей является одним из наиболее важных применений фотокаталитических реакций при переработке и очистке воды [254, 294] (см. далее раздел 7.5).

7.3. Применение наночастиц и наноматериалов в химии, биологии и медицине

Уникальные оптические свойства наноматериалов позволяют широко применять их в качестве разнообразных оптических сенсоров и для детектирования химических и биологических образцов. Оптическая люминесценция квантовых точек часто используется как индикатор исследуемого образца [295–300]. Например, люминесценция ядерно-оболочечной квантовой точки CdSe/ZnS, связанной с биологической тканью, предназначена для непосредственной стимуляции протеолитической активности ферментов (энзимов) за счёт резонансной передачи энергии флуоресценции [301]. Модульная структура пептидов была разработана для контроля расстоя-

ния между донорами и акцепторами флуоресценции. Высокая чувствительность ФЛ позволяет детектировать одиночные молекулы и комплексные системы, например вирусы [302]. Металлические НЧ (в особенности частицы золота) благодаря их плазмонным свойствам применяются в качестве оптических сенсоров и контрастных веществ для обнаружения опухолей (больных клеток) и фототермической терапии в биологии и медицине [257, 303]. В работе [304] для получения изображений больных тканей в качестве контрастных веществ использовались позолоченные УНТ.

7.4. Фотоника и твердотельные осветители

Наноматериалы широко применяются в фотонике (стекловолоконной оптике) как лазеры, светодиоды, твердотельные осветители и люминофоры. Во многих из этих применений большую роль играет допирование, особенно в случае люминофоров. Тонкоплёночные лазеры и светодиоды в настоящее время используются как коммерческие продукты. В случае одномерных и нульмерных наноматериалов лазерный эффект получен при оптической накачке; продемонстрирована перспективность таких лазеров для технических применений [305, 306]. Получение генерации при электрической накачке представляет собой проблему, которая частично связана с большой плотностью поверхностных акцепторных состояний одно- и нульмерных наноматериалов по сравнению с двумерными.

В случае применения наночастиц в качестве лазеров положительным фактором является то, что, в принципе, можно построить лазеры с перестраиваемой длиной волны генерации за счёт простого изменения размера частиц. При реализации этой идеи существуют две проблемы. Во-первых, спектр большинства НЧ довольно широкий из-за однородного и неоднородного уширения. Во-вторых, высокая плотность акцепторных состояний приводит к быстрой релаксации возбуждённых носителей заряда, что затрудняет достижение инверсии населённостей, необходимой для генерации. Генерация может быть реализована, когда поверхность частицы очень чистая и имеется лишь небольшое число дефектов. Это было продемонстрировано с наночастицами, полученными в чистых условиях методами молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE) [307–310] или металлоорганического химического осаждения пара (MOCVD) [311]. Примеры лазеров на основе квантовых точек: InGaAs [307], InAs [309], AlInAs [308, 310] и InP [312]. Стимулированное излучение при оптической накачке присутствовало также в квантовых точках GaN [311]. В большинстве случаев лазерный эффект наблюдался при низкой температуре [310, 312], однако генерация достигнута также при комнатной температуре [307, 308].

Лазерная генерация в УФ-диапазоне при комнатной температуре наблюдалась в системе нанопроволок ZnO [305]. Нанопроволоки ZnO, выращенные на сапфировой подложке, были синтезированы непосредственно в результате конденсации пара и осаждения частиц на подложку. Наночастицы диаметром от 20 до 150 нм и длиной до 10 мкм сами формируют естественный лазерный резонатор. При оптической накачке на длине волны 266 нм с поверхности подложки происходит генерация на длине волны 385 нм с шириной линии излучения около 0,3 нм. Такие миниатюрные лазеры могут найти применение во многих областях, например, для разработки

оптических накопителей памяти и интегральных оптических устройств связи.

В светоизлучающих диодах НЧ используются двояко: как усилители излучения света в диодах, изготовленных из других материалов, например, из сопряжённых полимеров, используемых в качестве активных сред, и как активные материалы для генерации света [218, 313–315]. В последнем случае электрон и дырка инжектируются непосредственно в зону проводимости и валентную зону наночастицы соответственно, и рекомбинация электрона и дырки приводит к излучению света. С целью оптимизации функционирования таких устройств в ряде работ исследовалась инжекция и транспорт носителей заряда в нанокристаллах CdS [315] и CdSe [313, 314].

В заключение этого раздела отметим, что, поскольку подвижность носителей заряда в НЧ обычно намного меньше, чем в макроскопических монокристаллах, транспорт заряда является главным лимитирующим фактором для эффективной генерации света в светодиодах на основе квантовых точек. Новые наноструктуры: нанопроволоки [305, 316], наностержни [317, 318] и наноленты [319] — представляют собой интересные альтернативы с лучшими транспортными свойствами, чем у квантовых точек.

7.5. Применение наночастиц и нанотехнологии для охраны окружающей среды

Нанотехнология играет важную роль в развитии инновационных методов получения новых материалов и химикатов с улучшенными характеристиками, которые приводят к меньшим затратам энергии и материалов и уменьшению вреда, наносимого окружающей среде. Наноматериалы обладают большим потенциалом для улучшения окружающей среды за счёт как непосредственного применения этих материалов для обнаружения, изоляции и удаления загрязняющих веществ, так и косвенного — благодаря использованию нанотехнологии для разработки чистых промышленных процессов и выпуска продуктов, отвечающих экологическим нормам. Например, наночастицы железа способны удалить радионуклидные вещества, содержащиеся в грунте и грунтовой воде, а с помощью наноразмерных сенсоров (датчиков) можно детектировать и отслеживать такие примеси [254].

Среди многочисленных применений наночастиц и нанотехнологии для охраны окружающей среды наиболее важными являются очистка загрязнённой и заражённой воды и очистка воздуха в жилых и производственных помещениях. Вследствие возрастающего дефицита пресной воды всё чаще рассматривается возможность использования морской воды в качестве питьевой. Поэтому актуальной задачей становится опреснение воды. Однако в настоящее время это весьма дорогой и энергозатратный метод. Применение мембран из УНТ позволит существенно уменьшить расходы на опреснение воды [254]. Аналогично наночастицы могут быть использованы для восстановления и очистки грунтовых и поверхностных вод, заражённых или загрязнённых химикатами и вредными веществами. С помощью методов фильтрации можно также производить очистку воздуха. Предполагается разработать чувствительные нанодатчики для обнаружения вредных примесей в воде и детектирования утечки токсичных газов при экстремально низких концентрациях.

Вещества, содержащиеся в грунте, отложениях и грунтовой воде, которые вызывают особое беспокойство, — это, прежде всего, тяжёлые металлы (ртуть, свинец, кадмий), а также органические соединения (бензол, хлорированные растворители, креозот, фенол, толуол). Уменьшение количества и влияния вредных примесей — одна из основных целей охраны окружающей среды. В этом отношении нанотехнология может играть ключевую роль [254, 320].

Для очистки воды и удаления из неё вредных примесей используются наночастицы железа, диоксида титана, биметаллические и магнитные НЧ, а также УНТ, мицеллы, дендримеры и наногубки, мембраны и нанопоршковые (см., например, работу [254] и ссылки в ней). Наиболее распространёнными токсичными веществами в водопроводной и грунтовой воде являются фенолы. Для исследования окисления фенолов методом гидротермической очистки использовались наночастицы TiO_2 [321]. Нульвалентное железо можно применять для очистки воды от многих вредных веществ [322]. Оно способно удалять загрязняющие вещества за счёт восстановительного дехлорирования в случае хлорированных растворителей или восстановления до нерастворимых форм в случае металлических ионов в воде.

Эффективными адсорбентами для очистки воды и воздуха от тяжёлых металлов, а также органических загрязняющих веществ являются углеродные нанотрубки. Уникальные адсорбционные свойства УНТ [323] объясняются тем, что, попадая в цилиндрические поры нанотрубок, адсорбирующиеся атомы или молекулы сильно взаимодействуют с окружающими атомами углерода, локализованными на стенках трубок. Это взаимодействие зависит от размера и геометрии пор. Однослойные и многослойные УНТ способны удалять из воды и воздуха тяжёлые металлы, такие как свинец [324], цинк [325]. Для удаления одного из самых распространённых загрязняющих веществ в питьевой воде — фтора — использовались аморфные частицы Al_2O_3 , нанесённые на УНТ [326].

8. Получение наночастиц и наноструктур методом лазерной абляции

8.1. Общие замечания.

Преимущества и недостатки метода

Одним из наиболее распространённых лазерных методов получения наночастиц и наноструктур является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твёрдых мишеней, находящихся в вакууме или в окружающем газе либо в жидкости [327–332]. При этом НЧ собираются либо в форме нанопорошка или тонкой плёнки, либо в виде коллоидного раствора. Лазерная абляция — это довольно простой, быстрый и прямой способ синтеза НЧ, он позволяет получать наночастицы различного типа, включая металлические, полупроводниковые и полимерные частицы, а также НЧ сложных многоэлементных металлических и полупроводниковых сплавов. В этом методе не требуются большие времена для проведения химических реакций, а также высокие температуры и давления или многоступенчатые процессы, характерные для химического синтеза; нет необходимости использовать токсичные или взрывоопасные химические исход-

ные вещества (precursors). В случае, когда генерация НЧ происходит в воде, получаемые коллоидные растворы являются сверхчистыми, и они не содержат побочных продуктов реакций, что содействует биологическим или биохимическим применениям НЧ в естественных условиях (*in vivo*).

Метод ИЛА применим практически с неограниченной комбинацией материалов мишеней и жидкостей, что позволяет осуществлять синтез НЧ в подобранной среде. Свойства генерируемых НЧ — форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени — зависят от параметров лазера, используемого для абляции (длины волны излучения, длительности и частоты следования импульсов, энергии в импульсе), а также от условий окружения (вакуум, фиксированное давление газа либо жидкость). Кроме того, при генерации НЧ в жидкостях удаётся реализовать уникальное преимущество — возможность управлять распределением НЧ по размеру за счёт изменения длительности процесса абляции или дополнительного облучения НЧ в коллоидном растворе после их получения. Наконец, методом ИЛА можно формировать так называемые коллоидные сплавы (*colloidal alloys*), т.е. коллоидные растворы, которые состоят из НЧ сплава или из смеси разных типов НЧ.

Основным недостатком метода ИЛА мишеней для получения наночастиц и наноструктур является его довольно низкая производительность по сравнению с таковой для традиционных химических методов [327] (см. раздел 4.2). Другим недостатком этого метода является большая дисперсия получаемых частиц по форме и размеру (примерно от 1–5 нм до 100–150 нм) [328].

8.2. Влияние длительности лазерного импульса на механизмы абляции

Взаимодействие интенсивного лазерного излучения с материалом в терминах абляции (удаления) материала определяется, главным образом, длительностью лазерного импульса по сравнению со временем электрон-фононной связи [329]. При ИЛА твёрдых мишеней вблизи поверхности мишени образуется плазменное облако или оперение (*plasma plume*). Продукты абляции формируются непосредственно при конденсации этого облака. Таким образом, имеются три основных процесса эволюции плазменного облака при лазерной абляции твёрдых мишеней: генерация, трансформация и конденсация. Механизмы абляции, вызывающие формирование плазменного облака, различны для нано-, пико- и фемтосекундных лазерных импульсов [329]. Эти механизмы зависят от соотношения между длительностью импульса τ_p , временем электронной релаксации τ_e и временем нагрева решётки (ионной подсистемы) мишени τ_i . Именно эти три параметра определяют три разных режима взаимодействия лазерного излучения с твёрдой мишенью: фемто-, пико- и наносекундный режимы [329].

8.2.1. Фемтосекундные импульсы. В этом случае лазерный импульс значительно короче времени релаксации электронов, $\tau_p \ll \tau_e$. Взаимодействием между электронами и решёткой в течение импульса можно пренебречь, а температура решётки остаётся неизменной. После возбуждающего импульса электроны термализуются (в течение примерно 100 фс) и быстро охлаждаются за счёт

передачи энергии решётке мишени и теплопроводности мишени. При этом температура решётки определяется временем охлаждения электронов и достигает [329] значения

$$T_i \simeq \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z), \quad (8.1)$$

где $F_a = I_a \tau_p$ — поглощённая энергия, I_a — интенсивность излучения, C_i — теплоёмкость решёточной подсистемы (на единицу объёма), α — коэффициент поглощения материала мишени и z — расстояние от поверхности в глубь мишени. Начальная температура решётки считается незначительной и в соотношении (8.1) не учтена.

Динамика релаксации электронов в металлах при возбуждении фемтосекундными импульсами довольно хорошо изучена [333, 334]. Установлено, что время охлаждения быстрых электронов и значительной передачи энергии от электронов решётке составляет около 1 пс. Характерной особенностью ИЛА металлических мишеней фемтосекундными импульсами является логарифмическая зависимость глубины абляции от плотности энергии лазерного излучения [329, 335], что наблюдается также при ИЛА органических полимеров. В случае абляции фемтосекундными импульсами выброс материала мишени и формирование плазменного облака происходят значительно позже окончания импульса.

Благодаря очень коротким временам процесс ИЛА фемтосекундными импульсами можно рассматривать как прямой переход твёрдое тело–пар или твёрдое тело–плазма. В этом случае решётка нагревается в пикосекундной шкале времени, что приводит к созданию фаз пара и плазмы, которые быстро расширяются в окружающее пространство. В течение всех этих процессов теплопроводностью в материал мишени в первом приближении можно пренебречь. Эти преимущества фемтосекундных лазерных импульсов позволяют производить очень точную и чистую лазерную обработку металлов, а также других твёрдых тел [329] (рис. 8).

8.2.2. Пикосекундные импульсы. При абляции пикосекундными импульсами для указанных выше времён выполняется условие $\tau_e \ll \tau_p \ll \tau_i$. В этом случае при временах $t \gg \tau_e$ электронная температура T_e становится квазистационарной, а температура решётки T_i остаётся [329] значительно меньшей электронной температуры:

$$T_i \simeq T_e \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right) \simeq \frac{t}{\tau_i} T_e. \quad (8.2)$$

При выполнении условия $t \ll \tau_i$ температура решётки, как и в фемтосекундном режиме, определяется временем охлаждения электронов и к концу лазерного импульса достигает значения, определяемого соотношением (8.1) [329]. В указанном случае примерно одинаковые значения имеют также пороговая плотность энергии для абляции и глубина абляции. В пикосекундном режиме возможно также наблюдение логарифмической зависимости глубины абляции от плотности энергии лазерного импульса. ИЛА в этом случае сопровождается электронной теплопроводностью и образованием расплавленной зоны внутри мишени. Несмотря на то что на поверхности мишени процесс испарения снова можно рассматривать как непосредственный переход твёрдое тело–пар (или твёрдое тело–плазма), присутствие жидкой фазы внутри

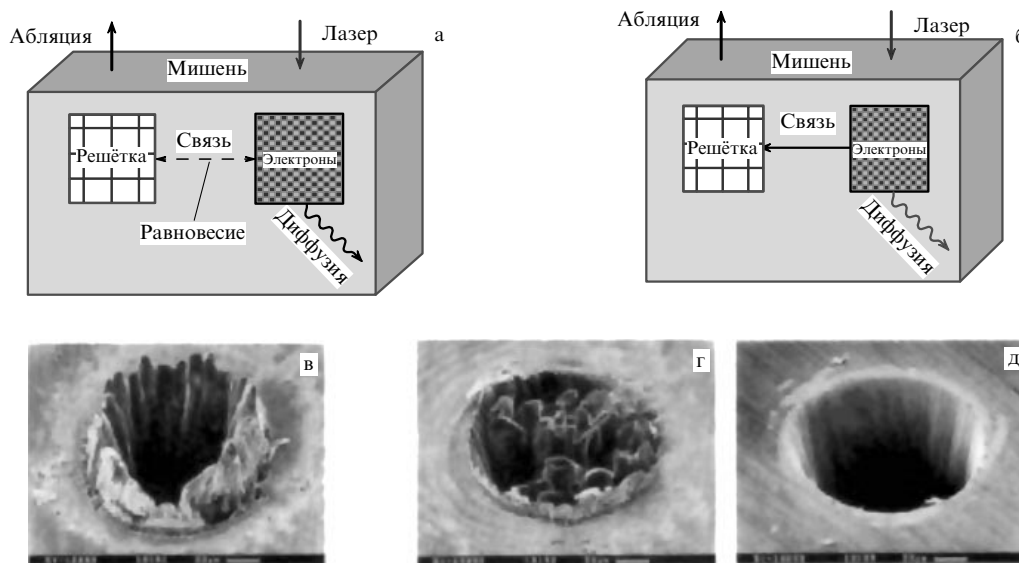


Рис. 8. Схемы наносекундной (а) и фемтосекундной (б) лазерной абляции и отверстия, просверлённые в стальной фольге толщиной 100 мкм лазерными импульсами на длине волны $\lambda = 780$ нм со следующими параметрами: (в) длительность импульса $\tau_p = 3,3$ нс, энергия в импульсе $E = 1$ мДж, плотность энергии $F = 4,2$ Дж см^{-2} ; (г) $\tau_p = 80$ пс, $E = 900$ мкДж, $F = 3,7$ Дж см^{-2} ; (д) $\tau_p = 200$ фс, $E = 120$ мкДж, $F = 0,5$ Дж см^{-2} [329].

мишени ухудшает точность лазерной обработки металлических материалов в пикосекундном режиме по сравнению с фемтосекундным [329] (см. рис. 8).

8.2.3. Наносекундные импульсы. В наносекундном режиме абляции выполняется условие $\tau_p \gg \tau_i$. В этом случае температуры электронов и решётки одинаковы, $T_e = T_i$. Поглощённая лазерная энергия сначала нагревает поверхность мишени до температуры плавления, а затем до температуры парообразования [336, 337]. Заметим, что в случае металлов для испарения требуется значительно больше энергии, чем для плавления. В течение взаимодействия импульса с мишенью основным источником потери энергии является теплопроводность в материал мишени. Пороговая плотность энергии F_{th} , необходимая для испарения мишени длинным лазерным импульсом, растёт как корень квадратный из длительности импульса ($F_{th} \sim \tau_p^{1/2}$) [329]. При этом выброс материала из мишени происходит преимущественно за счёт тепловых процессов [338], поскольку имеется достаточно времени, чтобы тепловая волна распространилась в глубь мишени и образовался толстый слой расплавленного материала. В этом случае испарение происходит от жидкого металла. Это делает, например, точную обработку металлических мишеней или материалов наносекундными лазерными импульсами в условиях вакуума весьма сложной [329] (см. рис. 8).

8.3. Механизмы формирования наночастиц при лазерной абляции

8.3.1. Абляция мишеней в вакууме или окружающем газе. При ИЛА происходит выброс (эжекция) с поверхности материала мишени высоковозбуждённых частиц и нейтральных атомов в виде сильно неравновесного, высокоэнергетичного и очень плотного плазменного облака. Температура газа в облаке достигает значения $(3-4) \times 10^4$ К, давление — нескольких десятков атмосфер, а скорость частиц — порядка 10^6 см с^{-1} [327].

Частицы испарившегося материала (атомы, ионы, электроны, кластеры) распространяются от поверхности мишени. Частицы плазменного облака и окружающего (фоновый) газа взаимодействуют друг с другом. Интенсивная термическая диффузия частиц в облаке приводит к столкновениям, агрегации и далее к конденсации частиц и к фазовым переходам, таким как образование новых молекул. Температура, давление и состав частиц в плазменном облаке являются существенными параметрами для активации превращений в плазму. Вместе с тем следует отметить, что при ИЛА мишеней в вакууме или газе давление меньше влияет на процесс трансформации плазмы из-за его не очень большой величины во время расширения облака по сравнению с таковой в случае ИЛА в жидкости (см. раздел 8.3.2).

Два типа химических реакций имеют место на границе раздела. Первый тип реакций происходит, когда молекулы окружающего газа сначала ионизируются за счёт высокой температуры плазменного облака вблизи границы раздела, а затем ионы газа начинают реагировать с ионами облака, образуя новые молекулы. Второй — когда ионы плазмы диффундируют в окружающий газ и вызывают химические реакции вследствие градиента плотности плазменного облака на границе раздела. Далее эти диффундировавшие высокоэнергетичные ионы охлаждаются в результате химических реакций с окружающим газом, образуя новые молекулы. Поэтому при приготовлении оксидных или нитридных плёнок методом ИЛА в качестве окружающего газа часто используются кислород или азот [327, 328, 339].

Последняя стадия эволюции плазменного облака — это его охлаждение и конденсация в вакууме или окружающем газе. Сформировавшееся облако расширяется адиабатически и охлаждается по мере расширения в наносекундной шкале времени, оказывая давление на окружающий фоновый газ. Это приводит к генерации ударной волны на границе раздела облака с окружающим газом. Торможение частиц на границе раздела при-

водит к формированию ударных волн внутри самого облака [327, 328], которые распространяются от границы раздела к его центру. Такие циклы внутренних ударных волн приводят к термализации и охлаждению компонентов газа внутри облака. За время охлаждения облака происходит конденсация, нуклеация и кластеризация газа внутри него, что и приводит к формированию наночастиц.

Чрезвычайно высокая скорость охлаждения облака, порядка 10^{10} К с⁻¹, приводит к сильной нелинейной зависимости плотности и давления газа от скорости охлаждения, что и обуславливает довольно широкое распределение образовавшихся частиц по размерам [327]. В конечном счёте в результате торможения облака и влияния градиентов концентрации частиц на границе раздела происходит диффузионный перенос частиц облака, а также НЧ в окружающий газ. Различные условия конденсации по-разному используются в приготовлении материалов. При конденсации плазменного облака на подложку формируются тонкие плёнки [327, 328, 339, 340]. Этот процесс называется импульсным лазерным осаждением (PLD — pulsed laser deposition) [339]. Другой процесс — свободная конденсация плазменного облака за счёт охлаждения в окружающем газе с образованием наночастиц. Естественно, что при этом как состояние и температура подложки, так и параметры окружающего газа (температура и степень ионизации) существенно влияют на процесс формирования и кристаллическую структуру образующихся продуктов.

8.3.2. Абляция твёрдых мишеней в жидкости. В случае, когда мишень находится в жидкости, НЧ генерируются в окружающей жидкости, приводя к формированию коллоидного раствора. Главное отличие между процессом ИЛА мишеней в вакууме (или в газе) и в жидкости состоит в том, что в случае жидкости создаётся более сильное ограничение на расширяющееся плазменное облако, что существенно влияет на термодинамические и кинетические характеристики эволюции облака. Это ограничение переводит созданную лазером плазму в термодинамическое состояние, которое сильно отличается от такового в случае ИЛА в вакууме или в газе. В результате отличаются также процессы формирования, трансформации и конденсации плазменного облака. Значительно больше химических реакций (четыре, а не два типа, как в случае абляции мишеней в газе) имеют место в лазерно-индуцированной плазме и в пограничной области во время трансформации плазмы [327]. Эти реакции происходят между частицами плазмы и перегретой жидкости.

Благодаря ограничивающему эффекту жидкости образованное плазменное облако имеет значительно более высокую температуру, давление и плотность по сравнению с таковыми в случае абляции в вакууме или в газе. Создаётся уникальная лазерно-индуцированная плазма с очень высокой температурой (4000–5000 К), давлением (2–10 ГПа) и плотностью частиц (10^{22} – 10^{23} см⁻³) [327, 341, 342]. ИЛА в жидкости приводит также к другим условиям окружения, где происходят расширение, охлаждение и конденсация частиц плазменного облака. На границе раздела плазма–жидкость наблюдается нагрев жидкости практически до температуры плазмы, что приводит к испарению жидкости и к созданию так называемой "жидкой" плазмы. Далее эта

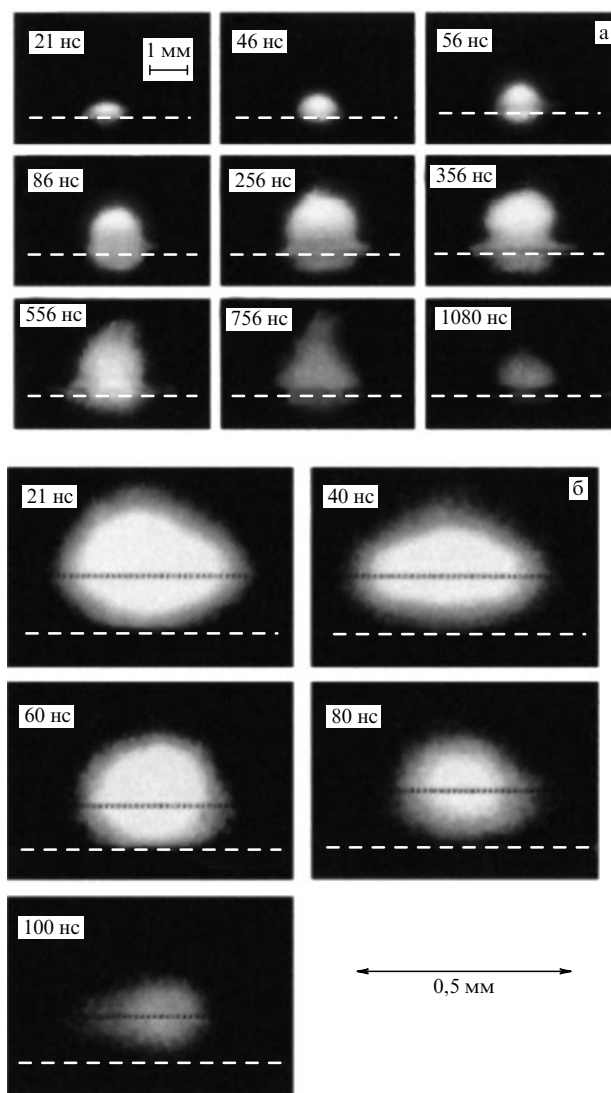


Рис. 9. Сравнение длительностей существования плазмы при лазерной абляции мишени на воздухе и в жидкости. Серия изображений излучения плазмы в видимом диапазоне, генерируемого при абляции графитовой мишени импульсным Nd:YAG-лазером ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 20$ нс, $F = 10$ Дж см⁻²) на воздухе (а) и в воде (б) [346].

плазма смешивается с основным плазменным облаком. Происходят химические реакции между частицами плазменного облака, а также между частицами облака и жидкой плазмы на границе раздела или внутри жидкости. Например, ИЛА металлических мишеней в воде приводит к формированию наночастиц оксидов металлов. Это продемонстрировано в ряде работ. Так, в работе [343] показано, что ИЛА железа в воде приводит к образованию НЧ оксида железа, ИЛА чистого графита в растворе аммиака — к образованию нанокристаллов нитридов углерода [344], а ИЛА мишеней из серебра или золота в хлороформе или в четырёххлористом углероде — к формированию наночастиц хлоридов серебра или золота [345].

Другое важное различие между генерацией НЧ в условиях вакуума или в газе с таковой в окружающей жидкости состоит в том, что из-за более жёстких граничных условий при абляции в жидкости время охлаждения плазменного облака значительно короче [327, 346] (рис. 9). В результате этого генерируются НЧ с

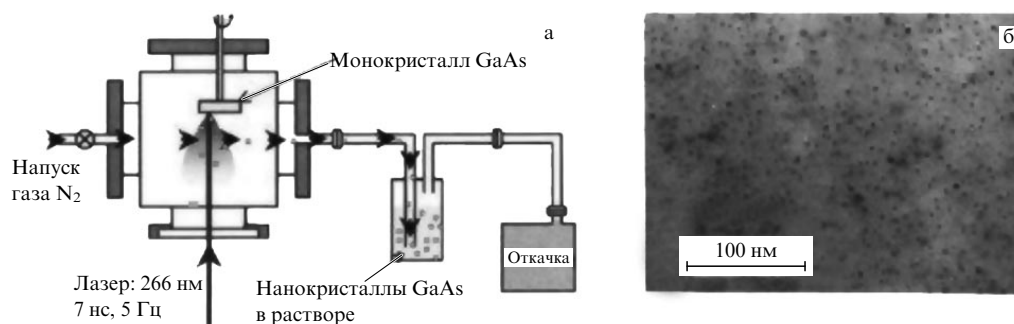


Рис. 10. (а) Аппаратура для генерации НЧ методом ИЛА мишени в окружающем газе, когда формирующиеся частицы транспортируются в растворитель. (б) Полученное с помощью ПЭМ изображение НЧ GaAs, произведённых с помощью показанной аппаратуры. В экспериментах использовался Nd:YAG-лазер ($\lambda = 266$ нм, $\tau_p = 7$ нс, $f = 5$ Гц) [350].

меньшим средним размером. Более короткое время охлаждения облака приводит также к "замораживанию" метастабильных фаз материала до образования стабильных фаз. Так, например, в работах [347–349] были получены нанокристаллы алмаза при ИЛА графитовых мишеней в различных жидкостях.

Подробное описание механизмов формирования наночастиц и наноструктур методом ИЛА твёрдых мишеней в вакууме (или окружающем газе) и в жидкости дано в обзорных работах [327, 328], а довольно полная литература по ИЛА мишеней в жидкости приведена в работе [332].

8.4. Схемы экспериментов по лазерной абляции

При абляции мишени в вакууме или в газе полученные наночастицы летят в окружающую область как осколки. Поэтому необходимо использовать закрытые камеры для сбора НЧ. Часто используются установки, в которых камера для абляции соединяется с другой камерой или контейнером для сбора НЧ и дальнейшей манипуляции с ними. Типичная схема такой установки показана на рис. 10 [350]. Поток газообразного азота, движущийся преимущественно параллельно поверхности мишени, увлекает НЧ и уносит их в сосуд с жидким раствором, где они образуют коллоидный раствор. Абляция мишеней в вакууме или в окружающем газе часто используется также для напыления плёнок на различные подложки и получения наноструктур и наноматериалов (см. разделы 8.6 и 8.7).

Существует довольно много схем для синтеза наночастиц методом ИЛА в жидкости. Простейшая схема эксперимента, которая наиболее часто используется исследователями, показана на рис. 11а [351]. Мишень располагается на дне мензурки или чашки Петри, которая наполняется жидкостью и фиксируется на перемещаемой вдоль осей XYZ подставке. Лазерный пучок облучает мишень вертикально. Другая, более современная, схема, которая была развита автором работы [328], показана на рис. 11б. В этой схеме мишень фиксируется внутри кварцевой кюветы (размером $10 \times 10 \times 50$ мм³) с помощью тefлонового кольца, которое действует как пружина и прижимает мишень к стенке кюветы. Кювета заполняется жидкостью, герметизируется и фиксируется на подвижной подставке. Лазерный пучок облучает мишень горизонтально. Эта конфигурация позволяет довольно легко фокусировать излучение на поверхность мишени. Для перемешивания жидкости в сосуд часто

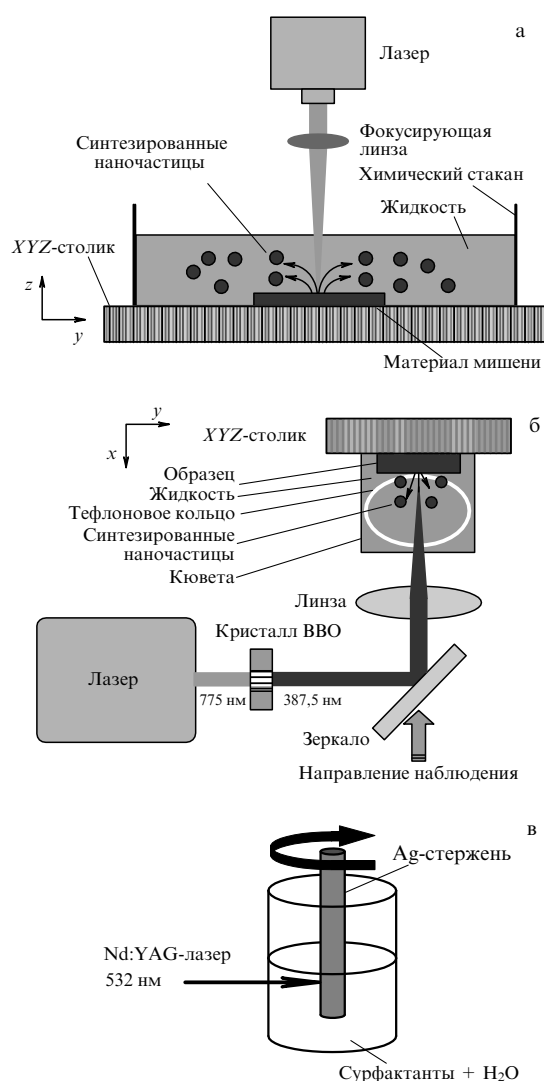


Рис. 11. Схемы экспериментов по генерации НЧ методом ИЛА мишеней в жидкостях. (а) Лазерный пучок облучает мишень, находящуюся в открытой чашке Петри, в вертикальном направлении, (б) в горизонтальном направлении в закрытой кювете и (в) вращающуюся мишень [328, 351].

помещают магнитные или электромагнитные вертушки. Ещё одна схема приведена на рис. 11в [351], где показана мишень в виде стержня, который вращается во время абляции.

8.5. Управление размером наночастиц и наноструктур при их получении методом лазерной абляции

8.5.1. Абляция в жидкости. В процессе генерации НЧ методом ИЛА в жидкости вновь образованные частицы находятся на пути облучающего лазерного пучка. Поэтому они взаимодействуют либо с "хвостовой" частью того же импульса, под действием которого они образовались (в случае наносекундных импульсов), либо с последующим импульсом (в случае пико- и фемтосекундных импульсов при высокой частоте повторения). Это взаимодействие приводит к уменьшению ширины распределения НЧ по размерам, что, в свою очередь, позволяет управлять шириной распределения.

За уменьшение размера частиц в результате взаимодействия с лазерным пучком ответственны два механизма. Первый — это так называемый эффект кулоновского взрыва, который важен для сильно заряженных частиц. Образовавшиеся в процессе абляции большие частицы без электронов или с дефицитом электронов распадаются на более мелкие частицы [352]. Этот механизм существен при использовании для абляции лазерного излучения высокой интенсивности и короткой длины волны [328]. Второй механизм — это нагрев частиц лазерным импульсом до величины, превышающей температуру плавления или парообразования, что приводит к абляции самих наночастиц [353]. Этот эффект особенно важен в случае, когда частота возбуждающего лазерного излучения близка к частоте плазмонного резонанса НЧ [354].

Общепринятым методом управления распределением НЧ по размерам является дополнительное облучение лазерными импульсами полученного коллоидного раствора после удаления мишени из раствора [355]. В этом случае ширину распределения НЧ по размерам можно уменьшить за счёт зависящего от длины волны лазера плазмонного поглощения НЧ и их последующего нагрева, плавления и фрагментации (испарения, диссоциации). Наконец, изменять размер получаемых частиц можно также за счёт изменения параметров лазера (длины волны излучения, интенсивности и длительности импульса, частоты следования импульсов) [354, 356–361]. Так, в работах [360, 361] показано, что при низких плотностях потока энергии формируются преимущественно нанокристаллы небольшого размера. Уменьшение размера лазерного пучка также приводит к формированию небольших (2–3 нм) наночастиц [362]. Показано, что нанокристаллы небольшого размера проще получить в случае использования для ИЛА сверхкоротких фемтосекундных импульсов [363] или более коротких длин волн излучения [364].

8.5.2. Абляция в вакууме или в газе. В случае получения наночастиц методом ИЛА твёрдых мишеней в вакууме или в газе изменять размер НЧ можно *in situ* с помощью их отжига. Для селекции НЧ по размеру в ряде случаев используется так называемый дифференциальный мобильный анализатор (DMA — Differential Mobility Analyzer) [328, 365]. Он основан на следующем принципе. После получения НЧ транспортируются в зарядовую камеру с помощью газа-носителя гелия. Зарядовая камера содержит радиоактивный америций (Am^{241}), который эмитирует α -излучение и ионизует атомы гелия, переводя их в двухзарядные ионы; затем ионы ассоциируют с наночастицами и тем самым заряжают

их. За счёт подачи внешнего напряжения в камере создаётся электрическое поле. Поскольку в электрическом поле траектории заряженных частиц зависят от их массы (диаметра), через небольшое отверстие из зарядовой камеры выводятся и осаждаются на подложку НЧ с довольно узким распределением по размеру. Кроме того, при ИЛА мишеней в газе или вакууме изменять размер получаемых наночастиц можно, как и в случае абляции в жидкости, за счёт изменения параметров облучающего лазера, а также давления и состава окружающего газа [327, 328].

8.6. Нанотехнологические применения импульсной лазерной абляции

8.6.1. Осаждение плёнок и синтез наночастиц. С момента открытия в начале 1960-х годов ИЛА твёрдых мишеней рубиновым лазером она широко используется для обработки материалов. Разработаны два хорошо известных метода изготовления и обработки материалов с помощью ИЛА. Первый — это упоминавшееся в разделе 8.3.1 импульсное лазерное осаждение (PLD) для получения тонких плёнок из твёрдых материалов [339, 340], второй — ИЛА твёрдых мишеней в окружающем газе для синтеза наночастиц [194, 366–370]. Кроме того, ИЛА применяется для создания новых микро- и наноструктур на поверхности полимеров, получения полупроводников с широкой запрещённой зоной, а также для очистки поверхности материалов [338, 371, 372].

ИЛА твёрдых мишеней в жидкостях используется главным образом для генерации наночастиц и нанокристаллов, а также для получения плёнок и покрытий на поверхности [327, 328]. Много исследований посвящено синтезу трёх типов наночастиц (нанокристаллов алмаза и углеродсодержащих материалов, НЧ металлов и наноструктур на основе металлических сплавов, оксидов и нитридов), а также получению поверхностных покрытий, включая оксиды металлов и нитридов, алмазоподобным углеродом [327]. Кроме того, на основе ИЛА твёрдых поверхностей в жидкостях разработан метод "паровой лазерной очистки" (steam laser cleaning) для удаления частиц микрометрового и субмикрометрового размера с поверхности металлов и полупроводников [373–376], имеющий большие потенциальные возможности применения в микроэлектронике. В то же время ИЛА твёрдых мишеней в жидкостях используется как эффективный метод микрообработки для изготовления рисунков на поверхности твёрдых тел, погружённых в жидкость, благодаря новой кинетике травления с помощью лазерного излучения на пограничной области между твёрдым телом и жидкостью [377–379]. Указанный метод сильно отличается от метода создания рисунков нанометрового размера на поверхности при лазерном облучении в газе [371, 372] (см. раздел 8.6.2).

8.6.2. Нанесение рисунков на поверхность. Постоянное уменьшение размеров приборов и устройств требует создания новых методов травления полупроводниковых и оптических материалов. В работах [376–378, 380, 381] сообщается о недавней разработке уникального метода жидкостного травления, основанного на ИЛА материалов в жидкости, который получил название лазерно-индуцированного жидкостного травления тыльной стороны (LIBWE — Laser-Induced Backside Wet Etching) [327, 377]. Суть метода поясняет рис. 12 [377]. Пластинки

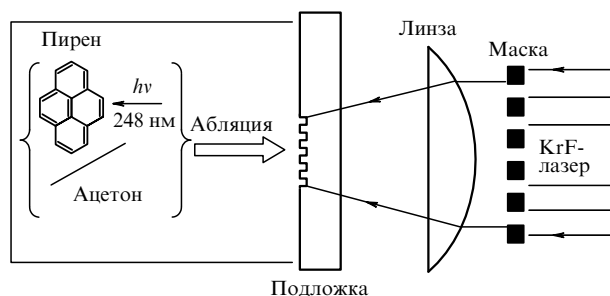


Рис. 12. Схема установки по лазерно-индуцированному жидкостному травлению тыльной стороны для травления пластинок кремния с помощью КгF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 20$ нс, $f = 2$ Гц). В ацетон добавляется пирен для увеличения поглощения раствора на длине волны 248 нм [377].

из плавленого или кристаллического кварца с хорошо выраженным рисунком линий и полос микрометрового размера можно изготовить указанным способом в одну стадию облучения лазером [377]. Экспериментальные результаты, полученные в работах [382, 383], позволили авторам предположить, что в основе эффекта травления в данном случае лежит не лазерная абляция кварца, а лазерное облучение раствора. Под действием лазерного импульса раствор становится сильно перегретым за счёт поглощения света и далее нагревает границу раздела между пластинкой и жидкостью. Например, температура поверхности плавленого кварца может достигать 2000 К, что выше температуры размягчения этого материала (1700 К [377]). Поэтому было предсказано, что механизм LIBWE состоит в том, что раствор поглощает лазерную энергию и становится сильно нагретым; далее он нагревает поверхность кварцевой пластинки, вызывая её плавление и испарение материала. Кроме того, пар высокой температуры и давления бомбардирует размягчённую поверхность кварцевой пластинки, вырывая небольшие кластеры SiO_2 из поверхности. После окончания лазерного импульса облучаемая область быстро остывает, что предотвращает разрушение материала пластинки. ИЛА мишеней в жидкости идёт (по сравнению с ИЛА в газе) при меньших плотностях энергии облучения и с более высокой скоростью травления [327].

По сравнению с обычными методами нанесения рисунков на поверхность, такими как электронно-пучковая литография, метод LIBWE имеет [377, 378] ряд преимуществ: низкий порог по энергии и высокую скорость травления, простоту (одноступенчатый процесс при нормальных условиях), лёгкость контроля процесса получения рисунка благодаря линейной зависимости глубины травления от плотности энергии лазера и высокое разрешение, позволяющее получать рисунки с хорошим контрастом и чёткими краями. В работах [384–388] указанным методом детально исследовался процесс обработки поверхности кварца фемтосекундными лазерными импульсами.

8.6.3. Очистка поверхности. Очистка поверхности полупроводниковых и оптических устройств от микрометровых и субмикрометровых частиц — большая проблема в процессах обработки материалов. Существует несколько методов очистки поверхности, включая УЗ- и плазменную очистку. Однако лазерная очистка имеет ряд пре-

имущества перед традиционными методами, поскольку последние не эффективны для очистки частиц малого размера [389]. Обычно лазерная очистка поверхности делится [390] на два вида. Первый — сухая лазерная очистка (dry laser cleaning), основанная на непосредственном лазерном облучении поверхности или частиц в окружающем газе. Другой — паровая лазерная очистка (steam laser cleaning), основанная на облучении поверхности материала или частиц в окружающей жидкости, которая прозрачна на длине волны лазера.

Паровая лазерная очистка впервые была предложена в работе [391], авторы которой показали, что прилипшие к твёрдой поверхности частицы могут быть эффективно удалены методом лазерной очистки с помощью осаждения тонкой плёнки жидкости. Следовательно, механизм лазерного удаления частиц с поверхности, находящейся в жидкости, определённо отличается от механизма сухой лазерной очистки, происходящей за счёт непосредственного поглощения энергии лазера частицами на поверхности. Согласно предложенному механизму [374–376], когда плёнка жидкости наносится на твёрдую поверхность, высокая температура, индуцированная лазером, приводит к перегреву пограничной зоны между твёрдым телом и жидкостью за счёт термодиффузии. Далее это приводит к формированию в пограничной области большого количества пузырьков, которые быстро расширяются и взрываются, приводя к сильному увеличению давления. Таким образом, высокое давление, создаваемое взрывающимися пузырьками, порождает на границе раздела силу, приводящую к очистке поверхности за счёт выброса частиц с твёрдой поверхности.

Эффективность этого метода продемонстрирована на примере целого ряда частиц, таких как Au, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Si, полистирол и т.д. [375, 376], в процессах их удаления с поверхностей Au, Mo, Si, мембран, плёнок фоторезиста, полимеров и т.д. (см., например, обзор [327] и ссылки в нём).

8.7. Некоторые результаты по получению наночастиц

Стабильные по отношению к агрегации наночастицы получают методом ИЛА мишеней в водных растворах сурфактантов — поверхностно активных веществ (ПАВ). Двумя наиболее широко используемыми ПАВ являются анионное — додецилсульфат натрия (sodium dodecyl sulphate — SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) и катионное — бромистый цетилтриметил аммония (cetyltrimethylammonium bromide — СТАВ, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$). В работе [351] (см. также [328]), используя схему, показанную на рис. 11в, с помощью 2-й гармоники Nd:YAG-лазера (длина волны $\lambda = 532$ нм, длительность импульса $\tau_p = 5$ нс, энергия в импульсе $E = 120$ мДж, частота следования импульсов $f = 10$ Гц, время облучения $t_{\text{exp}} = 10$ мин) были получены НЧ серебра. Установлено, что в дистиллированной воде при малой концентрации сурфактанта НЧ быстро агрегируют. При высоких концентрациях сурфактанта получены хорошо разделённые и почти сферические наночастицы Ag.

В работе [392] с помощью Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, $f = 10$ Гц) были получены НЧ золота. Коллоидные растворы затем облучались второй гармоникой этого лазера ($\lambda = 532$ нм), длина волны которой близко расположена к плазмонному резонансу наночастиц Au (520 нм), что обеспечивало более эффективное поглощение излучения. Установлено, что дополнитель-

ное облучение коллоидного раствора приводит к фрагментации больших частиц, после чего за счёт коагуляции фрагментов размер частиц увеличивается. Начиная с некоторой концентрации ПАВ SDS частицы переставали коагулировать, что позволяло получать НЧ небольшого размера (со средним диаметром 1,7 и 3,4 нм).

Генерация НЧ сложных многокомпонентных сплавов методом ИЛА в обычных условиях на воздухе осуществлена в работе [393]. Производилась абляция фемтосекундным лазером ($\lambda = 775$ нм, $\tau_p = 180$ фс, $f = 1$ кГц) суперсплава на основе никеля (C263), который применяется в аэрокосмонавтике. Установлено, что синтезированные НЧ имеют стехиометрический состав, близкий к составу материала мишени. В работе [394] на примере генерации наночастиц TiO_x показано, что состав и структура частиц, генерируемых при ИЛА (лазер на парах меди, $\lambda = 510,6$ нм, $\tau_p = 20$ нс) титановой мишени, зависит от состава раствора, в котором происходит абляция. Так, при абляции мишени в воде генерировались наночастицы TiO_x , в то время как при абляции в дихлорэтаноле и в этаноле — наночастицы TiC . В работе [395] установлено, что с увеличением концентрации SDS форма наночастиц NiO , генерируемых при абляции мишени с помощью непрерывного волоконного лазера, изменяется от сферической (которая доминирует при абляции в воде) до тетрагональной, а размер НЧ уменьшается примерно от $12,6 \pm 9$ до $10,4 \pm 6$ нм. Кроме того, наночастицы, полученные в растворе воды и SDS, были двухфазными, имеющими кубическую и ромбоэдрическую структуру.

В работе [396] были получены смешанные наночастицы Au/Ag . Методом ИЛА (Nd:YAG-лазер, $\lambda = 532$ нм, $\tau_p = 10$ пс, $f = 10$ Гц) получены два различных коллоидных раствора, которые смешивались в определённой пропорции. Затем раствор облучался тем же лазером при более высоких плотностях энергии. Аналогичным способом в работе [397] получали смешанные НЧ Au/Ag и Ag/Cu с помощью лазера на парах меди. Синтез двойного сплава полупроводниковых наночастиц CdSe и CdTe с использованием фемтосекундного лазера ($\lambda = 387,5$ нм, $\tau_p = 180$ фс, $f = 1$ кГц) для абляции мишеней в жидкости продемонстрирован в работе [398]. НЧ имели ту же кристаллическую структуру, что и исходное вещество, и примерно такую же стехиометрию.

Ядерно-оболочечные наночастицы Zn/ZnO генерировались в работе [399] при абляции металлической мишени Zn в водном растворе SDS с использованием Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, $f = 10$ Гц). Показано, что при малой концентрации SDS образуются преимущественно наночастицы ZnO , в то время как при высоких концентрациях SDS частицы Zn окисляются лишь частично, поскольку они быстро капсулируются сурфактантом. В результате НЧ имеют сферическую ядерно-оболочечную структуру Zn/ZnO .

Итак, результаты исследований показывают, что ИЛА твёрдых мишеней в вакууме, окружающем газе или в жидкости является сравнительно простым и довольно распространённым методом получения нанокристаллов и наноструктур, характеризующимся целым рядом преимуществ перед другими методами. Лазерная абляция мишеней в жидкости особенно предпочтительна при получении нанокристаллов метастабильной фазы, таких как алмазы и родственные материалы, а также бинарных НЧ, в том числе НЧ несмешивающихся

сплавов. Начальная фаза формирования нанокристаллов может включать как жидкость, так и твёрдое вещество, что позволяет выбирать и комбинировать необходимые мишени и растворы для создания нанокристаллов и наноструктур новых соединений для фундаментальных исследований и потенциальных применений.

9. Оптическая лазерная нанолитография

9.1. Физические основы и некоторые результаты

Почти все существующие сегодня электронные устройства основаны на ключевых полупроводниковых компонентах, известных как интегральные микросхемы (ИС). Для изготовления ИС применяется довольно сложный процесс, называемый литографией. Оптическая литография — это метод формирования рисунка, с помощью которого создаётся компоновка ИС на слое фоторезиста (материала, чувствительного к воздействию излучения), нанесённом на кремниевую или иную полупроводниковую пластину. В основе литографии лежат следующие процессы: печатание рисунка (шаблона), технология изготовления фоторезиста и изготовление маски [400–404]. Технология литографии была введена в полупроводниковую промышленность в 1958 г., когда были изобретены интегральные схемы.

Существует несколько вариантов реализации оптической литографии (рис. 13): контактная, или теньевая, печать (а), контактная печать с зазором (б) и проекционная печать (в). Контактная печать использовалась в оптической литографии до начала 1980-х годов. Позднее стал применяться проекционный метод, который оказался значительно более эффективным в плане достижения меньших критических размеров, поскольку в нём минимальный размер, ограниченный дифракционным пределом, пропорционален длине волны используемого излучения (см. соотношение (9.1)), а не корню квадратному от длины волны, как в контактном методе [400].

Оптическая проекционная литография имеет присущие ей (и обусловленные дифракцией света) предел разрешения, или характерный размер, R и глубину фокуса DOF, которые определяются [401, 402, 404] следующими соотношениями:

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA}, \quad (9.1)$$

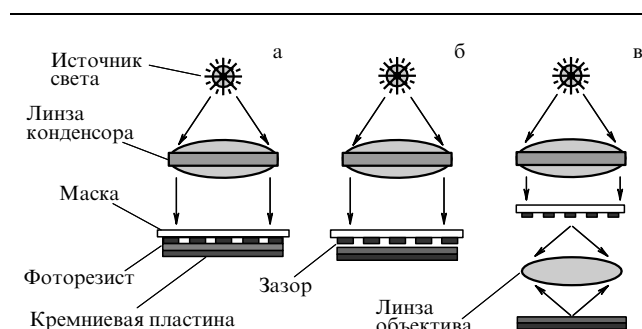


Рис. 13. Варианты оптической литографии: (а) контактная, или теньевая, печать, (б) контактная печать с зазором, (в) проекционная печать [400].

$$\text{DOF} = \frac{k_2 \lambda}{(\text{NA})^2}, \quad (9.2)$$

где λ — длина волны излучения, NA — числовая апертура, k_1 и k_2 — константы, зависящие от конкретных параметров литографической установки и технологического процесса. Во многих случаях значения k_1 лежат в диапазоне 0,3–1, а k_2 в диапазоне 0,5–1. Числовая апертура NA описывается выражением (9.3), где n — коэффициент преломления окружающей среды, α — половина угла, стягивающего линзу объектива литографической системы (рис. 13в):

$$\text{NA} = n \sin \alpha. \quad (9.3)$$

Из соотношения (9.1) видно, что для достижения лучшего разрешения необходимо либо уменьшать длину волны излучения, либо увеличивать числовую апертуру объектива. Уменьшение длины волны требует разработки новых мощных источников излучения. Увеличение числовой апертуры сопряжено с проблемами в изготовлении широкоапертурных линз и учётом оптической аберрации. Кроме того, поскольку числовая апертура квадратично входит в знаменатель соотношения (9.2), её увеличение приводит к уменьшению глубины фокуса и, как следствие, к снижению устойчивости литографического процесса по отношению к отклонениям поверхности подложки от идеально ровной поверхности.

Первоначально в оптической литографии использовался свет видимого ($\lambda = 436$ нм) и УФ- ($\lambda = 365$ нм) диапазонов, излучаемый ртутной лампой (g- и i-линия соответственно). Использование указанных длин волн позволяло получать ИС с характерным размером $R \geq 500$ нм [400–402, 404] (рис. 14). Отметим, что характерный размер R называют также технологическим стандартом или критическим размером. С разви-

тием технологии и уменьшением характерного размера ИС примерно до 0,5 мкм линии ртутной лампы перестали использоваться. На смену пришла лазерная проекционная нанолитография, которая явилась естественным расширением оптической проекционной литографии с использованием для экспозиции более коротких волн. Были внедрены лазеры глубокого УФ-диапазона — эксимерные KrF-лазеры ($\lambda = 248$ нм) и ArF-лазеры ($\lambda = 193$ нм), которые позволяют получать ИС с $R \leq 100$ нм [400–404]. Довольно много исследований было выполнено с эксимерным F₂-лазером ($\lambda = 157$ нм) (см., например, работы [405, 406] и ссылки в них), который позволяет получать наноструктуры с $R \leq 80$ нм [405]. Однако включение этого лазера в технологическую линейку отложено. Результаты исследований показали, что на практике он для литографии неперспективен. В частности, недостаточно высока эффективность лазера, а также отсутствует хорошая оптика для указанной длины волны. Подходящим для этой длины волны оптическим материалом является кристаллический CaF₂, однако он обладает остаточным двойным лучепреломлением и поэтому непрактичен.

Оптическая проекционная литография всегда находится на переднем крае в плане миниатюризации ИС в полупроводниковой промышленности. В среднем в каждые два года плотность транзисторов в микросхемах удваивается, что согласуется с предсказаниями, сделанными ещё в 1975 г. Муром (Moore's law) [407] (см. рис. 14). Для того чтобы выдержать темп миниатюризации транзисторов, в литографии необходимо применять излучение всё более и более коротких волн. Современная оптическая проекционная литография по технологическому стандарту ушла далеко за дифракционный предел в сторону меньших размеров, и в настоящее время на повестке дня стоит освоение с её помощью характерного размера $R = 22$ нм. Основу современного уровня развития техники составляет 193-нанометровая литография в сочетании с иммерсией и двойной компоновкой рисунка (double patterning) [403, 408]. Она позволяет создавать ИС с характерным размером 22 нм и менее (рис. 15).

На рисунке 16 показано полученное с помощью ПЭМ изображение полевого транзистора с изолированным затвором [409]. Транзисторная структура изготовлена с использованием двух двойных экспозиций и масок с фазовым сдвигом. При этом длина канала составляет всего 9 нм. Структура получена на литографе с KrF-лазером ($\lambda = 248$ нм). Таким образом, размер структуры составляет менее 4 % длины волны экспонирующего излучения. Этот результат показывает, что практически любой стандарт начиная от 10 нм можно реализовать в рамках традиционной оптической литографии. Поэтому сегодня вопрос о предпочтительном методе литографии переходит из плоскости возможности технической реализации в плоскость экономической целесообразности [400]. Результат анализа консорциумом SEMATECH (SEmiconductor MAnufacturing TEChnology, США) возможного применения различных технологий для производства микропроцессоров по технологическим стандартам 45, 32 и 22 нм, проведённого в 2008 г. [410], указывает в пользу оптической литографии для стандартов 45 и 32 нм и в пользу ЭУФ-литографии (использование излучения экстремального УФ-диапазона, $\lambda = 5–50$ нм) для стандартов начиная с 22 нм [404]. При этом принимаются во внимание экономические факторы

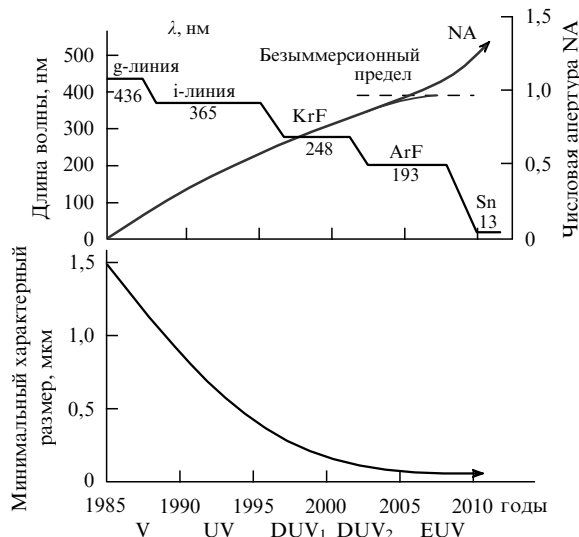


Рис. 14. Закон Мура для литографии. Постоянное уменьшение длины волны излучения и увеличение числовой апертуры позволяют последовательно уменьшать минимальный характерный размер ИС. Переход от 193 нм к 13,5 нм — наибольший скачок, который претерпевала промышленность до настоящего времени [404]. Символы вдоль оси абсцисс обозначают спектральные диапазоны: V — фиолетовый, UV — УФ, DUV₁ — глубокий УФ-1, DUV₂ — глубокий УФ-2, EUV — экстремальный УФ (ЭУФ).

Применение иммерсии дало мощный импульс развитию микроэлектроники. Оно привело к значительному уменьшению минимального размера элементов ИС. В этом методе пространство между линзой объектива и фоторезистом заполняется жидкостью. В работе [411] было показано, что вполне приемлемой жидкостью является вода: она имеет коэффициент преломления $n = 1,44$ и прозрачна на длине волны 193 нм. Длина волны эксимерного ArF-лазера в воде составляет не 193 нм, а 134 нм. В соответствии с соотношением (9.1) это приводит к уменьшению характерного размера ИС в 1,44 раза. Возможно также применение жидкостей с большим, чем у воды, коэффициентом преломления, однако на практике наиболее удобной является вода.

Введение искусственного фазового сдвига является эффективным приёмом при получении элементов ИС, размер которых находится за гранью дифракционного предела. Этот метод был предложен ещё в начале 1980-х годов в работе [414]. Для получения более контрастного изображения маски в её структуру в необходимых местах вводятся дополнительные элементы (наносятся дополнительные слои или формируются канавки), которые сдвигают фазу проходящего через маску света. В результате, например, при сдвиге фаз $\varphi = 180^\circ$ волна электромагнитного излучения, проходящая через маску (через фотошаблон), на двух смежных участках микрорисунка может дать за счёт интерференции нулевую интенсивность и привести к увеличению контраста изображения на этом участке. Для различных частей ИС применяют до пяти вариантов вставок для создания фазового сдвига [400, 413, 414].

Двойное экспонирование и двойное паттернирование были предложены сравнительно недавно [408, 415], но именно их применение привело к наилучшим результатам по уменьшению критических размеров элементов ИС. Суть двойного экспонирования заключается в использовании двух фотошаблонов, имеющих разные (дополняющие друг друга) рисунки, при экспонировании одного и того же слоя фоторезиста. Двойное паттернирование — это более радикальный приём. Он состоит в поочерёдном создании двух взаимно дополняющих микрорисунков, задаваемых парой согласованных фотошаблонов. При этом фоторезист наносится, экспонируется и проявляется дважды, образуя два встроенных один в другой микрорисунка. Такие технологии стали возможны лишь в результате разработки и усовершенствования нового класса фоторезистов — так называемых "химически усиленных" (chemically amplified) фоторезистов [411, 412].

Коррекция оптической близости применяется для устранения искажений, возникающих на изображении при экспонировании структур, размер которых меньше предельного размера, определяемого соотношением (9.1). Это, например, сужение или недоэкспонирование узкой длинной линии, сокращение и округление её концов, заплывание узких зазоров и острых углов и т.п. Для того чтобы не было таких искажений, на фотошаблоне создаются компенсирующие их элементы [416, 417]. Методы коррекции эффектов оптической близости применяются при создании сверхбольших ИС.

Внеосевое освещение маски применяется для оптимального освещения маски с элементами, меньшими дифракционного предела, и для более правильного переноса изображения на фоторезист [413]. Изображения при

этом можно формировать объективами с меньшей числовой апертурой, и они обладают большей глубиной фокуса. Именно применение иммерсии и других методов преодоления дифракционного предела позволило существенно продвинуться в получении элементов ИС с размерами, значительно меньшими длины волны лазеров, используемых в литографии.

9.3. Некоторые проблемы и перспективы литографии в экстремальном УФ-диапазоне

Коротковолновая литография, известная как новое поколение литографии, в последние годы интенсивно исследуется с целью разработки технологии производства ИС с характерным размером $R \leq 22$ нм. В будущем поколении литографии планируется использовать свет экстремального УФ-диапазона (ЭУФ, 13,5 нм), излучение рентгеновского диапазона (0,4 нм), а также пучки электронов и ионов, имеющих очень малую длину волны де Бройля [404, 418]. ЭУФ-литография, которую называют также литографией мягкого рентгеновского диапазона [404], была предложена в 1988 г. [419]. Развитие ЭУФ-литографии было относительно быстрым, и с 1999 г. она считается наиболее перспективной технологией нового поколения литографии (см. обзоры [400–404, 418, 420]).

В то время как в других технологиях нового поколения (литография ближнего рентгеновского диапазона, электронная и ионная проекционные литографии) применяется однократное уменьшение изображения мембранных масок, в ЭУФ-литографии используется четырёхкратное уменьшение, что позволяет изготавливать маски с помощью существующих технологий. Однако громадный технологический скачок в литографии с длины волны 193 до 13,5 нм создал комплекс довольно сложных проблем, связанных как с разработкой необходимого и эффективного источника ЭУФ-излучения [404, 418–422], так и с самим технологическим процессом. Для ЭУФ-литографии необходимы совершенно новые технологии изготовления резиста, принтеров, масок, а также новые методы метрологии, проверки и контроля дефектов.

В качестве источников излучения для ЭУФ-литографии можно использовать синхротронное излучение, лазеры на свободных электронах [423–425] и излучение горячей плазмы [421, 426]. Наиболее предпочтительным источником излучения для литографических применений считается горячая плазма [419, 421, 427–429], которую можно получить за счёт электрического разряда или нагрева мишени мощным импульсным лазером. В настоящее время исследуются оба подхода [418, 421, 426]. В случае лазерного нагрева мишени для эффективной генерации ЭУФ-излучения требуются лазеры с энергией 0,5–1,0 Дж и длительностью импульсов 5–10 нс. Реализуемые интенсивности излучения накачки должны составлять на мишени около $3,0 \times 10^{11}$ Вт см⁻² [427]. Коэффициент преобразования излучения накачки в ЭУФ-излучение должен быть не менее 2–3 %, с тем чтобы реализовать необходимую для процесса ЭУФ-литографии на практике среднюю мощность излучения в промежуточном фокусе 180–200 Вт в двухпроцентном спектральном интервале с центром 13,5 нм [418, 421, 426].

В качестве излучателей ЭУФ-диапазона первоначально рассматривались линии Lu_α водородоподобных ионов Li^{2+} (13,5 нм) и пик излучения, связанный с переходами в ионе Xe^{9+} [421, 426, 430]. Однако литий как рабочий материал был отвергнут на ранней стадии

исследований из-за технологических трудностей и опасности загрязнения всей литографической системы химически очень агрессивным элементом. Эксперименты с ксеноном показали низкий коэффициент преобразования излучения накачки (на уровне 0,5–0,7 %) для импульсной разрядной плазмы [421, 426, 430]. Решением этой, казалось бы, непреодолимой проблемы стало использование излучения многозарядных ионов олова [421, 426, 431]. Детальное исследование спектра плазмы олова в вакуумной искре в области 13–16 нм выполнено в работе [432]. Уже в первых экспериментах показана довольно высокая эффективность преобразования энергии излучения в парах олова: коэффициент преобразования в области 13,5 нм составляет до 3–5 % (см. работы [426, 433, 434] и ссылки в них). На основе такой плазмы создаётся и осваивается демонстрационный ЭУФ-литографический аппарат [421, 426].

Исключительно сложной проблемой на пути освоения ЭУФ-литографии является то, что все существующие материалы сильно поглощают свет ЭУФ-диапазона. Поэтому для ЭУФ-литографии необходима только отражательная оптика (зеркала вместо линз), и процесс должен проводиться в условиях глубокого вакуума. Свет ЭУФ-диапазона отражается многослойными зеркалами, известными как брэгговские отражатели. В отличие от оптических зеркал с коэффициентом отражения около 99 %, брэгговские зеркала имеют коэффициент отражения около 70 % на длине волны 13,5 нм, что существенно снижает эффективность литографического процесса и накладывает ограничение на число отражающих поверхностей, применяемых для экспозиции. Обычно зеркала состоят из большого числа слоёв молибдена и кремния (Mo/Si) или молибдена и бериллия (Mo/Be) [418, 435, 436]. Создание зеркал для этого диапазона является одной из наиболее сложных проблем в освоении ЭУФ-литографии. Точность изготовления зеркал и чистота их поверхности должны быть в пределах одного атомного слоя. Отражательными должны быть не только зеркала, но и маски. Они должны изготавливаться по той же технологии, что и зеркала.

Большую проблему в ЭУФ-литографии составляют также аблированные частицы материала мишени (заряженные и нейтральные атомы, кластеры и микрочастицы), которые сильно засоряют зеркала, маски, фоторезист и другие элементы литографической установки. Поэтому необходима система их защиты от загрязнения, что, в свою очередь, приводит к уменьшению мощности излучения и эффективности всей литографической установки.

В заключение раздела следует отметить, что, несмотря на многолетние (более 20 лет) исследования ЭУФ-литографии, существует ещё много нерешённых проблем, связанных с разработкой источников излучения и исследованием основ и потенциальных возможностей метода, а также с его эффективностью и применением на практике. Вместе с тем предполагается, что именно ЭУФ-литография будет представлять собой новое поколение нанолитографии и в ближайшее время станет основой для широкомасштабного производства ИС с характерным размером $R \leq 22$ нм [400, 418, 421, 422, 426]. А в более далёкой перспективе планируется перейти на ЭУФ-литографию диапазона 6,5–6,7 нм и получать ИС с характерным размером $R \leq 10$ нм [437–439]. В качестве источника излучения с длиной волны 6,5–

6,7 нм предполагается использовать плазму редкоземельных элементов тербия и гадолиния, которые имеют в указанной области интенсивные полосы излучения, а в качестве отражающих зеркал — многослойные покрытия Mo/WC с коэффициентом отражения около 40 % [437–439].

10. Лазерная интерференционная литография

10.1. Общие замечания

Эффективным методом изготовления шаблонных структур нанометрового масштаба сравнительно большой площади является интерференционная литография (ИЛ) [440, 441]. В этом методе образцы шаблонов записываются на светочувствительное вещество — фоторезист, отклик которого нелинейно зависит от интенсивности падающего излучения из-за интерференции двух или более когерентных пучков света. Шаблоны из фоторезиста, созданные методом ИЛ, представляют собой платформы для формирования наноструктур, выращивания функциональных материалов и строительных блоков для создания различного рода устройств из наноматериалов. Сравнительно простой широкоформатный метод ИЛ основан на облучении слоя фоторезиста двумя или более лазерными пучками без использования маски. Иногда этот метод называют также голографической литографией. Главными преимуществами ИЛ являются довольно высокое разрешение по сравнению с другими оптическими методами создания наноструктур, низкая стоимость и высокая эффективность по сравнению с другими пучковыми технологиями [442]. При использовании коротковолновых лазеров и/или иммерсионного метода с помощью ИЛ можно получать периодические структуры размером менее 50 нм. Возможности и разновидности метода ИЛ детально рассмотрены в обзорных работах [440, 441, 443, 444].

По ряду параметров (например, по возможности и качеству обработки больших площадей) ИЛ можно сопоставить с современной оптической литографией (с помощью которой создаются ИС размером ≤ 45 нм [445], см. раздел 9.1), нанопечатной литографией (НПЛ) [446] и другими методами самосборки, такими как наносферная литография (НСЛ) (см. далее разделы 11, 12). Однако эти методы имеют определённые недостатки, которые сдерживают их широкое исследование и применение. Так, например, оборудование для современной оптической литографии весьма дорогое и требует очень чистых помещений. Для нанопечатной литографии требуются соразмерные по масштабу с создаваемыми структурами трёхмерные маски, которые очень дороги и труднодоступны. В наносферной литографии используются монодисперсные коллоидные сферы, осаждённые в плотные структуры на поверхность. Эти структуры часто не имеют дальнего порядка из-за тенденции частиц к агрегации.

Во многих направлениях исследований большой прогресс достигнут благодаря применению серийных нанолитографических методов, таких как электронно-пучковая литография [447], ионно-пучковая литография [448] и атомно-силовая микроскопия. Это универсальные и обладающие довольно большими возможностями методы, однако они характеризуются небольшой производительностью, что во многом сдерживает их широ-

кое применение. Интерференционная литография обладает целым рядом преимуществ по сравнению с другими методами нанолитографии.

10.2. Физические основы интерференционной литографии

Физика ИЛ довольно проста. Обычно пучок когерентного лазерного излучения с длиной волны λ делится на два пучка, которые падают на покрытую фоторезистом подложку под углами $+\theta$ и $-\theta$. Результирующая интерференционная структура имеет период $\lambda/2 \sin \theta$ [443]. Поскольку для этой цели можно использовать любой подходящий лазер, большинство исследований выполнено на длинах волн, наиболее подходящих для фоторезистов, разработанных для полупроводниковой промышленности. Это $\lambda = 364$ нм (непрерывный ионный Ar-лазер) и $\lambda = 355$ нм (3-я гармоника импульсного Nd:YAG-лазера). Обе длины волн подходят для фоторезистов, разработанных для 365 нм. Следующие длины волн — это 244 нм (2-я гармоника Ar-лазера) и 248 нм (KrF-лазер), которые подходят для фоторезистов, изготовленных для KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм). Наконец, $\lambda = 213$ нм (5-я гармоника Nd:YAG-лазера) и $\lambda = 193$ нм (ArF-лазер) хорошо подходят для стандартного промышленного фоторезиста УФ-диапазона, разработанного для длины волны 193 нм. Предельные значения полуширины получаемых интерференционных структур (которые при облучении на воздухе составляют $\approx \lambda/4$) для каждого из этих лазеров равны соответственно 91, 89, 61, 54 и 48 нм.

Дальнейшее уменьшение размеров структур возможно за счёт использования иммерсионных методов. Большинство исследований с использованием иммерсионной ИЛ выполнено на длине волны ArF-лазера ($\lambda = 193$ нм), что представляет интерес в технологии кремниевых приборов. Хорошей средой для проведения иммерсионных исследований на этой длине волны является вода (показатель преломления 1,44 [449]), что позволяет уменьшить полуширину интерференционной структуры до 33 нм. Другие жидкости с более высоким показателем преломления менее удобны по сравнению с водой [450]. Исследовалась также рентгеновская ИЛ, основанная на использовании синхротронного излучения [451, 452]. Были получены результаты, сопоставимые с данными для ArF-лазера. В то же время теоретически полуширина создаваемых наноструктур при облучении на длине волны 13 нм может составлять всего 3 нм. Контрастность структур, получаемых методом ИЛ, зависит от поляризации оптических пучков, в особенности при больших углах падения и при использовании иммерсионной литографии [440].

Оптимальная геометрия интерферометра, используемого в ИЛ, зависит от когерентности и других свойств лазера. В случае лазеров, работающих на одной поперечной моде TEM₀₀, удобной геометрией является расположение зеркал по схеме Ллойда (рис. 17а). В этой схеме верхняя половина лазерного пучка отражается зеркалом и направляется на фоторезист, нанесённый на подложку. Нижняя половина лазерного пучка непосредственно падает на фоторезист. Максимальные поля реализуются при нормальном падении (рис. 17а), когда интенсивности верхней и нижней частей лазерного пучка, падающих на фоторезист, одинаковы. При этом $\theta = 45^\circ$, а период интерференционной структуры составляет $\lambda/\sqrt{2}$. Для

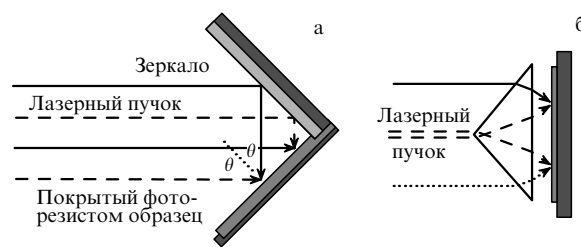


Рис. 17. Схемы интерферометров для ИЛ. (а) Зеркало Ллойда преобразует лазерный пучок с модой TEM₀₀ в саму себя. (б) Аналогичная схеме рис. а призмная геометрия, которую легко использовать в иммерсионной ИЛ [440].

получения максимального контраста важно, чтобы интенсивности падающих пучков в пространстве были примерно одинаковыми. Поэтому в случае лазера, работающего на TEM₀₀-моду, необходимо совмещать центр пучка с центром зеркальной системы и расширять пучок, чтобы получить требуемую однородность интенсивности излучения в поперечном распределении пучка. Оценки показывают, что в случае гауссова пучка для получения однородной интенсивности излучения на уровне 5 % поперёк образца лазерный пучок необходимо расширить так, чтобы 95 % мощности лазера вообще не было использовано. Преимуществом схемы Ллойда является устойчивость по отношению к внешним колебаниям, в результате чего они практически не влияют на интерференционную картину.

Сопоставимая геометрия с использованием призмы вместо зеркала показана на рис. 17б. Проблемы призмной геометрии связаны с тем, что в непосредственной близости от слоя фоторезиста находится много оптических поверхностей. Поэтому для устранения многократных отражений, портящих интерференционную картину, необходимо покрывать поверхности антиотражающими покрытиями. Эту геометрию проще применять в иммерсионной литографии. Тонкую плёнку иммерсионной среды можно использовать между выходной гранью призмы и покрытой фоторезистом подложкой. Разработано много других схем для проведения ИЛ с непрерывными и импульсными лазерами, в том числе с использованием трёх и более лазерных пучков и многогранных призм [440, 441, 453–455], а также схем со сканируемыми лазерными пучками или сканируемыми подложками с фоторезистом [440, 456]. С помощью ИЛ можно получать N -мерные периодические структуры ($N \leq 3$) за счёт интерференции на фоторезисте ($N + 1$) лазерных пучков, не находящихся в одной плоскости. Формой и симметрией создаваемых структур можно управлять за счёт изменения геометрии облучения, интенсивностей, поляризаций и фаз лазерных пучков [440, 441].

10.3. Некоторые результаты, полученные с помощью интерференционной литографии

Методом ИЛ можно получать периодические структуры, одномерные решётки, двумерные пики или отверстия и трёхмерные периодические структуры [440, 441, 453–455]. Более сложные структуры можно создавать за счёт чередования ИЛ с традиционными микролитографическими методами, такими как осаждение металлов, в том числе электрохимическое, и травление, включая ионное травление. Обрабатываемые поверхности могут быть

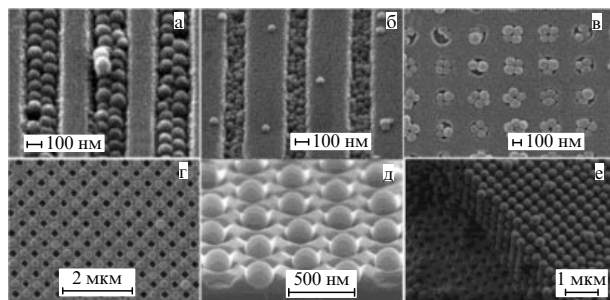


Рис. 18. СЭМ-изображения направленных самосборок коллоидных НЧ на твёрдых шаблонах, изготовленных методом ИЛ. (а) Наночастицы кремния диаметром 80 нм в канавке шириной 200 нм; (б) НЧ кремния диаметром 50 нм в канавке шириной 120 нм и (в) НЧ кремния диаметром 80 нм в nanoотверстиях диаметром 200 нм [460]. (г) НЧ полистирола диаметром 250 нм в массиве квадратных nanoотверстий. Каждое соседнее nanoотверстие — вакантное. (д) Вид сбоку частиц полистирола размером 250 нм в массиве квадратных отверстий. (е) Коллоидные кристаллы полистирола на шаблоне квадратных nanoотверстий [461].

довольно большими, и типичные результаты сопоставимы с таковыми для оптической литографии. Так, в ряде случаев производилась обработка фоторезиста на целых пластинах кремния диаметром 7,5 см [457] и 15 см [458]. Продемонстрировано также облучение подложек площадью 1 м² [458]. За счёт фазового смещения между интерференционными картинками и повторного облучения фоторезиста были нанесены новые структурные вставки на уже созданные структуры, а также получены структуры с удвоенной плотностью линий; тем самым в два раза превышался дифракционный предел [459]. В результате с помощью ИЛ были изготовлены наноструктуры-шаблоны, в том числе широкоформатные, которые используются для получения разного рода одно-, двух- и трёхмерных наноструктур и квантовых точек, метаматериалов и материалов с отрицательным показателем преломления, а также для формирования ансамблей различных наночастиц методом самосборки [440, 441, 454, 455].

Следует отметить, что применение изготовленных с помощью ИЛ шаблонов позволяет проводить направленную самосборку НЧ, например коллоидных частиц, с целью получения желаемых структур [460, 461] (рис. 18). Благодаря периодической природе интерференционной картины можно создавать с помощью ИЛ периодические наноструктуры совершенно разной формы. Так, в работе [462] методом ИЛ в комбинации с ионным травлением были получены кремниевые структуры типа наностолбиков с острыми игольчатыми вершинами, а также нанорешётки с похожими на острия лезвий штрихами (рис. 19). В работах [463–465] с помощью метода ИЛ созданы периодические массивы точечных [463] и линейчатых наноструктур (с размерами по полувысоте 50–60 нм) полиметилметакрилата (РММА) на кремниевой пластинке с использованием компактных настольных ЭУФ-лазеров (аргоновых капиллярных разрядных лазеров, $\lambda = 49,6$ нм, $\tau_p = 1,2$ нс [463] и 1,5 нс [464, 465]). ИЛ экстремального УФ-диапазона с использованием лазерных и других источников излучения исследовалась в работе [466]. В частности, в [466] с использованием синхротронного излучения получены линейчатые структуры в фоторезисте (РММА) с рекордным (на то время)

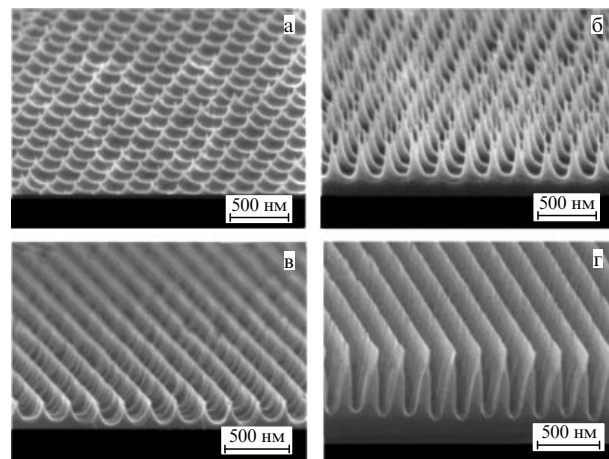


Рис. 19. СЭМ-изображения кремниевых наноструктур с вершинами, заострёнными в результате термического оксидирования и последующего травления. Радиус кривизны острий на рис. а составляет менее 5 нм. (а, б) Структуры наностолбиков с остриями игольчатой формы: (а) высотой 114 ± 11 нм и углом конуса при вершине $11^\circ \pm 1^\circ$, (б) высотой 460 ± 17 нм и углом конуса при вершине $5^\circ \pm 1^\circ$. (в, г) Структуры нанорешёток с похожими на лезвия острыми кончиками: (в) высотой 180 ± 10 нм и углом конуса $12^\circ \pm 1^\circ$, (г) высотой 600 ± 18 нм и углом конуса $4^\circ \pm 1^\circ$ [462].

для литографии с фотонами разрешением: ширина полушага (half-pitch) в структуре линий и промежутков составляла всего 11 нм.

Развиваются и другие применения интерференционной литографии [440, 467]. Например, для создания органических светоизлучающих диодов, полевых транзисторов, сенсоров и органических солнечных батарей большой интерес представляют массивы нанопроволок из органических полимерных материалов. Метод ИЛ в комбинации с плазменным травлением (или с другими методами) позволяет создавать плотные массивы таких структур, причём на больших площадях [467, 468]. Таким образом, лазерная ИЛ в настоящее время превратилась в мощный метод нанофабрикации [440, 441, 443–445, 453–455], и можно полагать, что её использование будет расширяться по мере возникновения новых применений наночастиц, в которых потребуются структурированные поверхности, в том числе большой площади.

11. Лазерная наносферная литография

11.1. Общие замечания

Наносферная литография — это простой в реализации, эффективный и сравнительно недорогой метод параллельной нанофабрикации, с помощью которого можно получать различные наноструктуры и хорошо упорядоченные двумерные массивы наночастиц [469]. Он подходит для многих материалов. Кроме того, НСЛ — это универсальный метод получения наночастиц и наноструктур для исследования зависящих от размера оптических, магнитных, электрохимических, термодинамических, каталитических и других свойств НЧ [469, 470] (см. раздел 11.5). Отметим, что в этом методе лазеры используются главным образом при получении наночастиц и наноструктур из тугоплавких материалов (см. раздел 11.3).

НСЛ берёт свое начало от работы Фишера и Зингшайма 1981 г. [471], в которой авторы использовали полистирольные латексные нанопариклы в качестве маски при контактном формировании изображения с помощью видимого света. В 1982 г. Декман с соавторами [472] значительно расширили рамки подхода Фишера, продемонстрировав, что формирующийся за счёт самосборки монослой наносфер можно использовать в качестве маски как для осаждения материала, так и при травлении. Для объяснения этого процесса Декман ввёл термин "естественная литография" (natural lithography). Декман с соавторами исследовали многие параметры процесса получения наноструктур методом НСЛ, однако в своих работах авторы всегда использовали в качестве маски только один слой наносфер [472–476]. Третий этап в развитии естественной литографии, которая была переименована в НСЛ и описана более детально, связан с работами Ван Дайна (Van Duijn) с соавторами [469, 470, 477]. В указанных работах авторы расширили метод НСЛ, используя как одно-, так и двухслойные наносферные маски, а также атомный силовой микроскоп, и получили бездефектные образцы периодических структур НЧ серебра площадью 10–100 мкм² на поверхности слюды, что давало возможность изучать их оптические свойства [470].

При создании наноструктур методом НСЛ на поверхность подложки за счёт самосборки наносится коллоидная кристаллическая структура (маска) из монодисперсных частиц. Существует несколько способов получения таких структур на поверхности. Все они должны удовлетворять условию, чтобы НЧ могли свободно диффундировать на поверхности и находить положения с минимальной энергией. По мере того как растворитель (во многих случаях это вода) испаряется, НЧ под действием капиллярных сил собираются и кристаллизуются в гексагональную однослойную плотноупакованную структуру на поверхности, создавая тем самым маску (шаблон). Как и в любом естественном образе сформированном кристалле, приготовленная таким способом наносферная маска содержит множество дефектов, которые образуются вследствие полидисперсности наносфер, произвольности в их расположении, точечных и линейных дефектов и наличия доменов.

Обычно свободные от дефектов зоны имеют размер от 10 до 100 мкм. После формирования наносферной маски металлический или другой материал в виде атомов и небольших кластеров осаждается на поверхность через маску в направлении, перпендикулярном поверхности. Частицы осаждаемого материала-мишени получают либо за счёт термического нагрева мишени, либо при облучении её электронным пучком или импульсным лазером. После окончания процесса осаждения наносферная маска удалится с помощью УЗ-обработки в растворе спирта в воде. При этом осажжённые структуры остаются на поверхности подложки.

11.2. Однослойные и двухслойные периодические массивы наночастиц

В простейшем случае НСЛ в качестве маски используется один слой наносфер, имеющий плотноупакованную гексагональную структуру. Когда материал из коллоидного источника осаждается через такую маску на поверхность в перпендикулярном направлении, проходящие через трёхсторонние промежутки между наносфе-

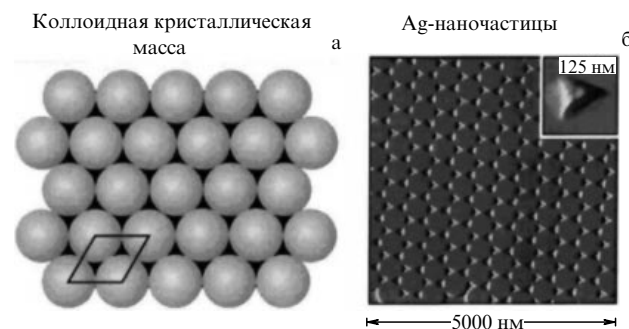


Рис. 20. (а) Схематическая иллюстрация и (б) полученное с помощью АСМ изображение однослойного периодического массива наночастиц Ag толщиной $d_m = 48$ нм. НЧ изготовлены с использованием маски из наносфер диаметром $D = 542$ нм при термическом испарении металлического серебра и последующей УЗ-обработки в течение 3 мин в хлористом метиле [469].

рами атомы и кластеры осаждаемого вещества образуют на поверхности массив наночастиц треугольной формы (рис. 20). Такой массив называют однослойным периодическим массивом НЧ (SL PPA — Single Layer Periodic Particle Array). Толщина наночастиц d_m зависит от продолжительности и других условий процесса осаждения, а также от диаметра наносфер. Простые геометрические соотношения устанавливают [469, 478] связь перпендикулярной биссектрисы треугольных наночастиц a_{SL} и расстояния между частицами d_{ip} с диаметром D наносфер, формирующих маску:

$$a_{SL} = \frac{3}{2} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \approx 0,233 D, \quad (11.1)$$

$$d_{ip} = \frac{1}{\sqrt{3}} D \approx 0,577 D. \quad (11.2)$$

При работе с наиболее часто используемой однослойной маской осажжённый массив наночастиц занимает примерно 7,2 % площади поверхности.

При высоких концентрациях наносфер в коллоидном растворе можно получить коллоидный кристалл, состоящий из двух слоёв плотноупакованных наносфер. Когда второй слой наносфер ложится на первый, каждая вторая дырка в первом слое блокируется, и в результате остаются шестигранные промежутки меньшей плотности. После осаждения материала через двухслойную наносферную маску и удаления маски на поверхности остаётся регулярная гексагональная структура НЧ [469]. Такую структуру называют двухслойным периодическим массивом НЧ (DL PPA). Как и в случае использования однослойной маски, размером НЧ можно управлять за счёт изменения размера наносфер, продолжительности и других условий процесса осаждения. Связь диаметра наночастиц a_{DL} и расстояния между частицами d_{ip} с диаметром наносфер устанавливается [469, 478] следующими геометрическими соотношениями:

$$a_{DL} = \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \approx 0,155 D, \quad (11.3)$$

$$d_{ip} = D. \quad (11.4)$$

В случае использования двухслойной маски наночастицы покрывают около 2,2 % площади поверхности.

Двухслойные периодические массивы НЧ могут найти широкое применение при использовании магнитных наноматериалов для хранения информации [479]. Как и все физические характеристики, магнитные свойства зависят от размера частиц: при размерах 100–500 нм наиболее низкой энергией обладает структура, в которой магнитные моменты ориентированы в одном направлении, создавая однодоменный магнит. Исследования двухслойных периодических массивов НЧ с помощью магнитного силового микроскопа показывают [480, 481], что однодоменные магнитные наночастицы можно изготовить методом наносферной литографии.

11.3. Нанокольца

При создании и исследовании одно- и двухслойных массивов НЧ переходных металлов (никеля, кобальта, платины и палладия) методом НСЛ была показана возможность получения ещё одного вида периодической структуры — массива наноколец [469]. Из-за высокой температуры плавления переходных металлов необходимо, чтобы их осаждение на поверхность производилось электронным пучком или импульсным лазером, поскольку использование высоких температур для испарения материала приводит к плавлению маски, состоящей из наносфер полистирола. Для получения наноколец обычно используются однослойные маски.

Детальный механизм образования наноколец не вполне ясен. По мнению авторов работы [469], вероятность формирования наноколец сильно зависит от кинетической энергии осаждаемых атомов, которые производятся при испарении металла электронным пучком или лазерным импульсом. Если кинетическая энергия атомов мала ($\sim 0,1$ эВ), то они распространяются вдоль прямых линий по направлению к поверхности, прилипают к ней и формируют трёхгранные наночастицы. В противоположность этому высокоэнергетичные атомы ($\sim 1–10$ эВ), которые летят не перпендикулярно к поверхности, могут отразиться от неё (из-за избытка кинетической энергии) и, отражаясь от нижней части наносфер, продолжить движение в направлении основания наносфер, прилипая при этом к поверхности и образуя нанокольца [469]. Такие нанокольца могут найти применение в качестве оптических ловушек, компонентов наномашин, а также масок для формирования тонкостенных нанопилонидов методом ионного травления [469].

Отметим, что описанные периодические массивы НЧ, по сути, являются двумерными. Однако с помощью рассмотренных методов НСЛ можно получать также трёхмерные периодические наноструктуры [469, 478].

11.4. Наносферная литография углового разрешения

В наносферной литографии разработан также подход, который называют НСЛ углового разрешения (AR NSL — Angle-Resolved NanoSphere Lithography) [469, 478, 482]. Это очень простой и удобный метод создания наноструктур различной формы и размера. Суть подхода поясняет рис. 21. Осаждение материала через маску осуществляется под некоторым углом θ_{dep} к поверхности. Можно изменять также азимутальный угол ϕ_{dep} , лежащий в перпендикулярной плоскости. За счёт изменения величины этих углов, а также размера наносфер, формирующих маску, можно получать массивы НЧ совершенно разного размера, формы и расстояния между частицами, а также легко управлять указанными пара-

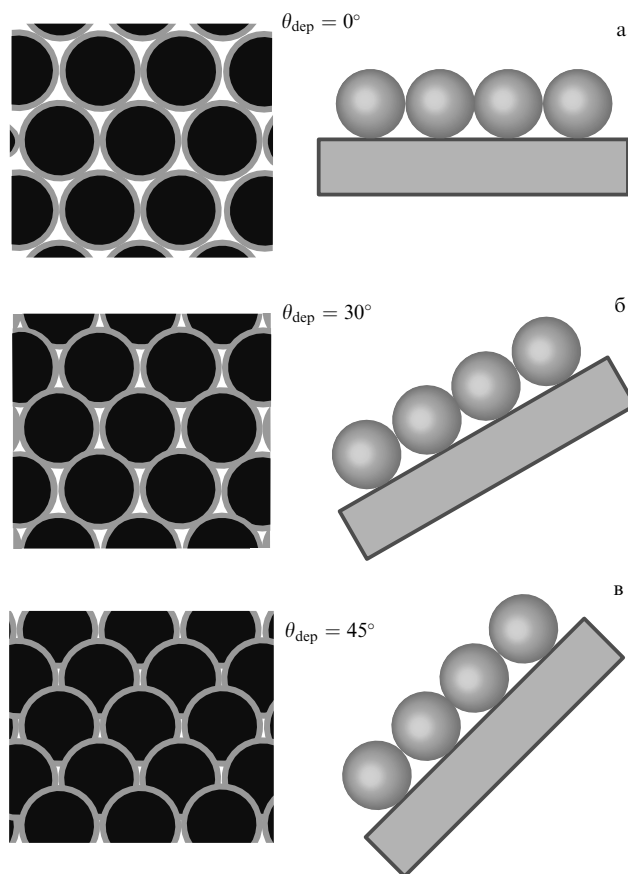


Рис. 21. Схема получения массивов НЧ методом НСЛ углового разрешения. (а) Образцы находятся под углом 0° . Промежутки между наносферами маски имеют одинаковый размер и расположены на одинаковом расстоянии. (б) Образцы находятся под углом 30° . Промежутки между наносферами имеют два разных размера, размеры промежутков стали меньше. (в) Образцы находятся под углом 45° . Промежутки между наносферами со стороны осаждаемых частиц стали похожими на линии [469, 478].

метрами, что делает этот метод весьма универсальным [469, 478, 482]. Важной характеристикой НСЛ углового разрешения является возможность получения НЧ малого размера [469, 478]: например, для получения наночастиц размером 1–20 нм требуются маски из наносфер размером 5–100 нм. Однако создание хорошо упорядоченных двумерных структур из столь малых наносфер за счёт самосборки весьма затруднено из-за увеличения полидисперсности наносфер с уменьшением их размера. В то же время метод НСЛ углового разрешения позволяет уменьшить размер (в плоскости падения) НЧ примерно в четыре раза за счёт изменения угла θ_{dep} от 0° до 25° [478].

Хотя НСЛ углового разрешения в основном используется для получения НЧ разной формы и размера при однократном осаждении материала через одно- или двухслойную маску, более сложные структуры можно создавать за счёт многократного осаждения одного и того же материала или разных материалов через одну и ту же маску. За счёт изменения угла падения θ_{dep} между двумя или несколькими последовательными процессами осаждения с помощью НСЛ углового разрешения можно получать также такие структуры, как наноперекрывтия, наноразрывы и наноцепочки [469].

11.5. Получение наноструктур методом лазерной наносферной литографии

Лазерная НСЛ используется для получения наноструктур различного размера и формы с целью исследования их оптических, магнитных, электрических и каталитических свойств, а также применения в качестве оптических сенсоров в биологии и медицине. Так, например, в работе [483] методом лазерной НСЛ изготовлены наноструктуры ферроэлектрика BaTiO_3 со структурой перовскита и изучены их ферроэлектрические свойства. В качестве маски использовались латексные наносферы диаметром 1 мкм. Абляция материала мишени — керамики BaTiO_3 — производилась эксимерным KrF -лазером ($\lambda = 248$ нм) с энергией в импульсе 400 мДж и частотой повторения импульсов 1 Гц. Получены массивы хорошо отделённых друг от друга нанопирамид и шестигранных нановенцов. Установлено, что структуры в форме шестигранного венца с внутренним диаметром менее 1 мкм и высотой около 9 нм всё ещё являются ферроэлектриками.

В работе [484] методом лазерной НСЛ на кварцевой подложке были получены массивы НЧ золота разной высоты, имеющих форму призм, и исследованы их оптические свойства. Авторы наблюдали связанные с поверхностными плазмонными резонансами интенсивные пики поглощения в области спектра от видимой до УФ. Показано, что по мере увеличения высоты НЧ их пики поглощения смещаются в высокочастотную область. В работе [485] были изготовлены массивы периодической структуры наночастиц $\text{Au}(\text{Fe})$ размером около 80 нм на кварцевой подложке с использованием маски из наносфер полистирола диаметром 200 нм. Исследование оптических свойств показало, что массивы указанных частиц характеризуются большой нелинейностью ($\chi^{(3)}/\alpha = 6,15 \times 10^{-12}$ СГСЭ см, где $\chi^{(3)}$ — кубическая восприимчивость, α — коэффициент поглощения) и быстрым оптическим откликом.

Эффективный способ создания массивов иерархических микро- и наночастиц на основе лазерной НСЛ разработан в [486]. Он позволяет получать структуры, которые невозможно изготовить традиционными литографическими методами. С помощью этого способа были получены иерархические микро- и наноструктуры F_2O_3 , ZnO и CuO на кремниевой подложке. В работе [487] методом лазерной НСЛ получены массивы наночастиц ZnO на каталитических трафаретах Pt , Au и Ag , нанесённых на кремниевую подложку. Изучена кристалличность НЧ ZnO , а также их фотолюминесцентные свойства. Показано, что наилучшим катализатором данного процесса является трафарет из Pt , а спектр ФЛ массива наночастиц ZnO отличается от спектра тонкой плёнки ZnO из-за разной морфологии и, возможно, различных поверхностных дефектов в этих случаях.

В работах [488–490] метод лазерной НСЛ применялся для получения периодических массивов НЧ золота на кварцевой подложке с целью исследования их нелинейно-оптических свойств с помощью фемтосекундных лазерных импульсов ($\lambda = 800$ нм, $\tau_p = 50$ фс). Для формирования маски использовались наносферы из полистирола диаметром 820 ± 5 нм [488] и 160 ± 5 нм [489], а абляция материала мишени производилась эксимерным KrF -лазером ($\lambda = 248$ нм) при плотности энергии излучения около 2 Дж см $^{-2}$. Были получены массивы треугольных НЧ золота размером 190 нм [488] и 37 нм [489], а также массивы НЧ золота с размерами 37,

70, 140 и 190 нм [490]. Показано [488], что массивы НЧ золота обладают довольно большой нелинейностью ($\chi^{(3)} \simeq (8,8 \pm 1,0) \times 10^{-10}$ СГСЭ). Такие массивы могут найти применение в быстродействующих нелинейных устройствах фотоники и вычислительной техники. Ряд других результатов, полученных с помощью лазерной НСЛ, рассмотрен в обзорной работе [491].

12. Лазерная нанопечатная литография

12.1. Основы метода

В традиционных методах литографии для создания функциональных наноструктур используются сфокусированные пучки электронов, ионов или фотонов, с помощью которых производится физическая или химическая модификация резиста, нанесённого на обрабатываемую поверхность. Нанопечатная литография (НПЛ) — это нетрадиционный литографический метод для прецизионного печатания наноструктур на полимерных матрицах, который характеризуется высокой производительностью, масштабируемостью и относительной дешевизной [446]. В отличие от традиционных литографических методов, в основе НПЛ лежит прямая механическая деформация материала резиста с помощью шаблонов. Поэтому она позволяет преодолеть ограничения предельной величины разрешения, налагаемые дифракцией света или рассеянием электронного или ионного пучка. Основные принципы механического нанопечатания и требования к печатающим шаблонам, свойствам поверхности и материалам резиста для успешной реализации тиражирования наноструктур подробно изложены, например, в обзорной работе [446].

В данном разделе мы рассмотрим другие подходы в НПЛ, в которых для получения наноструктур и нанорисунков применяются лазеры. Использование лазерного излучения в условиях ближнего поля открывает возможность преодолеть дифракционный предел и продвинуться в получении рисунков и наноструктур с размерами вплоть до десятков нанометров [492, 493]. В то же время использование оптически прозрачных наносфер позволяет существенно усилить интенсивность лазерного излучения за счёт линзового эффекта [494–496]. Именно эти две возможности — использование линзового эффекта прозрачных наносфер и работа в условиях ближнего поля — лежат в основе лазерной НПЛ. Облучение поверхности обрабатываемого образца интенсивными лазерными импульсами через прозрачные наносферы с диаметром, большим длины волны лазера, приводит, согласно теории Ми, к фокусировке и усилению лазерного излучения в точке соприкосновения наносфер с поверхностью образца. В результате происходит сильный нагрев и плавление образца в этих точках. Распределение расплавленного материала за счёт сил поверхностного натяжения способствует формированию массива наноструктур [497]. Рассмотрим это в разделе 12.2 на конкретных примерах.

12.2. Получение наноструктур методом нанопечатной литографии

В работе [498] описан метод получения массивов нанотвердостей в тонких (100 нм) плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) с помощью импульсного лазера с использованием прозрачных моносферных наносфер. Указанные плёнки

имеют довольно низкую температуру плавления (616°C) по сравнению с другими материалами. Суть метода заключается в следующем. На поверхность плёнки наносится маска ($2 \times 2 \text{ мм}^2$) из прозрачных монодисперсных наносфер SiO_2 или полистирола (диаметр наносфер выбирался в диапазоне от 140 до 1000 нм). Наночастицы маски вначале растворяются в жидкости, затем эта суспензия наносится на поверхность плёнки. В процессе высушивания наночастицы за счёт самосборки формируют однослойную упорядоченную плотноупакованную гексагональную структуру. Далее, покрытая наносферами поверхность плёнки облучается единичными импульсами излучения KrF-лазера ($\lambda = 248 \text{ нм}$, $\tau_p = 23 \text{ нс}$) при контролируемых плотностях энергии в диапазоне примерно от 5 до 11 мДж см^{-2} . Размер однородного по сечению лазерного пятна ($25 \times 5 \text{ мм}^2$) превышает размер маски.

В экспериментах установлено, что диаметр получаемых наноотверстий, а также профиль окружающей их области существенно зависят от плотности энергии лазерного излучения. Так, при плотностях энергии 5,8 мДж см^{-2} массивы наноотверстий имеют одинаковый диаметр 120 нм (рис. 22а). Форма наноотверстий примерно одинакова вплоть до 7,2 мДж см^{-2} . Однако при плотности энергии 8,5 мДж см^{-2} на поверхности плёнки формируются похожие на сомбреро бугорки, а при плотностях энергии более 10,5 мДж см^{-2} образуются зубцы в форме гало. Образование наноструктур разной формы происходит вследствие того, что сильный нагрев и поверхностное плавление плёнки под наносферами приводят к возникновению конвективных потоков внутри жидкого слоя [497]. За счёт термокапиллярных и химико-капиллярных сил изменяется поверхностное натяжение [499]. Поскольку поперечное распределение усиленного наносферами лазерного излучения имеет гауссову форму, температура уменьшается в направлении от центра расплавленной зоны к её краям. Поэтому в случае однородно распределённого материала плёнки градиент температуры вызывает поток расплавленного материала от центра к краям. Это и приводит к формированию отверстий, оправ в форме чашки вокруг них и нанозубцов. Проведённые авторами работы [498] расчёты показали, что частицы полистирола диаметром 1 $\mu\text{м}$ способствуют локальному усилению интенсивности проходящего через них лазерного излучения в 60 раз по сравнению с интенсивностью падающего излучения. При этом лазерное излучение концентрируется в нижней части наносферы в пятно размером менее 100 нм (рис. 22б). Кроме плотности энергии излучения, важным параметром, позволяющим контролировать диаметр наноотверстий, является расстояние между частицами маски и поверхностью подложки. С увеличением этого расстояния размеры лазерного пятна, а следовательно, и размеры получаемой наноструктуры увеличиваются (рис. 22в). За счёт изменения угла наклона лазерного пучка к поверхности также можно управлять параметрами и положением наноотверстий [498, 500]. Таким образом, рассмотренный метод позволяет сравнительно просто получать периодические массивы наноотверстий в тонких плёнках и управлять их параметрами.

Недостатком рассматриваемого метода лазерной нанолитографии является то, что многие материалы, из которых изготавливаются наносферы, непрозрачны для лазеров с малой длиной волны генерации. Например,

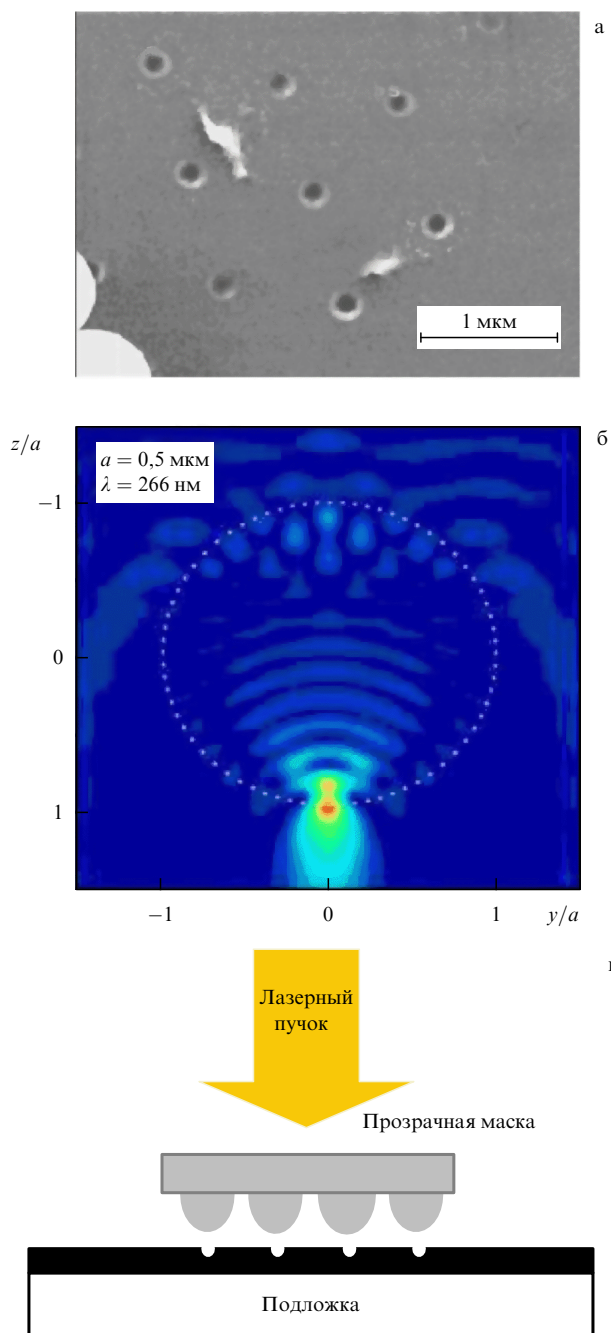


Рис. 22. (а) СЭМ-изображение массива наноотверстий, сформированных на поверхности тонкой плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после облучения одиночным импульсом KrF-лазера ($\lambda = 248 \text{ нм}$) при плотности энергии 5,8 Дж см^{-2} и угле падения 0° [498]. (б) Распределение интенсивности импульсного лазерного излучения ($\lambda = 266 \text{ нм}$) внутри и вне частицы полистирола диаметром 1 $\mu\text{м}$. (в) Схема лазерного нанопечатания [498].

излучение эксимерного F_2 -лазера ($\lambda = 157 \text{ нм}$) эффективно поглощается многими материалами. Поэтому для формирования более мелких структур необходимо использовать наносферы меньшего размера. Однако изготовление монодисперсных наносфер сильно усложняется с уменьшением их размера. Для создания более мелких наноструктур можно использовать также 2-ю, 3-ю или 4-ю гармонику фемтосекундного лазера ($\lambda \approx 800 \text{ нм}$). В этом случае комбинация усиления света наносферами и эффекта многофотонного поглощения

(см. раздел 13) может позволить получать наноотверстия и другие наноструктуры меньшего размера [498].

К другим недостаткам данного метода можно отнести: 1) сложность формирования масок большого размера (до нескольких сантиметров) методом самосборки частиц, 2) необходимость удалять наносферы с поверхности образца после каждого импульса облучения, что создаёт дополнительные проблемы, поскольку наносферы осаждаются на соседние участки как загрязняющее вещество, 3) невозможность использовать наносферы повторно и 4) сложность изготовления цельной маски для печатания полной структуры конкретного наноустройства. Все эти недостатки ограничивают возможность метода для применений в нанотехнологии.

Указанные проблемы можно преодолеть, если использовать прозрачную маску, наносимую на кварцевую подложку, как показано на рис. 22в. Нижняя часть поверхности подложки изготовлена (методом фотолитографии и химического травления) в виде полусфер. При прохождении лазерного луча через маску прозрачные полусферы приводят к усилению излучения и переводят структуру рисунка маски на поверхность подложки. Ключевым преимуществом этого метода является наличие фиксированной маски и возможность её многократного использования, в том числе в случае облучения образца большим количеством лазерных импульсов с целью получения более глубоких наноотверстий или других наноструктур.

Для практических применений описываемого метода желательно иметь возможность структурировать наряду с плоскими поверхностями также кривые поверхности. Довольно простой способ изготовления прозрачной наносферной маски для создания наноструктур методом лазерной НПЛ на кривых поверхностях предложен в работе [501]. В этом способе однослойная гексагональная плотноупакованная структура, состоящая из сферических частиц SiO_2 , сначала формируется за счёт самосборки на плоской поверхности стекла. Затем этот слой наночастиц захватывается прижатой к поверхности стекла прозрачной клейкой лентой и переносится на поверхность, которую необходимо структурировать за счёт облучения лазером. Авторы работы [501] использовали этот метод для лазерной обработки поверхности трубки диаметром 1 см из тугоплавкого материала Ti (температура плавления $\sim 1870^\circ\text{C}$, что значительно выше температуры плавления многих металлов). Тем самым авторы продемонстрировали, что метод подходит для нанесения микро- и наноструктур на поверхность многих других металлов, имеющих более низкую температуру плавления, чем титан. Диаметр формирующей маску наносфер составлял 4,74 мкм. Облучение производилось Nd:YVO₄-лазером ($\lambda = 532$ нм, $\tau_p = 7$ нс, $f = 1 - 30$ кГц) при плотности энергии излучения от 0,223 до 0,97 Дж см^{-2} . Установлено, что при высокой плотности энергии ($\geq 0,5$ Дж см^{-2}) происходит разрушение клейкой ленты (хотя она пропускала 93 % света) и осаждение её фрагментов на поверхность трубки. При умеренной плотности энергии (0,379 Дж см^{-2}) на поверхности трубки формируется такая структура: отдельные дырки глубиной от 200 до 250 нм и диаметром от 1,0 до 1,2 мкм. Расстояние между дырками равно диаметру наносфер. При плотности энергии до 0,223 Дж см^{-2} на поверхности титана формируются дырки диаметром около 437 нм (рис. 23). При меньших плотностях энергии формиро-

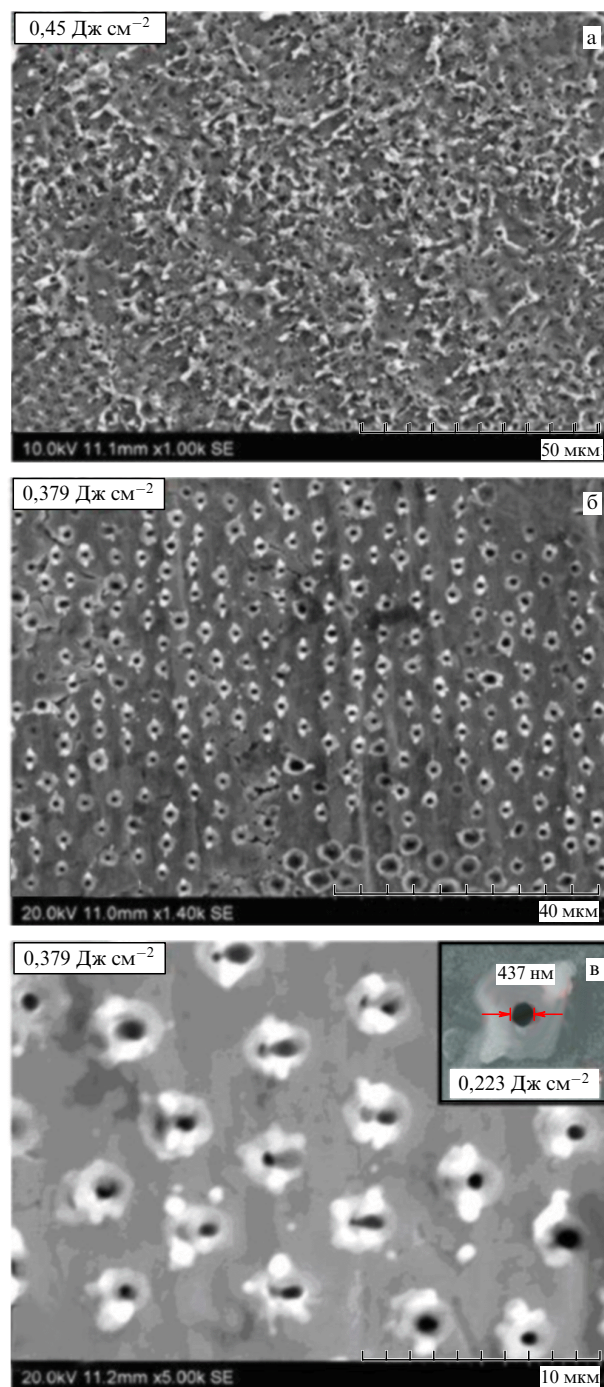


Рис. 23. (а) Осколки на поверхности Ti, образовавшиеся при плотности энергии лазерного излучения 0,45 Дж см^{-2} . (б, в) Полученные с помощью СЭМ изображения структур, генерируемых на поверхности Ti при плотности энергии излучения 0,379 Дж см^{-2} , а также 0,223 Дж см^{-2} (на вставке) [501].

ния структуры на поверхности трубки не наблюдается, поскольку абляции Ti не происходит.

В работе [502] методом лазерной НПЛ при облучении образца всего лишь несколькими лазерными импульсами, с использованием в качестве маски массива моносферических наносфер SiO_2 диаметром 1 мкм и KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 15$ нс, $f = 1$ Гц), было получено одновременно более чем 6×10^6 нанолиний (шириной 360 нм), нанодырок и однородных наноструктур в фор-

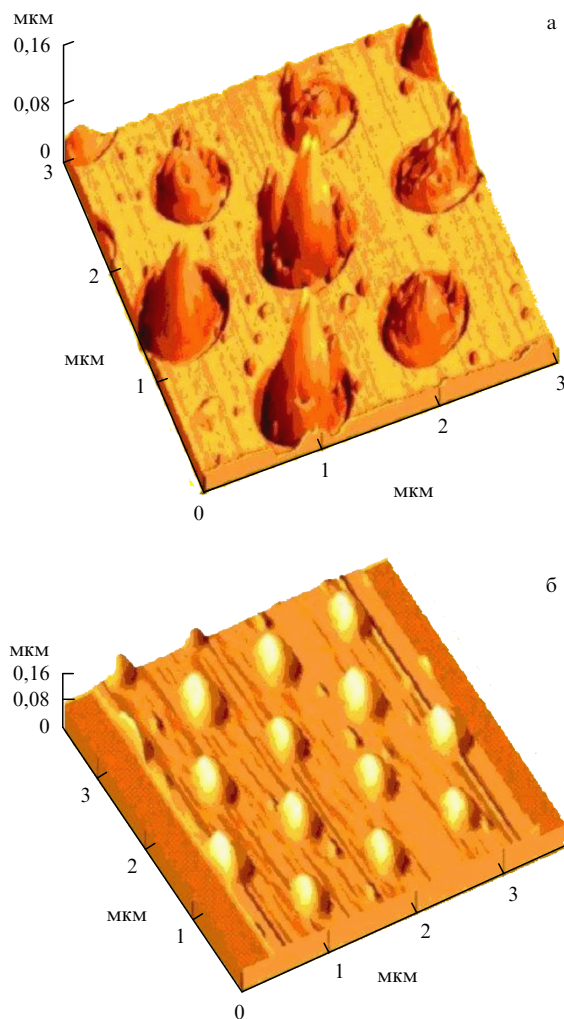


Рис. 24. Результаты, полученные при облучении образца ХеСl-лазером ($\lambda = 308$ нм, $\tau_p = 15$ нс) при плотности энергии около 200 мДж см^{-2} (а) и КгF-лазером ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 30$ нс) при плотности энергии 166 мДж см^{-2} (б). В случае облучения на 308 нм высота пиков больше из-за понижения уровня подложки вокруг их основания. Поверхности образцов не обработаны раствором [496].

ме полуокружности на площади $5 \times 5 \text{ мм}^2$ на тонкой (20 нм) эвтектической плёнке $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$, нанесённой на поликарбонатную подложку. Плотность энергии лазерного излучения составляла от 1 до 10 мДж см^{-2} . Управление формой структур производилось за счёт изменения угла падения лазерного пучка на поверхность. Минимальный диаметр полученных нанодырок составлял около 80 нм, что значительно меньше дифракционного предела для длины волны используемого лазера, глубина дырок 20 нм. Таким образом, в работе [502] показана возможность создания методом лазерной НПЛ наноструктур различной формы на сравнительно большой площади поверхности при облучении образца всего несколькими лазерными импульсами.

Массивы периодических нанопичков высотой 42 нм и диаметром на полувысоте 260 нм были получены в работе [503] на поверхности кремниевой пластинки с использованием полистирольных наносфер диаметром 1 мкм и эксимерного КгF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 23$ нс) при плотности энергии облучения 150 мДж см^{-2} . В работе [496] в похожих экспериментальных условиях на

поверхности кремния были созданы нанопички высотой около 92 нм при облучении эксимерным ХеСl-лазером ($\lambda = 308$ нм, $\tau_p = 15$ нс) при плотности энергии около 200 мДж см^{-2} . При этом вокруг нанопичков формировались цилиндрические впадины диаметром около 570 нм и глубиной 50 нм, так что полная высота полученных пиков составляла 142 нм. В случае использования КгF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 30$ нс) при плотности энергии 166 мДж см^{-2} были получены пики высотой 71 нм и шириной 340 нм без впадин у основания (рис. 24).

Важно отметить, что погружение массива наносферных линз, используемых в качестве маски, и обрабатываемой поверхности в жидкость даёт возможность существенно расширить область ближней зоны в направлении падающего лазерного излучения и за счёт этого получить методом лазерной НПЛ глубокие микро- и наноканалы на поверхности, а также в объёме образца [504]. В работе [504] с использованием фемтосекундного лазера ($\lambda = 800$ нм, $\tau_p = 110$ фс, $E = 1$ мДж, $f = 1 - 1000$ Гц) и массива наносфер SiO_2 диаметром 5 мкм, погружённых вместе с кварцевой подложкой в воду, были созданы массивы регулярных углублений и пиков (шишек) на поверхности кварца с характерными вертикальными размерами около 60 нм при облучении одиночными импульсами при плотностях энергии 1 и $4,5 \text{ мДж см}^{-2}$ соответственно. Таким образом, результаты исследований показывают, что метод лазерной НПЛ позволяет получать нанотверстия в плёнках, наноструктуры и нанолитии на поверхности плёнок, производить наноструктурирование металлических поверхностей, а также создавать микро- и наноструктуры на поверхности и в объёме прозрачных стёкол, т.е. является сравнительно простым и эффективным методом лазерной нанотехнологии.

13. Лазерная сканирующая нанолитография в режиме ближнего поля

В разделе 5.5 было показано, что сканирующий зондовый микроскоп является мощным инструментом для изучения морфологии поверхности с разрешением до 1 нм. Со специально изготовленными наконечниками (остриями) он может работать в режиме как магнитного силового микроскопа (МФМ), так и электрического силового микроскопа (ЭФМ) [491]. СЗМ применялся для создания наноструктур в режиме, когда с помощью острого металлического острия (иглы) непосредственно производилась запись на подложку, а также в режиме *dir-rep*-нанолитографии (DPN), когда наконечник представлял собой перо, сканируемое по поверхности [505–509]. На перо наносились молекулы, которые в процессе записи переносились на поверхность подложки-мишени. Такие эксперименты обычно проводятся в условиях большой влажности окружающего воздуха, когда в области острия пера формируется водяной мениск. Вода является средой, через которую молекулы с поверхности пера транспортируются на подложку. Метод DPN может работать как в режиме, когда молекулы переносятся пером на поверхность, так и в режиме, когда молекулы, наоборот, удаляются с поверхности. Следовательно, с помощью этого метода можно реализовать оба нанотехнологических подхода — как "снизу вверх", так и "сверху вниз".

13.1. Комбинация лазера и сканирующего зондового микроскопа для нанолитографии

В комбинации с лазером СЗМ используется как уникальный прибор для нанолитографии [491, 510, 511], который работает в обычных условиях (на воздухе) и может обеспечить очень хорошее разрешение (≤ 10 нм), сопоставимое с разрешением метода электронно-пучковой нанолитографии. Высокое разрешение достигается за счёт того, что расстояние d между поверхностью и иглой в этих экспериментах обычно составляет небольшую величину (≤ 5 – 10 нм), значительно меньшую радиуса кривизны R острия иглы и длины волны света λ ($d \ll R \ll \lambda$). Радиус локализации плазмонов в системе игла–поверхность имеет порядок $\sqrt{dR}$ [511] и уменьшается с уменьшением d . При облучении иглы лазерным импульсом возбуждаются резонансные плазмонные колебания в системе игла–поверхность, которые приводят к существенному увеличению локального ближнего электрического поля на конце иглы. Интенсивность поля экспоненциально падает с увеличением расстояния d . За счёт высокой интенсивности поля и его локализации можно получать наноструктуры либо непосредственно путём испарения материала мишени, либо за счёт структурирования фоторезиста, покрывающего подложку. Дальнейшее травление резиста производится стандартными методами.

Так, например, в работе [512] импульсом фемтосекундного лазера ($\lambda = 800$ нм, $\tau_p = 83$ фс) засвечивалась острая кремниевая игла СЗМ, и при этом производилось контролируемое нанесение рисунка на тонкую плёнку золота на подложке (как показано на рис. 25 [491]). Получены массивы наноточек на плёнке. Достигнуто пространственное разрешение около 10 нм (рис. 25б). В процессе литографии игла работает как антенна, и сверхбыстрое засвечивание острия иглы микроскопа лазером приводит к очень сильному (в 150 раз [512]) увеличению электрического поля. В результате происходит испарение и удаление материала фольги из-под острия иглы микроскопа. Преимущество использования фемтосекундного лазера для этой цели состоит в том, что

одновременно реализуется высокое пространственное, спектральное и временное разрешение.

В работе [513] острие кремниевой иглы СЗМ засвечивалось импульсами сфокусированного излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм, $\tau_p = 7$ нс). Устройство работало в режиме АСМ. Исследовалась кинетика формирования наноструктур на поверхности плёнки из золота. Были созданы кратеры нанометрового размера. Достигнуто пространственное разрешение вплоть до 10 нм. Установлено, что размер кратеров увеличивается по мере увеличения числа лазерных импульсов, энергии в импульсе, а также силы между иглой и поверхностью. В отличие от фемтосекундных импульсов, использование наносекундных импульсов может приводить к нагреву иглы и увеличению её размеров. Поэтому механизмом формирования наноструктур в этом случае может быть как увеличение локального поля, так и индуцированный нагревом механический контакт иглы с поверхностью. В работах [514–516] были выполнены детальные расчёты температурной динамики и показано, что увеличение температуры кремниевой иглы при лазерном облучении составляет от 350 до 800 К, что недостаточно для удаления материала в случае золотой фольги. По мнению авторов работ [514–516], основной причиной формирования высоколокализованных наноструктур является увеличение интенсивности локального поля между иглой и поверхностью мишени. Указанный метод может найти применение в нанолитографии и при создании устройств высокоплотной записи и хранения информации.

Недостатком описанного метода нанолитографии является сравнительно низкая производительность (скорость сканирования составляет несколько микрометров в секунду), требование прецизионного контроля нанометрового масштаба расстояния между кончиком иглы и поверхностью мишени, а также возможность появления загрязняющих частиц на кончиках зондов или их поломки. Другой недостаток — малая глубина (до 3–5 нм) создаваемых этим методом наноструктур, которые трудно обрабатывать травлением [491]. Кроме того, рассмат-

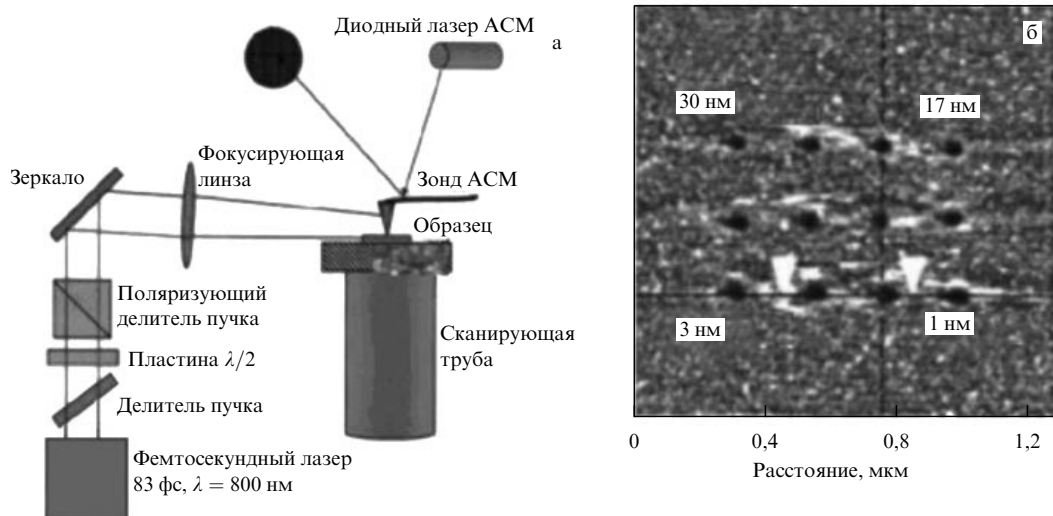


Рис. 25. (а) Экспериментальная установка по использованию комбинации лазера и СЗМ для наноструктурирования поверхности. (б) Массивы наноточек на поверхности тонкой золотой плёнки [491]. Цифры обозначают расстояние между остриём зонда и поверхностью плёнки. Размеры кратеров увеличиваются с уменьшением этого расстояния.

риваемый метод применим только в случае очень гладких поверхностей и при неровностях поверхности мишени, превышающих 50 нм, его использование для однородного нанесения рисунка достаточно проблематично [510]. Вместе с тем возможности метода продемонстрированы и на других примерах. Так, в работе [517] он был успешно применён для создания наноструктур на поверхности тонкой плёнки; были написаны буквы "DSI" (Data Storage Institute) на площади размером всего $400 \times 400 \text{ нм}^2$. Отметим, что производительность метода можно увеличить за счёт использования вместо одной иглы массива из нескольких одновременно засвечиваемых игл.

13.2. Лазерное наноструктурирование с помощью сканирующего ближнепольного оптического микроскопа

В сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ) для изучения оптических свойств (отражения и пропускания) тонких плёнок используется оптическое волокно [518]. Волокно вытягивается (например, за счёт нагрева излучением CO_2 -лазера), так чтобы на конце оно имело форму конуса с углом раствора $\sim 20^\circ$ и выходное отверстие диаметром около 50 нм. Пропускание такой системы составляет примерно от 10^{-4} до 10^{-5} [519]. Для уменьшения потерь на пропускание света поверхность конуса обычно покрывается алюминиевой плёнкой. При работе в режиме СБОМ наконечник конусообразной формы крепится к подвижной вилке, перемещение которой при сканировании прецизионно контролируется на расстоянии примерно 20 нм над поверхностью. В этой конфигурации оптическое волокно работает в режиме ближнего поля. Размер отверстия в волокне и его расстояние до поверхности намного меньше длины волны света ($\lambda = 200\text{--}800 \text{ нм}$). Пространственное разрешение такого микроскопа составляет менее 50 нм [520]. Описанное устройство можно применить также для создания наноструктур за счёт пропускания через отверстие реакционных газов и индуцирования на поверхности локальных химических реакций в нанометровом пространстве, например, реакции селективного оксидирования фоторезиста [521].

На рисунке 26а показана типичная экспериментальная установка, в которой СБОМ в комбинации с лазером

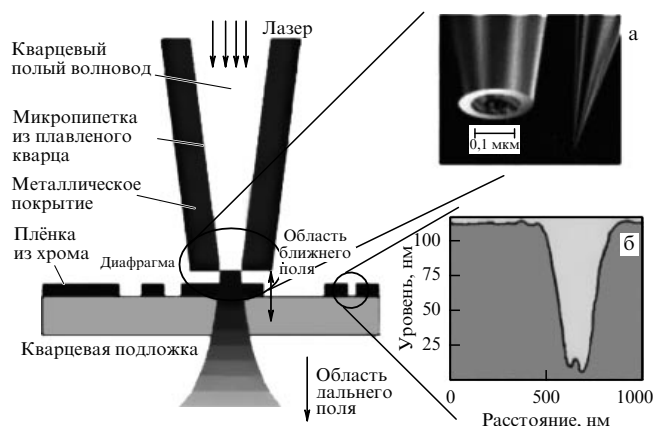


Рис. 26. (а) Схема комбинации лазера с ближнепольным сканирующим оптическим микроскопом для наноструктурирования поверхности. (б) Полученное с помощью АСМ изображение поперечного сечения аблированной канавки на тонкой плёнке Cr [491].

использован для нанотехнологических применений, в частности, для получения наноструктур на поверхности (рис. 26б). В работе [522] с помощью такой установки за счёт абляции были получены бороздки шириной около 200 нм и глубиной порядка 100 нм на тонкой плёнке хрома. В экспериментах использовалась третья гармоника фемтосекундного лазера ($\lambda \sim 260 \text{ нм}$) и оптическое волокно с диаметром отверстия $\sim 100 \text{ нм}$. Расстояние от отверстия до поверхности составляло 50 нм. В работе [523] этот метод применялся для удаления дефектов с плёнки хрома, внесённых в процессе её изготовления (т.е. для восстановления плёнки).

В описываемом методе расстояние между зондом и поверхностью регулируется за счёт обратной связи между силой сдвига и контролирующим устройством. Это расстояние является критическим параметром [524], от которого зависит как размер, так и форма получаемой структуры, поскольку создаваемое лазером локальное поле экспоненциально спадает с увеличением этого расстояния. Вместе с тем оно даёт значительный вклад при нанофабрикации [525]. В работе [526] на поверхности полимерной плёнки (PPV) с помощью He–Cd-лазера ($\lambda = 325 \text{ нм}$) были получены двумерные периодические структуры фотонных кристаллов, в которых постоянная решётки составляла 333 нм, а высота структуры 32 нм. Установлено, что размер и форма литографических структур сильно зависят от времени экспозиции. В работе [527] с использованием второй гармоники фемтосекундного лазера ($\lambda = 400 \text{ нм}$, $\tau_p = 100 \text{ фс}$) и оптического волокна с отверстием диаметром 50 нм детально исследовалось влияние дозы облучения на размер и форму наноструктур на полимерных плёнках. Показано, что при фиксированной скорости записи (около 8 мкм с^{-1}) глубина и ширина структур увеличиваются с увеличением мощности лазерного излучения. Недавно этот метод с использованием наносекундного лазера и волокна с диаметром отверстия 200 нм был применён [528] для создания структур на поверхности кремния в атмосфере воздуха и аргона без последующего травления.

В работе [529] продемонстрировано, что при тщательном контроле мощности лазера и времени облучения можно получить структуры с характерным размером $\sim 20 \text{ нм}$, составляющим $\sim \lambda/20$ ($\lambda = 400 \text{ нм}$ — длина волны лазера) и $\sim D/2$ (D — диаметр апертуры зонда микроскопа). Столь высокое пространственное разрешение сопоставимо с разрешением электронно-пучковой нанолитографии и может быть использовано в процессах изготовления устройств сверхплотной записи и хранения информации и создания новых функциональных приборов. К недостаткам метода относятся те же факторы, которые были отмечены в разделе 13.1, за исключением того, что данным методом можно получать глубокие структуры и реализовать более высокие скорости создания наноструктур. В заключение отметим, что довольно подробное изложение рассматриваемых в настоящем разделе вопросов содержится в работах [491, 510].

14. Заключение

Результаты рассмотренных исследований показывают, что существенный прогресс в развитии науки о наночастицах и наноматериалах и в нанотехнологии достигнут благодаря применению лазеров. Установлено, что с

помощью лазеров можно получать наночастицы, изменять их форму, структуру, размер и распределение по размерам, производить очистку поверхности, создавать ядерно-оболочечные и смешанные наночастицы, а также регулярные массивы наночастиц и наноструктур, изучать их динамику, электронные, магнитные и оптические свойства, производить микро- и наноструктурирование вещества и компоновку наночастиц.

Лазерный метод генерации кластеров и наночастиц в молекулярных пучках позволяет получать свободные кластеры и наночастицы металлов, жидкостей и газообразных веществ, изучать процессы их формирования и свойства [81–85]. Генерируемые с помощью лазеров пучки кластеров и наночастиц используются для напыления тонких плёнок, получения новых материалов, а также для создания микро- и наноструктур на поверхности [81–85, 186].

Сравнительно простым и распространённым методом получения нанокристаллов и наноструктур, характеризующимся целым рядом преимуществ перед другими методами, является импульсная лазерная абляция твёрдых мишеней в вакууме или окружающем газе либо в жидкости. Лазерная абляция мишеней в жидкости особенно предпочтительна для получения нанокристаллов метастабильной фазы, таких как алмазы и родственные материалы, а также бинарных наночастиц, в том числе наночастиц несмешивающихся сплавов. Начальная фаза формирования нанокристаллов может включать как жидкость, так и твёрдое вещество, что позволяет выбирать и комбинировать необходимые мишени и растворы для создания нанокристаллов и наноструктур новых соединений для фундаментальных исследований и потенциальных применений [327, 328].

Большие успехи достигнуты в оптической лазерной нанолитографии, хотя на её пути существует довольно много сложных проблем. С её помощью производятся интегральные схемы с характерным размером элементов $R = 45, 32$ и 22 нм. Новое поколение нанолитографии будет представлять ЭУФ-литография, которая в скором времени станет основой для широкомасштабного производства ИС с характерным размером $R \leq 22$ нм [400–404, 418, 421, 422, 426]. В ближайшей перспективе планируется перейти на ЭУФ-литографию диапазона $13,6$ нм, а в более далёкой — на диапазон $6,5–6,7$ нм и получать ИС с характерным размером $R \leq 10$ нм [437–439].

Успешно развиваются и находят широкое применение другие методы лазерной нанолитографии — интерференционная, наносферная и нанопечатная, а также лазерная сканирующая нанолитография в режиме ближнего поля. ИЛ превратилась в мощный метод нанотехнологии [440–445, 453, 454], с её помощью можно получать шаблонные наноструктуры на большой площади, которые применяются для компоновки наночастиц и наноструктур, создавать плотные массивы нанопроволок из органических полимерных материалов, необходимые для изготовления светоизлучающих диодов, полевых транзисторов, сенсоров и органических солнечных батарей [440, 467]. Метод НСЛ используется для получения периодических массивов наночастиц, которые могут найти применение в быстродействующих нелинейных устройствах фотоники, оптики и вычислительной техники [469, 491]. Методом лазерной НПЛ можно получать наноотверстия в плёнках, наноструктуры и нанолит-

нии на поверхности плёнок, производить наноструктурирование металлических поверхностей, а также создавать микро- и наноструктуры на поверхности и в объёме прозрачных стёкол, т.е. НПЛ является сравнительно простым и эффективным методом лазерной нанотехнологии [498, 501, 504]. Метод сканирующей ближнепольной нанолитографии позволяет изготавливать наноструктуры на поверхности, в том числе двумерные, а также периодические структуры фотонных кристаллов [491, 510, 529].

Автор выражает глубокую благодарность А.Н. Макаровой и Е.А. Николаевой за помощь в работе над литературой и А.Н. Петину за помощь в работе над рисунками. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты № 09-02-00531 и № 12-02-00401.

Список литературы

1. Андриевский Р А *Российский хим. журн.* **46** (5) 50 (2002)
2. Морохов И Д и др. *УФН* **133** 653 (1981) [Morokhov I D et al. *Sov. Phys. Usp.* **24** 295 (1981)]
3. Roco M C, Williams R S, Alivisatos P (Eds) *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report: Vision for Nanotechnology R & D in the Next Decade* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000) [Роко М К, Уильямс Р С, Аливисатос П (Ред.) *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* (Пер. с англ. под ред. Р А Андриевского) (М.: Мир, 2002)]
4. Harris P J F *Carbon Nanotubes and Related Structures. New Materials for the Twenty-First Century* (Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1999) [Харрис П *Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века* (Пер. с англ. под ред. и с доп. Л А Чернозатонского) (М.: Техносфера, 2003)]
5. Андриевский Р А, Рагуля А В *Наноструктурные материалы* (М.: Академия, 2005)
6. Гусев А И *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М.: Физматлит, 2007)
7. Климов В В *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009) [Klimov V *Nanoplasmonics* (Singapore: Pan Stanford Publ., 2013)]
8. Rao C N R, Thomas P J, Kulkarni G U *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications* (Berlin: Springer, 2007)
9. Liz-Marzán L M *Mater. Today* **7** (2) 26 (2004)
10. Власов В Г "Селен", в кн. *Новый энциклопедический словарь изобразительного искусства* Т. 7 (СПб.: Азбука-классика, 2007)
11. Barber D J, Freestone I C *Archaeometry* **32** 33 (1990)
12. José-Yacamán M et al. *Science* **273** 223 (1996)
13. Faraday M *Philos. Trans. R. Soc. London* **147** 145 (1857)
14. Mie G *Ann. Physik* **25** 377 (1908)
15. Gans R *Ann. Physik* **31** 881 (1912)
16. Gans R *Ann. Physik* **47** 270 (1915)
17. Fröhlich H *Physica* **4** 406 (1937)
18. Kubo R J. *Phys. Soc. Jpn.* **17** 975 (1962)
19. Ostwald W *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen* (Dresden: Theodor Steinkopf, 1915)
20. Bredig G Z. *Angew. Chem.* **11** 951 (1898)
21. Donau J *Monatshefte Chem.* **26** 525 (1905)
22. Zsigmondy R Z. *Phys. Chem.* **56** 65 (1906)
23. Feynman R P "There's plenty of room at the bottom" *Eng. Sci.* **23** (5) 22 (1960); <http://calteches.library.caltech.edu/1976/>; [Перевод с сокращениями: Фейнман Р *Химия и жизнь* (12) 20 (2002)]
24. Drexler K E *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology* (Garden City, N.Y.: Anchor Press/Doubleday, 1986)
25. Gleiter H *Acta Mater.* **48** (1) 1 (2000)
26. Сергеев Г Б *Нанохимия* (М.: Изд-во МГУ, 2003)
27. Бучаченко А Л *Успехи химии* **72** 419 (2003) [Buchachenko A L *Russ. Chem. Rev.* **72** 375 (2003)]
28. Taniguchi N, in *Proc. of the Intern. Conf. on Production Engineering, Tokyo, 1974 Pt. 2* (Tokyo: Japan Soc. of Precision Eng., 1974)
29. Eigler D M, Schweizer E K *Nature* **344** 524 (1990)

30. Лахно В Д *Кластеры в физике, химии и биологии* (М.: Ижевск: РХД, 2001)
31. Головин Ю И *Введение в нанотехнологию* (М.: Машиностроение-1, 2003)
32. Суздалев И П *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М.: КомКнига, 2006)
33. Абрамчук Н С и др. *Нанотехнологии. Азбука для всех* (Под ред. Ю Д Третьякова) (М.: Физматлит, 2008)
34. Елисеев А А, Лукашин А В *Функциональные наноматериалы* (Под ред. Ю Д Третьякова) (М.: Физматлит, 2010)
35. Siegel R W, Hu E, Roco M C (Eds) *WTEC Panel on Nanostructure Science and Technology. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999)
36. Schmid G (Ed.) *Nanoparticles. From Theory to Application* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
37. Renn O, Roco M C *J. Nanopart. Res.* **8** 153 (2006)
38. Henglein A J. *Phys. Chem.* **97** 5457 (1993)
39. Mulvaney P *Langmuir* **12** 788 (1996)
40. Kerker M J. *Colloid Interface Sci.* **105** 297 (1985)
41. Creighton J A, Eadon D G *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 3881 (1991)
42. Hughes A E, Jain S C *Adv. Phys.* **28** 717 (1979)
43. Геим А К *УФН* **181** 1284 (2011); Geim A K *Rev. Mod. Phys.* **83** 851 (2011)
44. Новоселов К С *УФН* **181** 1299 (2011); Novoselov K S *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011)
45. Jortner J, Rao C N R *Pure Appl. Chem.* **74** 1491 (2002)
46. Алферов Ж И *УФН* **172** 1068 (2002); Alferov Zh I *Rev. Mod. Phys.* **73** 767 (2001)
47. Крёмер Г *УФН* **172** 1087 (2002); Kroemer H *Rev. Mod. Phys.* **73** 783 (2001)
48. Смоли Р Е *УФН* **168** 323 (1998); Smalley R E *Rev. Mod. Phys.* **69** 723 (1997)
49. Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998); Curl R F *Rev. Mod. Phys.* **69** 691 (1997)
50. Крото Г *УФН* **168** 343 (1998); Kroto H *Rev. Mod. Phys.* **69** 703 (1997)
51. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
52. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **40** 899 (1997)]
53. Edelstein A S, Cammarata R C (Eds) *Nanomaterials. Synthesis, Properties, and Applications* (Bristol: Institute of Physics Publ., 1998)
54. Елецкий А В *УФН* **172** 401 (2002) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **45** 369 (2002)]
55. Раков Э Г *Нанотрубки и фуллерены* (М.: Физматкнига. Логос, 2006)
56. Cao G, Brinker C J (Eds) *Annual Review of Nano Research* Vol. 1 (Singapore: World Scientific, 2006)
57. Cao G, Brinker C J (Eds) *Annual Review of Nano Research* Vol. 2 (Singapore: World Scientific, 2008)
58. Sattler K D (Ed.) *Handbook of Nanophysics. Nanotubes and Nanowires* (Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis, 2010)
59. Tan S J et al. *Nature Nanotechnol.* **6** 268 (2011)
60. Swihart M T *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** 127 (2003)
61. Papaefthymiou V et al. *J. Appl. Phys.* **67** 4487 (1990)
62. Du Y et al. *J. Appl. Phys.* **61** 3314 (1987)
63. Baker C, Hasanain S K, Ismat Shah S J. *Appl. Phys.* **96** 6657 (2004)
64. Lee K-M, Lee D-J, Ahn H *Mater. Lett.* **58** 3122 (2004)
65. Agata M et al. *Solid State Commun.* **76** 1061 (1990)
66. Maisels A et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 4431 (2000)
67. Balasubramanian C et al. *Nanotechnology* **15** 370 (2004)
68. Weber A P, Seipenbusch M, Kasper G *J. Phys. Chem. A* **105** 8958 (2001)
69. Urban F K et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 995 (2002)
70. Ledoux G et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4834 (2002)
71. Ehbrecht M, Huisken F *Phys. Rev. B* **59** 2975 (1999)
72. Zhao X Q et al. *Phys. Rev. B* **71** 024106 (2005)
73. Kim J H et al. *Adv. Mater.* **14** 518 (2002)
74. Ahonen P P et al. *J. Aerosol Sci.* **32** 615 (2001)
75. Amirav L, Amirav A, Lifshitz E *J. Phys. Chem. B* **109** 9857 (2005)
76. Didenko Yu T, Suslick K S *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12196 (2005)
77. Miani F, Maurigh F, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Eds J A Schwarz, C I Contescu, K Putyera) (New York: M. Dekker, 2004) p. 1787
78. Dietz T G et al. *J. Chem. Phys.* **74** 6511 (1981)
79. Hopkins J B et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
80. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
81. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)]
82. Макаров Г Н *УФН* **176** 121 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)]
83. Макаров Г Н *УФН* **180** 185 (2010) [Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)]
84. Макаров Г Н *УФН* **181** 365 (2011) [Makarov G N *Phys. Usp.* **54** 351 (2011)]
85. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004) [Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)]
86. Burda C et al. *Chem. Rev.* **105** 1025 (2005)
87. Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J *Chem. Rev.* **104** 3893 (2004)
88. Daniel M-C, Astruc D *Chem. Rev.* **104** 293 (2004)
89. Turkevich J, Stevenson P C, Hillier J *Discuss. Faraday Soc.* **11** 55 (1951)
90. Schlesinger H I et al. *J. Am. Chem. Soc.* **75** 215 (1953)
91. Brown H C, Brown C A *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1493 (1962)
92. Brust M et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 801 (1994)
93. Hauser E A, Lynn J E *Experiments in Colloid Chemistry* (New York: McGraw-Hill, 1940) p. 18
94. Furlong D N et al. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1* **80** 571 (1984)
95. Harriman A et al. *J. Phys. Chem.* **92** 1286 (1988)
96. Fievet F et al. *Solid State Ionics* **32–33** 198 (1989)
97. Ducamp-Sanguesa C, Herrera-Urbina R, Figlarz M *J. Solid State Chem.* **100** 272 (1992)
98. Mucalo M R, Cooney R P *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 94 (1989)
99. Rajamathi M, Seshadri R *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **6** 337 (2002)
100. Belloni J, Mostafavi M, in *Metal Clusters in Chemistry* Vol. 2 (Eds P Braunstein, L A Oro, P R Raithby) (Weinheim: Wiley-VCH, 1999)
101. Becker J A et al. *J. Chem. Phys.* **103** 2520 (1995)
102. Reetz M T, Helbig W, Quaiser S A *Chem. Mater.* **7** 2227 (1995)
103. Bönnemann H, Richards R M *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001** 2455 (2001)
104. Fischer C H, Henglein A J. *Phys. Chem.* **93** 5578 (1989)
105. Vossmeier T et al. *J. Phys. Chem.* **98** 7665 (1994)
106. Rossetti R et al. *J. Chem. Phys.* **82** 552 (1985)
107. Gutierrez M, Henglein A, Dohrmann J K *J. Phys. Chem.* **91** 6687 (1987)
108. Pileni M-P *Nature Mater.* **2** 145 (2003)
109. Pileni M P *J. Phys. Chem.* **97** 6961 (1993)
110. Boutonnet M et al. *Colloids Surf.* **5** 209 (1982)
111. Holmes J D, Lyons D M, Ziegler K J *Chem. Eur. J.* **9** 2144 (2003)
112. Rao C N R et al. *Current Sci.* **85** 1041 (2003)
113. Agrawal V V, Kulkarni G U, Rao C N R *J. Phys. Chem. B* **109** 7300 (2005)
114. Sakamoto M, Fujitaka M, Majima T *J. Photochem. Photobiol. C* **10** 33 (2009)
115. Mwakikunga B W et al. *Nanoscale Res. Lett.* **5** 389 (2010)
116. Nkosi S S et al. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **5** 27 (2012)
117. Chen X et al. *Acc. Chem. Res.* **40** 393 (2007)
118. Голоудина С И и др. *Журн. приклад. химии* **78** 1499 (2005) [Goloudina S I et al. *Russ. J. Appl. Chem.* **78** 1474 (2005)]
119. Ma Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 7097 (2004)
120. Gu Q, Haynie D T, in *Annual Review of Nano Research* Vol. 2 (Eds G Cao, C J Brinker) (Singapore: World Scientific, 2008) p. 217
121. Lo P K, Altwater F, Sleiman H F *J. Am. Chem. Soc.* **132** 10212 (2010)
122. Lee J-H, Kim G-H, Nam J-M *J. Am. Chem. Soc.* **134** 5456 (2012)
123. Afonin K A et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 676 (2010)
124. Hosea M et al. *Inorg. Chem. Acta* **123** 161 (1986)
125. Beveridge T J, Doyle R J (Eds) *Metal Ions and Bacteria* (New York: Wiley-Interscience, 1989)
126. Aiking H et al. *Appl. Environ. Microbiol.* **44** 938 (1982)
127. Reese R N, Winge D R *J. Biol. Chem.* **263** 12832 (1988)
128. Dameron C T et al. *Nature* **338** 596 (1989)
129. Temple K L, Le Roux N W *Economic Geology* **59** 647 (1964)

130. Blakemore R P, Maratea D, Wolfe R S *J. Bacteriol.* **140** 720 (1979)
131. Sastry M et al. *Current Sci.* **85** 162 (2003)
132. Slocik J M, Govorov A O, Naik R R *Supramol. Chem.* **18** 415 (2006)
133. Verma V C et al. *Nanoscale Res. Lett.* **6** 16 (2011)
134. Panda T, Deepa K J. *Nanosci. Nanotechnol.* **11** 10279 (2011)
135. Zhang J Z, Grant C D, in *Annual Review of Nano Research* Vol. 2 (Eds G Cao, C J Brinker) (Singapore: World Scientific, 2008) p. 1
136. Rao C N R, Biswas K *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2** 435 (2009)
137. Zhang J Z et al. *Self-assembled Nanostructures* (New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 2003)
138. Cao G *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications* (London: Imperial College Press, 2004)
139. Liu G-Y, Xu S, Qian Y *Acc. Chem. Res.* **33** 457 (2000)
140. Wang Z L *J. Phys. Chem. B* **104** 1153 (2000)
141. Wang Z L, Poncharal P, de Heer W A *Microscopy Microanalysis* **6** 224 (2000)
142. Kaufmann E N (Ed.-in-Chief) *Characterization of Materials* Vol. 2 (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2003)
143. Hosokawa M et al. (Eds) *Nanoparticle Technology Handbook* (Amsterdam: Elsevier, 2007) p. 269
144. Rietveld H M *J. Appl. Cryst.* **2** 65 (1969)
145. Alivisatos A P *Science* **271** 933 (1996)
146. Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 545 (2000)
147. Whetten R L et al. *Adv. Mater.* **8** 428 (1996)
148. Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G *Science* **270** 1335 (1995)
149. Barr T L *Modern ESCA: the Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Boca Raton: CRC Press, 1994)
150. Koningsberger D C, Prins R (Eds) *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES* (Chemical Analysis, Vol. 92) (New York: Wiley, 1988)
151. Goldstein J I et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* 3rd ed. (New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 2003)
152. Sen R et al. *Chem. Phys. Lett.* **287** 671 (1998)
153. Wang Z L *Characterization of Nanophase Materials* (Weinheim: Wiley-VCH, 2000)
154. Williams D B, Carter C B *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science* (New York: Plenum Press, 1996)
155. Wang Z L *Adv. Mater.* **10** 13 (1998)
156. Park J et al. *Nature Mater.* **3** 891 (2004)
157. Manna L, Scher E C, Alivisatos A P *J. Am. Chem. Soc.* **122** 12700 (2000)
158. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
159. Hirahara K et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 5384 (2000)
160. Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
161. Meyer J C et al. *Nature* **446** 60 (2007)
162. Goldstein J I et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* 2nd ed. (New York: Plenum Press, 1992)
163. Binnig G, Quate C F, Gerber Ch *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986)
164. Мионов В Л *Основы сканирующей зондовой микроскопии* (Н. Новгород: Институт физики наноструктур РАН, 2004)
165. Binnig G et al. *Appl. Phys. Lett.* **40** 178 (1982)
166. Бинниг Г, Ропер Г *УФН* **154** 261 (1988); Binnig G, Rohrer H *Rev. Mod. Phys.* **59** 615 (1987)
167. Руска Э *УФН* **154** 243 (1988); Ruska E *Rev. Mod. Phys.* **59** 627 (1987)
168. Güntherodt H-J, Anselmetti D, Meyer E (Eds) *Forces in Scanning Probe Methods* (NATO ASI Series. Ser. E, Vol. 286) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995)
169. Frisbie C D et al. *Science* **265** 2071 (1994)
170. Egerton R F *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* 2nd ed. (New York: Plenum Press, 1996)
171. Egerton R F *Rep. Prog. Phys.* **72** 016502 (2009)
172. Chu M-W et al. *Nano Lett.* **9** 399 (2009)
173. Zhang J Z *J. Phys. Chem. B* **104** 7239 (2000)
174. Billinge S J L, Kanatzidis M G *Chem. Commun.* **2004** 749 (2004)
175. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
176. Stolyarova E et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 9209 (2007)
177. Rao C N R et al. *J. Mater. Chem.* **19** 2457 (2009)
178. Subrahmanyam K S et al. *J. Mater. Chem.* **18** 1517 (2008)
179. Gupta A et al. *Nano Lett.* **6** 2667 (2006)
180. Pawley J (Ed.) *Handbook of Biological Confocal Microscopy* 3rd ed. (New York: Springer, 2006)
181. Cremer C, Cremer T *Microsc. Acta* **81** 31 (1978)
182. Patel D V, McGhee C N J *Clin. Exp. Ophthalmol.* **35** 71 (2007)
183. Edwards P P, Johnston R L, Rao C N R, in *Metal Clusters in Chemistry* (Eds P Braunstein, L A Oro, P R Raithby) (Weinheim: Wiley-VCH, 1999)
184. Kirkland A I et al. *Proc. R. Soc. Lond. A* **440** 589 (1993)
185. Martin T P et al. *J. Phys. Chem.* **95** 6421 (1991)
186. Макаров Г Н *УФН* **178** 337 (2008) [Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)]
187. Chini P *Gazz. Chim. Ital.* **109** 225 (1979)
188. Chini P *J. Organomet. Chem.* **200** 37 (1980)
189. Martin T P *Phys. Rep.* **273** 199 (1996)
190. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
191. Эфрос Ал Л, Эфрос А Л *ФТИ* **16** 1209 (1982) [Efros Al L, Efros A L *Sov. Phys. Semicond.* **16** 772 (1982)]
192. Brus L E *J. Chem. Phys.* **80** 4403 (1984)
193. Zaitseva N et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127** 10221 (2005)
194. Link S, El-Sayed M A *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 409 (2000)
195. Link S, El-Sayed M A *J. Phys. Chem. B* **105** 1 (2001)
196. Papavassiliou G C *Prog. Solid State Chem.* **12** 185 (1980)
197. Link S, El-Sayed M A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 331 (2003)
198. Kerker M *The Scattering of Light, and Other Electromagnetic Radiation* (New York: Academic Press, 1969)
199. Bohren C F, Huffman D R *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983)
200. Kreibitz U, Vollmer M *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995)
201. Johnson P B, Christy R W *Phys. Rev. B* **6** 4370 (1972)
202. Look D C *J. Colloid Interface Sci.* **56** 386 (1976)
203. Guzakov D V, Klimov V V, Pikhota M Yu *Laser Phys.* **20** 85 (2010)
204. Gaponenko S V *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998)
205. Wolcott A et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 5779 (2006)
206. Gratzel M *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer* (Boca Raton: CRC Press, 1989)
207. Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P *J. Am. Chem. Soc.* **114** 5221 (1992)
208. Duonghong D, Ramsden J J, Gratzel M J. *Am. Chem. Soc.* **104** 2977 (1982)
209. Zhang J Z, O'Neil R H, Roberti T W *J. Phys. Chem.* **98** 3859 (1994)
210. Adam Z, Peng X *J. Am. Chem. Soc.* **123** 183 (2001)
211. Rao C N R et al. *Chem. Eur. J.* **8** 29 (2002)
212. Spanhel L et al. *J. Am. Chem. Soc.* **109** 5649 (1987)
213. Kamat P V, Dimitrijevic N M *J. Phys. Chem.* **93** 4259 (1989)
214. Gao M Y et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 8360 (1998)
215. Roberty T W, Cherepy N J, Zhang J Z *J. Chem. Phys.* **108** 2143 (1998)
216. Peng X G et al. *J. Am. Chem. Soc.* **119** 7019 (1997)
217. Hines M A, Guyot-Sionnest P *J. Phys. Chem.* **100** 468 (1996)
218. Schlamp M C, Peng X G, Alivisatos A P *J. Appl. Phys.* **82** 5837 (1997)
219. Palinginis P, Hailin W *Appl. Phys. Lett.* **78** 1541 (2001)
220. Hines M A, Guyot-Sionnest P *J. Phys. Chem. B* **102** 3655 (1998)
221. Patel A A et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 11598 (2000)
222. Sengupta A et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 3128 (1999)
223. Brelle M C et al. *Pure Appl. Chem.* **72** 101 (2000)
224. Brelle M C et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 10194 (1999)
225. Nirmal M et al. *Nature* **383** 802 (1996)
226. Javier A, Strouse G F *Chem. Phys. Lett.* **391** 60 (2004)
227. Rostron R J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 235301 (2009)
228. Осадько И С *УФН* **176** 23 (2006) [Osad'ko I S *Phys. Usp.* **49** 19 (2006)]
229. Bae Y, Myung N, Bard A J *Nano Lett.* **4** 1153 (2004)
230. Wang Z P et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 23304 (2005)
231. Ligman R K et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 061116 (2007)
232. Lee C Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 231116 (2006)
233. Xuan Y et al. *Nanotechnology* **17** 4966 (2006)
234. Henglein A et al. *Chem. Phys. Lett.* **132** 133 (1986)
235. Kang K I et al. *Phys. Rev. B* **48** 15449 (1993)
236. Klimov V, Hunsche S, Kurz H *Phys. Rev. B* **50** 8110 (1994)
237. Dneprovskii V S et al. *Phys. Lett. A* **204** 59 (1995)

238. Dneprovskii V et al. *Phys. Status Solidi B* **188** 297 (1995)
239. Henari F Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 323 (1995)
240. Luther J M et al. *Nano Lett.* **7** 1779 (2007)
241. Luque A, Marti A, Nozik A J *MRS Bull.* **32** 236 (2007)
242. Allan G, Delerue C *Phys. Rev. B* **73** 205423 (2006)
243. Murphy J E et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3241 (2006)
244. Ellingson R J et al. *Nano Lett.* **5** 865 (2005)
245. Klimov V I *J. Phys. Chem. B* **110** 16827 (2006)
246. Beard M C et al. *Nano Lett.* **7** 2506 (2007)
247. Nozik A J et al. *Chem. Phys. Lett.* **457** 3 (2008)
248. Beard M C et al. *Nano Lett.* **9** 836 (2009)
249. Nozik A J et al. *Chem. Rev.* **110** 6873 (2010)
250. Semonin O E et al. *Science* **334** 1530 (2011)
251. Stewart J T et al. *Nano Lett.* **12** 622 (2012)
252. Schaller R D, Agranovich V M, Klimov V I *Nature Phys.* **1** 189 (2005)
253. Silvestri L, Agranovich V M *Phys. Rev. B* **81** 205302 (2010)
254. Mansoori G A et al. *Annual Review of Nano Research* Vol. 2 (Eds G Cao, C J Brinker) (Singapore: World Scientific, 2008) p. 439
255. Zeng T et al., in *Annual Review of Nano Research* Vol. 2 (Eds G Cao, C J Brinker) (Singapore: World Scientific, 2008) p. 593
256. Agranovich V M, Gartstein Y N, Litinskaya M *Chem. Rev.* **111** 5179 (2011)
257. Dreaden E C et al. *Chem. Soc. Rev.* **41** 2740 (2012)
258. Medintz I L et al. *Nature Mater.* **4** 435 (2005)
259. Goncalves G et al. *Chem. Mater.* **21** 4796 (2009)
260. Chang C C et al. *Analyt. Chim. Acta.* **709** 91 (2012)
261. Upender G et al. *J. Mol. Struct.* **1012** 56 (2012)
262. Иванов А А, Алфимов М В, Желтиков А М *УФН* **174** 743 (2004) [Ivanov A A, Alfimov M V, Zheltikov A M *Phys. Usp.* **47** 687 (2004)]
263. Желтиков А М *УФН* **177** 737 (2007) [Zheltikov A M *Phys. Usp.* **50** 705 (2007)]
264. O'Regan B, Grätzel M *Nature* **353** 737 (1991)
265. Khaselev O, Turner J A *Science* **280** 425 (1998)
266. Turner J A *Science* **285** 687 (1999)
267. Parsons S A et al. *J. Phys. Chem.* **94** 3381 (1990)
268. Grätzel M *J. Photochem. Photobiol. C* **4** 145 (2003)
269. Wolcott A et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 25288 (2006)
270. Grätzel M *Nature* **414** 338 (2001)
271. Uchida S et al. *Electrochem.* **70** 418 (2002)
272. Huynh W U et al. *Adv. Funct. Mater.* **13** 73 (2003)
273. Gould P *Mater. Today* **9** (4) 18 (2006)
274. Law M et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 22652 (2006)
275. Lee T Y, Alegaonkar P S, Yoo J B *Thin Solid Films* **515** 5131 (2007)
276. Robbie K, Sit J C, Brett M J *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 1115 (1998)
277. Zhao Y-P et al. *Nano Lett.* **2** 351 (2002)
278. Dunn W W, Aikava Y, Bardin A J *J. Am. Chem. Soc.* **103** 6893 (1981)
279. Harada H, Ueda T, Sakata T *J. Phys. Chem.* **93** 1542 (1989)
280. Willner I, Patolsky F, Wasserman J *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 1861 (2001)
281. Nasr C, Kamat P V, Hotchandani S J. *Electroanal. Chem.* **420** 201 (1997)
282. Hickey S G, Riley D J, Tull E J *J. Phys. Chem. B* **104** 7623 (2000)
283. Keis K et al. *J. Electrochem. Soc.* **148** A149 (2001)
284. Ren Y et al. *J. Appl. Electrochem.* **31** 445 (2001)
285. Qian X M et al. *Thin Solid Films* **385** 152 (2001)
286. Yoshida T et al. *Adv. Mater.* **12** 1214 (2000)
287. Suyver J F et al. *Phys. Status Solidi B* **224** 307 (2001)
288. Santato C, Ulmann M, Augustynski J *J. Phys. Chem. B* **105** 936 (2001)
289. Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V *Chem. Mater.* **8** 2180 (1996)
290. Poznyak S K, Talapin D V, Kulak A I *J. Phys. Chem. B* **105** 4816 (2001)
291. Cherepy N J et al. *J. Phys. Chem. B* **101** 9342 (1997)
292. Fox M A, Dulay M T *Chem. Rev.* **93** 341 (1993)
293. Hoffmann M R et al. *Chem. Rev.* **95** 69 (1995)
294. Mills A, Davies R H, Worsley D *Chem. Soc. Rev.* **22** 417 (1993)
295. Murray S B, Norris D J, Bawendi M G *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706 (1993)
296. Gerion D et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 8861 (2001)
297. Chan W C W, Nie S M *Science* **281** 2016 (1998)
298. Gaponik N et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 7177 (2002)
299. Kim S et al. *Nature Biotechnol.* **22** 93 (2004)
300. Goldman E R et al. *Analyt. Chem.* **76** 684 (2004)
301. Medintz I L et al. *Nature Mater.* **5** 581 (2006)
302. Agrawal A et al. *Analyt. Chem.* **78** 1061 (2006)
303. Zharov V P et al. *Opt. Lett.* **31** 3623 (2006)
304. Kim J W et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 688 (2009)
305. Huang M H et al. *Science* **292** 1897 (2001)
306. Klimov V I et al. *Nature* **447** 441 (2007)
307. Mirin R, Gossard A, Bowers J *Electron. Lett.* **32** 1732 (1996)
308. Fafard S et al. *Mat. Sci. Eng. B* **51** 114 (1998)
309. Hinzer K et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 578 (2000)
310. Hinzer K et al. *J. Appl. Phys.* **87** 1496 (2000)
311. Tanaka S et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 1299 (1997)
312. Zundel M K et al. *J. Cryst. Growth* **202** 1121 (1999)
313. Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P *Nature* **370** 354 (1994)
314. Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P *Phys. Rev. B* **54** 17628 (1996)
315. Nakamura S et al. *Electron. Lett.* **34** 2435 (1998)
316. Brus L J. *Phys. Chem.* **98** 3575 (1994)
317. Manna L, Scher E C, Alivisatos A P *J. Am. Chem. Soc.* **122** 12700 (2000)
318. Adam Z, Peng X J. *Am. Chem. Soc.* **123** 183 (2001)
319. Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L *Science* **291** 1947 (2001)
320. Darnault C et al. *Water Environ. Res.* **177** 2576 (2005)
321. Andersson M et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 10674 (2002)
322. Ponder S M et al. *Environ. Sci. Technol.* **34** 2564 (2000)
323. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **47** 1119 (2004)]
324. Li Y H et al. *Water Res.* **39** 605 (2005)
325. Lu C, Chiu H *Chem. Eng. Sci.* **61** 1138 (2006)
326. Li Y H et al. *Chem. Phys. Lett.* **350** 412 (2001)
327. Yang G W *Prog. Mater. Sci.* **52** 648 (2007)
328. Semaltianos N G *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35** 105 (2010)
329. Chichkov B N et al. *Appl. Phys. A* **63** 109 (1996)
330. Kabashin A V *Laser Phys.* **19** 1136 (2009)
331. Bauerle D *Appl. Phys. A* **101** 447 (2010)
332. Barcikowski S, Devesa F, Moldenhauer K J. *Nanopart. Res.* **11** 1883 (2009)
333. Wang X Y et al. *Phys. Rev. B* **50** 8016 (1994)
334. Fann W S et al. *Phys. Rev. B* **46** 13593 (1992)
335. Preuss S, Demchuk A, Stuke M *Appl. Phys. A* **61** 33 (1995)
336. Afanasiev Y V, Krokhin O N, Sklizkov G V *IEEE J. Quantum Electron.* **2** 483 (1966)
337. Prokhorov A M et al. *Laser Heating of Metals* (Bristol: A. Hilger, 1990)
338. Ashfold M N R et al. *J. Chem. Soc. Rev.* **33** 23 (2004)
339. Chrisley D B, Hubler G K *Pulsed Laser Deposition of Thin Solid Films* (New York: Wiley-Intersci., 1994)
340. Lowndes D H et al. *Science* **273** 896 (1996)
341. Berthe L et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **33** 2142 (2000)
342. Peyer P et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **30** 498 (2000)
343. Patil P P *Phys. Rev. Lett.* **58** 238 (1987)
344. Yang L et al. *J. Nanopart. Res.* **9** 1181 (2007)
345. Compagnini G, Scalisi A A, Puglisi O *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 2787 (2002)
346. Saito K et al. *Appl. Surf. Sci.* **197** 56 (2002)
347. Wang J B *Chem. Phys. Lett.* **361** 86 (2002)
348. Ogale S B et al. *Solid State Commun.* **84** 371 (1992)
349. Pearce S R J et al. *Diamond Relat. Mater.* **13** 661 (2004)
350. Perriere J et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 2949 (2001)
351. Chen Y-H, Yeh C-S *Colloids Surf. A* **197** 133 (2002)
352. Kumat P V, Flumiani M, Hartland G V *J. Phys. Chem. B* **102** 3123 (1998)
353. Takami A, Kurita H, Koda S *J. Chem. Phys. B* **103** 1226 (1999)
354. Tsuji T et al. *Appl. Surf. Sci.* **202** 80 (2002)
355. Besner S, Kabashin A V, Meunier M *Appl. Phys. A* **88** 269 (2007)
356. Simakin A V et al. *Chem. Phys. Lett.* **348** 182 (2001)
357. Dolgaev S I et al. *Appl. Surf. Sci.* **186** 5436 (2002)
358. Compagnini G et al. *J. Mater. Res.* **19** 2795 (2004)
359. Sylvestre J P et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 16864 (2004)
360. Mafune F et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 5114 (2001)
361. Mafune F et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 12589 (2003)
362. Pyatenko A et al. *Appl. Phys. A* **79** 803 (2004)

363. Mafune F et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 9111 (2000)
364. Bae C H, Nam S H, Park S M *Appl. Surf. Sci.* **197** – **198** 628 (2002)
365. Hirasawa M, Orii T, Seto T *Appl. Phys. A* **79** 1421 (2004)
366. ElShall M S et al. *J. Phys. Chem. B* **99** 17805 (1995)
367. Geohagan D B et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2987 (1998)
368. Marine W et al. *Appl. Surf. Sci.* **345** (2000)
369. Nata K et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 692 (2001)
370. Nakata Y et al. *J. Appl. Phys.* **91** 1640 (2002)
371. Tornan V et al. *Opt. Laser Eng.* **34** 309 (2000)
372. Lu Y F et al. *Appl. Phys. A* **65** 9 (1997)
373. Kruusing A *Opt. Laser Eng.* **41** 329 (2004)
374. Tam A C, Park H K, Grigoropoulos C P *Appl. Surf. Sci.* **127** – **129** 721 (1998)
375. Mosbacher M et al. *Appl. Phys. A* **70** 669 (2000)
376. Arnold N *Appl. Surf. Sci.* **197** 904 (2002)
377. Wang J, Niino H, Yabe A *Appl. Phys. A* **68** 111 (1999)
378. Yasui Y et al. *Appl. Surf. Sci.* **186** 552 (2002)
379. Kim D, Lee H J. *Appl. Phys.* **89** 5703 (2001)
380. Shafeev G A *Appl. Phys. A* **65** 23 (1997)
381. Blatter A et al. *Wear* **232** 226 (1999)
382. Fukumura H et al. *J. Phys. Chem.* **97** 13761 (1993)
383. Fukumura H, Masuhara H *Chem. Phys. Lett.* **221** 373 (1994)
384. Tong L M et al. *Opt. Commun.* **259** 626 (2006)
385. Carey J E et al. *Opt. Lett.* **30** 1773 (2005)
386. Crouch C H et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 1850 (2004)
387. Schaffer C B, Jamison A O, Mazur E *Appl. Phys. Lett.* **84** 1441 (2004)
388. Shen M Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 1715 (2003)
389. Georgius S, Koubenakis F *Chem. Rev.* **103** 317 (2003)
390. Luk'yanchuk B (Ed.) *Laser Cleaning* (Singapore: World Scientific, 2000)
391. Zapka W, Ziemlich W, Tam A C *Appl. Phys. Lett.* **58** 2217 (1991)
392. Mafune F et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 7575 (2002)
393. Semaltianos N G et al. *Appl. Phys. A* **94** 999 (2009)
394. Simakin A V et al. *Appl. Phys. A* **79** 1127 (2004)
395. Khan S Z et al. *J. Nanopart. Res.* **11** 1421 (2008)
396. Compagnini G et al. *Chem. Phys. Lett.* **457** 386 (2008)
397. Kazakevich P V *Appl. Surf. Sci.* **252** 4373 (2006)
398. Semaltianos N G et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 033302 (2009)
399. Zeng H et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 18260 (2005)
400. Сейсян Р П *ЖТФ* **81** (8) 1 (2011) [Seisyan R P *Tech. Phys.* **56** 1061 (2011)]
401. Wallraff G M, Hinsberg W D *Chem. Rev.* **99** 1801 (1999)
402. Ito T, Okazaki S *Nature* **406** 1027 (2000)
403. Pease R F, Chou S Y *Proc. IEEE* **96** 248 (2008)
404. Wu B, Kumar A *Opt. Photon. Focus* **7** 4 (2009)
405. Bloomstein T M et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2112 (1997)
406. Rothschild M et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 3262 (1999)
407. Moore G E, in *Electron Devices Meeting, 1975 Intern.* (1975) p. 11
408. Yost D et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 191 (2002)
409. Fritze M et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 2366 (2001)
410. Lercel M *Future Fab Intl.* (28) (2009)
411. Smith B W et al. *Proc. SPIE* **5377** 273 (2004)
412. Smith B W et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** 3439 (2004)
413. Levinson H J *Principles of Lithography* (Bellingham, Wash.: SPIE Press, 2001)
414. Levenson M D, Viswanathan N S, Simpson R A *IEEE Trans. Electr. Dev.* **29** 1628 (1982)
415. Kuhlmann T et al. *Appl. Opt.* **41** 2048 (2002)
416. Wolf S *Microchip Manufacturing* (Sunset Beach: Lattice Press, 2003)
417. Березин Г Н, Никитин А В, Сурис Р А *Оптические основы контактной литографии* (М.: Радио и связь, 1982)
418. Wu B Q, Kumar A *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 1743 (2007)
419. Hawryluk A M, Seppala L G *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** 2162 (1988)
420. Stulen R H, Sweeney D W *IEEE J. Quantum Electron.* **35** 694 (1999)
421. Кошелев К Н, Банин В Е, Салашченко Н Н *УФН* **177** 777 (2007) [Koshelev K N, Banine V E, Salashchenko N N *Phys. Usp.* **50** 741 (2007)]
422. Kaiser W, Kuerz P *Opt. Photon.* (2) (2008)
423. Socol Y et al. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **14** 040702 (2011)
424. Pagani C et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. A* **475** 391 (2001)
425. Макаров Г Н *УФН* **179** 487 (2009) [Makarov G N *Phys. Usp.* **52** 461 (2009)]
426. Banine V Y, Koshelev K N, Swinkels G H P M *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** 253001 (2011)
427. Hawryluk A M, Seglio N M, Markle D A *Solid State Technol.* **40** 151 (1997)
428. Kinoshita H, Watanabe T *J. Photopolim. Sci. Technol.* **10** 369 (1997)
429. Gwyn C W et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 3142 (1998)
430. Rakowski R et al. *Appl. Phys. B* **101** 773 (2010)
431. Борисов В М и др. *Физ. плазмы* **36** 237 (2010) [Borisov V M et al. *Plasma Phys. Rep.* **36** 216 (2010)]
432. Churilov S S, Ryabtsev A N *Phys. Scripta* **73** 614 (2006)
433. Fomenkov I V et al. *Proc. SPIE* **6517** 65173j (2007)
434. Harilal S S et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 111503 (2010)
435. Kuhlmann T et al. *Proc. SPIE* **4688** 509 (2002)
436. Kaiser N et al. *Proc. SPIE* **5250** 109 (2003)
437. Wagner C, Harned N *Nature Photon.* **4** 24 (2010)
438. Otsuka T et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 111503 (2010)
439. Tallents G, Wagenaar E, Pert G *Nature Photon.* **4** 809 (2010)
440. Xia D et al. *Adv. Mater.* **23** 147 (2011)
441. Lu C, Lipson R H *Laser Photon. Rev.* **4** 568 (2010)
442. Tan C et al. *Adv. Nanotechnol.* **4** 179 (2010)
443. Brueck S R J *Proc. IEEE* **93** 1704 (2005)
444. Brueck S R J, in *Frontiers in Electronics* (Selected Topics in Electronics and Systems, Vol. 50, Eds S Christoloveanu, M S Shur) (Singapore: World Scientific, 2009)
445. *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, <http://www.public.itrs.net>, accessed 12/2009
446. Guo L J *Adv. Mater.* **19** 495 (2007)
447. Groves T R et al. *Microelectron. Eng.* **61** 285 (2002)
448. Tseng A A *Small* **1** 924 (2005)
449. Burnett J H, Kaplan S G J *Microlithogr. Microfab. Microsyst.* **3** 68 (2004)
450. Peng S et al. *Proc. SPIE* **5754** 427 (2005)
451. Heyderman L J et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 4989 (2004)
452. Solak H H J. *Phys. D Appl. Phys.* **39** R171 (2006)
453. de Boer J et al. *Opt. Lett.* **34** 1783 (2009)
454. Yang Y, Li Q, Wang G P *Opt. Express* **16** 11275 (2008)
455. Smith H I *Physica E* **11** 104 (2001)
456. Pati G S et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 2617 (2002)
457. Rodriguez A et al. *Microelectron. Eng.* **86** 937 (2009)
458. Britten J A et al., Lawrence Livermore Informal Report UCRL-ID-127161 (1997)
459. Raub A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 2224 (2007)
460. Xia D et al. *Adv. Mater.* **16** 1427 (2004)
461. Dziomkina N V, Hempenius M A, Vansco G J *Adv. Mater.* **17** 237 (2005)
462. Choi C-H, Kim C-J *Nanotechnology* **17** 5326 (2006)
463. Wachulak P W et al. *Opt. Express* **15** 3465 (2007)
464. Zuppella P et al. *Nanotechnology* **16** 2799 (2005)
465. Ritucci A et al. *J. Appl. Phys.* **102** 034313 (2007)
466. Auzelyte V et al. *J. Micro/Nanolithogr. MEMS MOEMS* **8** (2) 021204 (2009)
467. Fang H et al. *ACS Nano* **5** 1476 (2011)
468. Penner R M *ACS Nano* **5** 690 (2011)
469. Heynes C L, Van Duyne R P *J. Phys. Chem. B* **105** 5599 (2001)
470. Hulteen J C, Van Duyne R P *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 1553 (1995)
471. Fischer U C, Zingsheim H P *J. Vac. Sci. Technol.* **19** 881 (1981)
472. Deckman H W, Dunsmuir J H *Appl. Phys. Lett.* **41** 377 (1982)
473. Deckman H W, Dunsmuir J H *J. Vac. Sci. Technol. B* **1** 1109 (1983)
474. Roxio C B, Deckman H W, Ables B *Phys. Rev. Lett.* **57** 2462 (1986)
475. Deckman H W, Moustakas T D *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** 316 (1988)
476. Deckman H W et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** 333 (1988)
477. Hulteen J C et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 3854 (1999)
478. Haynes C L et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 1898 (2002)
479. Shi J et al. *Science* **271** 937 (1996)
480. Rugar D et al. *J. Appl. Phys.* **68** 1169 (1990)
481. Krause F et al. *Thin Solid Films* **264** 141 (1995)
482. Haynes C L, Van Duyne R P *Nano Lett.* **3** 939 (2003)
483. Ma W H, Hesse D, Gosele U *Small* **1** 837 (2005)
484. Wang K et al. *Acta Phys. Sinica* **57** 3862 (2008)
485. Wang W T et al. *Thin Solid Films* **517** 6050 (2009)
486. Li Y et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** 2580 (2009)
487. Ma Y et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **42** 065417 (2009)
488. Wang K et al. *Chin. Phys. Lett.* **27** 124204 (2010)

489. Wang K et al. *Acta Phys. Sinica* **60** 034209 (2011)
490. Wang K et al. *Opt. Express* **18** 13 874 (2010)
491. Chong T C, Hong M H, Shi L P *Laser Photon. Rev.* **4** 123 (2010)
492. Lin Y et al. *Appl. Phys. A* **80** 461 (2004)
493. Huang S M *J. Vac. Sci. Tech. B* **20** 1118 (2002)
494. Huang S M et al. *Appl. Phys. A* **77** 293 (2003)
495. Huang S M et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 4809 (2003)
496. Piparia R, Rothe E W, Baird R J *Appl. Phys. Lett.* **89** 223113 (2006)
497. Lu Y, Chen S C *Nanotechnology* **14** 505 (2003)
498. Hong M H et al. *J. Laser Micro/Nanoengin.* **1** 65 (2006)
499. Lu Y F, Theppakuttai S, Chen S C *Appl. Phys. Lett.* **82** 4143 (2003)
500. Wang Z B et al. *J. Appl. Phys.* **96** 6845 (2004)
501. Khan A et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **43** 305302 (2010)
502. Guo W et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 243101 (2007)
503. Huang S M et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 161911 (2005)
504. Wang Z B *Opt. Express* **16** 19706 (2008)
505. Piner R D et al. *Science* **283** 661 (1999)
506. Salaita K, Wang Y, Mirkin S A *Nature Nanotechnol.* **2** 145 (2007)
507. Tseng A A, Notargiacomo A, Chen T P J. *Vac. Sci. Technol. B* **23** 877 (2005)
508. Wu C C et al. *Small* **7** 989 (2011)
509. Narui Y, Salaita K S *Chem. Sci.* **3** 794 (2012)
510. Li L et al. *CIRP Ann. Manufacturing Technol.* **60** 735 (2011)
511. Лозовик Ю Е, Меркулова С П *УФН* **169** 348 (1999) [Lozovik Yu E, Merkulova S P *Phys. Usp.* **42** 284 (1999)]
512. Chimmalgi A et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 1146 (2003)
513. Lu Y F et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1** 40 4395 (2001)
514. Huang S M et al. *J. Appl. Phys.* **91** 3268 (2002)
515. Wang Z B et al. *Appl. Phys. A* **89** 363 (2007)
516. Chimmalgi A, Grigoropoulos C P, Komvopoulos K J. *Appl. Phys.* **97** 104319 (2005)
517. Hong M H et al. *Sens. Actuators A* **108** 69 (2003)
518. Betzig E et al. *Appl. Phys. Lett.* **61** 142 (1992)
519. Saiki T, Narita Y *Jpn. Soc. Appl. Phys. Int.* **5** 22 (2002)
520. Осадько И С *УФН* **180** 83 (2010) [Osad'ko I S *Phys. Usp.* **53** 77 (2010)]
521. Sun S, Leggett G J *Nano Lett.* **4** 1381 (2004)
522. Korte F et al. *Appl. Phys. A* **69** S7 (1999)
523. Lieberman K et al. *J. Microsc.* **194** 537 (1999)
524. Lin Y et al. *Sens. Actuators A* **133** 311 (2007)
525. Tarun A et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 3400 (2002)
526. Riehn R et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 526 (2003)
527. Lin Y et al. *Appl. Phys. A* **80** 461 (2005)
528. Soni A, Sundaram V M, Wen S B J. *Phys D Appl. Phys.* **43** 145301 (2010)
529. DuBay N M et al. *Opt. Express* **16** 2584 (2008)

Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography

G.N. Makarov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation
Tel. +7 (495) 851 02 32
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

The fact that nanoparticles and nanomaterials have fundamentally different properties both from their component atoms or molecules and from their bulk counterparts has stimulated a huge interest, both theoretical and practical, in nanoparticles and nanoparticle-based assemblies (functional materials), with the result that these structures have become a subject of explosive research over the last twenty years or so. A great deal of progress in this field has relied on the use of lasers. In this paper, the directions followed and results obtained in laser nanotechnology research are reviewed. The parameters, properties and applications of nanoparticles are discussed along with the physical and chemical methods for their fabrication and investigation. Nanofabrication applications of and fundamental physical principles behind laser ablation and laser nanolithography are discussed in detail. The applications of laser radiation are shown to range from fabricating, melting and evaporating nanoparticles, to changing their shape, structure, size and size distribution, to studying their dynamics and forming them into periodic arrays and various structures and assemblies. The historical development of research on nanoparticles and nanomaterials and the application of laser nanotechnology in various fields are briefly reviewed.

PACS numbers: **36.40. – c, 42.62.Fi, 61.46. – w, 81.05.ue, 81.07. – b, 81.16. – c, 81.16.Nd** DOI: 10.3367/UFNr.0183.201307a.0673

Bibliography — 529 references

Received 25 July 2012, revised 17 January 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (7) 673–718 (2013)

Physics – Uspekhi **56** (7) (2013)