

УДК 537.534

## САМОФОРМИРУЕМАЯ НИТРИД-КРЕМНИЕВАЯ НАНОМАСКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2024 г. В. К. Смирнов<sup>a, b, \*</sup>, Д. С. Кибалов<sup>a, b</sup>, П. А. Лепшин<sup>b</sup>, И. В. Журавлев<sup>b</sup>,  
Г. Ф. Смирнова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

<sup>b</sup>ООО “Квантовый кремний”, Москва, 107078 Россия

\*e-mail: smirnov@wostec.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Самоформируемая волнообразная наноструктура возникает на поверхности монокристаллического или аморфного кремния в процессе ее распыления наклонным пучком ионов азота. Волнообразная наноструктура — это твердая наномаска, плотный массив нанополос из нитрида кремния с периодом в интервале 30–90 нм. Рассмотрена индуцированная пространственная когерентность наномаски за счет формирования резких геометрических границ на поверхности кремния в области ионной бомбардировки. На основе наномаски и процессов травления (жидкостных и сухих) сформированы различные наноструктуры, которые находят применение в разных областях высоких технологий. Созданы прототипы солнечных элементов, нанопроволочных поляризаторов, наноструктурированных кремниевых подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Представлены результаты исследования начальных стадий кристаллизации белка лизоцима на наноструктурированных кремниевых подложках.

**Ключевые слова:** модифицированный ионной бомбардировкой слой, ионное распыление, волнообразные структуры, самоформируемые наноструктуры, анизотропное травление кремния, квантово-размерный эффект, ориентированные белковые пленки.

**DOI:** 10.31857/S1028096024110088, **EDN:** REOWLI

### ВВЕДЕНИЕ

История исследования явления самоформирования периодических волнообразных структур (ripples) на поверхности различных материалов насчитывает несколько десятилетий. В пионерской работе [1] сообщалось об образовании волн на поверхности стекла в результате воздействия потока ионов воздуха. Изучены многочисленные системы ион–матрица. Значительная часть работ посвящена исследованию взаимодействия пучков ионов инертных газов с кремнием [2, 3]. Однако ионы инертных газов не формируют твердых масок на поверхности кремния, а для образования волнообразных структур требуется дополнительно, например, напуск кислорода [4] или

примеси металлов [5]. Самоформируемые маски на поверхности кремния возникают под действием химически активных ионов в системах  $O_2^+–Si$  [6–9] и  $N_2^+–Si$  [10–12]. В отличие от системы  $O_2^+–Si$  в системе  $N_2^+–Si$  при минимальных дозах ионов ( $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) образуется планарная, однородная и стабильная при дальнейшем распылении волнообразная структура (wave-ordered structure), которая представляет собой нитридкремниевую наномаску. Это плотный массив периодических нанополос из нитрида кремния (SiN) на поверхности монокристаллического кремния или слоя аморфного кремния (a-Si). Впервые внутреннее строение волнообразной структуры было установлено в [11] при помощи вторичной ионной масс-спектрометрии.

Природа волнообразной структуры заключается в релаксации анизотропных напряжений модифицированного ионной бомбардировкой слоя за счет вязкого сдвигового течения этого слоя с образованием эмбрионального волнообразного рельефа субнанометровой амплитуды [13]. В дальнейшем в процессе ионного распыления растет амплитуда волн за счет угловой зависимости коэффициента распыления  $Y(\theta)$  [14]. Рост амплитуды волн приводит к дифференциации состава их противоположных склонов, и в конечном итоге на склонах волн, обращенных навстречу ионному потоку, формируются нанополоски из нитрида кремния (SiN), т.е. наномаска.

### АППАРАТУРА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА НАНОСТРУКТУР

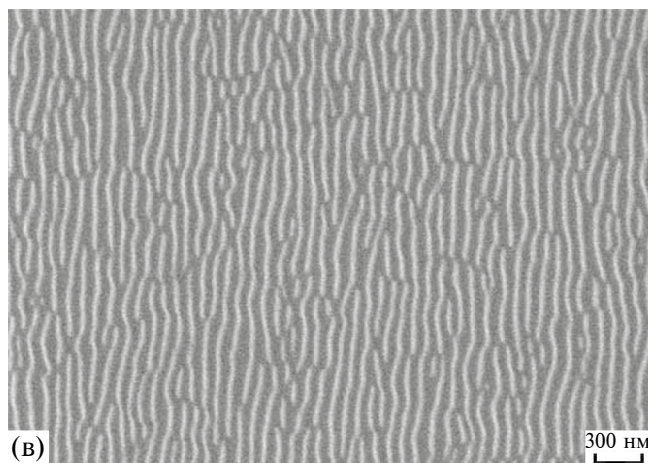
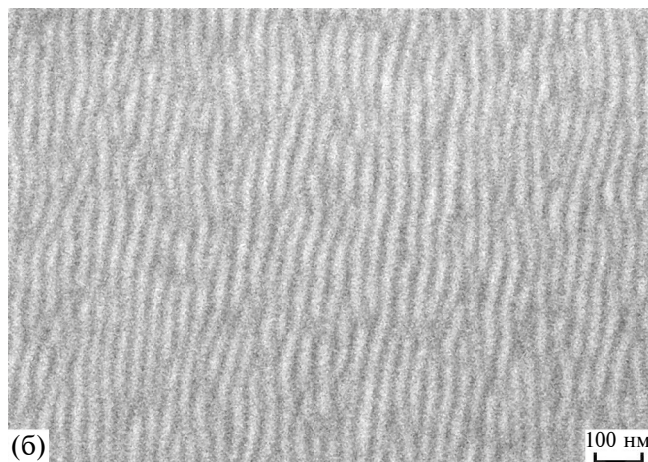
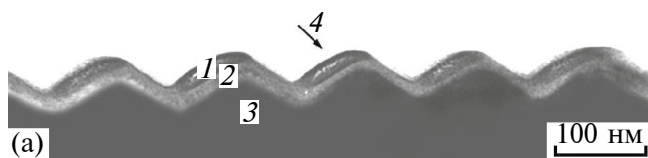
Ионно-пучковая установка включала вакуумную камеру с системой откачки, пятикоординатный электромеханический стол для образцов и сеточный ионный источник фирмы "Платар". Размер сеток  $37 \times 145$  мм. Энергию ионов азота устанавливают в интервале  $E = 1-6$  кэВ, угол бомбардировки  $\theta = 40^\circ-60^\circ$  относительно нормали к поверхности. Уровень остаточного вакуума в камере установки  $1 \times 10^{-6}$  Торр, при работающей азотной ионной пучке давление в камере составляет  $3 \times 10^{-5}$  Торр. Размеры области однородного ионного пучка  $2 \times 4.5$  см. При помощи перемещения стола с постоянной скоростью под ионным пучком возможно формирование волнообразной структуры на участках кремниевых пластин  $4.5 \times 9$  см. Глубину ионного распыления измеряли на профилометре Talystep.

Растровый электронный оже-спектрометр РН1 660 был оснащен ионным источником типа дуоплазматрона для получения ионного пучка диаметром 0.5 мм на поверхности образца, который разворачивался в растр  $5 \times 5$  мм. Возможность регистрации сигнала оже-электронов позволяла регистрировать *in situ* стадии образования волнообразной структуры по сигналу Si(LVV) оже-электронов. Методом растровой электронной оже-спектроскопии был установлен состав поверхности наномаски.

Морфологию волнообразной структуры и наноструктур, полученных на основе наномаски, в том числе сколы наноструктур, исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в микроскопах с умеренным (Zeiss LEO 430) и высоким разрешением (Zeiss Supra 40). Атомное строение образцов изучали методом просвечивающей растровой электронной микроскопии на приборе Philips EM 430.

### НАНОМАСКА И ЕЕ ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОГЕРЕНТНОСТЬ

Изображение поперечного сечения наномаски представлено на рис. 1а. По данным растровой электронной оже-спектроскопии на нитридных полосках соотношение концентраций азота и кремния составляет 1.66, а между нитридными нанополосками — 0.07. Нитрид кремния является эффективной маской для травления кремния.



**Рис. 1.** Строение и топология волнообразной наноструктуры: а — ПЭМ-изображение поперечного сечения ( $\lambda = 130$  нм) нанополосок из аморфного нитрида кремния a-SiN (1) и подслоя из аморфного кремния a-Si (2) на монокристаллическом кремнии c-Si (3), указано направление потока ионов азота (4); б, в — РЭМ-изображения (вид сверху),  $\lambda = 30$  и 80 нм соответственно. Размер поля зрения по горизонтали: а — 700 нм; б — 1.32 мкм; в — 4 мкм.

Процессы жидкостного и реактивного ионного травления кремния через наномаску применяют для создания различных наноструктур. Период волнообразной структуры ( $\lambda$ ) определяется энергией ионов азота  $E = 1\text{--}6$  кэВ, углом бомбардировки  $\theta = 40^\circ\text{--}60^\circ$  относительно нормали к поверхности, а также температурой поверхности кремния. Зависимость  $\lambda(E)$  линейна, что делает энергию ключевым параметром управления процессом формирования волнообразной структуры. Толщина нанополосок SiN  $\tau$  пропорциональна  $E$  и составляет  $\tau$  [нм]  $\approx E$  [кэВ]  $\cdot 2$  [нм/кэВ], т.е. при  $E = 5$  кэВ  $\tau \approx 10$  нм.

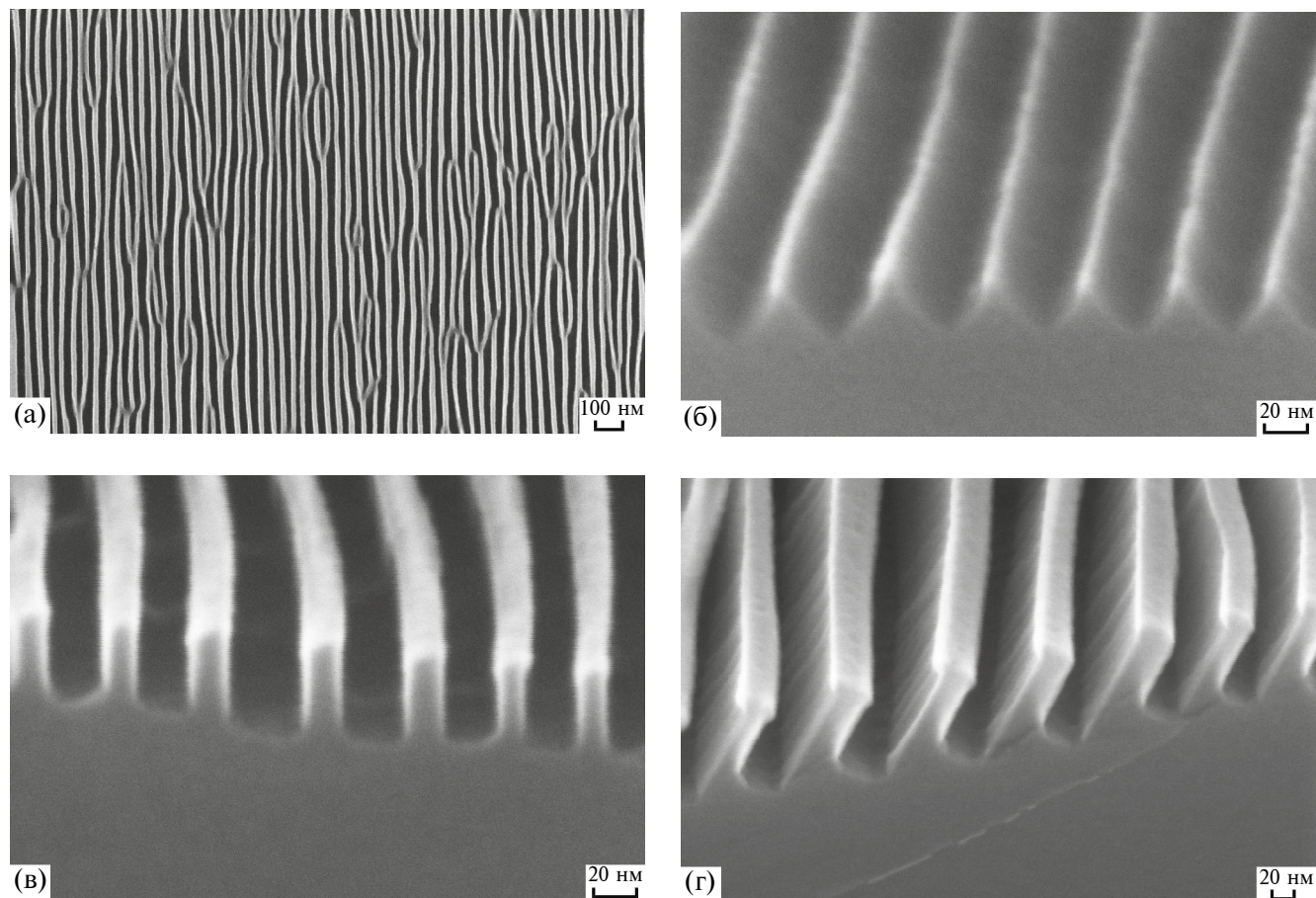
Обычная наномаска получается в одностадийном процессе ионного распыления при постоянном угле бомбардировки  $\theta$  (рис. 1б). В аспекте упорядочения (пространственной когерентности) дефекты нанорисунка обычной наномаски — изгибы волн и их пересечения. Значительно сократить количество пересечений волн позволяет двухстадийный процесс формирования волнообразной структуры, когда последовательно изменяется угол  $\theta$  с сохранением плоскости бомбардировки, например, на первой стадии  $\theta = 53^\circ$ , а на второй —  $\theta = 60^\circ$ . Топология двухстадийного изготовления наномаски представлена на рис. 1в. Видно, что пересечения волн практически отсутствуют. Области пересечений волн эффективно распыляются при  $\theta = 60^\circ$  с образованием их разрывов.

В процессах самоформирования важную роль играет возможность создания упорядоченных (пространственно когерентных) наноструктур. Ниже представлены способы формирования индуцированной когерентности волнообразной структуры посредством создания геометрических резких границ, ориентированных вдоль протяжения волн и задающих начало области их образования. Вязкое сдвиговое течение модифицированного ионной бомбардировкой слоя сильно зависит от пространственных граничных условий.

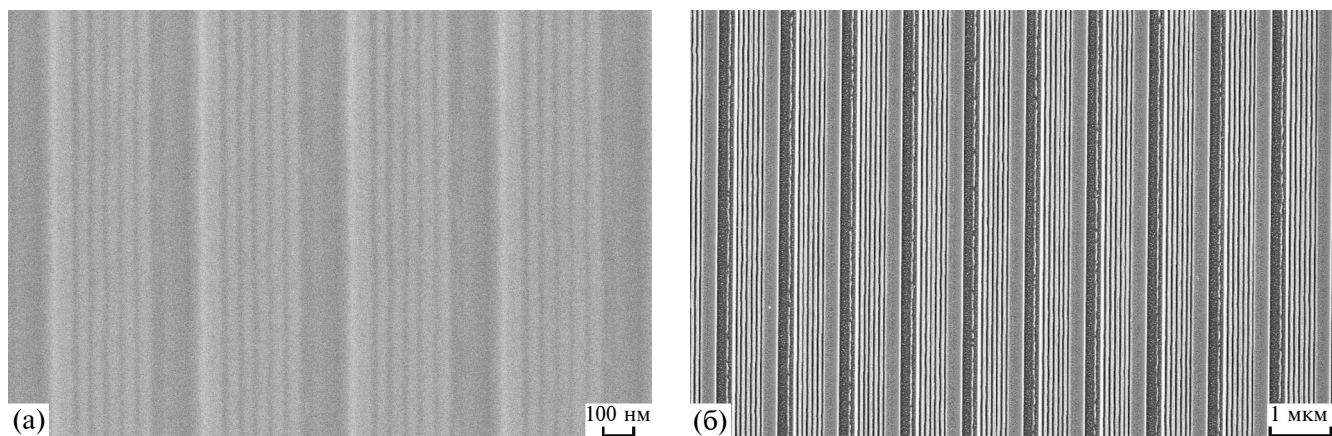
Изгибы волн структуры в значительной степени удалось устранить в трехстадийном процессе (stepwise mask formation). На первой стадии формируется обычная наномаска с заданным периодом. На второй стадии плоскость бомбардировки устанавливают параллельно протяжению волн, а угол  $\theta$  отвечает условиям скользящей бомбардировки. Результатом второй стадии является массив узких прямолинейных наноканавок на поверхности кремния, которые служат граничными условиями и индуцируют образование прямолинейных волн на последующей стадии.

На третьей стадии угол  $\theta$  и плоскость бомбардировки возвращаются к значениям на первой стадии. Топология трехстадийного изготовления наномаски с периодом  $\lambda = 40$  нм представлена на рис. 2а. Упорядочение структуры существенно возросло, протяженность прямых участков волн увеличилась. Безусловно, это не идеальная наноструктура, а продукт самоформирования при воздействии потока ионов. Процессы анизотропного щелочного травления кремния через наномаску, изготовленную в трехстадийном процессе, позволяют формировать наноструктурированный (nano patterned) кремний трех типов с поперечным сечением в виде треугольников Si(100) (рис. 2б), вертикальных прямоугольных Si(110) (рис. 2в) и наклонных прямоугольных наноканавок Si(113) (рис. 2г).

Рисунок из идеально прямых линий получается в результате многостадийного процесса с использованием литографически формируемых линейных кремниевых мез с резкими границами. Периодическую планарную структуру из чередующихся линий кремния (Si) и оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) создавали посредством химико-механического полирования (кремниевые мезы отделяли канавками, заполненными SiO<sub>2</sub>). Плоскость ионной бомбардировки устанавливают перпендикулярно протяжению кремниевых мез. Направление проекции потока ионов на поверхность циклически меняется на противоположное на последующих стадиях. За счет граничных условий на прямолинейных краях мез возможно образование до шести–семи волн (делитель размера мезы). Для мезы заданной ширины  $\omega$  первоначальная оценка периода  $\lambda$  заключается в делении  $\omega$  на требуемое число волн:  $\lambda = \omega/N$ . Оптимальную длину волны для каждой мезы и число волн  $N$  подбирали в экспериментах. Углы бомбардировки составляли  $\theta = 40^\circ\text{--}45^\circ$ . Количество одинаковых по времени стадий распыления варьировалось от 10 до 20. Кремниевые наноструктуры, полученные при помощи процессов жидкостного и сухого травления кремния через наномаски, изготовленные в многостадийном процессе, с параллельными линиями в мезах протяженностью 350 мкм представлены на рис. 3. Наномаска с периодом  $\lambda = 50$  нм, подвергнутая изотропному травлению в растворе (65 об.% HNO<sub>3</sub>)/(49 об.% HF) = 250/1, получена из мезы шириной около 300 нм (рис. 3а). Наномаска с периодом  $\lambda = 80$  нм, подвергнутая реактивному ионному травлению в хлорной плазме на глубину 150 нм, получена из мезы шириной около 500 нм (рис. 3б). В обоих случаях в мезах получено  $N = 6$  волн.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов наноструктурированного кремния, полученного на основе наномаски, изготовленной в многостадийном процессе, и анизотропного щелочного травления кремния: а – Si(110); б – Si(100); в – Si(110); г – Si(113). Вид сверху (а) и под углом  $70^\circ$  (б–г). Период структуры  $\lambda$ : 40 (а–в); 80 нм (г). Размер поля зрения по горизонтали на изображениях: а – 2.347; б – 293.3; в – 293.3; г – 586.7 нм.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения (вид сверху) образцов наномасок, изготовленных в многостадийном процессе, после травления кремния: а – жидкостного,  $\lambda = 50$  нм; б – реактивного ионного на глубину 150 нм,  $\lambda = 80$  нм.

## ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАСКИ

Сочетание наномасок различных типов и соответствующих процессов травления представляет собой базовую технологию получения волнообразных структур для создания широкого спектра наноструктур. Формирование волнообразной структуры в слое аморфного кремния (a-Si) открывает возможность переноса топологии волнообразной наноструктуры на поверхность различных материалов посредством распыления поверхности ионами азота. Таким способом топология волнообразной структуры из слоя a-Si была перенесена на поверхность стекла, оксида кремния и кварца ( $\text{SiO}_2$ ), фианита ( $\text{Y-Zr-O}$ ), сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), карбида кремния (SiC), арсенида галлия (GaAs), арсенида галлия алюминия (AlGaAs), оксида цинка (ZnO:Al), полиимида, полистирола. В случае AlGaAs в процессе распыления ионами азота на поверхность GaAlAs переносится не только топология волнообразной структуры, но и образуется новая наномаска, состоящая из полос AlNGaAs, обогащенных ионно-синтезированным нитридом алюминия AlN. Применение реактивного ионного травления кремния позволяет формировать из наномаски промежуточную кремниевую наномаску в слое a-Si для последующего травления, например, кварца и создания “аспектных” наноструктур на его поверхности. Применением “аспектных” наноструктур, получаемых при помощи реактивного ионного травления кремния через изготовленную многостадийным способом наномаску (рис. 3), может выступать нанофлюидика, где требуются протяженные наноканалы длиной в сотни микрометров и шириной 20–30 нм [15].

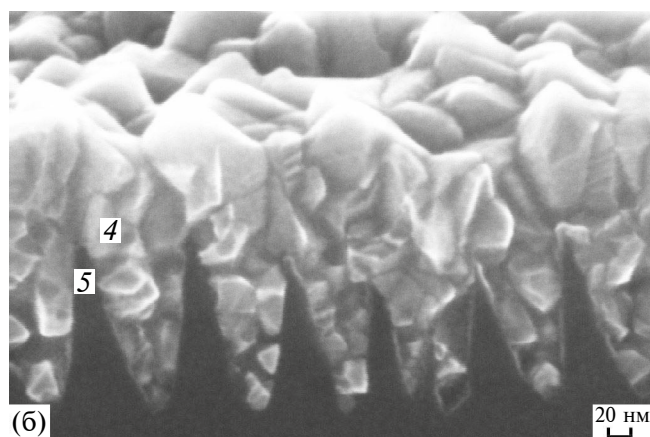
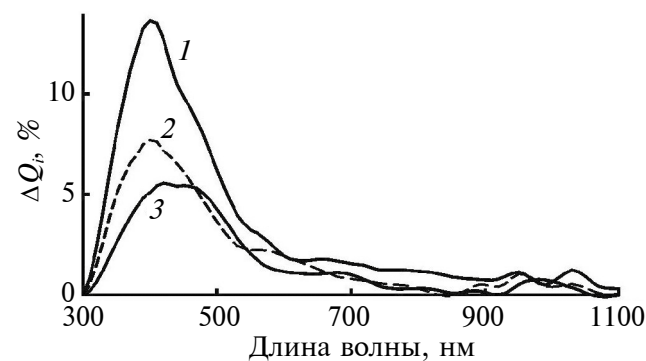
### Фотовольтаика

Массив остроконечных кремниевых нанохребтов с топологией обычной наномаски, полученный при помощи процессов реактивного ионного травления, представляет собой сильно поглощающую поверхность для света. Соответствующая наноструктура получила название “черный кремний” и нашла применение в фотоэлектрических солнечных элементах конструкции Laminated Grid Cell из мультикристаллического кремния со слоем прозрачного проводящего оксида (transparent conductive oxide) [16, 17]. На лицевой стороне солнечного элемента реализуется  $n-p$ -переход. Контактная система солнечного элемента состоит из слоев прозрачного проводящего оксида и проводочной контактной сетки на обеих сторонах элемента, прикрепленной низкотемпературным методом ламинирования одновременно к слою оксида и электрическим шинам.

Прототипы солнечного элемента изготовлены на пластинах с наноструктурированными участками  $2 \times 2$  см (“черный кремний”). Исходные пластины — пластины солнечного монокристаллического Si(100)  $p$ -типа размером  $125 \times 125$  мм, толщиной около 200 мкм, с удельным сопротивлением 0.5–3 Ом·см. Наномаску на квадратных участках размером  $2 \times 2$  см лицевой стороны пластин изготавливали после формирования  $n-p$ -перехода. В результате данного процесса с поверхности пластин удаляется слой кремния толщиной около 160 нм. Создание наноструктуры “черный кремний” осуществляли при помощи реактивного ионного травления кремния через наномаску в хлорной плазме с последующим удалением нарушенного слоя кремния толщиной 5–7 нм при помощи жидкостного травления в растворе  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ . Наноструктура представляет собой квазипериодический анизотропный планарный массив остроконечных нанохребтов с периодом  $\lambda \approx 80$  нм и высотой около 150 нм. В качестве проводящего оксида использовали  $\text{In}_2\text{O}_3$ , который при нанесении методом пиролиза пленкообразующего раствора при температуре подложки 475°C [16] (pygosol) полностью заполняет впадины между нанохребтами (заливает нанохребты, обеспечивая пассивацию их поверхности и хороший съем заряда). Слой оксида над нанохребтами составляет около 80 нм.

По причине разброса параметров на каждой исходной пластине изготавливали по два прототипа — один на основе наноструктуры “черный кремний”, второй, контрольный, — без наноструктуры для сравнения. В опытном прототипе гибридного солнечного элемента, созданного на основе наноструктуры “черный кремний” с  $\lambda = 70$  нм и слоя проводящего оксида, зарегистрирован эффект множественной экситонной генерации носителей заряда. В области вершин остроконечных нанохребтов достигают размера тела кремния около 10 нм, и реализуются условия множественной экситонной генерации [18, 19].

Для регистрации эффекта множественной экситонной генерации определяли внутренний квантовый выход  $Q_i$  прототипов солнечного элемента, который характеризует эффективность процесса генерации носителей заряда поглощенными фотонами. Его рассчитывают на основании измерений внешнего квантового выхода  $Q_e$  и коэффициента отражения  $R$  как  $Q_i = Q_e / (1 - R)$ . Спектральные зависимости приращений  $\Delta Q_i$  для солнечных элементов с наноструктурой “черный кремний” относительно элементов, прошедших те же технологические операции, но без формирования наноструктуры, представлены на рис. 4а. Прирост генерации



**Рис. 4.** Спектральная зависимость приращения внутреннего квантового выхода ( $\Delta Q_v$ ) для разных образцов прототипов солнечных элементов (1–3) на основе наноструктуры “черный кремний” (а). РЭМ-изображение скана образца солнечного элемента (вид под углом  $70^\circ$ ): 4 — слой прозрачного проводящего оксида, облегающий острые вершины кремниевых нанохребтов 5 (б). Размер поля зрения по горизонтали 586.7 нм.

носителей заряда в коротковолновой области спектра 300–500 нм является свидетельством в пользу проявления квантово-размерного эффекта множественной экситонной генерации. Именно в этой области спектра эффект зарегистрирован на кремнии [18, 19]. Максимальный прирост генерации носителей заряда наблюдается у образца солнечного элемента с наиболее заостренными вершинами нанохребтов (рис. 4а, кривая 1). По мере снижения остроты нанохребтов эффект генерации уменьшается (рис. 4а, кривые 2, 3). Следует отметить, что проявлению эффекта множественной экситонной генерации способствовало плотное прилегание слоя проводящего оксида непосредственно к вершинам кремниевых нанохребтов. Это обеспечивало хороший сбор сгенерированных носителей заряда (рис. 4б). Имеется теоретическое обоснование этого эффекта в одномерных наноструктурах (нанопроволоки, нанопики), в которых условий

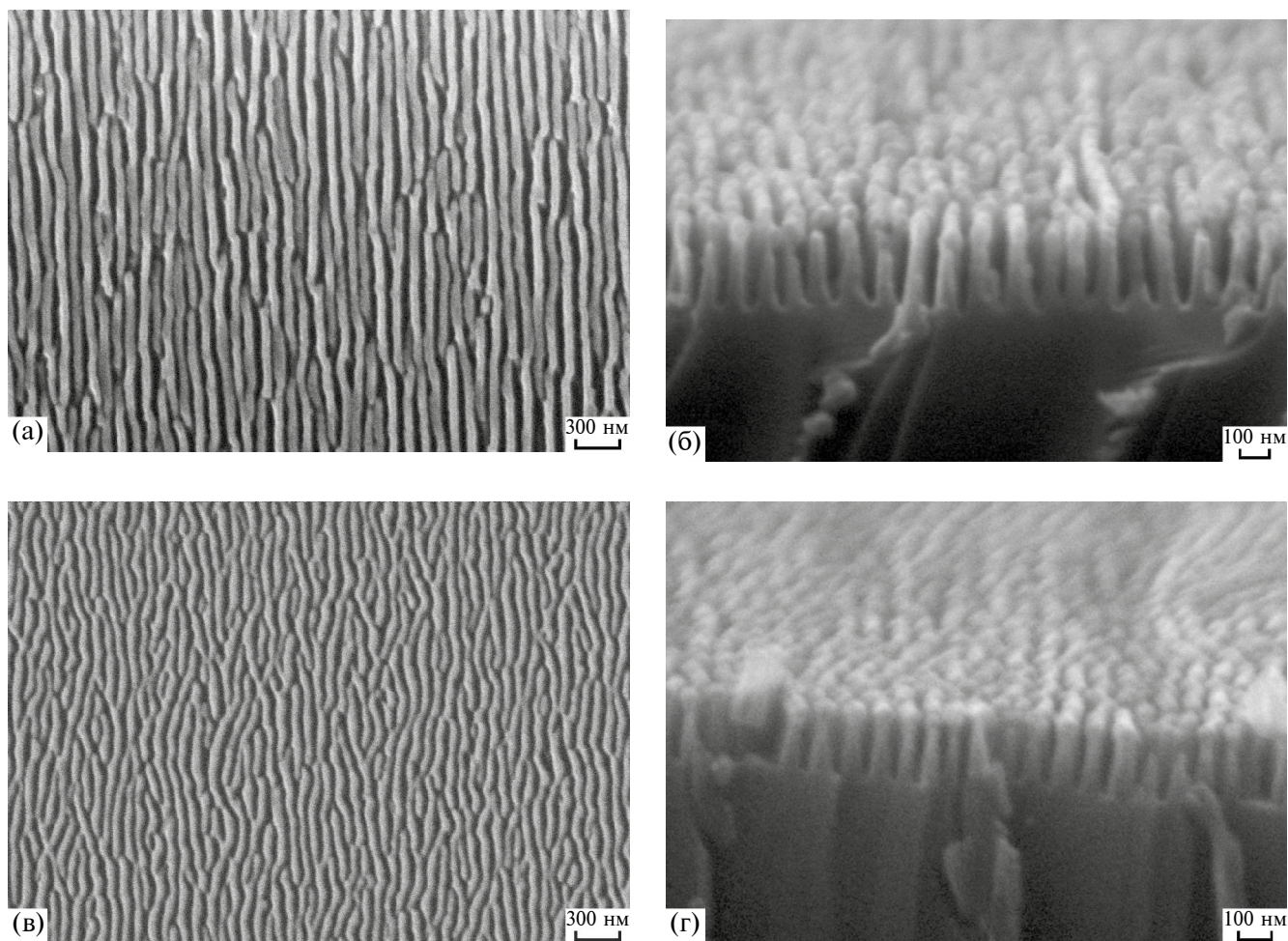
его реализации легче достичь за счет менее жесткого пространственного ограничения по сравнению с квантовыми точками [20].

Описанный прототип солнечного элемента, по-видимому, является первым в мировой практике фотовольтаики гибридным кремниевым прибором, сочетающим классический режим работы с квантово-размерным эффектом.

#### Нанопроволочные поляризаторы

Нанопроволочный поляризатор (wire grid polarizer) представляет собой анизотропную по оптическим свойствам поверхность в виде периодического массива нанопроволок из проводящего материала на прозрачной подложке (стекло, кварц) с периодом в несколько раз меньше длины волны излучения. Для видимой и ближней инфракрасной областей спектра (400–1000 нм) наилучшим материалом нанопроволок является алюминий. Принцип функционирования нанопроволочного поляризатора основан на отражении от его поверхности компоненты падающего излучения с линейной поляризацией, параллельной нанопроволокам ( $R_p$ ), и пропускании компоненты излучения с поляризацией, перпендикулярной нанопроволокам ( $T_p$ ). В реальных условиях первая компонента не полностью отражается, и небольшая ее часть проникает через слой нанопроволок ( $T_s$ ). Контраст нанопроволочного поляризатора определяется отношением  $CR = T_p/T_s$ . Технология распространенных Al поляризаторов основана на нанопечати и лазерной интерференционной литографии [21–23].

Алюминиевые нанопроволочные поляризаторы для видимой области спектра ( $CR \approx 7.5 \times 10^4$ ,  $T_p = 80\%$ ) формировали путем напыления алюминия на массив кварцевых нанохребтов на всей поверхности кварцевых подложек размером  $12.5 \times 12.5$  мм. Массив нанохребтов создавали на основе наномаски, полученной в трехстадийном процессе, с периодом  $\lambda = 90$  нм на поверхности слоя a-Si и двухстадийного процесса реактивного ионного травления. На первой стадии травления в плазме HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> формировалась промежуточная наномаска в слое a-Si, остаточный слой a-Si толщиной около 50 нм травился до поверхности кварца. На второй стадии в плазме CHF<sub>3</sub>/Ar осуществлялось травление кварца вплоть до полного исчезновения кремниевой промежуточной наномаски с образованием массива кварцевых нанохребтов высотой до 230 нм. На рис. 5а, б показаны вид сверху и поперечное сечение образца Al нанопроволочного поляризатора соответственно.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения (виды сверху (а, в) и сколы под углом  $82^\circ$  (б, г)) образцов нанопроволочных поляризаторов: а, б — массив кварцевых нанохребтов на основе наномаски, изготовленной в многостадийном процессе, с периодом  $\lambda = 90$  нм, покрытых слоем Al с правой стороны (видимая область света); в, г — массив нанохребтов из a-Si на основе обычной наномаски с периодом  $\lambda = 70$  нм на поверхности кварца (ультрафиолетовая область спектра). Поверхности сколов покрыты тонким слоем золота толщиной 10 нм. Размер поля зрения по горизонтали: а — 4; б — 2; в — 4; г — 1.8 мкм.

В ультрафиолетовой области спектра (190–300 нм) лучшим материалом для нанопроволочного поляризатора является аморфный кремний a-Si [24–26]. У таких поляризаторов должен быть малый период нанопроволок (меньше 100 нм), и отношение высоты к их ширине должно быть больше пяти [27]. Такие требования трудно выполнить. Несмотря на малые значения периода нанопроволок 50 нм на длине волны излучения 300 нм, контраст Si нанопроволочного поляризатора составил  $CR = 10$  ( $T_p = 20\%$ ) [25]. Столь низкий уровень  $CR$ , вероятно, обусловлен как ограниченной высотой нанопроволок 32 нм, так и значительными возмущениями нанорисунка, сформированного методом блок-сополимерной литографии. Изготовленный при помощи электронно-лучевой литографии нанопроволочный поляризатор из a-Si с периодом 140 нм и вы-

сотой нанопроволок 80 нм показал следующие характеристики на длине волны 365 нм:  $CR = 90$ ,  $T_p = 42\%$  [26].

Массивы нанохребтов в слое a-Si, сформированные на основе обычной наномаски с  $\lambda = 70$  нм и реактивного ионного травления кремния, представляют собой высококонтрастные нанопроволочные поляризаторы с  $CR = 1.9 \times 10^4$  и пропусканием  $T_p = 20\%$  (рис. 5в, г). Прототипы кремниевых нанопроволочных поляризаторов располагались на участках размером  $5 \times 5$  мм в центре кварцевых подложек размером  $12.5 \times 12.5$  мм. Следует отметить, что эти поляризаторы обладают высокой термической стойкостью. Их характеристики стабильны вплоть до температуры  $650^\circ\text{C}$ , при которой начинается кристаллизация a-Si. Это важно для промышлен-

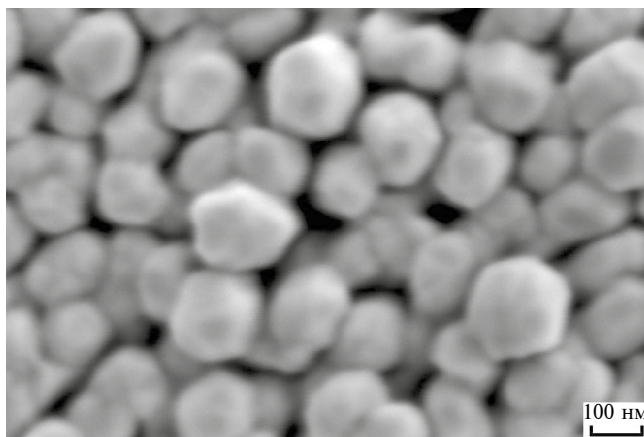
ных применений, когда поглощение интенсивного потока излучения приводит к значительному нагреву поляризатора.

*Поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света*

Металлические наноструктуры в основном из серебра и золота используют в качестве подложек в поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (surface enhanced Raman spectroscopy) для определения малых концентраций органических молекул в биомедицинских приложениях. Такие подложки характеризуются фактором усиления  $EF$ , который показывает, во сколько раз комбинационное рассеяние усиливается подложкой. Подложки для поверхностно-усиленной КРС изготавливают на основе наноструктур различных типов: самоформируемых кремниевых нанопиков [28], кремниевых микропирамид [29], литографически формируемых резонансных наноструктур в слое оксида кремния на кремнии [30] и на основе пористого кремния [31]. Интерес представляют возможности наноструктурирования кремния при помощи технологии получения волнообразных структур для создания кремниевых подложек для КРС.

Подложки для поверхностно-усиленной КРС на основе наноструктуры “черный кремний” с периодом  $\lambda \approx 80$  нм и высотой кремниевых нанохребтов 140 нм с массовой толщиной напыленного слоя серебра около 200 нм показали  $EF = 2 \times 10^7$  на молекулах родамина 6Ж при облучении лазером с длиной волны 532 нм. Дополнительно удалось создать фрагментированную наномаску в виде плотного массива наноточек. Она получается в двухстадийном процессе ионного распыления. На первой стадии формируется обычная наномаска с периодом около 70 нм при угле бомбардировки  $\theta_1 = 53^\circ$ , на второй стадии устанавливают угол бомбардировки  $\theta_2 = 65^\circ$  и плоскость ионной бомбардировки под углом  $\varphi = 55^\circ$  относительно первоначальной плоскости бомбардировки. Энергия ионов на обеих стадиях составляет  $E_1 = E_2 = 5$  кэВ, дозы ионов также совпадают. На основе фрагментированной наномаски и процесса реактивного ионного травления был получен массив нанопиков с плотностью  $5 \times 10^9$  см<sup>-2</sup> и высотой около 260 нм. Подложка для поверхностно-усиленной КРС на основе этого массива нанопиков с напыленным на них магнетронным методом слоем серебра массовой толщиной около 200 нм (рис. 6) показала  $EF = 5 \times 10^7$  для родамина 6Ж.

*Начальные стадии кристаллизации лизоцима*



**Рис. 6.** РЭМ-изображение (вид сверху) образца подложки для поверхностно-усиленной КРС, полученной на основе плотного массива кремниевых нанопиков с напыленным слоем серебра. Размер поля зрения по горизонтали 1.2 мкм.

Актуальным направлением исследований в мировой практике является поиск эффективных подложек (templates) для кристаллизации белков. Для медицины и биологии требуется получение качественных дифрагирующих кристаллов для изучения внутреннего строения белков методами рентгеноструктурного анализа и структурной нейтронографии и их функционирования в живых системах. Широкий спектр работ был посвящен методам кристаллизации белков на различных подложках, содержащих нанопоры с размерами от нескольких до сотен нанометров [32–34]. Актуально также получение пленок для рентгеноструктурного анализа белков [35] и для создания биосенсоров и гибридных систем [36]. Белковые пленки формируют методами Ленгмюра–Блоджетт [35] и Ленгмюра–Шеффера [36]. Упаковку, периодичность и морфологию, например, кристаллов и пленок белка лизоцима экспрессно определяли при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) [37]. На основании вышеизложенного наноструктурированные кремниевые подложки представляются перспективными для апробации роста белковых пленок и кристаллизации белков.

Роль наноструктуры в подложке для роста белковых пленок и кристаллов состоит в следующем. Устройство структуры в виде плотного массива наноканавок предназначено для обеспечения повышенной степени захвата белковых молекул (коэффициента прилипания) и локализации их в наноканавках. Благодаря пространственному ограничению в наноканавках в растворе белка будут создаваться условия пресыщения. Таким образом может быть реализован рост белковой пленки на наноструктуре.

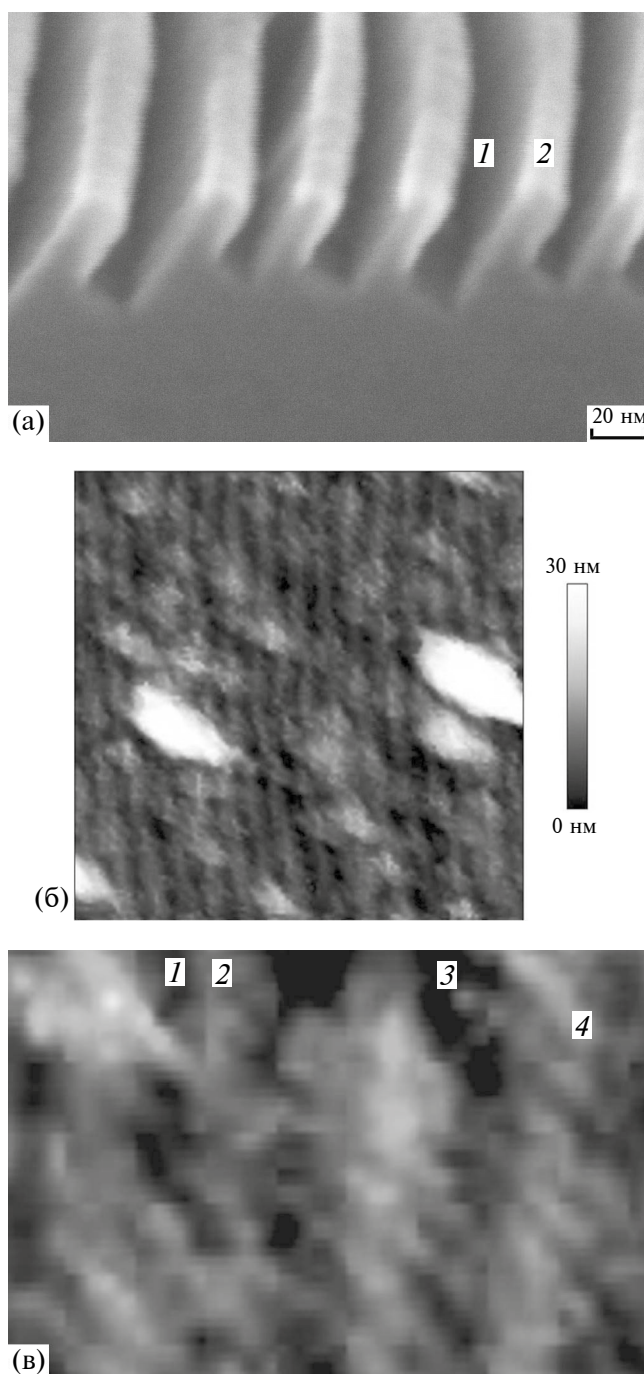


Наноструктура Si(113) имеет более замкнутую геометрию наноканавок (рис. 7а) по сравнению с наноструктурами Si(100) и Si(110) (рис. 2б, в). Исходя из геометрии наноканавок предполагалось, что наноструктурированная поверхность Si(113) будет обладать повышенной способностью захвата (коэффициентом прилипания) белковых молекул из раствора в наклонные наноканавки. Ниже представлены результаты исследования начальных стадий кристаллизации белка лизоцима на поверхности наноструктур Si. Осаждение молекул лизоцима на поверхность подложек осуществляли методом “висячей капли” из солевого раствора с низкой концентрацией белка для реализации отложенного начала кристаллизации.

Предположение о повышенной способности захвата белковых молекул наноструктурой Si(113) подтверждено результатами АСМ-анализа поверхности подложек. Активная нуклеация лизоцима наблюдается по всей поверхности наноструктуры в течение 3 ч с момента помещения раствора белок–соль на подложку. Подложки наноструктурированного Si(100) и Si(110) проявляют существенно меньшую эффективность захвата молекул. В случае гладкой поверхности кремниевой пластинки нуклеации не обнаружено после 5 ч осаждения лизоцима.

На АСМ-изображениях (рис. 7б, в) фиксируются отдельные нанозлементы (3) размером около 4 нм, близким к размеру глобулы лизоцима. Устройство белковой структуры на поверхности наноструктурированного Si(113) проиллюстрировано на рис. 7. Непосредственно на вершинах кремниевых нанополосок (2) наблюдается формирование nanoобразований в виде линейных цепочек глобул лизоцима протяженностью 20–40 нм (4). Цепочки глобул выстраиваются в цуги на вершинах нанополосок. Периодичность линейных цепочек в цуге около 10 нм. Период в массиве цугов отвечает периоду наноструктурированного Si(113)  $\lambda = 40$  нм. Образование описанной белковой структуры является начальной стадией осаждения лизоцима на поверхности Si(113). В свою очередь с появлением цугов на них формируются конгломераты глобул лизоцима и субмикронных кристаллитов.

Процесс образования белковой структуры представляется следующим образом. Наноструктура Si(113) обеспечивает эффективный захват молекул лизоцима в области наклонных наноканавок 1, где создается пересыщенный раствор. Ширина наноканавок менее 20 нм, что затрудняет образование в них устойчивых критических зародышей. Наноканавки выступают источником молекул белка на вершинах кремниевых нано-



**Рис. 7.** Наноструктурированная подложка для роста белковых пленок: а – РЭМ-изображение (под углом  $70^\circ$ ) скола наноструктуры Si(113), полученной на основе наномаски, изготовленной в многостадийном процессе, с периодом  $\lambda = 40$  нм и жидкостного анизотропного травления кремния Si(113), размер поля зрения по горизонтали 234.7 нм; б – АСМ-изображение поверхности белковой пленки лизоцима (скан  $640 \times 640$  нм), осажденной на поверхность наноструктуры Si(113); в – увеличенный фрагмент верхней части АСМ-изображения  $180 \times 130$  нм: 1 – наноканавка; 2 – нанополоска; 3 – отдельная глобула лизоцима; 4 – линейная цепочка глобул лизоцима.

полосок 2, где нет геометрических ограничений на формирование линейных цепочек глобул и микроструктур.

На поверхности белковой структуры присутствуют как отдельные молекулы белка (мелкие светлые точки) и их скопления, так и крупные кристаллиты субмикронных размеров до 0.2 мкм (рис. 7б). На АСМ-изображениях обращает на себя внимание следующий удивительный факт. Цепочки глобул лизоцима на вершинах кремниевых нанополосок имеют единую ориентацию по всему массиву (рис. 7б, в). Они ориентированы под углом около  $60^\circ$  к направлению нанополосок. Такая же ориентация наблюдается и для субмикронных кристаллитов (рис. 7б). В вышеизложенном рассматривались цепочки глобул (мономеров) лизоцима. Однако периоду элементов в цепочках по размеру наиболее отвечают октамеры лизоцима как стабильные олигомеры [38]. Октамеры лизоцима, по-видимому, образуются в условиях пересыщения раствора белка в наноканавках.

Увеличение длительности осаждения лизоцима от 3 до 5 ч не приводит к каким-либо принципиальным изменениям в морфологии поверхности. Сама белковая структура в виде массива цугов стала несколько плотнее. Плотности субмикронных кристаллитов близки в случае длительностей осаждения лизоцима в течение 3 и 5 ч. Процессы на поверхности стабилизировались. Образование цугов из линейных цепочек, вероятно, затрудняет как попадание молекул лизоцима в наноканавки, так и их выход в область вершин нанополосок. При смыкании соседних цугов формируется более плотная белковая структура. Наноканавки перестают функционировать как источники белковых молекул, и ростовые процессы прекращаются. Возможно, из-за низкой концентрации белка в растворе и высокой степени захвата молекул лизоцима в наклонных наноканавках Si(113) белок из раствора в основном концентрируется в наноканавках, которые и служат главным его источником для ростовых процессов на поверхности наноструктуры.

В результате экспериментов по осаждению лизоцима на подложках из наноструктурированного Si методом “висячей капли” из солевого раствора с низкой концентрацией белка (отложенное начало кристаллизации) было выявлено образование белковой наноструктуры на поверхности Si(113). Эта структура отвечает начальной стадии осаждения лизоцима и представляет собой плотный и однородный массив периодических цугов, состоящих из цепочек октамеров лизоцима. На наноуровне она имеет черты монокристалличности. Октамеры лизоцима во всем массиве по поверх-

ности выстраиваются единым линейным образом. Ориентация белковой структуры передается субмикронным кристаллитам, зарождающимся на ее поверхности.

Представляет интерес проведение экспериментов с подложками наноструктурированного Si(113) по осаждению лизоцима из насыщенных растворов белка с вариацией его концентрации. Образующаяся на начальной стадии белковая структура будет играть роль виртуальной биоматрицы для последующей стадии нарастания субмикронных кристаллитов и их коалесценции в монокристаллическую сплошную пленку и далее в кристалл. Для ростовых экспериментов с более крупными белковыми молекулами могут быть использованы подложки наноструктурированного Si(113) с периодом, увеличенным до  $\lambda = 80$  нм (рис. 2г).

Разработки миниатюрных устройств для кристаллизационных экспериментов в нанолитровых объемах также вызывают интерес [39]. Наноструктура Si(113) может быть создана на кремниевой пластинке на заданных локальных участках с размерами, например, 10–500 мкм. Это позволит локализовать рост белковых монокристаллических пленок микронной толщины (основа биосенсоров) и выращивать индивидуальные белковые кристаллы в массиве ростовых ячеек (кристалл в чипе).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена базовая технология, в основе которой лежит формирование волнообразной наноструктуры на поверхности кремния при распылении наклонным пучком ионов азота. Волнообразная наноструктура — это твердая наномаска, плотный массив нанополос из нитрида кремния с периодом в интервале 30–90 нм. Приведены примеры индуцирования пространственной когерентности наномаски за счет формирования резких геометрических границ. Сочетание наномаски и процессов травления дает широкий спектр наноструктур, которые могут найти применение в различных высоких технологиях. Зарегистрирован эффект множественной экситонной генерации в прототипах солнечных элементов на основе наноструктуры “черный кремний”. Показаны прототипы нанопроволочных поляризаторов, наноструктурированных кремниевых подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Представлены результаты исследования начальных стадий кристаллизации белка лизоцима на наноструктурированных кремниевых подложках.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность профессору Е. Пешковой за проведение экспериментов по осаждению лизоцима на поверхность наноструктурированного Si и получение АСМ-изображений.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navez M., Sella C., Chaperot D. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1962. V. 254. P. 240.
2. Carter G., Vishnyakov V., Nobes M.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 440. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(95\)01522-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(95)01522-1)
3. Erlebacher J.D., Aziz M.J., Chason E., Sinclair M.B., Floro J.A. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 11. P. 2330. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2330>
4. Elst K., Vandervorst J., Alay J., Snauwaer J., Hellemans L. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. № 6. P. 1968 <https://doi.org/10.1116/1.586529>
5. Macko S., Frost F., Ziberi B., Forster D.F., Michely T. // Nanotechnology. 2010. V. 21. № 8. P. 085301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085301>
6. Vajo J.J., Doty R.E., Cirlin E.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. № 5. P. 2709. <https://doi.org/10.1116/1.580192>
7. Alkemade P.F.A., Jiang Z.X. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. № 5. P. 1699. <https://doi.org/10.1116/1.1389903>
8. Wittmaack K. // Surf. Sci. 1999. V. 419. P. 249.
9. Смирнова М.А., Бачурин В.И., Чурилов А.Б. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3.3. С. 8. <https://doi.org/10.18721/JPM.153.301>
10. Kataoka Y., Wittmaack K. // Surf. Sci. 1999. V. 424. P. 299.
11. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Krivelevich S.A., Lepshin P.A., Potapov E.V., Yankov R.A., Skorupa W., Makarov V.V., Danilin A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 147. P. 310. Doi: 10.1016/S0168-583X(98)00610-7
12. Смирнов В.К., Кибалов Д.С. // Тр. XIX междунар. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2009". Звенигород, 2009. Т. 1. С. 36.
13. Rudy A.S., Smirnov V.K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 159. P. 52. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00490-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00490-5)
14. Bachurin V.I., Lepshin P.A., Smirnov V.K. // Vacuum. 2000. V. 56. № 4. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00194-3)
15. Reisner W., Morton K.J., Riehn R., Wang Y.M., Yu Z., Rosen M., Sturm J.C., Chou S.Y., Frey E., Austin R.H. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 19–20. P. 196101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.196101>
16. Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Белоусов М.Э., Самородов В.А., Поройков А.Ю., Тимофеев М.А., Закс М.Б., Ситников А.М., Солодуха О.И. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 3. С. 379.
17. Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Закс М.Б., Ситников А.М., Солодуха О.И. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 11. С. 1393.
18. Beard M.C., Knutsen K.P., Yu P., Luther J.M., Song Q., Metzger W.K., Ellingson R.J., Nozik A.J. // Nano Lett. 2007. V. 7. № 8. P. 2506. <https://doi.org/10.1021/nl071486l>
19. Nozik A.J. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.094>
20. Jacobs S., Levy M., Marchena E., Honsberg C.B. // Proc. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, 2008. P. 4922718. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922718>
21. Ahn S.W., Lee K.D., Kim J.S., Kim S.H., Park J.D., Lee S.H., Yoon P.W. // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 1874. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/076>
22. Kim S.H., Park J.-D., Lee K.-D. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 4436. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/17/025>
23. George M.C., Wang B., Petrova R., Li H., Bergquist J. // Proc. SPIE. 2013. V. 8704. P. 87042E. <https://doi.org/10.1117/12.2016221>
24. Pelletier V., Asakawa K., Wu M., Adamson D.H., Register R.A., Chaikin P.M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 211114. <https://doi.org/10.1063/1.2206100>
25. Papalia J.M., Adamson D.H., Chaikin P.M., Register R.A. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 084305. <https://doi.org/10.1063/1.3354099>
26. Weber T., Kroker S., Käsebier T., Kley E.-B., Tünnermann A. // Appl. Opt. 2014. V. 53. № 34. P. 8140. <https://doi.org/10.1364/AO.53.008140>
27. Siefke T., Kroker S., Pfeiffer K., Puffky O., Dietrich K., Franta D., Ohlídal I., Szeghalmi A., Kley E.-B., Tünnermann A. // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. № 11. P. 1780. <https://doi.org/10.1002/adom.201600250>
28. Schmidt M.S., Boisen A., Hübner J. // Proc. 8th IEEE Conference on Sensors. Christchurch, New Zealand, 2009. P. 1763. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2009.5398468>
29. Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В., Соловьев В.В., Кукушкин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. Вып. 8. С. 572. <https://doi.org/10.7868/S0370274X16080038>
30. Zhang C., Jiang S.Z., Yang C., Li C.H., Huo Y.Y., Liu X.Y., Liu A.H., Wei Q., Gao S.S., Gao X.G., Man B.Y. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25243. <https://doi.org/10.1038/srep25243>

31. *Bandarenka H.V., Girel K.V., Zavatski S.A., Panarin A., Terekhov S.N.* // *Materials*. 2018. V. 11. № 5. P. 852.  
<https://doi.org/10.3390/ma11050852>
32. *Nanev C.N., Saridakis E., Chayen N.E.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 35821.  
<https://doi.org/10.1038/srep35821>
33. *Krauss I.R., Merlino A., Vergara A., Sica F.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. P. 11643.  
<https://doi.org/10.3390/ijms140611643>
34. *Pechkova E., Bragazzi N.L., Nicolini C.* // *NanoWorld J.* 2015. V. 1. № 2. P. 46.  
<https://doi.org/10.17756/nwj.2015-006>
35. *Pechkova E., Nicolini C.* // *NanoWorld J.* 2018. V. 8. № 8. P. 48.  
<https://doi.org/10.17756/nwj.2018-060>
36. *Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Марченкова М.А., Серегин А.Ю., Просеков П.А., Волковский Ю.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 703.  
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050065>
37. *Pechkova E., Sartore M., Giacomelli L., Nicolini C.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P. 093704.  
<https://doi.org/10.1063/1.2785032>
38. *Дьякова Ю.А., Ковальчук М.В.* // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 5. С. 831.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476122050034>
39. *Попов А.М., Дороватовский П.В., Мамичев Д.А., Марченкова М.А., Николаева А.Ю.* // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 2. С. 259.  
<https://doi.org/10.1134/S002347611902022X>

## Self-Forming Silicon Nitride Nanomask and its Applications

V. K. Smirnov<sup>1,2,\*</sup>, D. S. Kibalov<sup>1,2</sup>, P. A. Lepshin<sup>2</sup>, I. V. Zhuravlev<sup>2</sup>, G. F. Smirnova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Valiev Institute for Physics and Technology RAS, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150067 Russia*  
<sup>2</sup>*LLC Quantum Silicon, Moscow, 107078 Russia*

\**e-mail: smirnov@wostec.ru*

Self-forming wave-ordered structure arises on the surface of single-crystal or amorphous silicon during its sputtering with an inclined beam of nitrogen ions. The wave-ordered structure is a solid nanomask, a dense array of silicon nitride nanostripes with a period in the range 30–90 nm. The induced spatial coherence of the nanomask due to the formation of sharp geometric boundaries on silicon surface in the areas of ion bombarded is considered. Based on the nanomask and etching processes (wet and dry), various nanostructures are formed, which are used in different high technologies. Prototypes of solar cells, nanowire grid polarizers, and nanostructured silicon substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy have been created. The results of a study of the initial stages of lysozyme protein crystallization on nanostructured silicon substrates are presented.

**Keywords:** layer modified by ion bombardment, ion sputtering, ripples, self-forming nanostructures, anisotropic etching of silicon, quantum size effect, ordered protein films.