

На правах рукописи



Комиссаренко Филипп Эдуардович

**МАНИПУЛИРОВАНИЕ НАНООБЪЕКТАМИ И МОДИФИКАЦИЯ
МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННОГО
ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУР**

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2018

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

Научный руководитель: **Голубок Александр Олегович**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Вывенко Олег Федорович**
доктор физико-математических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный
университет,

профессор физического факультета

Нащекин Алексей Викторович

кандидат физико-математических наук,
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук,
Старший научный сотрудник лаборатории
«Диагностики материалов и структур
твёрдотельной электроники»

Ведущая организация: Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого

Защита состоится « 27 » декабря 2018 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 002.034.01 на базе Института аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН) по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31–33 лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайте www.iairas.ru. Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26, Институт аналитического приборостроения РАН, а/я 207.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Буляница А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одним из актуальных направлений нанотехнологий является создание и исследование функциональных наноразмерных структур для приборов и устройств нового поколения. Методы создания наноструктур можно условно разделить на три основных подхода. Первый подход, называемый «сверху-вниз», предполагает изготовление наноразмерных структур путем выделения из макроразмерных объектов. Типичными примерами этого подхода являются различные литографические методы: фотолитография, электронно-лучевая литография, ионная фрезеровка. Эти методы хорошо изучены и нашли широкое применение в промышленном производстве электронных компонентов. Постоянное ужесточение требований к минимальным размерам элементов приводит к необходимости улучшения возможностей литографических методов. Например, одной из актуальных задач является разработка метода прямого формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов без применения электронных или оптических резистов и жидкостной химии.

Методы, реализующие второй подход, который называется «снизу-вверх», подразумевают создание нанообъектов путем сборки из меньших составных частей. Примером такого подхода является эпитаксия наногетероструктур с пониженной размерностью, а также осаждение слоев из газовой фазы и коллоидная химия. Третий подход к созданию наноструктур — микро- и наноманипулирование, основанное на перемещении существующих или искусственно созданных микро- и наноразмерных объектов в заданную область пространства для их детального исследования или создания новых функциональных микро- и наноструктур. В настоящее время существует лишь небольшое количество методов, позволяющих манипулировать одиночными нанообъектами и переносить их с подложки на подложку. Поскольку имеющиеся методы не являются универсальными и не лишены ряда недостатков, то дальнейшее развитие методов манипулирования одиночными нанообъектами является актуальной задачей как для экспериментальной физики, так и для современных технологий.

Данная работа посвящена разработке и исследованию двух методов создания наноструктур, которые основываются на использовании сфокусированного электронного пучка и реализуются в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Во-первых, в работе предложен и реализован новый подход к манипулированию микро- и нанообъектами из проводящих и

диэлектрических материалов, имеющих различную форму. Разработанный метод может быть использован для решения широкого спектра задач в областях фотоники, наномеханики, фотовольтаики, микроскопии, которые невозможно решить существующими методами. Во-вторых, предложен и реализован новый литографический метод формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов без использования электронных или оптических резистов, основанный на прямом воздействии сфокусированного электронного пучка. Вышеописанные методы могут быть использованы как при исследовании нанообъектов, так и для создания новых функциональных наноструктур и приборов на их основе.

Цель работы: создание и исследование методов манипулирования нанообъектами и модификации материалов с помощью сфокусированного электронного пучка для формирования функциональных наноструктур.

Задачи работы:

- Создание физической модели процесса манипулирования одиночными нанообъектами, основанной на взаимодействии сфокусированного электронного пучка, металлического острия и нанообъекта.
- Разработка и развитие метода манипулирования одиночными нанообъектами с помощью совместного действия на объект сфокусированного электронного пучка и металлического острия, реализуемого в сканирующем электронном микроскопе.
- Выявление механизмов формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов при воздействии сфокусированного электронного пучка.
- Разработка и развитие метода формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов при воздействии сфокусированного электронного пучка.
- Создание функциональных наноструктур при помощи разработанных методов.

Научная новизна работы:

1. Впервые экспериментально продемонстрировано, что экспонирование металлического острия сфокусированным электронным пучком позволяет осуществлять перенос одиночных как проводящих, так и диэлектрических наноразмерных объектов с проводящей твердотельной подложки на поверхность наноострия, их контролируемое перемещение в

пространстве с помощью механического микроманипулятора и обратный перенос нанообъекта в заданную точку на заданной поверхности.

2. Построена физическая модель процесса манипулирования одиночными нанообъектами, учитывающая особенности взаимодействия одиночного нанообъекта со сфокусированным электронным пучком и металлическим острием.
3. С помощью разработанного метода созданы функциональные наноструктуры, представляющие собой наноразмерные оптические антенны.
4. Предложен новый способ создания специализированных зондов для сканирующей зондовой микроскопии с одиночными нанообъектами на острие.
5. Экспериментально показана возможность создания под действием сфокусированного электронного пучка наноструктур для устройств нанофотоники на поверхности ионно-обменного стекла, натрий-силикатного стекла, кварцевого стекла, оксидной пленки кремния и предложены механизмы их формирования.

Практическая значимость работы:

- Предложенный метод манипулирования одиночными нанообъектами востребован при исследовании свойств одиночных наноразмерных объектов, а также при создании функциональных наноструктур и устройств, основанных на одиночных нанообъектах и сборках из них.
- Предложенный метод манипулирования одиночными нанообъектами успешно применяется при создании специализированных зондов с одиночными нанообъектами на острие для сканирующей зондовой микроскопии (получен патент).
- Предложенный метод формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов позволяет создавать различные наноразмерные устройства на их основе (получен патент).

Положения, выносимые на защиту:

1. Электромеханическое микро- и наноманипулирование W иглой с радиусом скругления ~ 50 нм при экспонировании сфокусированным электронным пучком с энергией $\sim (2-25)$ кэВ и радиусом пятна фокусировки ~ 2 нм обеспечивает прецизионное перемещение проводящих и диэлектрических наночастиц диаметром $\sim (50-500)$ нм.

2. Взаимодействие электрически изолированной (незаземленной) металлической иглы с радиусом скругления ~ 50 нм, экспонируемой пучком сфокусированных электронов с энергией $\sim (2-25)$ кэВ, с диэлектрической наночастицей обусловлено электрическим зарядом, создающим неоднородное электростатическое поле и диэлектрофоретической силой, возникающей в результате воздействия поля на частицу, при этом заряд на игле определяется динамическим равновесием между потоком электронов, поступающих на иглу, оттоком обратно-рассеянных и вторичных электронов, а также автоэмиссионных электронов, туннелирующих с поверхности иглы под действием сильного электрического поля с напряженностью $\sim 10^9$ В/м.
3. При экспонировании поверхности ионно-обменного стекла сфокусированным электронным пучком с энергией $\sim (5-25)$ кэВ и радиусом пятна фокусировки ~ 2 нм в приповерхностном слое стекла формируется отрицательный объемный заряд, приводящий к миграции положительно заряженных ионов серебра, которые при взаимодействии с накопленными электронами восстанавливаются до нейтральных атомов и выходят на поверхность стекла, формируя кластеры и образовывая конгломераты в областях с наибольшей плотностью тока электронного пучка.

Достоверность и апробация результатов:

Достоверность научных результатов обеспечивается корректной постановкой задач, многократным проведением экспериментов с воспроизводимыми результатами, применением современных средств и методов диагностики наноструктур, а также хорошим соответствием результатов численного моделирования и экспериментальных данных.

Результаты работы были представлены на следующих конференциях, в том числе международных: 39th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE-2013), IV International Scientific Conference STRANN 2014, XXV Российская конференция по электронной микроскопии (ПКЭМ-2014), International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2015", Международная молодежная конференция Физика.СПб 2016, CLEO: QELS_Fundamental Science 2016, V International Scientific conference STRANN 2016, International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2016", International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2016, V Всероссийский конгресс молодых ученых, International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2017, XLVI Научная и учебно-

методическая конференция Университета ИТМО, Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS) 2017.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.584.21.0024, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58417X0024.

Личный вклад:

Личный вклад соискателя заключается в ключевой роли при получении всех представленных в диссертации результатов. Все эксперименты проводились лично соискателем, либо при его непосредственном участии. Моделирование и расчеты также проводились лично соискателем. Соискатель принимал участие в выдвижении гипотез, постановке задач, предлагал пути их достижения, активно обсуждал полученные результаты, интерпретировал и обрабатывал данные.

Публикации:

Основные научные результаты опубликованы в 28 печатных трудах, из которых 14 входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования, 3 публикации в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов, 2 патента на изобретение.

Структура диссертации:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 159 наименований. Текст диссертации изложен на 156 страницах, содержит 93 рисунка и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечена актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор существующих методов манипулирования одиночными нанообъектами и создания наноструктур на поверхности диэлектрических материалов с помощью пучков различной природы. Также рассматриваются силы, действующие на одиночный наноразмерный объект в условиях вакуума при экспонировании сфокусированным электронным пучком.

Обсуждаются возможности и ограничения методов манипулирования отдельными наноразмерными объектами, которые реализуются в различных

типах микроскопов — сканирующих зондовых, сканирующих и просвечивающих электронных. Рассматриваются различные механизмы, с помощью которых происходит перемещение микро- и нанообъектов. Описываются примеры применения манипулирования в различных областях нанотехнологий. Особое внимание уделяется методам и механизмам манипулирования, связанным с использованием электронных микроскопов.

Также в первой главе рассматриваются современные методы модификации диэлектрических материалов для создания наноструктур. Обсуждаются достоинства и недостатки современных методов, основанных на различных механизмах воздействия на диэлектрический материал. Отдельно описываются примеры применения литографических методов, а также рассматриваются примеры воздействия лазерного излучения и электронного пучка на непроводящие подложки.

Вторая глава посвящена созданию физической модели, описывающей процесс манипулирования одиночными нанообъектами, представлению метода прецизионного манипулирования одиночными нанообъектами, а также исследованию механизмов формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов под действием сфокусированного электронного пучка.

В первом параграфе второй главы описаны три возможных сценария поведения диэлектрической частицы при взаимодействии с заряженным под воздействием электронного пучка незаземлённым металлическим острием. Два из них заключаются в электростатическом притяжении частицы к острию или отталкивании от него в зависимости от знака накопленного частицей заряда. Третий сценарий подразумевает следующий механизм. Под действием электронного пучка металлическое острие накапливает отрицательный заряд, который создает неоднородное электростатическое поле, которое в свою очередь поляризует частицу. Индуцированный диполь в частице взаимодействует с неоднородным электростатическим полем, создаваемым острием, что приводит к появлению диэлектрофоретической силы, которая приводит к смещению поляризованной частицы вдоль градиента электростатического поля. Таким образом, если величина диэлектрофоретической силы превысит силы, удерживающие частицу на подложке, реализуется отрыв частицы и её перемещение в область с максимальной напряженностью электрического поля, т.е. на острие манипулятора. Для обоснования данного механизма была построена физическая модель, описывающая взаимодействие заряженного острия и

диэлектрической частицы. Использовался программный пакет Ansys Ansoft Maxwell 3D, реализующий метод конечных элементов [1]. Была построена трехмерная модель вольфрамового острия в виде конуса высотой 1 мм с основанием 150 мкм и вершиной в виде полусферы. На оси острия рядом с его вершиной располагалась диэлектрическая наносфера. Расчеты производились для значений радиуса вершины острия (20, 50 и 80) нм и сферических частиц Al_2O_3 с значениями радиуса (50, 100, 200) нм, расположенных на различных расстояниях от поверхности острия в диапазоне (0–50) нм с шагом 2,5 нм. Распределение электростатического поля вычислялось с учетом стекания заряда с острия вследствие автоэлектронной эмиссии.

Предполагалось, что накопление электрического заряда на острие ограничено автоэмиссионным каналом утечки, который открывается в сильном электрическом поле, обусловленном накопленным зарядом. Для нахождения напряженности электрического поля у поверхности острия E_S скорость приращения заряда на острие при экспонировании электронным пучком приравнивалась к току автоэлектронной эмиссии, определяемому выражением Фаулера-Нордгейма [2]. При этом скорость приращения заряда, поглощаемого острием (“ток поглощения электронов”), определялся методом Монте-Карло [3] как разность между величиной тока первичного пучка и тока вторичных и обратно-рассеянных электронов. Из полученного значения E_S определялся заряд, накопленный на острие, а затем по величине заряда вычислялось распределение $E(x,y,z)$. Также рассчитывались значения силы Ван-дер-Ваальса, силы тяжести и силы притяжения частицы к наведенному зеркальному заряду на проводящей подложке. Расчеты проводились для сферических частиц Al_2O_3 с радиусом (50, 100 и 200) нм. Поскольку эксперименты с фокусированным электронным пучком выполняются в вакуумных условиях, то капиллярные силы не учитывались. Было показано, что сила тяжести и сила притяжения заряда частицы к зеркальному изображению не вносят существенного вклада в силу, действующую на частицу со стороны подложки. Диэлектрофоретическая сила, действующая на диэлектрическую частицу со стороны заряженного металлического острия, вычислялась из выражения:

$$F_D = \int_{V_p} (D - \varepsilon_0 E) \cdot \nabla E dV, \quad (1)$$

где D – электрическая индукция,

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума,

E – напряженность электрического поля,

интегрирование проводится по объему частицы V_p .

На Рисунке 1 представлен график зависимости диэлектрфоретической силы от расстояния до острия и значения сил Ван-Дер-Ваальса, полученные для острия с радиусом 50 нм и сферических частиц с разными значениями радиуса (50, 100, 200) нм.

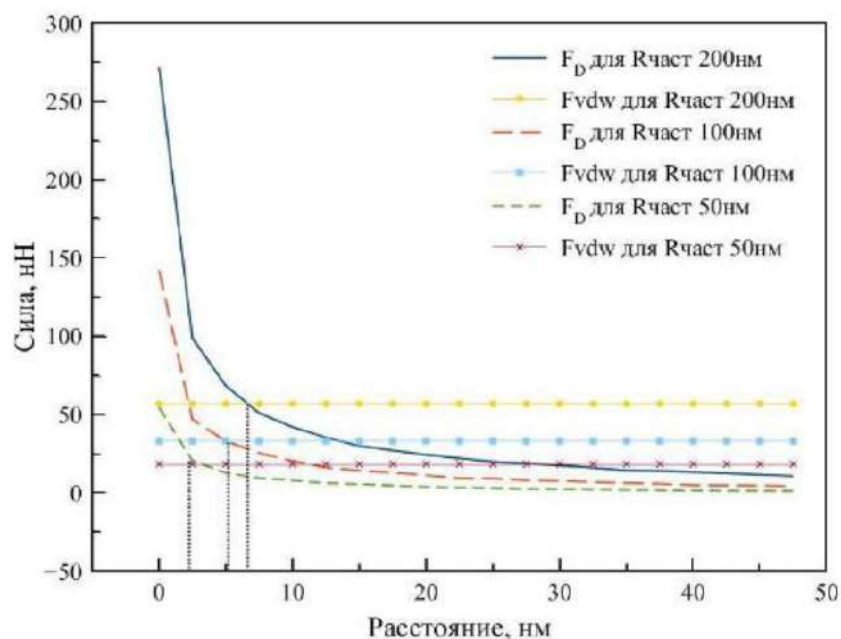


Рисунок 1 – График зависимости величины диэлектрической силы от расстояния до острия с радиусом скругления вершины 50 нм

Анализ данных результатов показал, что на расстоянии в несколько нанометров диэлектрическая сила превосходит силу Ван-дер-Ваальса, что создает условия для перемещения частицы на острие. Также в данном параграфе рассмотрены механизмы, позволяющие после перемещения частицы на острие переместить её с острия обратно на подложку.

Во втором параграфе второй главы описан метод прецизионного манипулирования одиночными нанообъектами, который основывается на рассмотренном выше диэлектрфоретическом механизме взаимодействия заряженного металлического острия и диэлектрической наночастицы. Описана экспериментальная установка, условия экспериментов и метод получения заточенных вольфрамовых острий. Представлены экспериментальные результаты по манипулированию одиночными частицами Al_2O_3 , WO_3 , Si . Показана возможность подхватывать частицы на острие микроманипулятора, переносить и контролируемо сбрасывать их в заданную область. Частицы имели размер (100–500) нм и различались по форме. В частности, частицы WO_3 имели форму октаэдров. Была также продемонстрирована возможность использования в качестве острия стандартного кантилевера.

На Рисунке 2 представлена серия СЭМ изображений, визуализирующих процесс манипулирования одиночной Si наночастицей диаметром 175 нм: а) подхват частицы на острие, б) перемещение в пространстве, в) позиционирование наночастицы в области ранее созданной наноструктуры, г) сбрасывание наночастицы на подложку.

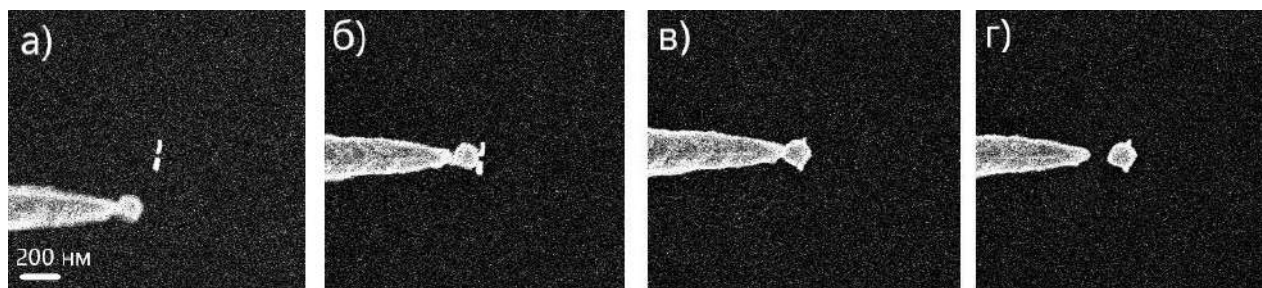


Рисунок 2 – СЭМ изображения, иллюстрирующие процесс контролируемого сброса Si наночастицы диаметром 175 нм в область наноантенны

Обсуждаются экспериментальные особенности метода и отмечается хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами расчетов, выполненных в рамках предложенной модели наноманипулирования.

В третьем параграфе второй главы обсуждаются механизмы формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов под действием электронного пучка. Данные механизмы лежат в основе метода, позволяющего создавать металлические наноструктуры на поверхности ионно-обменных стекол, натрий-силикатных (soda-lime) стекол, а также модифицировать поверхность кварцевого стекла и термически окисленного кремния.

Предложен следующий механизм формирования наноструктур на поверхности ионно-обменного стекла при облучении электронным пучком. При экспонировании электронным пучком первичные электроны термализуются и аккумулируются в приповерхностном слое образца, что приводит к формированию области с отрицательным зарядом. Положительно заряженные ионы серебра, введенные в стекло в ходе процесса ионного обмена, и ионы натрия мигрируют к данной области, взаимодействуют с аккумулированными электронами, восстанавливаясь до нейтральных атомов. После этого атомы натрия и серебра выходят на поверхность стекла, формируя кластеры и образуя конгломераты в областях с наибольшей плотностью тока электронного пучка. Поскольку вследствие ионного обмена концентрация ионов серебра в приповерхностном слое стекла превосходит концентрацию

ионов натрия, на поверхности будут преобладать кластеры, состоящие из серебра. Таким образом, экспонируя ионно-обменное стекло сфокусированным электронным пучком, можно создавать металлические структуры различной конфигурации на его поверхности.

Для создания металлических наноструктур на поверхности натрий-силикатного стекла использовался другой подход. Для формирования металлических наноструктур на поверхность стекла предварительно наносится пленка золота толщиной 50 нм. Поскольку пленка золота при толщине нескольких десятков нанометров имеет не сплошную, а островковую структуру, протекание тока в ней имеет прыжковый механизм и происходит за счет туннелирования электронов между отдельными гранулами, а её проводимость мала по сравнению с проводимостью сплошной пленки. Это приводит к тому, что при облучении пучком электронов с энергией 5 кэВ в пленке накапливается отрицательный заряд, а также создается градиент электрического поля вдоль её поверхности. Данный градиент приводит к полевой миграции положительно заряженных ионов металла, что приводит к увеличению толщины отрицательно заряженной области металлической пленки и уменьшению толщины вокруг неё. Таким образом, при облучении стекла с тонкой пленкой золота на поверхности (50 нм) электронным пучком с энергией 5 кэВ, толщина пленки будет увеличиваться в зоне облучения, и уменьшаться в окружающей области (Рисунок 3).

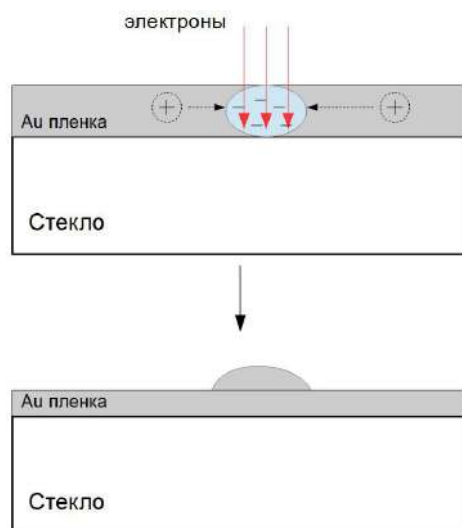


Рисунок 3 – Схематичная иллюстрация процесса образования металлических наноструктур на поверхности стекла за счет локального изменения толщины металлической пленки при экспонировании сфокусированным электронным пучком с энергией 5 кэВ

Далее в диссертационной работе обсуждается механизм, связанный с воздействием электронного пучка на плавленное кварцевое стекло и позволяющий создавать наноструктуры на его поверхности. В данном случае структуры формируются на поверхности диэлектрического материала за счет локального изменения электрохимического потенциала в областях, облученных электронным пучком. Кроме локального изменения электрохимического потенциала в отрицательно заряженной пучком электронов области, связи в структуре кварцевого стекла, которая представляет собой сетку, состоящую из молекул диоксида кремния, могут разрушаться, перераспределяться и возникать заново под действием первичных электронов. Это приводит к тому, что процесс последующего травления в жидкости происходит с разной скоростью в облученных и необлученных областях. Таким образом, возможно создавать диэлектрические наноструктуры на поверхности кварцевого стекла без предварительного нанесения на его поверхность металлических пленок или резистов. Кроме того, описанный механизм делает возможным создание наноструктур на поверхности пленки SiO_2 , полученной путем термического оксидирования кремниевой подложки. Однако, следует учитывать, что в случае использования пленки SiO_2 толщиной около 200 нм, пучок электронов будет проникать через него вглубь кремния, образуя при этом положительный объемный заряд в слое диэлектрика за счет эмиссии вторичных электронов под действием первичных электронов с высокой энергией. Таким образом, локальное изменение электрохимического потенциала будет противоположным по влиянию на скорость травления по сравнению со случаем, когда облучается кварцевое стекло.

В третьей главе представлены конкретные примеры применения разработанных методов для создания функциональных наноструктур, используемых в нанофотонике, наномеханике, зондовой микроскопии и материаловедении.

В первом параграфе третьей главы представлены результаты применения метода прецизионного манипулирования для демонстрации управления электрическим и магнитным дипольными резонансами кремниевой наночастицы на золотой подложке с помощью изменения поляризации внешнего излучения [A1]. Одиночная Si наночастица подхватывалась на острие манипулятора с подложки, на которой находились частицы, изготовленные методом лазерной абляции [4]. После этого частица переносилась и сбрасывалась на специально подготовленную металлическую подложку в заранее выбранную область, на которой в радиусе 30 мкм

отсутствовали загрязнения и дефекты. При этом требовалось не допустить механического повреждения частиц при перемещении. В ходе экспериментов производился перенос частиц с диаметром в диапазоне (100–400) нм. Другим примером использования метода манипулирования является работа [A2], в которой показано, что одиночная Si наносфера может служить высокоэффективным источником и демультимплексором (переключателем) поверхностных волн (поверхностных плазмон-поляритонов). При проведении экспериментов с помощью метода манипулирования одиночными нанообъектами на золотую подложку было перенесено несколько кремниевых частиц с диаметрами в диапазоне (255–315) нм.

Во втором параграфе третьей главы продемонстрировано, что использование метода прецизионного манипулирования позволило достичь двадцатикратного усиления интенсивности излучения микродискового лазера в направлении, ортогональном плоскости резонатора. Усиление лазерного излучения достигалось за счет модификации верхней поверхности резонатора с помощью одиночной наночастицы, на которой происходило рассеивание световой волны [A3]. Для этого Si частица заданного размера переносилась с подложки, на которой частицы изготавливались методом лазерной абляции, на поверхность микродискового лазера в область, определенную с помощью численного моделирования. При этом было необходимо обеспечить нанометровую точность локализации наночастицы в заданной области (Рисунок 4а) без повреждения поверхности микродиска.

Другим примером создания наноструктур с помощью метода прецизионного манипулирования является перенос одиночной частицы титаната бария BaTiO_3 (ВТО) вплотную к кремниевому диску, а также к другим, созданным литографическими методами структурам, с целью создания наноантенн. Также продемонстрированы результаты создания наноразмерных антенн-димеров, представляющих собой частицу ВТО, расположенную вплотную к золотой частице. При создании димеров использовались золотые наночастицы диаметром (150–250) нм и частицы ВТО диаметром (300–500) нм (Рисунок 4б). Несмотря на то, что диэлектрофоретический механизм манипулирования частицами подразумевает использование диэлектрических частиц, экспериментально было продемонстрировано, что с помощью предложенного метода возможно подхватывать, переносить и сбрасывать в том числе и металлические частицы, в частности, частицы золота.

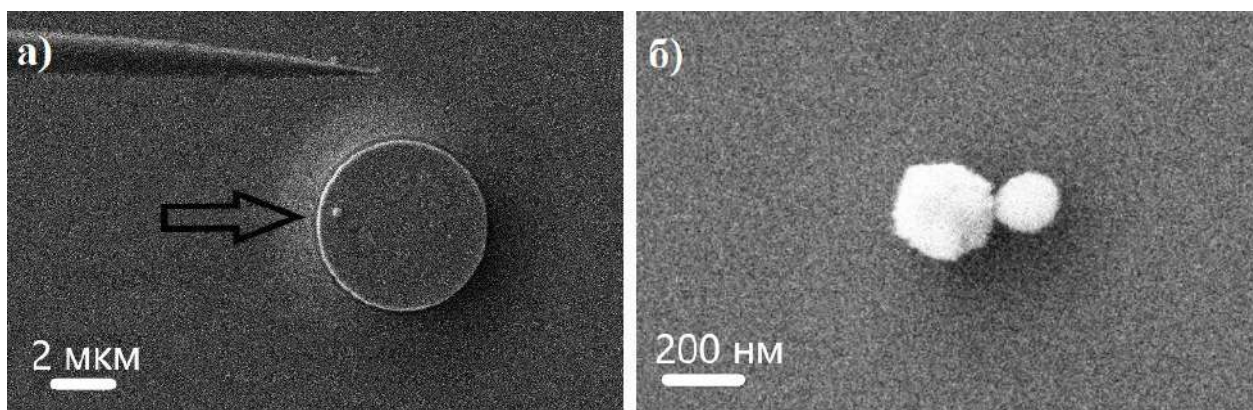


Рисунок 4 – (а) СЭМ-изображение микродискового лазера с наноантенной в виде кремниевой частицы диаметром 275 нм на поверхности (стрелкой указано положение антенны) и W иглы микроманипулятора, используемой при манипулировании; (б) СЭМ-изображение наносборки из частицы ВТО диаметром 300 нм (слева) и Au частицы диаметром 215 нм (справа)

Метод манипулирования также апробирован при создании специализированных зондов для сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). С использованием разработанного метода был создан новый тип зондов для сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ). Данные зонды представляли собой стандартные кантилеверы, на острие которых методом манипулирования были перенесены одиночные частицы, созданные методом лазерной абляции и состоящие из кремниевого ядра и золотой оболочки [А4]. Данные частицы обеспечивали фотолюминесценцию в широком спектральном диапазоне. Для создания подобных зондов гибридная Si-Au частица подхватывалась с исходной подложки на вольфрамовое острие, после чего переносилась на острие кантилевера, который располагался в камере микроскопа на столике для образцов (Рисунок 5а). Диаметры использованных наночастиц находились в диапазоне (150–250) нм. Применяемый метод манипулирования позволял выбирать из множества находящихся на подложке частиц определенную частицу с заданными оптическими характеристиками. Особенностью экспериментов по созданию зондов такого типа была необходимость совмещения в пространстве острия с подхваченной с подложки наночастицей и вершины кантилевера. Кроме того, разработанный метод был использован для создания специализированных зондов, применяемых при исследовании биологических объектов, а также в сканирующей микроскопии ионной проводимости (СМИП) [А5].

В параграфе 5 продемонстрированы результаты по применению метода манипулирования для калибровки наномеханического резонансного детектора

массы [А6]. Детектор массы представлял собой наномеханический резонантор в виде углеродного нановискера, выращенного методом осаждения под электронным пучком [5] на вольфрамовом острие, закрепленном на пьезовибраторе. Сопоставление собственной механической резонансной частоты колебаний вискера и резонансной частоты вискера с размещенным на его свободном конце объектом позволяло вычислить массу данного объекта. При проведении экспериментов по калибровке детектора массы частицы SiO_2 и Au диаметром (200–300) нм переносились на свободный конец нановискера, длина которого составляла 3,2 мкм при радиусе 100 нм (Рисунок 5б). Разветвленная структура на свободном конце вискера создавалась для увеличения площади контакта между частицей и нановискером.

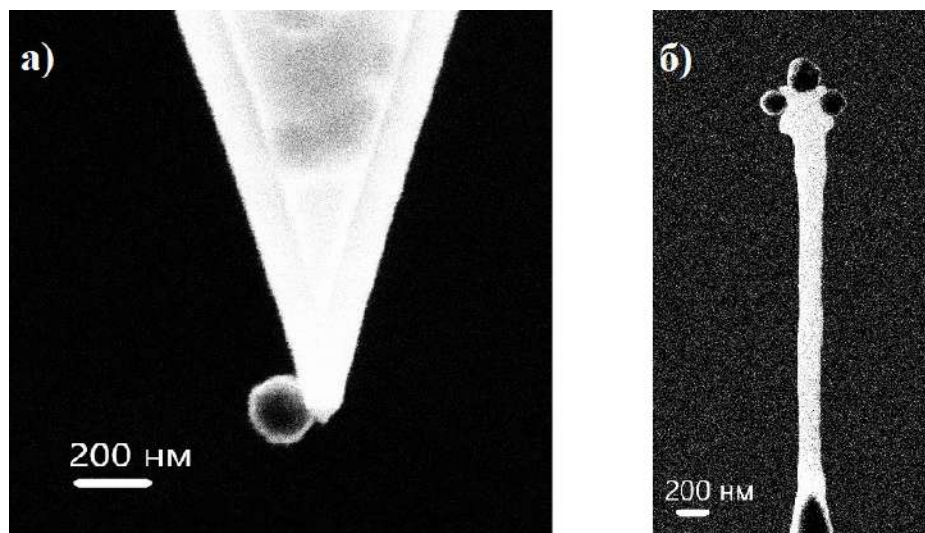


Рисунок 5 – СЭМ-изображения (а) кантилевера с локализованной на его вершине Si-Au частицей диаметром 170 нм и (б) углеродного нановискера с разветвленной структурой на свободном конце, на которую были перенесены Au частицы диаметром 200 нм

Далее в работе продемонстрировано, как метод манипулирования под электронным пучком помогает исследовать электрические и магнитные свойства нанобъектов сложной формы. Примером успешного использования разработанного метода при исследовании свойств таких объектов служит манипулирование наночастицами оксида свинца PbO_2 . Для проведения электрических и магнитных измерений отдельных частиц PbO_2 , которые представляли собой гексагональные и полу-гексагональные чешуйки с величиной стороны в несколько микрон при толщине всего (4–10) нм, необходимо было разместить их между электрическими контактами. С

использованием метода манипулирования под электронным пучком наночастицы были успешно перенесены на подготовленную подложку и расположены между контактами.

Параграфы 7–10 третьей главы посвящены результатам, полученным в ходе экспериментов по модификации диэлектрических материалов и формированию наноструктур на их поверхности. Облучение образцов осуществлялось сфокусированным электронным пучком. Сформированные структуры изучались как с помощью СЭМ, так и с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

Показано, что облучение ионно-обменного стекла сфокусированным электронным пучком с ускоряющим напряжением 25 кВ приводило к формированию металлических наноструктур в облученных областях. Структуры имели различную форму в зависимости от тока пучка и дозы экспонирования. При токе пучка 12 пА и дозе облучения 20 мКл/см² наблюдалось появление треугольных структур. Облучение с дозами (40 и 60) мКл/см² при таком же токе пучка приводило к формированию структур в виде дисков с диаметрами 400 нм. Использование тока пучка 215 пА вне зависимости от дозы излучения приводило к формированию полигональных структур. При дальнейшем увеличении тока пучка до 707 пА появления каких-либо структур не наблюдалось. Изучение полученных наноструктур с помощью АСМ показало, что высота структур находилась в диапазоне (30–40) нм (Рисунок 6).

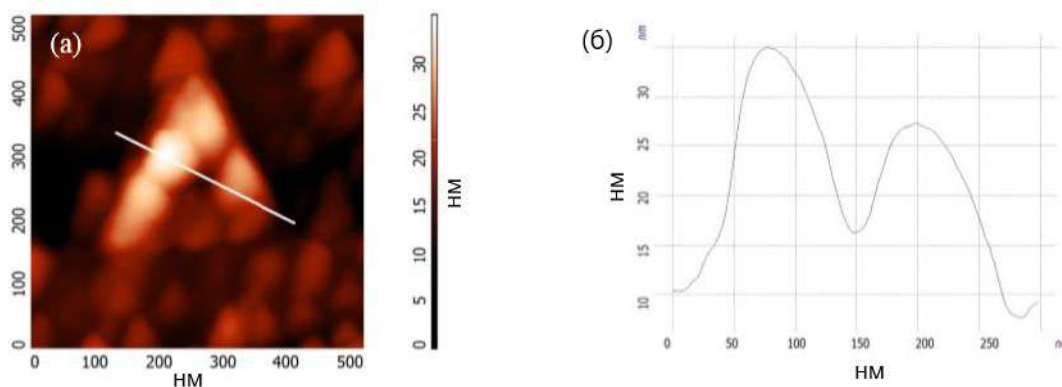


Рисунок 6 – (а) АСМ-изображение треугольной наноструктуры; (б) сечение одиночной треугольной структуры

Также было выявлено, что структуры неоднородны и сформированы из нескольких кластеров. Кроме того, было обнаружено, что созданные наноструктуры во всех случаях были окружены одиночными металлическими кластерами с диаметрами в диапазоне (25–60) нм.

При создании наноструктур из металлической пленки, нанесенной на поверхности натрий-силикатных стекол также наблюдалась сильная зависимость формы получаемых структур от режимов облучения. В этих экспериментах использовалось полированное натрий-силикатное стекло с напыленной пленкой золота толщиной 50 нм. После облучения металлическая пленка удалялась с поверхности образца в водном растворе $KI+I_2$. При ускоряющем напряжении 5 кВ после травления золота в облученных областях наблюдались металлические наноструктуры в виде дисков с ровными краями. Исследование их рельефа с использованием АСМ показало, что высота данных структур лежала в диапазоне (40–45) нм (Рисунок 7а). В случае, когда энергия пучка составляла 25 кэВ после травления пленки в облученных областях наблюдались одиночные наноструктуры в форме колец, высота которых составляла (30–40) нм (Рисунок 7б).

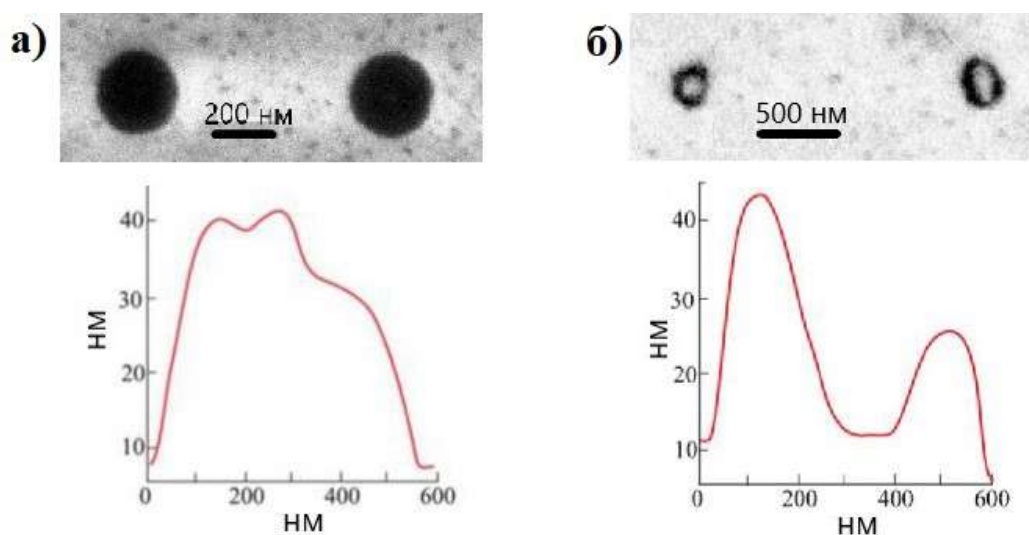


Рисунок 7 – СЭМ-изображения и характерные АСМ-профили металлических наноструктур, сформированных при ускоряющем напряжении пучка (а) 5 кВ и (б) 25 кВ

В параграфе 9 третьей главы представлены экспериментальные результаты по созданию наноструктур на поверхности кварцевого стекла. После экспонирования поверхности кварцевого стекла сфокусированным электронным пучком проводилось химическое травление в буферизованном растворе плавиковой кислоты. На Рисунке 8а приведено АСМ-изображение структур на поверхности кварцевого стекла, сформировавшихся в областях, облученных электронами с энергией 5 кэВ и дозой 15 мКл/см^2 , полученных после травления в буферизованном растворе плавиковой кислоты. Высота полученных структур составила (50–60) нм. При облучении кварцевого стекла

электронами с ускоряющими напряжениями (10, 15, 20 и 25) кВ и последующем химическом травлении эффекта образования структур на поверхности выявлено не было.

В случае использования в качестве подложки кремния с термически окисленным слоем SiO_2 толщиной 200 нм наблюдался обратный по сравнению с кварцевым стеклом эффект, заключающийся в том, что при травлении в растворе плавиковой кислоты в облученных электронным пучком областях материал удалялся быстрее и, соответственно, в них наблюдались отверстия (Рисунок 8б).

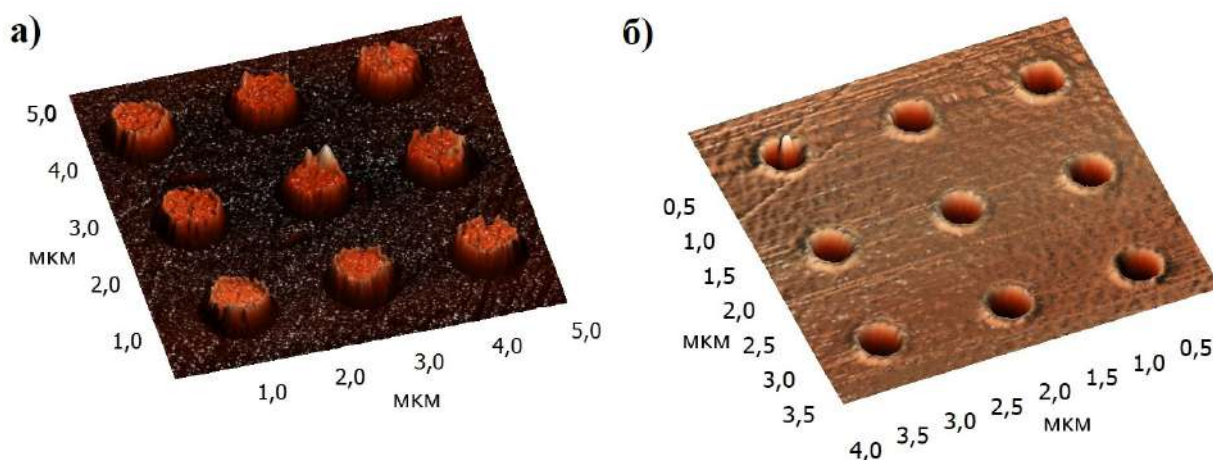


Рисунок 8 – АСМ-изображения участков массивов наноструктур, сформированных на поверхности (а) кварцевого стекла и (б) оксидной пленки кремния

Механизмы, лежащие в основе формирования структур на поверхности ионно-обменного, натрий-силикатного, кварцевого стекла, а также оксидной пленке кремния обсуждаются в главе 2.

В заключении представлены основные результаты работы:

1. Предложена модель, описывающая процесс манипулирования одиночными нанообъектами с помощью металлической иглы, экспонируемой сфокусированным электронным пучком, учитывающая зарядку иглы первичным пучком, её разрядку за счет обратно-отраженных, вторичных и автоэмиссионных электронов и силы, удерживающие нанообъект на подложке. С помощью численного моделирования произведен расчет диэлектрофоретической силы, действующей на объект манипулирования со стороны заряженного электронным пучком острия.

2. Предложен и реализован метод прецизионного манипулирования одиночными наночастицами с помощью сфокусированного электронного пучка. Показана возможность применения метода для перемещения частиц, состоящих из различных материалов, имеющих различные формы и размеры с одной подложки на другую в заданное место.

3. С помощью метода манипулирования одиночными наночастицами под действием электронного пучка созданы различные функциональные наноструктуры, в том числе наноантенны, наносборки, специализированные СЗМ-зонды.

4. Предложены и реализованы методы создания металлических наноструктур на поверхности ионно-обменного и натрий-силикатного стёкол.

5. Предложены и реализованы методы создания диэлектрических наноструктур на поверхности кварцевого стекла и на поверхности оксидной пленки кремния.

Основные публикации автора по теме диссертации

Научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования

- A1. Sinev I.S., Iorsh I.V., Bogdanov A.A., Permyakov D.V., Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Samusev A.K., Valuckas V., Kuznetsov A.I., Luk'Yanchuk B.S., Miroshnichenko A.E., Kivshar Y. Polarization control over electric and magnetic dipole resonances of dielectric nanoparticles on metallic films // *Laser and Photonics Reviews* - 2016, Vol. 10, No. 5, pp. 799–806
- A2. Sinev I.S., Bogdanov A.A., Komissarenko F.E., Frizyuk K.S., Petrov M.I., Mukhin I.S., Makarov S.V., Samusev A.K., Lavrinenko A.V., Iorsh I.V. Chirality Driven by Magnetic Dipole Response for Demultiplexing of Surface Waves // *Laser & Photonics Reviews* - 2017, Vol. 11, No. 5, pp. 1700168
- A3. Polubavkina Y.S., Kryzhanovskaya N.V., Moiseev E.I., Kulagina M.M., Mukhin I.S., Komissarenko F.E., Zadiranov Y.M., Maximov M.V., Krasnok A.E., Bogdanov A.A., Zhukov A.E., Shelaev A.V. Improved emission outcoupling from microdisk laser by Si nanospheres // *Journal of Physics: Conference Series* - 2016, Vol. 741, No. 1, pp. 012158
- A4. Makarov S.V., Sinev I.S., Milichko V.A., Komissarenko F.E., Zuev D.A., Ushakova E., Mukhin I.S., Yu Y.F., Kuznetsov A.I., Belov P.A., Iorsh I.V., Poddubny A.N., Samusev A.K., Kivshar Y.S. Nanoscale Generation of White Light for Ultrabroadband Nanospectroscopy // *Nano Letters* - 2018, Vol. 18, No. 1, pp. 535-539

- A5. Zhukov M.V., Sapozhnikov I.D., Golubok A.O., Chubinskiy-Nadezhdin V.I., Komissarenko F.E., Lukashenko S.Y. Scanning ion-conductance and atomic force microscope with specialized sphere-shaped nanopipettes // Journal of Physics: Conference Series — 2017, Vol. 917, No. 4, pp. 042022
- A6. Lukashenko S.Y., Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Sapozhnikov I.D., Veniaminov A.V., Lisak V., Golubok A.O. Precise mass detector based on carbon nanooscillator // AIP Conference Proceedings - 2016, Vol. 1748, pp. 050002
- A7. Komissarenko F.E., Zhukov M.V., Mukhin I.S., Golubok A.O., Sidorov A.I. Formation of metallic nanostructures on the surface of ion- exchange glass by focused electron beam // Journal of Physics: Conference Series - 2015, Vol. 643, pp. 012113
- A8. Denisyuk A.I., Komissarenko F.E., Mukhin I.S. Electrostatic pick-and-place micro/nanomanipulation under the electron beam // Microelectronic Engineering - 2014, Vol. 121, pp. 15-18
- A9. Denisyuk A.I., Krasavin A.V., Komissarenko F.E., Mukhin I.S. Mechanical, electrostatic, and electromagnetic manipulation of microobjects and nanoobjects in electron microscopes // Advances in Imaging and Electron Physics - 2014, Vol. 186, pp. 101-140
- A10. Komissarenko F.E., Zhukov M.V., Mukhin I.S., Golubok A.O., Sidorov A.I. Formation of metallic nanoislands in the process of electron irradiation of a thin gold film on glass // Technical Physics - 2017, Vol. 62, No. 2, pp. 334-337
- A11. Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Golubok A.O., Nikonov N.V., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. Effect of electron beam irradiation on thin metal films on glass surfaces in a submicrometer scale // Journal of Micro/ Nanolithography, MEMS, and MOEMS - 2016, Vol. 15, No. 1, pp. 013502

Научные издания, входящие в перечень российских рецензируемых журналов

- A12. Комиссаренко Ф.Э., Жуков М.В., Мухин И.С., Голубок А.О., Сидоров А.И. Формирование металлических nanoостровков при электронном облучении тонкой пленки золота на стекле // Журнал технической физики - 2017. - Т. 87. - № 2. - С. 306-309
- A13. Денисюк А.И., Комиссаренко Ф.Э. Прецизионное перемещение микро- и наночастиц под воздействием электронного пучка // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики - 2013. - № 6(88). - С. 118-122
- A14. Комиссаренко Ф.Э., Денисюк А.И. Исследование эффекта перемещения наночастиц под действием полей и зарядов, создаваемых сфокусированным электронным пучком // Научно-технический вестник

информационных технологий, механики и оптики - 2012. - № 5(81). - С. 120-123

Публикации, которые приравниваются к рецензируемым научным изданиям

- A15. Способ получения металлических пленок заданной формы : пат. 2597373 Рос. Федерация : МПК В 05 D 1/00 / Просников М.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Голубок А.О., Комиссаренко Ф.Э., Мухин И.С.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО). - № 2015116555/05 ; заявл. 29.04.2015 ; опубл. 10.09.2016 , Бюл. № 25. - 8 с.
- A16. Зонд для сканирующей зондовой микроскопии и способ его изготовления (варианты) : пат. 2660418 Рос. Федерация : МПК G01Q 60/38 G01Q 70/08 B82Y 35/00 / Синев И.С., Мухин И.С., Самусев А.К., Макаров С.В. Комиссаренко Ф.Э.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО). - № 2017122309 ; заявл. 23.06.2017 ; опубл. 06.07.2018 , Бюл. № 19. - 14 с.

Список литературы

1. The finite element method / Zienkiewicz O. C. [et al.]. – London : McGraw-hill, 1977. – 787 p.
2. Dyke W. P., Dolan W. W. Field emission // Advances in electronics and electron physics. – Academic Press, 1956. – Vol. 8. – P. 89-185.
3. Drouin D., Couture A., Joly D. Casino V2.42 – A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users // Scanning. – 2007. – V. 29. – P. 92-101.
4. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region / Evlyukhin A. B. [et al.] // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12. – P. 3749–3755.
5. Van Dorp W. F., Hagen C. W. A critical literature review of focused electron beam induced deposition // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – №. 8. – P. 10.