

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики»



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»

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Голубок Александр Олегович

Санкт-Петербург  
2018

## Оглавление

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы.....</b>	<b>11</b>
1.1. Методы манипулирования одиночными микро- и нанообъектами...11	
1.2. Методы создания наноструктур на поверхности диэлектрических материалов.....	34
1.3. Анализ сил, действующих на одиночный нанообъект в условиях вакуума.....	48
1.4. Выводы по главе 1. Постановка задачи исследования.....	55
<b>Глава 2. Прецизионное манипулирование нанообъектами и модификация диэлектрических материалов под действием сфокусированного электронного пучка.....</b>	<b>58</b>
2.1. Физическая модель процесса манипулирования одиночными нанообъектами, основанная на взаимодействии между нанообъектом, сфокусированным электронным пучком и металлическим острием.....	58
2.2. Метод прецизионного манипулирования одиночными нанообъектами с помощью металлической иглы и сфокусированного электронного пучка.....	78
2.3. Исследование механизмов формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов под действием сфокусированного электронного пучка.....	90
2.4. Выводы по главе 2.....	101
<b>Глава 3. Создание функциональных наноструктур методами манипулирования нанообъектами и модификации материалов с помощью сфокусированного электронного пучка.....</b>	<b>102</b>
3.1. Одиночные наноантенны.....	103
3.2. Дисковые микролазеры.....	108
3.3. Антенны-димеры.....	110
3.4. Нанозонды для сканирующей зондовой микроскопии.....	115

3.5. Резонансные детекторы массы на основе наномеханических осцилляторов.....	121
3.6. Исследование свойств одиночных наночастиц $PbO_2$ .....	124
3.7. Наноструктуры на поверхности ионно-обменного стекла.....	127
3.8 Наноструктуры на поверхности натрий-силикатного стекла.....	130
3.9. Наноструктуры на поверхности кварцевого стекла.....	134
3.10. Наноструктуры на поверхности оксидной пленки кремния.....	138
3.11. Выводы по главе 3.....	140
<b>Заключение.....</b>	<b>141</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>142</b>

## Введение

В современном мире нанотехнологии являются бурно развивающейся областью науки и техники. 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 как количественного улучшения, так и качественного развития литографических методов. Например, одной из актуальных задач является разработка метода прямого формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов без применения электронных 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 из газовой фазы и коллоидная химия. Такие методы позволяют создавать сложные наноструктуры с заданными свойствами путем последовательного соединения компонентов на атомарном и молекулярном уровне. Третий подход к созданию наноструктур — микро- и наноманипулирование, основанное на перемещении существующих или искусственно созданных микро- и нанообъектов в заданную область пространства для их детального исследования или создания новых функциональных микро- и наноструктур. Использование перемещения объектов для их исследования нашло широкое применение в различных аналитических приборах. Методы

микроманипулирования можно в свою очередь разделить на две группы: манипулирование множеством объектов и манипулирование отдельными одиночными микро- и нанообъектами. Манипулирование множеством объектов реализовано в методах электрофореза, магнетофореза, фотофореза и прочих, в то время как манипулирование одиночными микро- и наноразмерными объектами может реализовываться в различных микроскопах при помощи специальных устройств и основывается на разнообразных механизмах воздействия на транспортируемый объект. В качестве объекта манипулирования могут выступать наночастицы, нанотрубки, нанокристаллы, в том числе и нитевидные, и другие наномасштабные структуры. Манипулирование отдельными нанообъектами является важной и востребованной технологией при создании и исследовании сложных наноструктур, так как позволяет решать такие задачи как изучение конкретного, заранее выбранного объекта, распределение объектов по подготовленной подложке определенным образом, перенос объектов с подложки на подложку в заданное место, формирование сборок из различных объектов и многие другие. Несмотря на это, в настоящее время существует лишь небольшое количество методов, позволяющих манипулировать отдельными нанообъектами и переносить их с подложки на подложку, и все эти методы имеют различные ограничения и недостатки, поэтому создание новых методов микроманипулирования, особенно отличающихся универсальностью и гибкостью, является, несомненно, актуальной задачей на современном уровне развития науки и техники.

Данная работа посвящена созданию и исследованию двух методов создания наноструктур, которые реализуются в сканирующем электронном микроскопе и основываются на использовании сфокусированного электронного пучка. Первый метод заключается в новом способе манипулирования микро- и нанообъектами из проводящих и диэлектрических материалов, имеющих различную форму. Этот метод может быть использован, как при исследовании свойств самих нанообъектов, так и при создании и исследовании новых функциональных наноструктур для задач нанопластики, наномеханики, фотовольтаики и т.п.

Второй метод представляет собой новый литографический способ формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов без использования электронных резистов при помощи прямого воздействия сфокусированного электронного пучка, когда под действием наведенного локального электрического заряда осуществляется перемещение отдельных ионов с образованием нанокластеров на поверхности или в приповерхностной области диэлектрика.

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 и металлического острия.
- 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

одинокими нанообъектами на острие для сканирующей зондовой микроскопии.

- 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  $\sim 100$  нм при экспонировании фокусированным электронным пучком с энергией  $\sim 5$  кэВ и радиусом пятна фокусировки  $\sim 2$  нм обеспечивает перемещение проводящих и диэлектрических наночастиц диаметром  $\sim (50-500)$  нм.
2. Взаимодействие электрически изолированной (незаземленной) металлической иглы с радиусом скругления  $\sim 100$  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 упруго отраженных 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  $\sim 2$  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.

1. 39th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE-2013).
2. IV International Scientific Conference STRANN 2014.
3. XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ-2014).
4. International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2015".
5. Международная молодежная конференция Физика.СПб 2016.
6. CLEO: QELS\_Fundamental Science 2016.
7. V International Scientific conference STRANN 2016.
8. International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2016".
9. International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2016.
10. V Всероссийский конгресс молодых ученых.
11. International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2017.
12. XLVI Научная и учебно-методическая конференция Университета ИТМО.
13. 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 27 печатных трудах, из которых 14 входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования, 3 публикации в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов, 1 патент 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.

## Глава 1. Обзор литературы

Данная глава посвящена обзору и анализу существующих в настоящее время методов манипулирования одиночными микро- и нанообъектами, а также способов формирования наноразмерных структур на поверхности диэлектрических материалов. Рассматриваются их возможности и ограничения, преимущества и недостатки с точки зрения практического использования. Также в данной главе рассматриваются силы, действующие на одиночный нанообъект, находящийся на подложке внутри камеры сканирующего электронного микроскопа и экспонируемый сфокусированным электронным пучком.

### 1.1. Методы манипулирования одиночными микро- и нанообъектами

Оптический или лазерный пинцет [1] исторически является первым разработанным методом манипулирования отдельными микрочастицами. Лежащие в его основе физические механизмы хорошо изучены [2]. Данный метод нашел широкое применение при исследованиях отдельных частиц, создании различных устройств, таких как химические и биологические сенсоры. В основе метода лежит перемещение объектов вдоль градиента электрического поля световой волны лазера в результате взаимодействия данного поля с индуцированным дипольным моментом транспортируемого объекта.

Метод оптического пинцета успешно работает при манипулировании микронными частицами, однако главное ограничение данного метода связано с размерами транспортируемых объектов, которые должны быть сопоставимы с длиной волны управляющего лазера, то есть порядка микрона.

Манипулирование одиночными нанообъектами различных размеров может реализовываться при помощи сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ). При использовании данных приборов манипулирование отдельными частицами может

основываться на механическом [3–5], электростатическом [5; 6] или химическом [7–10] взаимодействии объекта и зонда.

Авторами работы [3] продемонстрировано манипулирование одиночными наночастицами с помощью механического воздействия на них СЗМ-кантилевера. Размещенные на кремниевой подложке латексные частицы диаметром 500 нм сканировались в полу-контактном режиме атомно-силового микроскопа (АСМ). Далее острие кантилевера подводилось к выбранной частице и смещалось вдоль одной оси с постоянной скоростью. Затем кантилевер отводился от подложки и вновь сканировал область в полу-контактном режиме. Таким образом получалось изображение результата манипулирования (Рисунок 1.1).

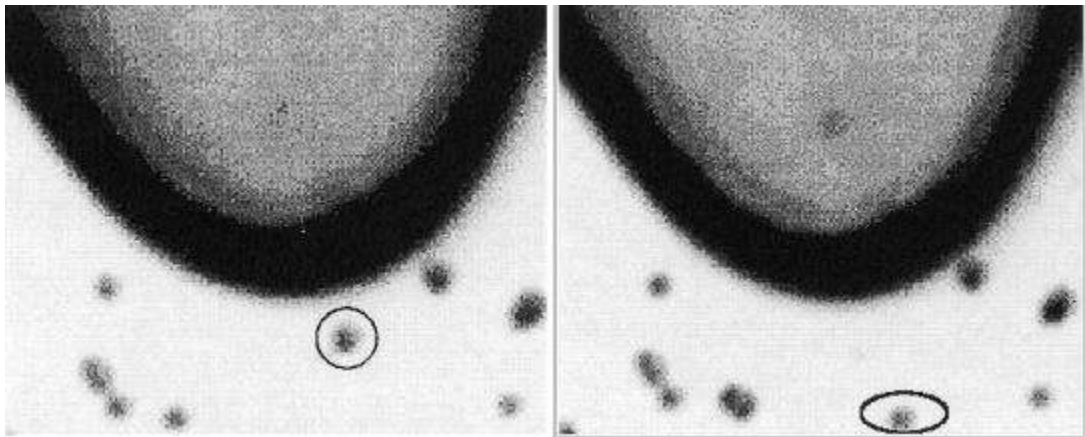


Рисунок 1.1 – Оптические изображения высокого разрешения, иллюстрирующие исходное положение частицы (слева) и результат механического перемещения частицы кантилевером (справа) [3]

В работе [4] показаны результаты механического перемещения коллоидных наночастиц CdSe/ZnS, диаметр которых составлял 5–8 нм. Также было продемонстрировано манипулирование наночастицами золота с диаметром 15 нм. Перемещение нанообъектов проводилось с помощью АСМ (Рисунок 1.2). Авторы работы отмечают, что на процесс манипулирования влияла асимметрия зонда, с помощью которого проводилось манипулирование, при этом было необходимо обеспечить механическую и термическую стабилизацию микроскопа. В случае манипулирования столь малыми наночастицами дополнительной сложностью

было то, что под действием сил адгезии частицы часто фиксировались на зонде и таким образом модифицировали радиус скругления его вершины.

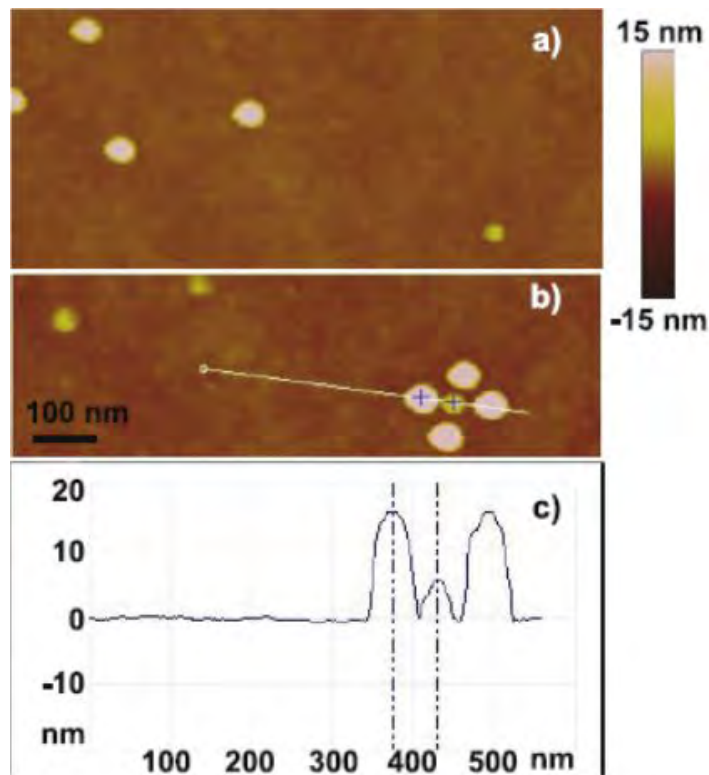


Рисунок 1.2 – АСМ-изображения структуры, представляющей собой сборку из частиц CdSe/ZnS и золота; (а) исходное расположение частиц перед манипулированием; (б) сформированная с помощью механического манипулирования сборка; (с) сечение, соответствующее линии, проходящей через сформированную сборку из наночастиц [4]

Другой класс методов перемещения наночастиц, основанный на применении СЗМ заключается в использовании электростатического взаимодействия между объектом и зондом. Данное взаимодействие обеспечивается с помощью приложения внешнего напряжения между подложкой с размещенными частицами и кантилевером [5; 6]. Авторами работы [6] продемонстрирован сбор с подложки на острие серебряных наночастиц с диаметром 30 нм, который проводился в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Золотая подложка с размещенными на ней наночастицами сканировались острием микроскопа, и при определенном режиме с соответствующими

значениями приложенного напряжения наблюдалось перемещение частиц на зонд. Это происходило под действием локализованного у острия неоднородного электрического поля. После этого было возможно просканировать область, с которой подхватывались частицы. На Рисунке 1.3 приведено изображение острия зонда с перемещенными на него частицами, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

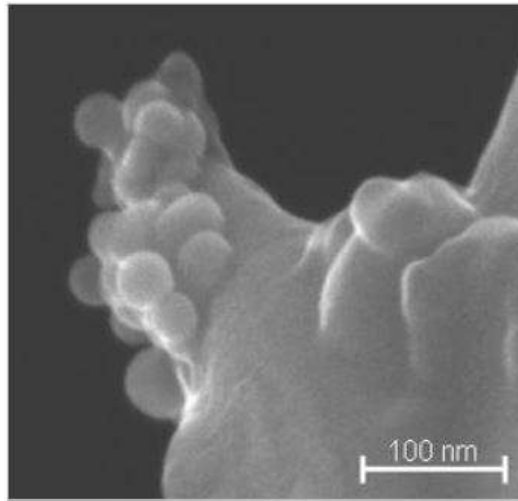


Рисунок 1.3 – СЭМ-изображение острия зонда, на который частицы перемещались с подложки под действием локализованного неоднородного электростатического поля [6]

В работе [5] показано использование электростатического механизма взаимодействия зонда и наночастицы, которое позволяло переносить одиночные частицы с помощью зонда и сбрасывать их в определенное место. Данный процесс осуществлялся следующим образом. Острие зонда подводилось к одиночной наночастице кремния диаметром около 30 нм. Далее между кантилевером и подложкой прикладывалась электрическая разность потенциалов, и, вследствие электростатического воздействия, частица притягивалась на острие. После этого кантилевер перемещался в выбранную область, где частица сбрасывалась с острия при повторной подаче напряжения (Рисунок 1.4).

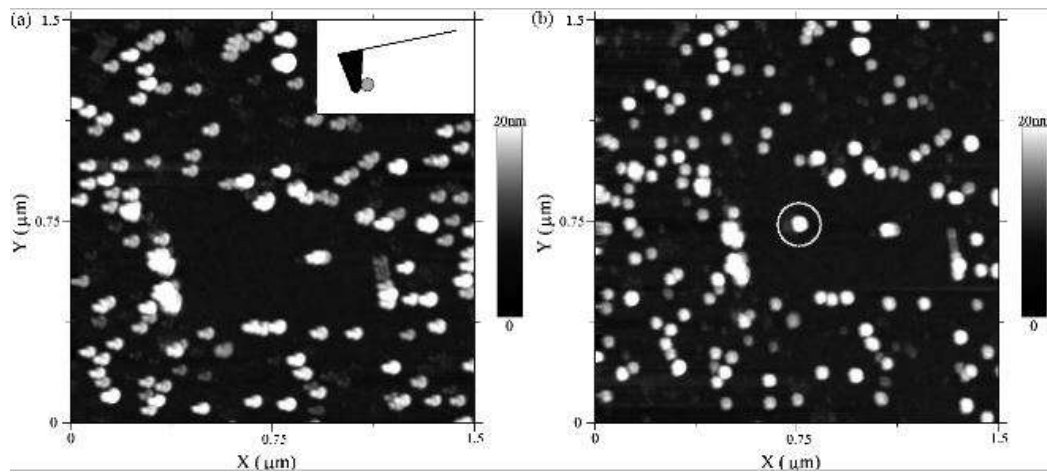


Рисунок 1.4 – СЗМ-изображения, иллюстрирующие процесс манипулирования одиночной наночастицей с помощью приложения напряжения между зондом и подложкой: (слева) частица находится на кантилере; (справа) частица сброшена с кантилера на подложку повторным приложением напряжения [5]

Одним из преимуществ манипулирования с помощью зондовых микроскопов является то, что при помощи СЗМ возможно не только перемещать объекты по подложке, но и фиксировать их на вершине зонда микроскопа. Таким образом возможно создавать специализированные зонды для СЗМ [7–10], предназначенные для решения определенных задач, таких как, например, исследования биологических объектов. Вследствие того, что при сканировании стандартным зондом с радиусом скругления около 10 нм биологические объекты могут повреждаться, для подобных исследований используются зонды, называемые также коллоидными, которые имеют на острие одиночную частицу известного размера. Такие зонды обеспечивают худшее пространственное разрешение, однако минимизируют воздействие на образец, и вследствие этого весьма востребованы в настоящее время.

Коллоидные зонды возможно создавать путем модифицирования стандартных СЗМ-зондов. Данная операция производится при помощи АСМ и заключается в приклеивании сферической частицы определенного размера на острие зонда.

В работах [7–9] продемонстрированы результаты модификации стандартных зондов, которая осуществлялась следующим образом. На подложку высаживались частицы необходимого размера, а также наносилась капля клея. Область с частицами сканировалась с целью выбора определенной частицы с подходящими параметрами. После этого кантилевер перемещался в каплю клея, далее подводился к выбранной частице, касался её и отводился от подложки. В зависимости от типа клея, далее зонд или просто просушивался (в случае эпоксидного клея) или же облучался ультрафиолетом (в случае УФ-затвердеваемых клеев). С помощью данной технологии созданы зонды с кварцевыми частицами диаметрами 5 мкм, 3,5 мкм, 250 и 650 нм (Рисунок 1.5). Представленные зонды использовались для определения модуля Юнга биообъектов, измерения их рельефа, изучения сил взаимодействия коллоидных частиц.

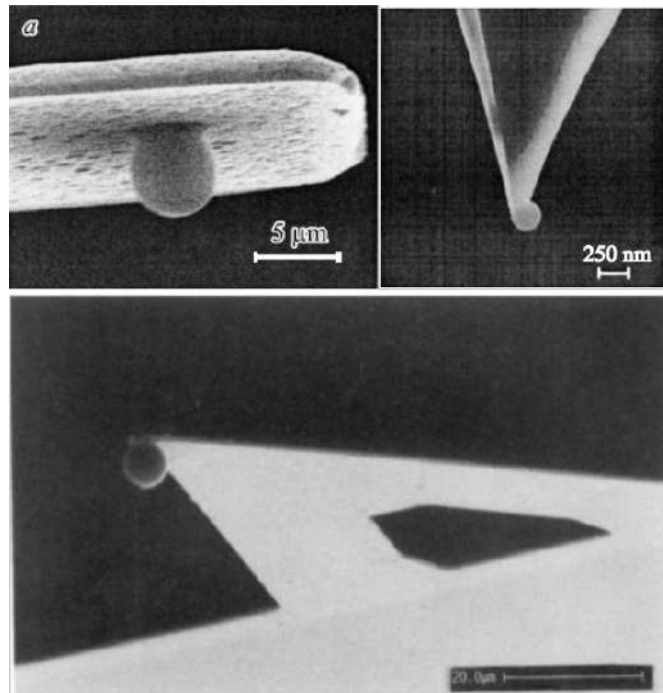


Рисунок 1.5 – СЭМ-изображения специализированных СЗМ-зондов, модифицированных размещенными на остриях частицами: (снизу) кварцевая частица, локализованная на вершине V-образного зонда [8]; (справа) кварцевая частица, зафиксированная с помощью клея UV 50 [9]; (слева) кварцевая частица, зафиксированная с помощью эпоксидного клея [7]



Еще один принцип создания специализированных зондов продемонстрирован в работе [10]. Авторы использовали стеклянные зонды, полученные нагревом и вытягиванием микрокапилляров, острие которых покрывалось аminosиланом. При подведении такого острия к высаженным на подложке частицам золота с диаметром 80 нм образовывались химические связи между аминогруппами силана и золотом. При вертикальном подводе зонда на частицу сформированные химические связи приводили к фиксации частицы на острие. Полученные таким способом зонды использовались в сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе (СБОМ) для исследований флуоресценции одиночных белков.

Несмотря на широкие возможности, манипулирование в СЗМ имеет существенное ограничение: один и тот же зонд используется как для воздействия на частицу, так и для определения результата манипулирования. Таким образом, данная стратегия реализуется не в реальном времени, а заключается в последовательном перемещении частицы и визуализации результата перемещения. Другой недостаток таких методов заключается в том, что сканирующие зондовые микроскопы не позволяют визуализировать сложные структуры с высоким аспектным соотношением, а также трехмерные объекты сложной геометрии. Кроме того, в процессе манипулирования в СЗМ невозможно в реальном времени визуализировать данный процесс и, соответственно, контролировать процесс и результат модификации зонда. Так, для решения задач по созданию модифицированных СЗМ-зондов методами СЗМ-манипулирования приходится прибегать к использованию СЭМ, что, несомненно, является недостатком с точки зрения технологичности. Например, Рисунки 1.3 и 1.5 представляют собой микрофотографии, полученные при помощи СЭМ.

Последняя группа методов микроманипулирования связана с манипулированием в сканирующих и просвечивающих электронных микроскопах (СЭМ и ПЭМ). Электронные микроскопы лишены недостатков и ограничений, присущих методу оптического пинцета и методам, реализуемым в СЗМ. Манипулирование в СЭМ и ПЭМ позволяет перемещать отдельные микро- и

наноразмерные частицы с точностью порядка единиц нанометров, одновременно наблюдая процесс и результат манипулирования в реальном времени с высоким пространственным разрешением. Условно, методы манипулирования, связанные с электронными микроскопами, можно разделить на три основные группы.

– Механическое манипулирование. Этот подход основывается на использовании микроманипуляторов (одного или нескольких одновременно), установленных в камере электронного микроскопа. Эти устройства могут иметь острие в виде заточенной иглы или же микрозахват, хотя возможны различные конфигурации [11; 12]. Точное позиционирование (вплоть до суб-нанометровых значений) в большинстве микроманипуляторов достигается за счет использования пьезоэлектрических движителей. В основе процесса манипулирования лежит механический контакт или адгезионное взаимодействие между острием манипулятора и объектом. С помощью микрозахватов возможно переносить объекты с подложки на подложку, однако обычно это сопровождается опасностью механического повреждения объекта манипулирования (Рисунок 1.6).

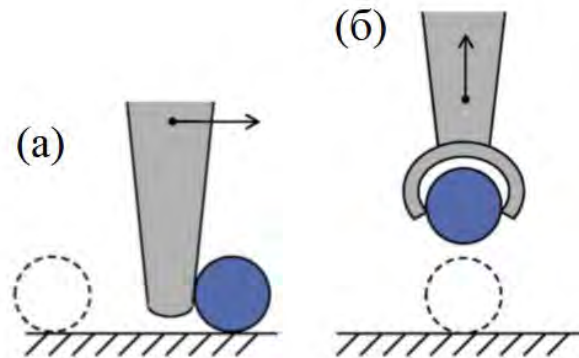


Рисунок 1.6 – Схематичная иллюстрация механического воздействия на объект: (а) перемещение острием манипулятора; (б) подхват и перенос с использованием микрозахвата

– Электростатическое манипулирование. В данном подходе манипулирование основывается на электростатическом взаимодействии между объектами, заряжаемыми под электронным пучком.

– Электромагнитное манипулирование. Этот метод основан на влиянии электромагнитной силы, созданной пучком пролетающих электронов.

На Рисунке 1.7 представлена схематичная иллюстрация трех основных методов манипулирования в электронном микроскопах. Тонкими красными линиями показан электронный пучок.

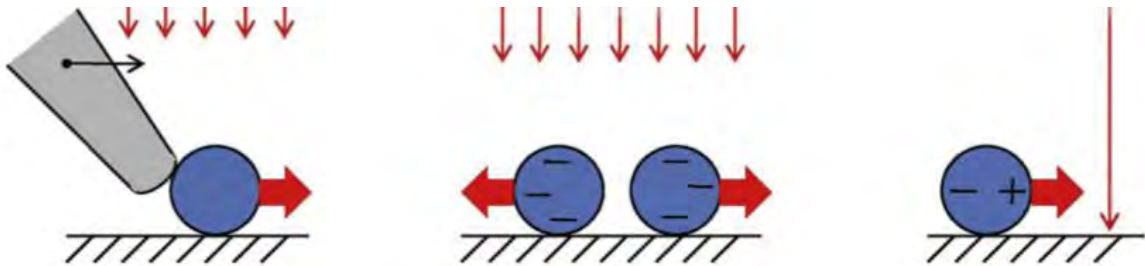


Рисунок 1.7 – Схематичная иллюстрация методов манипулирования в электронных микроскопах: (слева) механическое манипулирование (показано применение микроманипулятора одновременно с использованием электронного микроскопа для получения изображений); (по центру) электростатическое манипулирование (электронный пучок заряжает частицы, что приводит к их притягиванию или отталкиванию); (справа) электромагнитное манипулирование (электронный пучок создает электромагнитную силу, влияющую на частицу)

Механическое манипулирование — давно известный и хорошо развитый метод. В настоящее время существует множество публикаций по данной теме, в то время как электростатическое и электромагнитное манипулирование известно не так давно и изучено недостаточно подробно. Движение заряженных объектов под действием кулоновских сил ранее уже наблюдалось, однако, контролируемое электростатическое манипулирование не нашло широкого применения. Электромагнитный принцип манипулирования в свою очередь был экспериментально продемонстрирован всего несколько лет назад. Число публикаций, посвященных электростатическому и электромагнитному манипулированию очень невелико, хотя все они представляют большой интерес как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

Стоит отметить, что существуют и другие физические механизмы манипулирования частицами в электронных микроскопах. Например, нагрев нанокластеров электронным пучком может вызывать их движение [13] и сращивание [14]. Активация поверхностных связей электронным пучком также может приводить к движению нанокластеров [15]. В жидкостных ячейках под электронным облучением также наблюдалось движение частиц, отличное от броуновского [16; 17]. Некоторые исследования [18] описывают эффекты, связанные с движением объектов, наблюдаемые в электронных микроскопах, однако это движение не связано с воздействием микроманипулятора или с влиянием электронного пучка. Вышеуказанные публикации демонстрируют скорее самопроизвольное движение частиц чем контролируемое манипулирование.

Механическое манипулирование в сканирующем электронном микроскопе впервые было продемонстрировано в работе [19], где с помощью микроманипулятора полимерные микросферы были выложены в определенном порядке на подложке с помощью заточенного острия.

Стандартное применение манипуляторов в электронной микроскопии (а именно в дулучевых электронно-ионных машинах) — изготовление ламелл для ПЭМ [20]. При этом манипулятор используется для переноса вырезанной сфокусированным ионным пучком ламелли на ПЭМ решетку. Для осуществления механического перемещения перед окончательным отрезанием ламелль приваривается к острию манипулятора с помощью метода осаждения материала под действием электронного пучка.

С помощью иглы микроманипулятора возможно механически воздействовать на объекты и, например, прокалывать их. Так, в работе [21] стенки микрокапсул полимера прокалывались острой иглой микроманипулятора (Рисунок 1.8). Также на Рисунке 1.9 показана возможность подхватывать и переносить микронные частицы с помощью загнутого острия иглы микроманипулятора.

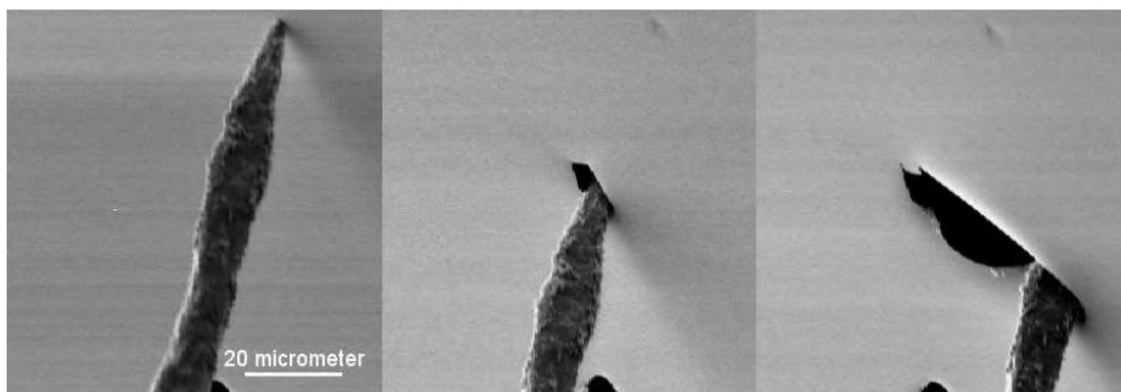


Рисунок 1.8 – СЭМ-изображения процесса прокалывания мембраны микрокапсулы [21]

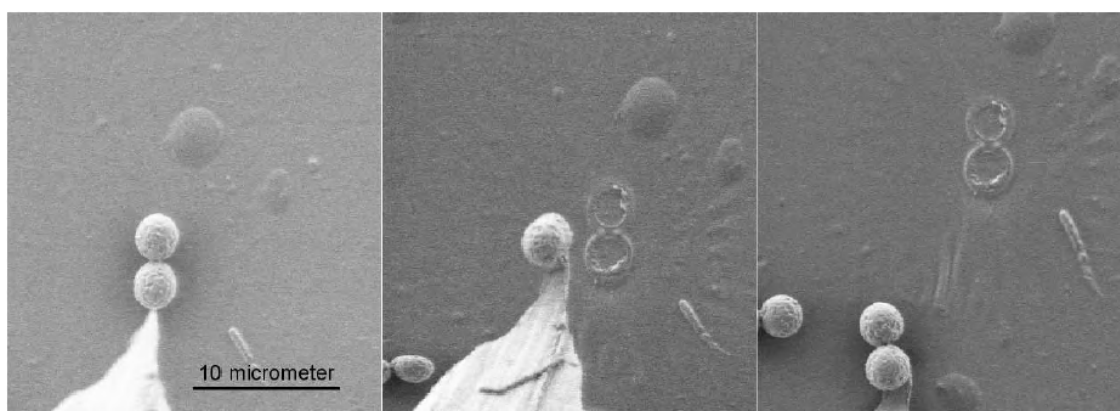


Рисунок 1.9 – СЭМ-изображения процесса переноса частиц [21]

Некоторые эксперименты могут потребовать использования микроманипуляторов более сложной конфигурации. В работе [22] авторы разработали роботизированный манипулятор с возможностью перемещения по 6 координатам, а авторы работы [23] продемонстрировали систему манипулирования, которая может быть загружена в камеру СЭМ через шлюз для загрузки образцов. Кроме того, микроманипуляторы могут использоваться и в ПЭМ, несмотря на ограниченность свободного пространства в камере. Например, в работе [24] разработана система, которая интегрируется в держатель ПЭМ. В работе [25] продемонстрирован захват и перемещение различных объектов микронных и субмикронных размеров с использованием системы манипулирования, собранной из четырех коммерческих установок Kleindiek MM3A-EM, монтированных в

СЭМ. Среди изучаемых нанообъектов были углеродные нанотрубки (Рисунок 1.10).

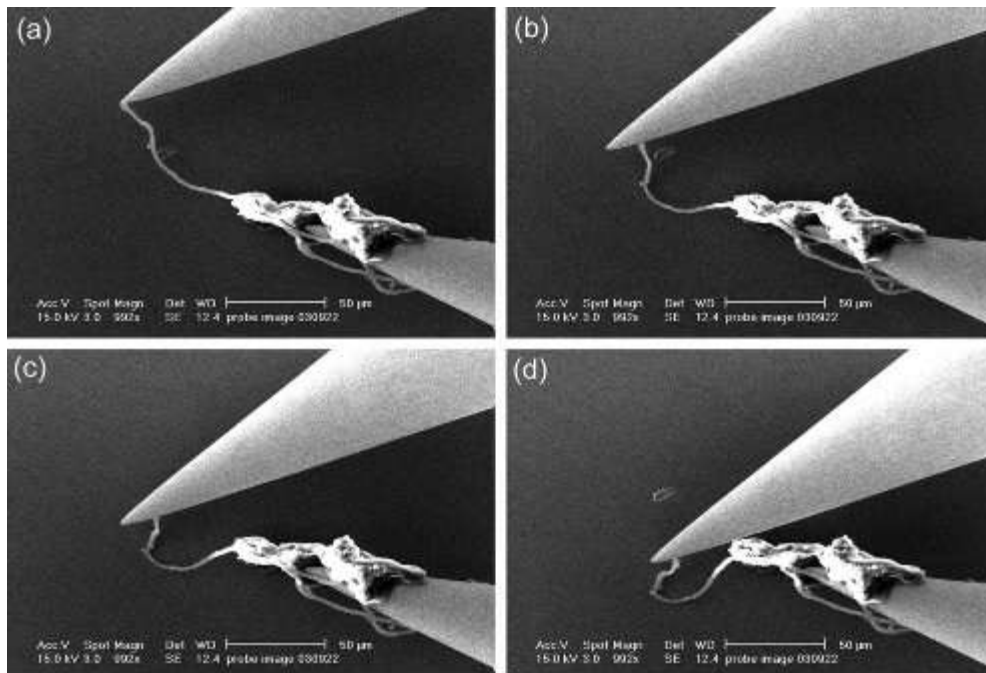


Рисунок 1.10 – Манипулирование углеродной нанотрубкой с помощью нескольких микроманипуляторов [25]

Микроманипуляторы могут быть оснащены не только острием на конце, но и микрозахватами. Захват может основываться на различных физических эффектах: пьезоэлектрических [26], электростатических [27], электротермических [28] или на эффекте памяти формы [29]. Например, авторами работы [29] показана возможность захвата, переноса и сброса микронных частиц с помощью созданного ими пьезоэлектрического манипулятора (Рисунок 1.11).

Кроме заточенного острья и микрозахватов на конце микроманипулятора может быть размещен СЗМ кантилевер, обладающий радиусом скругления вершины порядка 10 нм. Так, например, авторы работы [30] использовали СЗМ-кантилевер на конце манипулятора для подхвата углеродных нанотрубок. В ходе эксперимента острие кантилевера подводилось к отдельной нанотрубке, касалось её, и за счет сил адгезии нанотрубка фиксировалась на кантилевере.

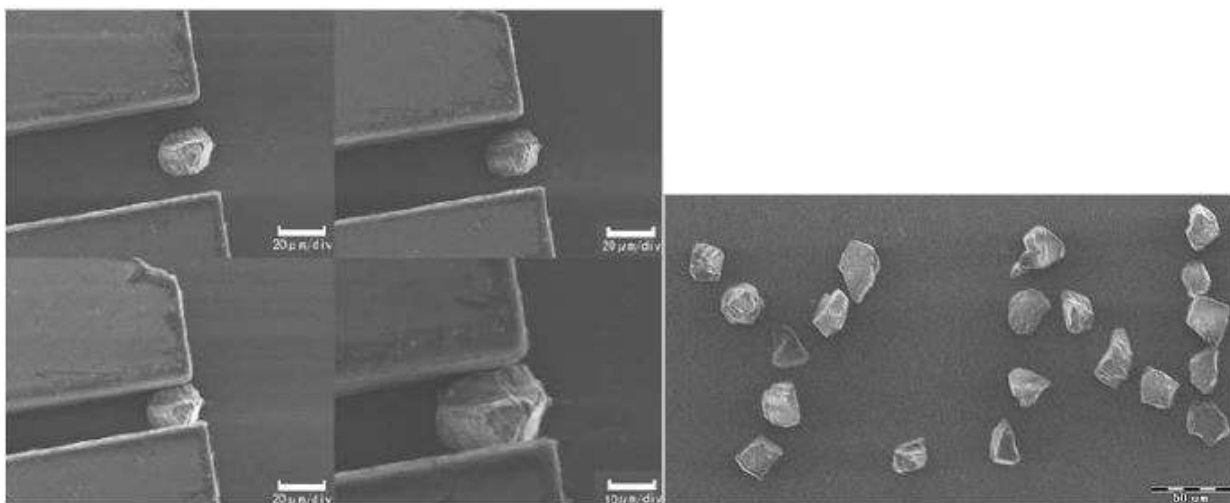


Рисунок 1.11 – (слева) Процесс захвата частицы; (справа) микрофотография результата манипулирования [29]

Все операции, связанные с использованием механических микроманипуляторов в электронных микроскопах, осуществляются при контроле оператором процесса перемещения. Однако, в настоящее время процесс манипулирования может выполняться автоматически, когда система проводит манипулирование самостоятельно, контролируя перемещения с помощью технического зрения. Такая система автоматического манипулирования работает быстрее чем оператор и не зависит от его навыков и умений. Первая подобная система для СЭМ была сконструирована авторами работы [31], которые продемонстрировали подхват и перенос 30 мкм металлических сфер. Движения острия манипулятора основывались на системе распознавания изображений, которая использовала отфильтрованные СЭМ-изображения для детектирования краев объектов. Более того, датчик силы давал информацию о процессе перемещения. Подобная автоматическая система показана в работе [32] и использована для перемещения углеродных нанотрубок.

Другое классическое применение микроманипуляторов — это обеспечение электрических контактов к определенной точке на поверхности микро- и нанообъектов, которые, как правило, одномерные (нанотрубки, нановискеры) для исследований их электрических характеристик. В данном конкретном примере нет необходимости в перемещении объектов, однако во многих исследованиях,

связанных с изучением характеристик одиночных нанобъектов, она может присутствовать. Манипулирование может быть использовано для механической деформации объектов с целью изучения зависимости электрических характеристик от степени деформации, или для созданияборок из объектов для исследования составных структур. Например, в работе [33] изучались электрические свойства многостенных углеродных нанотрубок в СЭМ, оснащенный двумя микроманипуляторами. В частности, исследовалась полевая эмиссия одиночной нанотрубки при закреплении её на одном острие, одновременно с расположением другого острия манипулятора в нескольких микронах от её свободного конца. В работе [34] также исследовались электрические характеристики углеродных нанотрубок и, в частности, были получены вольт-амперные характеристики, зависящие от степени изгиба одиночной нанотрубки. При этом деформация и контроль величины изгиба нанотрубки осуществлялись с помощью микроманипулятора. Работа [35] посвящена исследованию вольт-амперных характеристик изогнутой ZnO нанопроволоки. Эксперимент проводился в ПЭМ, оснащенный держателем с пьезоманипулятором. Использование ПЭМ с высоким разрешением позволило определить кристаллическую структуру изогнутой нанопроволоки, которая влияла на электрические свойства (Рисунок 1.12).

Механическое микроманипулирование также может быть применено при исследованиях твердости нанобъектов. К примеру, в работе [36] экспериментально измерялся модуль Юнга углеродных нанотрубок, полученных разными методами. Устройство для измерения модуля Юнга было установлено в ПЭМ и состояло из неподвижного столика с образцом и столика с пьезоэлектрическими подвижками, к которому был прикреплен СЭМ кантилевер. Измерение основывалось на сгибании нанотрубки под действием приложенной внешней силы. В работе [37] также измерялся модуль Юнга углеродной нанотрубки, а в работе [38] с помощью датчика силы измерялся модуль Юнга и предел текучести одиночных серебряных нанопроволок.



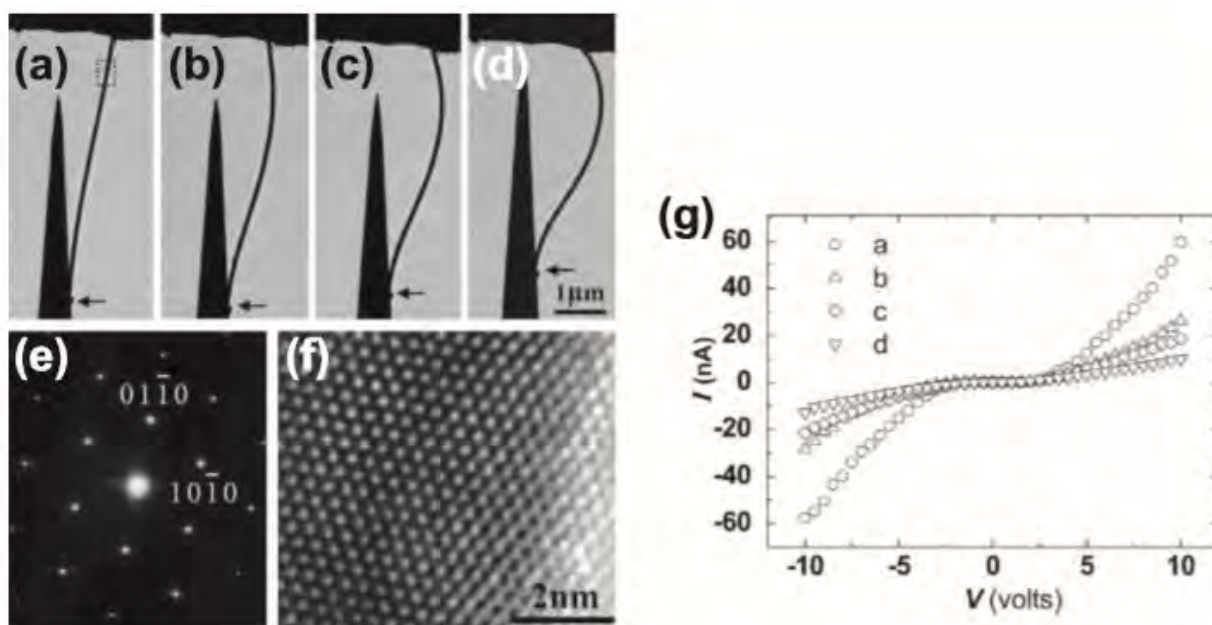


Рисунок 1.12 – Измерение вольт-амперных характеристик ZnO нанопроволоки при изгибе с помощью пьезоманипулятора, интегрированного в держатель образца ПЭМ [35]

В упомянутой выше работе [22] авторами продемонстрировано измерение механических характеристик углеродных нанотрубок, прикрепленных к СЗМ кантилеверу с помощью технологии осаждения материала под электронным пучком (Рисунок 1.13). Подхват нанотрубки на острие кантилевера осуществлялся за счет приложения к нему внешнего напряжения и последующего притяжения нанотрубки.

Измерения трения на наноуровне также могут быть произведены с помощью манипулирования в электронных микроскопах. Серия работ [39-43] представляет результаты исследований трибологических свойств различных нанобъектов. В экспериментах использовалась система, состоящая из СЗМ кантилевера, приклеенного к датчику силы, представлявшему собой кварцевый резонатор. Авторы изучали трение покоя золотых частиц диаметром 150 нм. Также объектами исследований были нанопроволоки ZnO и CuO. В частности, исследовалась зависимость трения покоя нанобъектов от степени шероховатости поверхности.

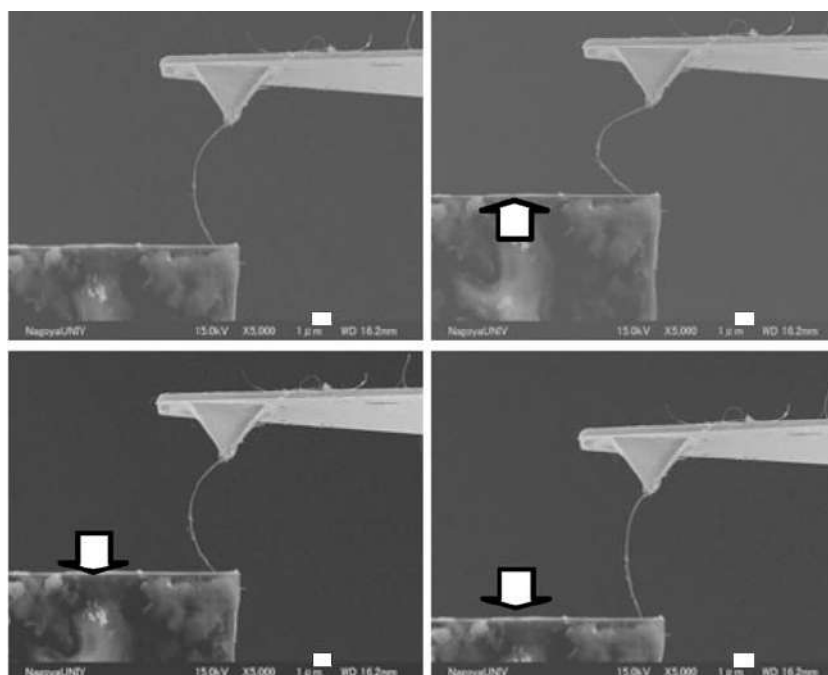


Рисунок 1.13 – Процесс сгибания углеродной нанотрубки с помощью микроманипулятора и СЭМ кантилевера [22]

Кроме того, авторы провели исследование трибологических характеристик наногантелей, которые отличались от нанопроволок меньшей площадью контакта и адгезией. Были продемонстрированы различные типы движения наногантелей (скольжение, кручение, перекачивание). Другой пример использования микроманипулятора и кварцевого резонатора в качестве датчика силы продемонстрировано в работе [44]. Авторы исследовали межслоевое трение в нанотрубках нитрида бора. В процессе эксперимента нанотрубка, прикрепленная к датчику силы с одной стороны и к острию манипулятора с другой, разрывалась, а сила в свою очередь измерялась с помощью кварцевого резонатора (Рисунок 1.14).

В соответствии с названием методы электростатического манипулирования в СЭМ основаны на электростатическом взаимодействии между объектами, заряженными под действием электронного пучка. Следует отметить, что обычно случайное перемещение или деформация образцов вследствие зарядки является нежелательным эффектом, который иногда наблюдается при взаимодействии пучка электронов с объектом визуализации.

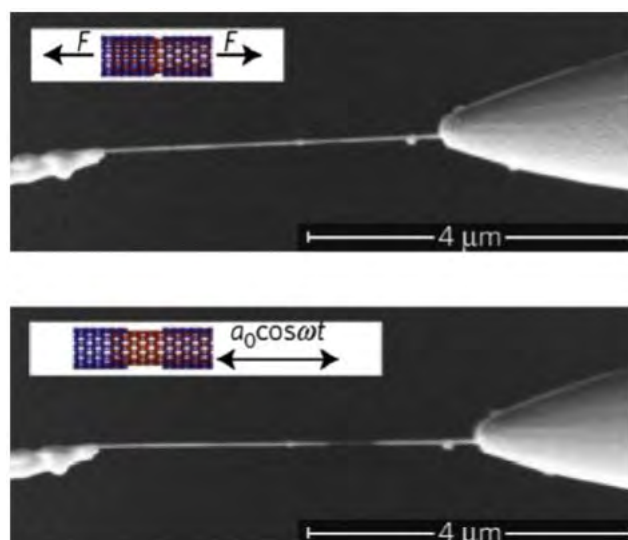


Рисунок 1.14 – Процесс разрыва нанотрубки нитрида бора [44]

Данный эффект включает в себя, например, внезапное смещение диэлектрических частиц во время получения СЭМ-изображений или разрыв тонкой пленки в случае ПЭМ. Однако, эффект зарядки образца может быть также использован для реализации контролируемого движения, то есть манипулирования.

В одной из первых работ, посвященной данной тематике [45] авторы изучали эффект зарядки полистироловых и стеклянных сферических частиц с диаметром 10 мкм, расположенных на покрытой золотом решетчатой подложке, при получении СЭМ-изображений. Общий заряд, накопленный частицей, был определен как  $10^{-12}$  Кл, что было оценено исходя из искажений СЭМ-изображения. Когда подложка наклонялась под углом в  $17^\circ$ , то наблюдалось направленное катящееся движение частиц (Рисунок 1.15).

Более того, в случае, когда использовался низкоэнергетический пучок электронов (10 кВ), сферические частицы катились вверх по подложке, в то время как при высоких энергиях пучка (20 кВ) наблюдалось движение вниз по подложке. Данный эффект проявился вследствие момента силы, произведенного силами притяжения между отрицательным зарядом в частице и индуцированным зеркальным зарядом в проводящей подложке. Это объясняет движение вверх по

подложке при экспонировании пучком электронов с энергией 10 кВ, которое проиллюстрировано на Рисунке 1.15.

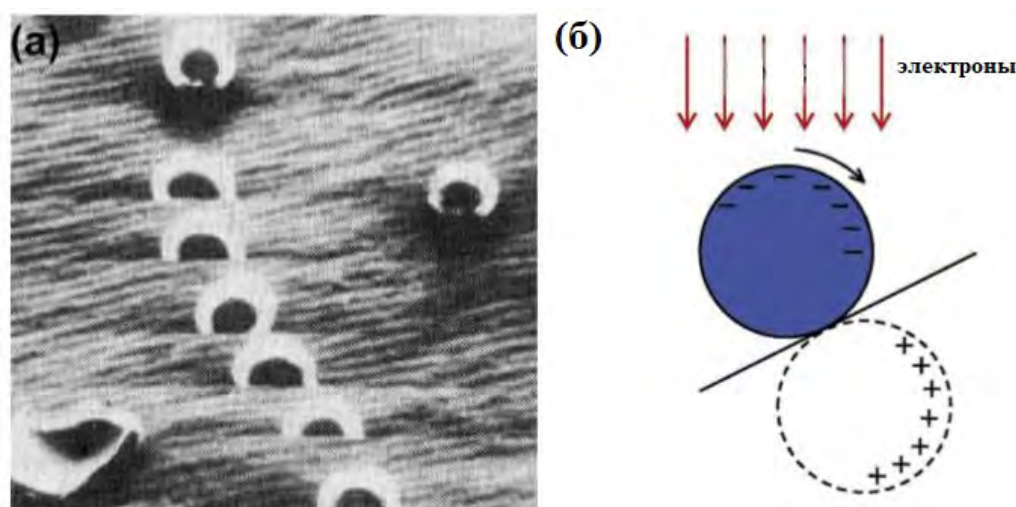


Рисунок 1.15 – (а) Качение сферической полистироловой частицы, наблюдаемое на одном СЭМ-изображении с сорокасекундным временем получения изображения [45]; (б) схематичная иллюстрация механизма движения вверх по подложке, происходящего под действием момента силы, который создается силами притяжения между зарядом частицы и зеркальным зарядом в подложке в случае когда она находится под углом к оси пучка

Движение по подложке вниз при экспонировании пучком электронов с энергией 20 кВ происходило вследствие более глубокой локализации отрицательного заряда внутри частицы. В результате, момент силы оказывался обратным. Авторы данной работы также провели теоретическое изучение эффекта для определения качественной зависимости момента и скорости качения частицы от угла наклона подложки.

Другая работа посвящена контролируемому изгибу кремниевых нанопроволок под действием электронного пучка [46]. Авторы получали изображения пары нанопроволок, выращенных на кремниевой подложке, и обнаружили, что расстояние между нанопроволоками увеличивается при увеличении тока пучка и времени сканирования. После окончания облучения

электронным пучком, расстояние между проволоками немедленно возвращалось к исходному значению. Авторы предположили, что движение было вызвано кулоновской силой, возникающей между нанопроволоками, так как заряд накапливался в слое  $\text{SiO}_2$ , который всегда покрывает кремниевые наноструктуры, а проводящая кремниевая сердцевина обеспечивала быстрое стекание заряда после завершения облучения электронным пучком.

Как показано в работе [47] массивы заряженных областей на диэлектрической подложке, сформированные с помощью локального экспонирования в СЭМ, могут быть использованы для упорядочивания наночастиц. На первом этапе кремниевые подложки со слоем  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 6 мкм экспонировались электронным пучком с энергией 6 кВ для создания массива областей с отрицательным зарядом. Далее эти подложки загружались в камеру синтеза Pd наночастиц в аргоновой атмосфере. Метод синтеза обеспечивал формирование положительно заряженных наночастиц. В итоге Pd наночастицы формировались предпочтительно в областях с отрицательным зарядом, созданным предварительным экспонированием в СЭМ (Рисунок 1.16).

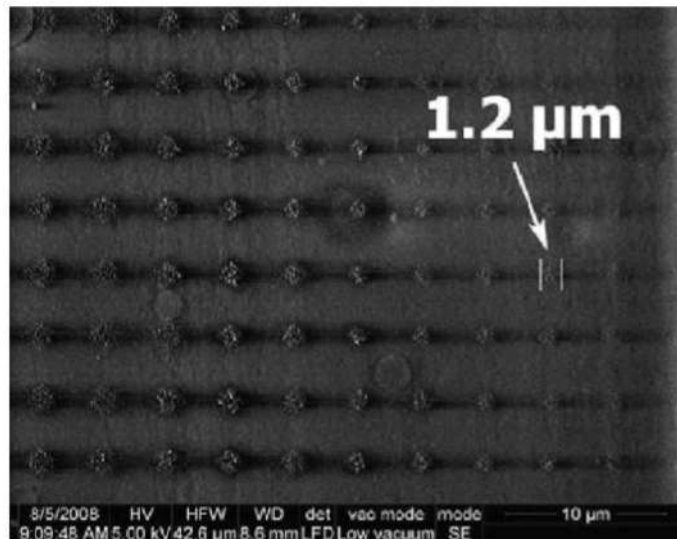


Рисунок 1.16 – Положительно заряженные наночастицы, расположенные на массиве отрицательных зарядов, созданных электронным пучком на покрытой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  кремниевой подложке [47]

Электростатическое манипулирование под действием зарядов, созданных при взаимодействии со сфокусированным электронным пучком может реализовываться также и в ПЭМ. Среди работ, посвященных данной тематике можно выделить работы [48; 49], однако в них продемонстрированы явления, относящиеся скорее к неконтролируемым самопроизвольным перемещениям, чем к манипулированию.

Методы электромагнитного манипулирования основаны на воздействии на объект электромагнитной силы, создаваемой быстрыми электронами. Основные физические аспекты, связанные с возможностью такого манипулирования были рассмотрены в теоретической работе [50] и заключаются в следующем. Быстрый электрон представляет собой источник градиентного электромагнитного поля, обладающего широким спектром составляющих в своем частотном Фурье-спектре. Пролетая в окрестности металлической или диэлектрической частицы, данное поле поляризует её. Получающиеся в итоге (в основном, мультипольные) возбуждения поверхностные заряды, вызванные поляризацией, взаимодействуют с полем источника, вызывая резкий импульс электромагнитной силы в момент пролета электрона. Таким образом при приближении сфокусированного электронного пучка к частице возникает квазинепрерывная, усредненная по времени сила, которая может быть использована для перемещения частицы (Рисунок 1.17).

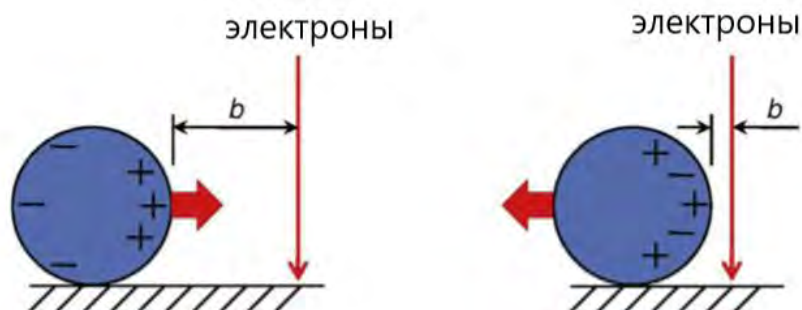


Рисунок 1.17 – Схематическая иллюстрация электромагнитной силы, действующей на частицу при пролетании электрона. Сила может быть как притягивающей, так и отталкивающей, в зависимости от параметра  $b$ . Данная модель была предложена в работе [51]

Первое экспериментальное подтверждение данного эффекта было получено в работе [52] с применением ПЭМ. Вследствие механизма, похожего на оптический захват частиц в оптическом пинцете, подобное электромагнитное манипулирование известно как «электронный захват» или «электронный пинцет». Однако, в отличие от оптического пинцета, который может использоваться при манипулировании субмикронных или еще больших по размеру частиц, электронный пинцет может работать с гораздо меньшими объектами с размером вплоть до 1 нм. Современные разработки и широкое использование ПЭМ с коррекцией aberrаций, позволяющие достичь субангстремного разрешения, подталкивают к дальнейшему экспериментальному исследованию эффекта электронного пинцета [53].

Авторы работы [52] продемонстрировали манипулирование кристаллической алюминиевой наносферой с диаметром 70 нм в Al-Si расплаве при наблюдении в ПЭМ с ускоряющим напряжением 200 кВ. Движение наночастицы происходило при перемещении точки фокусировки пучка электронов или при неподвижном пучке и движущемся столике с образцом. Также наблюдалось вращение частицы под действием электромагнитного поля. Эффекты были связаны с возникновением импульса, возникшего в результате взаимодействия частицы с электромагнитным полем быстрых электронов к плавающей в расплаве алюминиевой наносфере. Авторы заявили о достаточно большом значении импульса, которое было оценено исходя из измеренной скорости движения наносферы.

Манипулирование одиночными наночастицами с использованием электронного пучка также может быть реализовано в жидкостной ячейке [54]. Жидкостная ячейка содержала раствор с золотыми частицами, имеющими диаметр 10 нм, локализованный между двумя мембранами из нитрида кремния. Для проведения манипулирования, электронный пучок с энергией 120 кВ фокусировался в точку с диаметром в диапазоне 50—200 нм. Одиночная частица захватывалась внутри пучка и двигалась, следуя его смещению (Рисунок 1.18).



Некоторое броуновское движение также наблюдалось, но при этом частица не покидала область фокусировки пучка. Авторы предположили, что примерная сила захвата, создаваемая электронным пучком, должна быть порядка нескольких пН.

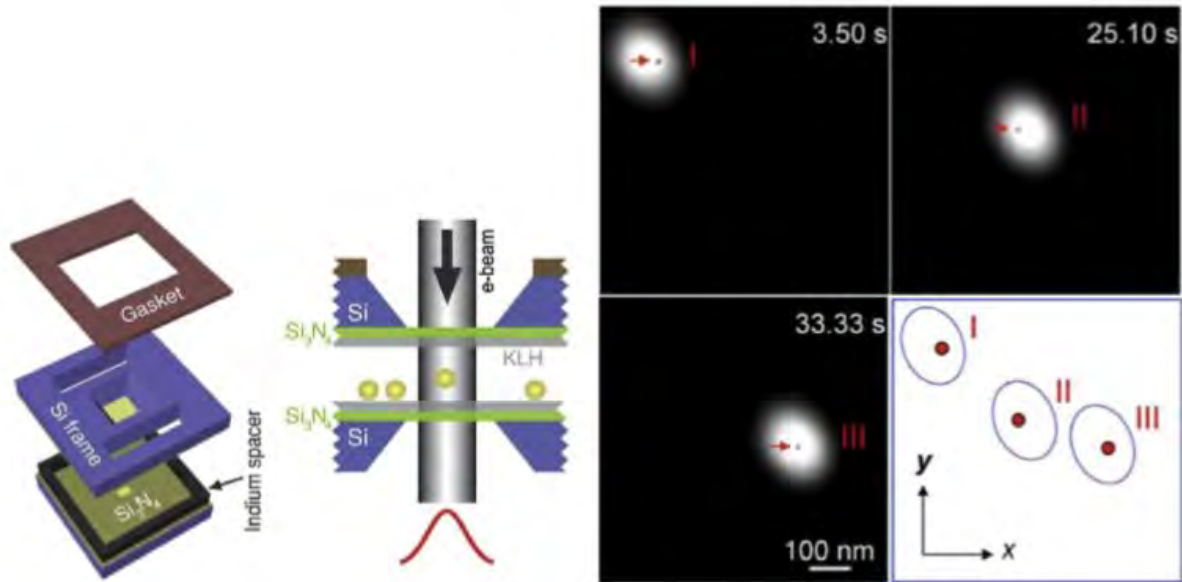


Рисунок 1.18 – Схематичная иллюстрация манипулирования наночастицей внутри жидкостной ячейки в ПЭМ (слева), и изображения, демонстрирующие движение одиночной золотой наночастицы, которая следует перемещениям электронного пучка (справа) [54]

Также возможно проведение электромагнитного манипулирования наночастицами на подложке в условиях высокого вакуума. Однако, данный метод был продемонстрирован только для частиц, имеющих размер в несколько нанометров. Например, в работах [51; 55] заявлены экспериментальные результаты контролируемого перемещения золотых кластеров по углеродной подложке в результате воздействия электронов с энергией 120 кВ. Кластеры наблюдались в ПЭМ, оснащенный корректором aberrаций в режиме сканирования. Электронный пучок останавливался в начале каждой линии у левого края области сканирования, производя воздействие на кластер. Расстояние между левым краем кадра и кластером было критичным для процесса манипулирования. При среднем значении этого расстояния одиночный кластер с



диаметром 1,5 нм двигался к левому краю кадра, так как на него действовала сила притяжения, созданная пучком электронов, в то время как при малом значении расстояния между краем кадра и кластером, последний двигался в обратном направлении ввиду действия отталкивающей силы (Рисунок 1.19).

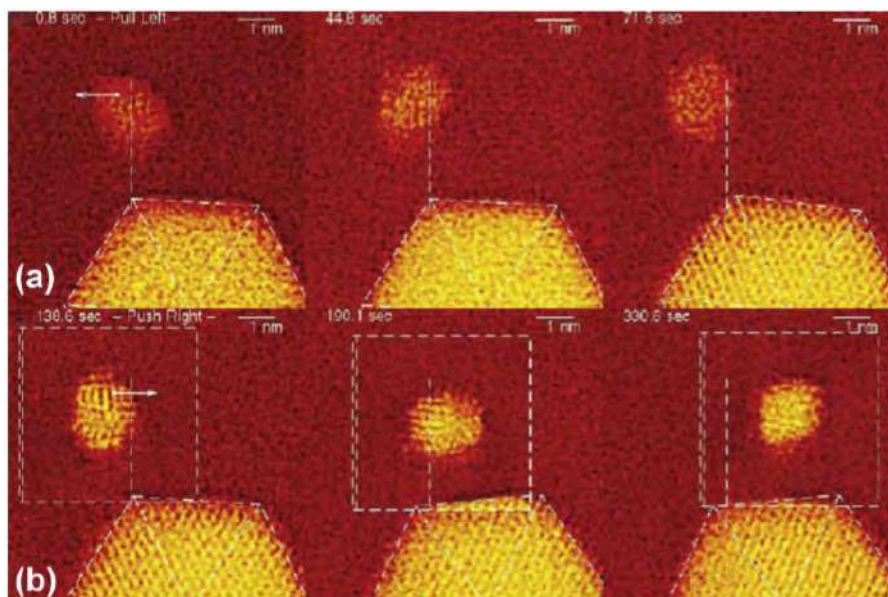


Рисунок 1.19 – Контролируемое перемещение 1,5 нм кластера золота: притягивание к левому краю кадра в случае расстояния до кластера в 4,5 нм (сверху) и отталкивание в случае расстояния от края кадра до кластера около одного нм (снизу) [55]

Дополнительные эксперименты были проведены с парами кластеров, в которых притягивание и отталкивание между кластерами наблюдалось в зависимости от расположения электронного пучка. Эффект перемещения был связан авторами с влиянием электромагнитного поля пролетающих электронов, которое вызывало поляризацию частиц и создавало силы притяжения на относительно больших расстояниях между электронным пучком и частицей и отталкивающие силы при меньших.

Итак, на основании приведенного выше обзора работ можно сделать вывод о том, что манипулирование одиночными наноразмерными объектами является одним из активно развивающихся методов современных нанотехнологий. Особенно актуальны методы, позволяющие подхватывать, переносить и

сбрасывать частицу с подложки на подложку. Несмотря на то, что манипулирование нанообъектами может реализовываться в различных установках, методы, основанные на использовании СЭМ обладают, по нашему мнению, наиболее широкими возможностями. При этом использование электростатического механизма манипулирования в СЭМ минимизирует повреждение нанообъектов в процессе перемещения, однако данный механизм в настоящее время недостаточно изучен.

## **1.2. Методы создания наноструктур на поверхности диэлектрических материалов**

В связи с активным развитием нанофотоники, связанной с использованием диэлектрических материалов (all-dielectric photonics), создание наноразмерных структур на их поверхности в настоящее время является актуальной задачей в сфере нанотехнологий [56–59]. Использование методов, направленных на формирование наноструктур на поверхности диэлектрических материалов, позволяет создавать различные устройства, такие как наноантенны, волноводы, резонаторы, сенсоры, метаповерхности [60–66], которые в свою очередь могут находить применение в биологии [67; 68] и микроскопии [69; 70].

При создании наноструктур могут применяться различные литографические методы, химические, лазерные и другие [71; 72]. Однако, самыми распространенными способами создания наноструктур заданной конфигурации на поверхности диэлектрических материалов являются литографические методы, реализующиеся в различных технологических установках. К таким методам можно отнести лазерную фотолитографию, фотолитографию с шаблоном, ионно-лучевую литографию, литографию в СЭМ, электронно-лучевую литографию и другие [73]. Фотолитография является универсальным методом для изготовления микроразмерных структур, однако её применение при создании наноразмерных структур ограничено достигаемым пространственным разрешением, которое

связано с длиной волны экспонирующего резист излучения. Применение фотолитографических установок с источником излучения в спектральной области глубокого ультрафиолета позволяет преодолевать данное ограничение [74], однако сложный технологический процесс, необходимость использовать шаблоны в случае проекционной фотолитографии и относительно невысокая скорость создания структур методом лазерной литографии делают данную группу методов малоприменимой для решения задач по формированию наноразмерных структур на поверхности диэлектриков. Литография с помощью сфокусированного пучка ионов позволяет создавать различные наноразмерные структуры в том числе и на непроводящих подложках с высоким разрешением [75–78]. В основе ионно-лучевой литографии лежит распыление материала под действием сфокусированного пучка тяжелых ионов (в большинстве случаев используются ионы галлия). При проведении литографии с помощью пучка ионов нет необходимости в использовании резистов или шаблонов, однако данное преимущество нивелируется медленной скоростью формирования структур. Пример наноструктуры, созданной на поверхности непроводящего образца методом ионно-лучевой литографии показан на Рисунке 1.20.

Модификация поверхности диэлектрических материалов возможна при реализации литографии в СЗМ [79; 80]. Создание наноструктур при использовании диэлектрических материалов может происходить в режиме силовой зондовой литографии за счет механического воздействия острия зонда на поверхность образца. Данный метод ограничен тем, что многие диэлектрические материалы имеют высокую твердость, вследствие чего при проведении силового воздействия острием зонда последний может затупляться. Кроме силовой литографии в СЗМ может реализовываться локальное анодное окисление. При локальном окислении к зонду прикладывается электрическое напряжение вызывающее электрохимическую реакцию в слое адсорбированной на поверхности подложки воды, что приводит к образованию окисного слоя в области под острием.

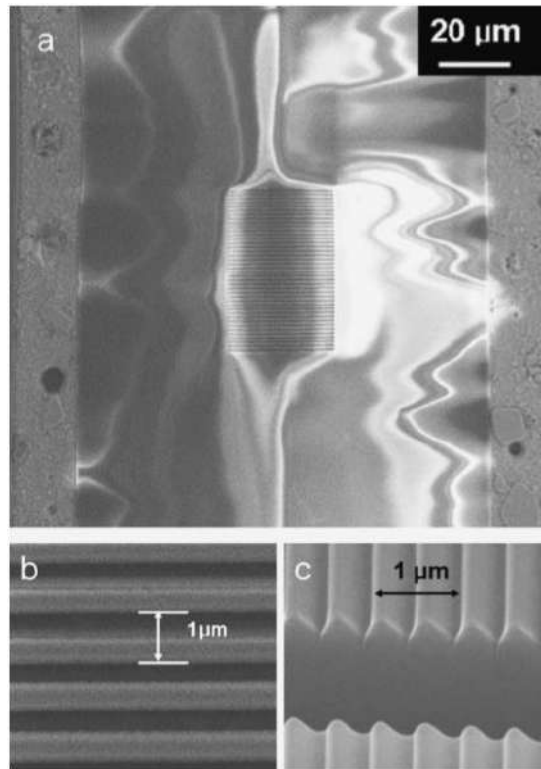


Рисунок 1.20 – СЭМ-изображения наноразмерной решетки, изготовленной на боковом срезе полированного оптического волокна с помощью ионно-лучевой литографии [78]

С точки зрения создания наноструктур, среди всех механизмов воздействия на диэлектрические материалы стоит отдельно выделить воздействие электронного пучка. Возможность фокусировать электронный пучок в пятно с размером несколько ангстрем, а также многообразие механизмов взаимодействия электронного пучка с веществом сделали электронную литографию одним из основных методов создания наноразмерных структур разного рода [81].

В основе электронной литографии лежит способность электронного пучка изменять структуру вещества. В материалах, называемых электронными резистами, пучок электронов способен разрушать внутренние связи, или, наоборот, усиливать их. После подобной модификации весь резист обрабатывается в специальных растворах-проявителях, после чего облученные участки или удаляются из-за разрушения связей, или же удаляются все необлученные области резиста в случае усиления связей под действием пучка. Далее, используя проявленный электронный резист в качестве маски, можно

модифицировать подложку локально в областях, свободных от резиста с помощью травления или напыления. После этого резист удаляется, и на исходной подложке остаются сформированные структуры, геометрические параметры которых были заданы траекторией перемещения электронного пучка. С помощью метода электронной литографии возможно создавать наноструктуры с минимальным размером элемента около одного нанометра [82–84]. Электронная литография обладает многими достоинствами, такими как высокая скорость воздействия, высокое разрешение, широкая номенклатура резистов и проявителей. Однако данный метод имеет и недостатки, например, сложный технологический процесс. Для создания наноструктур необходимо нанести на подложку резист, облучить его сфокусированным электронным пучком, проявить облученные области резиста, произвести травление или напыление, убрать оставшийся резист. Все перечисленные операции требуют отдельных подготовительных операций. Так, от режима нанесения резиста, его характеристик и качества, а также от того насколько хорошо он может быть удален с подложки после напыления или травления во многом зависят параметры и качество создаваемых наноструктур. На Рисунке 1.21 представлены изображения диэлектрических наноструктур, полученных методом электронно-лучевой литографии.

Использование в качестве резистов специальных веществ, структура которых изменяется под действием пучка электронов, позволяет решать различные задачи. Так в работе [85] в качестве резиста использовалось специальное вещество, позволившее создавать на поверхности подложки структуры из сульфида цинка с минимальным размером одиночного элемента около 10 нм без напыления или травления. В работе [86] использование резиста на основе фуллеренов позволило достичь высокого разрешения при проведении литографии.

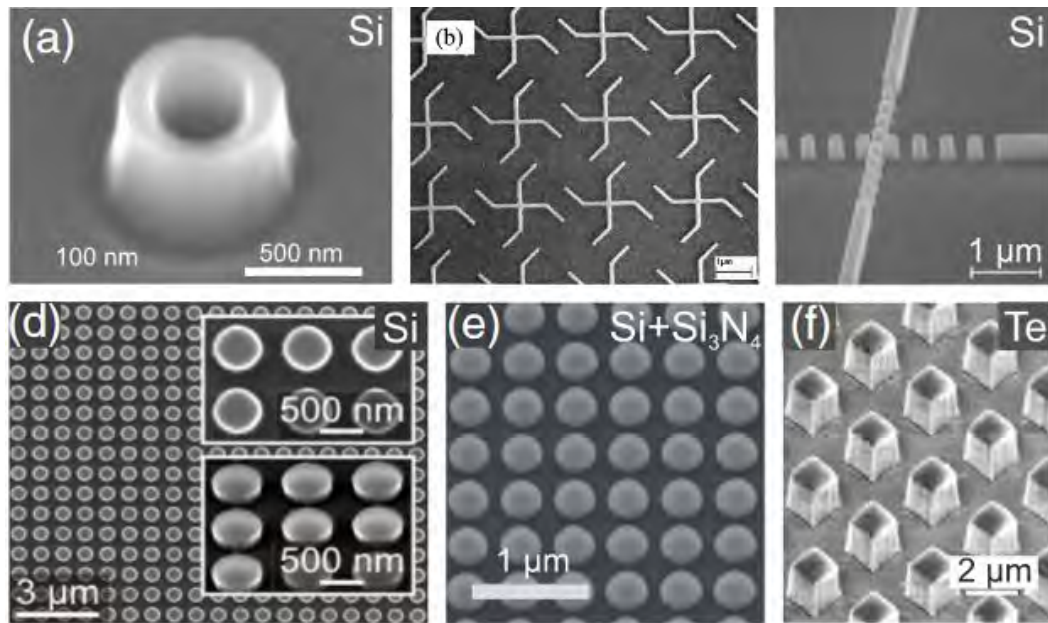


Рисунок 1.21 – СЭМ-изображения различных диэлектрических наннструктур, изготовленных с помощью электронно-лучевой литографии [60]

Отдельным ограничением метода электронной литографии является то, что поверхности диэлектрических материалов, находящиеся под резистом, заряжаются под действием электронного пучка, а образованный заряд в свою очередь влияет на пучок электронов, отклоняя его, и, соответственно становится невозможным облучить нужные области резиста, не облучив соседние. Кроме того, при неконтролируемой зарядке существенно падает пространственное разрешение данного метода. В качестве решения данной проблемы поверх резиста наносят тонкие проводящие слои, не влияющие на пучок электронов, но обеспечивающие сток заряда. Это могут быть как тонкие слои металлов, так и специализированных полимеров. Однако, использование данного типа веществ также связано с различными ограничениями, связанные с оптимальным режимом их нанесения на резист, их качеством и высокой стоимостью. Другим путем решения проблемы проведения электронной литографии на непроводящих подложках является напыление поверх резиста тонкого (около 5–10 нм) слоя металла, например, золота, который практически прозрачен для электронного пучка на ускоряющих напряжениях свыше 5 кВ и одновременно достаточен для стекания по нему заряда с образца. Использование данного способа еще сильнее

усложняет технологический процесс создания наноструктур. К нему добавляется непосредственно напыление слоя металла, селективное травление металла перед проявлением резиста, усложняется процесс удаления резиста. Таким образом, существующие способы проведения электронной литографии на непроводящих подложках обладают существенными недостатками и требуют дальнейшего развития.

Ниже представлены результаты различных исследований, демонстрирующие возможности создания наноструктур, связанные с модификацией диэлектрических материалов под воздействием лазерного излучения, электронного пучка и других внешних факторов.

Модифицировать поверхность и приповерхностные слои диэлектрических материалов, создавая различные структуры, возможно при помощи воздействия на них лазерного излучения. В работе [87] показано, что на поверхности кварцевого стекла в областях, на которых производилась фокусировка фемтосекундного лазера с длиной волны 800 нм после химического травления формировались одиночные круглые отверстия микронного и суб-микронного размера. Минимальный диаметр отверстия, полученного данным методом составил 750 нм. Авторы работы [88] продемонстрировали возможность создания волноводов в приповерхностном слое кварцевого стекла с помощью прямой записи фемтосекундным лазером. Также прямая лазерная запись в приповерхностном слое кварцевого стекла показана в работе [89]. Авторы продемонстрировали возможность создания волновода в виде Брегговской решетки с помощью лазера с фемтосекундной длиной импульса. Также, с помощью метода прямой лазерной записи и последующего химического травления возможно создавать различные структуры для применения в микрофлюидных устройствах. За счет локального изменения структуры кварцевого стекла под действием лазерного излучения облученные области имеют более низкую устойчивость к воздействию плавиковой кислоты, что открывает широкие возможности для создания различных структур. В работе [90] показано создание микрофлюидных каналов в кварцевом стекле под действием

фемтосекундного лазера. После воздействия лазера, образец подвергался травлению в растворе плавиковой кислоты, при этом в облученных областях травление происходило быстрее и таким образом сформировывались микроканалы (Рисунок 1.22).

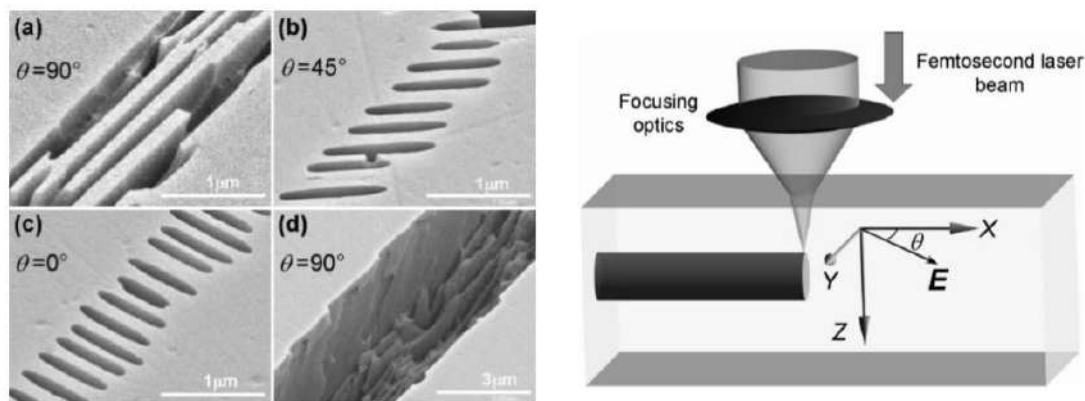


Рисунок 1.22 – СЭМ-изображения структур, полученных методом селективного химического травления участков подложки после облучения фемтосекундным лазером (слева); схематичная иллюстрация процесса прямой записи в кварцевом стекле (справа) [90]

Кроме того, авторами было обнаружено, что скорость травления кварцевого стекла в облученных лазером областях зависит от поляризации излучения, что позволяет дополнительно контролировать процесс создания микроканалов и их конфигурацию. Авторами работы [91] показан способ повысить управляемость процесса создания структур при помощи облучения лазером и травления. Использование плавиковой кислоты, обеспечивающей быстрое удаление больших объемов материала, в совокупности с КОН, который имеет высокую селективность, позволило создать полноценные функционирующие микрофлюидные устройства, содержащие трехмерные элементы микронного размера. Влияние на процесс формирования структур при лазерной записи с последующим травлением различных параметров, таких как длительность импульсов, их частота, энергия, а также скорость подачи (скорость перемещения образца под лазером) было изучено авторами работы [92]. Также, к методам создания структур с помощью фемтосекундного лазера можно отнести



формирование диэлектрических оптических компонентов с помощью двухфотонной полимеризации [93]. В данной работе показано изготовление трехмерных волноводов на поверхности золота и стекла с микронными и субмикронными размерами, основанное на нелинейном поглощении инфракрасного излучения лазера фоточувствительным материалом и его затвердевании при этом (Рисунок 1.23).

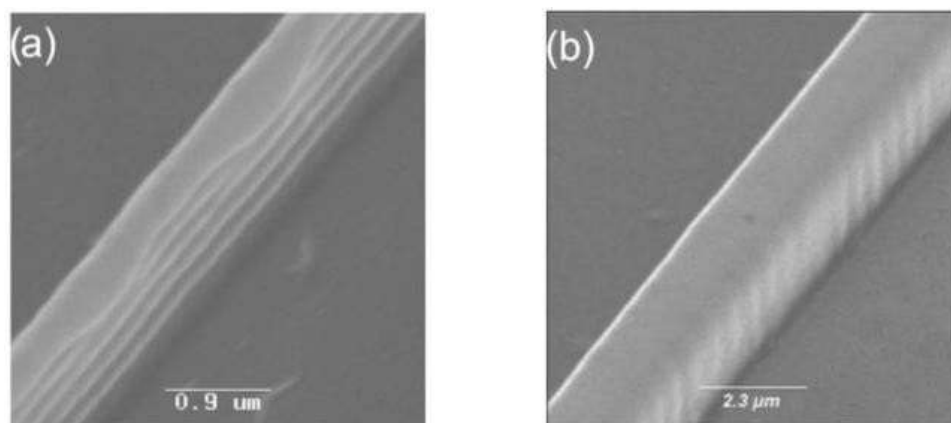


Рисунок 1.23 – СЭМ-изображения волноводов, полученных методом двухфотонной полимеризации под действием лазерного излучения на золоте (слева) и на стекле (справа) [93]

Методы модификации диэлектрических материалов, основанные на использовании лазерного излучения, обладают преимуществами, делающими их отлично подходящими для решения задач по созданию микрофлюидных устройств и элементов микрофлюидных чипов. Эти преимущества — простой технологический процесс, высокая скорость, универсальность метода и возможность создавать трехмерные структуры сложной конфигурации. Однако, главным ограничением и недостатком данной группы методов является то, что с их помощью невозможно создавать наноструктуры, так как минимальный размер одиночного элемента при прямой записи лазером с последующим травлением сопоставим с длиной волны лазера, что составляет около 800 нм.

Метод формирования металлических наноструктур на поверхности ионно-обменного стекла представлен в работах [94; 95]. В работе [94] показано формирование на поверхности фосфатного стекла с введенными в него ионами серебра пленки, состоящей из серебряных островков. Данный процесс происходил в результате термической обработки полированного стекла в водородной атмосфере при температуре 200°C. Реактивное проникновение водорода в приповерхностные слои ионно-обменного стекла приводило к восстановлению положительно заряженных ионов серебра, растворенных в приповерхностном слое до нейтральных атомов и их диффузии к поверхности образца. Накопление атомов серебра на поверхности стекла приводило к образованию кластеров, их росту и последующему формированию островков (Рисунок 1.24)

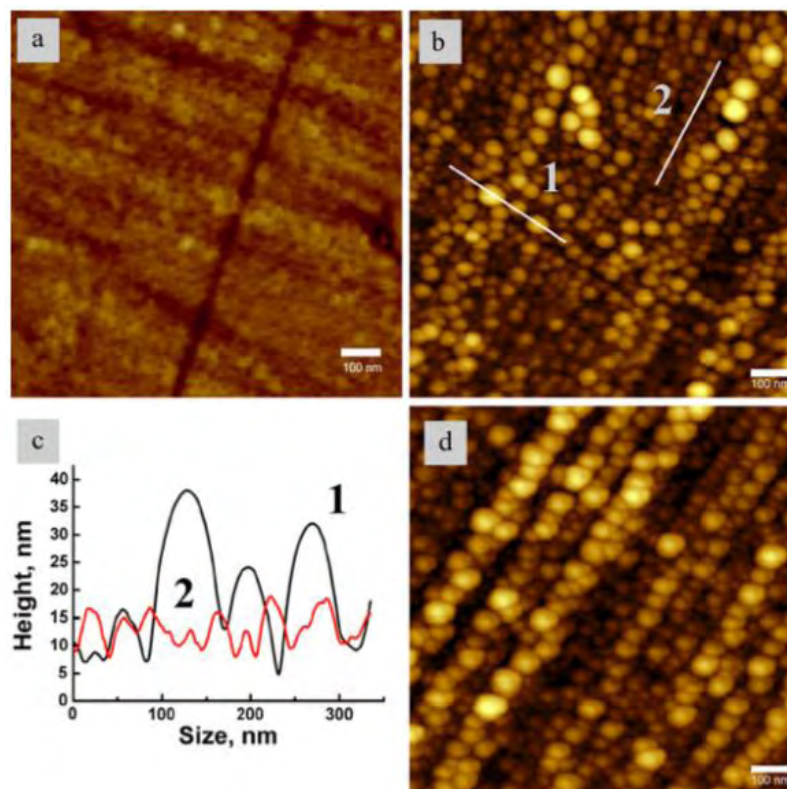


Рисунок 1.23 – АСМ-изображения и характерный профиль поверхности ионно-обменного стекла с сформированными серебряными островками после термической обработки в водородной атмосфере [94]

Авторы работы [95] использовали натрий-силикатное стекло с введенными в него методом ионного обмена ионами серебра. С помощью специально изготовленного методом электронно-лучевой литографии электрода с конфигурацией в виде сетки с отверстиями нанометрового размера производилась термическая полировка ионно-обменного стекла. Далее, проводился процесс термической обработки стекла в водородной атмосфере, который приводил к образованию на поверхности стекла серебряных островков. Вследствие использования электрода с структурой в виде сетки, формирование островком происходило только в тех участках, которые соответствовали отверстиям в сетке электрода (Рисунок 1.24)

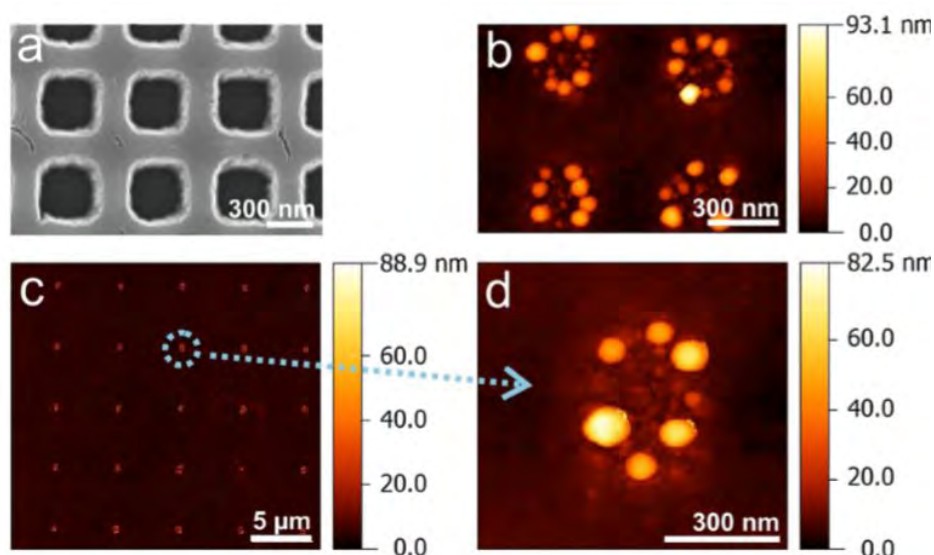


Рисунок 1.24 – (а) СЭМ-изображение электрода с конфигурацией в виде сетки; (b,c,d) АСМ-изображения наноструктур, состоящих из серебряных островков. Взаимное расположение и форма структур задавались конфигурацией электрода и режимами термической обработки [95]

Таким образом, был предложен метод создания металлических наноструктур на поверхности ионно-обменного стекла, который реализуется с помощью электрода определенной конфигурации. В работе [96] исследовались оптические свойства созданных данным методом структур с помощью ближнепольной микроскопии, в то время как авторами работы [97] было продемонстрировано использование металлических пленок, состоящих из

серебряных островков на поверхности стекла в качестве подложки для проведения исследований молекул бактериородопсина методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии. Несмотря на широкие возможности метода, связанного с модификацией поверхности ионно-обменного стекла, он обладает недостатками, связанными с необходимостью изготовления электродов нужной конфигурации в случае решения задач по созданию наноструктур определенной формы в определенных областях на поверхности стекла.

Модифицировать диэлектрические материалы и создавать на их поверхности различные структуры возможно также используя прямое воздействие электронного пучка [98–101]. Способ изготовления оптических волноводов в силикатном стекле с помощью прямой записи электронным пучком диаметром 1 мм показан в работе [98]. Воздействие высокоэнергетических электронов при ускоряющем напряжении равном 50 кВ приводило к разрушению сетки стекла и миграции щелочных ионов в область отрицательного заряда, которая образовывалась за счет аккумуляции электронов в приповерхностном слое. Данные процессы приводили к локальному изменению показателя преломления материала, что позволило создать многомодовый градиентный волновод, находящийся в приповерхностном слое стекла (Рисунок 1.25).

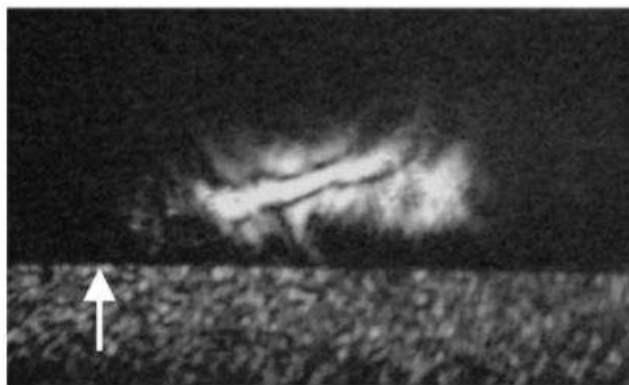


Рисунок 1.25 – Микрофотография торца стеклянной подложки с сформированным в приповерхностном слое волноводом. Стрелкой обозначен край подложки [98]

В работе [99] показано, что облучение ионно-обменного стекла с введенными ионами серебра электронным пучком с диаметром 1 мм при

ускоряющих напряжениях 5–7 кВ приводит к формированию наночастиц серебра как в приповерхностном слое стекла, так и на его поверхности. Авторами была показана возможность создания металлической пленки на стекле в облучаемых областях при определенных режимах пучка. Механизм образования наночастиц был связан с миграцией положительно заряженных ионов натрия и серебра из объема стекла в создаваемую электронным пучком отрицательно заряженную область, их восстановлением под действием первичных электронов и появлением на поверхности. Данный метод было предложено использовать для создания оптических волноводов, состоящих из плазмонных металлических частиц.

Возможность осуществления обратного процесса, заключающегося в растворении металлической пленки на поверхности стекла под действием электронного излучения показана в работе [100]. При облучении электронным пучком с диаметром 1 мм натрий-силикатного стекла и оптического стекла К2 с напыленными на них методом вакуумного напыления пленками серебра толщиной 100 нм в зависимости от энергии электронов наблюдалось либо полное (в случае 50 кВ), либо частичное (для энергии 10–40 кВ) растворение пленки в облученных областях. Далее, оставшаяся в необлученных областях пленка полностью удалялась химическим травлением, после чего проводились исследования оптических свойств образцов. Изучение спектров оптической плотности модифицированных образцов показало, что в объеме стекла сформировались сферические наночастицы серебра размером 2–10 нм. Данный процесс происходит вследствие полевой эмиссии ионов серебра из металлической пленки в стекло, происходящей в условиях накопления первичных электронов и, соответственно, образования в объеме стекла большого отрицательного заряда с высокой напряженностью электрического поля (Рисунок 1.26)

При небольших ускоряющих напряжениях (менее 10 кВ) область заряда, создаваемого электронным пучком будет лежать непосредственно у поверхности стекла, что приводит к стоку электронов в металлическую пленку. Соответственно, величина объемного заряда в таком случае будет недостаточна, поэтому эффект растворения пленки в данном случае не наблюдался.

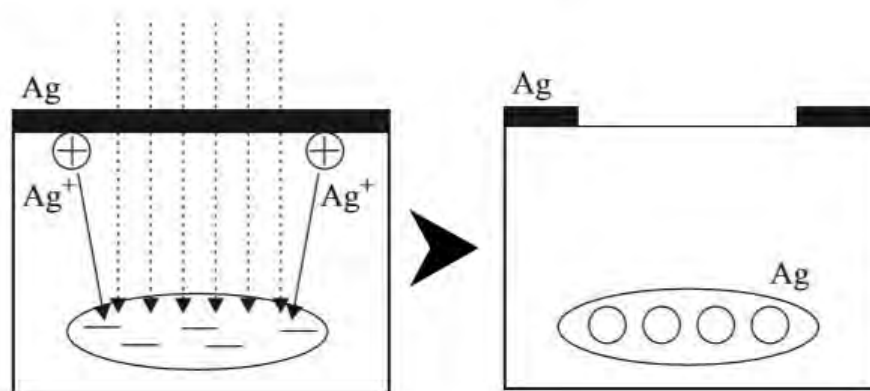


Рисунок 1.26 – Схематичная иллюстрация процесса растворения металлической пленки и образования наночастиц в объеме стекла под действием электронов [100]

Представленные выше работы демонстрируют, что с помощью воздействия электронного пучка на материал возможно его модифицировать и создавать на его поверхности различные структуры. Однако, во всех представленных экспериментах использовался электронный пучок с диаметром сечения один миллиметр, вследствие чего было невозможно создавать микро- и наноструктуры с заданной конфигурацией. Тем не менее, предложенные и описанные авторами механизмы взаимодействия электронного пучка могут быть актуальными и для ситуации с меньшими областями облучения, чем в показанных экспериментах.

Исследование, демонстрирующее возможности создания наноструктур на поверхности силикатного стекла с помощью прямой записи электронным пучком, представлено в работе [101]. Авторы работы экспериментально показали новый способ формирования на диэлектрической подложке структур в виде массивов отверстий или отдельных линий с помощью прямой записи электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа с энергией 200кВ. При облучении электронами с данной энергией вследствие образования объемного заряда и, соответственно, создания электрического поля с высоким значением напряженности, происходит локальное удаление положительно заряженных ионов из молекулярной сетки стекла. Таким образом, возможно создавать

структуры с разрешением до 2,5 нм без каких-либо дополнительных технологических операций (Рисунок 1.27).

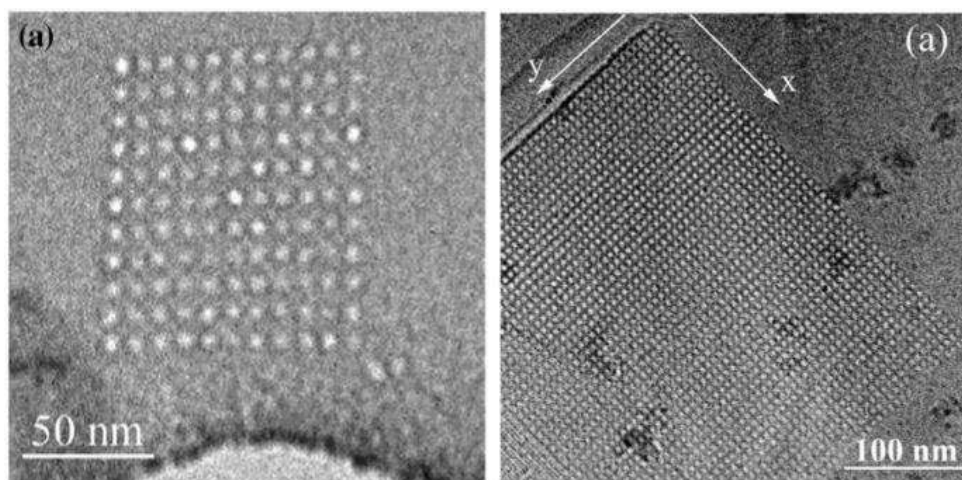


Рисунок 1.27 – ПЭМ-изображения, демонстрирующие структуры, сформированные в результате прямого воздействия электронов с энергией 200 кВ на силикатное стекло [101]

Однако, данный метод реализуется в просвечивающем электронном микроскопе, что накладывает ограничения как на размер и толщину образцов, на которых возможно производить наноструктуры, так и на площадь, которую можно модифицировать представленным способом.

Таким образом, в настоящее время представлены различные методы создания наноразмерных структур на поверхности диэлектрических материалов, которые основываются на различных механизмах внешнего воздействия на образцы, однако все они обладают ограничениями и недостатками. Электронная литография является одним из наиболее универсальных и распространенных методов создания наноструктур, использование электронного пучка открывает широкие возможности для модификации материалов, путем воздействия на них. Однако, в решении задач по формированию структур на поверхности диэлектрических материалов метод электронно-лучевой литографии обладает существенными ограничениями, описанными выше. Поскольку вопрос создания наноструктур и устройств на их основе в настоящее время представляет большой

интерес, то решение задачи по созданию новых методов формирования наноразмерных структур на поверхности диэлектрических материалов является актуальным и важным направлением развития нанотехнологий. В настоящей работе представлен и исследован новый метод создания наноструктур, который реализуется в СЭМ и позволяет формировать структуры заданной конфигурации на поверхности различных диэлектрических материалов с помощью сфокусированного электронного пучка. При этом метод обладает достоинствами электронно-лучевой литографии и одновременно имеет более простой технологический процесс.

### 1.3. Анализ сил, действующих на одиночный нанообъект в условиях вакуума

В данном параграфе рассмотрены силы, действующие на одиночный наноразмерный объект, расположенный на подложке в камере сканирующего электронного микроскопа и облучаемый сфокусированным электронным пучком. В качестве нанообъекта далее будет рассматриваться сферическая частица, находящаяся в условиях вакуума.

В отличие от макромасштаба, сила тяжести оказывает незначительное влияние, когда размер объекта приближается к микро- и наномасштабному. В то же время преобладают такие силы как Ван-дер-Ваальса, капиллярные, электростатические [102]. Сила Ван-дер-Ваальса, возникающая между двумя недеформированными сферическими частицами может быть рассчитана по формуле, полученной Хамакером в 1937 году [103].

$$F_{vdW} = \frac{A}{6} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{1}{z_0^2}, \quad (1.1)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — радиусы частиц,

$A$  — постоянная Хамакера для взаимодействующих материалов,

$z_0$  — расстояние между частицами.



Для большинства материалов постоянная Хамакера находится в пределах  $10^{-20}$ — $10^{-19}$  Дж для взаимодействия в вакууме и примерно в 10 раз меньше для взаимодействия в воде. Значения постоянной Хамакера для некоторых материалов можно найти в работе [104]. В идеальном случае расстояние между двумя частицами с атомарно-гладкими поверхностями составляет всего 1–2 Å. Однако, шероховатость поверхности реальных контактирующих твердых тел увеличивает расстояние между ними [105]. Также, в случае деформации контактирующих объектов необходимо приминать в расчет область контакта, которая предполагается плоской.

Сила притяжения на единицу площади между двумя плоскими поверхностями равна, согласно [103]:

$$F_{vdW} = \frac{A}{6\pi z_0^3}. \quad (1.2)$$

Сила притяжения, действующая между недеформированной сферической частицей и плоской поверхностью может быть вычислена по формуле [103]:

$$F_{vdW} = \frac{AR}{6z_0^2}. \quad (1.3)$$

Далее, сила притяжения между деформированной сферической частицей и плоской подложкой [105] может быть рассчитана как

$$F_{vdW} = \frac{AR}{6z_0^2} \left(1 + \frac{a^2}{Rz_0}\right), \quad (1.4)$$

где  $a$  — радиус сферической частицы в зоне контакта после её деформации.

Другие ситуации для механического контакта между деформированными твердыми телами могут рассматриваться, используя модели JKR (Johnson-Kendall-Roberts) [106] или DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) [107].

Рассматриваемый выше случай описывает силу, необходимую для отрыва частицы от подложки. Однако, для частицы также возможно скользящее движение по подложке. Значение силы трения можно найти из выражения

$$F_{frict} = \tau \cdot 2 \pi a^2, \quad (1.5)$$

где  $a$  - радиус в области контакта,

$\tau$  — межфазовая прочность на сдвиг с типичным значением порядка  $10^7$ - $10^9$  Па [108].

Таким образом, сила трения в наномасштабе пропорциональна площади контакта, что отличается от ситуации в макромасштабе, где принято, что площадь контакта не влияет на силу трения.

Отдельно стоит отметить, что способ, с помощью которого частица была высажена на подложку может иметь критическое значение для величины силы адгезии [105]. Например, если частица высаживалась из жидкой суспензии путем образования капли и последующего высушивания, то мениск с жидкостью образовывается в зазоре между частицей и плоской поверхностью подложки. Это приводит к появлению капиллярной силы, которая значительно превосходит силу Ван-дер-Ваальса. Величину капиллярной силы можно найти с помощью следующей формулы:

$$F_{cap} = 2 \pi R \gamma_1 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad (1.6)$$

где  $\gamma_1$  — поверхностное натяжение жидкости,

$\theta_1$  и  $\theta_2$  — контактные углы смачивания для частицы и подложки, соответственно.

Кроме того, капиллярная сила деформирует частицу и площадь контакта увеличивается. Однако, в условиях вакуума мениск испаряется и капиллярная сила исчезает. Также, жидкостное высаживание частиц может привести к конденсации примесей. В работе [109] продемонстрирована динамика такого процесса (Рисунок 1.28). Очевидно, что данный эффект также сильно увеличивает адгезию. Различные случаи контактов схематично проиллюстрированы на Рисунке 1.29. Тем не менее, существующие и применяемые в настоящее время системы и методы микроманипулирования позволяют прикладывать значительную силу, которая легко преодолевает силу адгезии микро- и нанообъектов.

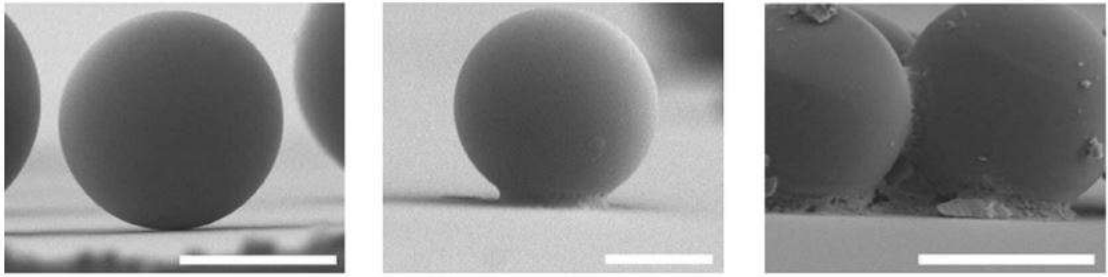


Рисунок 1.28 – СЭМ-изображения, иллюстрирующие контакт частица-подложка в условиях сухого (слева) и жидкостного (по центру и справа) высаживания полистироловых частиц на стеклянную подложку. Высаживание из жидкости обычно приводит к накоплению примесей под частицей [109]



Рисунок 1.29 – Различные типы контакта частица-подложка

Далее рассмотрим силы, действующие на частицу при облучении сфокусированным электронным пучком. Вследствие бомбардировки электронами заряда диэлектрических или проводящих, но незаземленных объектов приводит к возникновению электростатического взаимодействия между ними. Это взаимодействие может приводить к возникновению значительных по величине сил притяжения и отталкивания. Можно найти всестороннее исследование данного явления в работах [110] или [111], а также в работах, цитируемых в них.

Рассеивание первичных электронов вследствие взаимодействия электрон-образец состоит из упругой и неупругой составляющих. Упругое рассеивание первичных электронов пучка на атомных ядрах образца вызывает отклонение от их изначальной траектории и возникновению обратнорассеянных электронов,

которые излучаются из образца. Ионизация атомов образца в ходе неупругого рассеивания приводит к возникновению вторичных электронов. Некоторые из них могут покидать образец в результате эмиссии вторичных электронов. Те первичные электроны, которые потеряли все свою кинетическую энергию в ходе столкновений с атомами образца, но не покинули его, поглощаются и заряжают образец отрицательно. Стоит отметить, что в случае низкоэнергетичных первичных электронов общий заряд объекта может быть близок к нулю или даже положителен, так как поглощенный заряд компенсируется более высоким выходом вторичных электронов. Данные эффекты могут быть проиллюстрированы следующим уравнением, описывающим баланс токов в частице:

$$I_b = I_b \eta + I_b \delta + \partial Q / \partial t, \quad (1.7)$$

где  $I_b$  — ток первичного пучка электронов,

$\eta$  — коэффициент обратного рассеивания,

$\delta$  — коэффициент эмиссии вторичных электронов,

$\partial Q / \partial t$  — увеличение накопленного заряда.

Первые два слагаемых уравнения связаны с каналами стекания заряда за счет эмиссии обратнорассеянных и вторичных электронов соответственно. Значения для коэффициента обратного рассеивания и выход вторичных электронов может быть получен в ходе моделирования по методу Монте-Карло. Однако, в целом, явление гораздо более сложное, так как отрицательный заряд, созданный захваченными электронами может существенно влиять на энергию и траектории первичных электронов, так как и на эмиссию вторичных электронов. Следовательно, накопление заряда является нелинейным процессом, и эффекты, связанные с разрядкой также должны приниматься в расчет. Следует отметить, что при накоплении нанообъектом заряда, соответствующего образованию на поверхности данного объекта электростатического поля с напряженностью около  $10^9$  В/м появляется дополнительный канал разрядки, связанный с автоэмиссией электронов под действием туннельного эффекта. Более того, зарядка объектов вследствие облучения электронами зависит не только от электрических свойств

образца и энергии первичных электронов, но и от размера и формы данных объектов. Рассмотрим различные ситуации для диэлектрической частицы, находящейся на проводящей подложке (Рисунок 1.30), которая экспонируется пучком электронов.

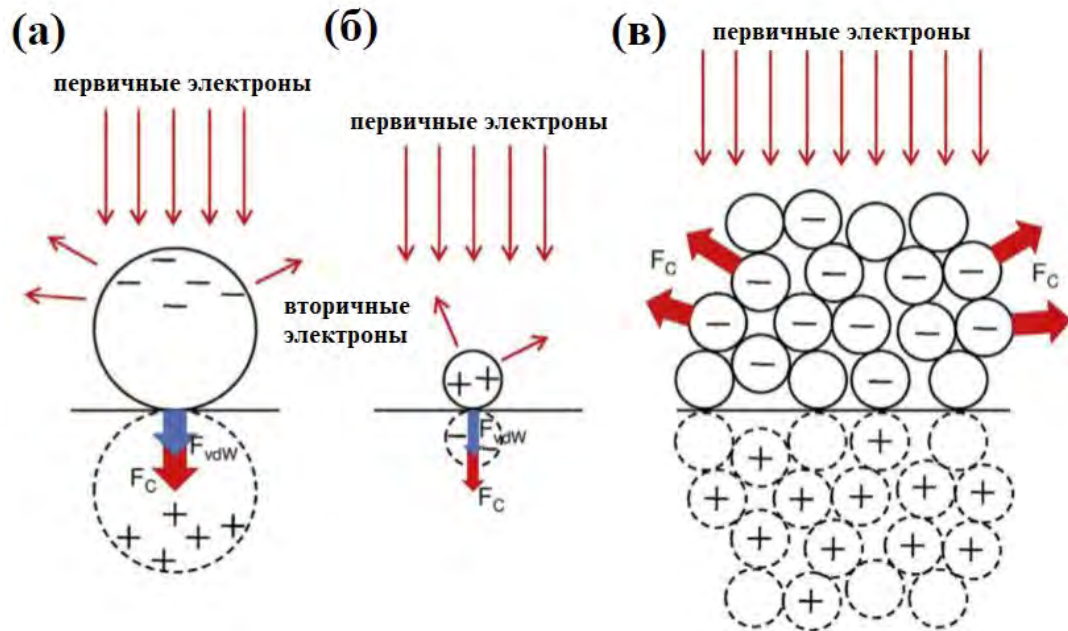


Рисунок 1.30 – Различные ситуации зарядки под электронным излучением и результат (адгезия/отталкивание) для диэлектрических частиц, находящихся на проводящей подложке. (а) Крупная частица аккумулирует отрицательный заряд, что приводит к увеличению силы адгезии к подложке вследствие притяжения между зарядом и его зеркальным изображением; (б) небольшая частица накапливает положительный заряд, имеет место притяжение к подложке и увеличение адгезии; (в) маленькие частицы, сложенные друг на друга, будут заряжаться отрицательно, что приведет к появлению силы отталкивания между частицами

Если размер частицы значительно превышает соответствующую среднюю длину пробега электронов, то частица будет заряжаться отрицательно до тех пор, пока скорость зарядки не сравняется со скоростью стекания заряда. При этом стекание заряда может быть обусловлено несколькими причинами: за счет конечной проводимости поддерживающей подложки, за счет ухода вторичных

электронов или за счет автоэмиссии электронов под действием туннельного эффекта, проявляющегося в случае сильного электрического поля у поверхности частицы. В случае небольшой частицы, через которую первичные электроны в большинстве своем проходят, частица будет заряжаться положительно, так как будет иметь место эмиссия вторичных электронов. В обоих случаях, заряд, накопленный частицей, будет формировать зеркальное изображение заряда с противоположным знаком внутри проводящей подложки, увеличивая притяжение между частицей и подложкой. Однако, если небольшие частицы сложены друг на друга, тогда возникнет отрицательная зарядка, которая может приводить к отталкиванию между близлежащими частицами, которое, к тому же, может оказаться сильнее, чем адгезия между ними. Некоторые вопросы, касающиеся адгезии микроразмерных полимерных сфер в СЭМ были экспериментально изучены в работах [112; 113]. Авторы данных работ обнаружили увеличение адгезии микроразмерных полимерных сфер, облученных электронами. Было обнаружено, что сила адгезии частиц увеличивается с увеличением времени облучения частицы электронным пучком. Более того, увеличение силы адгезии зависело от тока электронного пучка и величины увеличения изображения при наблюдении в СЭМ. Также было отмечено, что сила адгезии, инициируемая облучением электронным пучком необратимо возрастает даже после приостановления облучения. Данные эффекты авторы связали с зарядкой и электростатическим вкладом в адгезию.

Итак, основываясь на описанных выше физических явлениях и процессах, связанных с воздействием на частицу электронного пучка, можно сделать вывод о том, что на процесс манипулирования одиночными частицами в электронном микроскопе влияет множество факторов, некоторые из которых нелинейны. Так, например, заряд, накопленный объектом под облучением электронным пучком может иметь различные значения и знаки. Однако, также можно сделать вывод о том, что возникающие под электронным пучком силы, связанные с образованием зарядов и электростатическим взаимодействием могут превосходить силы адгезии, и, следовательно, являться основой для перемещения микро- и

наноразмерных объектов. Как было показано выше, манипулирование объектами, реализуемое в СЭМ позволяет наблюдать процесс манипулирования в реальном времени с высоким пространственным разрешением, а использование микроманипуляторов открывает широкие возможности для позиционирования объектов под электронным пучком. Таким образом, создание модели электростатического манипулирования под пучком сканирующего электронного микроскопа с использованием микроманипулятора является важной задачей для развития методов перемещения микро- и наноразмерных объектов, так как электростатическое воздействие позволяет манипулировать объектами с меньшим риском их повреждения по сравнению с механическим перемещением.

#### **1.4. Выводы по главе 1. Постановка задачи исследования**

Таким образом, можно выделить два основных подхода к созданию функциональных наноструктур:

- Оптическая, электронная, ионная или зондовая литография, т.е. создание наноструктур путем локального физико-химического воздействия на исходный материал с помощью заряженных частиц, излучения, или твердотельных игл;
- Манипулирование одиночными нанообъектами, т.е. создание наноструктур путем прецизионного механического перемещения в пространстве природных или искусственно изготовленных одиночных нанообъектов с поверхности подложки в другие заранее заданные точки.

Электронная литография, по-видимому, является одним из наиболее широко распространенным методом создания функциональных наноструктур, однако этот метод не является прямым и требует использования специальных резистов и последующей обработки поверхности материала с применением жидкостной химии. Кроме того, электронную литографию трудно использовать для структурирования диэлектрических поверхностей из-за искажений, обусловленных наведенным зарядом. Ионная литография – это достаточно

дорогостоящий метод, зачастую вносящий существенные искажения в материал под действием ионной бомбардировки. Зондовая литография – достаточно медленный метод, работающий на небольших площадях по сравнению с электронной или ионной литографиями. Манипулирование наночастицами в основном осуществляется с помощью нанозондов в сканирующих зондовых микроскопах, причем процесс манипулирования не поддается контролю *“in situ”*, что существенно затрудняет перенос нанообъектов в конкретную заданную точку. Использование электронных микроскопов позволяет избежать данного ограничения, однако возникает необходимость обеспечения вакуума.

В Таблице 1 представлены основные характеристики методов создания функциональных наноструктур.

Таблица 1 – Сравнение характеристик основных методов создания наноструктур

<b>Основные методы создания функциональных наноструктур</b>				
<b>Литографические методы</b>				
<i>Название метода</i>	<i>Предельное пространственное разрешение</i>	<i>Условия применения метода</i>	<i>Технологичность</i>	<i>Скорость</i>
Лазерная фотолитография	~ 1 мкм	Необходимость вакуума отсутствует	Необходимо использовать оптические резисты	низкая
Проекционная фотолитография	~ 10 нм	Необходимость вакуума отсутствует	Необходимо использовать шаблоны и оптические резисты	высокая
Электронная литография	~ 10 нм	Необходим вакуум	Необходимо использовать электронные резисты	высокая
Ионная литография	~ 10 нм	Необходим вакуум	Во время экспонирования происходит ионная имплантация	низкая
Зондовая литография	~ 10 нм	Необходимость вакуума отсутствует	Применимо только для маленьких площадей	низкая
<b>Методы манипулирования одиночными нанообъектами</b>				
<i>Название метода</i>	<i>Минимальный размер перемещаемых частиц</i>	<i>Условия применения метода</i>	<i>Технологические особенности</i>	<i>Возможность трансфера частицы на другую подложку</i>
Оптический пинцет	~ 1 мкм	Необходимость вакуума отсутствует	Минимальный размер перемещаемой частицы определяется длиной волны лазера	нет



<b>Основные методы создания функциональных наноструктур</b>				
Манипулирование с помощью СЗМ	~ 10 нм	Необходимость вакуума отсутствует	Невозможно наблюдать процесс и результаты перемещения в реальном времени	Нет (однако есть возможность локализовать частицу на вершине кантилевера)
Манипулирование в СЭМ с помощью микроманипулятора	~ 50 нм	Необходим вакуум	Присутствует риск механического повреждения частицы	есть
Манипулирование в ПЭМ	~ 2 нм	Необходим вакуум	Необходимо использовать жидкостную ячейку	нет

Несмотря на разнообразие описанных методов, существует ряд задач по созданию функциональных наноструктур, которые требуют их сложного сочетания, либо которые невозможно решить существующими методами. В связи с этим, вопрос создания и развития новых методов формирования наноразмерных структур является весьма актуальным.

Задачи настоящей работы направлены на развитие методов манипулирования нанообъектами и наноструктурирования диэлектрических поверхностей. Среди них можно выделить создание физической модели процесса манипулирования одиночными нанообъектами, выявление механизмов формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов при воздействии сфокусированного электронного пучка, а также создание функциональных наноструктур при помощи разработанных методов. В ходе работы был разработан и исследован новый метод наноманипулирования, основанный на совместном использовании твердотельного нанозонда (острой вольфрамовой иглы с радиусом закругления ~ 50 нм) и сфокусированного электронного пучка и новый метод прямого наноструктурирования диэлектрических поверхностей, основанный на действии локального электрического заряда индуцированного сфокусированным электронным пучком. Данные методы востребованы при решении широкого спектра исследовательских задач, которые затруднительно решить, используя известные методы.

## **Глава 2. Прецизионное манипулирование нанообъектами и модификация диэлектрических материалов под действием сфокусированного электронного пучка**

Данная глава является оригинальной и посвящена двум новым методам создания наноразмерных структур. Глава включает в себя выяснение механизмов, создание физической модели и экспериментальные исследования процессов образования наноструктур. Первые два параграфа посвящены методу манипулирования наночастицами, основанном на совместном действии на наночастицу острой металлической иглой и сфокусированным электронным пучком. В третьем параграфе рассмотрены механизмы образования наноструктур, основанные на экспонировании поверхности различных диэлектрических материалов (ионно-обменные, натриево-силикатные (soda-lime) и кварцевые стекла, термически окисленный кремний) сфокусированным электронным пучком, при этом поверхность исходного материала электронным резистом не покрывается.

### **2.1. Физическая модель процесса манипулирования одиночными нанообъектами, основанная на взаимодействии между нанообъектом, сфокусированным электронным пучком и металлическим острием**

Как было показано в первой главе, несмотря на то, что возможность электростатического манипулирования микро- и наноразмерными объектами известна давно, данный подход ограничивается несколькими примерами применения, такое манипулирование слабо контролируется, к тому же для решения многих задач требуется возможность перемещать объекты в заданную область, то есть подхватывать их, переносить и сбрасывать (так называемое pick-and-place manipulation). Объединение механического микроманипулятора и

электростатического воздействия на объект манипулирования открывает возможность для создания нового метода контролируемого подхвата, перемещения и сброса микро- и наноразмерных частиц.

Согласно рассматриваемой модели, диэлектрическая частица располагается на проводящей подложке. Металлическое острие крепится к микроманипулятору, таким образом, чтобы обеспечить отсутствие заземления. Внутри камеры СЭМ к частице подводится металлическое острие микроманипулятора с радиусом скругления вершины, сопоставимым с радиусом частицы. Далее возможно несколько сценариев поведения частицы.

– Под действием сканирующего сфокусированного пучка электронов микроскопа незаземленное металлическое острие и частица на подложке заряжаются отрицательно, так как поглощают первичные электроны пучка. Это приводит к появлению электростатической силы отталкивания  $F_c$ . В случае, если электростатическая сила превосходит силы  $F_{sub}$ , удерживающие частицу на подложке, то при приближении острия к частице последняя перемещается в направлении от острия (Рисунок 2.1).

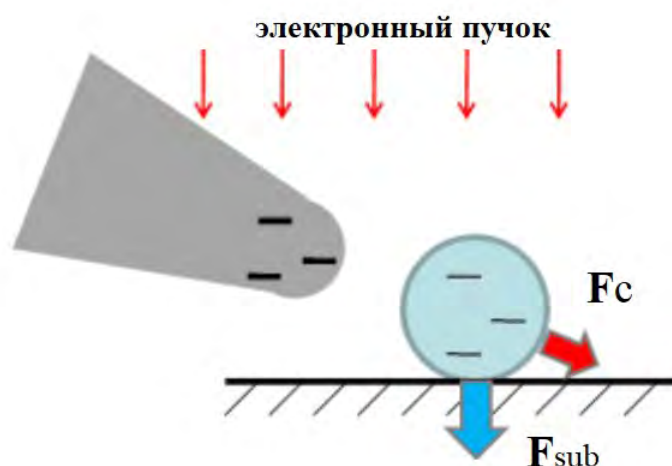


Рисунок 2.1 – Схематичная иллюстрация ситуации отталкивания частицы от острия в случае зарядки обоих отрицательным зарядом

– Металлическое острие также заряжается отрицательно, однако частица под электронным пучком заряжается положительно. Механизм положительной

зарядки частиц описан выше (см. Рисунок 1.30 (б)). В случае воздействия сфокусированного электронного пучка выполнение механизма положительной зарядки возможно при соблюдении таких условий, как определенный размер и материал частицы и режимы экспонирования электронного пучка. В данном случае между острием и частицей возникнет электростатическая сила притяжения  $F_c$  и в случае, если она будет превышать силы, действующие на частицу со стороны подложки  $F_{sub}$ , то частица будет перемещаться к острию (Рисунок 2.2).

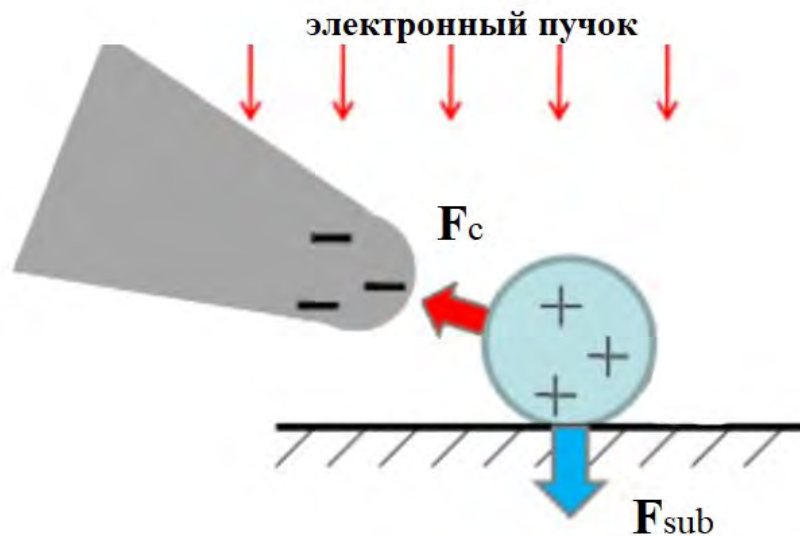


Рисунок 2.2 – Схематическая иллюстрация ситуации притяжения частицы к острию в случае образования зарядов с противоположными знаками

– В третьей рассматриваемой ситуации частица вследствие влияния эффектов разрядки за счет эмиссии вторичных электронов и/или стекания заряда в подложку в целом остается незаряженной. Под действием электронного пучка металлическое острие накапливает отрицательный заряд, который создает неоднородное электростатическое поле, поляризующее частицу. Индуцированный диполь взаимодействует с неоднородным электростатическим полем, что приводит к появлению диэлектрофоретической силы  $F_D$  [114], которая направлена на смещение поляризованной частицы вдоль градиента электростатического поля. Таким образом, при соблюдении условий, при которых диэлектрофоретическая сила  $F_D$  превзойдет по значению силы, удерживающие частицу на подложке  $F_{sub}$ ,

произойдет отрыв частицы и перемещение в сторону наибольшей пучности электромагнитного поля, то есть наибольшей локализации заряда на острие манипулятора (Рисунок 2.3).

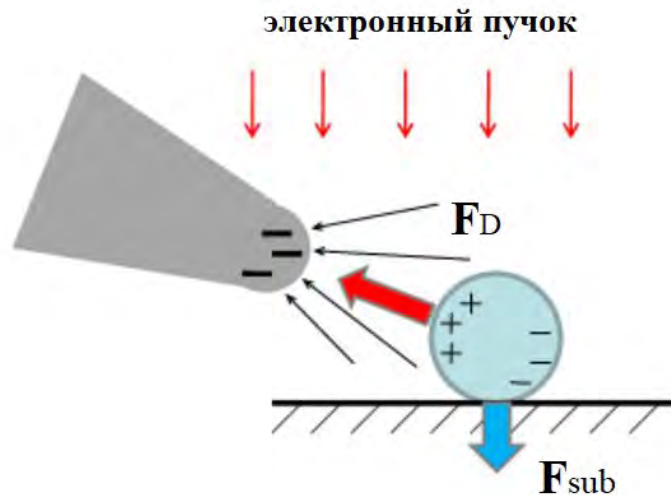


Рисунок 2.3 – Перемещение частицы вследствие влияния диэлектрфоретической силы, создаваемой взаимодействием индуцированного диполя внутри частицы и неоднородного электростатического поля, создаваемого отрицательно заряженным острием манипулятора

Рассмотрим более подробно все три сценария с точки зрения наиболее подходящего для контролируемого манипулирования частицами. Во всех трех случаях металлическое острие будет заряжаться отрицательно под действием электронного пучка. Такой вывод можно сделать на основе моделирования взаимодействия пучка электронов и острия методом Монте-Карло [115].

Условия моделирования были выбраны исходя из технических особенностей СЭМ и микроманипуляторов. Ускоряющее напряжение — 2 кВ, что соответствует минимальному для обеспечения достаточно высокого разрешения при наблюдении в СЭМ. Максимальное ускоряющее напряжение пучка — 25 кВ, что является предельным для большинства СЭМ. Материал — вольфрам, так как именно он является одним из наиболее распространенным материалов для изготовления острий для микроманипуляторов.

Результаты моделирования представлены на Рисунках 2.4 и 2.5. Красными линиями показаны траектории обратнорассеянных электронов, синими линиями — поглощенных.

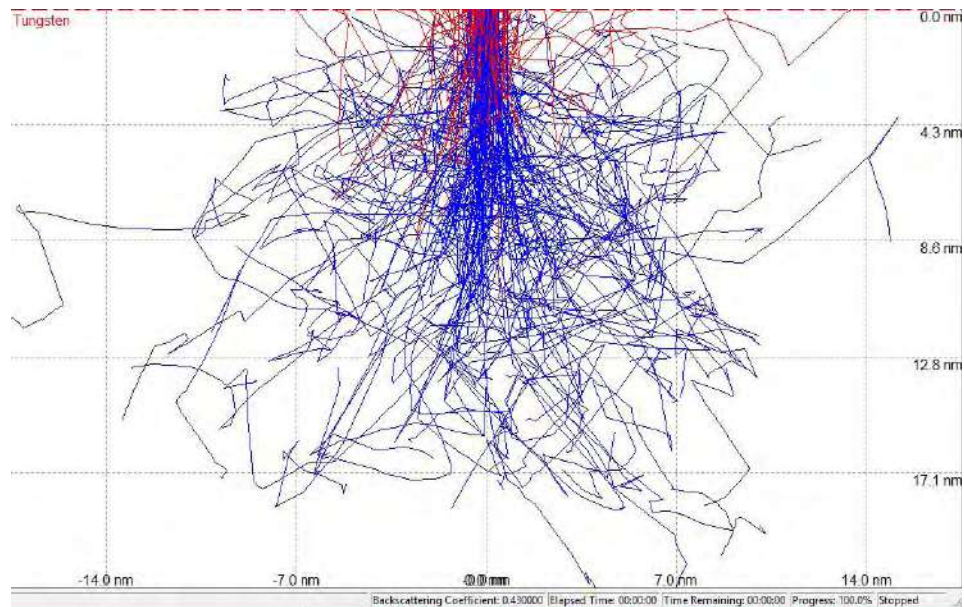


Рисунок 2.4 – Результаты моделирования взаимодействия электронного пучка с энергией 2 кВ и поверхности W образца

Из результатов моделирования видно, что при минимальном ускоряющем напряжении в 2 кВ максимальная глубина проникновения электронов в вольфрам составляет 17 нм, а при максимальном в 25 кВ — около 600 нм. Коэффициент обратного рассеивания электронов составил 0,4 для 2 кВ и 0,44 для 25 кВ. Принимая во внимание тот факт, что при проведении экспериментов по механическому манипулированию острие, как правило, имеет форму конуса с радиусом скругления вершины около 100 нм, то даже в случае 25 кВ при облучении пучком области острия, длиной в несколько микрон около 60% первичных электронов будет поглощено, что приведет к накоплению отрицательного заряда.



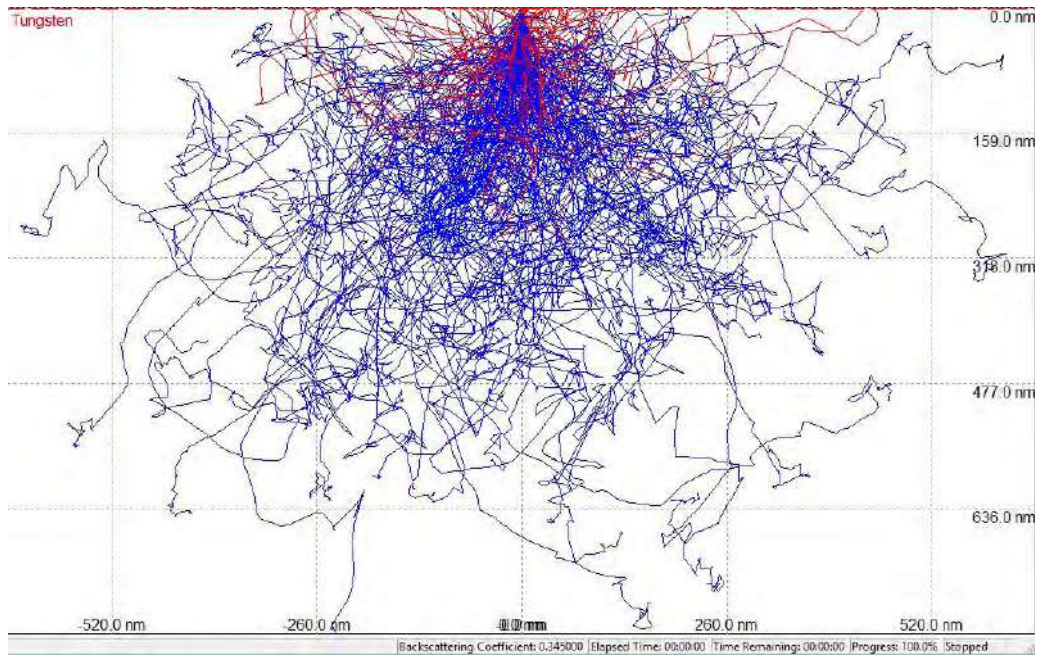


Рисунок 2.5 – Результаты моделирования взаимодействия электронного пучка с энергией 25 кВ и поверхности W образца

Условие, при котором частица оторвется от подложки при приближении острия можно описать неравенством

$$F_{pr} > F_{sub}, \quad (2.1)$$

где  $F_{pr}$  – сумма сил, действующих на частицу со стороны острия,  
 $F_{sub}$  - сумма сил, действующих на частицу со стороны подложки.

В случае, когда частица заряжается под действием электронного пучка:

$$F_{pr} = F_c, \quad (2.2)$$

где  $F_c$  – сила Кулона, действующая между заряженным острием и заряженной частицей.

Для ситуации, когда в частице образуется индуцированный диполь:

$$F_{pr} = F_D, \quad (2.3)$$

где  $F_D$  – диэлектрофоретическая сила.

В свою очередь,

$$F_{sub} = F_{vdW} + F_{cap} + F_{mg} + F_m, \quad (2.4)$$

где  $F_{vdW}$  – сила Ван-дер-Ваальса,

$F_{\text{cap}}$  – капиллярные силы,

$F_{\text{mg}}$  — сила тяжести,

$F_m$  — кулоновская сила притяжения частицы к своему зеркальному изображению.

Рассмотрим более подробно силы, удерживающие частицу на подложке. Предполагается, что процесс манипулирования происходит в камере сканирующего электронного микроскопа, то есть в условиях вакуума. В качестве объектов манипулирования были приняты частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как из-за высокой твердости для таких частиц можно не учитывать эффекты, связанные с деформированием области контакта вследствие их незначительного вклада в силы адгезии [116]. В представленных ниже расчетах также не учитывались эффекты, связанные с шероховатостью поверхности, так как частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были приняты за сферические и гладкие. Поэтому, значение силы Ван-дер-Ваальса  $F_{\text{vdW}}$  находилось из формулы (1.3), постоянная Хамакера  $A$  для оксида алюминия равна  $1,5 \times 10^{-19}$  Дж [117],  $z_0$  – расстояние между контактирующими поверхностями, которые было принято за 0,3 нм с учетом того, что частицы разделены монослоем воды, который сохраняется даже в условиях вакуума [118]. Капиллярные силы  $F_{\text{cap}}$  не принимались в расчет, так как в условиях вакуума мениск между частицей и подложкой испаряется, а к монослою воды понятие «капиллярные силы» по нашему предположению не применимо.

Для силы Ван-дер-Ваальса, удерживающей частицы с радиусами 50, 100, 200 нм на подложке были получены следующие результаты:

Для  $R = 50$  нм:  $F_{\text{VDW}} = 13$  нН;

Для  $R = 100$  нм:  $F_{\text{VDW}} = 27$  нН;

Для  $R = 200$  нм:  $F_{\text{VDW}} = 55$  нН;

Сила тяжести  $F_{\text{mg}}$ , действующая на частицу:

$$F_{mg} = mg, \quad (2.5)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,

$m$  – масса частицы.



$$m = \rho V, \quad (2.6)$$

где  $\rho$  – плотность,

$V$  – объем частицы.

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3. \quad (2.7)$$

Для рассматриваемых частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :

$$\rho = 4 \text{ г/см}^3 \text{ [119];}$$

Для  $R = 200 \text{ нм}$ :

$$V = \frac{4}{3} \cdot 3,14 (200 \cdot 10^{-9})^3 = 33,44 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3,$$

$$m = 4 \cdot 33,44 \cdot 10^{-15} = 133,76 \text{ фг},$$

$$F_{mg} = 133,76 \cdot 10^{-15} \cdot 9,8 = 1,31 \text{ пН}.$$

Из приведенного выше расчета можно сделать вывод, что сила тяжести по величине значительно уступает силе Ван-дер-Ваальса и не вносит существенного вклада в уравнение (2.4). Стоит отметить, что в случае частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сила гравитации сравнивается по порядку с силой Ван-дер-Ваальса и начнет существенно влиять на удержание частицы на подложке только при радиусе последней более 5 мкм.

Для оценки сил  $F_c$ , и  $F_m$  необходимо определить заряд, накопленный частицей. В тоже время для вычисления  $F_D$  необходимо знать заряд, накопленный острием.

Механизм образования положительного или отрицательного заряда в диэлектрических частицах, как было описано выше, зависит от комбинации таких факторов как материал, размер и форма частицы, характеристики пучка, эффекты разрядки. Однако, возможно оценить максимальную электростатическую силу  $F_c$ , возникающую между частицей и острием. Максимальный заряд, накопленный частицей, равно как и острием соответствует предельным значениям, при которых с поверхности частицы начинается автоэлектронная эмиссия. Кроме того, величина этого заряда, а соответственно и величина напряженности электрического поля будет соответствовать ситуации, когда ток автоэмиссии

сравнивается с током, поглощаемым объектом под пучком, так как ток автоэмиссии не может быть больше тока, поглощаемого острием. Уравнение Нортгейма-Фаулера [120] связывает величину напряженности электрического поля, работу выхода материала и плотность тока автоэмиссии. В случае выражения плотности тока  $j$  в  $\text{А/см}^2$ , напряженности электрического поля  $E$  в  $\text{В/см}$ , а  $\phi$  в эВ уравнение приобретает следующий вид [121]:

$$j \approx 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \cdot 10^{(-6,83 \cdot 10^7 \phi^{3/2}/E)}, \quad (2.8)$$

где  $\phi$  – работа выхода материала,

для вольфрама  $\phi = 4,54$  эВ.

Согласно уравнению (2.8) найти заряд, соответствующий максимальному значению, можно через величину напряженности электростатического поля. Для этого нужно проинтегрировать значение плотности тока по площади острия и определить таким образом ток автоэмиссии. Далее необходимо приравнять значение тока автоэмиссии к току, поглощаемому острием. При таком токе автоэмиссии напряженность электрического поля будет соответствовать максимально возможному заряду, накопленному острием.

Данную последовательность действий для нахождения заряда на острие можно проиллюстрировать следующей блок-схемой (Рисунок 2.6).

Рассчитаем максимальный заряд для металлического острия микроманипулятора. Поглощаемый ток для острия можно оценить с помощью метода метода Монте-Карло на основании результатов, представленных выше.

$$I_{\text{abs}} = \eta \cdot I_b, \quad (2.9)$$

где  $I_{\text{abs}}$  – ток, поглощенный острием,

$\eta$  – коэффициент поглощения электронов,

$\eta = 0,6$  из результатов моделирования методом Монте-Карло, представленных выше,

$I_b$  – ток первичного электронного пучка,

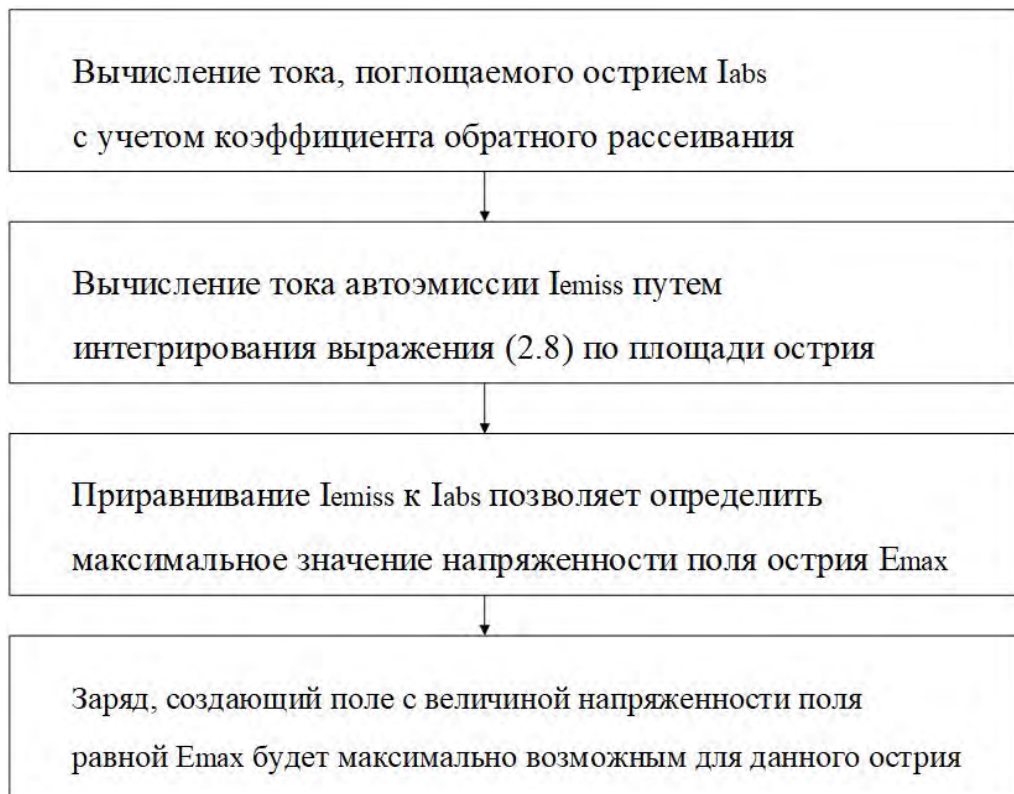


Рисунок 2.6 – Блок-схема последовательности действия для определения максимально возможного заряда на острие с учетом автоэмиссионного канала утечки

$I_b = 100$  пА — типичное среднее значение для СЭМ, обеспечивающие получение достаточно хорошего качества изображения,

$$I_{abs} = 0,6 \cdot 100 = 60 \text{ пА.}$$

Для того, чтобы приравнять ток, поглощаемый острием к току эмиссии и вычислить максимальную напряженность поля и соответствующий ей заряд, необходимо выражение (2.8) проинтегрировать по площади поверхности острия. Данное действие, также как и последующие расчеты производились с помощью программного обеспечения Ansys Ansoft Maxwell 3D v13. Данное программное обеспечение использует метод конечных элементов, представляющий собой численный метод решения дифференциальных уравнений в частных производных [122–124] и, в числе прочего, позволяет решать задачи, связанные с моделированием электростатических полей. Одно из преимуществ метода конечных элементов заключается в том, что в пределах одной модели размеры отдельных объектов сетки, на которые разбивается область решения, могут быть

различными по величине, что позволяет экономить время и ресурсы, необходимые для расчетов. Для решения задачи определения величины максимального заряда и, соответственно, напряженности электрического поля была создана модель острия микроманипулятора со следующими параметрами: радиус вершины – 50 нм, радиус основания – 150 мкм, Высота – 1 мм, Материал – вольфрам. Кроме того, было проведено оптимизирование построения сетки конечных элементов, точнее проведено сгущение элементов сетки в области вершины острия (Рисунок 2.7).

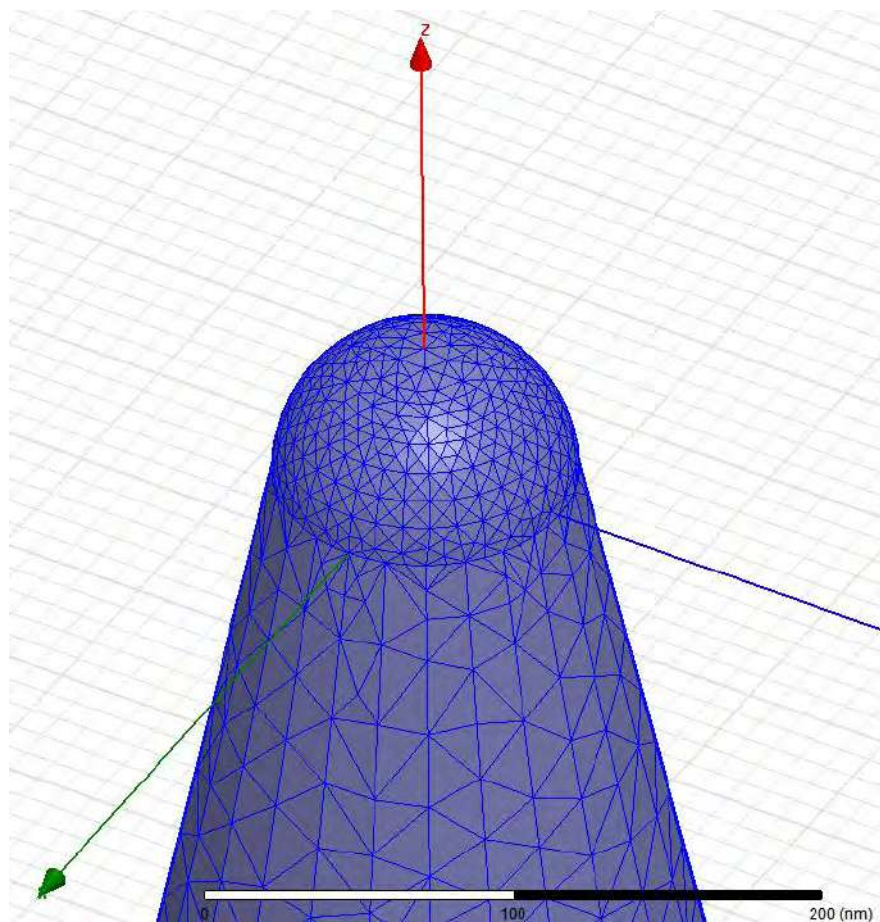


Рисунок 2.7 – Изображение трехмерной модели острия микроманипулятора. Синими линиями показана сетка, в узлах которой проводились математические расчеты

Далее проводились действия согласно блок-схеме на Рисунке 2.6.

В расчет построенной модели было введено выражение для расчета плотности тока при автоэмиссии (2.8) и создан параметр  $I_{emiss}$ , который

соответствовал значению результата интегрирования данного выражения по поверхности острия. После этого на острие в модели задавался заряд, который создавал электростатическое поле. Полученное при этом значение параметра  $I_{\text{emiss}}$  сравнивалось с аналитически рассчитанным значением тока  $I_{\text{abs}}$ , поглощенного острием. Далее, величина подаваемого заряда на острие корректировалась так, чтобы значение параметра тока эмиссии  $I_{\text{emiss}}$  сравнилось со значением поглощенного острием тока  $I_{\text{abs}}$ . Такая ситуация соответствовала случаю, когда на острие оказывался максимально возможный с учетом автоэмиссии заряд. Соответственно, распределение величины напряженности электростатического поля также соответствовало максимально возможному значению (Рисунок 2.8). Максимальная величина напряженности электрического поля  $E_{\text{max}}$  для вольфрамового острия составила  $1,5 \cdot 10^9$  В/м, что хорошо соответствует типичным значениям для напряженности поля при автоэмиссии [121].

Значение предельного заряда острия составило для данной модели  $10^{-13}$  Кл.

Далее с помощью встроенного математического модуля программы по следующему выражению была рассчитана электростатическая сила  $F_c$ , возникающая между заряженным острием и заряженной частицей.

$$F_c = \left. \frac{dW(v, x)}{dx} \right|_{v=\text{const}}, \quad (2.10)$$

где  $W$  — накопленная энергия системы.

$$W_{(v,x)} = \frac{1}{2} \int_{\text{Vol}} E \cdot D dVol, \quad (2.11)$$

где  $D$  — электрическая индукция,

$E$  — напряженность электрического поля.

В основе работы использованного математического модуля лежит применение принципа возможных перемещений (principle of virtual work) для расчета электростатической силы, действующей на объект [125].

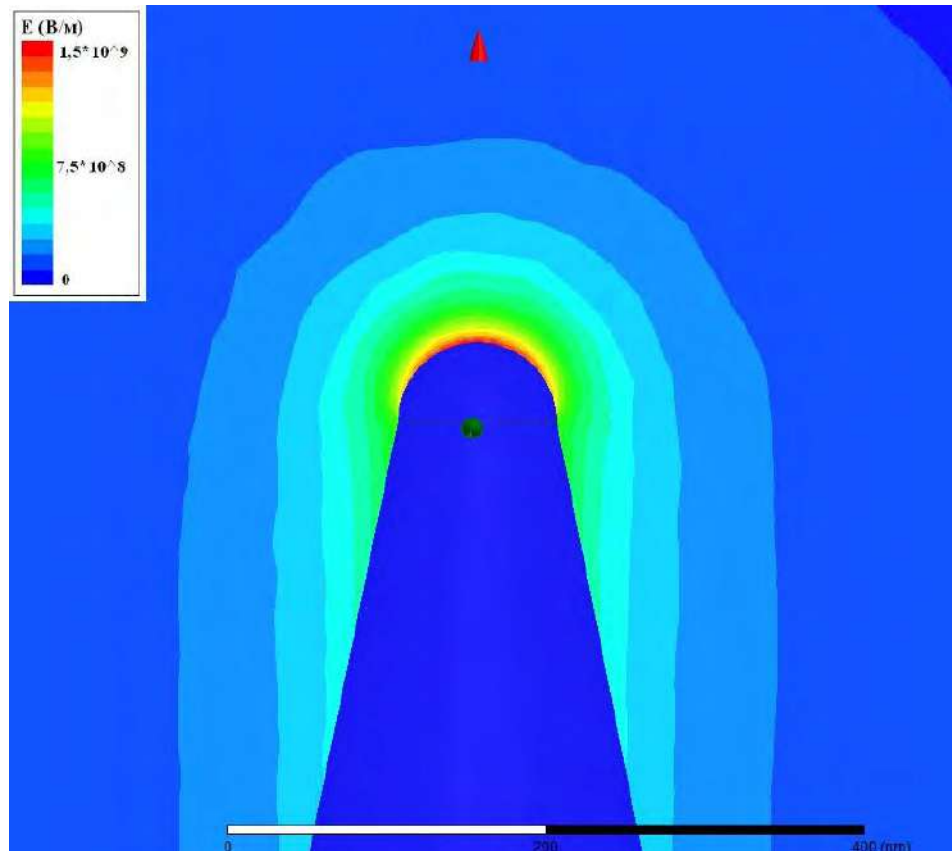


Рисунок 2.8 – Изображение распределения величины напряженности электростатического поля острия микроманипулятора, заряженного под электронным пучком

В модели создавался дополнительный объект — сфера, находящаяся на расстоянии 5 нм от вершины острия. Заряд частицы задавался таким образом, чтобы максимальное значение напряженности электростатического поля  $E_{\max}$  у её поверхности соответствовало  $1,5 \cdot 10^9$  В/м, как и для острия. Максимальный заряд составил  $10^{-17}$  Кл,  $5 \cdot 10^{-17}$  Кл и  $1,5 \cdot 10^{-16}$  для частиц диаметрами 100, 200, 400 нм соответственно. Далее приведены результаты расчета электростатической силы  $F_c$  для частиц  $Al_2O_3$  диаметрами 100, 200 и 400 нм.

Для  $R = 50$  нм  $F_c = 161$  нН;

Для  $R = 100$  нм  $F_c = 348$  нН;

Для  $R = 200$  нм  $F_c = 698$  нН.

Также, для данных частиц была рассчитана сила кулоновского притяжения к зеркальному заряду  $F_m$ , которая составила:

Для  $R = 50$  нм  $F_m = 0,09$  нН = 90 пН;

Для  $R = 100$  нм  $F_m = 0,56$  нН;

Для  $R = 200$  нм  $F_m = 1,26$  нН.

Данные расчеты позволяют сделать вывод о том, что сила кулоновского притяжения к зеркальному заряду заряженной частицы  $F_m$  не вносит существенного вклада в сумму сил, удерживающих частицу на подложке.

Исходя из результатов расчета электростатической силы  $F_c$ , действующей между заряженными острием и частицей, можно сделать вывод о том, что в условиях одновременной зарядки сфокусированным электронным пучком и острия, и частицы, возникающие силы значительно превосходят силы, удерживающие частицу на подложке (значения которых были получены выше). Таким образом, электростатические силы позволяют оторвать частицу от подложки даже на значительном расстоянии, однако в виду нелинейности процессов полный теоретический анализ данной проблемы затруднен. Приведенные оценки являются скорее полуколичественными, но даже такой подход позволяет описать основные явления и процессы. Кроме того, в случае образования зарядов на острие и частице с одним знаком, электростатические силы будут приводить к их отталкиванию, то есть частица будет перемещаться в сторону от острия, что с практической точки зрения является недостатком для процесса манипулирования.

Рассмотрим далее механизм взаимодействия заряженного острия с частицей на подложке при котором возникает диэлектрофоретическая сила. Для того, чтобы рассчитать диэлектрофоретическую силу  $F_D$ , действующую на частицу и приводящую ее в движение к острию, необходимо вычислить следующий интеграл:

$$F_D = \int_V P \cdot \nabla E dV, \quad (2.11)$$

где  $P$  – вектор поляризации частицы,

$$P = D - \varepsilon_0 E, \quad (2.12)$$

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума

В итоге, после преобразований получается следующее выражение для диэлектрфоретической силы:

$$F_D = \int_V (D - \varepsilon_0 E) \cdot \nabla E dV, \quad (2.13)$$

Распределение величины напряженности электростатического поля  $E$ , создаваемого заряженным острием с учетом стекания заряда вследствие автоэмиссии уже получено выше.

Для расчета диэлектрфоретической силы, действующей со стороны заряженного острия, к модели последнего добавлялись частицы  $Al_2O_3$  диаметром 100, 200 и 400 нм.

На Рисунке 2.9 показано распределение величины электрической индукции  $D$  в случае, когда частица диаметром 100 нм находится на расстоянии 40 нм от острия с радиусом скругления 80 нм.

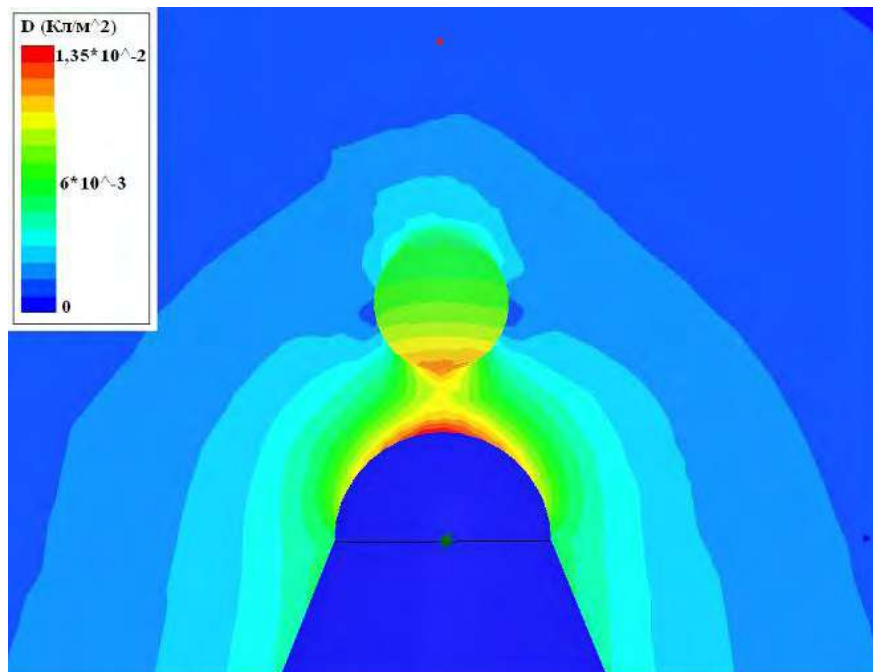


Рисунок 2.9 – Изображение распределения величины электрической индукции при моделировании действия диэлектрфоретической силы

Далее с помощью введенной в модель переменной расстояние от острия до поверхности частицы изменялось от 50 нм до 0 с шагом 2,5 нм. Таким образом



было промоделировано перемещение диэлектрической частицы в область с максимальной концентрацией линий пучности электрического поля, т.е. к острию. На Рисунке 2.10 приведены зависимости от расстояния между частицей и острием диэлектрической силы, возникающей между заряженным острием радиусом 20, 50 и 80 нм и частицами с радиусами 50, 100 и 200 нм.

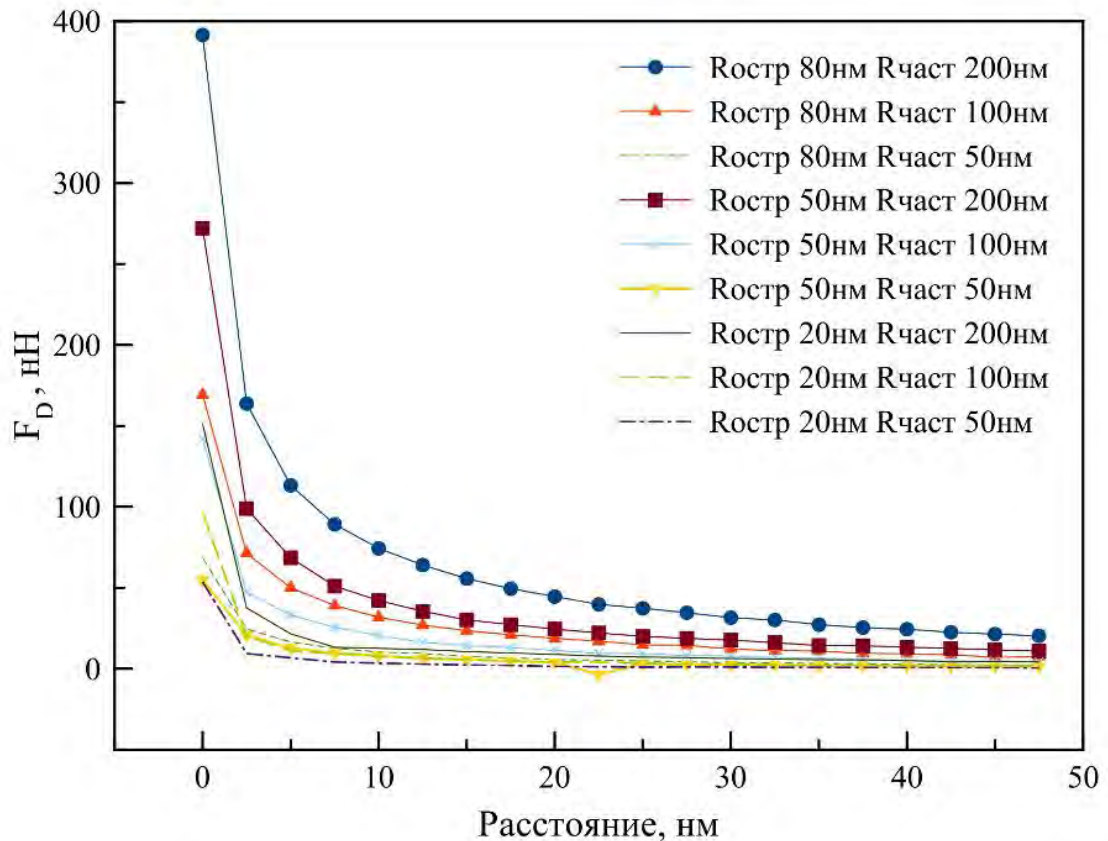


Рисунок 2.10 – График зависимости величины диэлектрфоретической силы  $F_D$ , действующей на частицы  $Al_2O_3$  различного диаметра, от расстояния до заряженного острия

Также ниже представлены графики зависимости диэлектрфоретической силы от расстояния до острия для различных значений радиуса скругления вершины последнего (Рисунки 2.11–2.13). Горизонтальными линиями на графиках отмечено значение силы Ван-дер-Ваальса для частиц разного диаметра. Расстояние, на котором значение диэлектрфоретической силы превосходит силу

Ван-Дер-Ваальса соответствует расстоянию до острия, на котором частица может оторваться от подложки и переместиться на острие.

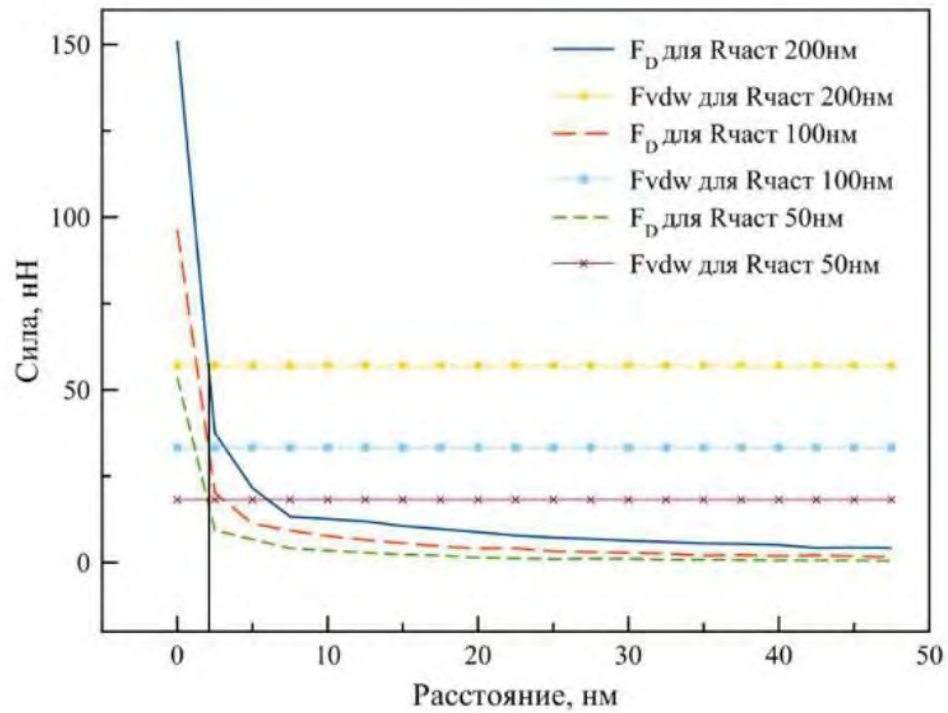


Рисунок 2.11 – График величины диэлектрической силы  $F_D$  в зависимости от расстояния до острия с радиусом скругления вершины 20 нм

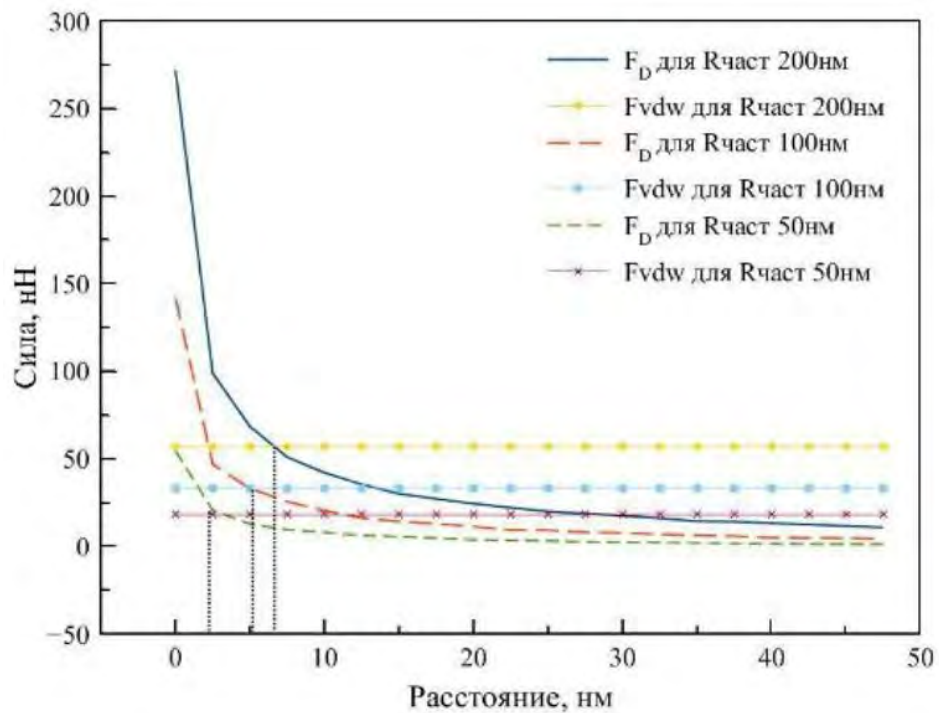


Рисунок 2.12 – График величины диэлектрической силы  $F_D$  в зависимости от расстояния до острия с радиусом скругления вершины 50 нм

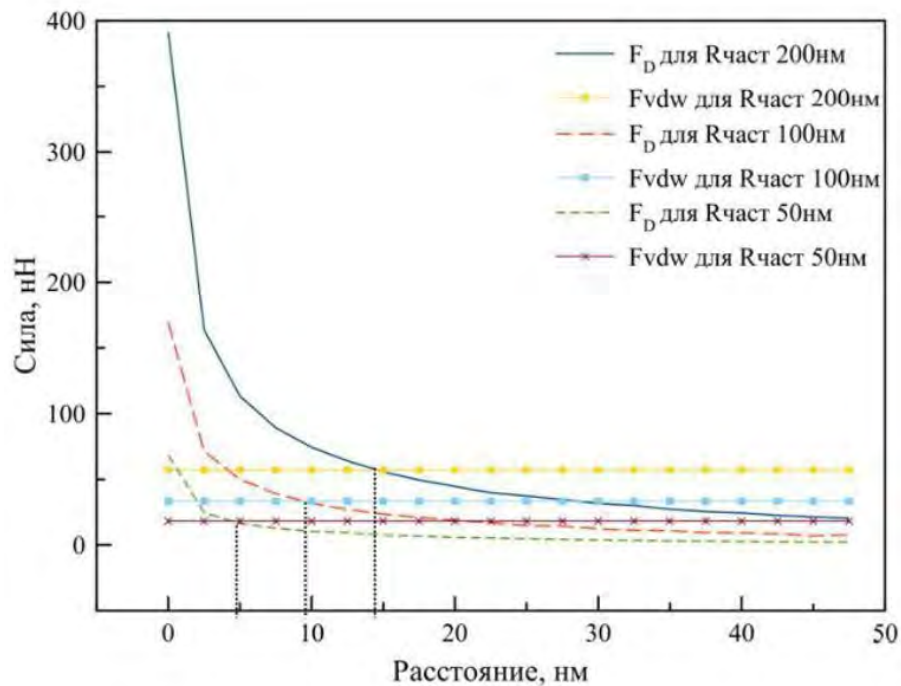


Рисунок 2.13 – График величины диэлектрической силы  $F_D$  в зависимости от расстояния до острия с радиусом скругления вершины 80 нм

По графикам видно, что расстояние, на котором начнет выполняться условие, описанное неравенством (2.1) составляет в зависимости от радиуса скругления вершины и диаметра частицы от 2 до 15 нм. После перехода частицы с подложки на острие сила Ван-дер-Ваальса, действующая между частицей и острием и диэлектрофоретическая сила будут удерживать последнюю на острие. При этом даже при выключении пучка электронов частица будет удерживаться силами Ван-дер-Ваальса на острие и, таким образом, становится возможной транспортировка частицы в пространстве с помощью микроманипулятора.

Для фиксации частицы после переноса при ее касании подложки и выключении пучка электронов создаются условия для сброса частицы. При отсутствии зарядки острия диэлектрофоретическая сила исчезнет, а касание подложки приведет к тому, что частице будет выгоднее остаться на ней, чем на острие, так как ввиду разности площади контакта сила адгезии между частицей и

подложкой выше, чем силы адгезии между частицей и острием зонда (Рисунок 2.14).

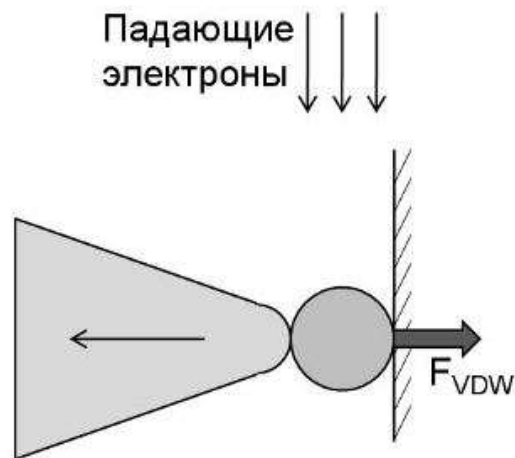


Рисунок 2.14 – Схематичная иллюстрация механизма контролируемого сброса частицы с острия. Пучок электронов падает только на частицу, острие не заряжается, и, следовательно, диэлектрфоретическая сила  $F_D$  исчезает. Сила Ван-дер-Ваальса удержит частицу на подложке после отвода острия

Другой механизм сброса частицы в контролируемое место заключается в том, что зарядку острия можно не останавливать, а вместо этого коснуться подложки и механически переместить острие микроманипулятора в сторону. Таким образом, диэлектрфоретическая сила  $F_D$  не исчезнет, но на частицу продолжит воздействовать только тангенциальной компонентой. Диэлектрфоретическая сила значительно уменьшается по величине при смещении частицы в сторону от области с наиболее высокой локализацией электрического поля, т.е. оси острия. Следовательно, только тангенциальная компонента диэлектрфоретической силы в совокупности с силой адгезии частицы к острию окажутся слабее силы адгезии частицы к подложке и она останется на подложке, после отвода острия в сторону (Рисунок 2.15).

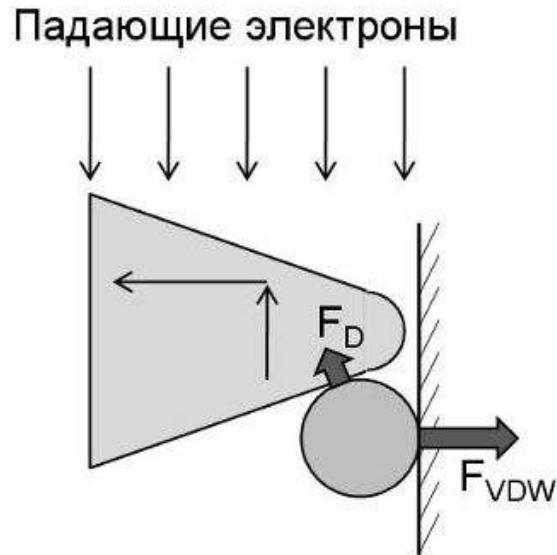


Рисунок 2.15 – Схематичная иллюстрация механизма контролируемого сброса частицы с острья, связанного с купированием диэлектрофоретической силы  $F_D$ . При механическом уводе острья в сторону диэлектрофоретическая сила действует только слабой тангенциальной компонентой, и сила Ван-дер-Ваальса удержит частицу на подложке при дальнейшем отводе острья

Также можно заметить, что теоретическое расстояние на котором частица переместится на острие растет с увеличением радиуса и частицы, и острья, несмотря на тот факт что при уменьшении радиуса скругления острья должна увеличиваться локализация электрического поля, а следовательно и его градиент, и как результат, диэлектрофоретическая сила. Однако, наблюдаемая зависимость объясняется тем, что в представленной модели диэлектрофоретическая сила считается интегрально для объема частицы и именно в случае увеличения объема как частицы, так и острья диэлектрофоретическая сила будет возрастать. То есть влияние величины напряженности поля и индукции во всех плоскостях больше, чем влияние градиента электростатического поля по оси острья. Из результатов моделирования можно сделать вывод о том, что главную роль в процессе манипулирования играет оптимальная конфигурация острья.

Таким образом, в результате рассмотрения процесса манипулирования наночастицами показано, что для контролируемого манипулирования объектами

под действием сил и зарядов, возникающих под электронным пучком, наиболее важным является диэлектрофоретический механизм манипулирования, позволяющий подхватывать частицу, после этого переносить её и сбрасывать в заданное место.

Однако, стоит отметить, что представленная модель процесса манипулирования не включает многих факторов, которые могут влиять на данный процесс. Эти факторы, как показано выше, могут быть связаны как с способом высаживания частиц, их материалом и формой, свойствами подложки, так и с режимами работы СЭМ. Кроме того, все описанные ранее механизмы взаимодействия между заряженным острием и диэлектрической частицей могут проявляться одновременно, делая описание процесса манипулирования более комплексным и трудоемким.

Кроме того, в данной модели не рассматривался процесс манипулирования проводящими частицами, так как они принципиально отличаются по поведению от диэлектрических, вследствие наличия подвижных электронов. Задача по созданию физической модели взаимодействия заряженного острия и проводящей наночастицы не входила в план настоящей диссертационной работы.

## **2.2. Метод прецизионного манипулирования одиночными нанообъектами с помощью металлической иглы и сфокусированного электронного пучка**

Представленный и исследованный в данной работе метод манипулирования микро- и нанообъектами основывается на описанном выше диэлектрофоретическом механизме взаимодействия заряжаемого электронным пучком острия и диэлектрической частицы, находящейся на подложке.

Эксперименты, демонстрирующие возможности данного метода, проводились с помощью СЭМ Zeiss Neon 40 EsB, оснащенного коммерческим

пьезоэлектрическим микроманипулятором Klendiek Nanotechnik MM3A-EM (Рисунок 2.16).



Рисунок 2.16 – Внешний вид микроманипулятора Klendiek Nanotechnik MM3A-EM

СЭМ позволяет использовать ускоряющие напряжения в диапазоне от 1 до 30 кВ. При этом разрешение составляет 2,5 нм для ускоряющего напряжения 1 кВ и 1,1 нм для напряжения 20 кВ. Формирование изображений происходит с помощью детекторов вторичных электронов: внутрилинзового и Эверхарта-Торнли. Микроскоп оснащен шестикоординатным моторизованным столиком для образцов. Микроманипулятор установлен в камере электронного микроскопа и позволяет механически позиционировать объект под электронным пучком со следующим разрешением: тангенциальное перемещение в горизонтальной плоскости — 5 нм, тангенциальное перемещение в вертикальной плоскости — 3,5 нм, для радиального перемещения — 1 нм.

К игле микроманипулятора с помощью эпоксидного клея крепилось заточенное вольфрамовое острие. Использование крупной капли непроводящего клея обеспечивало то, что вольфрамовое острие оставалось незаземленным. Условие отсутствия заземления являлось весьма важным, так как в случае стекания заряда с острия на «землю» манипулирование с помощью использования диэлектрфоретического механизма станет невозможным.

Изготовление вольфрамовых острий производилось с помощью коммерческого устройства заточки зондов (УЗЗ) производства компании NT-SPb, которое предназначается для изготовления зондов, используемых в СЭМ

(Рисунок 2.17). Изготовление зондов осуществлялось методом электрохимического травления.



Рисунок 2.17 – Внешний вид устройства изготовления зондов для СЗМ методом электрохимического травления

Метод основывается на травлении вольфрамовой проволоки в растворе щелочи под действием протекающего тока. При перетравливании проволоки образуется острие с характерной величиной радиуса скругления от 50 до 500 нм. Устанавливаемые с помощью программного обеспечения параметры режима травления позволяют варьировать характеристики получаемого зонда (угол схождения, радиус скругления вершины, длина) и получать острие с оптимальными для определенной задачи параметрами.

Для острий, используемых в процесс манипулирования, экспериментально были подобраны следующие оптимальные параметры: длина — 5 мм, радиус скругления вершины — около 50 нм, угол — около 20 градусов.

В качестве подложки при манипулировании использовались различные материалы — слой золота, толщиной 40 нм, напыленный с 3 нм подслоем хрома на кремниевую пластину, чистая поверхность эпитаксиальной пластины кремния, скол пластины GaAs. Все образцы крепились на заземленном столике.



Эксперименты проводились с ускоряющим напряжением пучка 5 кВ, обеспечивающим оптимальное качество получаемых изображений. Использование других ускоряющих напряжений не выявило существенного влияния данного параметра на процесс манипулирования. Так же как и не было выявлено влияния параметра тока пучка, который составлял 100 пА во всех экспериментах. Влияния установленного увеличения на процесс манипулирования также не было замечено, оно варьировалось в пределах от 100х до 50000х. Объектами манипулирования были частицы различного размера следующих материалов: оксида алюминия  $Al_2O_3$  с диаметрами 100, 200, 500 нм, диоксида кремния  $SiO_2$  с диаметрами 300-350 нм, полистирола с диаметром 120 нм, кремниевые Si частицы с диаметрами 80 и 200 нм. Частицы оксида вольфрама  $WO_3$  отличались формой — они представляют собой отдельные октаэдры, с максимальным габаритным размером порядка 400-500 нм. Все частицы высаживались на подложку из раствора изопропилового спирта с последующим удалением остатков жидкости направленной струей азота высокой частоты с давлением 5 атмосфер. Выбор спирта в качестве среды для частиц и использование струи азота было обусловлено стремлением минимизировать описанные в главе 1 нежелательные эффекты, связанные с жидкостным высаживанием частиц на подложку, которые могут в свою очередь приводить к увеличению области контакта частицы.

Следует отметить, что метод манипулирования нанообъектами под действием электронного пучка отлично проявил себя во всех экспериментах с различными наночастицами и позволил успешно подхватывать, переносить и сбрасывать частицы представленных выше материалов с различными размерами. Во всех экспериментах была достигнута высокая повторяемость и воспроизводимость получаемых результатов.

Далее представлено описание процесса манипулирования одиночной наночастицей. Данное описание подходит для процесса манипулирования всеми частицами различных материалов и размеров, которые использовались в экспериментах, кроме частиц  $WO_3$ , процесс манипулирования которыми будет

описан отдельно. Описание процесса будет проиллюстрировано СЭМ-изображениями, полученными в ходе манипулирования частицей кремния.

Участок подложки с высаженными частицами сканировался электронным пучком СЭМ. Вольфрамовое острие с помощью микроманипулятора вводилось в область сканирования и располагалось над подложкой на высоте примерно в несколько сотен нанометров (Рисунок 2.18).

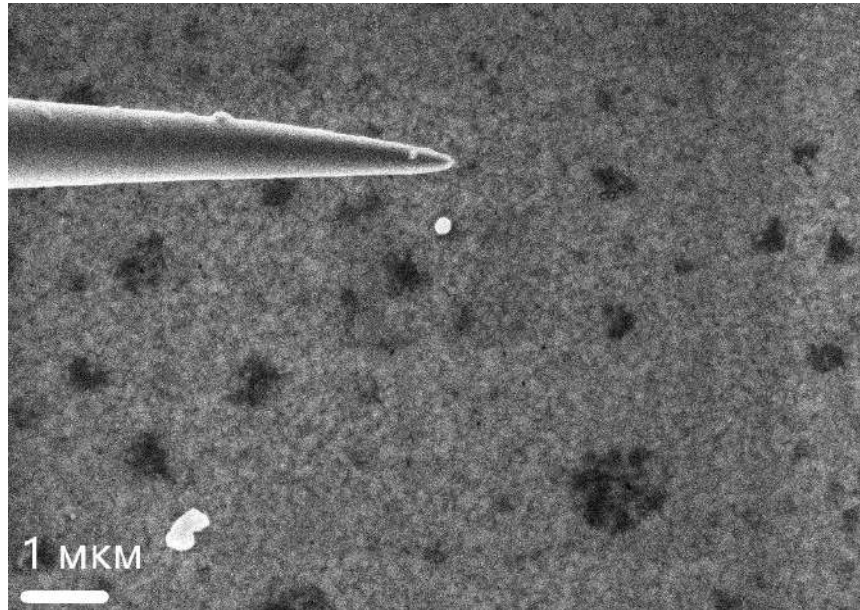


Рисунок 2.18 – СЭМ-изображение изначальной позиции для проведения манипулирования одиночной наночастицей. Вольфрамовое острие расположено на высоте в около 1 мкм над поверхностью подложки с выбранной для манипулирования частицей

Далее острие подводилось к выбранной частице одновременно в горизонтальной и вертикальной плоскостях. При приближении острия к частице происходило перемещение частицы на острие (Рисунок 2.19).

При этом в разных экспериментах наблюдались различные сценарии подхвата частицы. В некоторых случаях частица притягивалась на острие с расстояния, составлявшего около 10 нм, в то время как в других случаях острие было необходимо подвести к частице вплотную. Данный процесс наблюдался в реальном времени в СЭМ в режиме детектирования вторичных электронов. После

подхвата, острие с зафиксированной на нем частицей отводилось от подложки на безопасное расстояние (Рисунок 2.20).

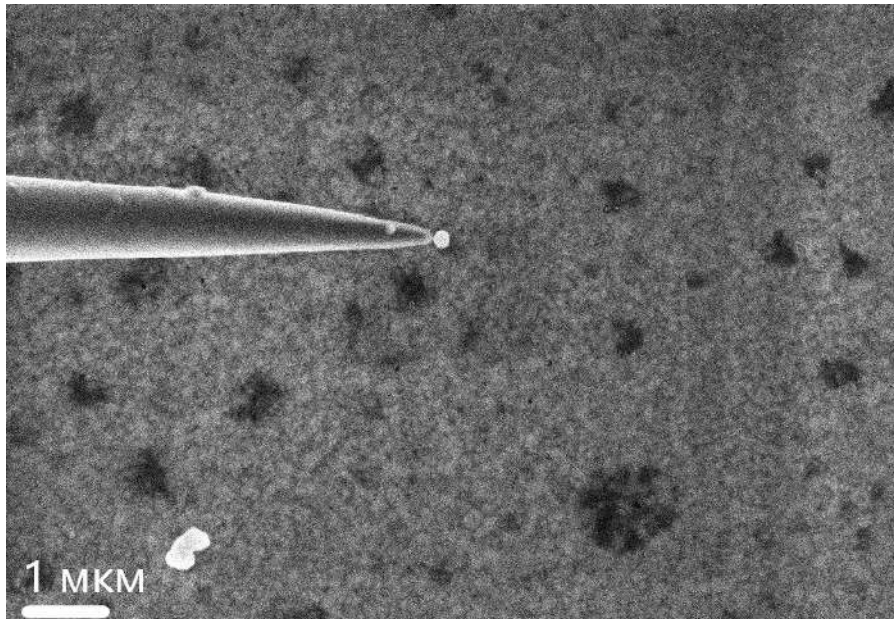


Рисунок 2.19 – СЭМ-изображение, иллюстрирующее подвод вольфрамового острия к кремниевой частице, расположенной на покрытой золотом стеклянной подложке

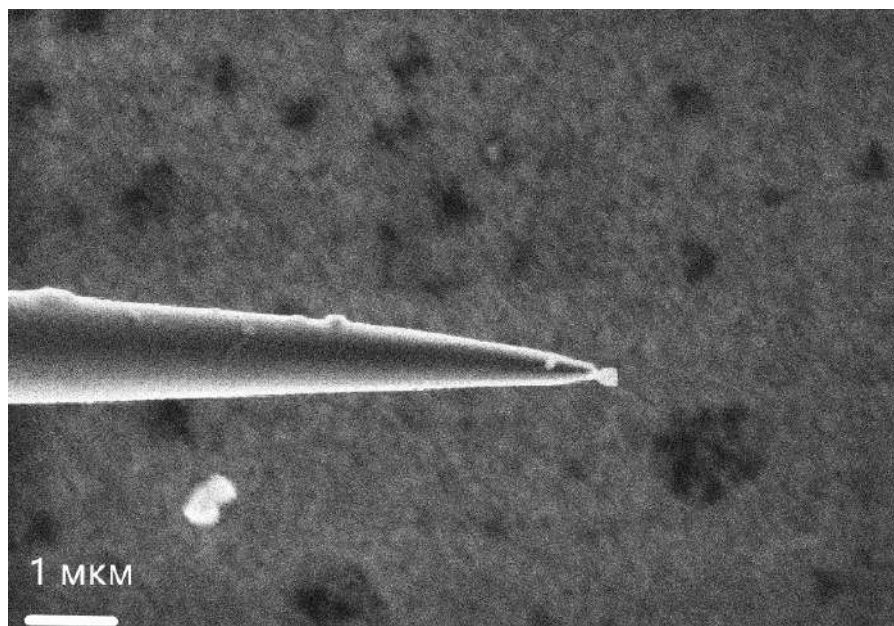


Рисунок 2.20 – СЭМ-изображение вольфрамового острия с зафиксированной на нем кремниевой частицей. Острие находится над поверхностью подложки

После этого острие перемещалось в другую область, где подводилось в выбранное место и опускалось вплотную к подложке. После касания подложки частица оставалась на ней в точке касания. На Рисунке 2.21 приведен пример контролируемого сброса Si частицы в область золотой нанополоски, изготовленной на кремниевой подложке.

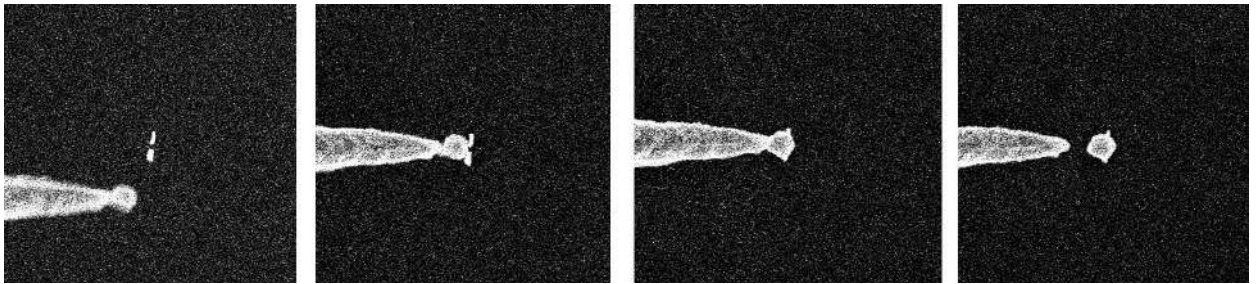


Рисунок 2.21 – СЭМ-изображения, иллюстрирующие процесс контролируемого сброса наночастицы в область нанополоски. Диаметр частицы составляет 175 нм

В некоторых случаях частица после касания подложки оставалась зафиксированной на острие, в таком случае использовался один из механизмов, предложенных ранее для сброса частицы. В результате оба механизма для сброса частицы показали положительные результаты, однако прием со смещением острия в сторону выгодно отличается тем, что при его использовании нет необходимости выключать или перемещать пучок от острия и, таким образом, возможно продолжать наблюдение и контроль процесса сброса частицы. Однако, в большинстве экспериментов частица оставалась на подложке после её касания. Как было предложено ранее, это связано с тем, что при определенных условиях заряд с острия стекает через частицу на проводящую заземленную подложку и диэлектростатическая сила прекращает действовать на частицу. Следовательно, вследствие этого частица остается на подложке, так как сила Ван-дер Ваальса между подложкой и частицей больше, чем между частицей и острием.

Как было отмечено выше, процесс манипулирования ничем не отличается для разных частиц, однако в процессе экспериментов наблюдались различные эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием между частицей и острием, а также с влиянием сил, удерживающих частицу на подложке.

Рассмотрим данные эффекты более подробно. Первый эффект связан с тем, что некоторые частицы полистирола и кремния, предположительно, вследствие действия капиллярных сил или деформации в области контакта, удерживались на подложке значительными по величине силами, и для подхвата на острие было необходимо сначала механически столкнуть частицу, после чего подхват частицы становился возможным. Другой эффект был связан с зарядкой частицы под электронным пучком и электростатическим взаимодействием между ней и заряженным острием и проявлялся следующим образом. В некоторых экспериментах при приближении острия частица перемещалась в сторону от него. При этом частица могла перемещаться на расстояния от нескольких нанометров до десятков микрон.

Кроме того, в некоторых случаях при резком приближении частица исчезала из кадра СЭМ, переместившись или в другое место на подложке вне кадра, или на острие. Механизм, объясняющий наблюдаемый эффект с отталкиванием частицы рассматривался ранее при построении физической модели процесса перемещения, однако стоит отметить, что в экспериментах он проявлялся значительно реже диэлектрофоретического механизма взаимодействия острия и частицы.

Также, в экспериментах с кремниевыми частицами наблюдался следующий эффект. Некоторые частицы не подхватывались на острие при его приближении, касании и даже после механического перемещения микроманипулятором. Однако, после фокусирования электронного пучка микроскопа в точку и расположения её на частице на время около десяти секунд последняя успешно подхватывалась на острие при его приближении. Этот эффект явно связан с зарядкой частицы электронным пучком. Факт того, что после воздействия электронного пучка частица с большей вероятностью перемещалась на острие противоречит результатам, полученным в работе [126], где авторы наблюдали увеличение силы адгезии при воздействии электронного пучка на частицу.

Кроме прецизионного электростатического манипулирования электрохимически заточенным острием было продемонстрировано

манипулирование с помощью коммерческого кантилевера, используемого в СЗМ. Эксперименты с кантилевером, так же заряжающимся под действием электронного пучка важны по следующим причинам: как уже было показано в главе 1 использование кантилеверов при манипулировании позволяет исследовать механические характеристики одиночных нанобъектов, кроме того, он имеет маленький радиус скругления вершины (около 10 нм), который, вместе с остальными геометрическими параметрами кантилевера гарантирован производителем. Кроме того, балки кантилевера, имеют низкую жесткость, следовательно их гибкость позволяет уменьшить шанс механического повреждения объекта манипулирования. В экспериментах использовались непроводящие кантилеверы с маркировкой PNP-DB, изготовленные компанией Nanoworld и произведенные из нитрида кремния. При проведении манипулирования кантилевер также, как и в случае вольфрамового острья, крепился на иглу микроманипулятора с помощью эпоксидного клея.

Далее представлены экспериментальные результаты манипулирования частцами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметрами 200 и 500 нм с помощью АСМ-кантилевера. Подхват и сброс частиц осуществлялись с поверхности другой, более крупной, частицы (Рисунок 2.22).

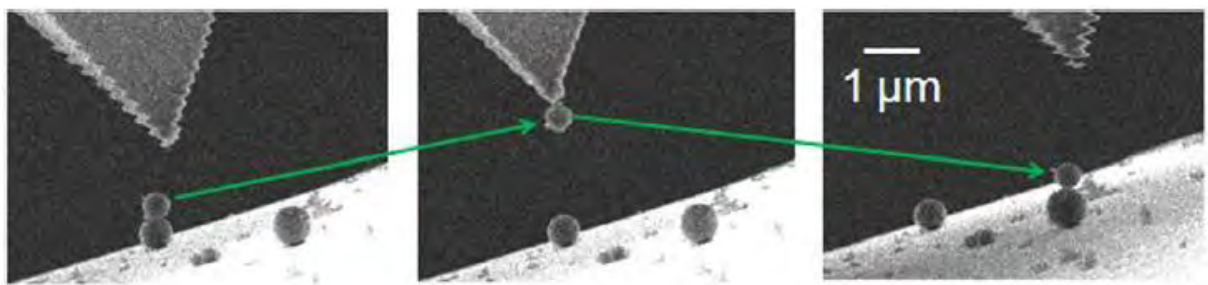


Рисунок 2.22 – СЭМ-изображения процесса манипулирования наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью АСМ-кантилевера [127]

Далее проиллюстрированы два механизма сброса частиц — с помощью перемещения области сканирования электронного пучка с острья (Рисунок 2.23) и с помощью механического смещения острья в сторону (Рисунок 2.24).

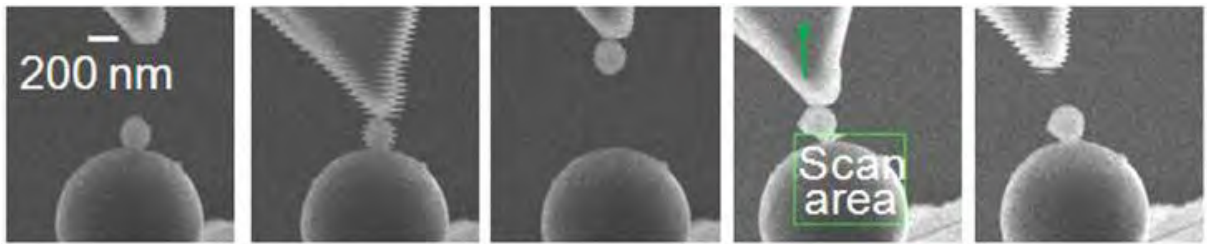


Рисунок 2.23 – СЭМ-изображения, иллюстрирующие механизм сброса частицы с острия с помощью перемещения области сканирования с острия [127]. Таким образом, диэлектрическая сила прекращает действовать на частицу и она остается на поверхности другой частицы, удерживаемая силой Ван-дер-Ваальса

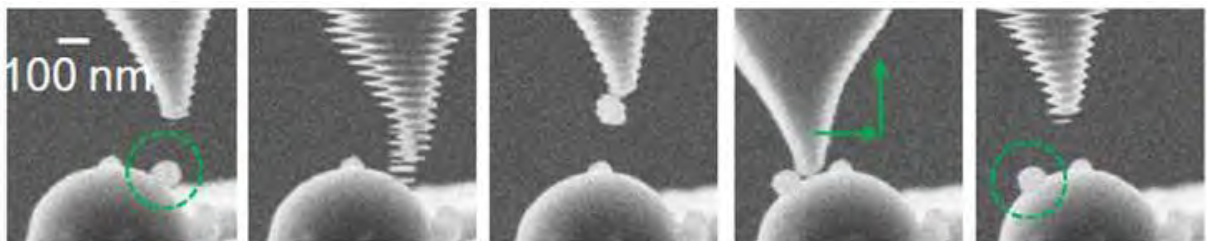


Рисунок 2.24 – СЭМ-изображения, иллюстрирующие механизм сброса частицы с острия, реализуемый механическим смещением острия в сторону [127]. При этом диэлектрфоретическая сила продолжает действовать на частицу, но только тангенциальной компонентой, и сила Ван-дер-Ваальса оказывается значительнее, что приводит к тому, что частица остается на поверхности другой частицы

Частицы оксида вольфрама  $WO_3$  отличались от всех остальных частиц, использованных в экспериментах по манипулированию своей формой. Они представляли собой октаэдры, следовательно, в зависимости от того, какой частью частица касалась подложки - гранью, вершиной или ребром — менялась сила взаимодействия с подложкой. Вследствие того, что при увеличении площади контакта сила Ван-дер-Ваальса увеличивается, в случае, когда частица контактировала с подложкой ребром или гранью, было невозможно подхватить её на острие с помощью действия диэлектрфоретической силы. Несмотря на это, частицу было возможно механически повернуть таким образом, чтобы изменить



область контакта с грани или ребра на вершину. При этом площадь контакта уменьшалась, соответственно, уменьшалась и величина силы, удерживающей частицу на подложке и частица успешно подхватывалась на острие. Данный эксперимент демонстрирует возможности метода манипулирования под электронным пучком при решении задач по перемещению частиц сложной формы (Рисунок 2.25).

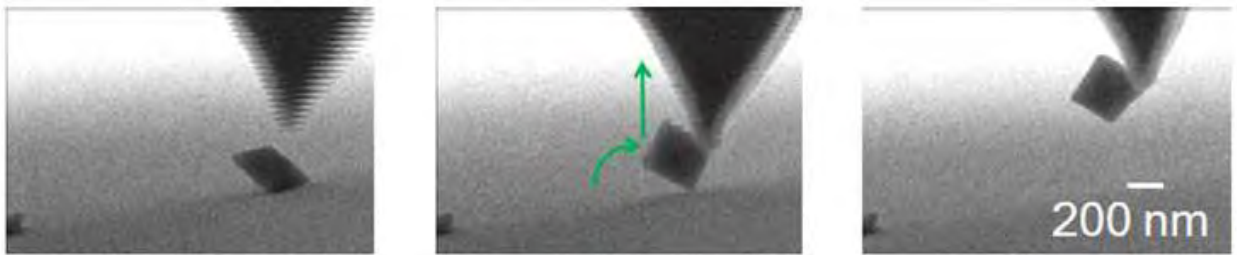


Рисунок 2.25 – СЭМ-изображения процесса манипулирования частицей оксида вольфрама [127]. Частица, изначально располагавшаяся на подложке на своей грани, была механически повернута микроманипулятором на вершину, после чего подхвачена на острие с помощью диэлектрфоретической силы

Однако, с практической точки зрения манипулирование с использованием вольфрамовых зондов, изготавливаемых с помощью УЗЗ оказалось технологичней, и, соответственно предпочтительней с точки зрения применения по сравнению с использованием кантилеверов. Основной недостаток при использовании кантилеверов следующий. Для осуществления манипулирования необходимо создать определенную геометрическую конфигурацию расположения микроманипулятора и подложки с частицами. Эта конфигурация заключается в расположении подложки под определенным углом таким образом, чтобы исключить касание чипа кантилевера с подложкой или столиком на котором находится подложка. При этом угол, на который необходимо наклонить столик может составлять вплоть до  $80^\circ$  относительно горизонтального положения, что накладывает ограничения на возможности перемещения по подложке. Кроме того, экспериментально было определено, что малый радиус закругления пирамиды кантилеверов является скорее недостатком при манипулировании



наночастицами, так как была обнаружена тенденция частиц к «скатыванию» от кончика острия в сторону вследствие действия сил адгезии, после чего становится сложным частицу сбросить на подложку.

Кроме того, гибкость балки кантилевера также может оказаться отрицательным фактором при решении ряда задач. Так, например, может возникнуть необходимость сначала механически воздействовать на частицу с целью уменьшения её площади контакта с поверхностью или с целью преодоления капиллярной силы, образованной мениском и удерживающим её на подложке. Для решения подобных задач острие должно обладать определенной жесткостью для передачи усилия от манипулятора. Последним аргументом в пользу использования вольфрамовых острий является дешевизна и простота их изготовления. В отличие от коммерческих кантилеверов, вольфрамовые острия могут производиться самостоятельно в лабораторных условиях в больших количествах из недорогих материалов.

Представленные выше экспериментальные результаты показывают, что метод позволяет с высокой воспроизводимостью подхватывать, переносить и контролируемо сбрасывать частицы различных форм и размеров. Наблюдаемые эффекты, связанные с отталкиванием частиц от острия и осложняющие процесс манипулирования встречаются гораздо реже, чем проявления диэлектрофоретического механизма подхвата частиц на острие. Созданная модель, описывающая процесс манипулирования под действием сфокусированного электронного пучка и результаты компьютерного численного моделирования хорошо согласуются с данными, полученными во время экспериментального изучения данного метода манипулирования. Наблюдаемые расхождения с моделью, такие как отсутствие притяжения частицы на острие с некоторого расстояния и необходимость вплотную подводить его к частице, связаны с различными факторами, которые не учитывались в модели (например, капиллярные силы, деформация частиц). Кроме того, механизм влияния электронного пучка на силы адгезии, удерживающие частицу на подложке, описанный авторами в статье [126] и наблюдаемый в представленном

исследовании, может вносить свой вклад в процесс манипулирования и требует дальнейшего изучения. Тем не менее, представленные результаты построения физической модели и экспериментального изучения метода прецизионного манипулирования показывают, что данный метод обладает широкими возможностями, технологичностью, универсальностью и прочими достоинствами, которые делают его подходящим, а в некоторых случаях и незаменимым для создания различных функциональных наноструктур и устройств на их основе.

### **2.3. Исследование механизмов формирования наноструктур на поверхности диэлектрических материалов под действием сфокусированного электронного пучка**

В настоящей диссертационной работе показан новый метод создания наноструктур на поверхности различных диэлектрических материалов, основанный на модификации материалов под действием сфокусированного электронного пучка. Данный метод заключается в прямом воздействии электронного пучка сканирующего электронного микроскопа на модифицируемый материал. Использование литографической приставки к электронному микроскопу при реализации представленного метода позволяет создавать наноструктуры различных форм и конфигураций.

Представленный метод позволяет создавать металлические наноструктуры на поверхности ионно-обменных стекол, натриево-силикатных (soda-lime) стекол, а также модифицировать поверхность кварцевого стекла и термически окисленного кремния. Далее будет представлено описание метода и рассмотрены механизмы, лежащие в основе создания наноструктур в случае каждого из представленных материалов.

Ионно-обменное стекло представляет собой натриево-силикатное («оконное» или soda-lime) стекло с введенными с помощью процесса ионного обмена в его приповерхностный слой ионами серебра [128]. Ионы серебра

вводятся в стекло путем термического обмена с ионами натрия и частично замещают их. Данный процесс проходит в расплаве  $\text{AgNO}_3$  при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 15 минут. При этом формируется приповерхностный слой толщиной примерно 15 мкм, содержащий ионы серебра. Далее с целью обеспечения стекания заряда во время облучения электронным пучком на поверхность ионно-обменного стекла напылялся слой алюминия толщиной 90 нм. После облучения электронами данная пленка удалялась с помощью химического травления. Согласно моделированию с помощью метода Монте-Карло, электронный пучок с энергией 25 кВ проникает в стекло с напыленным 90 нм слоем алюминия на глубину около 5 мкм (Рисунок 2.26) Красными линиями показаны траектории обратнорассеянных электронов, синими линиями — поглощенных.

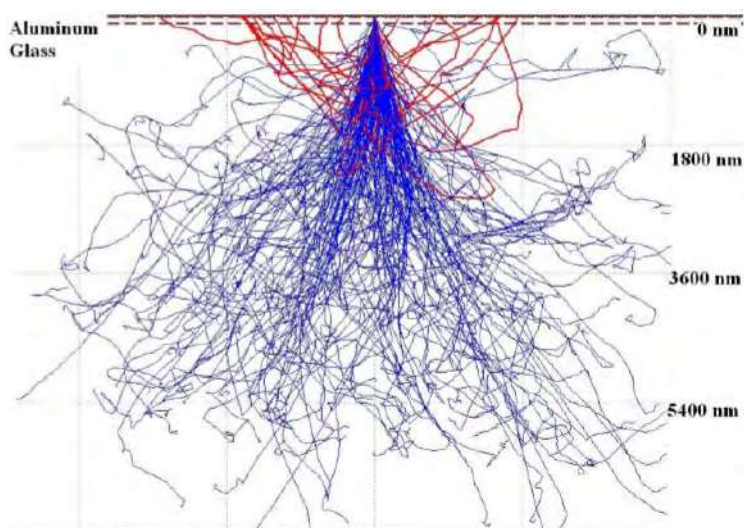


Рисунок 2.26 – Результаты моделирования взаимодействия электронного пучка с ускоряющим напряжением 25 кВ и стекла, покрытого алюминиевой пленкой толщиной 90 нм, полученные при помощи метода Монте-Карло

Первичные электроны пучка термализуются и накапливаются в ходе проникновения внутрь материала. Вследствие этого, под действием электронного пучка, в приповерхностном слое стекла образуется отрицательно заряженная область. Положительно заряженные ионы серебра и натрия мигрируют к данной области, взаимодействуют с накопленными электронами, вследствие чего

восстанавливаются до нейтральных атомов (Рисунок 2.27). После этого атомы натрия и серебра выходят на поверхность стекла, формируя кластеры и образовывая конгломераты в областях с наибольшей плотностью тока электронного пучка.

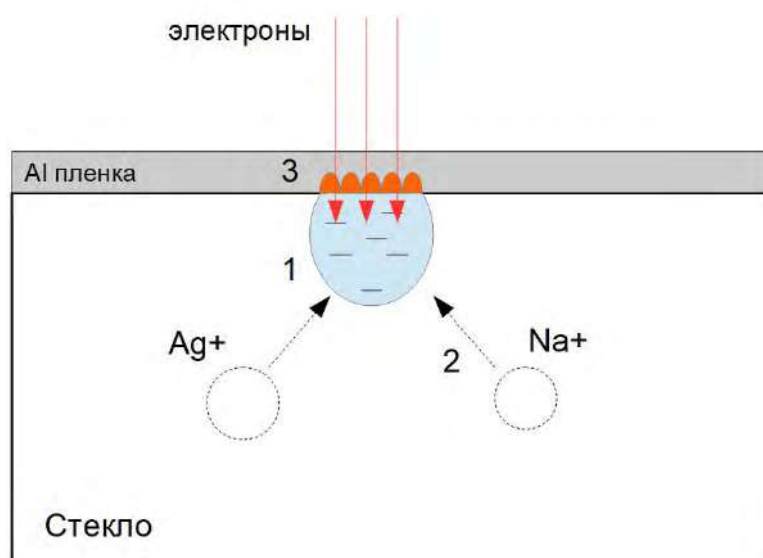


Рисунок 2.27 – Схематичная иллюстрация процесса образования наноструктур в виде кластеров под действием электронного пучка. 1 – область отрицательного объемного заряда, 2 – траектория миграции положительных ионов натрия и серебра, 3 – нейтральные кластеры на поверхности

Кроме того, электроны, падающие на поверхность стекла, могут ионизировать атомы натрия и серебра, препятствуя созданию кластеров. Тем не менее, экспериментальные результаты, которые будут продемонстрированы далее, показывают что процесс полевой миграции ионов, их восстановление и формирование кластеров является более эффективным, чем процесс ионизации нейтральных атомов первичными электронами. Поскольку вследствие ионного обмена концентрация ионов серебра в приповерхностном слое стекла превосходит концентрацию ионов натрия, можно сделать вывод о том, что кластеры, которые будут появляться на поверхности, будут состоять преимущественно из серебра [128]. Кроме того, они также могут содержать ионы алюминия, мигрирующие из металлической токоснимающей пленки, так как под действием первичных

электронов пучка в металлической пленке на поверхности стекла могут образовываться ионы алюминия, которые также как и ионы серебра и натрия будут мигрировать к области отрицательного заряда. Таким образом, с помощью облучения сфокусированным электронным пучком ионно-обменного стекла можно создавать металлические структуры на его поверхности. Минусом данного подхода является то, что металлические структуры могут быть созданы только на поверхности специально подготовленного стекла, изначально содержащего ионы необходимого металла.

Далее представлен механизм создания металлических наноструктур на поверхности натриево-силикатного стекла. Данное стекло, также называемое «оконным» или soda-lime стеклом, широко используется в различных сферах науки и техники, имеет низкую стоимость и коммерчески доступно. Исходный состав данной марки стекла  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Представленный метод работает для создания структур из различных металлов. На поверхность стекла наносилась пленка золота толщиной 50 нм. Данная пленка использовалась для формирования металлических наноструктур на поверхности стекла. Результат расчета потерь энергии первичных электронов при прохождении структуры из стекла, покрытого 50 нм пленкой золота, проведенный методом Монте-Карло, показал, что для электронов с энергией 5 кВ максимум потерь энергии находится в пленке золота, в то время как в случае с энергией пучка равной 25 кВ максимум потерь энергии электронов наблюдается в приповерхностном слое стекла на глубине 3,5 мкм (Рисунок 2.28).

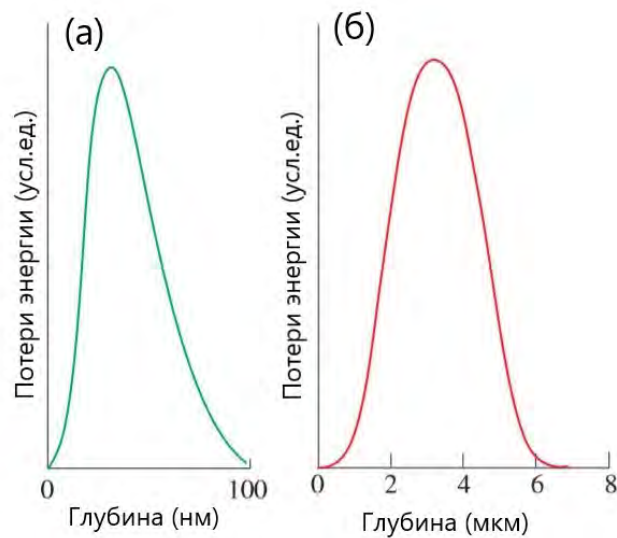


Рисунок 2.28 – Изображение, иллюстрирующее рассчитанные с помощью метода Монте-Карло потери энергии электронами: (а) в золотой пленке (для случая электронов с энергией 5 кВ); (б) в подложке из силикатного стекла с 50 нм золотой пленкой на её поверхности (для случая с энергией электронов 25 кВ)

Вследствие того, что пленка золота при толщине нескольких десятков нанометров имеет не однородную, а островковую, гранулированную структуру, протекание тока в ней происходит за счет тунеллирования электронов между гранулами. Соответственно, удельное сопротивление металла в виде такой пленки значительно выше, чем у макроразмерного металлического объекта. Данный эффект приводит к тому, что при облучении пучком с энергией 5 кВ в пленке происходит образование отрицательно заряженной области, а так же создается градиент электрического поля вдоль поверхности пленки. Данный градиент приводит к полевой миграции положительно заряженных ионов металла, находящихся на поверхности пленки к отрицательно заряженной области, что приводит к увеличению толщины металлической пленки в данной области и уменьшению толщины вокруг неё. Таким образом, в случае облучения стекла с напыленной пленкой золота толщиной 50 нм электронным пучком с энергией 5 кВ, толщина пленки будет увеличиваться в зоне облучения, а в окружающей области она будет уменьшаться (Рисунок 2.29).

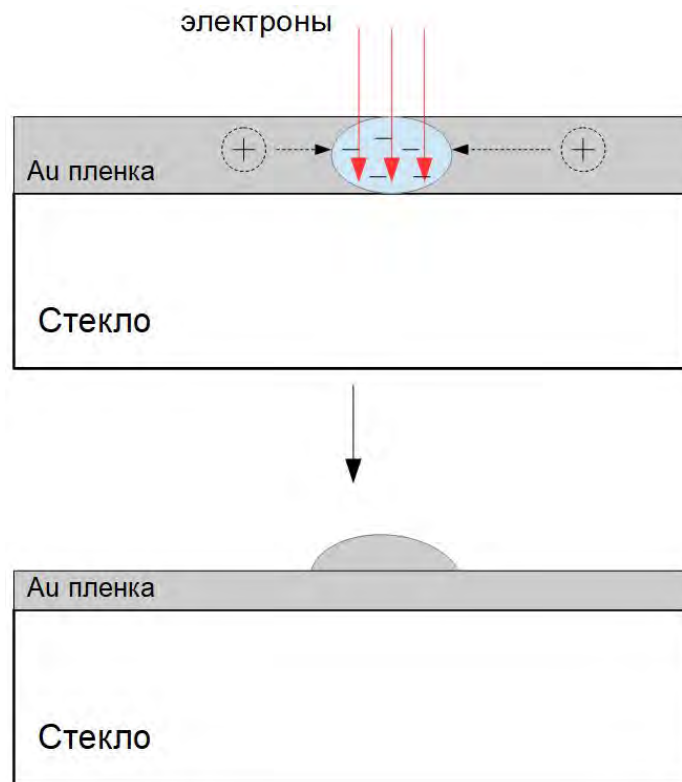


Рисунок 2.29 – Схематичная иллюстрация процесса образования наноструктур за счет локального изменения толщины металлической пленки под действием процессов, связанных с взаимодействием электронного пучка с энергией 5 кВ, стекла и металлической пленки

При этом уменьшение толщины пленки будет приводить к увеличению градиента электрического поля и, соответственно, еще большей эффективности процесса миграции положительных ионов. Также стоит отметить, что в данном случае, вследствие высокой подвижности ионов натрия в силикатных стеклах, возможна их полевая миграция в сторону отрицательного заряда, что может приводить к изменению химического состава пленки в месте облучения, особенно в части, непосредственно прилегающей к стеклу. При этом электрическая нейтральность стекла будет обеспечиваться перераспределением зарядов на дефектах в структуре стекла. В случае облучения металлической пленки на стекле электронами с энергией 25 кВ большинство первичных электронов проникают сквозь слой металла внутрь стекла, где теряют энергию в его объеме. В этом случае отрицательно заряженная область формируется в приповерхностном слое стекла за счет термализованных электронов. При потере энергии электронами в

объеме диэлектрического материала может возникать электрическое поле с локальной величиной напряженности 50–100 кВ/см [129]. Вследствие этого, происходит вырывание ионов металла из пленки, после чего они мигрируют в отрицательно заряженную область в объеме стекла. Это приводит к уменьшению толщины металлической пленки в облучаемой области. Одновременно с этим, вокруг облучаемой области в самой пленке также образуется отрицательный заряд. Это происходит под действием поглощенных электронов и потока электронов, направляющихся из объема стекла в сторону пленки. Данный заряд приводит к локальному увеличению толщины пленки вокруг облучаемой области согласно механизму, описанному для случая с энергией электронов равной 5 кВ (Рисунок 2.30).

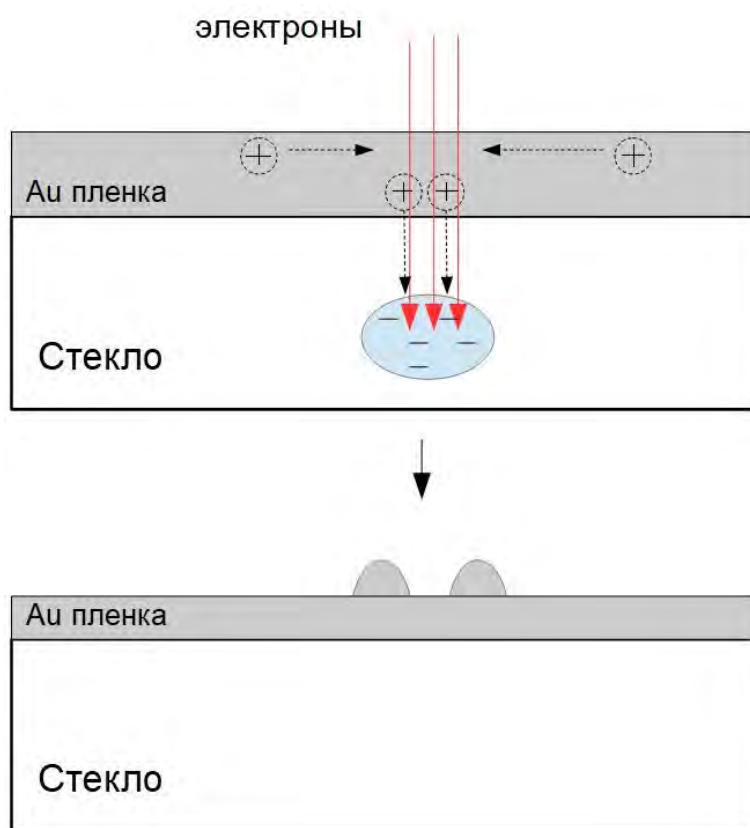


Рисунок 2.30 – Схематичная иллюстрация процесса образования наноструктур за счет локального изменения толщины металлической пленки под действием процессов, связанных с взаимодействием электронного пучка с энергией 25 кВ, стекла и металлической пленки



После облучения электронами с энергией 5 или 25 кВ пленка металла подвергается контролируемому жидкостному травлению до её исчезновения на участках, которые не подвергались облучению. В областях, облученных электронным пучком, особенно с энергией 5 кВ, ввиду описанных выше процессов должны наблюдаться наноразмерные структуры, так как в данных областях толщина пленки увеличилась. При этом возможно варьировать толщину металлической пленки с помощью изменения режимов химического травления. Использование для облучения сфокусированного электронного пучка сканирующего микроскопа в совокупности с литографической приставкой позволяет получать наноразмерные структуры различной конфигурации. С помощью предложенного механизма возможно создавать структуры из различных металлов и на любых диэлектрических материалах.

Другой механизм, связанный с воздействием электронного пучка на диэлектрический материал и позволяющий создавать наноструктуры на его поверхности основывается на облучении кварцевого стекла. В данном случае структуры формируются на поверхности диэлектрического материала за счет локальной модификации его свойств в областях, облученных электронным пучком. Химическое травление происходит с разной скоростью для облученных и необлученных областей. Таким образом, возможно создавать диэлектрические наноструктуры на поверхности кварцевого стекла без напыления металлических пленок или использования методов электронной литографии с резистами. Коммерчески доступное кварцевое стекло (fused silica) представляет из себя однокомпонентное стекло, состоящее только из аморфного диоксида кремния без каких-либо примесей. Сфокусированный пучок электронов при взаимодействии с кварцевым стеклом образует в его приповерхностном слое область отрицательного заряда. Это происходит за счет поглощенных первичных электронов. Глубина расположения данной области под поверхностью кварцевого стекла зависит от ускоряющего напряжения пучка. Данные моделирования методом Монте-Карло показали, что при ускоряющем напряжении 5 кВ область отрицательного заряда находится непосредственно в приповерхностном слое

материала, в отличие от остальных случаев с ускоряющими напряжениями 10,15,20 кВ (Рисунок 2.31)

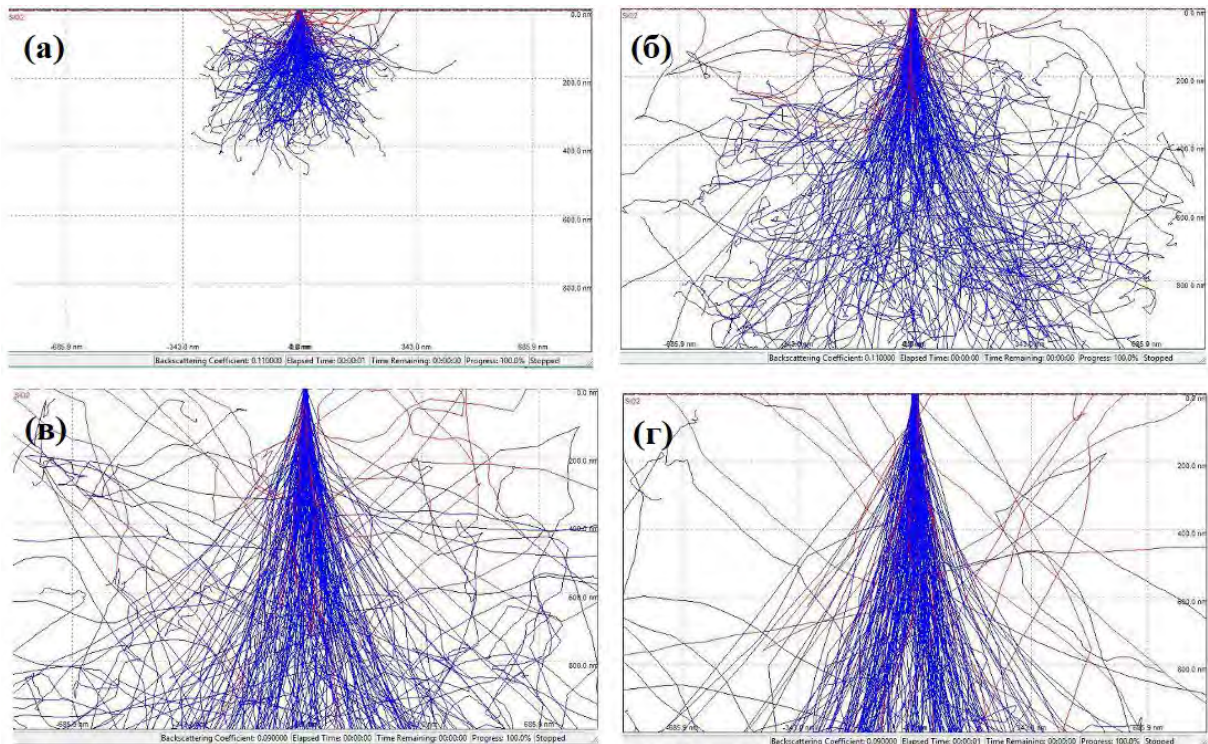


Рисунок 2.31 – Результаты моделирования взаимодействия электронного пучка при ускоряющем напряжении 5, 10, 15, 20 кВ ((а), (б), (в) и (г) соответственно) и кварцевого стекла, полученные при помощи метода Монте-Карло. На всех изображениях масштаб одинаковый и составляет по глубине один микрон. Красными линиями показаны траектории обратнорассеянных электронов, синими линиями — поглощенных

Отрицательно заряженная пучком электронов область локально изменяет электрохимический потенциал и, соответственно, влияет на скорость химического травления в растворе плавиковой кислоты. Таким образом, в случае ускоряющего напряжения 5 кВ области, экспонированные сфокусированным пучком, будут травиться с другой скоростью по сравнению с остальной поверхностью кварцевого стекла. Это приведет к неравномерному удалению материала и образованию наноструктур в облученных областях. Увеличение дозы экспонирования приведет к увеличению отрицательного заряда в приповерхностном слое кварцевого стекла,

который начинает влиять на первичный пучок электронов и вследствие этого область с измененным электрохимическим потенциалом изменяет свою форму, что может приводить к изменению формы структур на поверхности кварцевого стекла. При ускоряющих напряжениях 10 кВ и более область отрицательного заряда смещается вглубь образца и, следовательно, локальное изменение электрохимического потенциала в толще кварцевого стекла перестает оказывать существенное влияние на скорость травления его поверхности и формирования структур в таком случае происходить не будет. Кроме локального изменения электрохимического потенциала, под действием первичных электронов связи в структуре кварцевого стекла, которая представляет из себя сетку, состоящую из молекул диоксида кремния, могут разрушаться, перераспределяться и возникать заново. Соответственно, в облучаемых областях сама молекулярная структура кварцевого стекла модифицируется, что также вносит свой вклад в локальное изменение скорости травления.

Кроме того, описанный механизм делает возможным создание наноструктур на поверхности диоксида кремния, полученного путем термического прокисления на кремниевой подложке. В случае если слой диоксида кремния составляет около 200 нм, пучок электронов может проникать через него вглубь кремния, образуя при этом положительный объемный заряд в слое  $\text{SiO}_2$ . Это возможно за счет эмиссии вторичных электронов под действием первичных электронов с высокой энергией. На Рисунке 2.32 представлено распределение потерь энергии электронами при облучении кремния с 200 нм слоем оксида при ускоряющем напряжении 25 кВ, полученное в результате моделирования методом Монте-Карло.

Из данных результатов можно сделать вывод, что при энергии пучка равной 25 кВ первичные электроны начинают испытывать торможение в объеме кремния, проходя слой оксида практически без потерь в энергии. Соответственно, эмиссия вторичных электронов приведет к образованию в слое оксида положительно заряженной области.

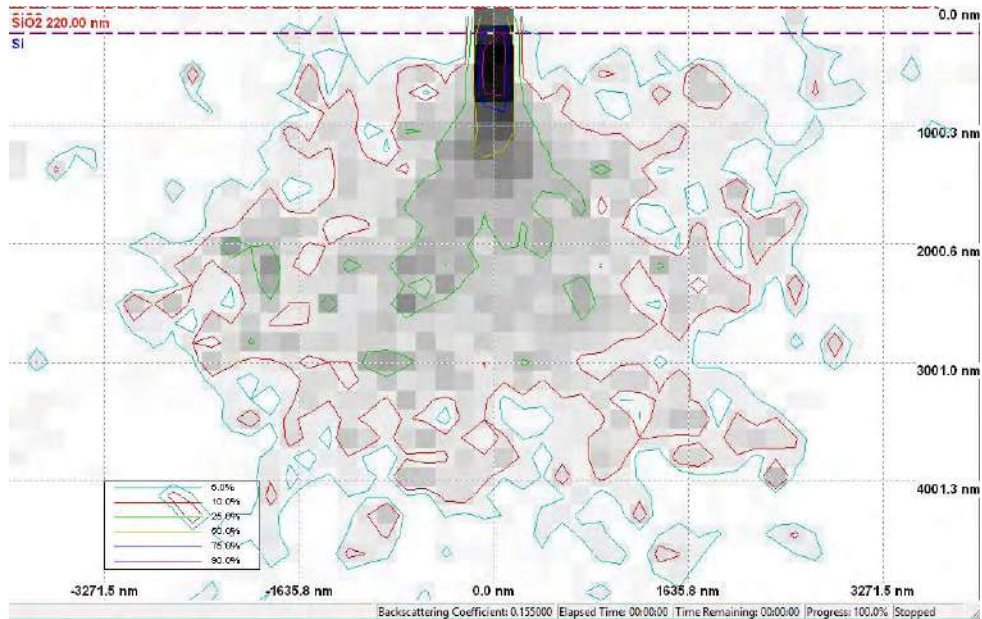


Рисунок 2.32 – Результаты моделирования взаимодействия электронного пучка при ускоряющем напряжении 25 кВ и структуры, состоящей из 200 нм слоя оксидной пленки на поверхности кремния, полученные при помощи метода Монте-Карло. Более темные области соответствуют большей плотности поглощенной образцом энергии

Таким образом, локальное изменение электрохимического потенциала будет противоположным по влиянию на скорость травления по сравнению со случаем, когда облучалось однородное кварцевое стекло и формировалась область отрицательного заряда. Также может иметь место влияние разрушения и образования новых связей в молекулярной сетке диоксида кремния при облучении электронным пучком.

Применение сфокусированного электронного пучка и литографической приставки при использовании данного эффекта позволяет создавать наноразмерные структуры различной конфигурации на поверхности кварцевого стекла и прокисленного кремния.

Экспериментальные результаты, связанные с применением описанных выше способов создания наноструктур на поверхности диэлектрических материалов представлены в третьей главе.

## 2.4. Выводы по главе 2

1. Предложена модель процесса манипулирования одиночными нанообъектами под действием сфокусированного электронного пучка. Рассмотрены различные сценарии электростатического взаимодействия частицы на подложке и острия манипулятора. Проанализированы и учтены силы, удерживающие объект на подложке. Определены параметры электростатического поля, создаваемого заряженным под действием пучка вольфрамовым острием. Методом численного моделирования проведено изучение действия диэлектрофоретической силы.

2. Экспериментально продемонстрировано применение метода манипулирования одиночными наночастицами с помощью сфокусированного электронного пучка. Показана возможность применения метода для частиц различных материалов, форм и размеров.

3. Разработан метод и предложен механизм формирования металлических наноструктур на поверхности ионно-обменного стекла под действием сфокусированного электронного пучка.

4. Разработан метод и предложен механизм формирования металлических наноструктур на поверхности натрий-силикатного стекла.

5. Разработан метод и предложен механизм формирования диэлектрических наноструктур на поверхности кварцевого стекла и на поверхности оксидной пленки кремния.

### **Глава 3. Создание функциональных наноструктур методами манипулирования нанообъектами и модификации материалов с помощью сфокусированного электронного пучка**

Разработанные в данном диссертационном исследовании методы, реализуемые в СЭМ и основанные на воздействии сфокусированного электронного пучка, представляют серьезный интерес с практической точки зрения и могут использоваться для решения различных задач экспериментальной физики. В данной главе рассмотрены конкретные примеры применения представленных методов для создания функциональных микро- и наноструктур, которые в свою очередь находят применение в различных исследованиях в областях нанофотоники, наномеханики, зондовой микроскопии и материаловедения. Данные примеры не только демонстрируют широкие возможности разработанных методов, но и подтверждают их востребованность и актуальность.

Метод манипулирования позволяет переносить отдельные наночастицы с одной подложки, на которой они были высажены исходно, на другую, на которой возможно исследовать их свойства, или использовать данные наночастицы для изучения других процессов или явлений. Кроме того, высокая воспроизводимость и технологичность метода переноса наночастиц позволяет проводить эксперименты с наночастицами различных размеров, которые лежат в микро- и нанодиапазоне. Благодаря этой возможности, метод оказался актуальным для решения задач в сфере нанофотоники. Особый интерес представляет возможность переноса в пространстве и сброса частиц в строго определенную, заранее выбранную область на подложке.

### 3.1. Одиночные нанoантенны

Диэлектрические наночастицы с высоким показателем преломления представляют большой интерес с точки зрения создания на их основе нанофотонных устройств. Одно из главных преимуществ диэлектрических материалов перед металлами в данном случае заключается в меньшем количестве нерadiационных потерь (например, нагрев) [130]. Также, известно, что такие характеристики как диэлектрическая проницаемость подложки, на которой находится диэлектрическая наночастица, могут влиять на её оптические свойства [131–133]. В частности, использование металлической подложки, вследствие взаимодействия индуцированного диполя в частице с зеркальным изображением этого диполя в металле, может приводить к локальному резонансному усилению электрического поля в области под частицей [133; 134]. Кроме того, взаимодействие разных компонентов диполя (электрического и магнитного) с их зеркальными изображениями в подложке при определенных условиях внешнего возбуждения может приводить к появлению магнитного дипольного резонанса в частице и, соответственно локальному усилению магнитного поля.

В работе [135] продемонстрировано управление электрическим и магнитным дипольными резонансами кремниевой наночастицы на золотой подложке с помощью изменения поляризации внешнего излучения. При создании исследуемой наноструктуры с помощью метода манипулирования под электронным пучком одиночная кремниевая наночастица с определенным размером подхватывалась на острие манипулятора с подложки, на которой частицы формировались методом лазерной абляции (Рисунок 3.1).

После этого частица переносилась и сбрасывалась на специально подготовленную металлическую подложку в заранее выбранную область, на которой отсутствовали загрязнения и дефекты в радиусе 30 мкм. В ходе экспериментов производился перенос частиц с диаметром в диапазоне 100-400 нм. На Рисунке 3.2 приведено изображение полученной структуры.



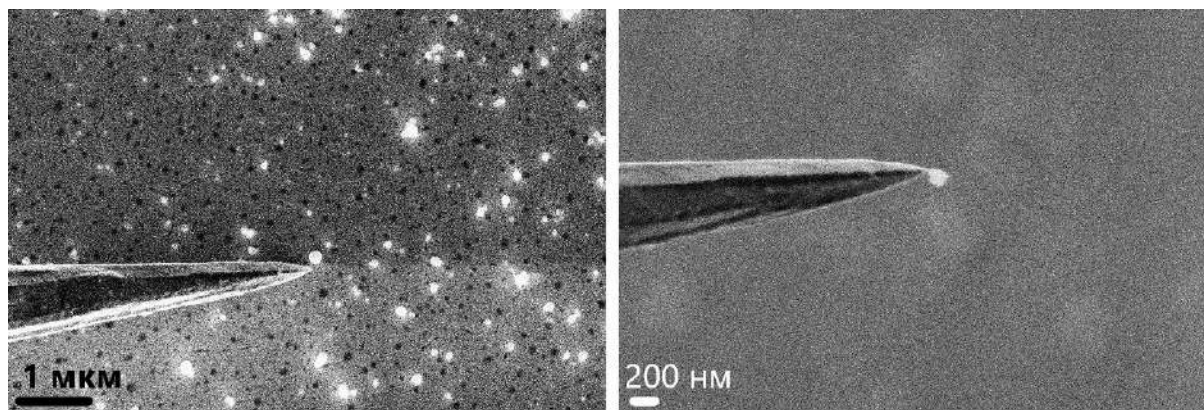


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения процесса манипулирования одиночной кремниевой наночастицей. Слева представлено изображение острия и частицы на исходной подложке, справа изображение частицы, подхваченной на острие.

Диаметр частицы 200 нм

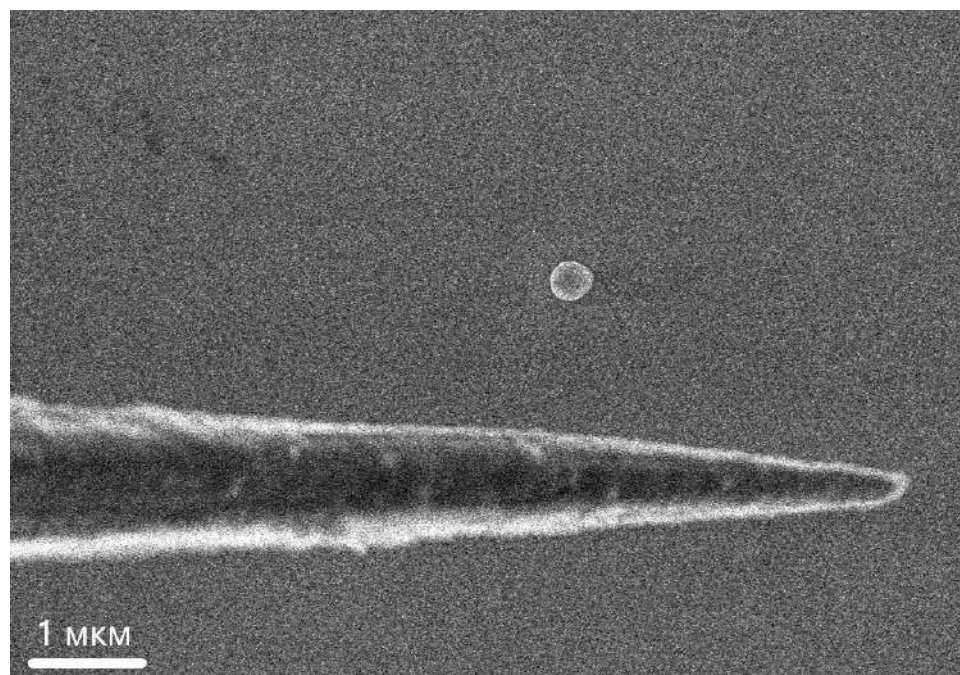


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображение Si nanoантенны на Au подложке. Диаметр частицы 250 нм

Сложностью в процессе манипулирования являлось то, что необходимо было осуществить сброс частицы без какого-либо воздействия на подложку, так как внесенные дефекты, такие как царапины от острия манипулятора, могли привести к искажению и усложнению картины рассеивания частицы. В ходе исследования был экспериментально показан зависящий от поляризации



внешнего излучения переход от высоко-добротного рассеивания, связанного с магнитным дипольным резонансом, к широкополосному подавлению рассеивания, связанному с электрической компонентой диполя [135]. Вместе с этим соответственно наблюдалось локальное усиление магнитного и электрического полей частицы (Рисунок 3.3). Полученные экспериментальные результаты показали высокую степень соответствия аналитическим расчетам и результатам численного моделирования.

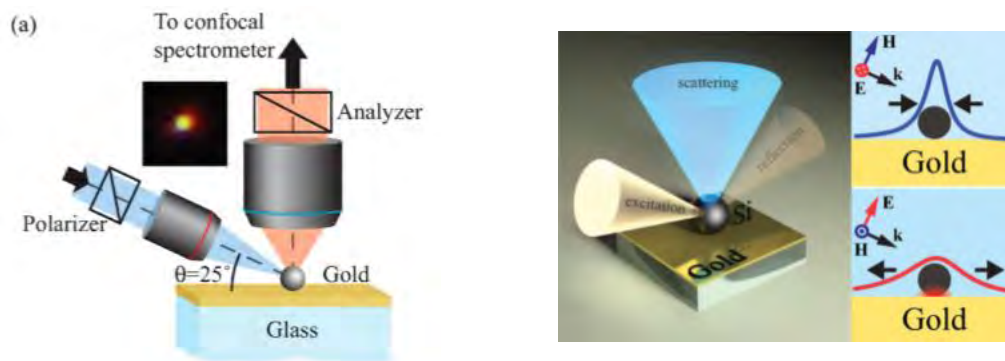


Рисунок 3.3 – Схема установки и схематичная иллюстрация управления магнитным и электрическим откликом частицы с помощью поляризации внешнего излучения [135]

Другим примером использования метода манипулирования для исследования диэлектрических наночастиц является работа [136]. В данной работе было продемонстрировано, что одиночная кремниевая наносфера может служить высокоэффективным источником и демультимплексором (или, другими словами, переключателем) поверхностных волн (поверхностных плазмон-поляритонов). Высокое значение магнитного дипольного момента кремниевой частицы приводило к эффективному возбуждению поверхностных волн. В то же время взаимодействие электрического и магнитного диполей в наночастице приводило к появлению высокой чувствительности направления распространения возбужденных поверхностных волн, в связи с полным подавлением распространения волн в определенных направлениях при различных

внешних условиях. Было экспериментально показано переключение направления распространения возбуждаемых поверхностных волн от направления вперед от частицы к направлению назад относительно волнового вектора возбуждающего излучения (Рисунок 3.4).

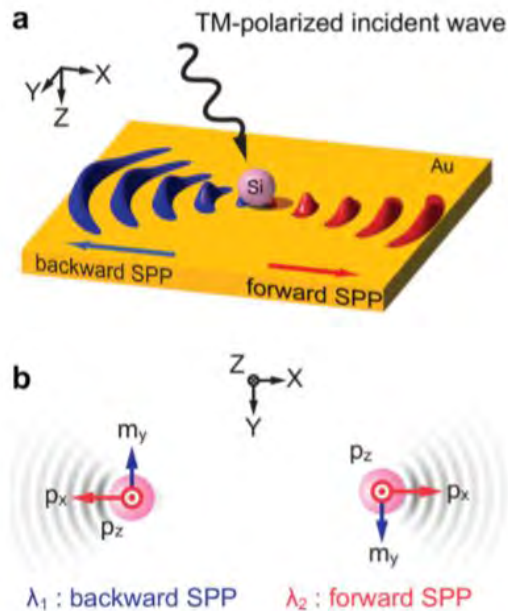


Рисунок 3.4 – Схематичная иллюстрация различных режимов генерации поверхностных плазмон-поляритонов одиночной кремниевой наносферой, возбуждаемой поляризованным светом [136]

Переключение зависело от длины волны возбуждающего излучения и происходило в узкой полосе спектра. Для проведения исследований, с помощью метода манипулирования одиночными нанообъектами, на золотую подложку было перенесено несколько кремниевых частиц различного диаметра — от 250 до 400 нм (Рисунок 3.5). Условия трансфера частиц были такими же, как упоминалось выше — требовалось не допустить загрязнения области вокруг одиночной частицы. Кроме того, необходимо было не допустить механического повреждения частиц при перемещении.

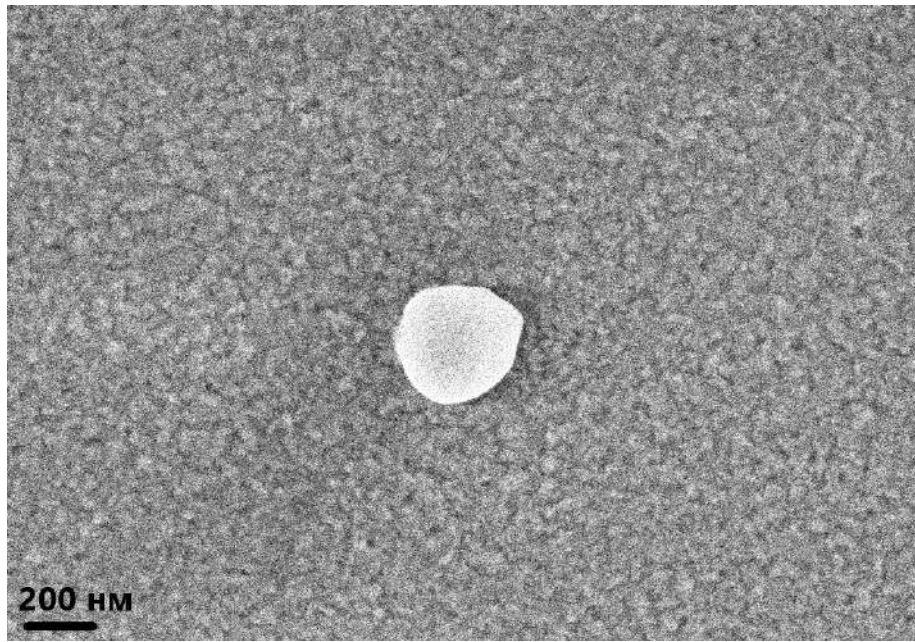


Рисунок 3.5 СЭМ-изображение кремниевой наночастицы и металлического острья, с помощью которого проводилось манипулирование. Диаметр наночастицы 400 нм

Еще одно исследование, связанное с применением кремниевых наночастиц в качестве наноантенн заключается в изучении генерации поверхностных волн с помощью возбуждения антенны туннельным током при неупругом процессе туннелирования электронов. Генерация поверхностных волн с помощью такого возбуждения возможна при использовании сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [137–139]. При этом область с наноантенной сначала сканируется зондом в туннельном режиме, а после нахождения частицы зонд перемещается на её поверхность с сохранением туннельного контакта. После этого с помощью туннельного тока возбуждаются поверхностные плазмон-поляритонные волны, детектируемые оптически. В данном случае для трансфера наночастицы было необходимо выбрать место на подложке на определенном расстоянии от метки, по которой можно было бы определить область с частицей при сканировании в туннельном микроскопе. Результаты переноса частицы показаны на Рисунке 3.6.

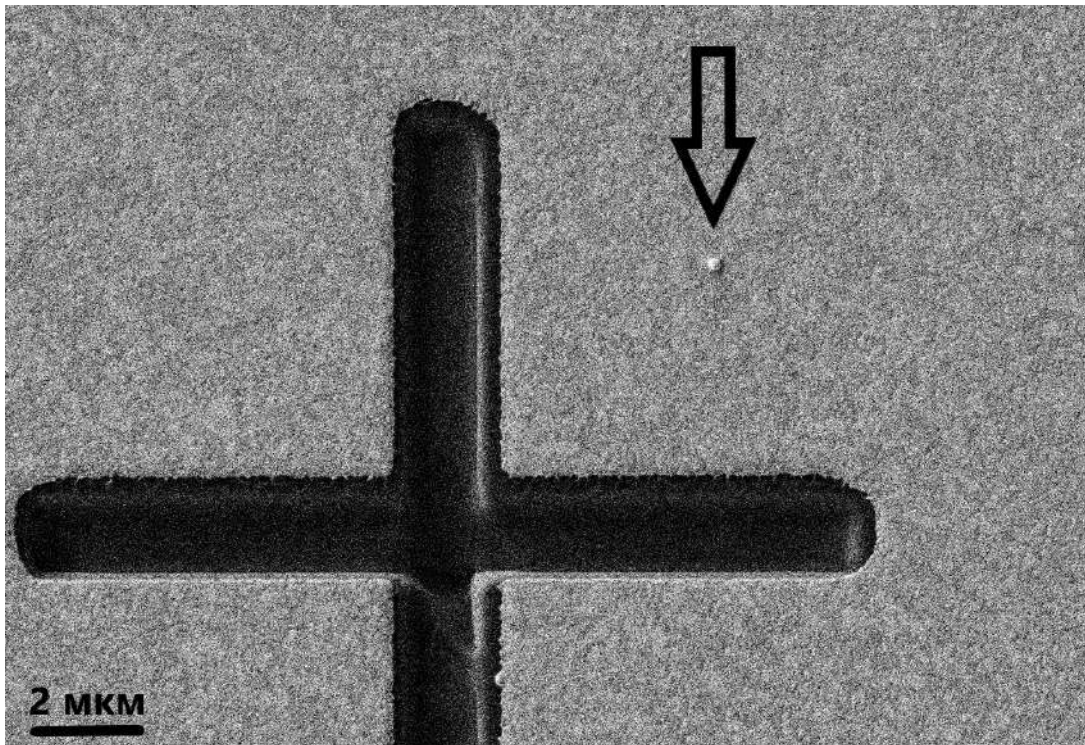


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображение результата переноса кремниевой частицы диаметром 220 нм в область рядом с литографически созданной меткой для последующего изучения в СТМ и возбуждения поверхностных волн туннельным током (стрелкой показано положение частицы)

### 3.2. Дисковые микролазеры

Использование острия при манипулировании нанообъектами позволяет производить сброс наночастиц с высокой точностью, определяемой разрешением перемещения микроманипулятора. Как было отмечено выше, это разрешение составляет порядка нескольких нанометров в латеральной плоскости. Данный факт позволяет создавать наноструктуры с прецизионной точностью и решать задачи, связанные с формированием наноструктур или устройств на основе нанообъектов, в которых важную роль играет конкретное положение нанообъекта. Примером такой задачи, успешно реализованной с помощью метода манипулирования под электронным пучком, является исследование [140]. В представленном исследовании были созданы микролазеры на основе

микродисковых резонаторов, поддерживающих распространение оптических мод «шепчущей галереи» [141]. Такие микрорезонаторы представляют большой интерес благодаря высокой добротности и компактным размерам, однако одним из их недостатков является то, что излучение таких микролазеров, вследствие круговой симметрии, изотропно в плоскости диска, в то время как для практических применений требуется направленное излучение. Для повышения направленности излучения могут быть применены различные решения, среди которых — модификация поверхности диска с помощью объекта с размером меньше длины волны, на котором будет происходить рассеивание. В качестве такого объекта выступила кремниевая частица, которая в ходе исследований переносилась на поверхность микродиска методом манипулирования под электронным пучком. С помощью численного моделирования были определены размеры частицы и расстояние от края диска, на котором нужно было её разместить для максимального усиления интенсивности направленного излучения и минимальных потерь. Использование метода прецизионного манипулирования позволило перенести кремниевую частицу заданного размера с подложки, на которой данные частицы изготавливались, на поверхность микродискового лазера в определенную моделированием область с точностью вплоть до нескольких нанометров. Также, при проведении экспериментов по манипулированию было необходимо не допустить повреждения поверхности микродиска. В результате экспериментов было показано, что при переносе наночастицы на поверхность микролазера наблюдается двадцатикратное усиление интенсивности излучения лазера в направлении ортогональной плоскости резонатора, что связано с взаимодействием электромагнитной волны оптической моды диска с частицей. При этом значение пороговой мощности накачки и ширины линии излучения остались прежними. На Рисунке 3.7 приведено СЭМ-изображение созданной структуры.

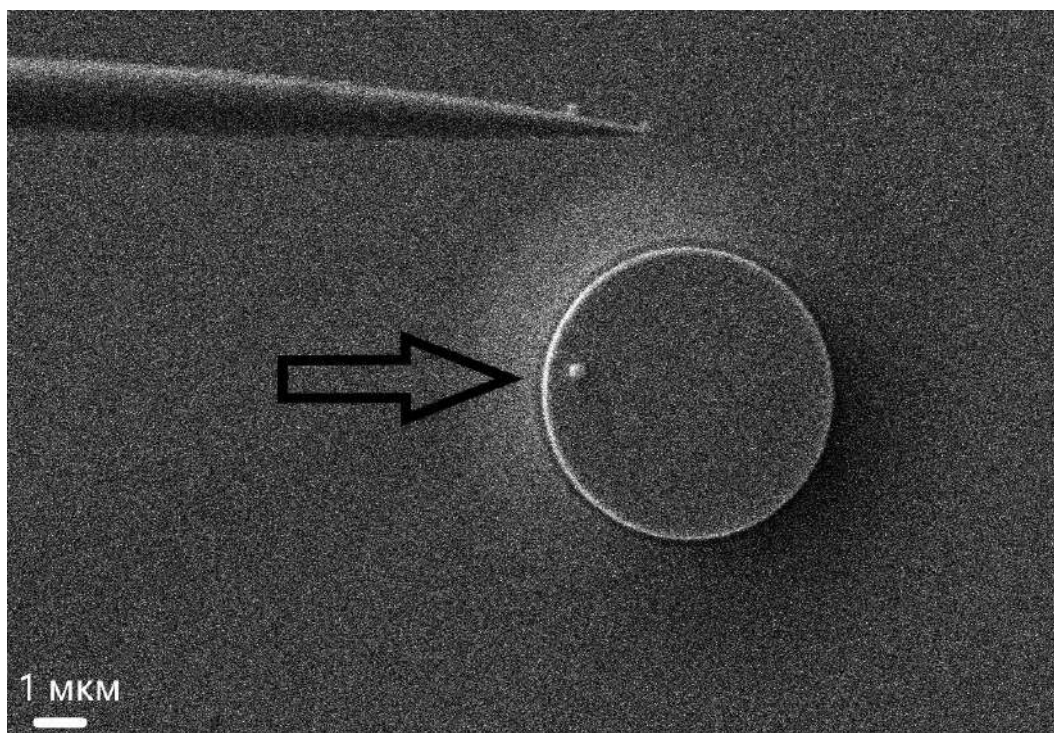


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображение микролазера с кремниевой nanoантенной на поверхности. Диаметр частицы 275 нм. В кадре также находится вольфрамовое острие, прикрепленное к микроманипулятору, с помощью которого производился перенос наночастицы (стрелкой указано положение антенны)

### 3.3. Антенны-димеры

Ряд других наноструктур, созданных с помощью метода прецизионного манипулирования, связан с использованием наночастиц титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО). Наночастицы данного материала интересны с точки зрения применения в нанофотонике тем, что благодаря эффекту генерации второй гармоники позволяют локально преобразовывать свет из инфракрасной области спектра в свет видимого диапазона [142]. Благодаря данному свойству, использование частиц ВТО открывает новые возможности в визуализации и изучении биологических объектов, так как они характерны тем, что обладают минимальными потерями, связанными с рассеиванием, именно в инфракрасной

области спектра, в то время как в видимой части спектра свет на них рассеивается значительно сильнее [143]. Однако, эффективность преобразования излучения для одиночных частиц ВТО довольно мала, вследствие малого сечения поглощения. Данное ограничение возможно преодолеть с помощью создания наноструктур на основе частиц ВТО, в которых реализуются антенные эффекты, усиливающие генерацию излучения на второй гармонике.

С помощью метода манипулирования нанообъектами под электронным пучком были созданы наноструктуры, представляющие собой сборки из двух наночастиц – димеры, состоящие из частицы титаната бария и частицы золота, расположенных вплотную и имеющих размеры, определенные результатами численного моделирования. Действие димера в качестве наноантенны заключается в эффективном поглощении внешнего возбуждающего излучения золотой частицей на одной длине волны, соответствующей одновременно её электрическому резонансу и магнитному дипольному резонансу частицы ВТО, резонансной перекачке энергии из золотой частицы в частицу ВТО и излучении второй гармоники частицей ВТО на длине волны её электрического резонанса. Проведение численного моделирования позволяет определить соответствующие размеры частиц, а использование метода манипулирования одиночными нанообъектами делает возможным создание димеров из частиц с необходимыми геометрическими характеристиками.

Для решения задачи по созданию димеров требовалось перенести частицы ВТО и золота с заданными геометрическими размерами с их исходных подложек, на которых они были высажены, на вспомогательную подложку, представляющую собой стекло, покрытое проводящим слоем оксида индия-олова (ИТО). Использование ИТО обеспечивало возможность оптических измерений в проходящем свете и, одновременно с этим, не вызывало эффектов, связанных с зарядкой подложки в СЭМ. Использование метода манипулирования позволило решить задачу создания наноструктур-димеров (Рисунок 3.8). При создании димеров использовались золотые наночастицы диаметром 150–250 нм и частицы ВТО диаметром 300–500 нм. 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.

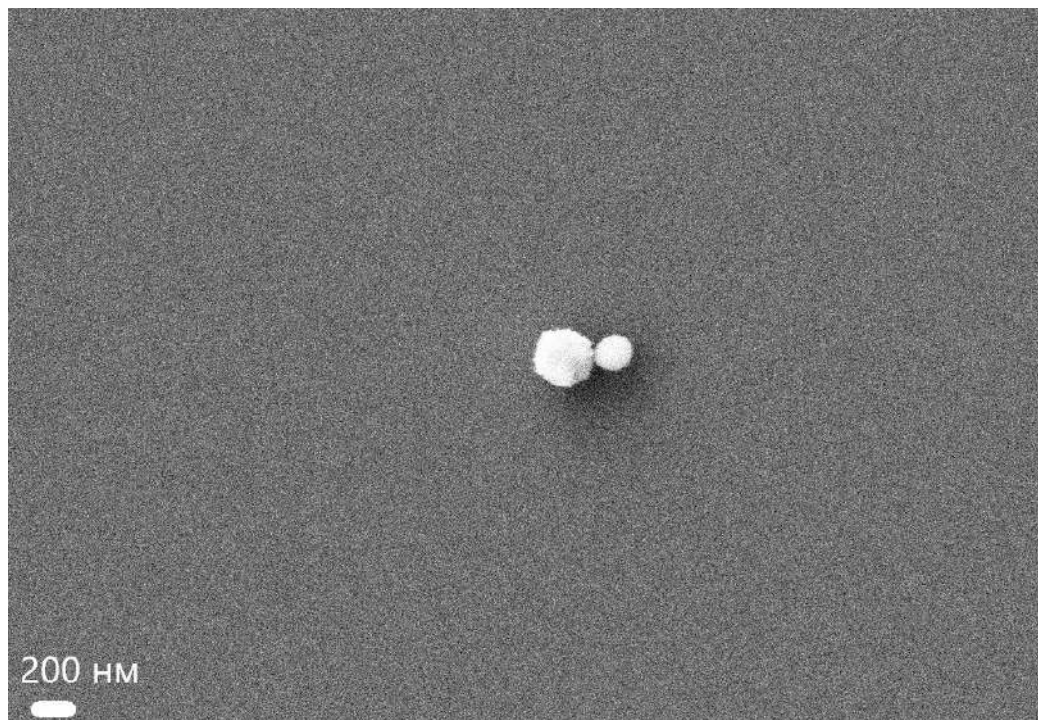


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение наноструктуры, представляющей собой сборку из частицы титаната бария диаметром 300 нм (слева) и частицы золота диаметром 215 нм (справа), расположенных вплотную

Кроме того, несколько одиночных частиц золота и ВТО были перенесены на подложку с ИТО отдельно для измерения их оптических спектров с целью последующего сопоставления со спектрами от димеров.

В качестве другого примера создания наноструктур в виде димеров можно продемонстрировать структуры, в которых частица титаната бария с помощью метода манипулирования переносилась вплотную к кремниевому диску, созданному на подложке методом электронной литографии (Рисунок 3.9). В данном случае использовались массивы кремниевых дисков с различными



диаметрами в диапазоне 150–250 нм. В качестве подложки использовался кремний на изоляторе (Silicon on insulator, SOI).

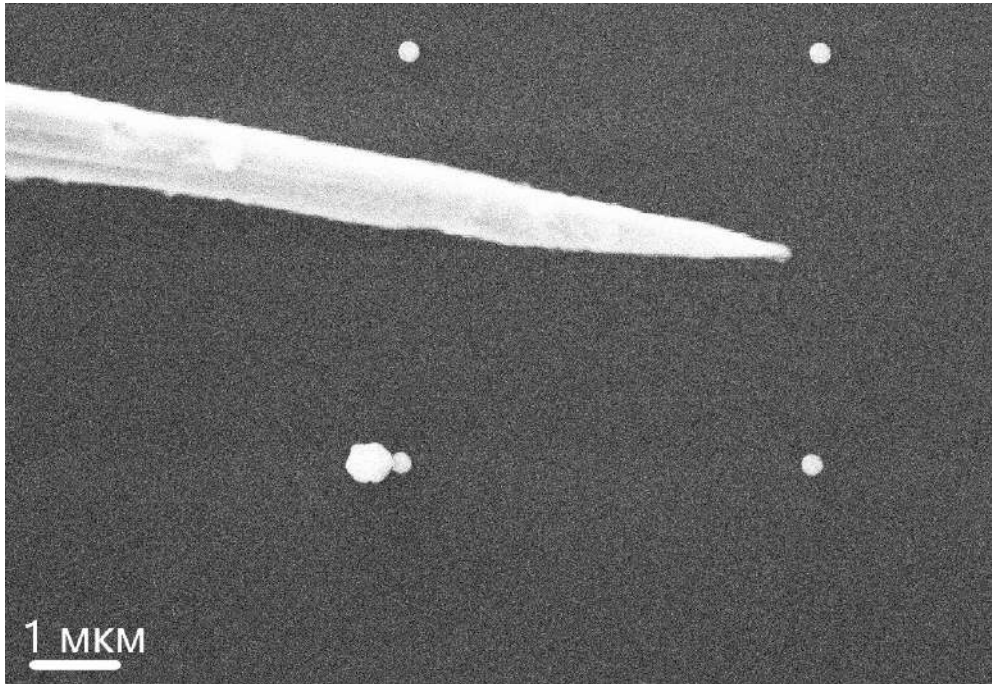


Рисунок 3.9 СЭМ-изображение наноструктуры, представляющей собой димер из кремниевого диска, созданного методом электронной литографии, и частицы титаната бария диаметром 450 нм, перенесенной и расположенной вплотную к нему с помощью метода манипулирования под действием электронного пучка

Также приведем другие экспериментальные результаты по переносу частиц титаната бария на подложки к сформированным литографическими методами наноструктурам с целью создания наноантенн. В данных случаях структуры использовались для усиления излучения частиц ВТО на длине волны, соответствующей второй гармонике за счет локализации электрического поля в области частицы и направленного рассеивания излучения. На Рисунке 3.10 представлена структура, состоящая из частицы титаната бария и наноантенны в виде двух золотых полосок длиной 150 нм и шириной 50 нм каждая, с зазором 50 нм между ними. В качестве подложки использовался оксид индия-олова (ИТО). В зазор между металлическими полосками, в котором согласно результатам моделирования должно было наблюдаться локальное усиление электрического поля, переносились частицы ВТО с диаметрами 150–250 нм.

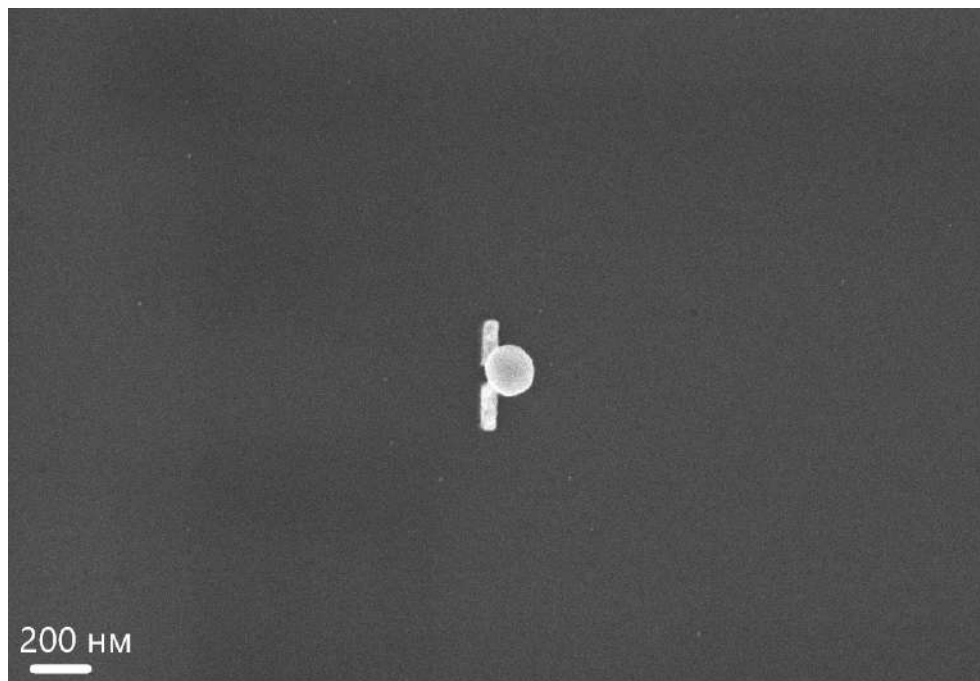


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображение частицы титаната бария, перенесенной вплотную к золотой нанопроволоке на подложке. Диаметр частицы ВТО 175 нм

На Рисунке 3.11 представлена структура в виде стеклянного волновода на стеклянной подложке с расположенной на нем частицей ВТО. В волноводе при изготовлении были сформированы отверстия диаметром от 150 до 200 нм. С помощью метода манипулирования частица ВТО диаметром 220 нм была перенесена в заданное место между отверстиями. Особенностью данного эксперимента было то, что в качестве подложки использовался непроводящий материал. Для устранения негативных эффектов, связанных с зарядкой подложки использовался режим работы СЭМ, обеспечивающий минимальный ток электронного пучка. Однако, полностью нивелировать отрицательное влияние зарядки не удалось и при сбрасывании частицы часто наблюдалось неконтролируемое перемещение последней с острия в произвольную сторону вследствие влияния кулоновских сил, созданных накопленными в стекле зарядами. Тем не менее, перенос частицы в заданное место был успешно выполнен. Таким образом, в ходе эксперимента была продемонстрирована возможность осуществлять перенос нанообъектов на непроводящую поверхность.

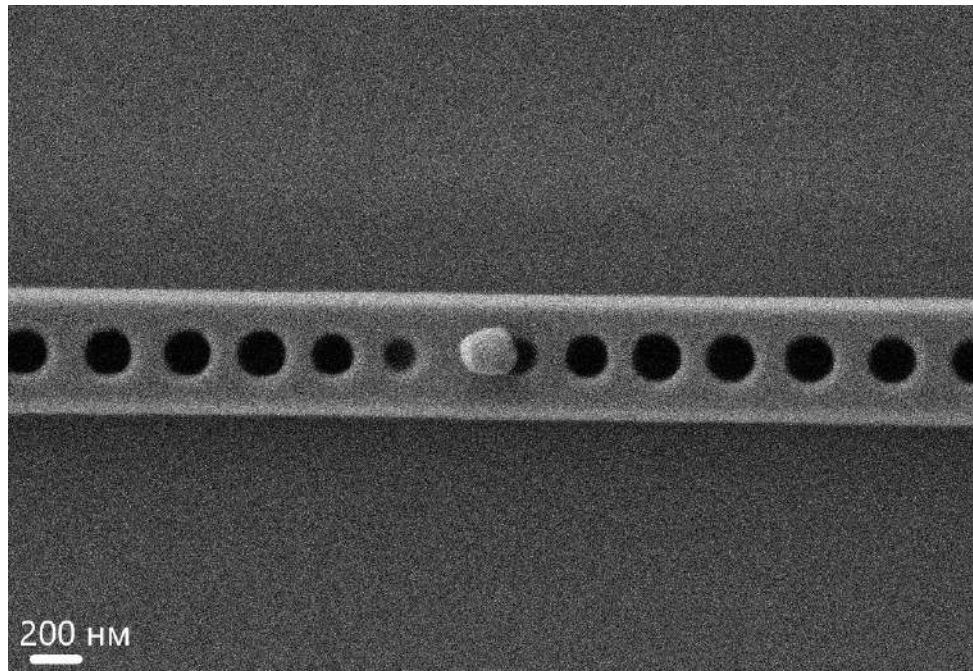


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображение наночастицы титаната бария диаметром 220 нм на волноводе, несимметричность расположения частицы относительно отверстий продиктована результатами численного моделирования

### 3.4. Нанозонды для сканирующей зондовой микроскопии

Отдельной сферой, в которой востребован созданный и исследуемый в данной диссертационной работе метод манипулирования нанообъектами — создание специализированных зондов для СЗМ. Модифицированные СЗМ-зонды находят применение в различных сферах исследований [144]. В работе [145] с помощью метода манипулирования под электронным пучком был создан новый тип зондов для сканирующей ближнепольной оптической микроскопии. Данные зонды были созданы на основе коммерческих кантилеверов, на острие которых были локализованы одиночные наночастицы. Особая структура созданных методом лазерной абляции частиц, которые состояли из кремниевого ядра и золотой оболочки, обеспечивала фотолюминесценцию в широком спектральном диапазоне. Таким образом, данные гибридные кремний-золотые частицы

представляли собой наноразмерный источник белого света. Локализация источника белого света на острие кантилевера с помощью размещения на нем гибридной частицы позволила использовать такие структуры в качестве высокоэффективных зондов для сканирующей ближнепольной микроскопии. С помощью такого зонда возможно проводить исследования локальных оптических свойств наноструктур с суб-микронным разрешением, сканируя их и формируя карты оптического отклика в ближнем поле (Рисунок 3.12).

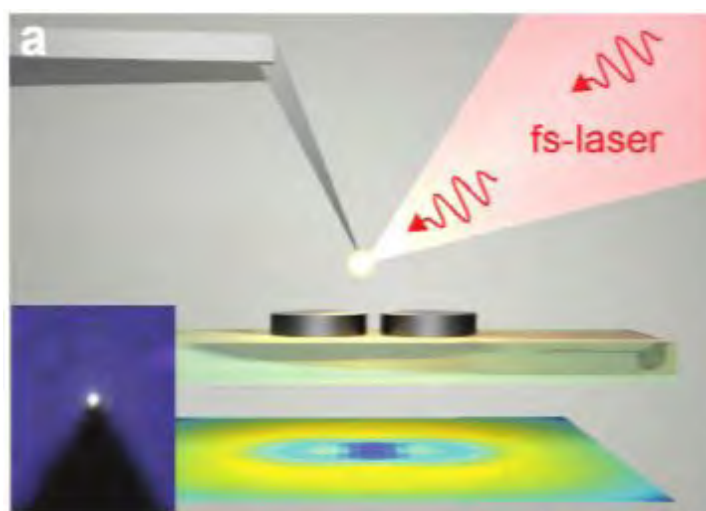


Рисунок 3.12 – Схематическая иллюстрация использования зонда с частицей-источником белого света для оптических исследований наноструктур с суб-микронным разрешением в широком спектральном диапазоне. На вставке представлено оптическое изображение зонда, на вершине которого находится излучающая антенна [145]

Кроме того, использование кремний-золотых гибридных наночастиц открывает возможность для одновременного измерения оптических характеристик исследуемых структур на разных длинах волн в широком спектральном диапазоне, что значительно снижает время, необходимое для сканирования структур.

Для создания подобных зондов методом манипулирования под электронным пучком гибридная частица подхватывалась с исходной подложки на вольфрамовое острие, после чего переносилась на острие кантилевера, который

располагался в камере микроскопа на столике для образцов (Рисунок 3.13). Диаметры использованных наночастиц находились в пределах 150–250 нм. Особенностью экспериментов по созданию данных зондов была необходимость совмещения в пространстве острия с подхваченной с подложки наночастицей и вершины кантилевера.

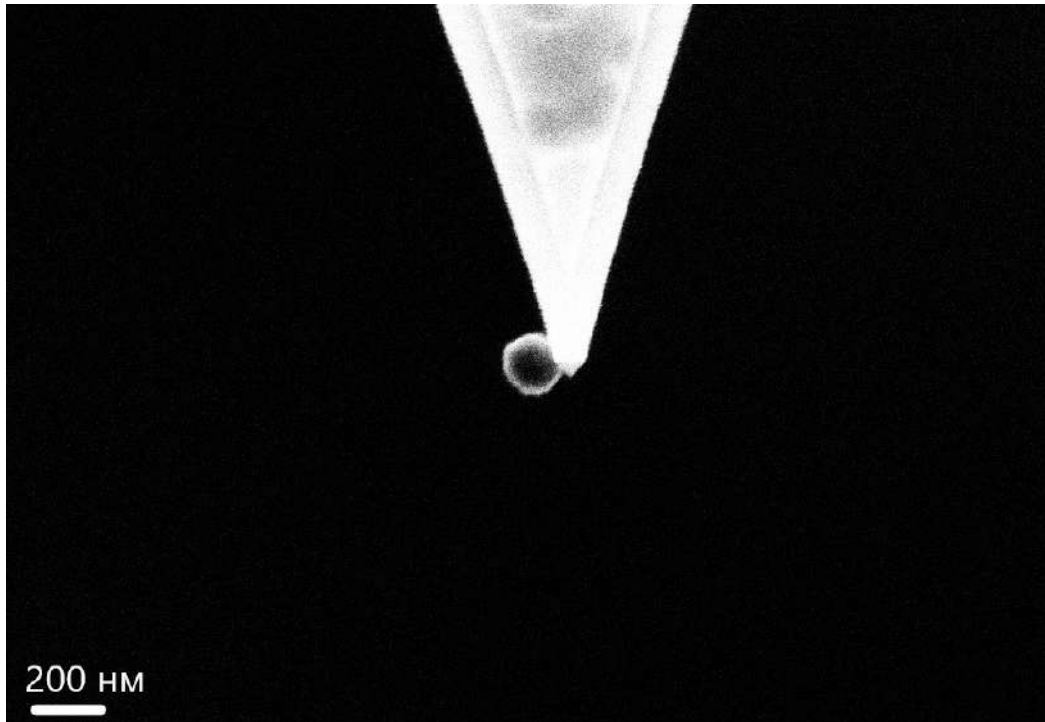


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображение гибридной кремний-золотой частицы на острие кантилевера. Диаметр частицы составлял 170 нм

При проведении экспериментов было возможно контролировать такие параметры как расстояние от места сброса частицы до вершины острия кантилевера, размер частицы, её форма. Процесс манипулирования под электронным пучком позволял в реальном времени контролировать результат модификации острия кантилевера, и в случае неудовлетворительного результата процесса сброса частицы (например, если она сбрасывалась слишком далеко от вершины) было возможно механически переместить её в необходимое место, или же снова подхватить на вольфрамовое острие и сбросить повторно. Кроме того, применяемый метод манипулирования позволял подхватывать с подложки, на

которой изначально находились частицы определенной частицы с заданными оптическими характеристиками. Для этого область подложки с частицами сначала исследовалась в оптическом микроскопе в режиме темного поля, затем формировалась карта расположения частиц, после чего с помощью построенной карты в сканирующем электронном микроскопе находилась подходящая по своим оптическим и геометрическим характеристикам частица и производился её трансфер с подложки на острие кантилевера. Таким образом, применение метода манипулирования в электронном микроскопе обеспечило создание нового типа специализированных зондов для ближнепольной микроскопии.

Другим типом специализированных СЗМ-зондов, созданных с помощью метода манипулирования, являются коллоидные зонды для проведения исследований биологических объектов с помощью атомно-силовой микроскопии. Исследования биологических объектов, являющихся мягкими и чувствительными к внешнему воздействию, а также использование жидкой среды, в которой находятся био-объекты, приводит к дополнительным ограничениям, связанным с влиянием характеристик кантилевера и острия на получаемые в АСМ результаты. Например, зонды с большим радиусом скругления вершины острия лучше подходят для исследования механических характеристик био-объектов, так как не повреждают их ввиду меньшего давления по сравнению со стандартными кантилеверами [9]. Таким образом, создание специализированных коллоидных зондов для исследований биологических объектов является важной задачей для развития АСМ. В настоящее время на рынке представлены различные кантилеверы, предназначенные для исследований биологических объектов, среди которых можно выделить зонды с размещенной на острие частицей с определенным радиусом. В первой главе были рассмотрены некоторые способы создания подобных зондов, однако реализовывались они в основном с помощью манипулирования в СЗМ. Данный метод создания специализированных зондов обладает недостатками, такими как невозможность контролировать процесс и результат в реальном времени, необходимость использовать СЭМ для получения изображений модифицированного острия. В свою очередь манипулирование,

реализующееся в сканирующем электронном микроскопе и основанное на воздействии электронного пучка, лишено подобных недостатков и с его помощью также возможно создавать зонды с частицами определенного размера на вершине. На Рисунке 3.14 представлен модифицированный зонд, на вершине которого локализована частица  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с радиусом 350 нм.

После переноса частицы на острие кантилевера силы Ван-дер-Ваальса продолжают удерживать её на вершине.

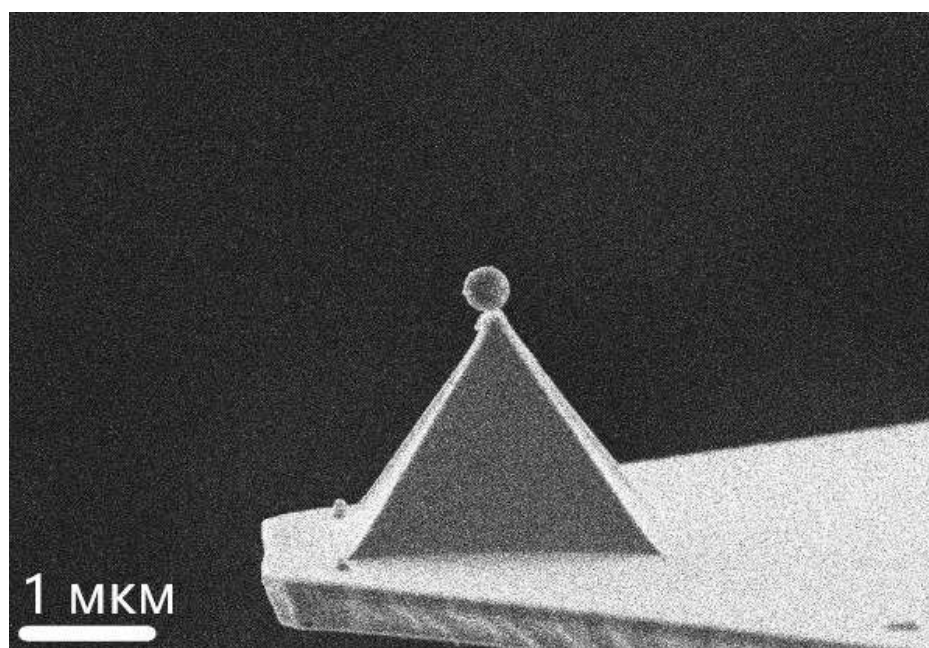


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображение специализированного АСМ-зонда с расположенной на вершине сферической частицей оксида алюминия, который был создан с помощью манипулирования под электронным пучком. Частица диаметром 350 нм удерживается на острие силами Ван-Дер-Ваальса

Далее полученный зонд возможно использовать в АСМ-исследованиях. На Рисунке 3.15 продемонстрированы результаты сканирования бактерий *E. coli* с использованием созданного зонда. Данные изображения позволяют сделать вывод о том, что при АСМ диагностике с помощью модифицированного кантилевера мембраны бактерий не разрушаются.



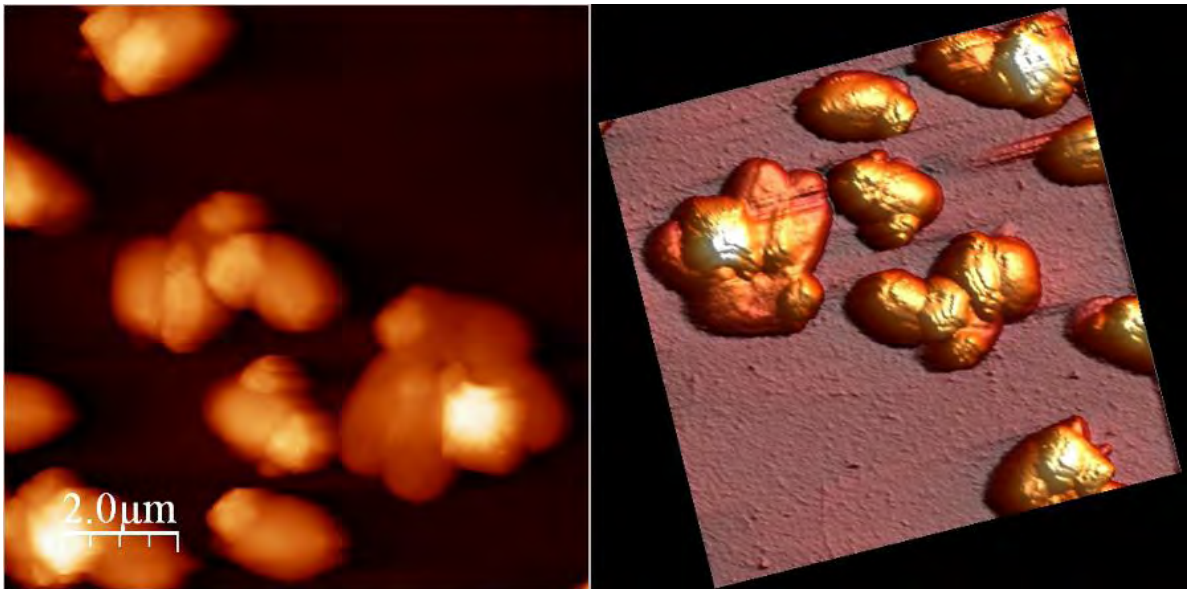


Рисунок 3.15 – АСМ-изображения бактерий *e.coli*, полученные с использованием специализированного зонда, созданного с помощью метода манипулирования под электронным пучком

Кроме представленных зондов стоит отметить результаты, полученные в ходе экспериментов по модификации зонда-нано pipетки, используемой в сканирующей микроскопии ионной проводимости (СМИП) [146]. В работе [147] показано, что перенос на вершину зонда-pipетки наносферы с диаметром 200 нм привел к уменьшению шумов, улучшению качества получаемых изображений СМПП и, соответственно, повышению точности измерений. Также было показано увеличение стабильности работы нанопипетки со сферой в полуконтактном режиме и уменьшение влияния зонда на сканируемый объект, что может быть важным при исследованиях биологических объектов. Процесс переноса частицы на поверхности нанопипетки принципиально ничем не отличался от предыдущих примеров, однако, в ходе трансфера частицы наблюдались негативные эффекты, связанные с тем, что нанопипетки изготавливались из стекла. Стекло заряжалось под действием электронного пучка и в некоторых случаях во время процесса манипулирования возникали сильные кулоновские силы, отталкивающие наночастицу от стеклянной pipетки. Несмотря на это, модификация острия нанопипетки с помощью размещения кремниевой наночастицы была успешно



осуществлена (Рисунок 3.16) Диаметр отверстия в нанопипетке составлял 150 нм при внешнем диаметре 300 нм, диаметр частицы составлял 120 нм.

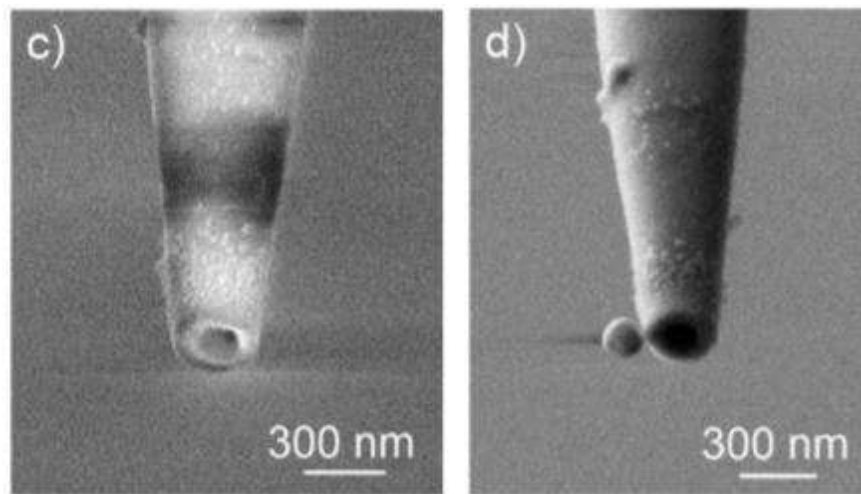


Рисунок 3.16 – СЭМ-изображения зонда-нанопипетки, использующейся в СМПП до модификации (слева) и после модификации с помощью Si наночастицы (справа). Частица располагалась на боковой поверхности нанопипетки, не влияя на её внутреннюю полость и тем самым не внося изменений в протекание тока

[147]

### 3.5. Резонансные детекторы массы на основе наномеханических осцилляторов

Манипулирование под действием электронного пучка представляет большой интерес с точки зрения создания наноструктур для исследований в сфере наномеханики. Возможности метода нашли применение при создании и исследовании наноразмерного резонансного детектора массы, способного измерять массу вплоть до  $10^{-15}$  [148–150]. Данный детектор массы представляет собой вольфрамовый зонд, закрепленный в пьезотрубке. На острие зонда с помощью метода осаждения под электронным пучком [151] выращивалась одномерная структура из аморфного углерода. Данная структура, так называемый нановискер, представляла собой тонкий стержень с длиной порядка нескольких

микрон при диаметре порядка 100 нм. С помощью пьезотрубки на вольфрамовый зонд передавалась энергия колебательного движения. Наблюдая с помощью СЭМ колебания зонда и вискера, определялась собственная механическая резонансная частота колебаний вискера. Данная частота являлась опорной для последующего измерения массы. Далее, на свободный конец нановискера прикреплялся наноразмерный объект, после чего находилась новая резонансная частота нановискера с объектом. Смещение частоты позволяло вычислить массу расположенного на нановискере объекта. Данный метод может найти широкое применение в различных исследованиях, связанных с измерением масс наноразмерных структур и объектов, в том числе биологических, так как процесс поиска резонансных частот возможно автоматизировать и производить вне камеры СЭМ.

Для исследования и разработки представленного резонансного детектора массы было необходимо произвести предварительные эксперименты по его калибровке. Для этого использовался метод манипулирования под действием электронного пучка. В камере СЭМ на вольфрамовое острие микроманипулятора с исходной подложки подхватывалась сферическая частица  $\text{SiO}_2$  заданного радиуса (а следовательно, заданной массы), после чего острие подводилось к зонду с нановискером, закрепленном в пьезотрубке, и частица переносилась на его свободный конец (Рисунок 3.17).

Далее производился поиск резонансной частоты нановискера с частицей и по сдвигу частоты осцилляций определялась её масса. Полученное значение сравнивалось со значением массы, вычисленным через ее объем. Сопоставление полученных результатов для наночастиц диаметром 200 нм показало высокое соответствие аналитическим расчетам массы частиц на основе геометрических параметров и плотности.

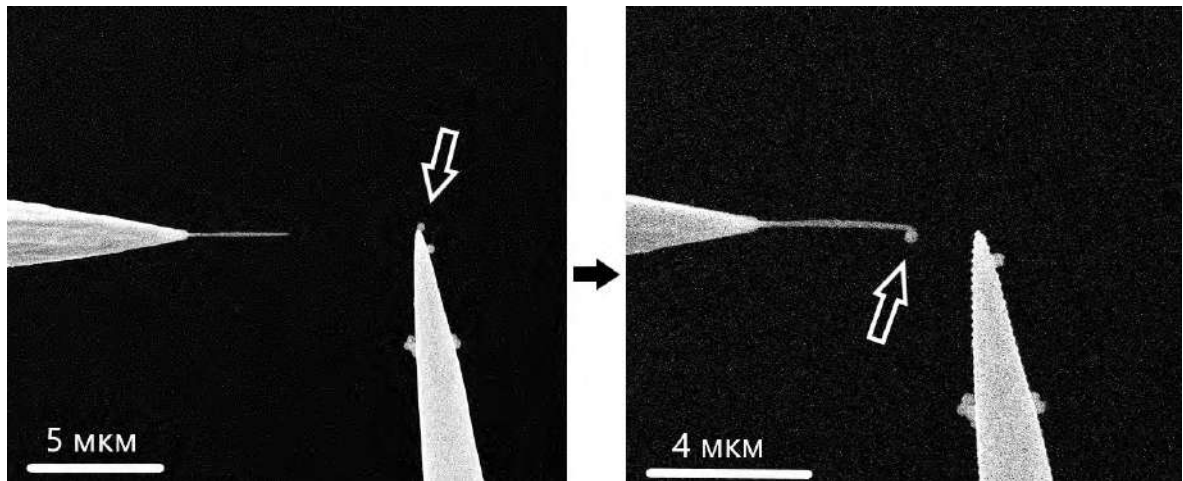


Рисунок 3.17 – СЭМ-изображения процесса переноса частицы  $\text{SiO}_2$  диаметром 300 нм с вольфрамового острия микроманипулятора на вершину нановискера.

(стрелками указано положение частицы)

Кроме того, для повышения точности детектирования массы и демонстрации возможностей по взвешиванию нескольких объектов были проведены эксперименты с несколькими частицами  $\text{TiO}_2$  меньшего размера (диаметром 80 нм) [149], а также исследовалась возможность использования нановискеров с разветвленной структурой на свободном конце [150]. Разветвленная структура использовалась для увеличения площади контакта между частицей и нановискером. Сила Ван-дер-Ваальса между острием микроманипулятора (радиус скругления у вершины около 100 нм) и переносимой частицей больше, чем сила Ван-дер-Ваальса между данной частицей и тонким нановискером (радиус 25–50 нм). В следствии этого частица оставалась на микроманипуляторе, и её необходимо было приваривать к нановискеру в области контакта, используя осаждение углерода под действием электронного пучка, что негативно влияло на точность детектирования массы. На Рисунке 3.18 показаны экспериментальные результаты трансфера золотых наночастиц на нановискер с разветвленной структурой на свободном конце. В ходе данных экспериментов использовались частицы диаметром 200–250 нм, длина вискера составляла 3,2 мкм при радиусе 100 нм.

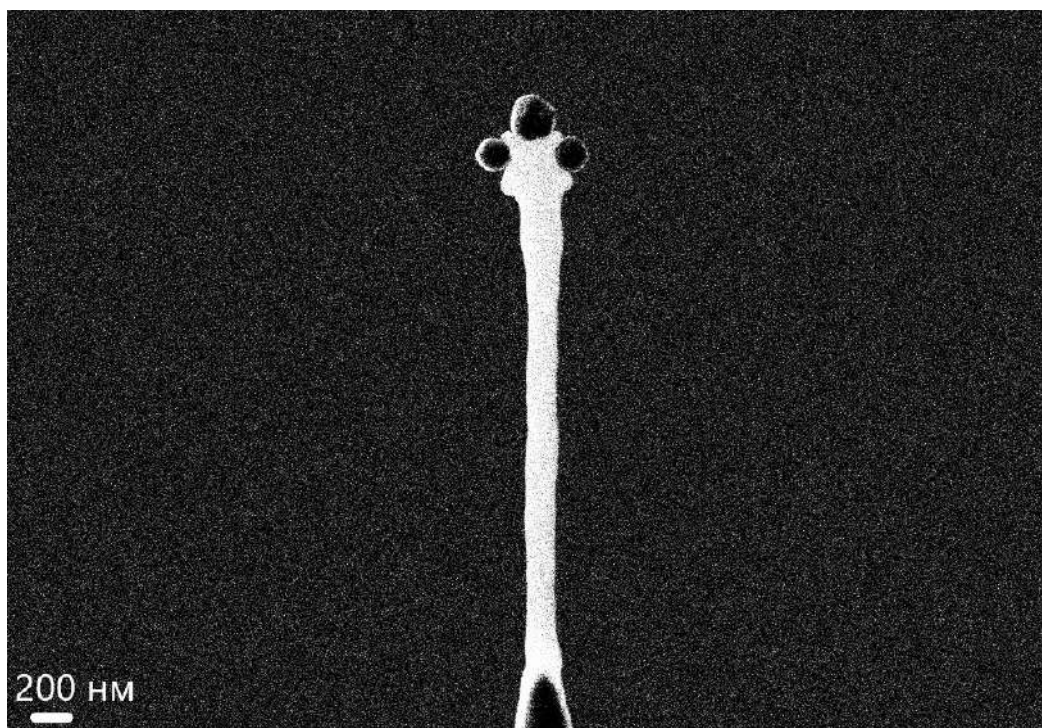


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображение углеродного нановискера с разветвленной структурой на свободной конце. На разветвленную структуру были перенесены золотые наночастицы диаметром 200 нм

Стоит отдельно отметить, что во время процесса манипулирования при приближении острья с частицей к нановискеру, ввиду его относительно малой механической жесткости, наблюдалось притяжение последнего к микроманипулятору, что демонстрирует электростатическую природу, лежащую в основе метода подхвата нанобъектов на заряженное острие.

### 3.6. Исследование свойств одиночных наночастиц $\text{PbO}_2$

Возможность при манипулировании осуществлять трансфер частиц с одной подложки на другую, при этом контролируя как процесс подхвата частицы, так и сброса, является востребованной при решении задач в области изучения свойств одиночных нанообъектов сложной формы. Примером успешного применения метода для исследования свойств таких объектов может служить

манипулирование наночастицами оксида свинца  $PbO_2$ . С помощью метода электрических разрядов в диэлектрических жидкостях были сформированы наночастицы новой фазы оксида свинца, которые представляли собой гексагональные и полу-гексагональные чешуйки с величиной стороны в несколько микрон при толщине всего 4–10 нм [152]. Поскольку представленная фаза оксида свинца ранее не была известна, задача исследования свойств (электрических, магнитных, оптических) данных наночастиц является крайне актуальной. Для решения поставленной задачи с помощью электронной литографии на кремниевой подложке были созданы золотые электроды с контактными площадками. Расстояние между электродами составило 500 нм. Для проведения электрических и магнитных измерений требовалось разместить исследуемую одиночную наночастицу оксида свинца между электрическими контактами. Это было выполнено с использованием метода манипулирования под электронным пучком. В ходе манипулирования наблюдалась особенность, связанная с тем, что в случае, если наночастица располагалась плоско на подложке, то её невозможно было подхватить на острие вследствие большой области контакта с подложкой. Величина силы, удерживающей частицу на подложке была значительной. Поэтому в ходе экспериментов необходимо было найти частицу, находящуюся в контакте с подложкой только одним торцом, то есть лежащую на подложке вертикально на ребре, и аккуратно подхватить её на острие. Небольшая толщина наночастиц, составлявшая всего несколько нанометров диктовала повышенные требования к аккуратности процесса манипулирования. Тем не менее, наночастицы были успешно перенесены на подложку с контактами и сброшены между контактов практически без механических повреждений (Рисунок 3.19).

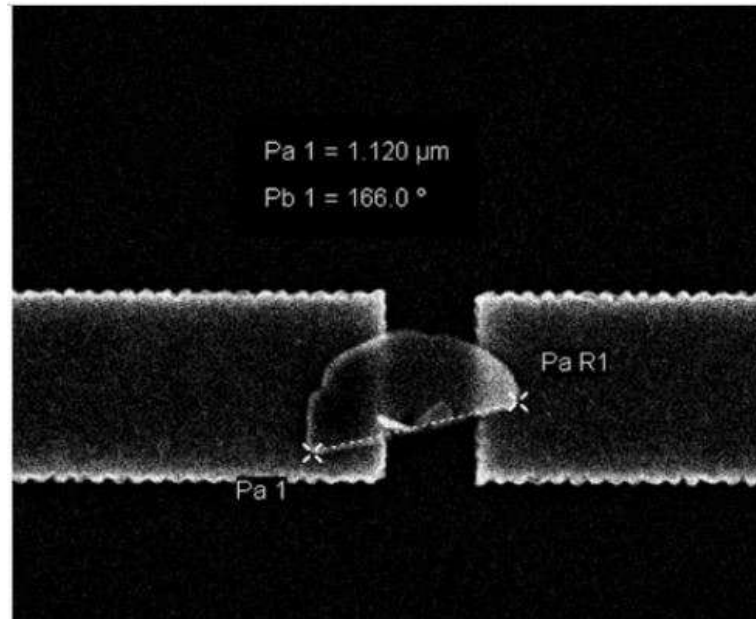


Рисунок 3.19 – СЭМ-изображение полу-гексагональной наночастицы  $\text{PbO}_2$ , расположенной между двумя электродами с помощью метода манипулирования под электронным пучком. Величина зазора между электродами — 500 нм, толщина наночастицы — 4–10 нм

Кроме гексагональных и полу-гексагональных хлопьев оксида свинца подобные эксперименты были также проведены с наночастицами в форме нановискера. Данные структуры были произведены схожим методом с предыдущим и также представляли новую фазу оксида свинца. При этом такие наночастицы имели размер в длину около 4 мкм, а в толщину примерно 200 нм. В процессе манипулирования наблюдалась высокая хрупкость наноструктур. В случае, когда наноструктура всей длиной контактировала с подложкой, её невозможно было механически сдвинуть острием, так как частица разрушалась под действием микроманипулятора. Поэтому, для решения задачи по переносу наночастицы на контакты было необходимо найти область с несколькими нановискерами, лежащими друг на друге, так как в таком случае они касаются лишь несколькими точками на поверхности. Такие частицы было возможно механически сдвинуть, после чего они оставались на острие. Далее нановискеры сбрасывались в зазор между электродами, при этом механических повреждений на них не наблюдалось (Рисунок 3.20).

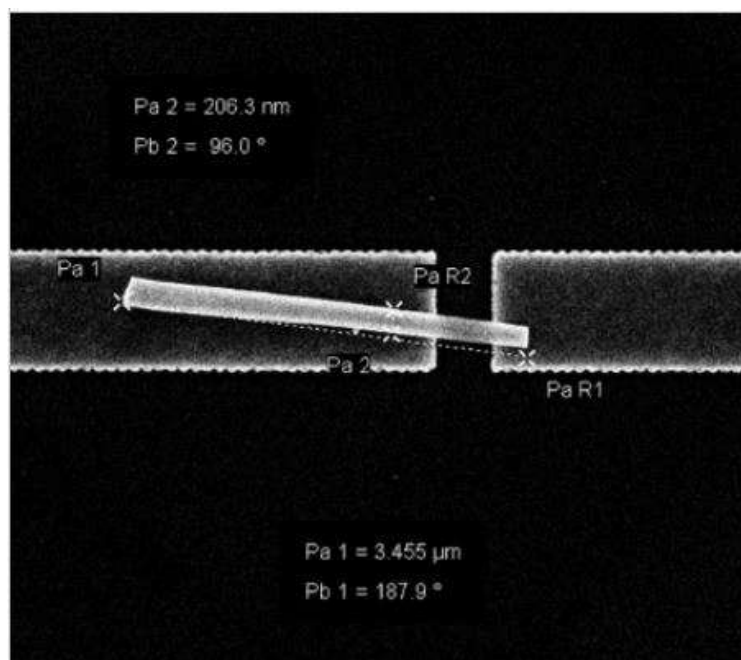


Рисунок 3.20 – СЭМ-изображение результата переноса нановискера PbO<sub>2</sub> на зазор между электродами

Приведенные выше экспериментальные результаты, связанные в том числе с переносом хрупких, подверженных механическим повреждениям нанообъектов со сложной формой, демонстрируют высокую эффективность рассматриваемого метода манипулирования для решения широкого круга исследовательских задач. Различные примеры применения метода электростатического манипулирования, рассмотренные в данной главе, показывают универсальность данного метода, его технологичность, актуальность и востребованность в области создания функциональных наноструктур.

### 3.7. Наноструктуры на поверхности ионно-обменного стекла

Далее будут представлены результаты экспериментального изучения метода создания наноструктур на поверхности диэлектрических материалов при помощи сфокусированного электронного пучка, механизмы которого были рассмотрены в

главе 2. Во всех случаях для создания наноструктур использовался СЭМ Zeiss Neon 40 EsB с литографической приставкой Raith. В данную приставку загружались шаблоны структур, по которому в дальнейшем программа производила облучение сфокусированным электронным пучком. Сформированные структуры изучались с помощью СЭМ и с помощью АСМ NT-MDT Ntegra Aura.

Для создания наноструктур в виде металлических кластеров на поверхности ионно-обменного стекла использовалось натриево-силикатное стекло с введенными в приповерхностный слой ионами серебра. Алюминиевая пленка толщиной 90 нм была нанесена методом термического распыления в установке вакуумного напыления металлов VOC Edwards Auto 500. Шаблон структур представлял собой массив дисков с диаметрами 400 нм и периодом 800 нм. Ускоряющее напряжение составляло 25 кВ. После облучения алюминиевая пленка удалялась с помощью 10% раствора КОН. Металлические наноструктуры были сформированы в облученных областях и имели различную форму в зависимости от тока пучка и дозы излучения [153]. В случае тока пучка 12 пА и дозы излучения 20 мКл/см<sup>2</sup> наблюдалось появление треугольных структур (Рисунок 3.21).

Облучение с большими дозами (40 и 60 мКл/см<sup>2</sup>) при таком же токе пучка приводило к формированию структур в виде дисков с диаметрами 400 нм (Рисунок 3.22).

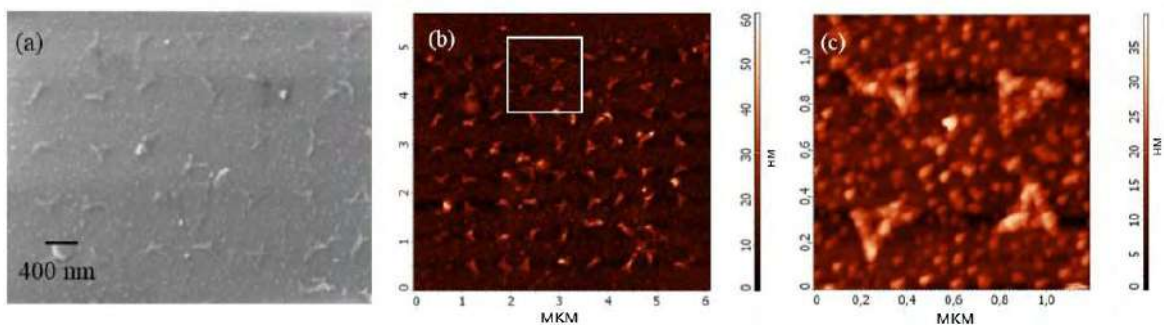


Рисунок 3.21 – (a) СЭМ-изображение массива треугольных наноструктур; (b, c) АСМ-изображение массива треугольных наноструктур [153]



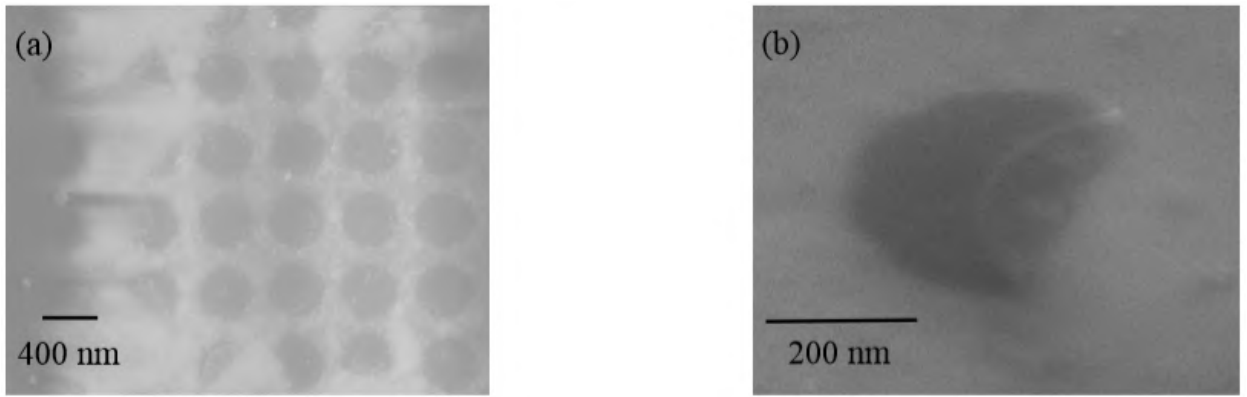


Рисунок 3.22 – (a) СЭМ-изображение массива наноструктур в виде дисков; (b) СЭМ-изображение одиночного диска с загнутым краем [153]

Использование тока пучка 215 пА вне зависимости от дозы излучения вызывало появление полигональных структур (Рисунок 3.23).

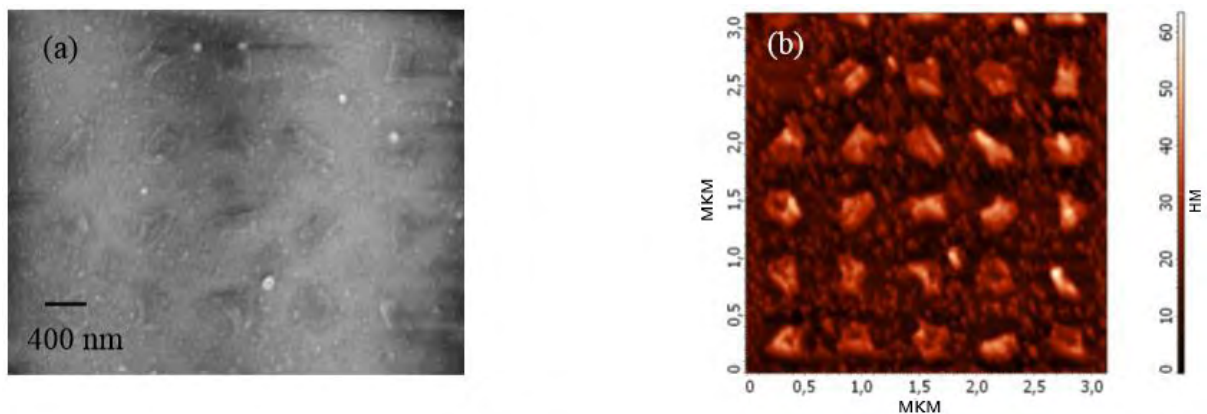


Рисунок 3.23 – (a) СЭМ-изображение массива полигональных наноструктур; (b) АСМ-изображение массива полигональных наноструктур [153]

При токе пучка 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 3.24).

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.

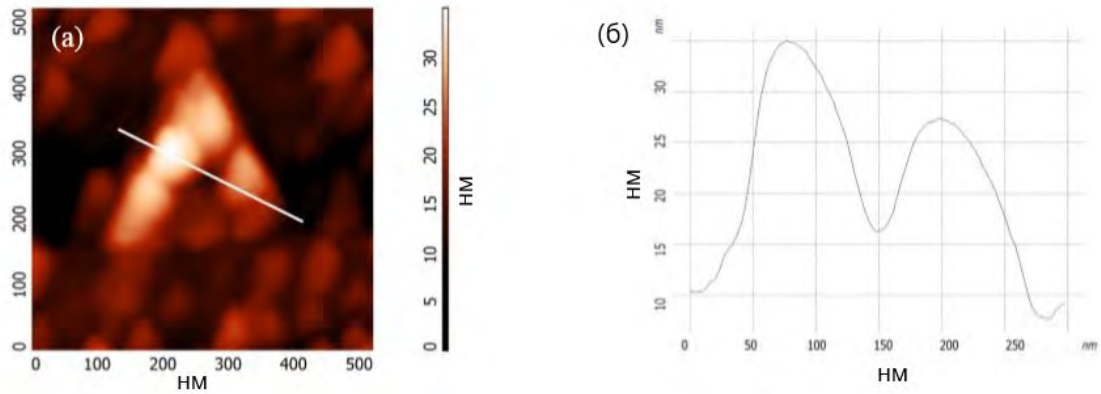


Рисунок 3.24 – (а) АСМ-изображение треугольной наноструктуры; (б) сечение одиночной треугольной структуры [153]

### 3.8 Наноструктуры на поверхности натрий-силикатного стекла

При проведении экспериментов по созданию металлических наноструктур из металлической пленки на поверхности натрий-силикатных стекол также наблюдалась сильная зависимость формы получаемых структур от режимов облучения [154; 155]. В данном случае использовалось полированное натрий-силикатное стекло с напыленной пленкой золота толщиной 50 нм. Использование золота вместо алюминия в данных экспериментах обусловлено необходимостью продемонстрировать то, что метод успешно работает с различными металлами. Состав стекла также как и в предыдущих экспериментах представлял собой  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--MgO--Al}_2\text{O}_3$ , пленка металла также напылялась методом термического распыления. Конфигурация структур представляла массивы дисков диаметром 400 нм с периодом 1000 нм. Использовались следующие режимы облучения. Ускоряющее напряжение  $E_{\text{e}}$  5, 15, 25 кВ, дозы излучения  $Q$  50 и 65 мКл/см<sup>2</sup>, плотность тока пучка  $j$  100 А/см<sup>2</sup> и 5,6 кА/см<sup>2</sup>. После облучения металлическая пленка удалялась с образца в водном растворе  $\text{KI+I}_2$ . Далее образцы изучались с помощью СЭМ и АСМ. При токе пучка 100 А/см<sup>2</sup> и 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. Поскольку образец подвергался химическому травлению до исчезновения металла со всех необлученных областей, то можно сделать вывод о том, что изначальная высота пленки в облученных областях была выше примерно в два раза исходной (т.е. порядка 100 нм). На Рисунке 3.25 представлены СЭМ и АСМ изображения полученных наноструктур.

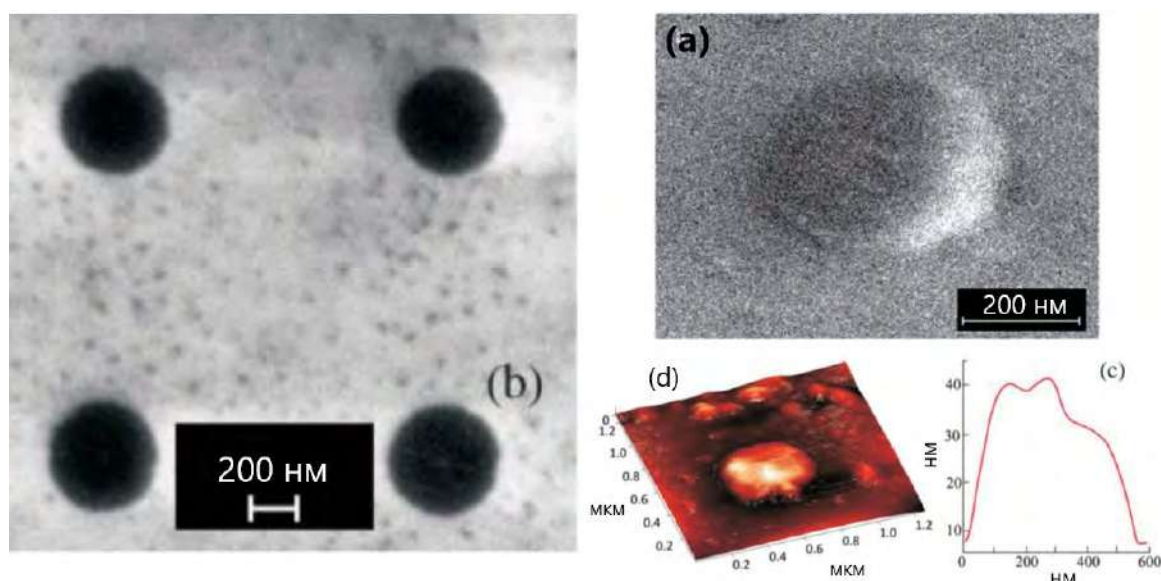


Рисунок 3.25 – СЭМ (a,b) и АСМ (c,d) изображения металлических наноструктур в форме дисков, сформированных при ускоряющем напряжении пучка 5 кВ и токе пучка  $100 \text{ A/cm}^2$  [154]

Увеличение ускоряющего напряжения при той же плотности тока привело к частичному отрыву металлических дисков от поверхности стекла (Рисунок 3.26), что может быть связано с проникновением электронного пучка в область стекла непосредственно под пленкой и вызыванием им десорбции воды и газов, абсорбированных изначально в нано- и микротрещинах, которые появляются на поверхности стекла при его полировке.

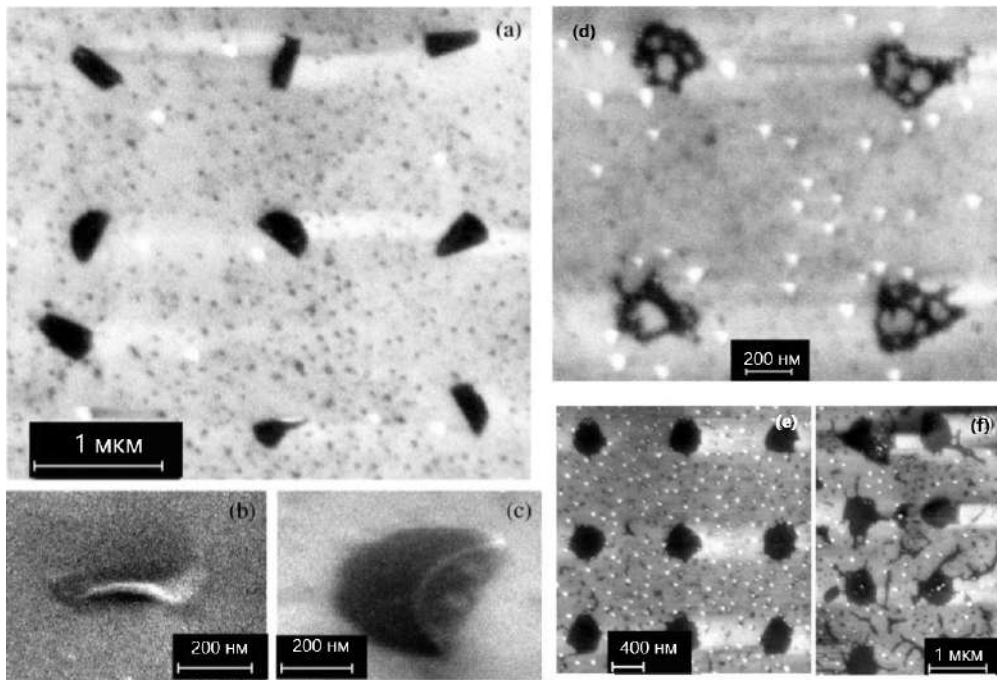


Рисунок 3.26 – СЭМ-изображения структур, полученных при следующих режимах облучения: (а)  $E_b = 15$  кВ,  $j = 100$  А/см<sup>2</sup>; (b, c) одиночные структуры с загнутыми краями при  $E_b = 15$  кВ,  $j = 100$  А/см<sup>2</sup>; (d)  $E_b = 5$  кВ,  $j = 5,6$  кА/см<sup>2</sup>; (e, f)  $E_b = 15$  кВ,  $j = 5,6$  кА/см<sup>2</sup>,  $Q = 50$  и  $65$  мКл/см<sup>2</sup> соответственно [154]

Увеличение плотности тока для пучка с энергией электронов 5 кВ приводило к критическим изменениям в форме металлических наноструктур. Структуры в облученных областях становились неоднородными и принимали случайную фрактальную форму (см. Рисунок 3.26).

Увеличение плотности тока пучка при ускоряющем напряжении 15 кВ также приводило к изменениям в форме структур. На Рисунке 3.26 показано, что структуры появившиеся в облученных областях теряют дисковую форму, а увеличение дозы приводило к появлению дендритических структур между островками.

В случае, когда энергия пучка составляла 25 кВ, а плотность тока 100 А/см<sup>2</sup> после травления пленки в облученных областях наблюдались одиночные наноструктуры в форме колец. Исследование с помощью АСМ показало, что высота колец составляла 30–40 нм. Увеличение плотности тока при данном ускоряющем напряжении приводило к формированию наноструктур в виде колец

неправильной формы. Результаты облучения пленки пучком электронов с энергией 25 кВ показаны на Рисунке 3.27.

Механизм формирования неоднородных наноструктур неправильной формы при высоких значениях плотности тока пучка заключается в следующем. В случае низкой плотности тока пучка электрическое поле и токи в металлической пленке распределяются относительно равномерно. В случае высокой плотности тока электронного пучка в металлической пленке неравномерно возникают точки с высокими значениями амплитуды поля и токов, так как системе не хватает времени для стабилизации, что приводит к появлению фрактальных структур. Стоит отметить, что полученные фрактальные наноструктуры могут найти применение в сенсорах, основанных на рамановском рассеивании или люминесценции, так как в данных структурах может наблюдаться локальное усиление амплитуды электромагнитного поля, приводящее к увеличению чувствительности таких сенсоров [155-158]. На представленный метод создания металлических наноструктур на поверхности диэлектрических материалов получен патент [159].

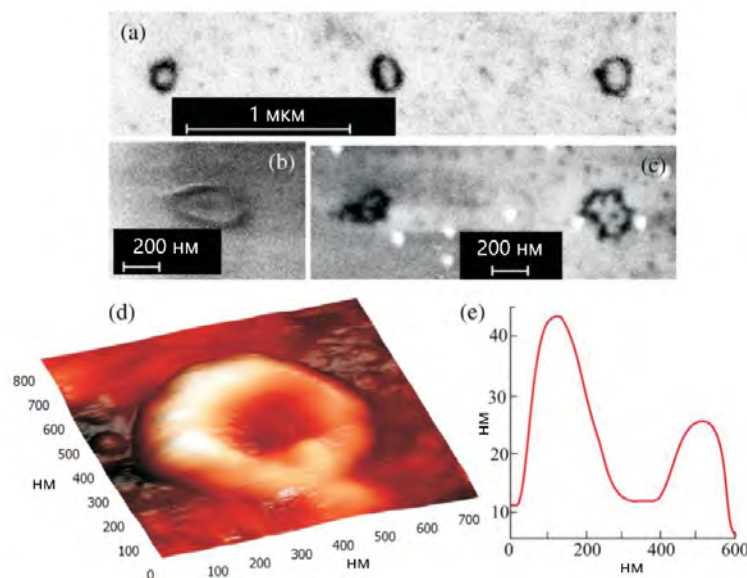


Рисунок 3.27 – СЭМ (a, b, c) и АСМ (d, e) изображения структур сформированных при ускоряющем напряжении 25 кВ; на изображении (c) показаны структуры, полученные при  $j = 5,6 \text{ кА/см}^2$ ; на изображениях (a, b, d, e) показаны структуры, полученные при  $j = 100 \text{ А/см}^2$  [154]

Зависимость формы получаемых наноструктур от режимов облучения представлена в Таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость формы получаемых наноструктур от режимов облучения

Параметры пучка (ускоряющее напряжение $E_b$ , плотность тока пучка $j$ )	Результат
$E_b = 5 \text{ кВ}, j = 100 \text{ А/см}^2$	Увеличение толщины пленки в облученной области. Сформированные наноструктуры имеют правильную форму
$E_b = 5 \text{ кВ}, j = 5,6 \text{ кА/см}^2$	Увеличение толщины пленки в облученной области. Сформированные наноструктуры становятся прерывистыми и обретают фрактальную форму.
$E_b = 15 \text{ кВ}, j = 100 \text{ А/см}^2$	Увеличение толщины пленки в облученной области. Сформированные наноструктуры имеют неправильную форму, так как наблюдается их частичный отрыв от подложки.
$E_b = 15 \text{ кВ}, j = 5,6 \text{ кА/см}^2$	Увеличение толщины пленки в облученной области. Сформированные наноструктуры приобретают неправильную форму. Между структурами появляются металлические дендриты.
$E_b = 25 \text{ кВ}, j = 100 \text{ А/см}^2$	Увеличение толщины пленки по периметру облученной области и уменьшение в её центре. Формируются наноструктуры в форме колец правильной формы.
$E_b = 25 \text{ кВ}, j = 5,6 \text{ кА/см}^2$	Увеличение толщины пленки по периметру облученной области и уменьшение в её центре. Формируются наноструктуры в форме колец неправильной формы.

### 3.9. Наноструктуры на поверхности кварцевого стекла

В экспериментах по созданию наноструктур на поверхности кварцевого стекла использовались полированные подложки коммерчески доступного кварцевого стекла «fused silica». Облучение проводилось по шаблону,



содержащему массив дисков диаметром 400 нм с периодом 1400 нм. Также шаблон содержал прямоугольную метку длиной 17 мкм и шириной 1 мкм. Ускоряющее напряжение составляло 5, 10, 15, 20 и 25 кВ, дозы облучения варьировались от 15 мКл/см<sup>2</sup> до 45 мКл/см<sup>2</sup> при токе пучка 100 пА. После экспонирования электронами проводилось химическое травление подложки в буферизованном растворе плавиковой кислоты BOE (buffered oxide etch) 6:1 (40% фторид аммония NH<sub>4</sub>F : 49% плавиковая кислота HF). Скорость травления SiO<sub>2</sub> в таком растворе составляет порядка 1,5 нм/с. Время травления образцов после облучения составляло 30 секунд. Далее поверхность кварцевого стекла изучалась при помощи АСМ и СЭМ.

На Рисунке 3.28 приведено АСМ-изображение структур на поверхности кварца, сформировавшихся после травления в областях, облученных электронами с энергией 5 кВ и дозой 15 мКл/см<sup>2</sup>.

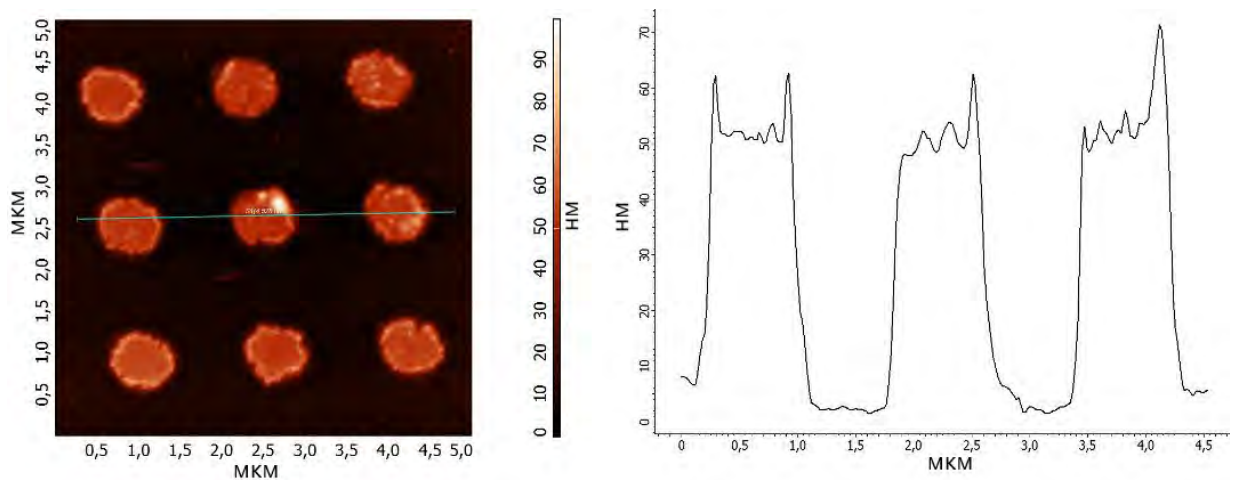


Рисунок 3.28 – (слева) АСМ-изображение участка массива наноструктур, сформированных на поверхности кварцевого стекла при  $E=5$  кВ,  $q = 15$  мКл/см<sup>2</sup>; (справа) характерный профиль сечения структур

Из приведенных данных видно, что на поверхности кварцевого стекла после химического травления сформировались структуры диаметром около 800 нм и высотой 50 нм. При увеличении дозы до 30 мКл/см<sup>2</sup> форма структур меняется. На Рисунке 3.29 представлены СЭМ и АСМ изображения получившихся структур, из

которых можно сделать вывод, что сформированные наноструктуры представляют собой скорее кольца, чем сплошные диски. АСМ-изображение одиночной кольцеобразной структуры, и её характерный профиль также представлены на Рисунке 3.29.

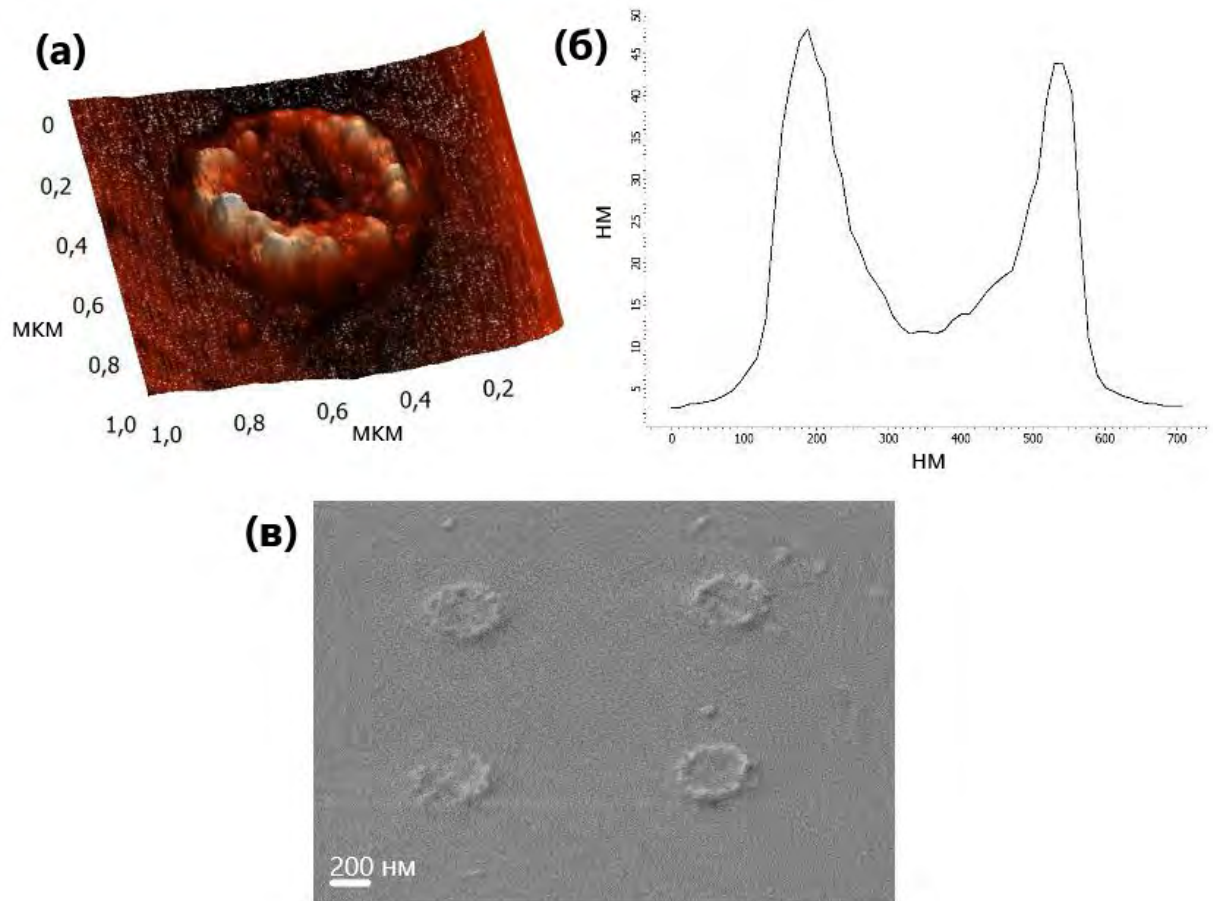


Рисунок 3.29 – АСМ (а, б) и СЭМ (в) изображения структур, имеющих форму колец, сформированных на поверхности кварцевого стекла при  $E_b=5$  кВ и  $Q = 30$  мКл/см<sup>2</sup>

Высота стенок таких структур составляет 40 нм, диаметр 500 нм, высота в центральной части около 7 нм.

При дальнейшем увеличении дозы до 45 мКл/см<sup>2</sup> форма структур сохранялась в виде колец, однако при такой дозе также наблюдалось искажение массива структур, которое заключалось в смещении каждой последующей линии массива относительно предыдущей с сохранением периода между структурами.



Данные искажения в массиве структур, по-видимому, вызваны отрицательным зарядом, созданным за счет поглощенных электронов, который при определенной дозе начинает влиять на сфокусированный пучок и отклоняет его при облучении. Также, на Рисунке 3.30 показаны АСМ-изображения микроразмерной метки, полученной при травлении кварцевого стекла после облучения электронами с энергией 5 кэВ и дозой 15 мКл/см<sup>2</sup>. Данные изображения показывают, что поверхность метки сплошная и относительно ровная. Высота метки составила 45 нм, а ширина 1,6 мкм.

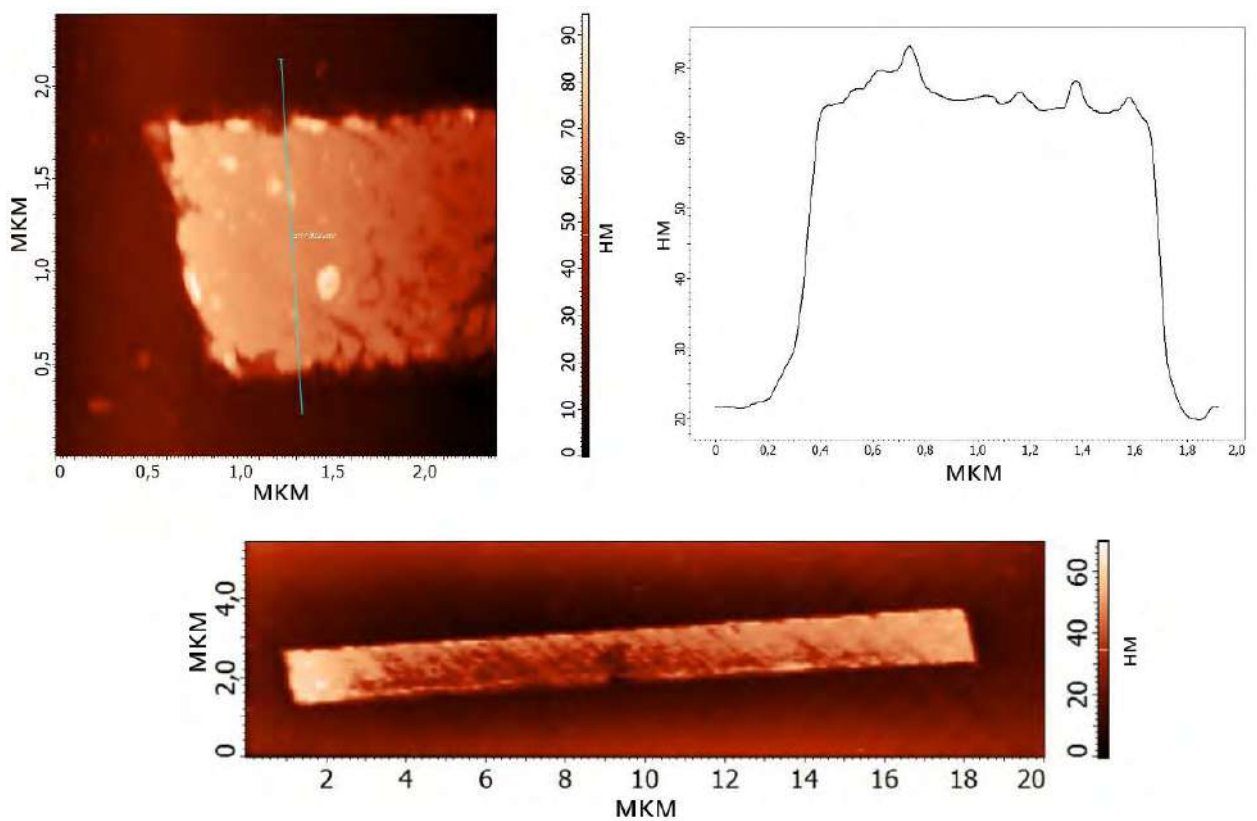


Рисунок 3.30 – АСМ-изображения микроразмерной метки, сформированной на поверхности кварцевого стекла при  $E_b=5\text{кВ}$  и  $Q=15\text{ мКл/см}^2$

При облучении кварцевого стекла электронами с ускоряющими напряжениями 10, 15, 20 и 25 кВ и последующим жидкостным травлении эффекта образования структур на поверхности замечено не было.

### 3.10. Наноструктуры на поверхности оксидной пленки кремния

В случае использования в качестве подложки кремния с полученным на его поверхности методом термического окисления слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 200 нм наблюдался инвертированный по сравнению с кварцевым стеклом эффект, заключающийся в том, что в облученных областях материал удалялся быстрее при травлении в растворе плавиковой кислоты (Рисунок 3.31).

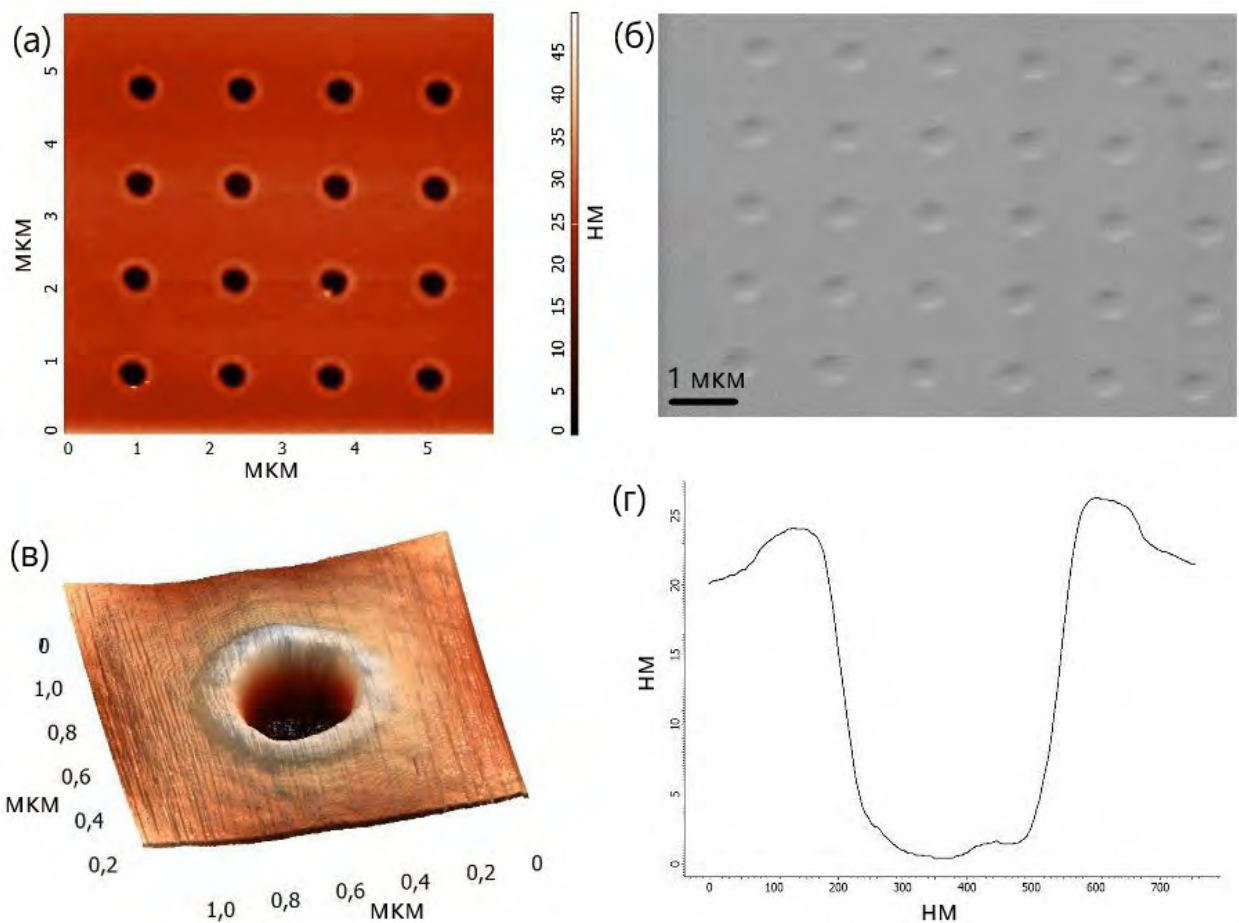


Рисунок 3.31 – АСМ (а, в, г) и СЭМ (б) изображения наноструктур, полученных на поверхности структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  при облучении электронным пучком с  $E_b=2$  кВ и  $Q = 15$  мКл/см<sup>2</sup>. На изображении (г) представлен характерный профиль сечения одиночной наноструктуры

Отметим, что наноструктуры формировались только при ускоряющих напряжениях 2 и 5 кВ (разницы между данными ускоряющими замечено не было), в то время как при 10, 15, 20 кВ структуры не появлялись на поверхности. Данный факт противоречит механизму создания наноструктур для данной подложки, описанному в главе 2. По-видимому, больший вклад в локальное изменение скорости травления вносит именно разрушение связей в сетке кварца и последующее образование новых связей, их перераспределение под действием первичных электронов, а не локальное изменение электрохимического потенциала. Инвертированный характер эффекта изменения локальной скорости травления для кварцевого стекла и пленки оксида объясняется именно различием в исходном строении молекулярной сетки, так как данные формы кварца изготавливаются различными способами.

В заключение, представленный в настоящей работе метод формирования наноразмерных структур на поверхности диэлектрических материалов позволяет создавать структуры различных форм, конфигураций и размеров с помощью воздействия сфокусированного электронного пучка. В зависимости от материала структуры могут быть металлическими, как в случае стекол, покрытых металлической пленкой, или же диэлектрическими, как в случае кварцевого стекла. Показана и изучена зависимость формы получаемых структур от параметров электронного пучка. Данный метод обладает существенными преимуществами перед электронной литографией, проводимой на непроводящих подложках, так как имеет меньшее количество технологических процессов, не использует резисты и проявители. При этом сохраняется возможность с высокой скоростью, характерной для электронной литографии, создавать структуры различных конфигураций с высоким разрешением сфокусированного электронного пучка. Предложенный метод может найти применение при изготовлении различных устройств, востребованных в фотонике: волноводов, наноантенн, нанорезонаторов. Кроме того, с его помощью возможно создавать наноразмерные электроды для применения в электронике, микрофлюидике, а также производить фотошаблоны для фотолитографии.

### 3.11. Выводы по главе 3

1. Экспериментально продемонстрирована возможность формирования функциональных наноструктур различных конфигураций методом прецизионного манипулирования под действием сфокусированного электронного пучка.

2. Предложен способ изготовления специализированных зондов для использования в СЗМ методом прецизионного манипулирования под действием сфокусированного электронного пучка.

3. Продемонстрирована возможность использования метода прецизионного манипулирования под действием сфокусированного электронного пучка для калибровки резонансного наномеханического детектора массы.

4. Показано применение метода прецизионного манипулирования под действием сфокусированного электронного пучка для изучения свойств одиночных наночастиц оксида свинца.

5. Продемонстрировано применение метода создания металлических наноструктур на поверхности ионно-обменного стекла, который основывается на воздействии сфокусированного электронного пучка на материал. Показано, что в зависимости от режимов облучения меняется форма получаемых наноструктур.

6. Экспериментально показано применение способа создания металлических наноструктур заданной формы на поверхности натриево-силикатного стекла с помощью сфокусированного пучка электронов. Выявлена зависимость формы получаемых наноструктур от параметров электронного пучка.

7. Показано применение метода создания диэлектрических наноструктур на поверхности кварцевого стекла и оксидной пленки кремниевой подложки под действием электронного пучка. Определены параметры пучка, при которых происходит формирование структур и выявлена зависимость их формы от режимов облучения. Обнаружена инверсия в механизме локального изменения скорости травления для кварцевого стекла и оксидной пленки кремния.

## Заключение

Данная работа посвящена созданию и исследованию методов манипулирования одиночными нанобъектами и модификации материалов с помощью сфокусированного электронного пучка для изготовления функциональных наноструктур.

Основные результаты настоящей работы заключаются в следующем:

1. Предложена модель, описывающая процесс манипулирования одиночными нанобъектами под действием сфокусированного электронного пучка, учитывающая зарядку острия манипулятора, эффект автоэмиссии и силы, удерживающие нанобъект на подложке. С помощью численного моделирования произведен расчет диэлектрофоретической силы, действующей на объект манипулирования со стороны заряженного электронным пучком острия.
2. Предложен метод манипулирования одиночными наночастицами с помощью сфокусированного электронного пучка. Показана возможность применения метода для перемещения частиц различных материалов, форм и размеров с одной подложки на другую в определенное место.
3. С помощью метода манипулирования одиночными наночастицами под действием электронного пучка созданы различные функциональные наноструктуры, в том числе нанополоски, наносборки, специализированные СЗМ-зонды.
4. Предложен метод создания металлических наноструктур на поверхности ионно-обменного стекла.
5. Предложен метод создания металлических наноструктур на поверхности натрий-силикатного стекла.
6. Предложен метод создания диэлектрических наноструктур на поверхности кварцевого стекла и на поверхности оксидной пленки кремния.

## Список литературы

1. Ashkin A. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure // *Physical review letters*. – 1970. – Vol. 24. – №. 4. – P. 156.
2. Neuman K. C., Block S. M. Optical trapping // *Review of scientific instruments*. – 2004. – Vol. 75. – №. 9. – P. 2787-2809.
3. Sitti M., Hashimoto H. Controlled pushing of nanoparticles: modeling and experiments // *IEEE/ASME transactions on mechatronics*. – 2000. – Vol. 5. – №. 2. – P. 199-211.
4. Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures / Kim S.[et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22. – №. 11. – P. 115301.
5. Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication / Decossas S. [et al.] // *Nanotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – №. 12. – P. 1272.
6. Mechanism of nanoparticle manipulation by scanning tunnelling microscopy / Grobelny J. [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – №. 21. – P. 5519.
7. Измерение модуля Юнга биологических объектов в жидкой среде с помощью специального зонда атомно-силового микроскопа / Лебедев Д. В. [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 35. – №. 8. – С. 54-61.
8. Ducker W. A., Senden T. J., Pashley R. M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope // *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – №. 6341. – P. 239.
9. Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны / Няпшаев И. [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 82. – №. 10. – С. 109-116.
10. Höppener C., Novotny L. Imaging of membrane proteins using antenna-based optical microscopy // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – №. 38. – P. 384012.
11. Fukuda T., Arai F., Nakajima M. Micro-nanorobotic manipulation systems and their applications. – Springer Science & Business Media, 2013.

12. Jasper D. SEM-based motion control for automated robotic nanohandling. – Verlag Dr. Hut, 2011.
13. Williams P. Motion of small gold clusters in the electron microscope // Applied physics letters. – 1987. – Vol. 50. – №. 24. – P. 1760-1762.
14. Low-temperature nanocrystal unification through rotations and relaxations probed by in situ transmission electron microscopy / van Huis M. A. [et al.] // Nano letters. – 2008. – Vol. 8. – №. 11. – P. 3959-3963.
15. Electron beam-induced formation and displacement of metal clusters on graphene, carbon nanotubes and amorphous carbon / Cretu O. [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – №. 1. – P. 259-264.
16. Chen X., Wen J. In situ wet-cell TEM observation of gold nanoparticle motion in an aqueous solution // Nanoscale research letters. – 2012. – Vol. 7. – №. 1. – P. 598.
17. 3D motion of DNA-Au nanoconjugates in graphene liquid cell electron microscopy / Chen Q. [et al.] // Nano letters. – 2013. – Vol. 13. – №. 9. – P. 4556-4561.
18. Self-retracting motion of graphite microflakes / Zheng Q. [et al.] // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 100. – №. 6. – P. 067205.
19. Miyazaki H., Sato T. Pick and place shape forming of three-dimensional micro structures from fine particles // Proceedings of IEEE International Conference on Robotics and Automation 1996. – 1996. – Vol. 3. – P. 2535-2540.
20. TEM sample preparation and FIB-induced damage / Mayer J.[et al.] // MRS bulletin. – 2007. – Vol. 32. – №. 5. – P. 400-407.
21. Meyer E., Braun H. G. Micro-and nanomanipulation inside the SEM // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 126. – №. 1. – P. 012074.
22. Fukuda T., Arai F., Dong L. Assembly of nanodevices with carbon nanotubes through nanorobotic manipulations // Proceedings of the IEEE. – 2003. – Vol. 91. – №. 11. – P. 1803-1818.
23. A load-lock-compatible nanomanipulation system for scanning electron microscope / Zhang Y. L. [et al.] // IEEE/ASME Transactions on Mechatronics. – 2013. – Vol. 18. – №. 1. – P. 230-237.

24. Engineering multiwalled carbon nanotubes inside a transmission electron microscope using nanorobotic manipulation / Dong L. [et al.] // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 7. – №. 4. – P. 508-517.
25. Performing probe experiments in the SEM / Peng L. M. [et al.] // *Micron*. – 2004. – Vol. 35. – №. 6. – P. 495-502.
26. A micromanipulation cell including a tool changer / Clévy C. [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2005. – Vol. 15. – №. 10. – P. S292.
27. Pick-and-place nanomanipulation using microfabricated grippers / Mølhav K. [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – №. 10. – P. 2434.
28. Manipulation and in situ transmission electron microscope characterization of sub-100 nm nanostructures using a microfabricated nanogripper / Cagliani A. [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2010. – Vol. 20. – №. 3. – P. 035009.
29. Micromanipulation system using scanning electron microscope / Nakazato Y. [et al.] // *Microsystem technologies*. – 2009. – Vol. 15. – №. 6. – P. 859-864.
30. Nanomanipulation in a scanning electron microscope / Mazerolle S. [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – Vol. 167. – №. 2-3. – P. 371-382.
31. Image-based autonomous micromanipulation system for arrangement of spheres in a scanning electron microscope / Kasaya T. [et al.] // *Review of scientific instruments*. – 2004. – Vol. 75. – №. 6. – P. 2033-2042.
32. NanoLab: A nanorobotic system for automated pick-and-place handling and characterization of CNTs / Eichhorn V. [et al.] // *IEEE International Conference on Robotics and Automation 2009*. – 2009. – P. 1826-1831.
33. In situ manipulation and characterizations using nanomanipulators inside a field emission-scanning electron microscope / Kim K. S. [et al.] // *Review of scientific instruments*. – 2003. – Vol. 74. – №. 9. – P. 4021-4025.
34. In situ manipulation and electrical characterization of multiwalled carbon nanotubes by using nanomanipulators under scanning electron microscopy / Bussolotti F. [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – №. 12. – P. 125415.



35. In situ probing electrical response on bending of ZnO nanowires inside transmission electron microscope / Liu K. H. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – №. 21. – P. 213105.

36. Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope / Enomoto K. [et al.] // Applied physics letters. – 2006. – Vol. 88. – №. 15. – P. 153115.

37. Nakajima M., Arai F., Fukuda T. In situ measurement of Young's modulus of carbon nanotubes inside a TEM through a hybrid nanorobotic manipulation system // IEEE transactions on nanotechnology. – 2006. – Vol. 5. – №. 3. – P. 243-248.

38. Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests / Vlassov S. [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 143. – №. 3. – P. 1026-1031.

39. Real-time manipulation of gold nanoparticles inside a scanning electron microscope / Vlassov S. [et al.] // Solid State Communications. – 2011. – Vol. 151. – №. 9. – P. 688-692.

40. Real-time measurements of sliding friction and elastic properties of ZnO nanowires inside a scanning electron microscope / Polyakov B. [et al.] // Solid State Communications. – 2011. – Vol. 151. – №. 18. – P. 1244-1247.

41. The effect of substrate roughness on the static friction of CuO nanowires / Polyakov B. [et al.] // Surface Science. – 2012. – Vol. 606. – №. 17-18. – P. 1393-1399.

42. Some aspects of formation and tribological properties of silver nanodumbbells / Polyakov B. [et al.] // Nanoscale research letters. – 2014. – Vol. 9. – №. 1. – P. 186.

43. Recent highlights in nanoscale and mesoscale friction / Vanossi A. [et al.] // Beilstein journal of nanotechnology. – 2018. – Vol. 9. – P. 1995.

44. Ultrahigh interlayer friction in multiwalled boron nitride nanotubes / Nigues A. [et al.] // Nature materials. – 2014. – Vol. 13. – №. 7. – P. 688.

45. Krakow W., Nixon W. C. The behavior of charged particles in the scanning electron microscope // IEEE Transactions on Industry Applications. – 1977. – №. 4. – P. 355-366.

46. Synthesis of silicon nanowires using laser ablation method and their manipulation by electron beam / Fukata N. [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – Vol. 6. – №. 6. – P. 628-632.
47. Directed assembly of nano-particles with the help of charge patterns created with scanning electron microscope / Zonnevylle A. C. [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2009. – Vol. 86. – №. 4-6. – P. 803-805.
48. Charged nanoparticle dynamics in water induced by scanning transmission electron microscopy / White E. R. [et al.] // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – №. 8. – P. 3695-3698.
49. Transmission electron microscope observation of a freestanding nanocrystal in a Coulomb potential well / Xu S. Y. [et al.] // Nanoscale. – 2010. – Vol. 2. – №. 2. – P. 248-253.
50. de Abajo F. J. G. Momentum transfer to small particles by passing electron beams // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70. – №. 11. – P. 115422.
51. Plasmonic nanobilliards: controlling nanoparticle movement using forces induced by swift electrons / Batson P. E. [et al.] // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – №. 8. – P. 3388-3393.
52. Oleshko V. P., Howe J. M. Are electron tweezers possible? // Ultramicroscopy. – 2011. – Vol. 111. – №. 11. – P. 1599-1606.
53. Oleshko V. P., Howe J. M. Electron tweezers as a tool for high-precision manipulation of nanoobjects // Advances in Imaging and Electron Physics. – Elsevier, 2013. – Vol. 179. – P. 203-262.
54. Electron beam manipulation of nanoparticles / Zheng H. [et al.] // Nano letters. – 2012. – Vol. 12. – №. 11. – P. 5644-5648.
55. Nanoparticle movement: Plasmonic forces and physical constraints / Batson P. E. [et al.] // Ultramicroscopy. – 2012. – Vol. 123. – P. 50-58.
56. Jahani S., Jacob Z. All-dielectric metamaterials // Nature nanotechnology. – 2016. – Vol. 11. – №. 1. – P. 23.
57. Superdirective dielectric nanoantennas / Krasnok A. E. [et al.] // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. – №. 13. – P. 7354-7361.

58. All-dielectric optical nanoantennas / Krasnok A. E. [et al.] // *Optics Express*. – 2012. – Vol. 20. – №. 18. – P. 20599-20604.
59. From optical magnetic resonance to dielectric nanophotonics (A review) / Savelev R. S. [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 119. – №. 4. – P. 551-568.
60. All-dielectric nanophotonics: the quest for better materials and fabrication techniques / Baranov D. G. [et al.] // *Optica*. – 2017. – Vol. 4. – №. 7. – P. 814-825.
61. Self-adjusted all-dielectric metasurfaces for deep ultraviolet femtosecond pulse generation / Makarov S. V. [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – №. 41. – P. 17809-17814.
62. High-quality laser cavity based on all-dielectric metasurfaces / Shankhwar N. [et al.] // *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. – 2017. – Vol. 24. – P. 18-23.
63. Reflection compensation mediated by electric and magnetic resonances of all-dielectric metasurfaces / Babicheva V. E. [et al.] // *JOSA B*. – 2017. – Vol. 34. – №. 7. – P. D18-D28.
64. Nonlinear wavefront control with all-dielectric metasurfaces / Wang L. [et al.] // *Nano letters*. – 2018.
65. All-dielectric nanoantennas for unidirectional excitation of electromagnetic guided modes / Li S. V. [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 107. – №. 17. – P. 171101.
66. Optically resonant dielectric nanostructures / Kuznetsov A. I. [et al.] // *Science*. – 2016. – Vol. 354. – №. 6314. – P. aag2472.
67. Carrier J. R., Boissinot M., Nì. Allen C. Dielectric resonating microspheres for biosensing: An optical approach to a biological problem // *American Journal of Physics*. – 2014. – Vol. 82. – №. 5. – P. 510-520.
68. Highly sensitive biosensors based on all-dielectric nanoresonators / Bontempi N. [et al.] // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – №. 15. – P. 4972-4980.
69. All-dielectric subwavelength metasurface focusing lens / West P. R. [et al.] // *Optics express*. – 2014. – Vol. 22. – №. 21. – P. 26212-26221.

70. High-efficiency all-dielectric metasurfaces for ultracompact beam manipulation in transmission mode / Shalaev M. I. [et al.] // Nano letters. – 2015. – Vol. 15. – №. 9. – P. 6261-6266.

71. Maily D. Nanofabrication techniques // The European Physical Journal Special Topics. – 2009. – Vol. 172. – №. 1. – P. 333-342.

72. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects / Biswas A. [et al.] // Advances in colloid and interface science. – 2012. – Vol. 170. – №. 1-2. – P. 2-27.

73. Pimpin A., Srituravanich W. Review on micro-and nanolithography techniques and their applications // Engineering Journal. – 2012. – Vol. 16. – №. 1. – P. 37-56.

74. Single-digit-resolution nanopatterning with extreme ultraviolet light for the 2.5 nm technology node and beyond / Mojarad N. [et al.] // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – №. 9. – P. 4031-4037.

75. Ion beam lithography and nanofabrication: a review / Watt F. [et al.] // International Journal of Nanoscience. – 2005. – Vol. 4. – №. 03. – P. 269-286.

76. FIB patterning of dielectric, metallized and graphene membranes: A comparative study / Hemamouche A. [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2014. – Vol. 121. – P. 87-91.

77. Helium ion beam lithography on fullerene molecular resists for sub-10 nm patterning / Shi X. [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2016. – Vol. 155. – P. 74-78.

78. Focused ion beam nanopatterning for optoelectronic device fabrication / Kim Y. K. [et al.] // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2005. – Vol. 11. – №. 6. – P. 1292-1298.

79. Tseng A. A., Notargiacomo A., Chen T. P. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2005. – Vol. 23. – №. 3. – P. 877-894.

80. Garcia R., Knoll A. W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // Nature nanotechnology. – 2014. – Vol. 9. – №. 8. – P. 577.

81. Chen Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: a review // Microelectronic Engineering. – 2015. – Vol. 135. – P. 57-72.

82. Aberration-corrected electron beam lithography at the one nanometer length scale / Manfrinato V. R. [et al.] // Nano letters. – 2017. – Vol. 17. – №. 8. – P. 4562-4567.

83. Gangnaik A. S., Georgiev Y. M., Holmes J. D. New generation electron beam resists: a review // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29. – №. 5. – P. 1898-1917.

84. Sub-10 nm electron and helium ion beam lithography using a recently developed alumina resist / Cattoni A. [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2018. – Vol. 193. – P. 18-22.

85. Direct Patterning of Zinc Sulfide on a Sub-10 Nanometer Scale via Electron Beam Lithography / Saifullah M. S. M. [et al.] // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – №. 10. – P. 9920-9929.

86. Nakajima A., Tabei T., Yasukawa T. Fullerene-Containing Electrically Conducting Electron Beam Resist for Ultrahigh Integration of Nanometer Lateral-Scale Organic Electronic Devices // Scientific reports. – 2017. – Vol. 7. – №. 1. – P. 4306.

87. Femtosecond laser fabrication of nanostructures in silica glass / Taylor R. S. [et al.] // Optics letters. – 2003. – Vol. 28. – №. 12. – P. 1043-1045.

88. Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses / Will M. [et al.] // Applied Optics. – 2002. – Vol. 41. – №. 21. – P. 4360-4364.

89. Marshall G. D., Ams M., Withford M. J. Direct laser written waveguide-Bragg gratings in bulk fused silica // Optics Letters. – 2006. – Vol. 31. – №. 18. – P. 2690-2691.

90. Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica / Hnatovsky C. [et al.] // Optics letters. – 2005. – Vol. 30. – №. 14. – P. 1867-1869.

91. Hybrid chemical etching of femtosecond laser irradiated structures for engineered microfluidic devices / LoTurco S. [et al.] // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2013. – Vol. 23. – №. 8. – P. 085002.

92. Hermans M., Gottmann J., Riedel F. Selective, Laser-Induced Etching of Fused Silica at High Scan-Speeds Using KOH // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2014. – Vol. 9. – №. 2.

93. Laser-fabricated dielectric optical components for surface plasmon polaritons / Reinhardt C. [et al.] // Optics Letters. – 2006. – Vol. 31. – №. 9. – P. 1307-1309.

94. Self-assembled silver nanoislands formed on glass surface via out-diffusion for multiple usages in SERS applications / Zhurikhina V. V. [et al.] // Nanoscale research letters. – 2012. – Vol. 7. – №. 1. – P. 676.

95. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / Redkov A. [et al.] // Nanoscale research letters. – 2014. – Vol. 9. – №. 1. – P. 606.

96. Nanoscale patterning of metal nanoparticle distribution in glasses / Sinev I. S. [et al.] // Nanoscale research letters. – 2013. – Vol. 8. – №. 1. – P. 260.

97. ГКР-спектроскопия молекул бактериородпсина, адсорбированных на серебряные nanoостровковые пленки / Хейслер Ф. [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – Т. 5. – С. 18-22.

98. Подсвиров О. А., Сидоров А. И., Чураев Д. В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 11. – С. 96-100.

99. Formation of silver thin films and nanoparticles inside and on the surface of silver-containing glasses by electron irradiation / Brunov V. S. [et al.] // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59. – №. 8. – P. 1215-1219.

100. Растворение пленки серебра в силикатных стеклах при электронном облучении / Брунов В. Р. [и др.] // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 12. – С. 126-131.

101. Jiang N., Su D., Spence J. C. H. Local electric field direct writing—Electron-beam lithography and mechanism // *Microelectronic Engineering*. – 2017. – Vol. 182. – P. 8-14.
102. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly / Min Y. [et al.] // *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. – 2010. – P. 38-49.
103. Hamaker H. C. The London—van der Waals attraction between spherical particles // *Physica*. – 1937. – Vol. 4. – №. 10. – P. 1058-1072.
104. Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials // *Advances in colloid and interface science*. – 1997. – Vol. 70. – P. 125-169.
105. Effect of different deposition mediums on the adhesion and removal of particles / Hu S. [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157. – №. 6. – P. H662-H665.
106. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1971. – Vol. 324. – №. 1558. – P. 301-313.
107. Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles // *Journal of Colloid and interface science*. – 1975. – Vol. 53. – №. 2. – P. 314-326.
108. Carpick R. W., Salmeron M. Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy // *Chemical reviews*. – 1997. – Vol. 97. – №. 4. – P. 1163-1194.
109. Contreras-Naranjo J. C., Ugaz V. M. A nanometre-scale resolution interference-based probe of interfacial phenomena between microscopic objects and surfaces // *Nature communications*. – 2013. – Vol. 4. – P. 1919.
110. Cazaux J. Charging in scanning electron microscopy “from inside and outside” // *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies*. – 2004. – Vol. 26. – №. 4. – P. 181-203.
111. Egerton R. F., Li P., Malac M. Radiation damage in the TEM and SEM // *Micron*. – 2004. – Vol. 35. – №. 6. – P. 399-409.

112. Adhesion force measurement system for micro-objects in a scanning electron microscope / Miyazaki H. T. [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2000. – Vol. 71. – №. 8. – P. 3123-3131.

113. Adhesion of micrometer-sized polymer particles under a scanning electron microscope / Miyazaki H. T. [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – №. 6. – P. 3330-3340.

114. Watarai H. Continuous separation principles using external microaction forces // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 6. – P. 353-378.

115. D. Drouin, A. Couture, D Joly. 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

116. Götzinger M., Peukert W. Dispersive forces of particle–surface interactions: direct AFM measurements and modelling // *Powder Technology*. – 2003. – Vol. 130. – №. 1-3. – P. 102-109.

117. Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials // *Advances in colloid and interface science*. – 1997. – Vol. 70. – P. 125-169.

118. Mechanism of nanoparticle manipulation by scanning tunnelling microscopy / Grobelny J. [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – №. 21. – P. 5519.

119. Паспорт безопасности химической продукции // Plasmotherm.ru компания «Плазмотерм». URL: [http:// plasmotherm.ru/pdf/msds\\_21.pdf](http://plasmotherm.ru/pdf/msds_21.pdf) (дата обращения: 25.11.2017).

120. Fowler R. H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1928. – Vol. 119. – №. 781. – P. 173-181.

121. Dyke W. P., Dolan W. W. Field emission // *Advances in electronics and electron physics*. – Academic Press, 1956. – Vol. 8. – P. 89-185.

122. Su C., Ke H., Hubing T. Overview of electromagnetic modeling software // *Proc. of the 25th International Review of Progress in Applied Computational Electromagnetics*. – 2009. – P. 736-741.

122. The finite element method / Zienkiewicz O. C. [et al.]. – London : McGraw-hill, 1977. – Vol. 36.



124. Finite element method / Dhatt G. [et al.]. – John Wiley & Sons, 2012.
125. McMeeking R. M., Landis C. M., Jimenez S. M. A. A principle of virtual work for combined electrostatic and mechanical loading of materials // *International Journal of Non-Linear Mechanics*. – 2007. – Vol. 42. – №. 6. – P. 831-838.
126. Kinematics of mechanical and adhesional micromanipulation under a scanning electron microscope / Saito S. [et al.] // *Journal of applied physics*. – 2002. – Vol. 92. – №. 9. – P. 5140-5149.
127. Denisyuk A. I., Komissarenko F. E., Mukhin I. S. Electrostatic pick-and-place micro/nanomanipulation under the electron beam // *Microelectronic Engineering*. – 2014. – Vol. 121. – P. 15-18.
128. Tervonen A., Honkanen S. K., West B. R. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Optical Engineering*. – 2011. – Vol. 50. – №. 7. – P. 071107.
129. Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model / Touzin M. [et al.] // *Journal of applied physics*. – 2006. – Vol. 99. – №. 11. – P. 114110.
130. Magnetic light / Kuznetsov A. I. [et al.] // *Scientific reports*. – 2012. – Vol. 2. – P. 492.
131. Magnetic dipole radiation tailored by substrates: numerical investigation / Markovich D. L. [et al.] // *Optics express*. – 2014. – Vol. 22. – №. 9. – P. 10693-10702.
132. Angle-dependent quality factor of Mie resonances in silicon-colloid-based microcavities / Shi L. [et al.] // *ACS Photonics*. – 2014. – Vol. 1. – №. 5. – P. 408-412.
133. Mirror-image-induced magnetic modes / Xifré-Pérez E. [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 7. – №. 1. – P. 664-668.
134. Strong-field-enhanced spectroscopy in silicon nanoparticle electric and magnetic dipole resonance near a metal surface / Huang Z. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – №. 50. – P. 28127-28135.
135. Polarization control over electric and magnetic dipole resonances of dielectric nanoparticles on metallic films / Sinev I. [et al.] // *Laser & Photonics Reviews*. – 2016. – Vol. 10. – №. 5. – P. 799-806.

136. Chirality driven by magnetic dipole response for demultiplexing of surface waves / Sinev I. S. [et al.] // *Laser & Photonics Reviews*. – 2017. – Vol. 11. – №. 5. – P. 1700168.
137. Edge scattering of surface plasmons excited by scanning tunneling microscopy / Zhang Y. [et al.] // *Optics express*. – 2013. – Vol. 21. – №. 12. – P. 13938-13948.
138. Engineering the emission of light from a scanning tunneling microscope using the plasmonic modes of a nanoparticle / Le Moal E. [et al.] // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – №. 3. – P. 035418.
139. Scattering of electrically excited surface plasmon polaritons by gold nanoparticles studied by optical interferometry with a scanning tunneling microscope / Wang T. [et al.] // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92. – №. 4. – P. 045438.
140. Improved emission outcoupling from microdisk laser by Si nanospheres / Polubavkina Y. S. [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 741. – №. 1. – P. 012158.
141. Kryzhanovskaya N. V., Maximov M. V., Zhukov A. E. Whispering-gallery mode microcavity quantum-dot lasers // *Quantum Electronics*. – 2014. – Vol. 44. – №. 3. – P. 189.
142. Boyd R. W. *Nonlinear optics*. – Elsevier, 2003.
143. Smith A. M., Mancini M. C., Nie S. Bioimaging: second window for in vivo imaging // *Nature nanotechnology*. – 2009. – Vol. 4. – №. 11. – P. 710.
144. Framed carbon nanostructures: Synthesis and applications in functional SPM tips / Mukhin I. S. [et al.] // *Ultramicroscopy*. – 2015. – Vol. 148. – P. 151-157.
145. Nanoscale generation of white light for ultrabroadband nanospectroscopy / Makarov S. V. [et al.] // *Nano letters*. – 2017. – Vol. 18. – №. 1. – P. 535-539.
146. Chen C. C., Zhou Y., Baker L. A. Scanning ion conductance microscopy // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 5. – P. 207-228.
147. Scanning ion-conductance and atomic force microscope with specialized sphere-shaped nanopipettes / Zhukov M. V. [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2017. – Vol. 917. – №. 4. – P. 042022.

148. Precise mass detector based on “W needle-C nanowire” nanomechanical system / Lukashenko S. Y. [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 741. – №. 1. – P. 012207.

149. Precise mass detector based on carbon nanooscillator / Lukashenko S. [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1748. – №. 1. – P. 050002.

150. Resonant Mass Detector Based on Carbon Nanowhiskers with Traps for Nanoobjects Weighing / Lukashenko S. Y. [et al.] // Physica status solidi (a). – 2018.

151. 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.

152. Synthesis of two-dimensional lead sheets by spark discharge in liquid nitrogen / Hamdan A. [et al.] // Particuology. – 2018.

153. Formation of metallic nanostructures on the surface of ion-exchange glass by focused electron beam / Komissarenko F. E. [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 643. – №. 1. – P. 012113.

154. Effect of electron beam irradiation on thin metal films on glass surfaces in a submicrometer scale / Komissarenko F. E. [et al.] // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. – 2016. – Vol. 15. – №. 1. – P. 013502.

155. Формирование металлических nanoостровков при электронном облучении тонкой пленки золота на стекле / Комиссаренко Ф. Э. [и др.] // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – №. 2. – С. 306-309.

156. Fleger Y., Rosenbluh M. Surface plasmons and surface enhanced Raman spectra of aggregated and alloyed gold-silver nanoparticles // International Journal of Optics. – 2009. – Vol. 2009.

157. Plasmon hybridization in complex nanostructures / Steele J. M. [et al.] // Surface Plasmon Nanophotonics. – Springer, Dordrecht, 2007. – P. 183-196.

158. Xu H., Käll M. Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates // Physical review letters. – 2002. – Vol. 89. – №. 24. – P. 246802.

159. 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.