

Заключение

Таким образом, результаты первых экспериментов показывают возможность проведения безводного синтеза наночастиц, легированных Er, процесс которого не требует прокаливания материала при высоких температурах и не приводит к спеканию наночастиц. Последующее их введение в полимерную матрицу легко осуществимо обычными способами. Сравнение спектра люминесценции полученных наночастиц с известными спектрами крупнокристаллических дисперсий подтверждает природу центров люминесценции как ионов Er. В дальнейшем предполагается продолжение работы с целью повышения квантового выхода люминесценции, что необходимо для практического использования материала, а также для получения детальных спектров.

Исследования проводились в рамках НИР № 411394 (номер государственной регистрации 01201263998 от 18.06.2012), финансируемой из централизованных средств НИУ ИТМО.

Литература

1. Quang A.Q.Le, Hierle R., Zyss J., Ledoux I. Demonstration of net gain at 1550 nm in an erbium-doped polymersingle mode rib waveguide // Applied physics letters. – 2006. – V. 89. – P. 141124.
2. Polman A. Exciting erbium-doped planar optical amplifier materials // SPIE. – 2000. – V. 3942. – P. 2–13.
3. Бурункова Ю.Э., Семьина С.А., Капорский Л.Н., Левичев В.В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75. – № 10. – С. 54–56.
4. Denisyuk I.Yu., Williams T.R., Burunkova J.E. Hybrid optical material based on high nanoparticles concentration in UV-curable polymers // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – V. 497. – P. 142–153.
5. Denisyuk I.Yu., Burunkova J.A., Kokenyesi S., Bulgakova V.G., Fokina M.Iv. Optical nanocomposites based on high nanoparticles concentration and its holographic application. – Nanocrystals, Sudheer Neralla (Ed.), InTech Europe, Croatia, 2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/optical-nanocomposites-based-on-high-nanoparticles-concentration-and-its-holographic-application>, свободный. Яз. рус. (дата обращения 01.09.2013).
6. Pires A.M., Serra O.A., Davalos M.R. Morphological and luminescent studies on nanosized Er, Yb-yttrium oxide up-converter prepared from different precursors // Journal of Luminescence. – 2005. – V. 113. – P. 174–182.

- Денисюк Игорь Юрьевич* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, denisiuk@mail.ifmo.ru
- Бурункова Юлия Эдуардовна* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, burunj@list.ru
- Собеицук Нина Олеговна* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, daedraazura@gmail.com

УДК 537.29

ПРЕЦИЗИОННОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

А.И. Денисюк, Ф.Э. Комиссаренко

Представлен новый метод перемещения частиц, основанный на электростатическом взаимодействии между объектами, заряжающимися под действием сфокусированного пучка сканирующего электронного микроскопа. Метод позволяет контролируемо подхватывать, переносить и скидывать микро- и наночастицы, а также визуализировать процесс и результат перемещения в реальном времени на электронном микроскопе. Представленные экспериментальные результаты показывают возможности метода на примере перемещения частиц Al_2O_3 , WO_3 и вольфрама с размерами от 50 нм до 1 мкм под действием электрического поля заряженного металлического острия. Экспериментальные результаты иллюстрирует теоретическая модель, согласно которой диэлектрофоретическая сила, создаваемая заряженным острием, притягивает частицы, которые удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами на подложке или других частицах. Метод может найти применение при создании структур на основе сборок из микро- и наночастиц, создании специализированных зондов для сканирующих зондовых микроскопов, а также при оценке сил взаимодействия между частицами.

Ключевые слова: электронная микроскопия, манипулирование микро- и наночастицами, диэлектрофорез.

Введение

Прецизионное перемещение микро- и наночастиц может быть выполнено с помощью атомно-силовых и электронных микроскопов. Перемещение объектов в атомно-силовых микроскопах основывается на механическом или электростатическом взаимодействии между частицей и зондом микроскопа [1]. Однако атомно-силовой микроскоп не позволяет визуализировать результат перемещения: нельзя

получать изображения созданных комплексных структур с высоким аспектным соотношением или визуализировать результат модификации зонда микроскопа. Электронные микроскопы не имеют подобных ограничений по визуализации полученных структур. Методы перемещения объектов внутри электронных микроскопов основываются на механическом взаимодействии манипулятора и частицы при одновременной визуализации электронных изображений [2] или путем прямого воздействия поля электронного пучка на перемещаемый объект. Однако последний метод вследствие малости поля электронов может быть реализован лишь для объектов, находящихся в специальных условиях (жидкостная ячейка [3] или расплав [4]).

В настоящей работе представлен метод перемещения микро- и наночастиц, который основан на электростатическом взаимодействии между объектами, заряжающимися под действием электронного пучка сканирующего электронного микроскопа. Метод позволяет прецизионно перемещать (подхватывать, переносить и скидывать) частицы различных материалов широкого диапазона размеров, а также визуализировать процесс и результат перемещения в реальном времени с высоким разрешением сфокусированного электронного пучка. Отдельные результаты, описывающие процесс перемещения частиц в электронном микроскопе, уже были представлены в работах [5, 6]. В данной работе перемещение частиц под электронным пучком рассмотрено авторами более подробно: получены экспериментальные результаты перемещения микро- и наночастиц различных материалов, а также представлена теоретическая модель, которая хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Результаты экспериментального исследования

Эксперименты проводились на электронном микроскопе Carl Zeiss Neon 40, который был дополнительно оснащен механическим микроманипулятором Kleindiek ММ3А-ЕМ для механического позиционирования нанообъектов под электронным пучком. На манипуляторе закреплялось металлическое острие, которое представляло собой кантилевер атомно-силового микроскопа Nanoworld PNP-DB. Выбор кантилевера в качестве острия обусловлен тем, что его размеры и форма гарантируются производителем. Используемые кантилеверы были изготовлены из нитрида кремния и имели радиус скругления острия 10 нм. На кантилевер был напылен слой золота толщиной 30 нм. Важной особенностью и условием эксперимента является также то, что металлизированный кантилевер при закреплении на манипулятор микроскопа не был заземлен.

В качестве объектов экспериментов по перемещению микро- и нанообъектов использовались микро- и наночастицы оксида алюминия Al_2O_3 , оксида вольфрама WO_3 и вольфрама W, синтезированные плазмотермическим методом в компании «Плазмотерм». Порошок частиц определенного типа растворялся в деионизованной воде и затем высаживался из раствора на свежий скол монокристаллической подложки арсенида галлия GaAs.

Участок подложки с частицами сканировался электронным пучком (ускоряющее напряжение 5 кВ, ток пучка 60 пА). В область сканирования также вводилось острие кантилевера, прикрепленное к манипулятору. При подведении острия к частице наблюдалось перемещение последней на острие (подхват частицы). Как было показано в работе [5], эффект перемещения частиц основывается на зарядке металлического острия под действием электронного пучка и создании градиентного электростатического поля. При этом частицы, которые удерживаются на подложке посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия, будут притягиваться к острию за счет диэлектрфоретической силы (рис. 1).

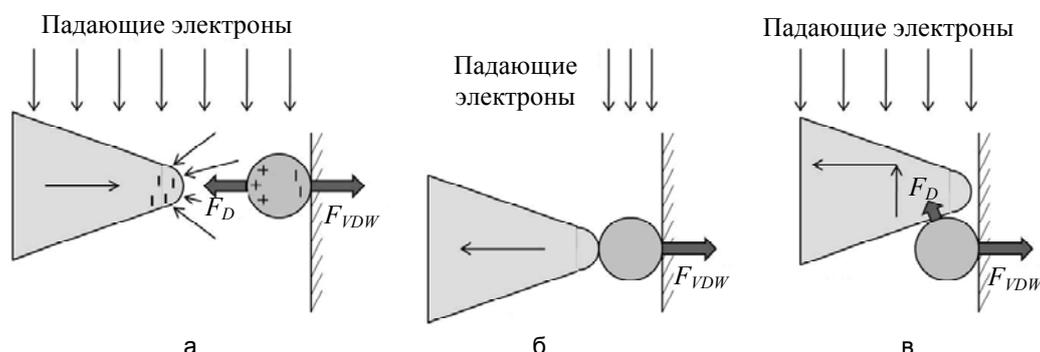


Рис. 1. Иллюстрация подхвата частицы с подложки, основанного на действии на частицу диэлектрфоретической силы, создаваемой заряженным острием (а), и контролируемого сброса частицы на подложку, основанного на прекращении зарядки острия электронами (б) или отвода острия в сторону так, что диэлектрфоретическая сила действует на частицу лишь слабой боковой компонентой (в)

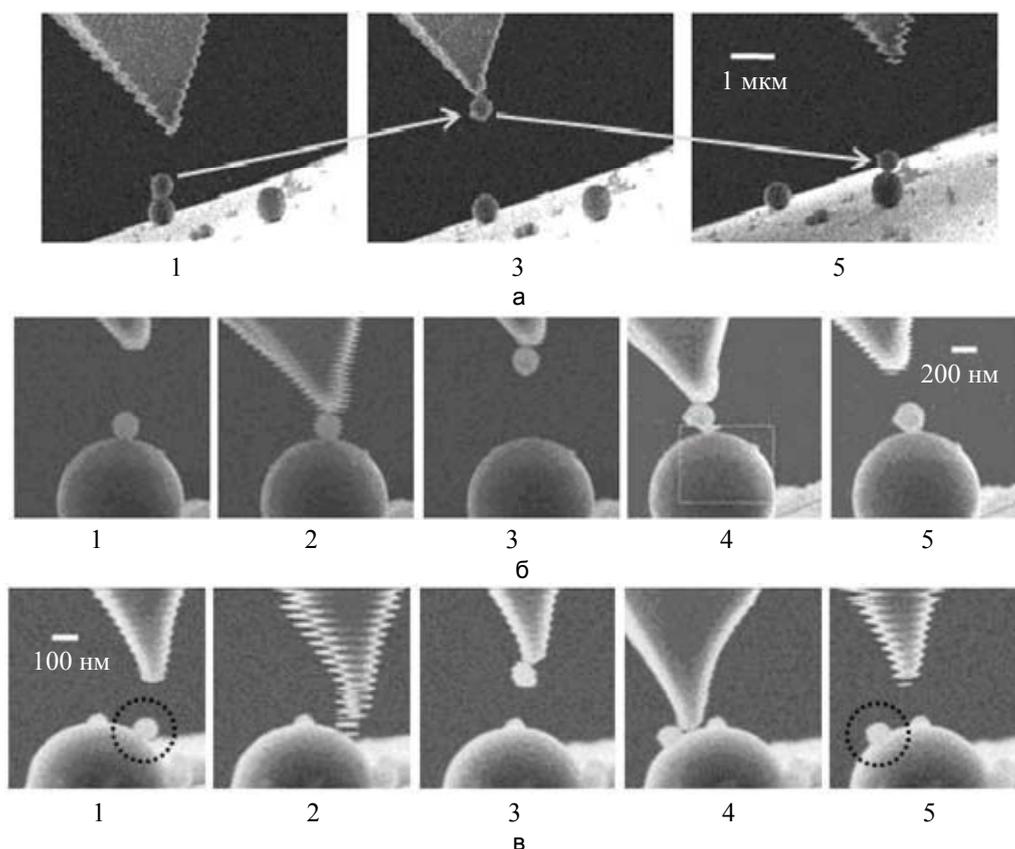


Рис. 2. Манипулирование со сферическими частицами Al_2O_3 диаметром 500 нм (а), 200 нм (б) и 80 нм (в). Манипулирование включало следующие фазы: приближение к частице (1), подхват и фиксация (2), перемещение частицы (3), сброс (4) и отвод от частицы (5)

На рис. 2 показаны микрофотографии, иллюстрирующие результаты по перемещению сферических частиц Al_2O_3 с размерами 500 нм, 200 нм и 80 нм. Подхват и скидывание частиц осуществлялись не с подложки, а с других частиц, что демонстрирует возможности метода, а также позволяет более точно смоделировать результаты расчета ван-дер-ваальсового взаимодействия двух частиц. Во всех экспериментах по перемещению частиц Al_2O_3 подхват частиц и ее фиксация на острие происходили при приближении острия к частице. Подхваченная частица, удерживаемая на острие ван-дер-ваальсовыми силами, переносилась затем в другое место, где ее можно было контролируемо сбросить. Сброс частицы осуществлялся двумя способами. Частица, удерживаемая на острие манипулятора, подводилась к месту сброса – другой, более крупной частице. Затем электронный пучок уводился с острия и более не заряжал его, что приводило к ослаблению диэлектрфоретической силы (рис. 1, б; рис. 2, б), или производился отвод острия в сторону так, что диэлектрфоретическая сила действовала на частицу лишь слабой боковой компонентой (рис. 1, в; рис. 2, в). В обоих случаях перемещаемая частица фиксировалась на крупной частице за счет того, что сила ван-дер-ваальсового взаимодействия оказывалась больше вследствие большей площади контакта при взаимодействии частицы и острия.

На рис. 3 показаны микрофотографии, показывающие подхват частицы WO_3 . Эти частицы, в отличие от сферических частиц Al_2O_3 , имеют форму октаэдров и сила их взаимодействия с подложкой зависит от типа контакта частицы – плоскость, ребро или вершина. Когда частица WO_3 контактирует с подложкой своей плоскостью или ребром, ее невозможно оторвать с помощью диэлектрфоретической силы, создаваемой заряженным острием. Однако острием можно механически повернуть частицу так, что она будет контактировать с подложкой только своей вершиной. После этого подхват частицы и ее фиксация на острие под действием диэлектрфоретической силы становятся возможными.

На рис. 4 показаны микрофотографии, показывающие подхват частиц вольфрама. Частицы вольфрама образуют конгломераты, что препятствует отрыву одиночных частиц. Как и в случае с подхватом частиц WO_3 , использовалось сначала механическое перемещение группы частиц, чтобы уменьшить площадь их контакта с оставшимися частицами. После этого эту группу частиц можно было подхватить на острие за счет диэлектрфоретического взаимодействия. Примечательно, что, в отличие от частиц Al_2O_3 и WO_3 частицы вольфрама являются проводящими, однако и в этом случае диэлектрфоретический механизм подхвата частиц действует.

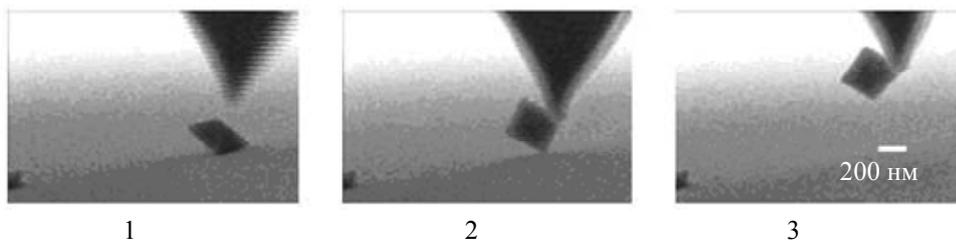


Рис. 3. Манипулирование частицы WO_3 (форма частицы – октаэдр). Фазы манипулирования: приближение к частице (1), механическое перемещение частицы и подхват (2), фиксация на острие (3)

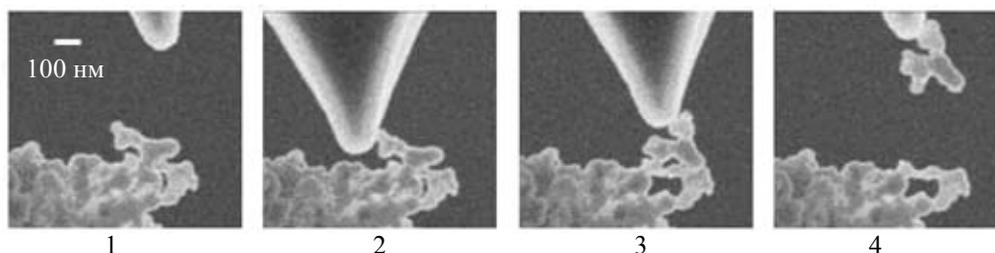


Рис. 4. Перемещение группы частиц вольфрама: подвод (1), механическое перемещение (2, 3), подхват и фиксация (4)

Моделирование процесса

Для анализа полученных экспериментальных результатов по перемещению частиц авторами предложена математическая модель. Согласно этой модели, частица удерживается на подложке (или поверхности другой частицы) посредством ван-дер-ваальсовыи силы. Незаземленное металлизированное острие заряжается под действием электронного пучка и создает градиентное электростатическое поле. Величина напряженности поля ограничена вследствие стекания заряда с острия в результате автоэлектронной эмиссии. Электростатическое поле острия поляризует частицу и притягивает ее на острие за счет возникновения диэлектрофоретической силы.

Рассмотрим взаимодействие малой сферической частицы Al_2O_3 радиусом R (от 50 до 200 нм) с другой частицей Al_2O_3 радиусом 500 нм (рис. 2). Ван-дер-ваальсовая сила F_{VDW} , действующая между частицами, рассчитывается согласно формулам, представленным в работе [7]. Константа Хамакера для оксида алюминия составляет $1,5 \times 10^{-19}$ Дж [8], а расстояние между частицами d принято 0,35 нм (два усредненных ван-дер-ваальсовых радиуса для алюминия и кислорода).

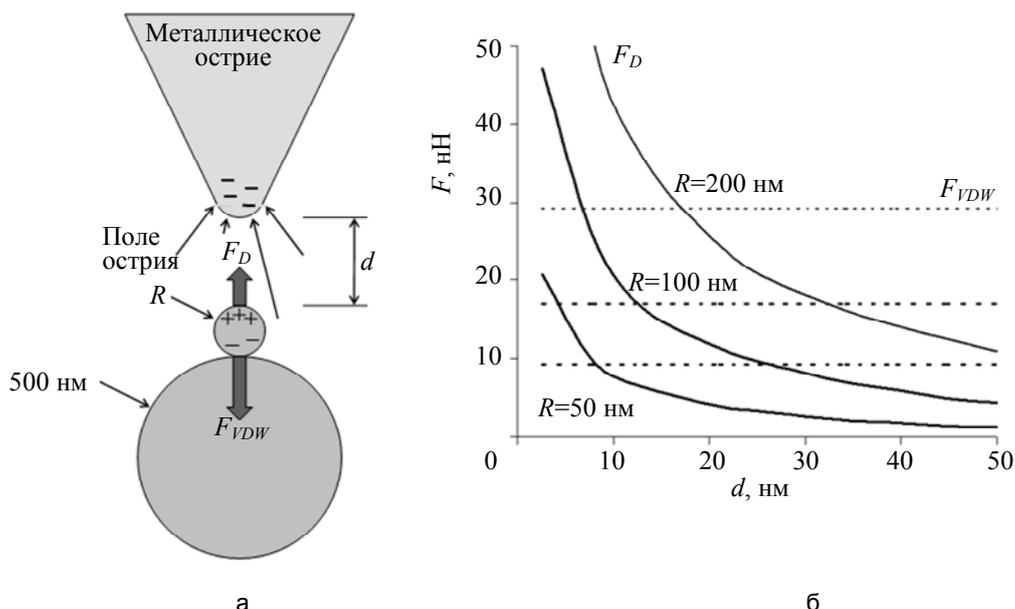


Рис. 5. Модель подхвата сферической частицы Al_2O_3 радиусом от 50 до 200 нм с поверхности более крупной частицы Al_2O_3 радиусом 500 нм (а). Результаты вычислений (б) показывают что подхват частицы (диэлектрофоретическая сила, создаваемая заряженным острием, превосходит ван-дер-ваальсовую силу, удерживающую частицу) происходит при расстоянии между острием и частицей менее 20 нм

Для определения диэлектрфоретической силы F_D , действующей на частицу со стороны острия, необходимо вычислить напряженность электрического поля, создаваемого заряженным острием. Учитывая стекание заряда с острия вследствие автоэлектронной эмиссии, получаем, что максимальное значение напряженности поля у поверхности золоченого острия с радиусом скругления 50 нм, согласно закону Фаулера–Нордгейма, составляет $2 \cdot 10^9$ В/м. В этом случае ток автоэлектронной эмиссии становится равным 100 пА, т.е. уравнивает ток электронного пучка, заряжающего острие. Расчет электростатического поля вокруг острия с учетом максимального значения напряженности поля у поверхности выполнен авторами с помощью метода конечных элементов. Расчеты показали, что при расстоянии между острием и частицей менее 20 нм диэлектрфоретическая сила, создаваемая заряженным острием, превосходит ван-дер-ваальсовую силу, удерживающую частицу, и в этом случае частица притягивается на острие (рис. 5, б). Это хорошо согласуется с наблюдаемым в эксперименте взаимодействием (рис. 2).

Заключение

В работе предложен новый метод перемещения частиц, основанный на электростатическом взаимодействии между микрообъектами, заряжающимися под действием электронного пучка. Эксперименты, проведенные для микро- и наночастиц оксида алюминия, оксида вольфрама и вольфрама, показывают, что частицы могут быть подхвачены, перенесены и контролируемо сброшены под действием электрического поля заряженного металлического острия. Предложена теоретическая модель. Согласно этой модели, диэлектрфоретическая сила, создаваемая заряженным металлическим острием, притягивает частицы, которые удерживаются на подложке (или другой частице) ван-дер-ваальсовыми силами. Проведенные расчеты показали хорошее соответствие модели и экспериментальных результатов.

Метод прецизионного перемещения микро- и наночастиц под воздействием электронного пучка может быть использован для создания специализированных зондов для сканирующей зондовой микроскопии (например, коллоидные зонды), создания различных устройств на основе сборок наночастиц (например, оптические антенны), а также для оценки сил взаимодействия между частицами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-01438 А.

Литература

1. Kim S., Shafiei F., Ratchford D., Li X. Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – P. 115301.
2. Nakazato Y., Yuasa T., Sekine G., Miyazawa H., Jin M., Takeuchi S., Ariga Y., Mu-rakawa M. Micromanipulation system using scanning electron microscope // *Microsyst Technol.* – 2009. – V. 15. – P. 859–864.
3. Zheng H., Mirsaidov U.M., Wang L.-W., Matsudaira P. Electron beam manipulation of nanoparticles // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 5644–5648.
4. Oleshko V.P., Howe J.M. Are electron tweezers possible? // *Ultramicroscopy*. – 2011. – V. 111. – P. 1599–1606.
5. Комиссаренко Ф.Э., Денисюк А.И. Исследование эффекта перемещения наночастиц под действием полей и зарядов, создаваемых сфокусированным электронным пучком // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2012. – № 5. – С. 120–123.
6. Караев А.А., Денисюк А.И. Оптические антенны-зонды на основе металлических наноболочек // *Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО*. – 2011. – № 4 (74). – С. 87–90.
7. Hamaker H.C. The London – van der Waals attraction between spherical particles // *Physica*. – 1937. – V. 4. – № 10. – P. 1058–1072.
8. Bergstrom L. Hamaker constants of inorganic materials // *Adv. Coll. Interf. Sci.* – 1997. – V. 70. – P. 126–169.

Денисюк Андрей Игоревич

– Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, aidenisyuk@gmail.com

Комиссаренко Филипп Эдуардович

– Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, 1576406@gmail.com