

УДК 538.9

МАНИПУЛЯЦИИ С АЛМАЗНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ В СЗМ: ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРОВОДЯЩЕЙ ИГЛЫ ЗОНДА

В. Д. Фролов^{1,2}, В. А. Шершулин¹, Е. В. Заведеев^{1,2}, П. А. Пивоваров^{1,2},
М. С. Комленок^{1,2}, Р. Дж. Неманич³, В. И. Конов^{1,2}, И. И. Власов^{1,2}

Исследована роль электрического поля в процессе манипуляций алмазными наночастицами на кремниевой подложке иглой сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Установлено, что возникающая в контакте наноалмаза с электрически заряженной иглой сила притяжения достаточна для отрыва и перемещения выбранной наночастицы из исходного в заданное положение при умеренных механических воздействиях иглы на наночастицу. Решена проблема контроля трассы перемещения иглы в ходе манипуляций путем визуализации следа воздействия иглы на поверхность образца. Полученные результаты будут использованы для прецизионного позиционирования однофотонных эмиттеров на основе люминесцирующих наноалмазов в микрорезонаторах.

Ключевые слова: наноалмаз, игла СЗМ, электрическое поле, манипуляции.

Алмаз, содержащий центры окраски, является одним из наиболее привлекательных объектов для создания эмиттеров одиночных фотонов (ЭОФ) вследствие того, что даже одиночные центры окраски, например, “азот-вакансия” или “кремний-вакансия” демонстрируют высокостабильную и интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре [1–4]. Существуют два основных направления в формировании заданной архитектуры ЭОФ в алмазах: (1) один или массив эмиттеров формируется в объемном кристалле алмаза, (2) один эмиттер формируется в отдельном нанокристалле алмаза.

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова 38; e-mail: frolov@ran.gpi.ru.

² НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

³ Департамент физики, Университет Аризоны, Темпе Аризона, 85287-1504 США.

Недостатками первого подхода являются сложность в получения ЭОФ в определенной позиции, если, например, ЭОФ формируется путем легирования алмаза примесными атомами в процессе его синтеза, а также невозможность модификации однажды созданной конструкции. Второй подход является более перспективным, так как дает возможность свободно оперировать такими эмиттерами: должным образом ориентировать их в пространстве, формировать массивы однофотонных эмиттеров любой нужной конфигурации.

Можно выделить две основные стадии в формировании упорядоченных структур наноалмазов: (1) ‘вероятностное’ и затем (2) ‘детерминированное’ распределение люминесцирующих наночастиц на подложке [5, 6]. В процессе ‘вероятностного’ распределения, например, с помощью центрифугирования или капельной методики, наноалмазы наносятся хаотично на рабочую поверхность подложки. Затем осуществляется пост-селекция алмазных наночастиц и пост-обработка структуры с помощью наноманипуляций. Для ‘детерминированного’ распределения наночастиц в основном используется метод ‘pick and place’, согласно которому предварительно отобранные с помощью, например, конфокального микроскопа наночастицы отрываются от подложки, переносятся на выбранную структуру и затем прикрепляются в новом положении [7–9]. В качестве инструмента наноманипуляций в большинстве случаев используют иглу зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Важное достоинство методики ‘pick and place’ – это масштабируемость процесса. Позиционирование второй (третьей и т.д.) наночастицы выполняется только после того, когда позицию заняла первая частица. Количество удачных манипуляций составляет в этом методе $\sim 1/3$ от общего числа попыток из-за того, что наноалмаз часто не прилипает к игле или же прилипает к ее торцу и становится неопознанным в ходе первоначального и последующего скана [6].

В качестве варианта техники наноманипуляций можно отметить метод, для обозначения которого здесь и далее будем использовать термин ‘pushing’. Инструмент для манипуляций – игла СЗМ прижимается к поверхности подложки и приводится в непрерывный контакт с наночастицей, выполняя функцию механического толкателя наночастицы по поверхности образца из одного положения в другое [10]. Таким же способом проводится очистка рабочего поля от лишних наночастиц.

Осуществление удачных манипуляций в значительной мере зависит от характера и степени взаимодействия алмазной наночастицы с иглой СЗМ. По методу ‘pick and place’ отрыв наноалмаза от подложки обеспечивается за счет экстремально сильного, близкого к пределу разрушения, механического воздействия иглы на наночастицу (прижим

иглы к нанодлмазу осуществляется с усилием до 1 мкН), что необходимо для достижения адгезии нанодлмаза к игле, достаточной для преодоления ван-дер-ваальсовой силы притяжения нанодлмаза к подложке [6]. По сравнению с методикой ‘pick and place’, в технике ‘pushing’ для сдвига и перемещения нанодлмаза в новое положение не требуются столь значительные усилия. Однако относительно слабое взаимодействие иглы с наночастицей (даже с учетом капиллярных сил, действующих в области контакта наночастица-игла в присутствии водяного адсорбата) имеет и негативные моменты: усилие должно прилагаться в определенной точке касания иглой строго в направлении центра массы наночастицы, что ввиду топологического разнообразия алмазных наночастиц является трудной задачей, а перемещения наночастицы следует проводить по прямой, иначе наночастица может спонтанно “отцепиться” от иглы [11].

Таким образом, актуальной задачей является включение в процесс наноманипуляций дополнительного канала взаимодействия иглы СЗМ с нанодлмазом, что позволило бы, с одной стороны, ослабить механические напряжения в контакте игла-нанодлмаз, а с другой – повысить адгезию нанодлмаза к игле. В настоящей работе исследуется новый канал взаимодействия иглы с нанодлмазом – электрическое поле иглы СЗМ, индуцированное за счет подачи электрического напряжения между проводящей иглой и образцом.

Алмазные наночастицы со средним размером ~ 100 нм (от японской компании Tomei Diamond) наносились на кремниевую подложку площадью 1×1 см² из водного раствора. Для улучшения гидрофильных свойств подложка отжигалась при температуре 700 °С на протяжении 5 мин. Коллоидный раствор нанодлмазов (концентрацией 1 г/л) готовился перемешиванием сухого алмазного порошка в дистиллированной воде с помощью ультразвуковой ванны. Засев осуществлялся методом центрифугирования капли раствора на поверхности кремния.

Эксперименты по манипулированию нанодлмазами проводились в СЗМ Solver P47 на воздухе при относительной влажности $RH = 30\text{--}50\%$. В качестве проводящего зонда пользовался кремниевый кантилевер с иглой, покрытой слоем Pt-Ir. Типичная силовая константа – 0.6 Н/м, радиус конца иглы составляет ~ 30 нм.

В экспериментах проверялась возможность манипуляций нанодлмазами по методам ‘pick and place’ и ‘pushing’. Перед началом манипуляций и непосредственно после них проводился контроль рельефа поверхности образца путем сканирования в режиме tapping mode.

В методе ‘pick and place’ нами был установлен следующий порядок манипуляций:

а) игла (после окончания сканирования позиционируется по умолчанию в центре поля скана) наводится на выбранную наночастицу с учетом поправки на сдвиг, между образцом и иглой прикладывается электрическое напряжение $+10$ В, и игла приводится в контакт с поверхностью на ~ 1 с (стадия ‘pick’);

б) игла перемещается в новую точку и приводится в контакт с поверхностью на ~ 1 с при напряжении -10 В (стадия ‘place’).

Манипуляции методом ‘pushing’ выполнялись при постоянном прижиге иглы к поверхности (режим contact mode). Проверка возможности перемещения частицы выполнялась путем сканирования зонда (иглы) по заданной траектории с одновременной подачей одиночных импульсов напряжения положительной полярности на образец с амплитудой $U_i = +10$ В, длительностью 100 мс в каждой точке (пикселе) линии (зонд заземлен). Отметим, что во всех экспериментах в режиме contact mode устанавливалось стандартное значение уставки (setpoint), что обеспечивало умеренное давление иглы на образец.

Параллельно решалась еще одна задача – контроль трассы перемещения иглы. Путь решения этой задачи – это визуализация в СЗМ “следа” воздействия иглы на поверхность образца при контакте иглы с подложкой. В качестве основного способа формирования следа рассматривается локальная реакция окисления материала подложки (в нашем случае кремния) при присутствии на поверхности образца водяного адсорбата.

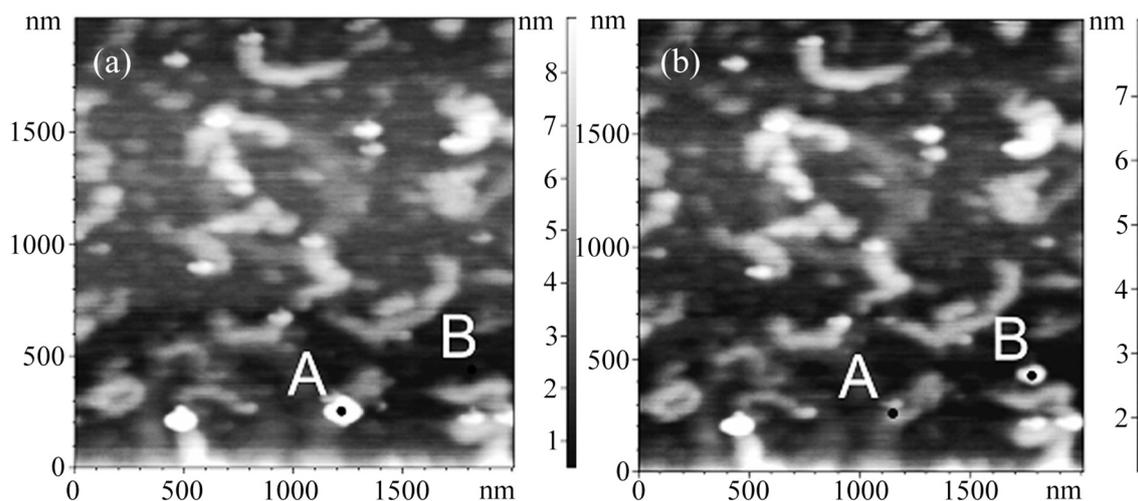


Рис. 1: Результат перемещения (переноса) наноалмаза из точки *A* в точку *B* методом ‘pick and place’.

По положению следа воздействия относительно наночастицы вводились соответствующие поправки на ход иглы по поверхности образца.

Применение в манипуляциях наноалмазами электрически смещенной иглы позволило осуществить перемещение наночастиц из одного положения в другое методом ‘pick and place’, не прибегая к сильным механическим нагрузкам на иглу. На рис. 1 продемонстрирован перенос наноалмаза размером ~ 100 нм из положения (А) в положение (В) методом ‘pick and place’ при нагрузке на иглу ~ 0.1 мкН.

Установлено, что успешные манипуляции с наночастицей возможно осуществить только при учете поправок на истинное положение конца прижатой иглы относительно наночастицы. Дело в том, что карта рельефа поверхности, по которой проводится “прицеливание” иглы на наночастицу, регистрируется в режиме tapping mode. Эта карта имеет существенный пространственный сдвиг относительно карты, полученной в режиме contact mode. Наличие такого сдвига объясняется отличием в степени прижима зонда СЗМ к поверхности и, соответственно, изгиба иглы для разных режимов сканирования. Поэтому при одинаковых установочных параметрах сканирования, но в различных режимах игла касается поверхности (зондирует образец) в разных точках.

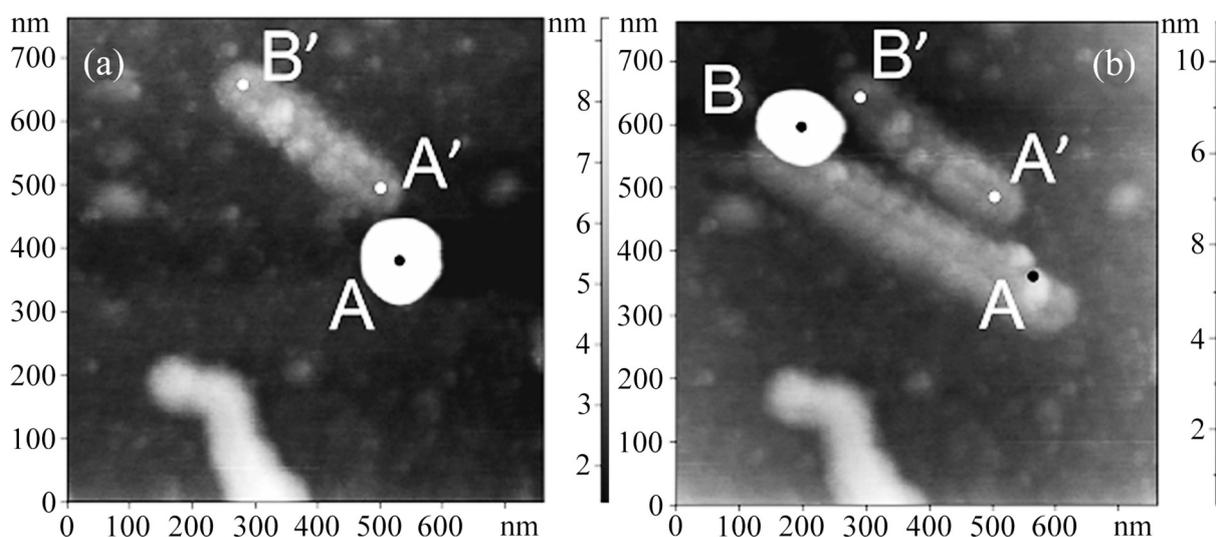


Рис. 2: Манипуляции с алмазной наночастицей в режиме *contact mode* при приложении между образцом и зондом электрического напряжения: (а) после 1-ой попытки перемещения наночастицы; (б) карта рельефа после 2-ой попытки перемещения наночастицы. След от электрических воздействий показывает реальную траекторию перемещения конца иглы СЗМ.

На основании данных о координатах следа воздействий электрически смещенной иглы на поверхность подложки (кремния) были введены поправки на положение иглы. Установлено, что при подаче на образец напряжения положительной полярности след от воздействий проявляется в виде протяженного выступа на поверхности образца. Полученный результат подтверждает, что здесь мы имеем дело с реакцией анодного окисления кремния в контакте с иглой СЗМ в присутствии водяного адсорбата [12]. Визуализация следа в СЗМ позволяет выяснить, пересекла ли траектория иглы местоположение заданной наночастицы. Осуществление манипуляций в данной ситуации иллюстрируется на рис. 2. В результате сканирования участка поверхности 750×750 нм² в режиме tapping mode была обнаружена наночастица (А), которая на карте СЗМ проявляется в виде выступа диаметром ~ 150 нм (см. рис. 2(а)). Затем была сделана попытка перемещения этой наночастицы. Для этого СЗМ был переключен в режим contact mode, игла нацелена в точку местоположения наноалмаза на карте рельефа (точка А) и проведено перемещение иглы по заданной траектории с одновременной подачей электрических импульсов. После повторной регистрации рельефа в режиме tapping mode и визуализации следа перемещения иглы оказалось, что в реальности начальная точка воздействия смещена вверх и влево относительно положения наночастицы (точка А' на рис. 2(б)) и трасса прошла мимо наночастицы (трасса А'В' на рис. 2(а)). По полученным дан-

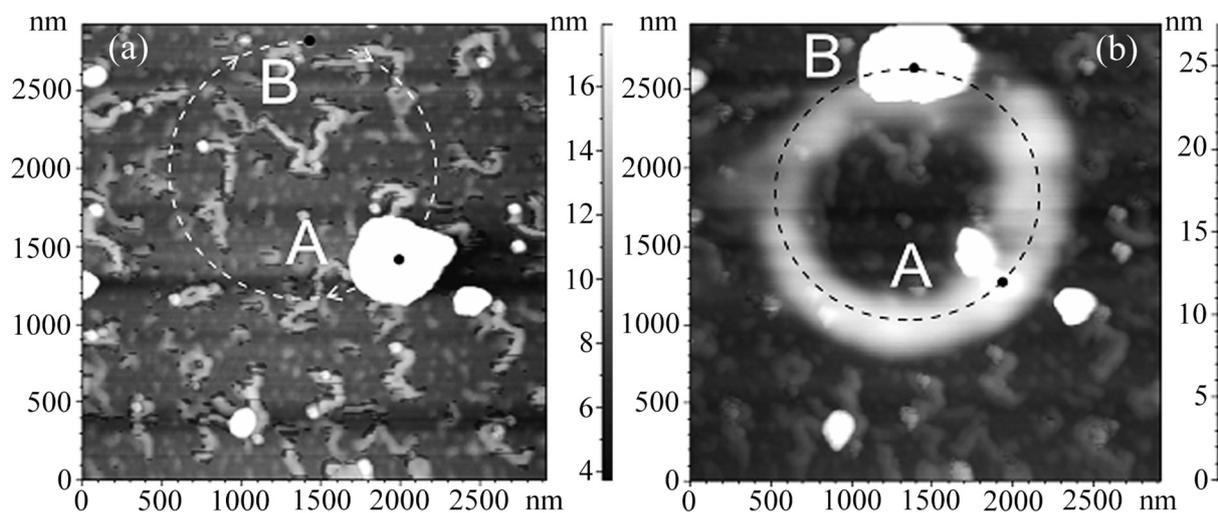


Рис. 3: Манипуляции с кластером наноалмазов: (а) исходное положение наночастицы (А); (б) положение наночастицы после полного оборота иглы из точки В по полному кругу по ходу часовой стрелки. Трасса иглы обозначена штриховой линией. По трассе иглы возник кольцеобразный выступ.

ным была проведена соответствующая коррекция траектории иглы, в результате чего удалось переместить наночастицу из точки А в точку В (рис. 2(б)).

Электрически смещенная игла позволила перемещать по поверхности подложки не только отдельные наночастицы, но и кластеры, причем делать это по нелинейным траекториям (рис. 3), чего практически невозможно достичь при чисто механическом сдвиге nanoалмаза иглой. На рис. 3 продемонстрировано перемещение кластера с латеральным размером ~ 500 нм (нанообъект А на рис. 3(а)). Игла перемещалась в режиме contact mode из точки В по ходу часовой стрелки через точку А по полному кругу. Как видно на рис. 3(б), в ходе трассирования иглы большинство наночастиц кластера ‘перешли’ из точки А в точку В, т.е. совершили $\sim 2/3$ круга, а несколько наночастиц остались в исходном положении. Трасса иглы отобразилась на карте рельефа в виде кольцеобразного выступа (см. рис. 3(б)).

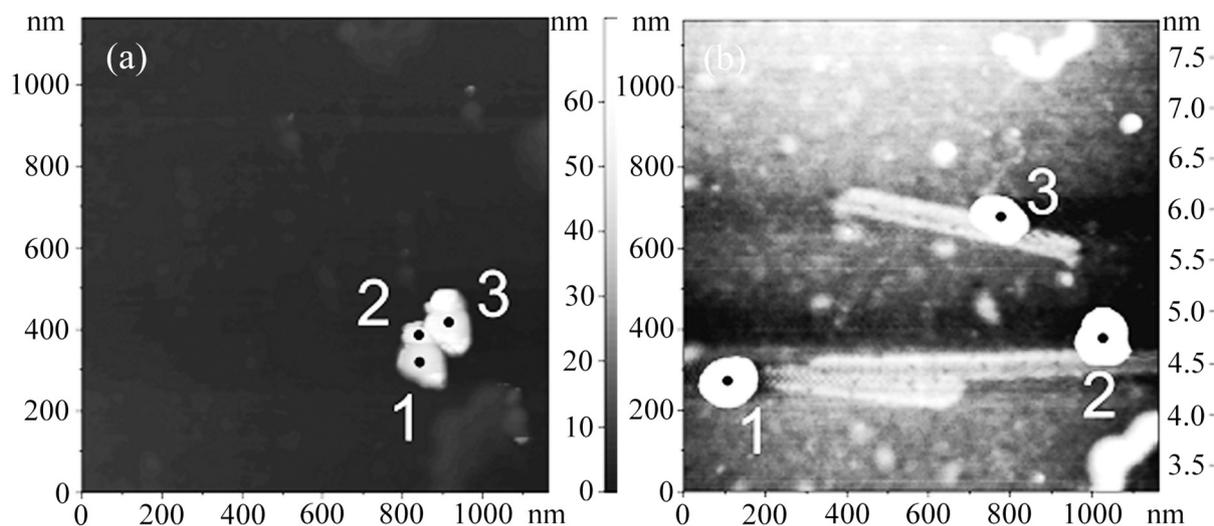


Рис. 4: Манипуляции с кластером nanoалмазов: (а) исходное положение; (б) разбивка на отдельные наночастицы.

Другая операция, которую удается осуществить с помощью электрически смещенной иглы СЗМ – это разбиение кластера nanoалмазов на отдельные наночастицы. На рис. 4 показан процесс разбиения кластера nanoалмазов, включающего в себя ≥ 3 наночастиц (см. рис. 4(а)), на отдельные наночастицы. С помощью электрически смещенной иглы nanoалмазы разъединены и передвинуты в новые положения на поле скана: наночастица 1 – на расстояние ~ 1 мкм влево, наночастица 2 – вправо, а наночастица 3 – по сложной траектории влево и вверх (рис. 4(б)).

Убедительный пример действенности силы притяжения, создаваемой заряженным зондом, получен в дополнительной серии экспериментов с проводящей нанокристаллической алмазной пленкой, выращенной методом PCVD в газовой смеси $N_2:H_2:CH_4$ на кремниевой подложке [13]. Толщина пленки составляет ~ 150 нм. *A priori* сцепление наноалмазов в нанокристаллической пленке выше, чем у посеянных наноалмазов с кремниевой подложкой, однако и в этом случае удается захватить наночастицу и переместить ее в новое положение.

Механизм наблюдаемого эффекта притяжения наноалмазов к зонду СЗМ связывается нами с действием электростатической силы, создаваемой заряженной электронами иглой. Отметим, что аналогичный механизм действует при облучении иглы СЗМ пучком электронов в условиях вакуума [14]. Новый метод манипуляций алмазными частицами в СЗМ – захват наночастиц и их перемещение вдоль поверхности образца электрически смещенной иглой СЗМ – показал свою эффективность и придал новое качество процессу манипуляций как на базе техники ‘pick and place’, так и техники ‘pushing’. В частности, по сравнению с механическим способом манипуляций в технике ‘pick and place’ с помощью электрически заряженной иглы достигается снижение уровня механических напряжений в контакте игла-наночастица, а в технике ‘pushing’ – повышение адгезии наночастицы к игле. В ходе экспериментов найден подход к решению еще одной важной проблемы манипулирования наночастицами – *in situ* контролю траектории движения иглы вдоль поверхности образца. Базовый принцип данной операции состоит в наблюдении в СЗМ следа от воздействия электрически заряженной иглы на поверхность подложки. В условиях влажной среды и в присутствии на поверхности подложки водяного адсорбата образование такого следа связано с локальной электрохимической реакцией окисления материала (в рассматриваемом случае кремния).

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом в рамках проекта № 14-12-01329.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] B. Naydenov, F. Dolde, L. T. Hall, et al., Phys. Rev. B **83**, 081201 (2011).
- [2] M. D. Lukin, P. R. Hemmer, Phys. Rev. Lett. **84**, 2818 (2000).
- [3] I. Aharonovich, A. D. Greentree, and S. Prawer, Nat. Photonics **5**(7), 397 (2011).
- [4] J. E. Kennard, J. P. Hadden, L. Marseglia, et al., Phys. Rev. Lett. **111**(21), 13603 (2013).

- [5] O. Benson, *Nature* **480**, 193 (2011).
- [6] “Quantum Information Processing with Diamond: Principles and Applications”, Edited by Steven Prawer, Igor Aharonovich (Woodhead Publishing, 2014), pp. 168-169.
- [7] E. Ampem-Lassen, D. Simpson, B. Gibson, et al., *Optics Express*. **17**(14), 11287 (2009).
- [8] A. W. Schell et al., *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 073709 (2011).
- [9] T. Van der Sar et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173104 (2009).
- [10] X. N. Xie, H. J. Chung, C. H. Sow, A. T. S. Wee, *Materials Science and Engineering R* **54**, 1 (2006).
- [11] S. Kim, F. Shafiei, D. Ratchford, X. Li, *Nanotechnology* **22**, 115301 (2011).
- [12] J. A. Dagata, F. Perez-Murano, G. Abadal, et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2710 (2000).
- [13] F. A. M. Koeck, R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **112**, 113707 (2012).
- [14] А. И. Денисюк, Ф. Э. Комисаренко, *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики* **6**(88), 118 (2013).

Поступила в редакцию 5 ноября 2015 г.