Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ»
(УНИВЕРСИТЕТ ИТМО)

УДК 535.31
№ госрегистрации АААА-А17-117111640057-8
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
д.т.н., профессор
_____ В.О. Никифоров
«29» декабря 2017 г.

ОТЧЕТ
О ПРИКЛАДНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Разработка новых подходов к изготовлению диэлектрических и гибридных наночастиц для приложений в сенсорике

по теме:
Диэлектрические и гибридные наноантенны для многофункциональных сенсоров
Этап 1

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»
Соглашение о предоставлении субсидии от «3» октября 2017 г. № 14.584.21.0024

Руководитель темы,
декан ФТФ,
д.ф.-м.н.

_____ 29.12.2017
(подпись, дата)

П.А. Белов

Санкт-Петербург 2017

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта г.н.с., д.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	П.А. Белов (раздел 1,2)
Исполнители:		
м.н.с.	М.А. Горл. 29.12.2017 (подпись, дата)	М.А. Горлач (раздел 1,2)
Инженер	29.12.2017 (подпись, дата)	П.А. Дмитриев (введение, раздел 3)
Инженер	29.12.2017 (подпись, дата)	Г.П. Зограф (раздел 4,5)
Н.с., к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	Д.А. Зуев (раздел 6-8)
Н.с., к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	М.В. Зюзин (раздел 7, заключение)
Инженер	29.12.2017 (подпись, дата)	М.А. Иордан (раздел 6,8)
С.н.с., к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	С.В. Макаров (раздел 4-6)
Инженер	29.12.2017 (подпись, дата)	Е.К. Макарова (раздел 1,2)
Начальник ОМНИ, к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	И.В. Мельчакова (раздел 5,7-8)
Н.с., к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	В.А. Миличко (раздел 2,4-7)
Н.с., к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	И.С. Мухин (раздел 6)
Н.с., к.ф.-м.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	М.И. Петров (раздел 3,5)
Инженер	Петрова 29.12.2017 (подпись, дата)	М.И. Петрова (введение, раздел 1, 8)
М.н.с., к.х.н.	29.12.2017 (подпись, дата)	А.П. Пушкарев (раздел 7, заключение)

Н.с., к.ф.-м.н.	_____ 29.12.2017 (подпись, дата)	Р.С. Савельев (раздел 4,6-7)
С.н.с., к.ф.-м.н.	_____ 29.12.2017 (подпись, дата)	А.К. Самусев (раздел 3,7)
Инженер	_____ 29.12.2017 (подпись, дата)	И.С. Синев (раздел 1,7-8)
Лаборант	_____ 29.12.2017 (подпись, дата)	К.С. Фризюк (раздел 1)
Нормоконтролер	_____ 29.12.2017 (подпись, дата)	В.В. Беззубик

РЕФЕРАТ

Отчет, 51 стр., 8 разделов, 21 рисунок, 1 таблица, 42 источника.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОАНТЕННЫ, МЕТАПОВЕРХНОСТИ, НАНОЧАСТИЦЫ, ЛАЗЕРНАЯ ПЕЧАТЬ

В соответствии с планом-графиком исполнения обязательств по проекту от «3» октября 2017г. № 14.584.21.0024 по теме: «Диэлектрические и гибридные наноантенны для многофункциональных сенсоров», настоящий отчет содержит итоги работ по этапу 1 выполнения научных исследований.

На 1 этапе работ по проекту «Диэлектрические и гибридные наноантенны для многофункциональных сенсоров», выполняемому в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по проекту от «3» октября 2017 г. № 14.584.21.0024, заключенному между министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», проведен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках проекта. Результаты этих исследований представлены в Разделе 1. В Разделе 2 представлено обоснование выбора оптимального направления исследований. Результаты отработки процедуры напыления нанометровых тонких многослойных пленок из металлов и диэлектриков с заданными свойствами представлены в Разделе 3. Раздел 4 представляет результаты характеризации тонких многослойных пленок методами комбинационного рассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты характеризации начальных оптических свойств тонких многослойных пленок представлены в Разделе 5. В Разделе 6 представлены результаты отработки метода лазерной печати резонансных диэлектрических и гибридных наночастиц из изготовленных однослойных и многослойных пленок, состоящих преимущественно из кремния или золота. Глава 7 представляет результаты освоения метода трансфера созданных наночастиц на заданную поверхность или в коллоид. Раздел 8 представляет результаты применения фемтосекундного лазерного излучения для прецизионной пост-обработки диэлектрических и гибридных наночастиц, наноструктур и метаповерхностей.

В ходе проведенных работ совместно с иностранными партнерами разработан метод фемтосекундной лазерной печати резонансных диэлектрических (с показателем преломления больше 3) и гибридных наночастиц с использованием подготовленных слоистых пленок из золота и кремния. Проведены исследования полученных диэлектрических наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии, а гибридных – методом просвечивающей электронной

микроскопии. Установлено, что полученные диэлектрические и металлодиэлектрические наночастицы имеют преимущественно сферическую форму, а их диаметры лежат в диапазоне 50-400 нм. Спектры рассеяния диэлектрических наночастиц, полученные в геометрии темного поля, указывают на наличие Ми-резонансов в видимом диапазоне. Для наночастиц кремния показано, что они преимущественно обладают сферической формой, а также являются кристаллическими. Разработан метод контролируемого переноса диэлектрических и гибридных наночастиц на произвольные поверхности и в жидкости. Экспериментально была продемонстрирована возможность манипулирования наночастицами, обладающими различной формы (не только сферической) и состоящими из различных материалов (например W, Al2O3, Si, Au, BaTiO3). Продемонстрирована возможность применения лазерного излучения фемтосекундной длительности для пост-обработки металлодиэлектрических наночастиц, наноструктур и метаповерхностей для изменения их формы и диэлектрических - для изменения их кристаллической структуры. Изучено влияние частоты следования лазерных импульсов на модификацию формы металлодиэлектрической наночастицы.

Результаты работ опубликованы в сети интернет по адресу: https://metalab.ifmo.ru/program/.

Объекты исследования.

Объектами исследования являются резонансные диэлектрические (с показателем преломления больше 3) и гибридные наночастицы (комбинация металлической и диэлектрической наночастицы), а также нанометровые тонкие многослойные пленки из металлов и диэлектриков с заданными свойствами, которые применяются для создания таких наночастиц.

Методология проведения научных исследований.

Теоретический анализ наночастиц выполнялся путем сочетания аналитических и численных методов. Математическое описание проводилось с помощью программного пакета Matlab, используя метод системы связанных дипольных уравнений. Численное моделирование выполнялось в лицензионном пакете CST Microwave Studio. Проведенные исследования позволили определить геометрические и материальные параметры наночастиц и приступить к их изготовлению. Работы по созданию образцов многослойных пленок из металлов и диэлектриков, а также диэлектрических и металлодиэлектрических наночастиц проводились в центре коллективного пользования (Институт хранения данных, Сингапур) на установке электронной литографии, напыления, реактивного травления. Для отработки метода лазерной печати резонансных гибридных наночастиц из многослойных пленок применялась уникальная установка - перестраиваемый фемтосекундный лазер (Колледж оптической науки и техники Чжэцзянского университета). Для проведения экспериментов по применению фемтосекундного лазерного излучения для прецизионной пост-обработки диэлектрических и гибридных наночастиц, наноструктур и метаповерхностей применялась уникальная установка «Система ввода-вывода

излучения с тремя независимыми оптическими каналами и вспомогательными оптико-механическими элементами для стыковки сканирующего зондового микросокпа с микроспектрометром» (Университет ИТМО, Санкт-Петербург). Проведение экспериментальных исследований по трансферу наночастиц на заданную поверхность или в коллоид проводилось с привлечением ЦКП Университета ИТМО. Лазерная печать наночастиц из однослойных пленок проводилась на установке нанолитографии, имеющейся на кафедре «Нанофотоника и Метаматериалы». Эксперименты по темнопольной и рамановской микроскопии проводились на многофункциональной зондовой установке, оснащенной спектрометром Horiba LabRAM™ HR UV-VIS-NIR.

Основные характеристики созданной научной продукции.

1) В первый этап проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96 по теме «Зонд для сканирующей зондовой микроскопии и способ его изготовления» в базе данных Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Российской Федерации (Роспатент, www.fips.ru). Было найдено около 5 патентов, близких к теме научных исследований.

2) Методика проведения прецизионной пост-обработки диэлектрических и гибридных наночастиц, наноструктур и метаповерхностей с помощью фемтосекундного лазерного излучения.

3) Метод контролируемого переноса диэлектрических и гибридных наночастиц на произвольные поверхности и в жидкости, оптимизированный для манипулирования наночастицами, обладающими различной формой и состоящими из различных материалов.

4) Дизайн экспериментального образца сенсора на базе различных частиц.

5) Дизайн экспериментального образца диэлектрической резонансной метаповерхности.

6) Нанометровые однослойных и многослойных пленок из металлов и диэлектриков с заданными свойствами для создания резонансных сферических диэлектрических и металлодиэлектрических наночастиц.

Рекомендации по внедрению.

Полученные результаты обладают большим потенциалом использования в существующих высокотехнологичных устройствах сенсорики, оптоэлектроники и перспективных нанофотонных сенсорных системах. Дальнейшие работы, развивающие полученные в ходе данного исследования результаты и/или адаптирующие их для серийного промышленного производства нанофотонных сенсоров нового поколения несомненно обеспечат лидирующие позиции в этих высокотехнологичных областях.

Экономическая эффективность и значимость научных исследований.

Полученные результаты будут использованы для формирования в России научно-технологического задела в перспективных областях диэлектрической и гибридной нанофотоники

для задач сенсорики и экспресс анализа, и в дальнейшем могут быть использованы для формирования глобально конкурентоспособной и высокотехнологичной продукции нового поколения, которая позволит увеличить долю экспорта отечественной высокотехнологичной продукции на мировом рынке. Разрабатываемые сенсорные нанофотонные системы особенно важны для международного сотрудничества в таких областях как экология, биомедицина. При этом емкость мирового рынка для применения высокоэффективных систем экспресс-анализа на базе диэлектрических и гибридных структур на данный момент фактически не ограничена, так как качественный переход от классических «электронных» устройств к перспективным фотонным наносистемам потребует как интеграции разрабатываемых сенсорных устройств в существующие технологии, так и разработки и создания концептуально новых полностью нанофотонных устройств сенсорики и экспресс диагностики.

Сравнение с результатами аналогичных работ, определяющими мировой уровень.

Область диэлектрической и гибридной нанофотоники и наноантенн является областью высокого научного интереса и интенсивно развивающейся. За последние несколько лет были достигнуты значительные успехи в этой области в группах Юрия Кавшаря (Австралия), Арсения Кузнецова (Сингапур), Romain Quidant (Испания), Stefan Maier (Великобритания), Naomi Halas (США) и др. При этом данный проект направлен на создание биосенсоров нового поколения, способных обеспечить высокую чувствительность и стабильность работы в реальных условиях их использования. К основным предназначениям таких биосенсоров можно отнести детектирование сверхмалых концентраций опасных веществ, микроорганизмов и химических соединений в воде, воздухе и твердых субстратах. Среди существующих успешных научных направлений, ставящих перед собой задачу решить данную проблему, можно выделить следующие: развитие плазмоники и создание плазмонных наноструктур для детектирования единичных молекул в режиме реального времени за счет высокой чувствительности частоты плазмонного резонанса к химическому и физическому окружению [Kuznetsov, Arseniy I., et al., Science 354.6314 (2016): aag2472]; развитие волоконно-оптических методов детектирования молекул в растворах и воздухе [Petryayeva, Eleonora, and Ulrich J. Krull, Analytica chimica acta 706.1 (2011): 8-24.] за счет высокой чувствительности добротности волоконных резонаторов к химическому окружению; использование электрических схем [Baffou, Guillaume, and Romain Quidant, Laser & Photonics Reviews 7.2 (2013): 171-187], работающих по принципу изменения вольт-амперных характеристик устройства при контакте активного элемента с молекулами окружающей среды; и, наконец, возникшее первым, направление – детектирование молекул за счет химической реакции с реагентом [Maier, Stefan Alexander. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007], позволяющей проводить селективное детектирование с наименьшими затратами. Все вышеперечисленные научные направления сталкиваются с рядом принципиальных

недостатков, связанных со сложностью контроля температуры в часто применяемых для этих целях плазмонных наносистемах. Поиск наиболее оптимального решения проблемы создания эффективных и удобных в использовании биосенсоров привел совместный российско-индийский-китайский коллектив к развитию нового научного направления (диэлектрические и металлодиэлектрические нанофотонные сепнсоры), позволяющего избежать недостатки существующих популярных направлений и оптимизировать работу биосенсоров, заключается в использовании положительных моментов плазмоники и диэлектрической фотоники: высокая степень локализации оптических полей плазмонными элементами для увеличения взаимодействия излучения с единичными молекулами для достижения фундаментальных пределов чувствительности; возбуждение отдельно электрических и магнитных оптических резонансов в диэлектрических элементах, позволяющее увеличить взаимодействие магнитного поля оптических частот как с самими элементами, так и с молекулами, что ранее было принципиально невозможно, но существенно для большинства биологических веществ и соединений, содержащих ионы железа (этой особенностью не обладает ни один сенсор, изготовленный по существующим технологиям); кристалличность диэлектрических компонент, обеспечивающая как измерение температур окружения на наномасштабе, так и эффективный теплоотвод, снижающие эффект тепловой деградации плазмонных элементов (этой особенностью также не обладает ни один сенсор, изготовленный по существующим технологиям); высокая биосовместимость диэлектрических элементов за счет оксидного слоя. Таким образом, проводимые исследовании и получаемые результаты соответствуют мировому уровню.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 11

1 Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках проекта 13

2 Обоснование выбора оптимального направления исследований 18

3 Отработка процедуры напыления нанометровых тонких многослойных пленок из металлов и диэлектриков с заданными свойствами 21

3.1 Методы нанесения диэлектрический покрытий на подложки различного типа 21

3.2 Преимущества и ограничения CVD 22

3.3 Фундаментальные аспекты CVD 23

3.4 Термодинамическое условие протекание реакции 24

3.5 Кинетика и механизмы массопереноса 25

3.6 Нанесения аморфного кремния на подложки различного типа 27

3.7 Нанесения аморфного кремния на подложки различного типа 27

4 Характеризация тонких многослойных пленок методами комбинационного рассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии 29

5 Характеризация начальных оптических свойств тонких многослойных пленок 32

6 Отработка метода лазерной печати резонансных диэлектрических и гибридных наночастиц из изготовленных однослойных и многослойных пленок, состоящих преимущественно из кремния или золота 33

6.1 Отработка метода лазерной печати резонансных диэлектрических наночастиц из изготовленных однослойных пленок 33

6.2 Отработка метода лазерной печати резонансных гибридных наночастиц из изготовленных многослойных пленок 36

7 Освоение метода трансфера созданных наночастиц на заданную поверхность или в коллоид 38

8 Применение фемтосекундного лазерного излучения для прецизионной пост-обработки диэлектрических и гибридных наночастиц, наноструктур и метаповерхностей 43

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 48

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 49

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

- a-Si – аморфный кремний;
- c-Si – кристаллический кремний;
- a-Si:H – гидрогенизированный аморфный кремний;
- ED – электрический диполь;
- MD – магнитный диполь;
- MQ – магнитный квадруполь;
- ΔGf – свободная энергия Гиббса;
- CVD – chemical vapor depositionхимическое осаждение из газовой фазы;
- PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы, усиленное плазмой;
- PVD – physical vapor deposition физическое осаждение из газовой фазы;
- ГВГ – генерация второй гармоники;
- ГТГ – генерация третьей гармоники;
- КР – комбинационного рассеяния;
- СЭМ – сканирующей электронной микроскопии;
- КЛСМ – Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Этот проект направлен исследование и разработку оптических сенсоров нового поколения на основе диэлектрических и металлодиэлектрических (гибридных) наночастиц, предназначенных для оптического детектирования сверхмалых концентраций опасных веществ и микроорганизмов, а также для диагностики вещества и биологических объектов на наномасштабе. В качестве базового образующего элемента таких сенсоров могут выступать диэлектрические и гибридные наночастицы с оптически индуцированными магнитными резонансами Ми типа, позволяющих усиливать сигнал комбинационного рассеяния как от самих наночастиц, так и от осажденных на них органических молекул. Такие наночастицы будут обладать малыми диссипативным потерям и возможностью манипулирования обеими компонентами света – как электрической, так и магнитной. Ключом к этим уникальным функциональным возможностям является способность субволновых диэлектрических наночастиц с высоким значением диэлектрической проницаемости поддерживать как электрический, так и магнитный резонансный отклик одновременно.

Целями проекта являются изучение, разработка и изготовление новых диэлектрических и гибридных наночастицы, метаповерхностей и систем, состоящих из наночастиц на нанонаконечниках диэлектрических ближнепольных зондов, разработанные наносенсоров на основе перечисленных структур, которые благодаря уникальным возможностям по контролю света, позволят сделать качественный скачок в развитии оптических сенсорных технологий, сочетая более высокую чувствительность и удобство в использовании таких систем.

Соответственно результаты работы представлены в восьми разделах отчета.

В 1 разделе будет рассмотрен последний прогресс в физике диэлектрических и гибридных наночастицы, метаповерхностей и систем, состоящих из наночастиц на наноконечниках ближнепольных зондов разных типов. В разделе 2 сделан обзор коммерчески доступных материалов для решения проблем биосенсоров и способов изготовления диэлектрических и гибридных биосовместимых наноструктур, их преимущества и недостатки. Приведено обоснование выбор данного направления исследования с экономической, технологической и научной позиции. В разделах с 3 по 7 будут рассмотрены особенности методов формирования диэлектрических и металлических наноструктур из тонких покрытий. Раздел 3 будут посвящен особенностям методов газофазного осаждения диэлектрических покрытий, рассматриваются фундаментальные аспекты, преимущества и недостатки метода, с учетом технических возможностей оборудования доступного коллективу. В разделе 4 будут продемонстрированы результаты характеризации тонких многослойных пленок методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, и спектроскопии комбинационного рассеяния. В разделе 5 будет приведены результаты характеризации одиночных пленок методами спектроскопии отражения. Полученные результаты позволяют говорить о высоком оптическом

качестве полученных пленок, что важно для дальнейшей работы с полученными пленками. В разделе 6 будет продемонстрирован метод лазерной печати резонансных диэлектрических и металлических наночастиц с помощью фемтосекундных лазерных импульсов инфракрасного диапазона высокой мощности. В разделе 7 будет приведен метод трансфера наночастиц на различные поверхности. Будет показано, что разработанный метод совместим с ранее описанным методом лазерной печати наночастиц и позволяет работать с широким диапазоном сред и поверхностей, на которые можно осуществить перенос наночастиц. В разделе 8 будет описан метод прецизионной лазерной пост-обработки гибридных наночастиц при помощи фемтосукендного лазерного излучения. Описанный метод позволяет осуществлять значительные модификации как одиночной гибридной наночастицы так и их конгломератов, подтверждая высокую эффективность данного метода.

1 Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках проекта

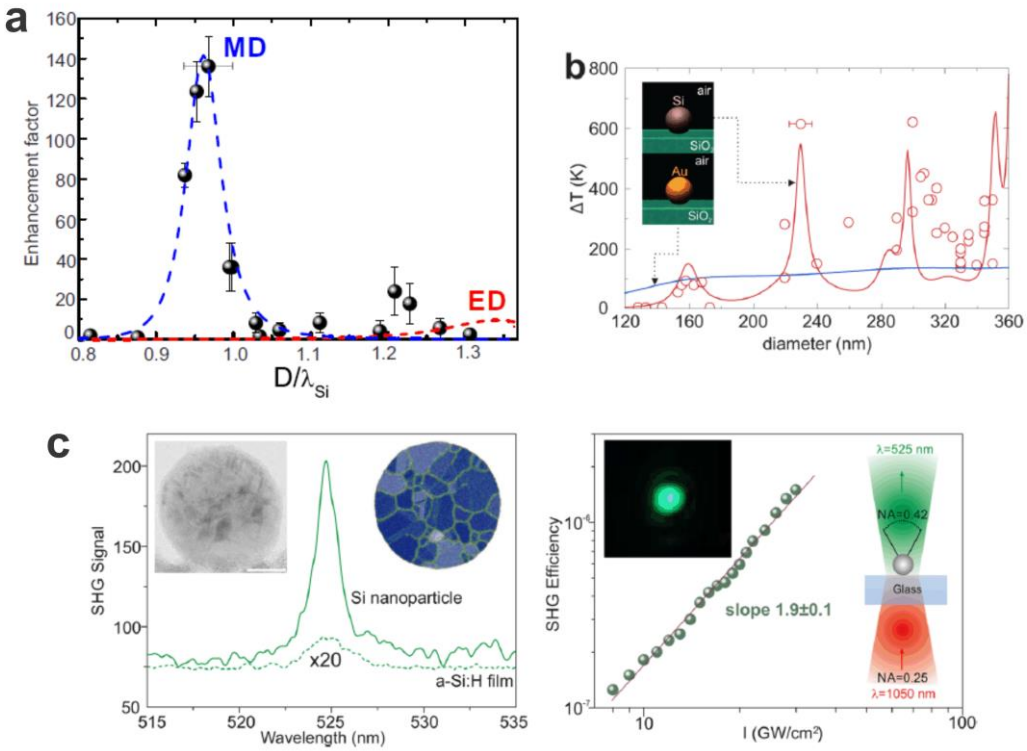
В данном проекте рассматриваются диэлектрические наноантенны, а также гибридные. Под гибридными подразумеваются наноструктуры, состоящие из плазмонных и диэлектрических (полупроводниковых) компонент. Такие наноантенны уже продемонстрировали возможность эффективного управления светом на наномасштабе и предполагается использовать их для создания многофункциональных сенсоров. Проведенный обзор научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках исследований, направлен на изучение текущего состояния мировой науки в области исследования одиночных наночастиц и наноструктур более сложных конфигураций (димеры, нанозазоры и пр.), состоящих из диэлектриков или металлов, а также их линейных и нелинейных оптических свойств.

Оптические исследования на наномасштабе обычно ассоциируются с плазмонными структурами из благородных металлов, таких как золото или серебро. Однако плазмоника страдает от больших омических потерь в металлах, как следствия нагрева и несовместимости к фабрикации комплементарных структур металл-оксид-полупроводник. Недавние разработки в области оптических исследований на наномасштабе привели к образованию нового научного направления - нанофотоники, направленной на изучение и контролирование оптически возбуждаемых резонансов Ми в диэлектрических и полупроводниковых наночастицах с высокими показателями преломления. Такие частицы дают уникальные возможности для уменьшения диссипативных потерь и большого резонансного усиления как электрического, так и магнитного полей. Полупроводниковые наноструктуры также обеспечивают более длительные времена жизней возбужденных носителей и могут быть легированы для реализации субволновых активных устройств. Эти последние успехи тесно связаны с природой оптических резонансов структур и возможностью их манипуляции в отдельных объектах и в сложных композициях частиц, таких как метаповерхности. Резонансные высокоиндексные диэлектрические и гибридные наноструктуры образуют новые строительные блоки для реализации уникальных свойств и новых фотонных устройств [1,2] для различных задач нанофотоники, биофотоники, сенсинга, фотокатализа и контролируемой фабрикации, где плзамоника уже хорошо себе зарекомендовала [3,4].

Простейшим объектом в нанофотонике принято считать одиночную сферическую наночастицу. При определенных условиях – соблюдении размерных и материальных параметров такие частицы могут выступать в роли наноантенн. К примеру, сферическая наночастица кристаллического кремния размером около 200 нм демонстрирует выраженные резонансные свойства в видимом диапазоне длин волн, благодаря возбуждаемых в ней электрических и

магнитных резонансных мод (т.н. резонансы Ми типа) [5,6]. Неоспоримым преимуществом использования таких сферических наночастиц является относительная простота их фабрикации. Для создания сферических наноантенн размерами 100-400 нм из высокоиндексных полупроводников и диэлектрических материалов можно использовать хорошо зарекомендовавшую себя технику фемтосекундной лазерной абляции тонких пленок [7].

Линейные и нелинейные оптические свойства одиночных наносфер высокоиндексных полупроводников активно изучались в последние годы. На рисунке 1 приведены некоторые недавние результаты. Так, например, кремниевая наночастица способна усиливать комбинационное (Рамановское) рассеяние в 140 раз на магнитном дипольном (МД) резонансе по сравнению с нерезонансной частицей [8].



a) Усиление комбинационного рассеяния на МД резонансе

b) Оптический нагрев c) Генерация второй гармоники (ГВГ).

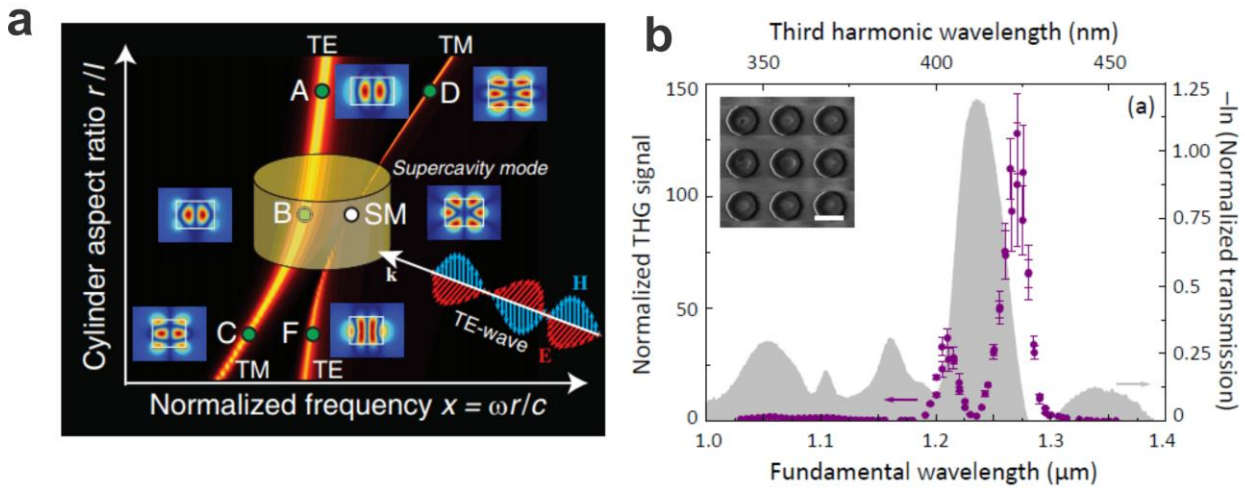
Рисунок 1 - Экспериментальные исследования оптических свойств одиночных кремниевых наносфер.

Возбуждаемые резонансные моды в диэлектрических наночастицах играют важнейшую роль. Долгое время считалось, что диэлектрические наночастицы лишены омических потерь и, как следствие, не подвержены паразитическому нагреву, ухудшающему оптические свойства. Однако при определенных условиях и возбуждении высокодобротных резонансных мод, частицы кристаллического кремния способны эффективно греться под действием относительно маломощных лазерных источников [9] (рисунок 2). Кроме того, кремний обладает

термочувствительным комбинационным рассеянием, по спектральному положению которого можно определять температуры на наномасштабе. Такой механизм позволит использовать кремниевые наночастицы для контролируемого нагрева.

Нелинейные эффекты, такие как генерации кратных гармоник, также хорошо изучены для диэлектрических наночастиц. Генерация второй гармоники (ГВГ) в монокристалле кремния невозможна из-за симметрии инверсии кристаллической решетки. Однако было показано [10], что поликристаллическая наночастица способна эффективно удваивать частоту источника излучения (Рисунок 1 с). Такое свойство потенциально может использоваться для визуализации наномасштабных биологических процессов. Инфракрасное излучение возбуждения (1-1.3 мкм) лежит в спектральной области прозрачности биологических тканей, а попадание на наночастицу кремния приводит к зеленому свечению, как показано на рисунке 1с. Недавно была продемонстрирована возможность широкополосного свечения наночастиц кремния [11,12], что также потенциально может использоваться для наномасштабной визуализации.

Одним из самых популярных объектов нанофотоники является диэлектрический нанодиск (цилиндр). Отличительной особенностью нанодисков, по сравнению со сферами, является наличие как продольных, так и поперечных резонансных мод. Это позволяет использовать такие нанообъекты для сверхнаправленного излучения [13] за счет положительной интерференции электрических и магнитных мод (условие Керкера). Возбуждаемые в таких дисках Ми-резонансы ведут к усилению и нелинейных эффектов, таких как генерация третьей гармоники (ГТГ) [14,15,16]. Однако интересный случай деструктивной интерференции в дальнем поле был рассмотрен [17]. Подавленное рассеяние в дальнем поле приводит к колоссальному увеличению добротности резонатора-нанодиска. Такой режим позволит значительно усиливать нелинейные эффекты без увеличения мощности накачки.

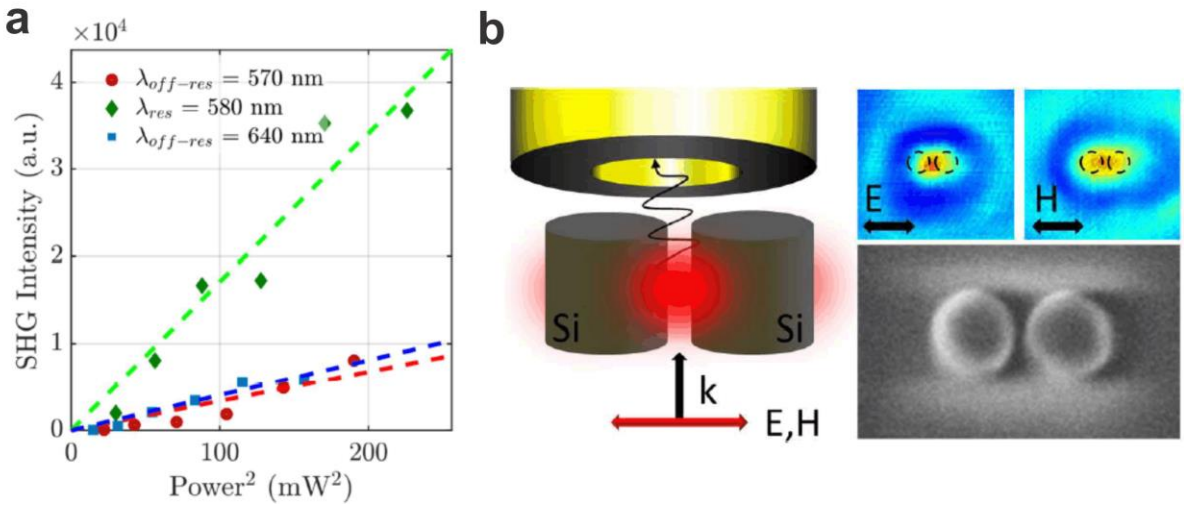


а) Сверхвысокодобротные моды за счет деструктивной интерференции в дальнем поле;

б) Усиление ГТГ на магнитном дипольном резонансе.

Рисунок 2 - Оптические свойства одиночных нанодисков.

Еще одним объектом, вызывающим интерес у научных групп, является димер. В общем случае димер представляет собой одинаковые наночастицы расположенные близко друг другу (расстояние меньше характерного размера самих частиц). В таких наноструктурах могут наблюдаться эффекты усиления оптического рассеяния или локализация электромагнитных полей за счет связывания резонансных мод (Рисунок 3 b)[18,19]. В более широком смысле под димерами подразумеваются наноструктуры из частиц разных материалов и размеров, расположенных близко к друг другу. В таком случае их принято называть гибридными димерами. Так в работе [20] была продемонстрирована перестройка линейных оптических свойств гибридного димера за счет реструктуризации металлической части.



а) усиление генерации второй гармоники от сферической наночастицы титаната бария вблизи резонансной сферической золотой наночастицы;

б) усиление локализации электромагнитного поля в зазоре двух кремниевых нанодисков.

Рисунок 3 - Оптические свойства димерных наноструктур

Использование гибридного димера титаната бария и золотой наносферы привело к значительному усилению ГВГ от наносферы титаната бария (рисунок 3а) [21]. Такое усиление произошло за счет оптимизации геометрических параметров золотой наночастицы и возбуждения в ней локализованного поверхностного плазмонного резонанса и как следствия усиления электрического поля вблизи себя.

К димерам можно отнести и близкорасположенную к плазмонной поверхности наночастицу. Так в работе [22] была показана возможность усиления сигнала от одиночных молекул в субнанометровом зазоре между золотой наночастицей и золотой поверхностью. Однако в таких конфигурациях сложно контролировать локальную температуру, которая может негативно сказаться на биологических тканях, поэтому резонным является использование диэлектрических наночастиц с выраженной рамановской термочувствительной линией [23]. В таком случае не наблюдается столь же высокий порядок усиления электрического поля в зазоре, однако остается

возможным управлять в реальном времени локальной температуры. Более сложные наноструктуры и тюнинг хорошо описан [24].

На основе проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что область диэлектрической и гибридной нанофотоники и наноантенн является областью высокого научного интереса и интенсивно развивающейся. За последние несколько лет были достигнуты значительные успехи в этой области (в т.ч. участниками проекта). На основе представленного обзора можно установить перспективность использования гибридных и диэлектрических наноантенн для создания многофункциональных сенсоров. Использование научных разработок и опыта в данной области позволит создать эффективные многофункциональные сенсоры для различных задач и приложений в рамках текущего проекта.

2 Обоснование выбора оптимального направления исследований

Научная проблема, на решение которой направлен настоящий проект, формулируется как создание биосенсоров нового поколения, способных обеспечить высокую чувствительность и стабильность работы в реальных условиях их использования. К основным предназначениям биосенсоров можно отнести детектирование сверхмалых концентраций опасных веществ, микроорганизмов и химических соединений в воде, воздухе и твердых субстратах. Среди существующих успешных научных направлений, ставящих перед собой задачу решить данную проблему, можно выделить следующие: развитие плазмоники и создание плазмонных наноструктур для детектирования единичных молекул в режиме реального времени за счет высокой чувствительности частоты плазмонного резонанса к химическому и физическому окружению [25]; развитие волоконно-оптических методов детектирования молекул в растворах и воздухе [26] за счет высокой чувствительности добротности волоконных резонаторов к химическому окружению; использование электрических схем [27], работающих по принципу изменения вольт-амперных характеристик устройства при контакте активного элемента с молекулами окружающей среды; и, наконец, возникшее первым, направление – детектирование молекул за счет химической реакции с реагентом [28], позволяющей проводить селективное детектирование с наименьшими затратами.

Все вышеперечисленные научные направления сталкиваются с рядом принципиальных недостатков, не позволяющих широко использовать изготавливаемые сенсорные устройства. К существующим недостаткам таких популярных направлений можно отнести следующие:

- плазмонные наноструктуры для сенсоров сильно поглощают световую и тепловую энергию, которая существенно ухудшает рабочие характеристики устройства;
- большинство плазмонных наноструктур – пассивные элементы, не способные сообщать дополнительные параметры о детектируемых веществах, например их состав, температуру;
- низкая биосовместимость плазмонных наноструктур с элементами живой природы, приводящая к апоптозу большинства клеточных культур;
- волоконные сенсоры не обладают высокой степенью масштабируемости за счет своих относительно больших размеров, что вызывает сложности их использования в живых объектах, а также в сверхкомпактных сенсорных системах;
- большинство электрических схем сенсорики подвержены процессу окисления и деградации в биологических средах;
- высокая чувствительность электрических схем требует также высокого качества исполнения устройства и поддержки электроники, что может быть нарушено механическими деформациями при установке и эксплуатации;

— химические способы обнаружения не позволяют опускаться к предельно низким значениями детектируемых веществ;
— масштабируемость большинства химически чувствительных элементов также уступает плазмонным и электрическим схемам.

Таким образом, поиск наиболее оптимального решения проблемы создания эффективных и удобных в использовании биосенсоров привел совместный российско-индийский-китайский коллектив к развитию нового научного направления – диэлектрическая и гибридная нанофотоника [29].

Уникальность выбранного направления, позволяющего избежать недостатков существующих популярных направлений и оптимизировать работу биосенсоров, заключается в использовании положительных моментов плазмоники и диэлектрической фотоники [29]:

— высокая степень локализации оптических полей плазмонными элементами для увеличения взаимодействия излучения с единичными молекулами для достижения фундаментальных пределов чувствительности;
— возбуждение отдельно электрических и магнитных оптических резонансов в диэлектрических элементах, позволяющее увеличить взаимодействие магнитного поля оптических частот как с самими элементами, так и с молекулами, что ранее было принципиально невозможно [30], но существенно для большинства биологических веществ и соединений, содержащих ионы железа (этой особенностью не обладает ни один сенсор, изготовленный по существующим технологиям);
— кристалличность диэлектрических компонент, обеспечивающая как измерение температур окружения на наномасштабе, так и эффективный теплоотвод, снижающие эффект тепловой деградации плазмонных элементов (этой особенностью также не обладает ни один сенсор, изготовленный по существующим технологиям) [31];
— высокая биосовместимость диэлектрических элементов за счет оксидного слоя. В пользу выбранного научного направления говорит еще и то, что рыночная стоимость отдельных компонент диэлектрических и гибридных наноструктур с каждым годом снижается благодаря увеличению добычи сырья в России, Китае.

Дальнейшее развитие области диэлектрических и гибридных наноструктур и метаповерхностей для сенсорики также упирается в поиск оптимальных методов их изготовления. Был выполнен анализ существующих способов и определены технологий, позволяющие оптимально, без существенных затрат, изготавливать и проводить пост-обработку – лазерные методы создания [32] и модификации наноструктур [33]. Положительным моментом использования такого подхода является простота работы, широкое распространение коммерческих

лазерных систем, работа с любыми масштабами вплоть до сотен нанометров; удобство создания наноструктур и модификации в режиме реального времени; прецизионная пост-обработка наноструктур с погрешностью, равной половине длины волны излучения. В рамках проекта будет использоваться в основном данный подход, преимущество которого перед химическими, литографическими, механическими методами изготовления очевидно и с точки зрения трудозатрат, и количества человекочасов.

Оптимальность выбранного направления исследований для решения проблемы биосенсоров и выбранных технологий изготовления биосовместимых наноструктур очевидны с экономических, технологических, научных позиций, и подтверждается возрастающим интересом научного сообщества всего мира к диэлектрической и гибридной био-нано-фотонике.

3 Отработка процедуры напыления нанометровых тонких многослойных пленок из металлов и диэлектриков с заданными свойствами

Одиночные кремниевые структуры с субмикронными размерами могут быть использованы в качестве оптических антенн, управляющих магнитной и электрической компонентной света на наномасштабах. Данный подход позволит создать гибридные кремниевые чипы, объединяющие в одном элементе как электрические блоки, так и оптические.

На основе поверхностей, содержащих массивы кремниевых структур субволнового размера, возможно создание покрытий, обладающих абсолютно просветляющими или абсолютно отражающими свойствами в видимом диапазоне. Данные свойства кремниевый наноструктурированных поверхностей могут быть использованы при создании кремниевых солнечных элементов с увеличенными значениями КПД.

Также массивы кремниевых наночастиц, расположенные на поверхности оптически прозрачных подложек могут выступать, как сенсоры для исследования биологических объектов оптическими методами с увеличенной чувствительностью. В частности, при взаимодействии, например, молекулы с кремниевым нанодиском, расположенным на подложке, наблюдается усиление отклика молекулы на падающее излучение, что в свою очередь увеличивает чувствительность оптического метода измерений, уменьшает концентрационный порог детектирования и приводит к уменьшению расхода исследуемого биологического аналита. Данный подход может быть использован при исследовании биообъектов методами Рамановского рассеяния, усиленного подложкой (surface enhanced Raman spectroscopy или SERS).

Для создания подобных систем требуется разработка методов формирования кремниевых наноструктр из диэлектрических покрытий.

3.1 Методы нанесения диэлектрический покрытий на подложки различного типа

На подложках кристаллического кремния производилось осаждение тонких диэлектрических слоев, включая слои аморфного оксида кремния и аморфного кремния, методом газофазного осаждения активированного плазмой (plasma enhanced chemical vapor deposition, PE CVD), а также осаждения тонких слоев металлов методами PVD (PVD – Physical Vapor Deposition) с помощью термического распыления в вакууме или распыления электронной пушкой.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) является универсальным методом осаждения, используемым для создания покрытий, порошков, волокон и монолитных компонентов. С помощью данного метода можно осаждать большинство металлов, многие неметаллические элементы, такие как углерод и кремний, а также большое количество соединений, включая карбиды, нитриды, оксиды, интерметаллиды и многие другие соединения. Эта технология является важным инструментом в производстве полупроводников, электронных

компонент, оптических и оптико-электронных приложений, в создании износостойких и антикоррозийных покрытий.

Химическое осаждение из газовой фазы является процессом роста пленки материала на нагретой поверхности за счет химической реакции, происходящей в газовой фазе. (Химическое осаждение из газовой фазы это процесс роста пленки материала, в котором химические компоненты, находящиеся в газовой фазе, вступают в реакцию непосредственно на нагретой подложке или в ее близости). CVD относится к классу газопереносных процессов (процессов газопереноса) (the class of vapor-transfer processes), в которых рост пленки происходит за счет осаждения отдельных атомов или молекул. Помимо CVD к данному классу относятся процессы физического осаждения из газовой фазы (PVD – Physical Vapor Deposition), такие как испарение, распыление, молекулярно-пучковая эпитаксия и ионная имплантация.

Для некоторых материалов, таких как кремний, кварцевое стекло, нитрид кремния и других диэлектриков CVD осаждение является самым простым и наиболее дешевым методом осаждения. Однако для полупроводниковых материалов PVD осаждение представляет собой более традиционный метод осаждения пленок. В тех случаях, когда PVD осаждение не может быть применено или его применение значительно затруднено, используется CVD осаждение.

Во многом CVD процесс непосредственно конкурирует с PVD процессами, но он также используется в сочетании с ними. Некоторые современные методы осаждения, например плазмо-активированное химическое осаждение из газовой фазы (PE CVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), являются комбинацией CVD и PVD методов. С 1990-х годов началось активное использование ростовых машин кластерного типа, объединяющие CVD и VPD процессорные реакторы.

3.2 Преимущества и ограничения CVD

Метод химического осаждения из газовой фазы обладает рядом важных преимуществ, что делает данный метод наиболее предпочтительным во многих случаях. Основные достоинства CVD:

- Зона осаждения пленки в CVD процессе не ограничивается так называемой «линией видимости осаждения», что является характерным недостатком многих PVD процессов. CVD метод с относительной легкостью позволяет осаждать пленки на сложных трехмерных поверхностях.
- CVD метод обладает высокой скоростью осаждения, что позволяет создавать пленки большой толщины.
- Оборудование для CVD осаждения обычно не требует сверхвысокого вакуума и может быть адаптировано для многих вариаций процесса.

— Во многих случаях CVD осаждение является экономически более выгодным по сравнению с PVD осаждением.

Метод химического осаждения из газовой фазы не является панацеей для всех типов покрытий. CVD метод имеет ряд недостатков:

— Самым главным недостатком CVD метода осаждения является необходимость использования высоких температур (600 ^{o}C и выше). При таких температурах многие материалы являются термически нестабильными. Тем не менее, развитие методов плазмо-активированного CVD осаждения и CVD осаждения из металл-органических соединений частично решает данную проблему.
— При CVD осаждении используются высокотоксичные химические вещества-прекурсоры, находящиеся под большим давлением.
— Побочные продукты реакции при CVD осаждении могут обладать повышенной токсичностью. Это приводит к необходимости их нейтрализации и утилизации.

Несмотря на значительные успехи последних десятилетий в развитии технологии химического осаждения из газовой фазы, многие вопросы, такие как аккуратное предсказание состава осаждаемого слоя, его структуры и конечных характеристик, остаются нерешенными. На сегодняшний момент разработана теория механизма CVD роста, при этом процесс роста пленок рассматривается скорее как искусство, а не как наука. Стоит отметить, что развитие метода по-прежнему во многом опирается на экспериментальные успехи.

3.3 Фундаментальные аспекты CVD

Химическое осаждение из газовой фазы это процесс роста пленки, в котором химические компоненты, находящиеся в газовой фазе, вступают в реакцию на нагретой подложке или в непосредственной ее близости.

Химическая реакция может быть активирована различными видами энергии:

— Термическая активация при высоких температурах (обычно > 900 ^{o}C). При этом температура реакции может быть значительно понижена за счет использования металл-органических прекурсоров (MOCVD).
— Плазменная активация, позволяющая понизить температуру до значений 300-500°C.
— Фотонная активация, в основе которой лежит использование коротковолнового ультрафиолетового излучения, активирующего непосредственно химические реагенты, участвующие в росте пленки, или промежуточные продукты реакции.

Скорость протекания химической реакции CVD процессов зависит от двух факторов: термодинамики, которая определяет направление реакции, и кинетики, которая описывает

транспортные явления, происходящие в процессе роста материала. Термодинамика отражает взаимосвязь различных форм энергии и процесс передачи энергии из одной химической системы в другую в соответствии с первым и вторым законами термодинамики. В CVD процессах преобразование энергии происходит, когда газообразные реагенты участвуют в химической реакции в ростовой камере с образованием твердой пленки и побочных продуктов реакции.

С точки зрения термодинамики твердая пленка материала образуется из пересыщенного пара над поверхностью роста благодаря разнице между свободной поверхностной энергией и объемной свободной энергией материала.

3.4 Термодинамическое условие протекание реакции

Для того чтобы химическая реакция могла произойти необходимо, чтобы изменение свободной энергии ΔG_r в процессе протекания реакции было отрицательным, т.е. $\Delta G_r < 0$. Для расчета ΔG_r необходимо знать термодинамические свойства каждого компонента, участвующего в реакции, в частности их свободную энергию образования (свободную энергию Гиббса ΔG_f). Таким образом, изменение свободном энергии ΔG_r при протекании химической реакции описывается следующим выражением:

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f(\text{продуктов рекции}) - \sum \Delta G_f(\text{реагентов})$$

Изменение свободной энергии химической реакции зависит от типов реагентов, участвующих в реакции, их молярного соотношения, температуры реакции и давления.

В большинстве случаев для комплексного понимания условий и механизмов протекания CVD реакций используется численное моделирование термодинамического равновесия CVD системы. Моделирование CVD системы позволяет получить полезную информацию о механизме реакции, в том числе оптимальный диапазон параметров роста пленки.

Численное моделирование построено на законах термодинамики, согласна которым система будет находиться в равновесии тогда, когда свободная энергия Гиббса – минимальна. Таким образом, численное моделирование основано на предположении термодинамического равновесия CVD системы.

Численное моделирование позволяет ответить на ряд важных вопросов:

- Композиционный состав пленки и толщина осажденного слоя в зависимости от условий осаждения: температуры, давлении, концентрации исходных реагентов.
- Возможность протекания мульти-реакций, приводящих к осаждению различных твердых фаз материала.
- Вероятность реакции между подложкой и газообразными реагентами.

3.5 Кинетика и механизмы массопереноса

Термодинамический анализ реакции дает ответ на вопрос, что будет происходить с реагентами при заданной температуре, когда они достигнут поверхность осаждения. Кинетический анализ и анализ механизмов массопереноса отвечают на вопрос, как реагенты достигают поверхности роста. Эти процессы ответственны за скорость протекания реакции и определяют дизайн ростовых ректоров CVD. Скорость массопереноса во многом зависит от температуры и давления газов-реагентов.

CVD реакция состоит из следующих этапов, идущих друг за другом (рисунок 4, 5):

- Поступление газов-реагентов в ростовую камеру (**A**)
- Диффузия газов сквозь граничный слой (1) (**B**)
- Адсорбция газов-реагентов на ростовой поверхности (2) (**C**)
- Химическая реакция осаждения на ростовой поверхности с образованием тонкой пленки (3) (**D**)
- Десорбция побочных продуктов реакции с ростовой поверхности в граничный слой (4) (**E**)
- Побочные продукты реакции удаляются из зоны ректора (5) (**F**)

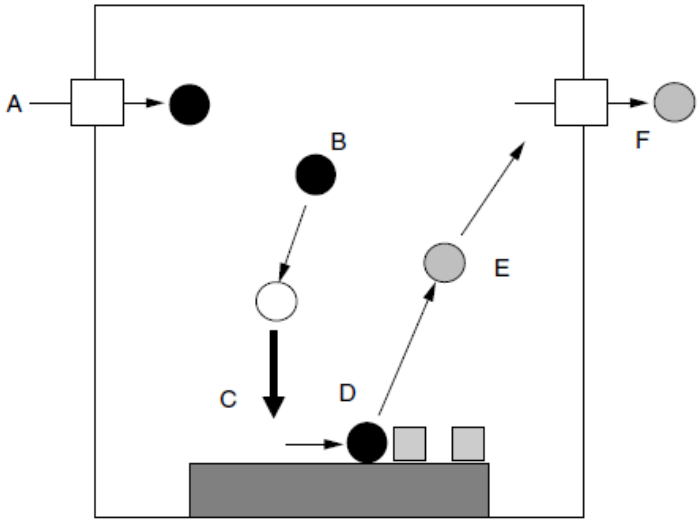


Рисунок 4 - Последовательность CVD реакции.

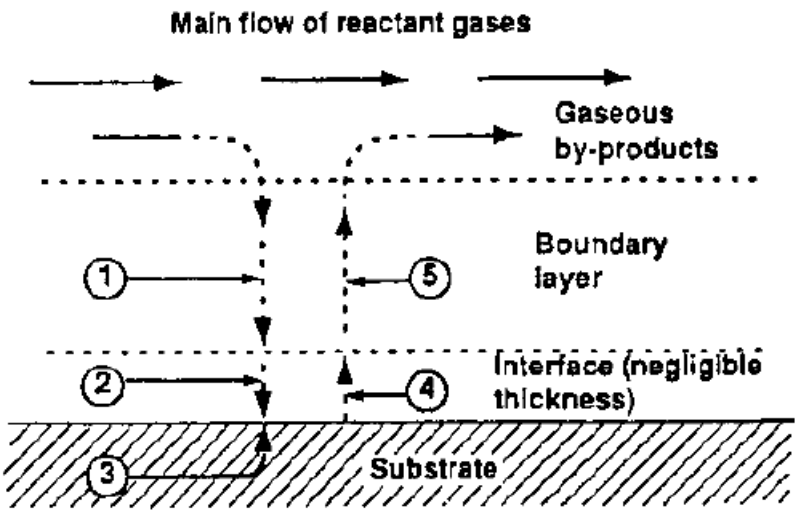


Рисунок 5 - Последовательность процессов, происходящих при осаждении пленки.

Пограничный слой образуется в большинстве CVD реакциях осаждения, когда давление газов высоко. При низком давлении (диапазон мТорр) пограничный слой не образуется.

Стоит отметить, что реакция осаждения может происходить не только на ростовой поверхности, но и во многих местах ростовой камеры, например на внутренних стенках камеры.

Наиболее важный этап CVD роста – это химическая реакция, происходящая на поверхности подложки, приводящая к формированию тонкой пленки (этап 3, **D**). Остальные этапы – этапы транспортировки материала к поверхности роста. Хотя рост пленки определяется этапом 3, **D**, общая скорость роста определяется совокупностью всех этапов. Скорость самого медленного этапа процесса массопереноса определяет общую скорость реакции. Таким образом, понимание стадий CVD процесса, ограничивающих скорость реакции, позволяет оптимизировать процесс химического осаждения материала.

Скорость химического осаждения материала определяется либо поверхностной кинетикой реакции, либо механизмами массопереноса. В первом случае скорость реакции зависит от количества газов-реагентов, во втором случае – от скорости диффузии газов-реагентов через граничный слой и скорости обратной диффузии побочных продуктов реакции.

Если лимитирующем фактором является поверхностная кинетика реакции, то скорость реакции определяется количеством газов реагентов. Если протекание химической реакции ограниченно процессами массопереноса, то скорость реакции зависит от скорости диффузии газов-реагентов через граничный слой и обратной диффузии побочных продуктов реакции.

Поверхностная кинетика является ограничивающим фактором при низкой температуре или низком давлении, а процессы массопереноса – при высокой температуре или высоком давлении, что связано с образованием толстого пограничного слоя.

При низкой температуре поверхностные реакции происходят значительно медленнее, чем

скорость подачи газов к поверхности подложки. Поэтому скорость осаждения ограничена скоростью кинетических реакций. Такой режим называют «кинетическим режимом роста», т.е. когда скорость роста лимитируется процессами на поверхности. При высоких температурах скорость подачи реагентов-прекурсоров к поверхности подложки ограничивает общую скорость реакции. Такой режим роста называют «диффузионным режимом ростом».

Давление также как и температура процесса является параметром, лимитирующем скорость реакции, так как способность газа к диффузии обратно пропорциональна давлению. Понижение давления увеличивает скорость переноса газов-реагентов к поверхности роста и последующей диффузии с поверхности побочных продуктов реакции. Таким образом, при низком давлении процесс массопереноса является менее критичным, чем при высоком давлении, и скорость поверхностной реакции определяет общую скорость роста материала.

За счет изменения параметров CVD процесса и геометрии реактора, возможно контролировать скорость реакции и скорость осаждения материала.

В таблице представлен список наиболее распространенных материалов, получаемых методами CVD, и их функциональные назначения.

3.6 Нанесения аморфного кремния на подложки различного типа

С помощью метода термического распыления в вакууме формировались тонкие слои золота (30-100 нм) на подложках различного типа, включая кремний, стекло или кварц. Контроль толщины осаждения осуществлялся с помощью оптической системы на основе излучающего фотодиода, фотодетектора и частично запыляемого стекла, расположенного между ними. Осаждение проводилось при остаточном давлении атмосферы на уровне 10^{-5} – 10^{-5} мБар. Для напыления металла использовался либо термический нагрев навески металла в молибденовом тигле (ток порядка 15 мА), либо с использованием разогрева электронным пучком (то 20-25 мА) в тигле из нитрида бора.

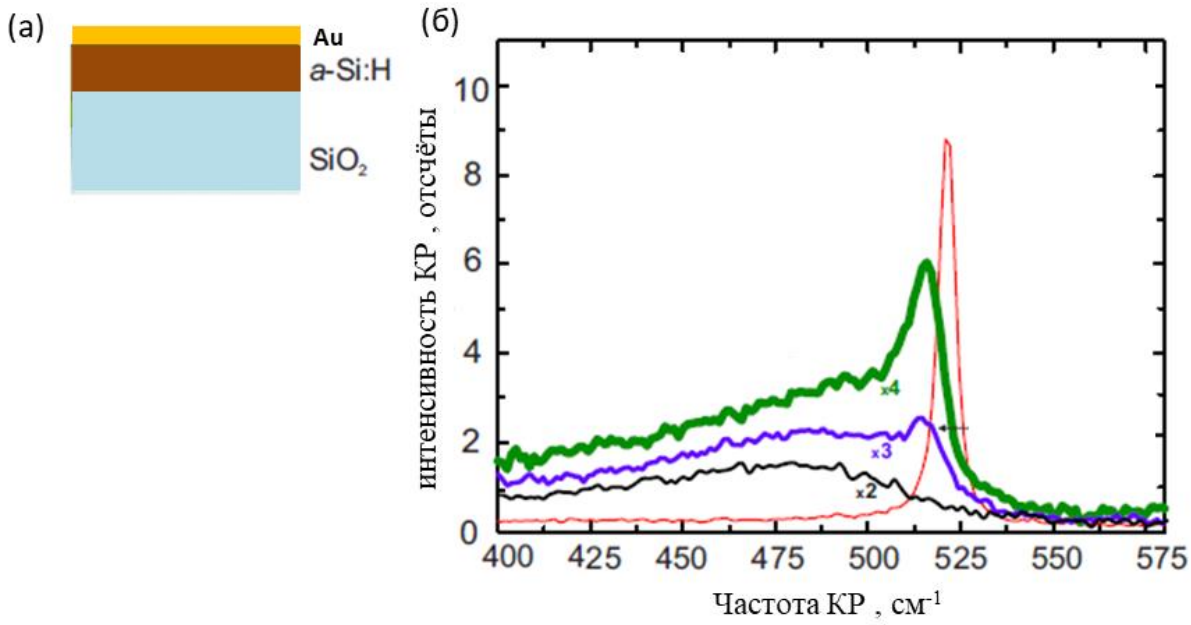
3.7 Нанесения аморфного кремния на подложки различного типа

На первом этапе выполнения проекта с помощью методов газофазного осаждения (ГФО) усиленного плазмой (plasma enhanced chemical vapor deposition PECVD) на поверхность кварца низкой шероховатости, на атомарногладкую поверхность кристаллического кремния или поверхность стекла наносился слой Si заданной толщины (порядка от 50 нм до 200 нм). Газофазное осаждение усиленное плазмой (PECVD) позволяет контролируемо осаждать слои гидрогенизованного аморфного кремния с заданным уровнем легирования. Содержание водорода в осажденных пленках аморфного составляет (5-15)%. Использовалась установка Oxford Instrument PECVD. Предварительно с поверхности подложки удалялись загрязнение с помощью ультрасонирования в ацетоне (5 минут), дианизованной воде (5 минут) и изпоропиловом спирте (5

минут), после чего поверхность подложки продувалась поток сжатого воздуха. Контроль толщины осажденного аморфного кремния проводился с помощью методов оптической эллипсометрии.

4 Характеризация тонких многослойных пленок методами комбинационного рассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии

Многослойные пленки, схематично показанные на рисунке 5а, были охарактеризованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Полученные спектры показаны на рисунке 5б и соответствуют аморфному состоянию, для которого характерен широкий спектральный пик с центром на 480 см$^{-1}$. Для модельных экспериментов по анализу состояния вещества в процессе лазерной печати наночастиц из данных пленок была дополнительная характеризация многослойных пленок, обработанных фемтосекундными лазерными импульсами с различными плотностями энергии, приходящимися на один импульс. Проведенный анализ показывает, что многослойные пленки, обработанные при интенсивностях несколько меньше порога абляции, либо частично, либо полностью кристаллизуются в зависимости от интенсивности лазерных импульсов.



(а) Схематическое изображение многослойной пленки из золота (Au) и аморфного кремния a-Si:H, нанесенной на подложку из кварца. (б) Спектры комбинационного рассеяния из исходной пленки Au/ a-Si: /кварц, а также от облученной фемтосекундным лазером при плотностях энергии 80 мДж/см^2 (синяя кривая), 110 мДж/см^2 (зеленая кривая) и 160 мДж/см^2 (красная кривая).

Рисунок 5 – Характеризация тонких многослойных пленок методом спектроскопии.

Для исследование тонких прозрачных слоев часто использует метод лазерной эллипсометрии, обеспечивающий определение толщин с субнанометровой точностью, но требующей точного

знания количества слоев в образце и качества интерфейса. Для непрозрачных проводящих тонких слоев можно использовать метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также зондовую профилометрию.

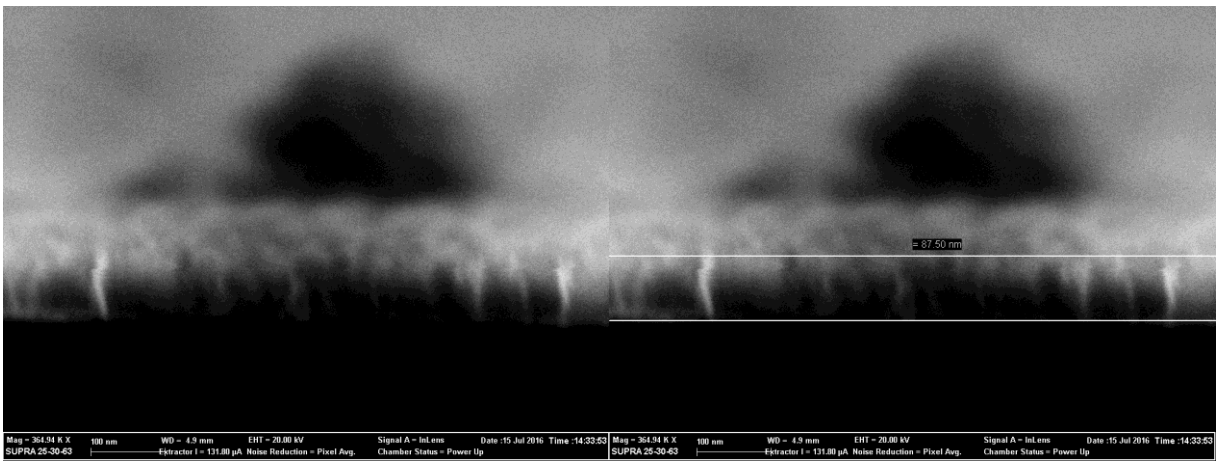
Следует отметить, что в методе зондовой профилометрии для измерения толщины осажденной пленки, во-первых, требуется создание резкой границы пленки (профиля перепада высот пленки), во-вторых, при измерениях твердый алмазный зонд прижимается с определенной силой к подложке. Если сила прижима зонда превышает силу необратимой деформации пленки, то во время процесса измерения происходит «царапание» поверхности пленки, что вносит неконтролируемую ошибку в результат измерения.

Результаты измерениий толщины осажденного слоя sp2, полученные с применением обоих методов, представлены в таблице 1. Значения толщины были измерены в различных участках образца, что определяет разброс данных, приведенных в таблице 1, и характеризует неравномерность осажденного слоя по толщине. Из представленных результатов видно, что метод зондовой профилометрии дает заниженные значения, что может быть связано с частичной деформацией пленки во время процесса измерения.

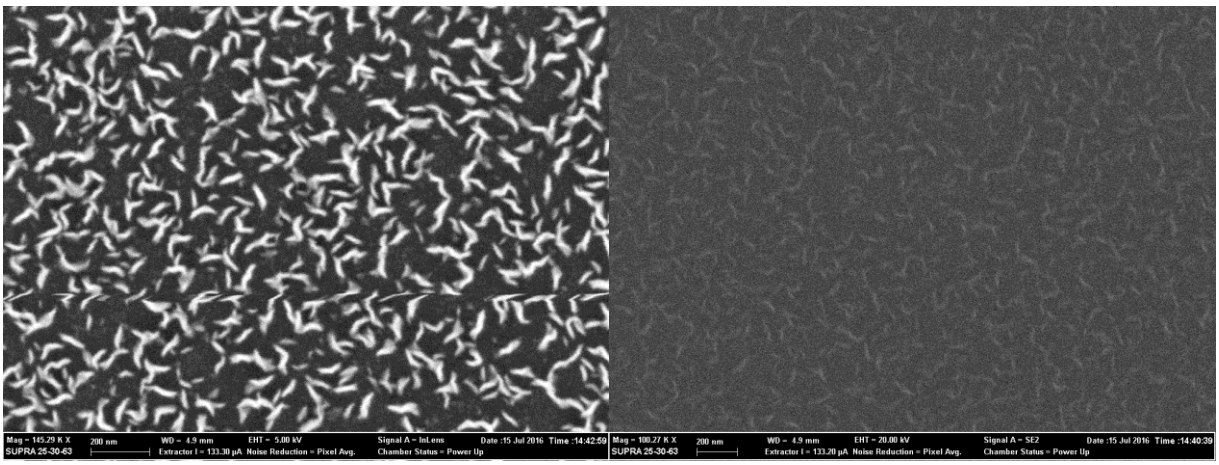
Таблица 1. Результаты измерениий толщины осажденного слоя с применением методов СЭМ и зондовой профилометрии.

Метод измерения	Значение измеренной толщины слоя sp2, нм
СЭМ	81-92
Профилометр	75-87

На рисунке 6 представлены СЭМ изображения тонкой пленки sp2 на Si, полученные с помощью различных детекторов. Видно, что пленка состоит из сросшихся островков. Метод СЭМ не позволяет количественно определить шероховатость пленки.



(а) (б)



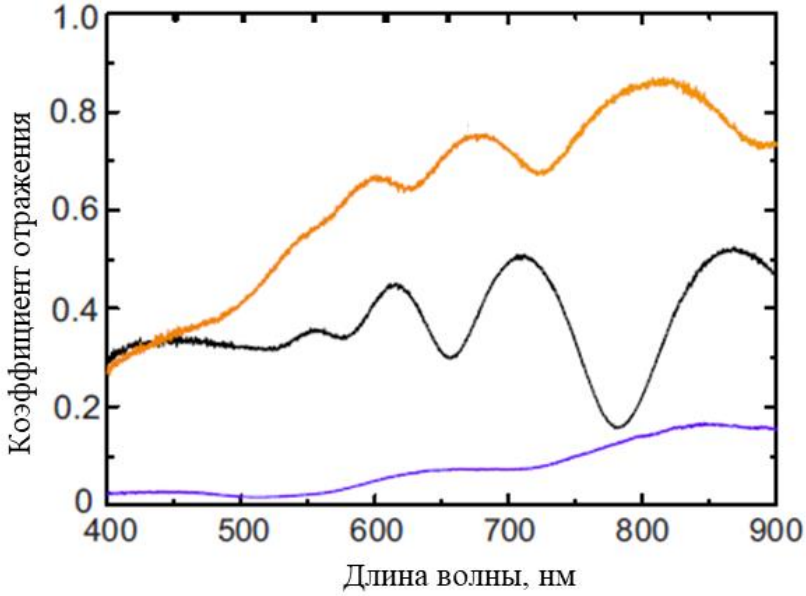
(в) (г)

(а, б) СЭМ изображения скола Si подложки с нанесенным слоем sp2 (образец ВС-16). (в, г) СЭМ изображения планарного участка sp2 пленки, полученные с помощью внутрилинзового детектора и детектора вторичных электронов, соответственно.

Рисунок 6 - СЭМ изображения тонкой пленки sp2 на Si, полученные с помощью различных детекторов.

5 Характеризация начальных оптических свойств тонких многослойных пленок

Анализ спектров отражения многослойных пленок до и после лазерного облучения представлен на рисунке 7. Метод измерения коэффициента отражения осуществлялся при помощи использования галогеновой лампы, излучение которой фокусировалось на поверхность образцов по нормали к поверхности через объектив с числовой апертурой равной 0.24. Отраженное излучение собиралось тем же объективом и отправлялось на спектрометр. Полученные спектры нормировались на спектры самой лампы, измеренные в независимых экспериментах. Измеренные спектры, полученные при нормальном падении, от пленки аморфного кремния и от двухслойной пленки (кремний-золото) демонстрируют осцилляции, характерные для Фабри-Перо резонансов (рисунок 7). Данные резонансы позволяют говорить о высоком оптическом качестве полученных пленок, что важно для дальнейшей лазерной печати наночастиц из них. Примечательно, что при лазерной обработке этих пленок фемтоескундными импульсами с интенсивностью ниже порога абляции происходит существенное уменьшение коэффициента отражения, связанное с формированием наночастиц золота поверх пленки кремния.



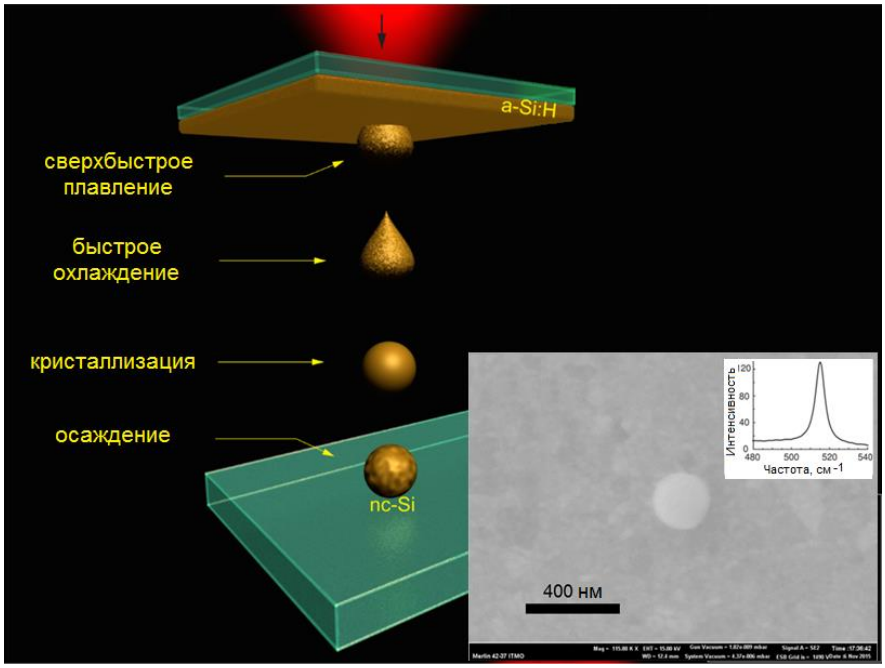
Измеренный коэффициент отражения при нормальном падении от структуры a-Si:H/кварц (черная кривая), Au/a-Si:H/кварц (желтая кривая) и от модифицированной лазером Au/a-Si:H/кварц (синяя кривая).

Рисунок 7 - Измеренный коэффициент отражения.

6 Отработка метода лазерной печати резонансных диэлектрических и гибридных наночастиц из изготовленных однослойных и многослойных пленок, состоящих преимущественно из кремния или золота

6.1 Отработка метода лазерной печати резонансных диэлектрических наночастиц из изготовленных однослойных пленок

В соответствии с планом исследований, был реализована лазерная печать наноантенн из кремния, основанная на лазерной абляции тонкой пленки кремния в воздухе с использованием фемтосекундных лазерных импульсов инфракрасного диапазона. Метод заключается в следующем. Приемная подложка для сбора аблированных наночастиц (подложка-приемник) размещается под подложкой-донором, представляющей стеклянную пластину с нанесенной на нее тонкой (не более 150 нм) пленкой аморфного кремния (см. рисунок 8). Энергетический режим лазера был подобран таким образом, что аблировалась только пленка на подложке-доноре, а сама стеклянная подложка-приемник оставалась без изменения. Подложки располагались на расстоянии не более 20 мкм от донора, что позволяло устранить повреждение подложки-приемника, а также обеспечить равномерное поступление наночастиц на неё. Установка для лазерной абляции состояла из коммерческой фемтосекундной лазерной системы (Иттербиевый твердотельный фемтосекндный лазер TeMa-100, Avesta project). Энергия лазерных импульсов длительностью 100 фс и длиной волны 1054 нм изменялась за счет двух поляризационных ослабителей, а частота следования от 1 Гц до 1 кГц варьировалась при помощи ячейки Поккельса (Pulse picker, Avesta project). Лазерное излучение было сфокусировано на пленке-доноре при помощи объектива (Mitutoyo M Plan APO NIR 10x) с числовой апертурой 0.26. Полученные методом лазерной печати наноантенны кремния изучались экспериментально с помощью сканирующей электронной микроскопии, темнопольной и рамановской спектроскопии.

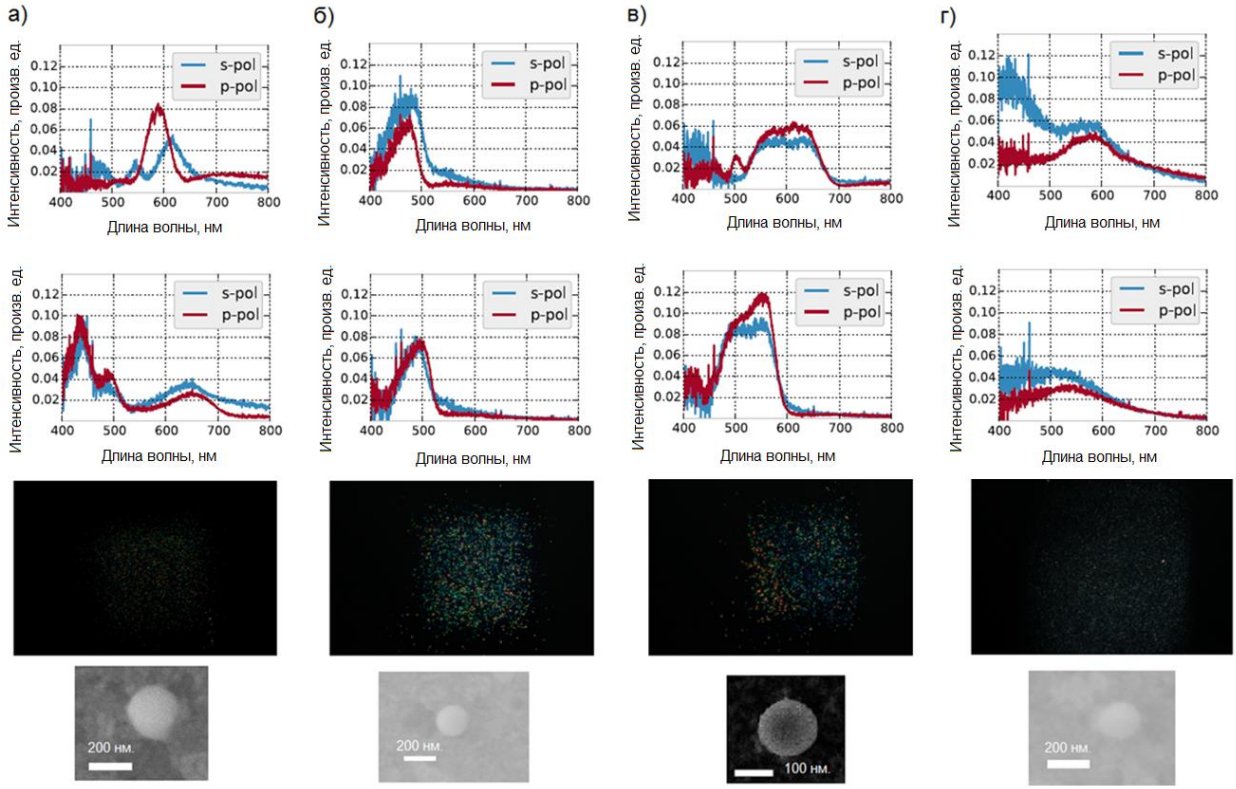


На вставке представлены микрофотография напечатанной кремниевой наночастицы, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, и ее спектр Рамановского рассеяния.

Рисунок 8 – Схема лазерной печати диэлектрических наноантенн.

Было установлено, что наноантенны кремния преимущественно обладают сферической формой, а также являются кристаллическими, о чем свидетельствуют спектры Рамановского рассеяния, обладающие выраженным острым максимумом около 518 см$^{-1}$. Спектры рассеяния, полученные в геометрии темного поля (см. рисунок 9(в)), указывают на наличие трех типов резонансов в видимом диапазоне - электрический дипольный (ED), магнитный дипольный (MD) и магнитный квадрупольный (MQ) резонансы.

В соответствии с планом исследований, была реализована лазерная печать наночастиц из тонких пленок различных диэлектрических материалов: GaP, Ge, GaAs (см. рисунок 9).



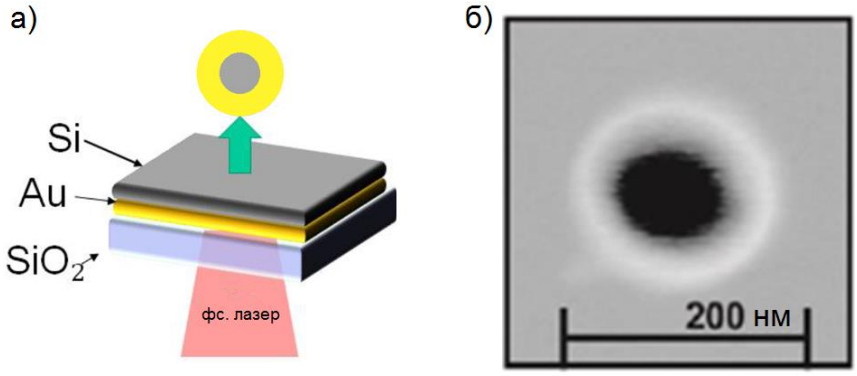
а) GaP, б) GaAs, в) Si, г) Ge. Для каждого материала приведены фотографии наночастиц, полученные в геометрии темного поля, микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, а также типичные спектры рассеяния в s- и p- поляризации.

Рисунок 9 – Результаты экспериментального исследования способов печати наночастиц из различных диэлектрических материалов.

Результаты анализа исследований показывают, что полученные наночастицы имеют преимущественно сферическую форму, а их диаметры лежат в диапазоне 50-400 нм. Например, в случае высокоиндексных кремниевых наночастиц, напечатанных из изначально аморфной подложки, диаметры полученных наночастиц лежат в диапазоне 50-200 нм. Измерения спектров рассеяния проводились в схеме темного поля, где облучение массивов выполнялось s- или p-поляризованным светом галогеновой лампы (HL–2000–FHSA) под углом падения 70 градусов от нормали к поверхности. Рассеянный сигнал был собран объективом Mitutoyo M Plan APO NIR (100x, NA=0.7), который направлял свет в коммерческий Рамановский спектрометр (Horiba LabRam HR) с охлаждаемой CCD камерой (Andor DU 420A–OE 325). Конфокальная оптическая схема была оптимизирована для анализа сигналов от отдельных наночастиц (область регистрации сигнала 3x3 мкм). Спектры Рамановского рассеяния регистрировались той же самой системой при возбуждении наночастиц линией He-Ne лазера (632.8 нм). Сканирование структуры с высокой разрешающей способностью проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss, Neon 40).

6.2 Отработка метода лазерной печати резонансных гибридных наночастиц из изготовленных многослойных пленок

В соответствии с планом исследований, был реализована лазерная печать резонансных симметричных металлодиэлектрических (гибридных) наночастиц (система ядро-оболочка) из многослойных пленок кремния (Si) и золота (Au) (см. рисунок 10).



(а) Внешний вид напечатанной гибридной наночастицы, полученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (б).

Рисунок 10 – Метод лазерной печати симметричных гибридных наночастиц типа ядро (кремний)-оболочка (золото).

Для получения таких наночастиц нами предложен новый метод, основанный на лазерной печати с одновременным отжигом двухслойной тонкой пленки Au (15 нм)/Si (60 нм) с использованием фемтосекундных лазерных импульсов, как показано на рисунке 10(а). Дополнительный 15-нм слой Au между 60-нм пленкой гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) и плавленым кварцевым стеклом обеспечивает более слабую адгезию Si слоя к подложке и при абляции приводит к формированию нанокристаллических наночастиц кремния, покрытых островковой оболочкой Au с возможным проникновением золота на границы раздела между зернами. Пленки для создания таких гибридных наночастиц изготавливались следующим образом. На стеклянную подложку наносят тонкие пленки из Au и a-Si:H. Вначале, тонкий слой (15 нм) Au осаждался на стеклянную подложку путем термического напыления. Затем он был покрыт пленками a-Si:H с толщинами от 15 до 100 нм с использованием плазменного химического осаждения из газообразного прекурсора SiH_3 (начальная концентрация водорода 10%).

Применяемая для печати симметричных гибридных наночастиц установка состояла из перестраиваемого фемтосекундного лазера (Agilent), который имеет возможность перестройки длины волны в диапазоне 1400-1600 нм, и длительность импульса 80 фс с частотой повторения 60 МГц. Энергия лазерного импульса изменялась двумя аттенюаторами, а частота следования импульсов от 1 Гц до 1 кГц варьировалась при помощи ячейки Поккельса (Pulse picker). Импульсы остро фокусировались на пленках Si/Au через объектив микроскопа (Olympus 40x) с числовой апертурой NA = 0,75 со стороны подложки. Принимающая наночастицы подложка-акцептор была

помещена над подложкой-донор с нанесенными пленками Au/Si. Режим воздействия лазерными импульсами тщательно подбирался для обеспечения того, чтобы в процессе абляции аморфный кремний перестраивался в нанокристаллический кремний. Поликристалличность абляционных наночастиц была подтверждена и измеренными спектрами комбинационного рассеяния.

Таким образом, в ходе проделанных работ были отработаны методики лазерной печати резонансных диэлектрических и гибридных наночастиц из изготовленных однослойных (GaP, GaAs, Si, Ge) и многослойных пленок, состоящих из Si и Au. Полученные результаты были представлены на конференции IEEE Comcas 2017 и опубликованы в двух статьях [34, 35].

7 Освоение метода трансфера созданных наночастиц на заданную поверхность или в коллоид

Развитие методов создание наноструктур и наносистем на их основе – одно из актуальных направлений современных нанотехнологий. Методы создания наноструктур можно разделить на три группы. Первая группа – методы, реализующие подход «сверху-вниз» [36]. Такой подход подразумевает выделение микро- и наноэлементов из большой, макроразмерной основы. Вторая группа методов производства наноструктур объединена подходом «снизу-вверх» [36]. Этот подход заключается в получении структур из меньших составных частей. Третий подход к получению микро- и наноструктур и их модификации – микро- и наноманипулирование [37]. Микро- и наноманипулирование используется как при создании разнообразных функциональных наносистем, так и при исследовании свойств одиночных нанообъектов и наносистем на их основе.

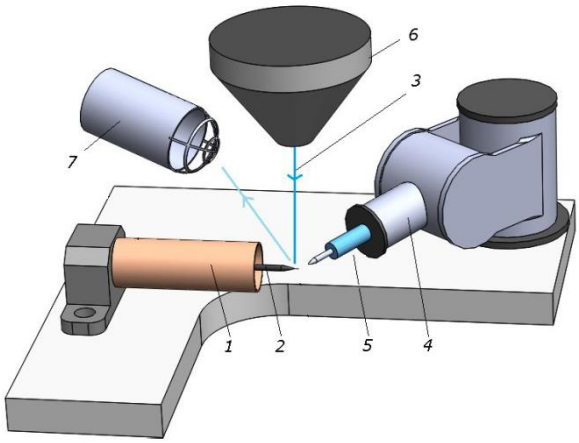
Микро- и наноманипулирование включает в себя как манипулирование множеством объектов, так и манипулирование отдельными объектами. Манипулирование множеством микро- и нанообъектов изучено довольно хорошо, известны различные методы, технически реализующие такие явления как электрофорез, диэлектрофорез, магнитофорез и прочие [38]. Однако, манипулирование отдельными нанообъектами, такими, например, как одиночные наночастицы, изучено недостаточно подробно, и в настоящее время представлено небольшим количеством методов.

Перемещение отдельных микро- и наноразмерных объектов может быть выполнено с помощью нанозондов, атомно-силовых микроскопов и фокусированных электронных пучков электронных микроскопов. Манипулирование микро- и наночастицами в атомно-силовых микроскопах основано на механическом или на электростатическом взаимодействии между отдельной частицей и зондом микроскопа [39]. Однако атомно-силовой микроскоп не позволяет наблюдать процесс перемещения в режиме реального времени. Также при использовании атомно-силового микроскопа невозможно визуализировать результат нежелательной модификации зонда. Использование электронных микроскопов позволяет избежать подобных ограничений. Методы манипулирования объектами с использованием сфокусированных электронных пучков базируются на механическом взаимодействии наночастицы и заточенного острия, расположенного на встроенном в камеру электронного микроскопа микроманипуляторе, при одновременной визуализации процесса манипулирования [40]. Стоит отметить, что при механическом воздействии на объект манипулирования возможно его повреждение. Также перемещение наноразмерных частиц может быть реализовано путем прямого воздействия на них поля сфокусированного электронного пучка. Однако, в этом случае данный метод может быть использован только для объектов находящихся в специальных условиях, таких как жидкостная ячейка [41] или расплав [42].

Исследуемый и развиваемый в ходе данного проекта метод манипулирования, основанный на комбинированном использовании острой металлической иглы и сфокусированных электронных или лазерных пучков, может быть реализован в сканирующем электронном или лазерном конфокальном микроскопах и позволяет перемещать микро- и наноразмерные объекты как в условиях вакуума, так и при атмосферном давлении. При этом процесс и результат перемещения объектов манипулирования визуализируется в режиме реального времени с высоким пространственным разрешением. Для понимания механизмов манипулирования нанообъектами создана математическая модель процесса взаимодействия нанообъекта с поверхностью подложки и острой металлической иглой в присутствии сфокусированных лазерных и электронных пучков.

Актуальность развиваемого в рамках данного проекта метода переноса массива наноструктур с сохранением его структурной и пространственной целостности за счет применения эластичных полимерных мембран и жидкостного травления по границе мембрана/подложка обусловлена необходимостью создания технологии массового производства функциональных наносистем.

Рассматриваемый метод манипулирования основывается на взаимодействии металлического острия и наночастицы в присутствии сфокусированного электронного пучка или сфокусированного лазерного излучения. На первом этапе подложка с нанообъектами для манипулирования располагается на столике образцов в вакуумной камере СЭМ. Местоположение наночастицы на исходной подложке определяется с помощью визуализации в СЭМ. Далее в область сканирования вводится металлическое острие, расположенное на интегрированном в камеру СЭМ микроманипуляторе. При этом металлическое острие не заземлено с корпусом микроскопе и заряжается под действием сфокусированного электронного пучка. Острие подводится к наночастице на расстояние менее 10 нм или вводится в соприкосновение с ней. Процесс происходит при постоянной визуализации в СЭМ. Под действием диэлектрофоретической силы наночастица «подхватывается» и фиксируется на незаземленном острие. Далее острие с объектом манипулирования может быть перемещено в заданную точку пространства, например, над другой подложкой. При соприкосновении наночастицы, расположенной на острие микроманипулятора, с подложкой может произойти «сброс» наночастицы, что завершает процесс перемещения. Все этапы манипулирования визуализируются в режиме реального времени в СЭМ. На рисунке 11 представлено схематическое изображение установки манипулирования наночастицами под сфокусированным электронным пучком.



1 - держатель образца, 2 - образец, 3 - сфокусированный электронный пучок, 4 - микроманипулятор, 5 - острие манипулятора, 6 - конденсорная линза СЭМ, 7 - детектор вторичных электронов СЭМ.

Рисунок 11 - Схематическое изображение установки для манипулирования микро- и наночастицами под сфокусированным электронным пучком.

Отметим, что подобный процесс перемещения может быть реализован при атмосферных условиях при использовании сфокусированного лазерного излучения в КЛСМ и микроманипулятора с металлическим острием, интегрированном в рабочем пространстве КЛСМ.

На рисунке 12 представлена серия СЭМ изображений, демонстрирующих процесс манипулирования одиночной Al_2O_3 частицей диаметром 200 нм. Вначале наночастица диаметром около 200 нм подхватывалась на проводящее острие, после чего располагалась в другом месте подложки. Экспериментально была продемонстрирована возможность манипулирования наночастицами, обладающими различной формы (не только сферической) и состоящими из различных материалов, включая, W, Al_2O_3, Si, Au, $BaTiO_3$ и пр.

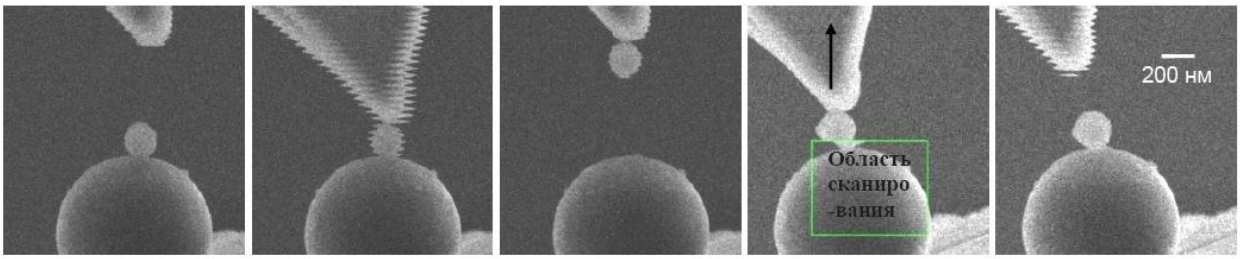


Рисунок 12 - СЭМ изображения процесса манипулирования одиночной Al_2O_3 частицей диаметром 200 нм.

Процесс взаимодействия металлического острия и наночастицы при экспозиции под сфокусированным электронным пучком можно описать следующим образом. Незаземленное металлическое острие заряжается под пучком электронов, причем процесс зарядки идет до тех пор, пока ток автоэмиссии с острия не уравновешивает ток от пучка электронов, удерживаемых в острие. Под действием электростатического поля заряженного острия наночастица на поверхности

исходной подложки поляризуется, и между острием и наночастицей возникает притягивающая диэлектрофоретическая сила, зависящая от расстояния острие-наночастица. С другой стороны, наночастица на поверхности подложки удерживается различными силами, в том числе силой Ван-дер-Ваальса, силой адгезии, электростатической силой и пр. Захват наночастицы на острие происходит при превышении диэлектрофоретический силы между острием и наночастицей над силами, действующими между подложкой и наночастицей. После перемещения острия с наночастицей в пространстве при касании наночастицы в другом месте подложки возможна ситуация, при которой нормальная компонента сил подложка-наночастица превышает нормальную компоненту диэлектрофоретической силы острие-наночастицы, что обуславливает фиксацию наночастицы на подложке.

Описанный метод позволяет создавать функциональные коллоидные зонды за счет фиксации одиночных микро- и наночастиц на вершине кремниевых кантилеверов. На рисунке 13 представлено СЭМ изображение вершины кантилевера с одиночной сферой субмикронного размера.

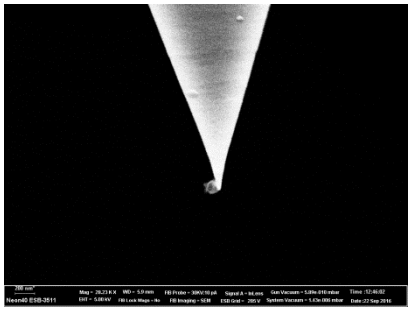


Рисунок 13 - СЭМ изображение вершины Si кантилевера с одиночной наносферой.

Отметим, что данный метод манипулирования позволяет не только создавать различные микро- и наноструктуры, но может быть использован при исследовании свойства самих наночастиц, например, оптических. Известно, что диэлектрическая проницаемость окружающей среды имеет сильное влияние на оптические свойства диэлектрических резонаторов из материалов с высоким показателем преломления. Наночастицы с высоким показателем преломления, расположенные на стеклянных подложках, характеризуются уменьшенной эффективностью рассеяния падающего света. В случае расположения наночастиц на металлических проводящих подложках наблюдается усиление рассеяния, что связано с взаимодействием электрического диполя, наводимого в наночастице, с его отражением в металле.

С использование предложенного метода переноса Si частиц на проводящие подложки было показано, что расположение Si наносферы на поверхности стекла, покрытого слоем золота, при определенных условиях приводит к более чем двукратному усилению добротности пика рассеяния оптического магнитного дипольного момента частицы, а также подавлению рассеяния, связанного с электрическим дипольным моментом.

Для изготовления коллоидного раствора резонансных кремниевых частиц мы использовали метод лазерной абляции в жидкости. Эксперимент по изготовлению коллоидного раствора кремниевых наночастиц выполнялся с использованием в качестве генератора излучения фемтосекундной лазерной установки (Avesta Project) с параметрами: длина волны - 800 нм, длительность импульса - 35 фс, энергия импульса до 2 мДж, частота следования импульса - 1 кГц. Фокусировка излучения на объект осуществлялась линзой с фокусным расстоянием 10 см, объект располагался на расстоянии от линзы на расстоянии меньше фокусного на 5-10 мм (рисунок 14).

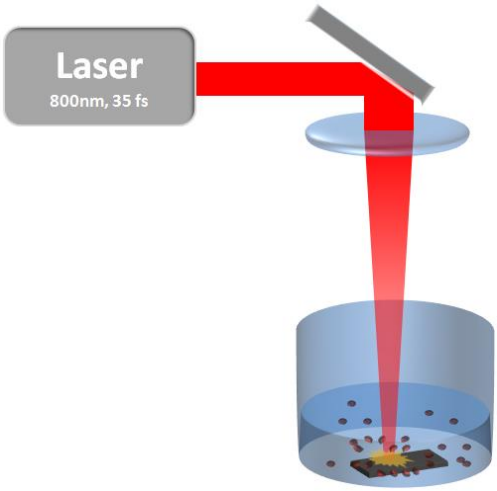


Рисунок 14 - Схема процесса получения коллоидного раствора кремниевых наночастиц методом лазерной абляции в жидкости.

В качестве мишеней использовались коммерческие монокристаллические кремниевые пластины (100). Фемтосекундные лазерные, проходя через слой жидкости, вызывали сверхбыстрый нагрев облучаемой поверхности кремния до температур выше температуры кипения кремния, производя разлёт абляционного факела, представляющего паро-капельную смесь, т.е. наночастицы различного размера (от 50 до 200 нм). Изображения наночастиц, высаженных из коллоида на графитовую мембрану и снятых при помощи просвечивающей электронной микроскопии, показаны на рисунке 15.

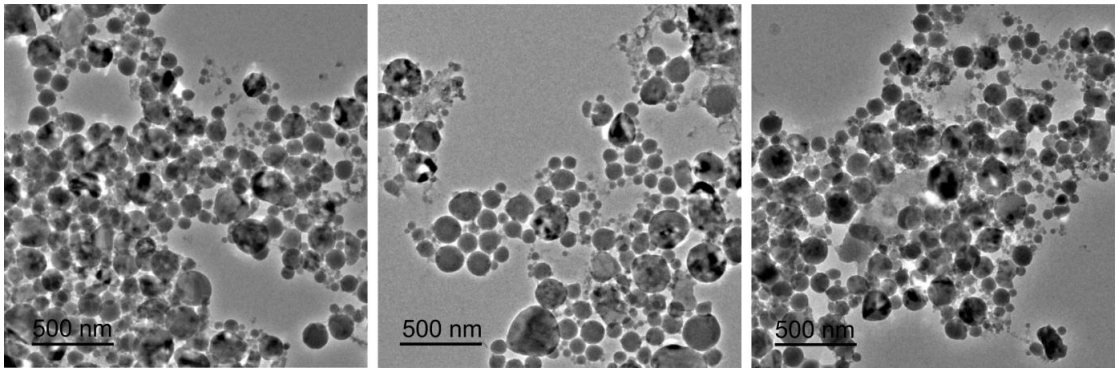
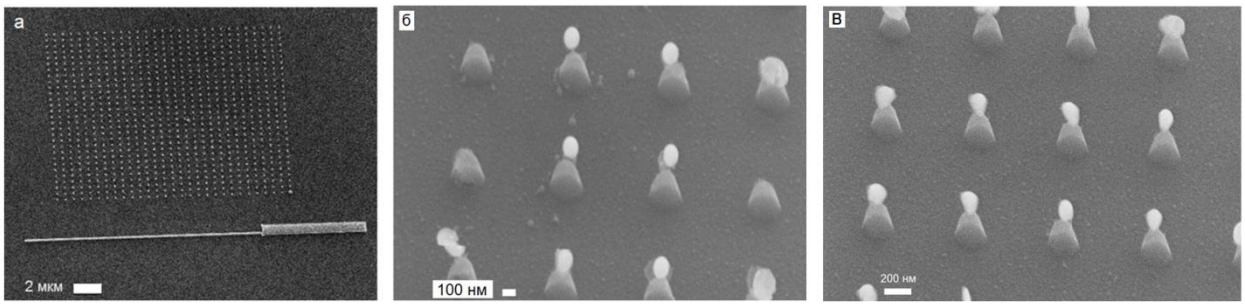


Рисунок 15- Изображения наночастиц кремния, полученных методом лазерной абляции в жидкости, снятые при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

8 Применение фемтосекундного лазерного излучения для прецизионной пост-обработки диэлектрических и гибридных наночастиц, наноструктур и метаповерхностей

В ходе работ по проекту была разработана концепция гибридной металлодиэлектрической наноструктуры, позволяющей проводить модификацию плазмонной наночастицы при помощи фемтосекундного лазерного излучения. Гибридная наночастица представляет собой плазмонную резонансную наночастицу (нанодиск), расположенный на вершине диэлектрической резонансной наночастицы (наноконус). Комбинацией методов литографии (электронно-лучевая литография, металлическое напыление, взрывная литография, газофазное химическое травление) были созданы гибридные наночастицы, размер которых: для наноконуса - радиус нижнего основания 90 нм, радиус верхнего основания 30 нм, высота 200 нм, радиус золотого нанодиска 190 нм, толщина в диапазоне 10-30 нм (см. рисунок 16(а)). Установка для лазерной модификации состояла из коммерческой фемтосекундной лазерной системы (Иттербиевый твердотельный фемтосекндный лазер TeMa-100, Avesta project). Энергия лазерных импульсов длительностью 100 фс и длиной волны 1054 нм изменялась за счет двух поляризационных ослабителей. В случае модификации наночастиц в непрерывном режиме (CW) частота следования импульсов состояла 60 МГц, в случае модификации в импульсном режиме частота следования импульсов составляла 500 Гц и формировалась при помощи ячейки Поккельса (Pulse picker, Avesta project). Лазерное излучение было сфокусировано на образце со стороны наноструктур при помощи объектива (Mitutoyo M Plan APO NIR 10x) с числовой апертурой 0.26.

В случае импульсного режима (см. рисунок 16(б)), не удалось добиться однородной модификации золотых наночастиц на большой области. В этом режиме наблюдалась модификация золотой наночастицы и удаление ее с поверхности наноконуса.



а) гибридная метаповерхность, участок гибридной метаповерхности после модификации гибридных наноструктур фемтосекундным лазерным излучением в

б) импульсном режиме, в) в непрерывном режиме.

Рисунок 16 - Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

В случае непрерывного режима, микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), отображают возможность плавной модификации формы золотой наночастицы от нанодиска к наносфере (см. рисунок 17). Основной механизм,

вызывающий изменение формы золотого нанодиска на плотностях лазерной энергии ниже порога плавления кремниевых наноконусов, может быть описан через процесс dewetting. При этом процессе форма поверхности тонкого твердого слоя меняется при нагревании так, чтобы минимизировать поверхностную энергию. Этот процесс определяется температурой и отношением ширины (d) к толщине (h) нагреваемой наночастицы, что наблюдается в эксперименте (см. рисунок 17).

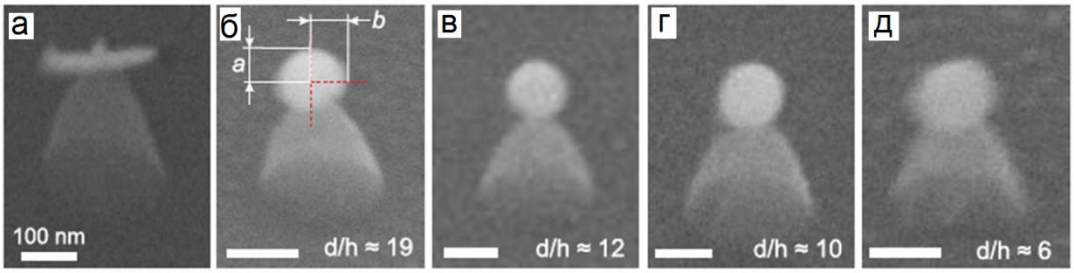
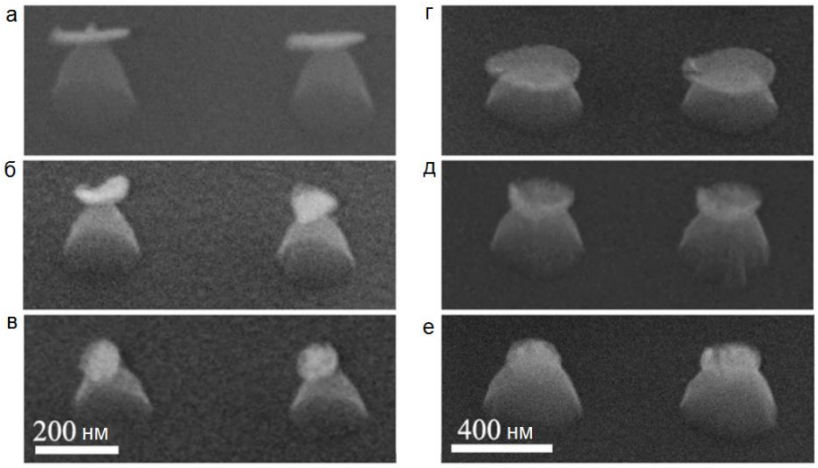


Рисунок 17 – СЭМ микрофотографии для гибридных наночастиц до (а) и после лазерной пост-обработки в непрерывном режиме с различным отношением d/h : (б) 19;(в) 12; (г) 10; (д) 6.

При этом диаметр верхнего основания кремниевого конуса оказывает существенное влияние на конечную форму золотой наночастицы. Полученные экспериментальные результаты на примере гибридной наноструктуры – димерная наноантенна (см. рисунок 18), свидетельствуют об оптимально подобранной методом численного моделирования геометрии золотой и кремниевой наночастиц для эффективной модификации золотой наночастицы от нанодиска к наносфере.



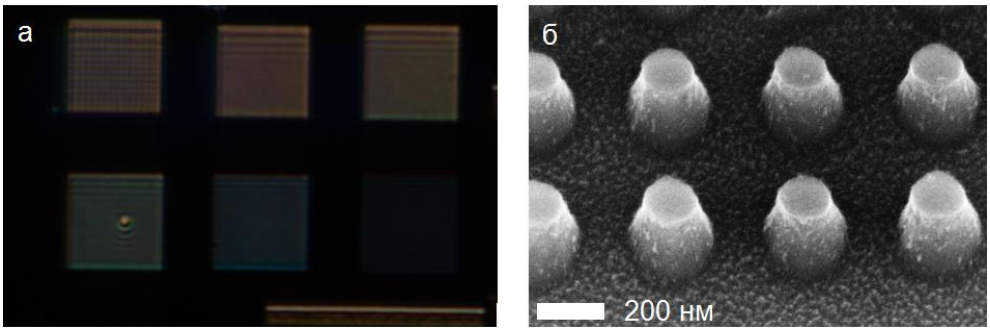
а) наноструктура с диаметром золотого нанодиска 190 нм до модификации, а также после модификации при плотности энергии б) 35 мДж/см^2, в) 70 мДж/см^2. наноструктура с диаметром золотого нанодиска 380 нм до модификации г), а также после модификации при плотности энергии д) 60 мДж/см^2, е) 76 мДж/см^2.

Рисунок 18 – СЭМ микрофотографии гибридных наноструктур (димерных наноантенн)

Стоит отметить, что конечная геометрия гибридных наночастиц и наноструктур после модификации в основном определяется плотностью энергии лазера и может значительно меняться. Например, в случае постобработки в непрерывном режиме для наноструктур с

толщиной золотого нанодиска около 10 нм, незначительное изменение формы нанодиска начинается при плотности энергии (F) более 28 мДж/см^2. Последующий рост плотности энергии до 60 мДж/см^2 приводит к существенной модификации золотого нанодиска и формированию золотой наносферы на вершине кремниевого наноконуса. Радиус золотых наносфер (R) пропорционален $\sqrt[3]{h}$, потому что объем золотой наночастицы остается постоянным в течение лазерно-индуцированного изменения формы. Превышение порогового значения плотности энергии, необходимой для модификации золотых нанодисков в наносферы, более чем на 10 мДж/см^2, ведет к плавлению кремниевых наноконусов на границе с золотыми наносферами и смещению наносфер с вершины на боковую сторону наноконусов. Лазерные импульсы $F \geq 100$ мДж/см^2 сильно нагревают как золотые наносферы, так и кремниевые наноконусы, разрушая структуру сфера–конус. В этом режиме как сферические наночастицы, предположительно представляющие собой кремниевые наносферы, покрытые слоем золота, появляются в области лазерного сканирования, так и полностью расплавленные наноструктуры.

При этом применение фемтосекундного лазерного излучения в непрерывном режиме до порога плавления материала позволяет проводить прецизионную постобработку диэлектрических наночастиц, наноструктур и метаповерхностей для изменения их кристаллической структуры. На рисунке 19 представлены примеры метаповерхностей из аморфного кремния.



а) Темнопольное изображение диэлектрической метаповерхностей из кремния с различными периодами, б) СЭМ изображение участка метаповерхности из кремния.

Рисунок 19 – Примеры метаповерхностей из аморфного кремния.

Нами проводилась прецизионная пост-обработка как отдельных диэлектрических наночастиц Si, так и метаповерхностей на их основе, для изменения кристаллической структуры из аморфной в кристаллическую, что необходимо для снижения их поглощения в видимой области. В качестве примера на рисунке 20 представлены спектры рамановского рассеяния произвольно выбранной отдельной наночастицы Si, полученные до и после прецизионной лазерной постобработки диэлектрической метаповерхности.

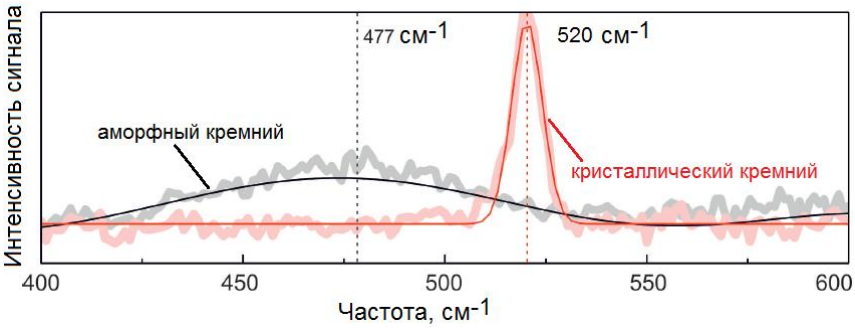


Рисунок 20 – Спектры рамановского рассеяния наночастицы Si до и после прецизионной фемтосекундной лазерной постобработки.

Также проводилась лазерная модификация олигомеров гибридных наноструктур в непрерывном режиме (см. рисунок 21). Гептамерный олигомер состоит из идентичных гексамерных гибридных наночастиц и наночастицы с отличным от них размером, расположенным посередине. Геометрические параметры конусов гексамера следующие: диаметр верхнего основания равен 60 нм, нижнее основание наноконуса Si составляет 190 нм, а высота конуса 200 нм. Что касается центрального наноконуса, то нижнее основание Si наноконуса уменьшается от 190 нм до 150 нм. Диаметр нанодиска Au равен диаметру нижнего основания наноконуса Si, что продиктовано особенностью литографического процесса создания. Толщина нанодиска Au равна d_{Au} = 30 нм.

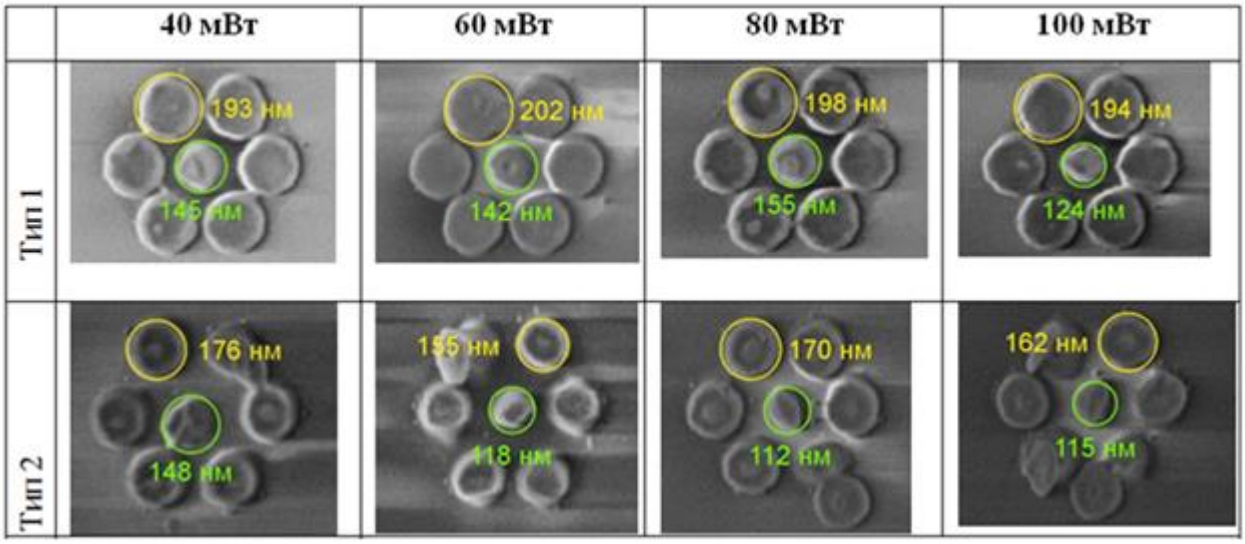


Рисунок 21 – Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа олигомеров из гибридных наноструктур с размерами олигомеров в плоскости XY. Высота по оси Z (300±40) нм.

Исследования проводились для двух типов олигомеров, отличающихся диаметром золотых дисков в гексамере. Из микрофотографий следует, что лазерное воздействие в исследованных режимах приводит к изменению золотой наночастицы, модифицируя ее форму с диска до чашеподобной структуры. Поскольку объем золота остается постоянным, мы можем получить

параметры для наночаши и наносферы золота. Для гексамера внешний и внутренний диаметры наночаши составляют 160 нм и 130 нм соответственно. Кроме того, диаметр наносферы составляет 100 нм. Для центральной наночастицы внешний и внутренний диаметры наночаши составляют 140 нм и 120 нм соответственно. Диаметр наносферы в таком случае составляет около 90 нм.

Предварительные исследования спектров рассеяния отдельных наночастиц, составляющих гибридную наноструктуру, показывают, что спектрах рассеяния отдельных наночастиц наблюдаются максимумы. Для золотой наночастицы наблюдается электрический дипольный резонанс (ED), для магнитной – электрический (коротковолновая область спектра) и магнитный (длинноволновая) MD дипольные резонансы. Изменение формы золотой наночастицы от нанодиска к наносфере при облучении лазерным излучением, приводит к сдвигу спектрального положения ED золотой наночастицы в коротковолновую область. При этом, изменение формы золотой наночастицы приводит к спектральному перекрытию плазмонного ED резонанса с MD и ED резонансами диэлектрической наночастицы, меняя оптические свойства гибридной наноструктуры в целом.

Таким образом, в ходе работ по проекту нами проведены эксперименты, доказывающие эффективность применения фемтосекундного лазерного излучения для прецизионной пост-обработки диэлектрических и гибридных наночастиц, наноструктур и метаповерхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 1 разделе были рассмотрены последние разработки в физике диэлектрических и гибридных наночастицы, метаповерхностей и систем, состоящих из наночастиц на наноконечниках ближнепольных зондов разных типов. В разделе 2 сделан обзор коммерчески доступных материалов для решения проблем биосенсоров и способов изготовления диэлектрических и гибридных биосовместимых наноструктур, их преимущества и недостатки. Приведено обоснование выбора данного направления исследования с экономической, технологической и научной позиции. В разделах с 3 по 7 были рассмотрены особенности методов формирования диэлектрических и металлических наноструктур из тонких покрытий. Раздел 3 посвящен особенностям методов газофазного осаждения диэлектрических покрытий. Были рассмотрены фундаментальные аспекты, преимущества и недостатки метода, с учетом технических возможностей оборудования, доступного коллективу. Были получены одно- и многослойные пленочные диэлектрические и гибридные структуры. В разделе 4 были продемонстрированы результаты характеризации тонких многослойных пленок методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, и спектроскопии комбинационного рассеяния. В разделе 5 приведены результаты характеризации одиночных пленок методами спектроскопии отражения. Полученные результаты позволили подтвердить высокое оптическое качество полученных пленок, что важно для дальнейшей работы с полученными пленками. В разделе 6 был продемонстрирован метод лазерной печати резонансных диэлектрических и металлических наночастиц с помощью фемтосекундных лазерных импульсов инфракрасного диапазона высокой мощности. В разделе 7 был описан метод трансфера наночастиц на различные поверхности. Было показано, что разработанный метод совместим с ранее описанным методом лазерной печати наночастиц и позволяет работать с широким диапазоном сред и поверхностей, на которые можно осуществить перенос наночастиц. В разделе 8 был описан метод прецизионной лазерной пост-обработки гибридных наночастиц при помощи фемтосукендного лазерного излучения. Данный метод позволяет осуществлять значительные модификации как одиночной гибридной наночастицы, так и их конгломератов, подтверждая высокую эффективность данного метода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Optically resonant dielectric nanostructures / Kuznetsov, Arseniy I. [et al.] // Science.–2016.–№ 354.6314.–С.2472.

2. Petryayeva, Eleonora Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing—a review/ Eleonora Petryayeva, Ulrich J. Krull // Analytica chimica acta.– 2011.–№ 706.1.–С.8-24.

3. Baffou, Guillaume Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat/ Guillaume Baffou, Romain Quidant// Laser & Photonics Reviews.– 2013.– № 7.2.– С. 171-187.

4. Maier, Stefan Alexander Plasmonics: fundamentals and applications/ S.A. Maier.–B: Springer Science & Business Media, 2007.–223 с.

5. Magnetic light / Kuznetsov, Arseniy I. [et al.]// Scientific reports.–2012.– №2.–С.00492.

6. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region / Evlyukhin, Andrey B. [et al.]// Nano letters.– 2012.– № 12.7.– С. 3749-3755.

7. Laser fabrication of crystalline silicon nanoresonators from an amorphous film for low-loss all-dielectric nanophotonics / Dmitriev, P. A. [et al.]// Nanoscale.– 2016.– № 8.9.– С. 5043-5048.

8. Resonant Raman scattering from silicon nanoparticles enhanced by magnetic response / Dmitriev, Pavel A. [et al.]// Nanoscale.–2016.– № 8.18.–С. 9721-9726.

9. Resonant Nonplasmonic Nanoparticles for Efficient Temperature-Feedback Optical Heating / Zograf, George P. [et al.] // Nano Letters.–2017.– № 17.5.– С. 2945-2952.

10. Efficient Second-Harmonic Generation in Nanocrystalline Silicon Nanoparticles / Makarov, Sergey V. [et al.]// Nano Letters.–2017.– № 17.5.– С. 3047-3053.

11. Nanoscale generation of white light for ultrabroadband nanospectroscopy / Makarov, Sergey V. [et al.]// Nano Letters.–2017.–№ 18(10).–С. 535-539.

12. White light emission from silicon nanoparticles / Zhang, Chengyun [et al.] // arXiv preprint arXiv:1703.10287.–2017.–С.1-23.

13. High-efficiency dielectric Huygens' surfaces / Decker, Manuel [et al.] //Advanced Optical Materials.–2015.–№ 3.6.–С. 813-820.

14. Enhanced third-harmonic generation in silicon nanoparticles driven by magnetic response/ Shcherbakov, Maxim R. [et al.] // Nano letters.–2014.–№ 14.11.–С. 6488-6492.

15. Enhanced third harmonic generation in single germanium nanodisks excited at the anapole mode /Grinblat, Gustavo [et al.]// Nano letters.–2016.–№ 16.7.–С.4635-4640.

16. Efficient Third Harmonic Generation and Nonlinear Subwavelength Imaging at a Higher-Order Anapole Mode in a Single Germanium Nanodisk /Grinblat, Gustavo [et al.]// ACS nano.–2016.–№11.1.–С.953-960.

17. High-Q supercavity modes in subwavelength dielectric resonators / Rybin, Mikhail V. [et al.] // arXiv preprint arXiv:1706.02099.–2017.–С. 20-35.
18. Magnetic and electric hotspots with silicon nanodimers / Bakker, Reuben M. [et al.] // Nano Letters.–2015.–№ 15.3.–С. 2137-2142.
19. Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion /Caldarola, Martín [et al.]// Nature communications .–2015.–№ 6.–С.1-8.
20. Fabrication of Hybrid Nanostructures via Nanoscale Laser-Induced Reshaping for Advanced Light Manipulation / Zuev, Dmitry A. [et al.]// Advanced Materials.–2016.–№ 28.16.–С.3087-3093.
21. Enhanced Second-Harmonic Generation from Sequential Capillarity-Assisted Particle Assembly of Hybrid Nanodimers /Timpu, Flavia [et al.]// Nano letters.–2017.–№ 17.9.–С. 5381-5388.
22. Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities / Chikkaraddy, Rohit [et al.]// Nature.–2016.–№ 535.7610.–С.127-130.
23. Metal-dielectric nanocavity for real-time tracing molecular events with temperature feedback Milichko, Valentin A. [et al.]// Laser & Photonics Reviews.–2017.–№12.–С.1700227.
24. Light-Induced Tuning and Reconfiguration of Nanophotonic Structures /Makarov, Sergey V. [et al.]// Laser & Photonics Reviews.–2017.–№ 11.–С. 1700108.
25. Coherent anti-Stokes Raman scattering with single-molecule sensitivity using a plasmonic Fano resonance / Y. Zhang [et al.] // Nature Communications.–2014.–№ 5.–С. 4424.
26. A review of fiber-optic biosensors / A. Leunga, M. Shankar, R. Mutharasan // Sensors and Actuators B: Chemical.–2007.–№ 125.–С. 688-703.
27. Fabrication of low-cost electronic biosensors / A.N. Sokolov, M.E. Roberts, Z. Bao // Materials Today.–2009.–№ 12.–С. 12-20.
28. Inkjet printing of the chromogen free oxidase based optical biosensors / S.M. Safaryan [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical.–2017.–№ 251.–С. 746-752.
29. Optically resonant dielectric nanostructures / A.I. Kuznetsov [et al.] // Science.–2016.–№ 354.–С. 846.
30. Probing the magnetic field of light at optical frequencies / M Burresi [et al.] // Science.–2009.–№ 326.–С. 550-553.
31. Metal-dielectric nanocavity for real-time tracing molecular events with temperature feedback / V.A. Milichko [et al.] // Laser and Photonics Reviews.–2017.–С. 1700227.
32. Laser fabrication of crystalline silicon nanoresonators from an amorphous film for low-loss all-dielectric nanophotonics / P.A. Dmitriev [et al.] // Nanoscale.–2016.–№ 8.–С. 5043-5048.
33. Fabrication of hybrid nanostructures via nanoscale laser-induced reshaping for advanced light manipulation / D.A. Zuev [et al.] // Advanced Materials.–2016.–№ 28.–С. 3087–3093.

34. Hybrid nanocavity for molecular sensing / Milichko,Valentin A. [et al.] // IEEE Xplore.–2017.
35. Nanoscale optical high-temperature sensor / Zograf, George P. [et al.] // IEEE Xplore.–2017.
36. Introduction to nanoscience / G. L. Hornyak [et al.].–L.: CRC press, 2008.–1640.
37. Sitti, M. Survey of nanomanipulation systems / M. Sitti // Nanotechnology: Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on.–W: IEEE, 2001.–C.75-80.
38. Watarai, H. Continuous Separation Principles Using External Microaction Forces / H. Watarai // Annual Review of Analytical Chemistry.–2013.–№6.–C. 353-378.
39. Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures / S. Kim [et al.] // Nanotechnology.–2011.№–22.–C.115301.
40. Micromanipulation system using scanning electron microscope /Y. Nakazato [et al.] // Microsyst. Technol.–2009.–№15.–C.859–864.
41. Electron Beam Manipulation of Nanoparticles / H. Zheng [et al.] // Nano Letters.–2012.–№12.–C.5644−5648.
42. Oleshko, V.P. Application of valence electron energy-loss spectroscopy and plasmon energy mapping for determining material properties at the nanoscale / V.P. Oleshko, J. M. Howe // Ultramicroscopy.–2011.–№ 111.–C. 1599–1606.