

P18-2002-230

В. Ф. Реутов, С. Н. Дмитриев

ИОННО-ТРЕКОВАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Направлено в «Российский химический журнал —
ЖРХО им. Д. И. Менделеева»

Введение

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества - макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных наноструктур (нанокристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами [1]. Нанокристаллические материалы находят широкое применение в биомедицине, химии, физике, электронике и материаловедении. Области их применения постоянно расширяются.

Подавляющее большинство исследований нанокристаллических материалов так или иначе сосредоточено вокруг нескольких проблем. Приоритетная из них связана с получением наноматериалов и включает в себя как научные, так и технологические аспекты. Структура и дисперсность (распределение наночастиц по размерам), а следовательно, и свойства нанокристаллических материалов зависят от способа их получения.

Среди развиваемых в настоящее время способов синтеза различных по морфологии и свойствам наноструктур в твердых телах особое место отводится т.н. ядерной технологии, включающей направление изучения процессов формирования и практического применения ионных (ядерных) треков. Техника основана на уникальном явлении, когда высокоэнергетичные тяжелые ионы индуцируют очень узкий латентный трек, содержащий высокоразупорядоченную зону диаметром около 5-10 нм [2- 4].

Предельно высокая объемная концентрация треков в матрице твердого тела позволяет формировать на их основе наноструктуры в объектах наноэлектроники, плотность которых в 100-1000 раз выше, чем предельно достижимая в настоящее время.

Возможно селективно вытравливать эти зоны, в результате чего образуются каналы с высоким аспектным отношением (диаметр к ширине) до 1000. Полые или почти пустые трековые области могут легко заполняться атомами практически любого сорта, например, за счет их гальванического осаждения или термической миграции из матрицы. Уникальные оптические [5,6], электронные [7] и магнитные [8,9] свойства таких структур могут привести к появлению нового поколения электронных и оптоэлектронных наноразмерных приборов.

Перспективной является возможность использования трековой нанотехнологии для увеличения критических токов и магнитных полей в ВТСП-керамиках, для формирования квантовых точек и квантовых проволок в изоляторах, для формирования ферромагнитных наноразмерных проволок в парамагнитных материалах, увеличения адгезии металлических слоев к полимерам и др.

Именно эти обстоятельства стимулировали развитие ионно-трековых технологий на ускорительной базе ядерно-физических центров Германии, Франции, Бельгии и США.

В России аналогичные работы развиваются в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований, где проводятся работы с использованием ускорительной базы по следующим направлениям:

- фундаментальные исследования особенностей формирования ионных треков в конденсированных материалах,
- формирование металлических наноструктур (нанопроволочки, субмикронные трубочки, поверхностные нанокластеры) с использованием «шаблонной» технологии на базе трековых мембран.

Фундаментальные аспекты формирования ионных треков в твердых телах

Независимо от типа твердого тела (металл, полупроводник, диэлектрик, полимер) быстрая частица, попадая в него, вовлекается в непрерывный процесс

взаимодействия с его атомами и электронами, передавая им свою энергию. При этом возможны три основных процесса взаимодействия:

- возбуждение электронов мишени и энергетическая релаксация в атомах мишени (т.н. неупругая часть потери энергии);
- прямой переход кинетической энергии к атомам вещества (упругая часть потери энергии);
- имплантация чужих атомов (стабильных или радиоактивных) внутрь материала (ионное легирование).

Для быстрых ионов с кинетической энергией более 1 МэВ/нуклон интенсивность выделения энергии в электронную подсистему в 10^3 - 10^4 раз превышает выделение энергии в ядерную подсистему. Эта величина может составлять несколько МэВ/мкм. Высокая скорость выделения энергии в электронную подсистему увеличивает вклад электронных возбуждений и инициирует ряд специфических «эффектов» радиационного повреждения таких, как, например, формирование ионных треков, в области которых могут инициироваться процессы: локального плавления, аморфизации, создания необычных фаз (фазы высокого давления), генерация ударных волн и разрушение материала.

Благодаря своим размерам (диаметр – единицы нанометров, длина – десятки-сотни микрометров) и возможным вышеописанным состояниям материала в области ионных треков последние эффективно влияют на физико-механические свойства облучаемого вещества.

Ионные треки экспериментально были обнаружены более 40 лет тому назад [10]. Однако до сих пор нет согласованного объяснения этого явления. Одни авторы считают, что ионные треки образуются в результате создания в них высоких температур (модель термопика). Другие – придерживаются механизма т.н. «кулоновского взрыва». При этом предполагают т.н. пороговую величину потери энергии частиц на ионизацию, выше которой материал становится чувствительным к образованию ионных треков

Экспериментально ионные треки зафиксированы в ограниченном классе материалов, в частности, в диэлектриках, полимерах, в некоторых металлических сплавах и полупроводниках [4]. К сожалению, в ряде практически важных металлов и сплавов, а также в кремнии пока не удалось сформировать трековую структуру. В этой связи предпринимаются попытки изменением геометрических размеров и/или фазово-структурного состояния этих материалов получить экспериментальный факт образования в них ионных треков.

В ЛЯР им. Г.Н.Флерова (ОИЯИ) проводятся соответствующие исследования по изучению роли этих параметров твердого тела на формирование в них ионных треков. В качестве объекта используется кремний, как базовый материал электронной промышленности.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены свидетельства формирования ионных треков в тонкой кристаллической пластинке кремния не только в результате облучения высокоэнергетичными (710 МэВ) тяжелыми ионами Bi^+ (рис.1а), когда величина ионизационных потерь энергии составляет около 20 МэВ/мкм, но и после облучения ионами Kr^+ с $E=245$ МэВ (около 10 МэВ/мкм) (рис.1б). В последнем случае траектория движения ионов криптона была параллельна поверхностям тонкой (0,2 мкм) пластины кремния.

Неожиданным явилось и образование видимых в ПЭМ одномерных наноразмерных структурных особенностей вдоль траектории движения низкоэнергетичных (17 кэВ) ионов гелия в аморфном слое кремния, насыщенного атомами гелия до концентрации около 10 ат.% (рис.1в).

Эти результаты еще раз свидетельствуют о важной роли в образовании дефектной структуры вдоль траектории движения заряженных частиц не только величины ионизационных потерь, но также как геометрического размера, так и структурно-фазового состояния материала мишени, в частности, например, наличия высокой концентрации газа.

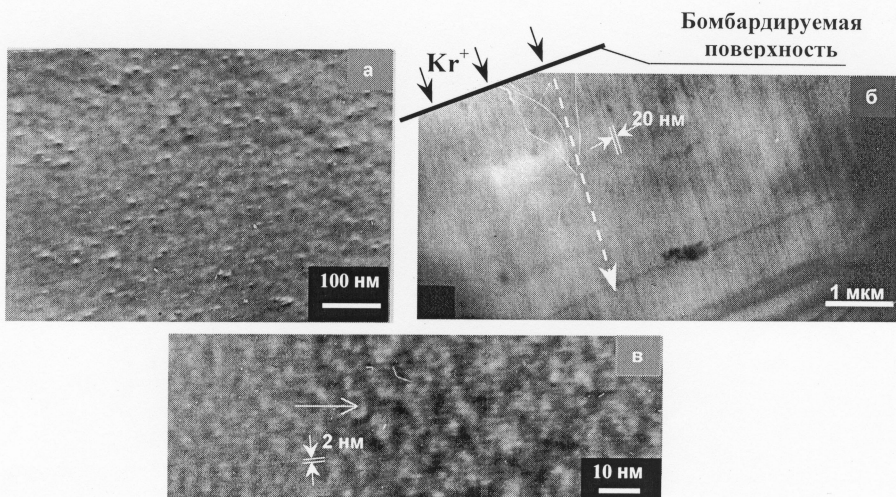


Рис.1. ПЭМ-изображения ионных треков в кремнии: а - планарное облучение ионами Bi с энергией 710 МэВ (10^{12} см $^{-2}$), б – облучение в геометрии “cross-section” ионами Kr с энергией 245 МэВ (10^{13} см $^{-2}$), в - облучение в геометрии “cross-section” ионами He с энергией 17 кэВ (5×10^{17} см $^{-2}$)

Прикладные аспекты использования ионных треков в нанотехнологиях

В последнее время проявляется повышенный интерес к использованию ионных треков для формирования одномерных (с высоким базовым размерным отношением) наноструктур из различных материалов, в частности, из металлов и сплавов в виде нанопроволочек и микротрубочек, с помощью т.н. шаблонной технологии. С этой целью в качестве пористой матрицы-шаблона рассматривается возможность использования травленных треков в полимерных материалах [11].

Техника травленных треков - это уникальный инструмент для производства статистически распределенных отверстий (пор) на заданной площади в полимерных материалах. Начальный диаметр пор около 10 нм и увеличивается линейно со временем травления. Длина пор зависит только от толщины используемых полимерных пленок и составляет от единиц до 100 мкм. Геометрические формы травленных каналов могут быть самыми многообразными, например цилиндрическими, коническими, бутылкообразными и т.п., и зависят не только от условий облучения, но и технологии травления. В качестве полимерных материалов наибольшее применение нашли полиэтилентерефталатовые пленки (ПТФ).

Поскольку интерес к использованию «шаблонной» нанотехнологии на базе трековых мембран проявился лишь в конце 90-х годов, когда они стали реально рассматриваться как объекты для их практического использования с целью синтеза одномерных монодисперсных наноструктур для различных аспектов применения в нано- и субмикроструктурной технике, то многие инструментальные и технологические аспекты этого направления находятся лишь в начальной стадии развития.

Реплики с травленных треков, полученные путем гальванического осаждения в них металлов, являются первым шагом для развития такой микротехнологии на базе трековых мембран. Гальваническое осаждение металлов в нанометрические каналы трековых мембран, естественно, связано с определенными проблемами зарождения и роста монокристаллического осадка.

Среди них рассматриваются такие проблемы, как способность заполнения трековых каналов электролитом, степень обмена электролита в микрообласти осаждения, особенности поведения газообразных продуктов электрохимической реакции, а также роль напряженности электрического поля в каналах.

В последние годы разработан ряд оригинальных методик синтеза металлических нанопроволочек [12] и микротрубочек [13] на базе трековых мембран, а также формирования металлических нанокластеров на поверхности различных твердых тел [14].

В качестве примера их практической реализации использовались трековые мембраны из полиэтилентерефталатовой пленки толщиной 10 мкм, облученной ионами Kr^+ с энергией 210 МэВ флюенсом от 10^7 до 3×10^9 см⁻² на циклотроне У-400 ЛЯР ОИЯИ.

Мембрана после обработки ультрафиолетом травилась в 1,9N NaOH при 80⁰С в течение различного времени в зависимости от требуемого диаметра каналов в интервале 10-1000 нм. Различные геометрические профили травленных каналов по толщине трековой мембраны получались как с помощью использования поверхностно-активных веществ, так и с помощью метода газоразрядного травления.

Индивидуальные нанопроволочки. С целью синтеза индивидуальных проволочек нано- и субмикронного диаметра, длиной в пределах толщины используемых трековых мембран, необходимо сформировать центр зарождения гальванического осадка непосредственно в каналах мембраны на одной из ее поверхностей. Это достигается путем вакуумного напыления на неё тонкого (50-100 нм) слоя металла, в основном меди.

Электрохимическое осаждение меди в каналы трековых мембран осуществлялось в электролите $CuSO_4 \times 5H_2O$ (70 г/л) + H_2SO_4 (175г/л) + H_2O (до литра) в гальваностатическом режиме при комнатной температуре.

Трековая мембрана с напыленным металлическим слоем закрепляется в электролитической ячейке таким образом, чтобы напыленный слой имел электрический контакт с металлическим кольцом, находящимся под отрицательным потенциалом (катод). Затем она прижимается металлическим цилиндром, служащим анодом, и помещается в электрохимическую ячейку с соответствующим электролитом.

После окончания процесса формирования металлической реплики (МР) её извлекают и промывают в проточной воде. Освобождение МР от мембраны осуществляют путем растворения последней соответствующим растворителем, например, в растворе щелочи при 70-80 °С. После полного растворения мембраны металлическая реплика промывается водой и нанопроволочки отфильтровываются через фильтр, в качестве которого могут быть использованы трековые мембраны.

Необходимым условием при выборе электролитов является хорошая смачиваемость ими соответствующих полимерных пленок, из которых изготавливаются трековые мембраны. В противоположном случае необходимо в электролит добавлять различные поверхностно-активные вещества.

Естественно, используя соответствующие электролиты, можно проводить гальваническое осаждение большого класса чистых металлов и их сплавов. Так, например, заполнением каналов магнитными материалами, такими как Fe, Co, Ni, или комбинациями этих металлов получают мембраны с нанопроволочками из одного металла или с мультислоями из различных металлов [15].

Различная комбинация полимера и металла производится с целью использовать такие композиты для получения устройств, в которых электрические и магнитные свойства могут изучаться, контролироваться и оптимизироваться.

На рис.2 приведены ПЭМ-изображения характерных профилей нано- и субмикронных медных проволочек.

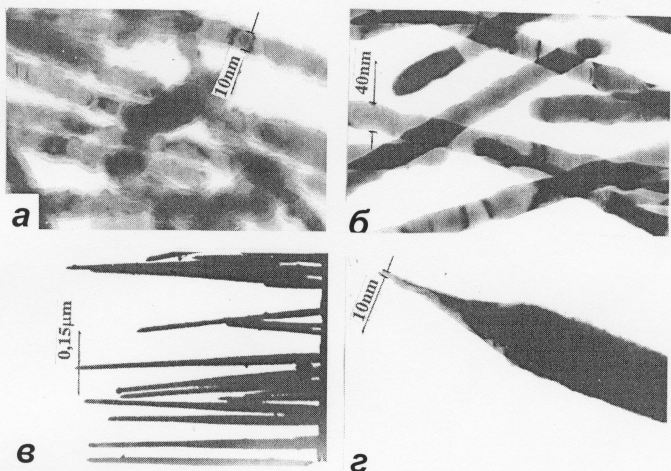


Рис.2. ПЭМ-изображения профилей индивидуальных медных нанопроволочек :
 а, б - цилиндрические, в - конические, г - бутылкообразные

Нанопроволочки на массивной основе. В ряде случаев практического применения, связанного с необходимостью значительного (в десятки-сотни раз) увеличения поверхностной активности объекта, например, увеличения излучательной, поглощающей, абсорбционной или десорбционной способностей и т. п., необходимо формировать нанопроволочные структуры на массивной подложке (т. н. металлические микрощетки). Подобные системы, например, способны поглощать определенные длины волн электромагнитного излучения и могут использоваться в качестве микроволновых фильтров при производстве экранов для микроволновых печей и мобильных телефонов.

Основная проблема формирования МР на массивной подложке - это необходимость обеспечения условий вакуумно-плотного контактирования поверхностей мембраны и подложки. Подобные условия реализованы нами в

работе [12] в случае подготовки объектов для ПЭМ-порометрии (ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия) нанометрических травленных каналов в трековых мембранах. Однако эти условия применимы только для малых площадей сферического профиля.

Для формирования МР на больших площадях используется предварительное вакуумное напыление тонкого металлического слоя на одну из поверхностей мембраны. Затем мембрана с напыленным металлическим слоем накладывается на поверхность металлической (или металлизированной) массивной подложки и за счет создания соответствующего разряжения между ними обеспечивается вакуумно-плотное взаимное прижатие.

На рис.3 приведено характерное РЭМ-изображение субмикрометрических медных проволочек на массивной медной подложке.

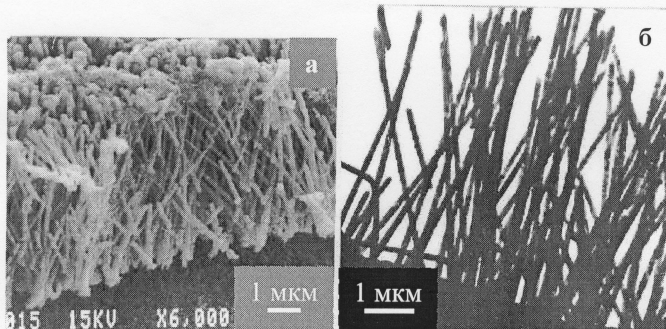


Рис.3. РЭМ (а)- и ПЭМ (б)-изображения медных нанопроволочек на массивной медной подложке

Формирование металлических микротрубочек. Микротрубочки строго фиксированных размеров, характеризующиеся высоким значением величин отношения их длины и диаметра, могут найти широкое применение для производства различных сенсорных устройств и могут служить компонентами в электронных и оптоэлектронных приборах [16], в системах дифференциального пропускания анионных или катионных молекул, датчиках микровибраций, химических детекторах («искусственный нос»), биосенсорах, использоваться при производстве микроконтейнеров для медицинских препаратов, токсичных и радиоактивных веществ и т.д.

Основной проблемой формирования металлических микротрубочек является обеспечение продолжительного по времени условия преимущественного пристеночного осаждения металла в каналах мембраны. С этой целью авторы [17,18] использовали т.н. "молекулярный закрепитель", который связывается не только с поверхностью канала мембраны, но и с осаждаемым металлом за счет химабсорбции. Однако авторам не удалось обеспечить условия формирования микротрубочек по всей длине канала.

Нами предложен иной подход к реализации условий получения микротрубочек из различных металлов длиной, по крайней мере, сопоставимой с толщиной трековой мембраны [13].

Прежде всего необходимо было создать условия для пристеночного зарождения металлического осадка. Эти условия обеспечиваются вакуумным напылением металлического слоя перпендикулярно поверхности трековой мембраны, когда напыленная пленка металла образуется не только по поверхности мембраны, но и внутри входных поверхностей каналов. Если теперь обеспечить условия принудительного движения через каналы мембраны ионов металла вместе с электролитом, то возможно возникновение отрицательного потенциала на поверхности канала [19], а следовательно, пристеночного закрепления осаждаемого металла.

Реализация описанных выше условий позволила формировать металлические микротрубочки на базе трековых мембран по всей их толщине.

На рис.4 приведено РЭМ-изображение медных микротрубочек диаметром 0,8 мкм и длиной 10 мкм. Отметим, что с целью доказательства их трубчатого строения создавались условия для их разрушения при создании поперечного сечения трековой мембраны.

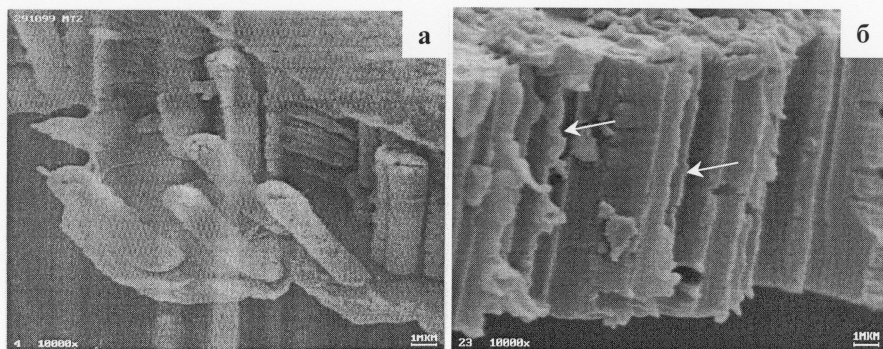


Рис.4. РЭМ-изображения медных субмикронных трубочек: а – неразрушенные микротрубочки, б – после разрушения вместе с трековой мембраной

Металлические нанокластеры на поверхности твердых тел. Известны многочисленные способы нанесения металла на поверхность твердых тел. Однако формирование дискретных металлических нанокластеров заданного и воспроизводимого размера и плотности представляет сложную научно-техническую проблему. На основе использования металлических ансамблей нанопроволочек в качестве ансамбля электродов нано- и субмикронных размеров на массивной подложке развит метод электроэрозионного формирования металлических нанокластеров на поверхностях любых твердых тел (металлических, полупроводниковых, полимерных и т.п.).

В качестве материала металлических реплик-нанoeлектродов могут быть любые чистые металлы или их сплавы, способные к гальваническому осаждению. Диаметр «электродов», их плотность, длина и геометрический профиль определяются соответствующими параметрами каналов в трековой мембране.

Нами разработаны принципы электроэрозионной обработки поверхности электропроводящих, диэлектрических и полупроводниковых материалов с помощью подобных металлических реплик-нанoeлектродов [14].

Система электроэрозионной обработки твердых тел включает источник низковольтного импульсного напряжения, нанoeлектроды в качестве анода, находящиеся либо в массиве ТМ, либо без нее, а также обрабатываемый объект (катод).

Для осуществления переноса заданного количества материала нанoeлектродов (анода) они подводятся к обрабатываемой поверхности твердого тела (катада) и включается генератор соответствующего импульса напряжения. При импульсе напряжения в пространстве между нанoeлектродами и обрабатываемой поверхностью (катодом) развивается электрическая дуга или искра. В результате действия дуги или искры «горячие» микрокапли материала нанoeлектродов переносятся на обрабатываемую поверхность объекта. Из-за их высокой температуры они «вплавляются» в его поверхность, формируя на ней соответствующий ансамбль металлических кластеров. Заметим, что вышеописанный процесс может осуществляться в любой окружающей среде (вакуум, жидкость или газ).

Естественно, размер металлических кластеров и их плотность на обрабатываемой поверхности определяются соответствующим диаметром и плотностью микроэлектродов в ансамбле, а также величиной и длительностью импульса.

На рис.5а-г приведены электронно-микроскопические изображения медных кластеров субмикронного размера на поверхностях Al, Mo, Si и

полиэтиленовой пленки. В данном эксперименте использовались наноэлектроды с диаметром 0,17 мкм, длиной 10 мкм и плотностью $3 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$.

На рис.5д приведен спектр рентгеновского анализа кластера размером около 0,1 мкм на поверхности Si, свидетельствующий о том, что он является медным кластером.

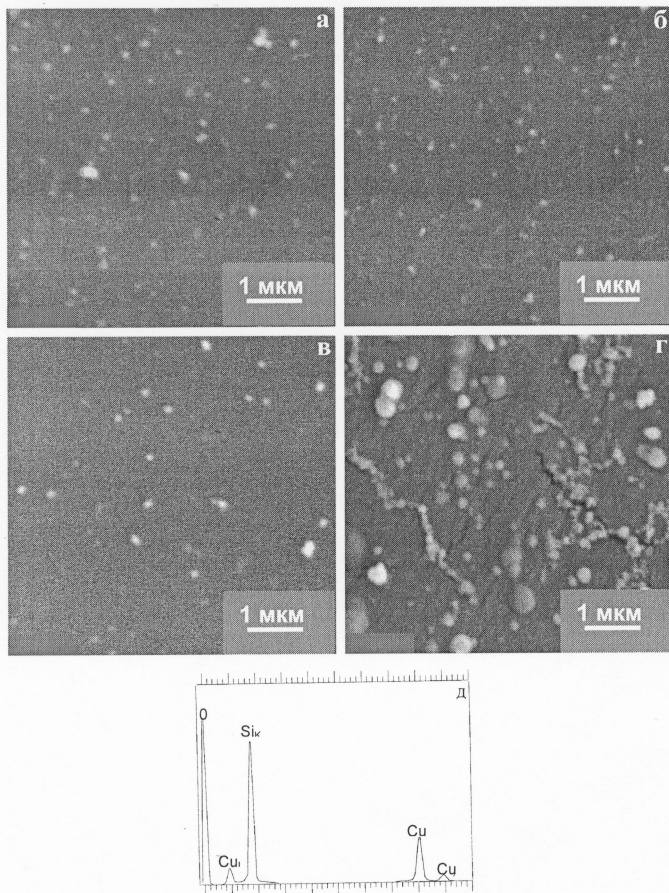


Рис.5. РЭМ-изображения медных нанокластеров на поверхности Al (а), Mo (б), Si (в) и тефлоновой пленки (г), д – рентгеновский спектр медного кластера на поверхности Si

Заключение

Таким образом, ионно-трековая технология, основанная на осаждении в каналы трековых мембран различных материалов, свидетельствует о её перспективной возможности использования при производстве наноматериалов широкого назначения.

Более того, она представляет широкие возможности модификации материалов в микро- или нанотехнологиях. В связи с этим она имеет большой шанс стать одной из технологий, интегрирующей макро- и наноструктурную инженерию.

Перспективы развития данной технологии связываются не только с реализацией возможности формирования ионных треков в различных материалах, но и с получением наноструктур еще меньшего диаметра с целью изучения влияния размерного фактора на различные физико-химические и механические свойства.

Наконец, ясно, что если практическое применение реализуется, то потребуется развитие способов массового производства наноструктур. В этой связи необходима разработка способа их получения по т.н технологии "rolle-to-rolle", аналогичного уже развитому в ЛЯР им. Г.Н.Флерова для массового производства трековых мембран.

Литература

1. Гусев А.И. УФН. 1998, т.168,1, с.55-83.
2. Fleischer R.L., Price P.B. Walker R.M. Nuclear track in solids principles & Application. 1975. Berkeley-Los Angeles-New York-London.
3. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР. 1984, 4, с.35-48.
4. Fleisher R.L. MRS Bulletin. December, 1995 p.17-19.
5. Foss C.A., Homyak G.L., Stockert J.A., Martin C.R. J. Phys. Chem. 1992, 96, p.7497-7503.

6. Preston C.K., Moskvits M.J. J. Phys. Chem. 1993, 97, p.8495-8499.
7. Masden J.T., Giordno N. Phys.Rev. 1987, B36, p.4197-4201.
8. AlMawiawi D., Coombs N., Moskvits M.J. J.Appl. Phys. 1991, 70, p.4421-4424.
9. Whitney T.M., Jiang J.S., Searson P.C., Chen C.L., Science 1993, 261, 1316-1319.
10. Silk E.C.H., Barnes R.S.. Phil.Mag. 1959, 4, p.970-973.
11. Fischer B.E., Spor R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids. Rev.Mod.Phys. October 1983, 55, 4, p.907-948.
12. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н., Сохацкий А.Н. Способ получения металлической реплики для анализа нанометрических каналов в трековых мембранах. Патент РФ № 2115915, 23.07.96.
13. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. Способ изготовления субмикронных трубчатых металлических реплик с трековых мембран. Патент РФ, № 2156328, 25.12.98.
14. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. Система многостержневых электродов наносубмикронных диаметров для электроэрозионной обработки поверхности твердых тел. Патент РФ, № 2186663, 2002 г.
15. Dionde A., Meier J.P., Doudin B., Anserment J. Ph. Appl.Phys. Letters. 1994, 65, 23, p.3019-3021.
16. Cavicahi R.E., Silsbec P.H. Phys. Rev. Lett. 1984, 52, p.1403-1406.
17. Martin C.R., Van Dyke L.S., Liang Z.Cai. J.Am.Chem.Soc. 1990, 112, p.8976-8979.
18. Brumlik C.J., Martin C.R. J.Am.Chem.Soc. 1991, 113, p.3174-3177.
19. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Монографический сборник экспериментальных исследований под рук.И.И.Жукова, Москва-Ленинград, АН СССР, 1956, 352с.

Получено 4 октября 2002 г.

В последнее время проявляется повышенный интерес к использованию ионных треков для формирования из различных материалов одномерных наноструктур в виде нанопроволочек и микротрубочек с помощью т. н. шаблонной технологии. Реплики с травленных треков, полученные путем гальванического осаждения в них металлических атомов, являются первым шагом для развития такой микротехнологии на базе трековых мембран.

В ряде случаев практического применения, связанного с необходимостью значительного (в десятки-сотни раз) увеличения поверхностной активности объекта, необходимо формировать нанопроволочные структуры на массивных подложках.

Металлические микротрубочки строго фиксированных размеров могут найти широкое применение для производства различных сенсорных устройств, микроконтейнеров для медицинских препаратов, токсичных и радиоактивных веществ и т. д.

В работе представлены результаты разработок методов синтеза металлических нанопроволочек и микротрубочек на базе трековых мембран, а также формирования металлических нанокластеров на поверхности различных твердых тел.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2002

Перевод авторов

Particular interest has recently appeared to the use of ionic tracks for the formation from various materials one-dimensional nanomicrostructures such as nanowires and microtubes, with the help of the so-called templet technology. The replicas obtained from etched tracks by way of a galvanic deposition of metal atoms in them are the first step for the development of such a nanotechnology on the basis of track membranes.

In a number of cases of practical application, it is necessary to form a nanowire structure on massive substrates (the so-called metal microbrushes). It is connected with a necessity of considerable (dozens, hundreds times) increase of the surface activity of the object.

Metal microtubes of strictly fixed sizes can find wide application for production of various sensor devices, microcanisters for medicines, toxiferous and radioactive substances, etc.

The results of the developments of methods for synthesizing metal nanowires and microtubes on the basis of track membranes as well as the formation of metal nanoclusters on the surface of various solids are presented.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2002

Редактор *М. И. Зарубина*
Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 23.10.2002.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 0,86. Тираж 270 экз. Заказ № 53585.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www1.jinr.ru