

УДК 539.21

Ионно-трековая нанотехнология

В. Ф. Реутов, С. Н. Дмитриев

ВАЛЕРИЙ ФИЛИППОВИЧ РЕУТОВ — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ). Область научных интересов: физика радиационного повреждения, радиационная физика твердого тела, трековая нанотехнология.

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ДМИТРИЕВ — доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора ЛЯР им. Г. Н. Флерова ОИЯИ. Область научных интересов: радиационная химия, радиационная физика полимеров, трековая нанотехнология.

141980 Дубна, Московская обл., ОИЯИ, тел./факс (221)65-955, E-mail: reutov@nrsun.jinr.ru.

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 так называемой ядерной технологии, включающей изучение процессов формирования и практического применения ионных (ядерных) треков. Техника основана на уникальном явлении, когда высокоэнергетичные тяжелые ионы индуцируют очень узкий латентный трек, содержащий высокоупорядоченную 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 нанoeлектроники, 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 (отношение диаметра к ширине) до 10000. Полые или почти пустые трековые области могут легко

заполняться атомами практически любого сорта, например, путем 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 исследования развиваются в лаборатории ядерных реакций (ЛЯР) им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна). Работы проводятся с использованием ускорительной базы по следующим направлениям:

— фундаментальные исследования особенностей формирования ионных треков в конденсированных материалах;

— формирование металлических наноструктур (нанопроволоки, субмикронные трубки, 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:

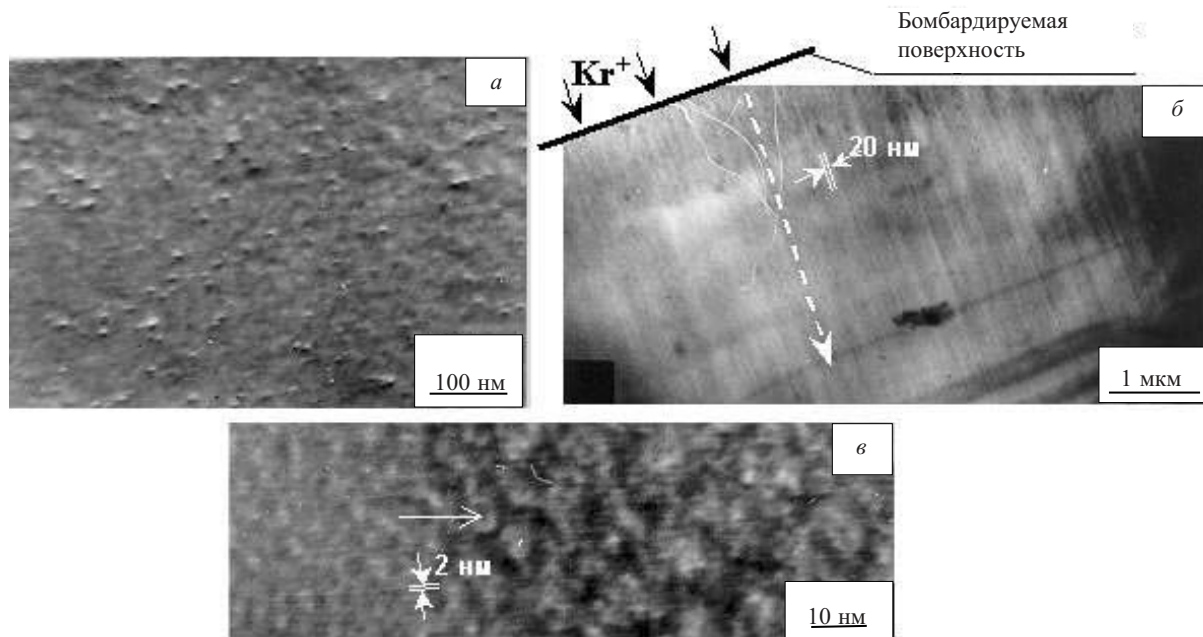


Рис. 1. ПЭМ-изображения ионных треков в кремнии:

a — 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 ($5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$)

- возбуждение электронов мишени и энергетическая релаксация в атомах мишени (так называемая 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/а. е. м. интенсивность выделения энергии в электронную подсистему в 10^3 – 10^4 раза превышает выделение энергии в ядерную подсистему и может составлять несколько МэВ/мкм. Высокая скорость выделения энергии в электронную подсистему увеличивает вклад электронных возбуждений и инициирует ряд специфических «эффектов» радиационного повреждения, например, формирование ионных треков, в области которых могут инициироваться процессы локального плавления, аморфизации, создания необычных фаз (фаз высокого давления), генерации ударных волн и разрушения материала.

Благодаря своим размерам (диаметр — несколько нанометров, длина соответствует проективному пробегу частиц) 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 этому явлению. Одни авторы считают, что ионные треки образуются в результате создания в них высоких температур (модель термопика), другие — придерживаются механизма так называемого кулоновского взрыва. При этом предполагают так называемое пороговое значение потери энергии частиц

на ионизацию, выше которого материал становится чувствительным к образованию ионных треков.

Экспериментально ионные треки зафиксированы в ограниченном классе материалов, в частности в диэлектриках, полимерах, 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. Предпринимаются попытки, изменяя геометрические размеры и фазово-структурное состояние этих материалов, экспериментально сформировать в них ионные треки.

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

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) впервые получены свидетельства формирования ионных треков в тонкой кристаллической пластинке кремния не только в результате облучения высокоэнергетичными (710 МэВ) тяжелыми ионами висмута (рис. 1*a*), когда ионизационные потери энергии составляют около 20 МэВ/мкм, но и после облучения ионами криптона с $E = 245$ МэВ (около 10 МэВ/мкм) (рис. 1*б*). 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, легированного атомами гелия до концентрации около 10% (ат.) (рис. 1*в*).

Эти результаты еще раз свидетельствуют о важной роли в образовании дефектной структуры вдоль траекто-

рии движения заряженных частиц не только ионизационных потерь, но и геометрического размера и структурного состояния материала мишени, в частности, например, наличия высокой концентрации газа.

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 нанопроволок и микротрубок, с помощью так называемой шаблонной технологии. С этой целью в качестве пористой матрицы-шаблона рассматривается возможность использования травленных треков в полимерных материалах [11]. Эту методику можно рассматривать как альтернативу литографическому методу.

Производство субмикронных объектов является одной из привлекательных сторон микротехнологии, которая решительно полагается на производство металлических реплик, например, в области микромеханики, где высокие значения отношения поперечного размера к продольному являются определяющими. Реплики с травленными треками путем гальванического осаждения в них металлов являются первым шагом для развития такой микротехнологии на базе трековых мембран.

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

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

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 нанопроволок [12] и микротрубок [13] на базе трековых мембран, а также

формирования металлических нанокластеров на поверхности различных твердых тел [14]. В качестве примера их практической реализации использовали ядерные мембраны из полиэтилен-терефталатной пленки толщиной 10 мкм, облученной ионами Kr^{+} с энергией 210 МэВ флюенсом от 10^7 до 310^9 $см^{-2}$ на циклотроне У-400 ЛЯР ОИЯИ.

Мембрану после УФ-облучения обрабатывали 1,9 н. NaOH при 80 °С в течение различного времени в зависимости от требуемого диаметра каналов (в интервале 10–1000 нм). Различные геометрические профили травленных каналов по толщине трековой мембраны получали с помощью использования как поверхностно-активных веществ, так и метода газоразрядного травления.

Индивидуальные нанопроволоки. Для синтеза индивидуальных проволок 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 нее тонкого (50–100 нм) слоя металла, в основном меди.

Электрохимическое осаждение меди в каналы трековых мембран осуществляли в электролите $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (70 г/л) + H_2SO_4 (175 г/л) + H_2O (до 1 л) 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 ее извлекают и промывают в проточной воде. Освобождение металлической реплики от мембраны осуществляют путем растворения последней в соответствующем растворителе, например в растворе щелочи при 70–80 °С. После полного растворения мембраны металлическую реплику промывают водой и нанопроволоки отфильтровывают 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 противном случае в электролит необходимо добавлять различные поверхностно-активные вещества.

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

Различные комбинации полимера и металла позволяют использовать такие композиты для получения устройств, в которых электрические и магнитные свойства могут изучаться, контролироваться и оптимизироваться.

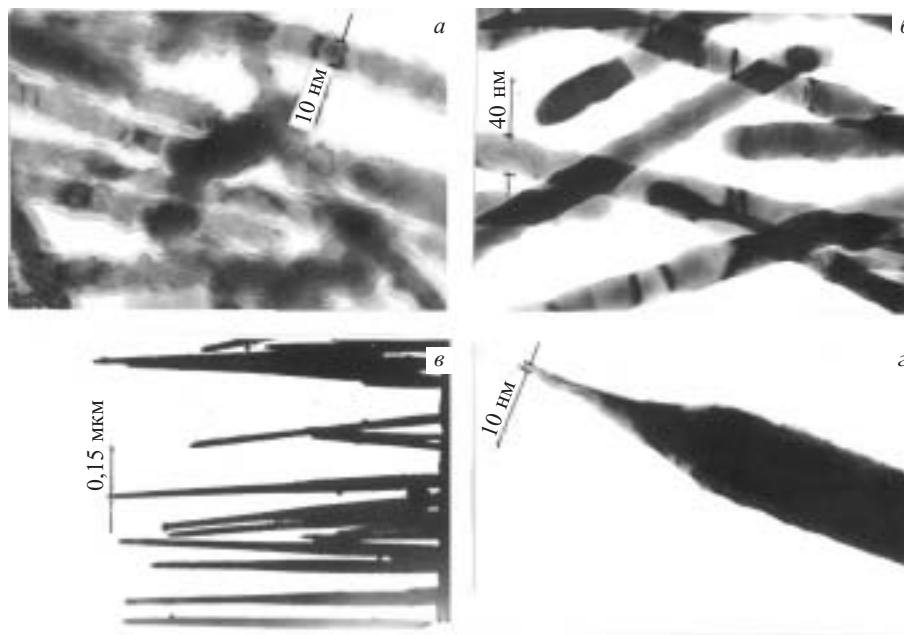


Рис. 2. ПЭМ-изображения профилей индивидуальных медных нанопроволок:
а, б — цилиндрические, *в* — конические, *з* — бутылкообразные

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

Нанопроволоки 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 (так называемые 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 металлической реплики на массивной подложке — это необходимость обеспечения условий вакуумно-плотного контактирования поверхностей мембраны и подложки.

Подобные условия реализованы нами при подготовке объектов для ПЭМ-порометрии нанометрических травленых каналов в трековых мембранах [12]. Однако эти условия применимы только для малых площадей сферического профиля.

Для формирования металлической реплики на больших площадях проводят предварительное вакуумное напыление тонкого металлического слоя на одну из поверхностей мембраны. Затем мембрану с напыленным металлическим слоем накладывают на поверхность металлической (или металлизированной) массивной подложки, и путем создания соответствующего разряжения между ними обеспечивается вакуумно-плотное взаимное прижатие.

На рис. 3 приведены характерные РЭМ- и ПЭМ-изображения субмикрометрических медных проволок на массивной медной подложке.

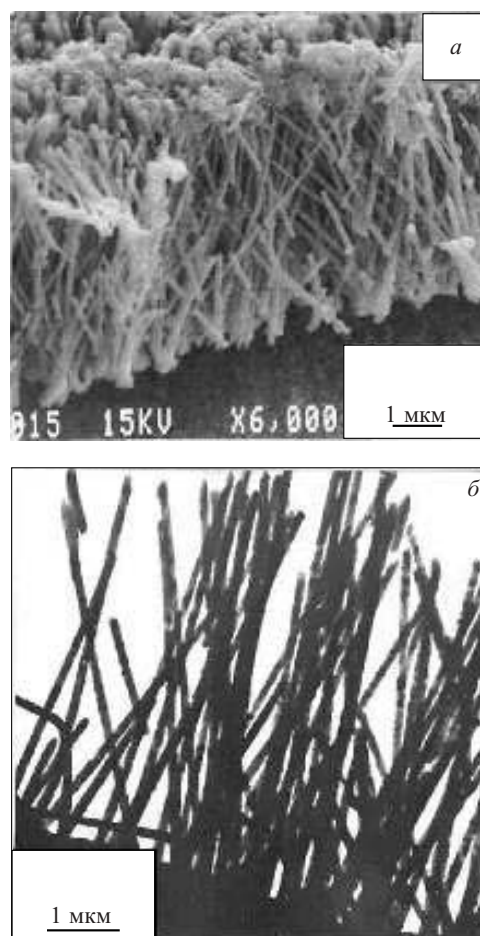


Рис. 3. (а) РЭМ- и (б) ПЭМ-изображения медных нанопроволок на массивной медной подложке

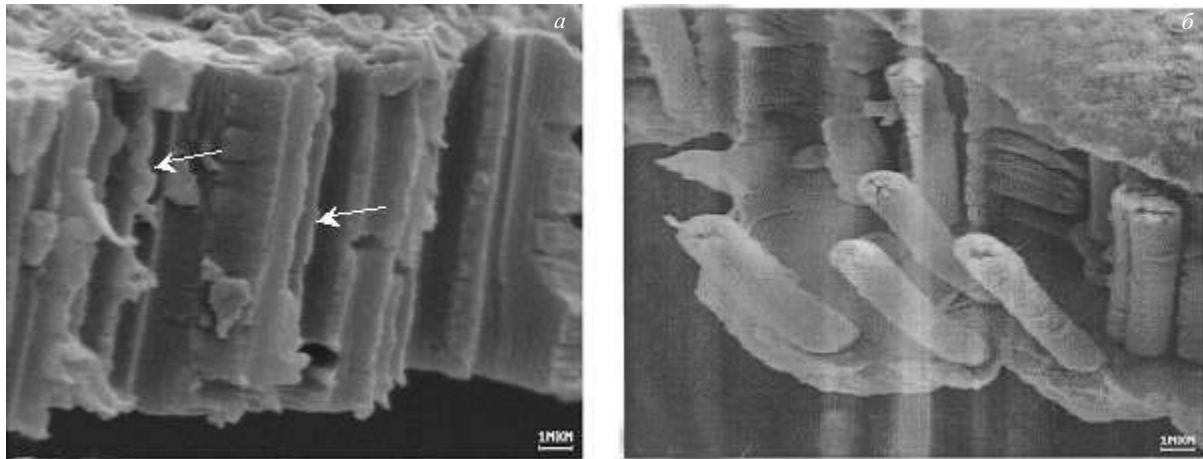


Рис. 4. РЭМ-изображения медных субмикронных трубок:

а — неразрушенные микротрубки; б — после разрушения вместе с трековой мембраной

Формирование металлических микротрубок.

Микротрубки строго фиксированных размеров, характеризующиеся высоким значением отношения их длины и диаметра, могут найти широкое применение для производства различных сенсорных устройств и могут служить компонентами в электронных и оптоэлектронных приборах [16], 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 микротрубок является обеспечение продолжительного по времени условия преимущественного пристеночного осаждения металла в каналах мембраны. С этой целью был использован [17, 18] «молекулярный закрепитель», который связывается не только с поверхностью канала мембраны, но и с осаждаемым металлом за счет химической абсорбции; однако не удалось обеспечить условия формирования микротрубок по всей длине канала.

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

Прежде всего было необходимо 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 на поверхности мембраны, но и внутри входных поверхностей каналов. При последующем осуществлении принудительного движения через каналы мембраны ионов металла вместе с электролитом возможно возникновение отрицательного потенциала на поверхности канала [19], а следовательно, пристеночное закрепление осаждаемого металла.

Реализация вышеописанных условий позволила формировать металлические микротрубки на базе трековых мембран по всей их толщине.

На рис. 4 приведено РЭМ-изображение медных микротрубок диаметром 0,8 мкм и длиной 10 мкм. Отметим, что с целью доказательства их трубчатого строения со-

здавались низкотемпературные условия для их хрупкого разрушения при формировании поперечного сечения трековой мембраны.

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 нанопроволок, 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. д.).

В качестве материала металлических реплик-нанoelectродов 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-нанoelectродов [14].

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

Для осуществления переноса заданного количества материала нанoelectродов (анода) их прижимают к обрабатываемой поверхности твердого тела (катада) и включают генератор соответствующего импульса напряжения. Под действием импульса напряжения в пространстве между нанoelectродами и обрабатываемой поверхностью (катодом) развивается электрическая дуга или искра, в результате чего «горячие» микрокапли материала нанoelectродов переносятся на обрабатываемую поверхность объекта. Из-за их высокой температуры они «вплавляются» в его поверхность, формируя на ней соответствующий ансамбль металлических кластеров. За-

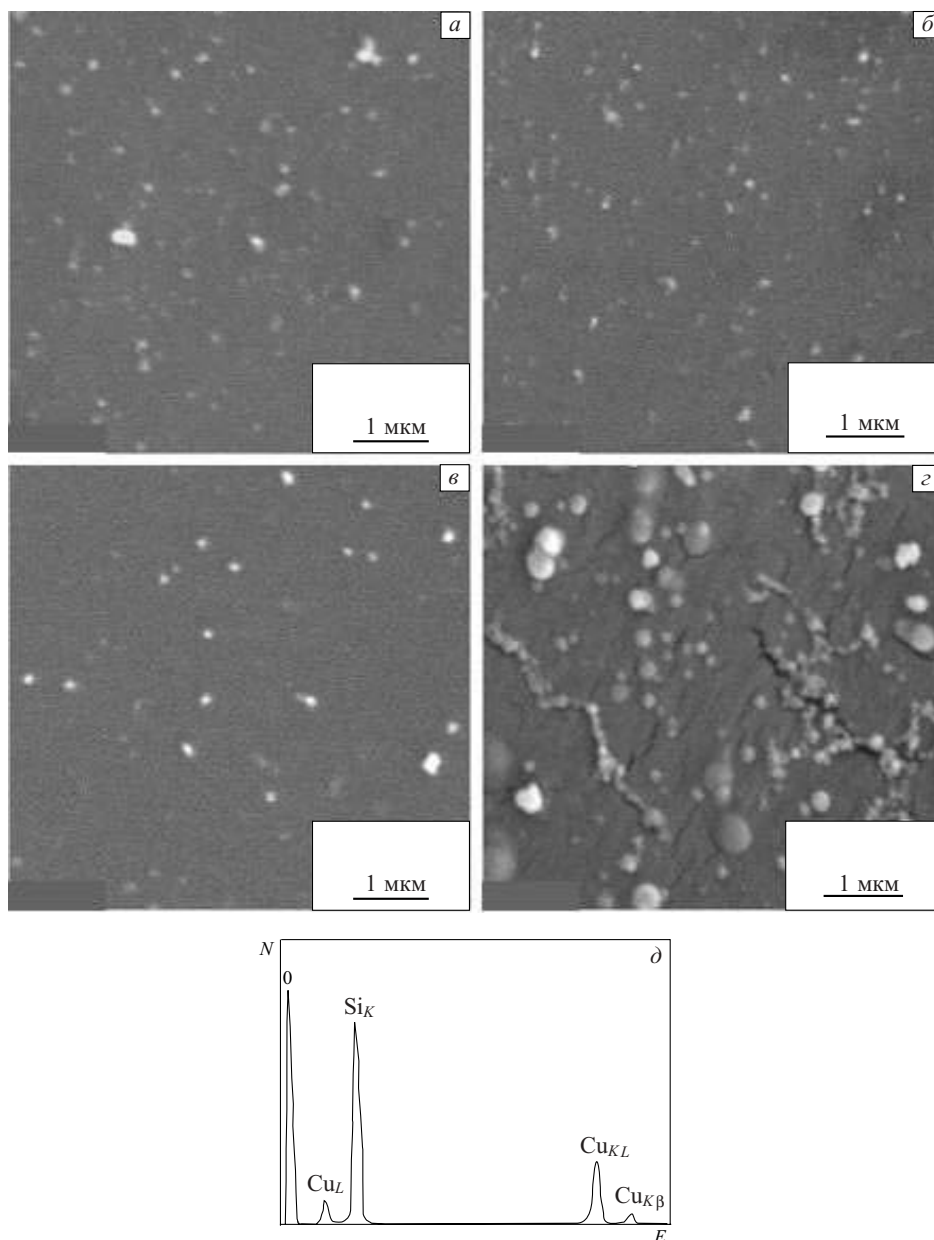


Рис. 5. (а)–(з) РЭМ-изображения медных нанокластеров на поверхности (а) Al, (б) Mo, (в) Si и (з) тефлоновой пленки; (д) рентгеновский спектр медного кластера на поверхности Si

метим, что вышеописанный процесс может осуществляться в любой среде (вакуум, жидкость или газ).

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

На рис. 5 приведены электронно-микроскопические изображения медных кластеров субмикронного размера на поверхностях Al, Mo, Si и фторопластовой пленки. В данном эксперименте использовали наноэлектроды диаметром 0,17 мкм, длиной 10 мкм и плотностью 310^7 см^{-2} .

Рентгеноспектральный анализ кластера размером около 0,1 мкм на поверхности Si свидетельствует о том, что он является медным кластером (см. рис. 5д).

Заключение

Таким образом, ионно-трековая технология, основанная на осаждении в каналы трековых мембран различных материалов, может найти применение при производстве наноматериалов широкого назначения.

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

Перспективы развития данной технологии связываются не только с реализацией возможности формирова-

ния ионных треков в различных материалах, но и с получением наноструктур еще меньшего диаметра с целью изучения роли размерного фактора на различные физико-химические и механические свойства.

Наконец, ясно, что если практическое применение реализуется, то потребуются развитие способов массового производства наноструктур. В этой связи необходима разработка способа их получения по технологии *rolle-to-rolle*, аналогично уже развитому в ЛЯР им. Г. Н. Флерова массовому производству трековых мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А. И. Успехи физ. наук, 1998, т. 168, 1, с. 55–83.
2. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. Nuclear Track in Solids Principles & Application. Berkeley Los Angeles New York London, 1975.
3. Флеров Г. Н. Вестник АН СССР, 1984, т. 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, v. 96, p. 7497–7503.
6. Preston C. K., Moskvits M. J. Ibid., 1993, v. 97, p. 8495–8499.
7. Masden J. T., Giordno N. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1987, v. 36, p. 4197–4201.
8. AlMawiawi D., Coombs N., Moskvits M. J. J. Appl. Phys., 1991, v. 70, p. 4421–4424.
9. Whitney T. M., Jiang J. S., Searson P. C., Chen C. L. Science, 1993, v. 261, p. 1316–1319.
10. Silk E. C. H., Barnes R. S. Philos. Mag., 1959, v. 4, p. 970–973.
11. Fischer B. E., Spor R. Rev. Mod. Phys., 1983, v. 55, № 4, p. 907–948.
12. Патент РФ № 2115915, 23.07.96.
13. Патент РФ № 2156328, 25.12.98.
14. Патент РФ № 2186663, 23.06.00.
15. Dionde A., Meier J. P., Doudin B., Anserment J. Ph. Appl. Phys. Lett., 1994, v. 65, № 23, p. 3019–3021.
16. Cavicchi R. E., Silsbee P. H. Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, p. 1403–1406.
17. Martin C. R., Van Dyke L. S., Liang Z. Cai. J. Am. Chem. Soc., 1990, v. 112, p. 8976–8979.
18. Brumlik C. J., Martin C. R. Ibid., 1991, v. 113, p. 3174–3177.
19. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Монографический сборник экспериментальных исследований, выполненных под руководством И. И. Жукова, М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956, 352 с.