

06;15

Нанолитографическая самосборка коллоидных наночастиц

© В.А. Мошников^{1,2}, А.И. Максимов¹, О.А. Александрова¹,
И.А. Пронин^{1,3}, А.А. Карманов³, Е.И. Теруков^{1,4}, Н.Д. Якушова³,
И.А. Аверин³, А.А. Бобков¹, Н.В. Пермяков¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

³ Пензенский государственный университет

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: vamoshnikov@mail.ru; pronin_i90@mail.ru; eug.terukov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 января 2016 г.

Разработаны приемы нанолитографической самосборки коллоидных наночастиц, перспективные для развития фрактальной нанолитографии.

В современном материаловедении особое место занимают фрактальные структуры и методы их создания. Данные структуры характеризуются высокоразвитой поверхностью, уникальными адсорбционными и каталитическими свойствами и представляют большой интерес для создания суперконденсаторов [1], газовых сенсоров нового поколения [2], каталитических носителей [3–5], фрактальных $p-n$ -переходов для солнечной энергетики [6], а также структур биомедицинского назначения [7–9].

В то же время представляется актуальной задача разработки технологических приемов создания локальных фрактальных объектов в заданных участках поверхности, например при создании мультисенсоров с высокой чувствительностью [10] или фрактальных антенн с широкой полосой приема.

Традиционные методы нанотехнологии, как правило, разделяются на методы „сверху-вниз“ („top-down“ — в этом случае наночастицы синтезируются путем измельчения более крупных частиц, или формируется литографический рисунок с уменьшением масштаба элементов) и „снизу-вверх“ („bottom-up“ — в этом случае происходит укрупнение исходных элементов до частиц с наноразмерами). Однако эти методы

имеют принципиальные ограничения. При применении литографических приемов может быть обеспечена локальность, но затруднено создание фрактальных структур. При получении слоев в условиях, далеких от равновесия, слои получаются с фрактальной морфологией, но затруднительно создание тонкого литографического рисунка. По нашему мнению, перспективной является разработка новых технологий, сочетающих оба традиционных подхода. При этом первоначально создается литографический рисунок, изменяющий энергетический рельеф поверхности подложки и обеспечивающий повышение реакционной активности на модифицированных участках. Вторым этапом является приведение в контакт энергетически модифицированной подложки со средой, образующей фрактальные нанообъекты по механизмам диффузионно-лимитированной и кластер-кластерной агрегации [11,12].

Целью настоящей работы являлось развитие приемов самосборки коллоидных наночастиц в созданных нанообластях. Экспериментально нанообласти для самосборки коллоидных наночастиц создавались гидрофильной модификацией с помощью атомно-силовой микроскопии, а сама самосборка осуществлялась при проведении золь-гель процесса [13]. При выборе системы для создания фрактальных наноструктур полезным представляется оценка вероятности образования мономеров и уменьшения их концентрации со временем процесса в рамках модельных представлений, предложенных в [14]. Данная модель изменения концентрации мономеров позволяет оценить эволюцию и рост нанообъектов в золях и может быть эффективно использована для оптимизации процессов формирования наносистем и разработки новых технологических приемов. Параметры модели (значения вязкости золя, время и значение температуры его созревания, значение pH) являются эффективными и не могут быть использованы для строгой количественной оценки параметров наночастиц. Это также обусловлено зависимостью времени нуклеации и времени спада концентрации мономеров от вариации многих неучитываемых экспериментальных факторов. Несмотря на это, результаты моделирования, качественно описывающие эволюцию наносистемы, могут быть использованы для получения нанообъектов с новыми функциональными возможностями [15].

Одной из основных задач материаловедения наносистем является реализация различных технологических приемов в открытых неравновесных системах вблизи точек бифуркации. При этом незначительные усилия могут приводить к глобальной перестройке всей системы. Поэтому

представляется перспективным внедрение методик с использованием таких сил, как силы Кулона, Ван-дер-Ваальса, Казимира и т.д. [16,17]. В каждом случае преобладание того или иного типа взаимодействия может определяться как свойствами самой системы (например, механизм ориентированного роста — Oriented Attachment [18]), так и вариацией технологических условий получения. Системами, в которых эффективно протекают процессы самосборки за счет взаимодействий как внутри среды, так и на границе с подложкой, являются золь-гель системы [11]. При этом фрактальными свойствами первичных наноэлементов можно управлять за счет влияния каталитических добавок, например: в кислых условиях первоначально образуются линейные полимеры, которые за счет взаимного переплетения образуют массовый фрактал; в щелочных средах получают более плотные глобулярные нанокластеры, относящиеся к поверхностным фракталам [19,20].

В данной работе делается акцент на взаимодействие подложки с образующимися наноэлементами за счет первоначального нанесения локального рисунка со свойствами повышенной гидрофильности и с последующим формированием фрактальных структур в этих локальных областях методом „снизу-вверх“ [21]. На первом этапе на поверхности кремния был сформирован требуемый рисунок, после чего центрифугированием на данную подложку наносился золь. На втором этапе происходили дозревание золя на поверхности и отжиг полученной структуры.

Было обнаружено, что при окислении подложки кривая спада концентрации мономеров резко ускоряется. В результате был предложен новый способ, защищенный патентом [22], разработка которого проводилась для создания микросхем нового поколения, для которых в микроэлектронном исполнении необходимо получать функциональные элементы, обладающие суперконденсаторными или газочувствительными свойствами в нанобластях.

В качестве локальной технологии „сверху-вниз“ было использовано локальное анодное окисление, в качестве метода „снизу-вверх“ — золь-гель технология. В результате было обнаружено резкое уменьшение концентрации мономеров за счет интенсивно протекающих процессов самосборки.

На рис. 1 приведены результаты, демонстрирующие преимущественную самосборку нанообъектов состава $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, начиная с молекулярного уровня на отрезке прямой, модифицированной гидроксильными

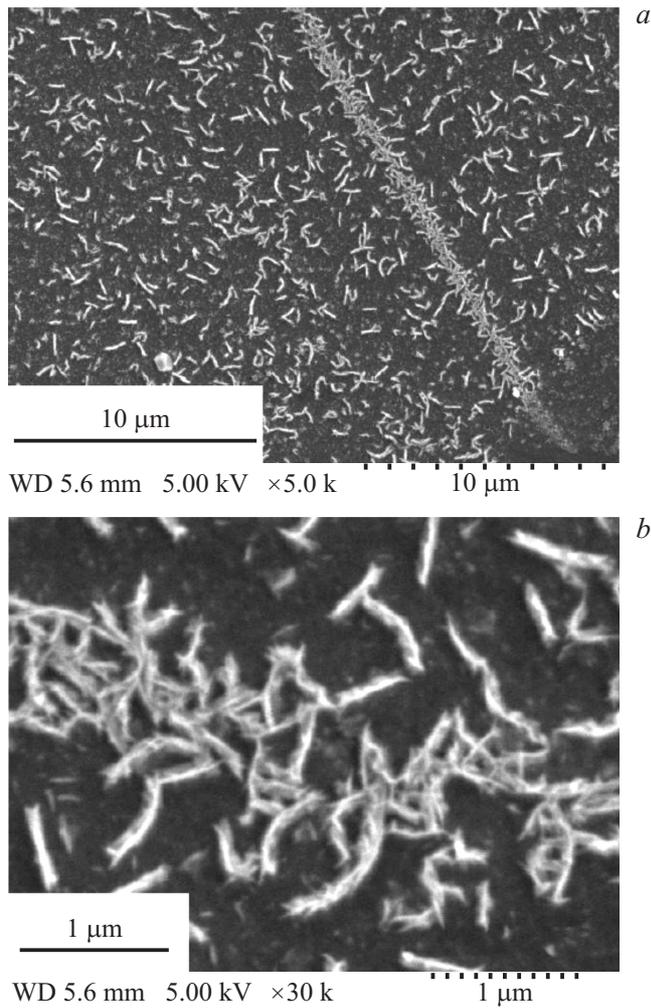


Рис. 1. Изображения участка поверхности преимущественной самосборки нанобъектов состава $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ на отрезке прямой, созданной методом локального анодного окисления кремния, полученные методом электронной микроскопии (*a* — увеличение $\times 5000$; *b* — увеличение $\times 30\,000$).

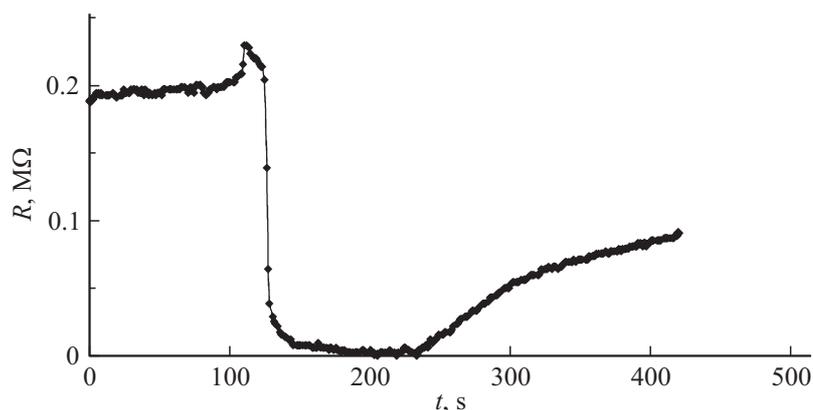


Рис. 2. Изменение сопротивления образца при воздействии паров этанола с концентрацией 1000 ppm.

группами. Таким образом, этот процесс протекает в золь-системе, не позволяя развиваться „нормальному“ золь-гель процессу.

Безусловно, способы энергетической активации поверхности могут быть различны, так же как и свойства среды, в которой возникают и развиваются наночастицы [23].

По своей природе объекты самосборки имеют чрезвычайно развитую поверхность, как правило, обладающую фрактальными свойствами [24,25]. Достоинством нового способа является возможность его осуществления при комнатных температурах в отличие от стандартных процессов нанолитографии. Это крайне необходимо для сохранения работоспособности всех элементов в микро- и наносистеме.

Для оценки перспектив применения разработанного метода были исследованы газочувствительные свойства полученных образцов, структура которых показана на рис. 1. На рис. 2 представлена временная зависимость сопротивления образца при воздействии паров этанола концентрацией 1000 ppm. Анализ результатов показывает возможность получения значений газочувствительности порядка 200 (газочувствительность образца рассчитывалась как $\frac{\sigma_{gas} - \sigma_0}{\sigma_0}$, где σ_0 — проводимость без воздействия детектируемого газа; σ_{gas} — проводимость в атмосфере исследуемого газа). Более подробно механизм взаимодействия молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ представлен в [26,27].

Таким образом, разработанные приемы представляют практический интерес для создания локальных фрактальных структур на основе самосборки коллоидных наночастиц.

Часть работ, связанная с оценкой газочувствительных свойств, выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ПГУ № 2014/151 (код проекта 117).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-15-00324).

Список литературы

- [1] *Zhong C., Deng Y., Hu W.* et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 7484–7539.
- [2] *Yamazoe N.* // *Sens. Actuators.* B. 1991. V. 5. Iss. 1–4. P. 7–19.
- [3] *Pfeifer P., Avnir D., Farin D.* // *J. Statistic. Phys.* 1984. V. 36. I. 5. P. 699–716.
- [4] *Пронин И.А., Донкова Б.В., Димитров Д.Ц.* и др. // *ФТП.* 2014. Т. 48. В. 7. С. 868–874.
- [5] *Пронин И.А., Канева Н.В., Божинова А.С.* и др. // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 2. С. 176–180.
- [6] *Афанасьев В.П., Теруков Е.И., Шерченков А.А.* // *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния.* 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2011. 168 с.
- [7] *Чудинова Г.К., Наговицын И.А., Гаджиев Т.Т.* и др. // *Доклады Академии наук.* 2014. Т. 456. № 2. С. 174.
- [8] *Мусихин С.Ф., Ильин В.И.* // *Научно-технические ведомости СПбГПУ.* 2008. № 59. С. 183–190.
- [9] *Мусихин С.Ф., Александрова О.А., Лучинин В.В.* и др. // *Биотехносфера.* 2013. № 2 (26). С. 2–16.
- [10] *Kisim V.V., Voroshilov S.A., Sysyoev V.V., Simakov V.V.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1995. № 5. С. 178–181.
- [11] *Мошников В.А., Тауров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А.* // *Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: Учеб. пособие / Под ред. О.А. Шиловой.* СПб.: Лань, 2013. 304 с.
- [12] *Максимов А.И., Мошников В.А., Тауров Ю.М., Шилова О.А.* *Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов.* 2-е изд. СПб.: ООО „Техномедиа“; Изд-во „Элмор“, 2008. 225 с.
- [13] *Aleksandrova O.A., Mazing D.S., Matyushkin L.B.* et al. // *Smart Nanocomposites.* 2014. V. 5. N 2. P. 1–10.
- [14] *Pronin I.A., Goryacheva M.V.* // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 235. P. 835–840.

- [15] *Пронин И.А.* Физико-химические особенности формирования иерархических наноструктур для сенсорных элементов. Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2015.
- [16] *Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С.* Новая геометрия для новых материалов. М.: Физматлит, 2010. 264 с.
- [17] *Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И.* Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. М.: Академия Естествознания, 2008. 389 с.
- [18] *Niederberger M., Cölfen H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 3271–3287.
- [19] *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* // *Инженерный вестник Дона.* 2014. Т. 29. № 2. С. 1.
- [20] *Brinker C.F., Scherer G.W.* // *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* San Diego: Academic Press, Inc., 1990. 908 p.
- [21] *Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М., Лунин В.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. С. 865–880.
- [22] *Аверин И.А., Мошников В.А., Максимов А.И., Пронин И.А., Карманов А.А., Игошина С.Е.* Патент РФ № 2 532 428.
- [23] *Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В., Коловангина Е.С.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 3. С. 369–372.
- [24] *Vorotilov K.A., Orlova E.V., Petrovsky V.I.* // *Thin Solid Films.* 1992. V. 207. Iss. 1–2. P. 180–184.
- [25] *Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И.* // *ФТП.* 2001. Т. 35. В. 7. С. 796–800.
- [26] *Labeau M., Gas'kov A.M., Gautheron B., Senateur J.P.* // *Thin Solid Films.* 1994. V. 248. Iss. 1. P. 6–11.
- [27] *Pronin I.A., Averin I.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A.* // *Automat. Remote Control.* 2014. V. 75. N 9. P. 1702–1707.