

УДК 621.382.822

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ УСТРОЙСТВ НАНОДИАГНОСТИКИ

А.И. ВОРОБЬЕВА, Е.А. УТКИНА

¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)*

Аннотация. В данном исследовании рассматриваются возможности создания интегральных емкостных преобразователей (импедансных биосенсоров), в состав которых включены функциональные элементы на основе массивов наночастиц (НЧ) никеля и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), встроенных в пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) на стандартной кремниевой подложке. МУНТ формировали каталитическим химическим осаждением из парогазовой фазы (chemical vapor deposition – CVD-синтез), НЧ катализатора размером 30 ± 5 нм для осаждения МУНТ – электрохимическим осаждением Ni в поры ПАОА. На основании обобщения полученных результатов и оптимизации режимов основных технологических операций, разработан метод изготовления импедансных биосенсоров, совмещенный с технологией ИС. Полученные наноструктуры могут быть использованы при изготовлении УНТ-электродов импедансных биосенсоров и других наноэлектронных устройств с высокой плотностью упаковки элементов.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, углеродные нанотрубки, наноразмерные частицы, электрохимические процессы, импедансные биосенсоры

FORMATION OF NANOSTRUCTURES BASED ON ANODE ALUMINIUM OXIDE AND CARBON NANOTUBES FOR NANODIAGNOSTICS DEVICES

ALLA I. VOROBYOVA, ELENA A. OUTKINA

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, (Minsk, Belarus)

Abstract. В данном This study examines the possibilities of creating integral capacitive converters (impedance biosensors), which include functional elements based on nickel nanoparticle (NP) arrays and multilayer carbon nanotubes (MCNT) embedded in porous anode alumina (PAOA) on a standard silicon substrate. MUNT was formed by catalytic chemical vapor deposition (CVD synthesis), LF catalyst with a size of 30 ± 5 nm for MCNT deposition - electrochemical Ni deposition into PAOA pores. Based on the generalization of the obtained results and optimization of the modes of the main technological operations, a method for manufacturing impedance biosensors was developed, combined with the IS technology. The obtained nanostructures can be used in making CNT electrodes of impedance biosensors and other nanoelectronic devices with high element packing density.

Keywords: porous aluminium oxide, carbon nanotubes, nanosized particles, electrochemical processes, impedance biosensors

Введение

Как и во многих других прикладных областях анализа (в том числе нанодиагностики), определяющим фактором развития устройств нанодиагностики стал платежеспособный потребитель – медицина, испытывавшая острый дефицит в простых и надежных средствах биохимического контроля. Современная биомедицина объединяет три направления исследований в этой области: биосенсоры, нанодиагностика и терапия.

Медицинские биосенсоры применяют для измерения содержания глюкозы в крови [1], для определения мочевины, молочной и мочевой кислоты, глицеридов жирных кислот, аминокислот, фосфатидилхолинов и ряда других важных метаболитов [2]. Биосенсоры находят также применение в микробиологической промышленности, эколого-аналитическом контроле, биотехнологии, контроле пищевых продуктов, в решении теоретических и прикладных задач химии белков и нуклеиновых кислот и т.д. [3]. Основным элементом импедансного сенсора

(независимо от способа преобразования и регистрации сигнала) является слой вещества, способный в условиях измерений при контакте с исследуемой средой обратимо сорбировать биологические пробы. Очевидно, что чем больше величина удельной поверхности материала, на основе которого формируется пленка, тем выше эффективность сенсора. Оптимальное техническое решение – использование пористых и мезопористых материалов. Формирование верхнего электрода сенсора в виде нанопористой структуры с заданным размером пор позволяет достичь необходимого уровня селективности и исключить при этом адсорбцию мешающих компонентов на чувствительном слое [4].

Предлагаются различные варианты емкостных биосенсоров фарадеевского и нефарадеевского типа [5], которые отличаются способами миниатюризации конструкции. В настоящее время планарные электроды таких датчиков изготавливают из золота, платины или графита фотолитографическими методами [5]. Современные электрохимические биосенсорные платформы состоят из функционализированных металлических или углеродных электродов. Замена каждого металлического или углеродного электрода массивом нанонитей (НН), нанотрубок (НТ, УНТ), нановолокон (НВ) или углеродных нанотрубок (УНТ) на электроде той же площади позволит увеличить чувствительность и вероятность регистрации [6].

В данном исследовании рассматриваются возможности применения композитного материала на основе массивов магнитных наночастиц (МНЧ) – углеродных нанотрубок (УНТ) – ПАОА (темплата) в биосенсорах емкостного типа (импедансных биосенсорах).

Методика проведения эксперимента

Экспериментальные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные композиции алюминия и титана, осажденные на стандартные Si/SiO₂ (76 мм) подложки. Поликристаллические пленки Al толщиной 3000 нм и Ti толщиной 600 нм наносились электронно-лучевым распылением в едином вакуумном цикле в установке 01НЭ-7-004 (Оратория-9). Вакуум при распылении Ti составлял $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, температура подложки – 523 К, скорость осаждения – $(1,0 \pm 0,2)$ нм/с. На охлажденные до 423 К подложки в вакууме $1,4 \cdot 10^{-4}$ Па осаждали Al из мишени А-995 (0,005% примесей) со скоростью $(5,0 \pm 0,5)$ нм/с. Толщину и скорость осаждения пленок контролировали кварцевым датчиком. Тонкие пленки пористого оксида алюминия ПАОА с упорядоченной структурой изготавливали методом двухстадийного анодирования Al в 4%-ном водном растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В и температуре электролита 14°C. Барьерный слой на дне пор ПАОА удаляли непосредственно перед электрохимическим (ЭХ) осаждением Ni катодным растворением в электролите анодирования при напряжении (-3,0) В в течение 3 мин. Для осаждения никеля в ПАОА использовали электролит следующего состава (в г/л): NiSO₄·7H₂O (140); NiCl₂·6H₂O (30); H₃BO₃ (25); Na₂SO₄ (60). Осаждение проводили в двухэлектродной ячейке при постоянном потенциале (-1,6) В в течение (2,5 – 5,0) мин. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовую пластину. Управление параметрами процессов анодирования и осаждения осуществляли с использованием потенциостата П-5827.

Синтез УНТ осуществляли инжекционным CVD методом путём высокотемпературного пиролиза жидкого углеводорода - ксилола [C₈H₁₀] в смеси с летучим источником катализатора - ферроценом [Fe(C₅H₅)₂]. Образцы из ПАОА с кластерами Ni на дне пор помещали в трубчатый реактор из кварца специально созданного для этих целей оборудования. Концентрация ферроцена составляла 0,1 %, скорость инъекции реакционной смеси в зону реактора – 1 мл·мин⁻¹, температура – 850°C, скорость потока аргона – 100 см³·мин⁻¹, скорость потока NH₃ – 10 см³/мин. Время синтеза варьировали от 30 до 90 секунд, а скорость охлаждения определялась процессом естественного остывания нагревательного устройства.

Топографию поверхности и поперечных сколов образцов, химический состав и структуру полученного материала исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ – Philips XL 30 S FEG и Hitachi S-4800) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) – Nanotop NT-206 («Микротестмашины», Беларусь).

Результаты и их обсуждение

В данной работе мы используем конструкцию чувствительного элемента (ЧЭ) биосенсора на основе конфигурируемых электродов со встречно-гребенчатой (встречно-штыревой) структурой, рис. 1. Биочувствительный слой располагается над электродами (на поверхности электродов) и представляет собой пленку из массива УНТ в пористом оксиде алюминия. Способ распознавания биоактивных примесей заключается в адсорбции определяемого компонента на поверхности биочувствительного слоя и последующего формирования и измерения аналитического сигнала сенсора. В качестве аналитического сигнала использовали емкость гребенчатого конденсатора. Конфигурируемые электроды используются для увеличения удельного значения емкости конденсаторной структуры на единицу площади.

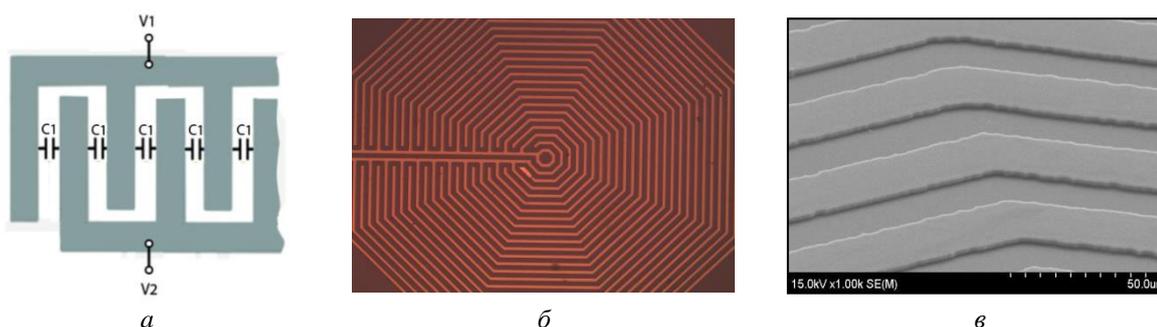


Рис. 1. Конструкция чувствительного элемента биосенсора с конфигурируемыми спиральными электродами: *а* – схема конденсатора с классической «гребенчатой» конструкцией электродов, *б* – оптическая фотография фотошаблона для изготовления ЧЭ импедансного биосенсора; *в* – СЭМ изображение фрагмента поверхности ЧЭ в виде эквидистантной спирали Архимеда после операции изготовления электродов локальным ЭХ анодированием двухслойной композиции Ti-Al

Были исследованы различные варианты осаждения НЧ, чтобы определить оптимальные параметры локального формирования нанокластеров Ni на дне пор оксида. Степень дисперсности каталитического слоя в данном случае определяется не только толщиной пленки осажденного металла, h_{Ni} равна примерно 30 ± 5 нм, но и свойствами пористого оксида. Наличие стенок пор препятствует спеканию частиц металла, окруженных оксидом, в процессе высокотемпературного отжига. Из сплошной пленки Ni, такой же толщины, осажденной на планарную поверхность, при температуре синтеза УНТ образуются более крупные частицы размером более 100 нм. Результаты осаждения Ni в ПАОА представлены на рис. 2.

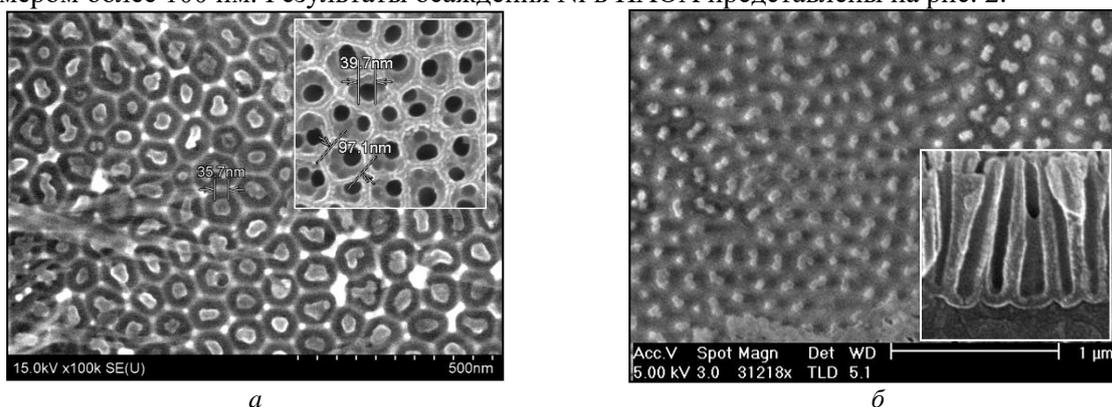


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности тестовых образцов: *а* – после частичного удаления оксида; *б* – после полного удаления оксида. На вставках показаны фрагменты поверхности и поперечного сечения ПАОА до осаждения никеля

Для создания условий локализованного роста МНЧ-МУНТ из проводящего слоя (Ti) формируется рисунок электродов, методом обычной литографии, рис. 1б. При последующем CVD осаждении МУНТ в поры ПАОА, рост трубок будет локальным, только на проводящих электродах. В результате сформировалась композитная структура, состоящая из массива УНТ,

встроенных в ПАОА на контактных электродах из Ti. Последующий термический отжиг в присутствии переходного металла (Ni) при температуре 350⁰C в течение 60 мин способствовал улучшению электрического контакта между трубками и металлическим электродом (Ti). Результаты представлены на рис. 3, 4.

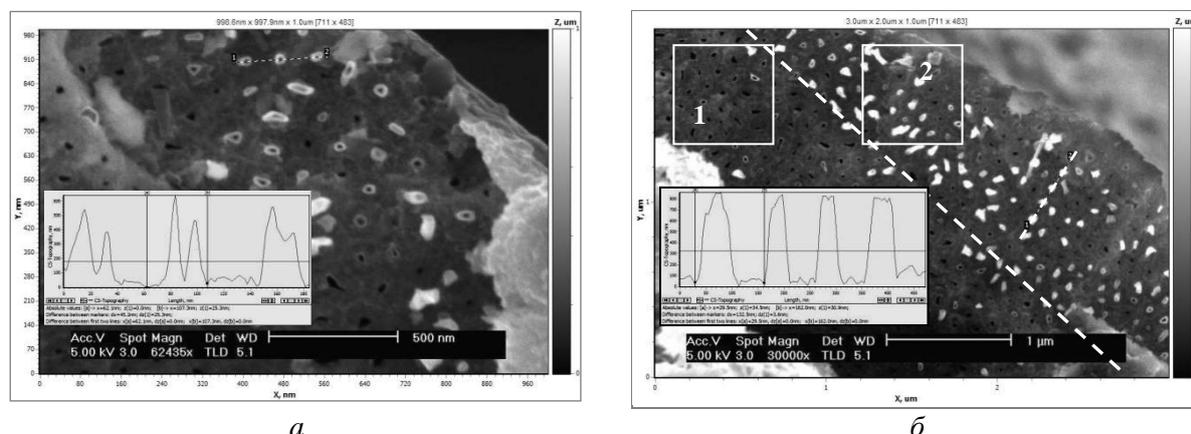


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности и характер топографии поверхности (АСМ профили) тестовых образцов, полученных CVD синтезом при 870⁰C в 0,1 %-ной смеси ферроцен-ксилола: *а* – в течение 40 сек., *б* – в течение 60 сек.

На рис. 3 условная граница (штриховая линия) разделяет две области образца с разной степенью заполнения матрицы углеродными трубками. Области отличаются отсутствием (участок слева) и наличием (участок справа) стационарного катализатора (никеля). Кластеры стационарного катализатора были получены электрохимическим осаждением никеля в режиме постоянного потенциала после утонения барьерного слоя на дне пор ПАОА. Железо рассматривается как летучий катализатор, который также может проникать в поры и служить источником зарождения УНТ.

В таблице 1 приведены параметры массива углеродных трубок, встроенных в ПАОА и степень заполнения оксида трубками на разных участках образца.

Таблица 1. Параметры массива углеродных трубок, встроенных в ПАОА

Параметр	Участок (катализатор)	
	1 (Fe)	2 (Ni+Fe)
Степень заполнения пор, %	10±5	75±5
Внешний диаметр трубок d, нм	45±5	45±5
Внутренний диаметр трубок d ₀ , нм	25±5	20±5
Расстояние между трубками D, нм	110±5	100±10
Аспектное отношение	15–30	15–30

Анализ областей с Ni катализатором и без него, показывает, что присутствие Ni значительно увеличивает степень заполнения матрицы углеродными нанотрубками.

На участках с кластерами никеля на дне пор углеродные трубки формируются при термическом разложении молекул ксилола C₆H₄(CH₃)₂ и ферроцена (C₅H₅)₂Fe на внутренней поверхности пор оксида алюминия, нагретой до температуры 850-875⁰C. При этой температуре достигающие поверхности молекулы углеводородов распадаются до атомов, водород десорбируется, а атомы углерода мигрируют вдоль поверхности и объединяются в растущие графитовые островки, постепенно закрывающие внутреннюю поверхность поры.

Если концентрация ферроцена (летучего катализатора) увеличивается до 1,0% и выше, на поверхности ПАОА образуется слой неупорядоченных, запутанных УНТ, имеющих меньшие диаметры, чем трубки, сформированные в порах ПАОА, вставка на рис. 4. Этот слой можно удалить с помощью плазмы в парах воды, или травлением в аргоновой плазме. Полученные в результате нанотрубки (внутри пор) остаются плотно упакованными и имеют открытые концы. Обработанные в плазме концы трубок содержат в большом количестве гидроксильные и карбоксильные группы, которые приводят концы трубок в состояние пригодное для иммобилизации ферментов и антител при распознавании и обнаружении биообъектов [6].

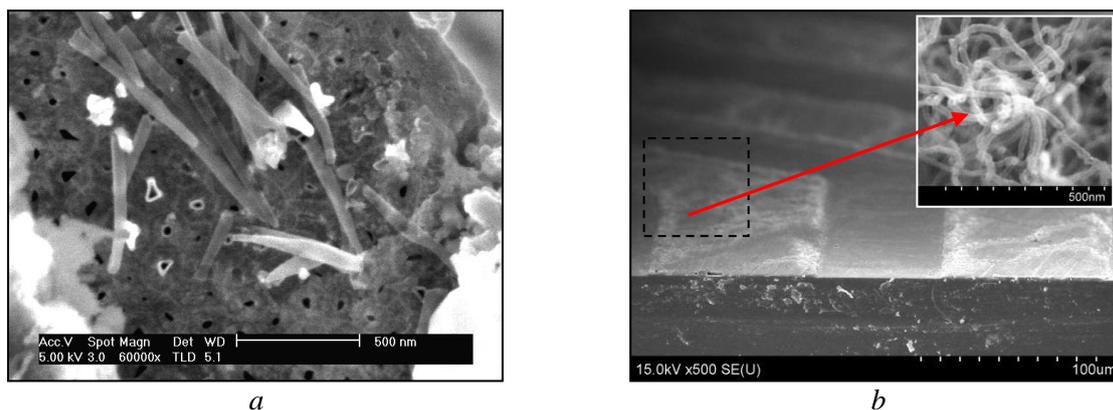


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности тестовых образцов, полученных CVD синтезом при 870⁰С: *a* – в 0,1 %-ной смеси ферроцен-ксилола; *б* – в 1,0%-ной смеси ферроцен-ксилола.

Механическим полированием образцов также можно открывать концы МУНТ. Полированный электрод ПАОА-МУНТ можно электрохимически активировать, чтобы воздействовать на поверхностные COOH - группы для иммобилизации антител. В работе [7] показано, что механически полированные образцы такого типа прочны и их можно воспроизводимо обновлять после обработки в плазме O₂ полированием много раз.

Углеродная оболочка в чувствительном элементе датчика защищает поверхность пор и электроды от разрушения (окисления) и взаимодействия с вносимыми реагентами, сохраняет его первоначальные свойства, обеспечивает биосовместимость и стабильность во многих органических и неорганических средах.

Заключение

В данной работе в качестве нового класса сенсорных элементов микро-электрохимических систем рассматриваются интегральные емкостные преобразователи, в состав которых включены функциональные элементы на основе массивов МУНТ. На основании обобщения полученных результатов и оптимизации режимов основных технологических операций изготовления импедансных сенсоров разработаны методы их изготовления, совмещенные с технологией ИС. В изготовленных тестовых структурах достигается интеграция МУНТ в вертикально выстроенный массив электродов достаточно больших размеров с помощью CVD и стандартных технологических операций: вакуумное осаждение тонких пленок металлов, фотолитография, химическая полировка (для формирования плоской поверхности и образования контакта с отдельными фрагментами выступающих нанотрубок), электрохимическое осаждение.

Список литературы

1. Yadav A.K., Verma D., Sajwan R.K., et al. (2022) Nanomaterial-based electrochemical nanodiagnostics for human and gut metabolites diagnostics: Recent advances and challenges. *Biosens Bioelectron.* 12:733. DOI: 10.3390/bios12090733
2. Abbott J., Ye T., Ham D., Park H. (2018) Optimizing nanoelectrode arrays for scalable intracellular electrophysiology. *Accout. Chem. Res.* 51(3):600-608. doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00519
3. Bonanni A., Valle. M (2010) Use of Nanomaterials for impedimetric DNA sensors: A Review. *Anal. Chim. Acta* 678(1):7–17. DOI: 10.1016/j.aca.2010.08.022
4. Blair E.O., Corrigan D.K. (2019) A review of microfabricated electrochemical biosensors for DNA detection. *Biosens Bioelectron.* 134:57-67. doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.055
5. Wu S., Ye W.W., Yang M., et al. (2015) Impedance sensing of DNA immobilization and hybridization by microfabricated alumina nanopore membranes. *Sens. Actuators, B Chem.* 216:105-112. doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.094
6. Chen R., Li Y., Huo K., Chu P.K. (2013) Microelectrode arrays based on carbon nanomaterials: Emerging electrochemical sensors for biological and environmental applications. *RSC Adv.* 3(41):18698. doi.org/10.1039/C3RA43033B