

УДК 535.33.34:539.216.22

В. Х. Касіяненко¹, Б. С. Ахметов², Ю. Є. Яремчук¹

¹Вінницький Національний технічний університет

Хмельницьке шосе, 95, 21021, м. Вінниця, Україна

²Казахський національний дослідницький технічний університет ім. К.І. Сатпаєва

вул. Сатпаєва, 22, 050013, м. Алмати, Казахстан

Дослідження електронної структури нанодротів ВТМ-Аu

Проведено дослідження фізико-хімічних властивостей нанодротів ВТМ-Аu методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії з кутовою роздільною здатністю. Встановлено, що отримані гібридні вірус-неорганічні конструкції надають перевагу взаємодії нанодротів з підкладкою через зв'язок С-N, а зв'язок N-C=O характеризує зв'язок віріонів один з одним.

Ключові слова: фотоелектронна спектроскопія, наночастинки золота, нанодріт, хімічний зв'язок, вірус-неорганічна сполука.

Вступ

Процес інформатизації сучасного суспільства, який дуже бурхливо розвивається, вимагає переходу від мікрооб'єктів до нанооб'єктів. Особливо це актуально для створення обчислювальних систем з великими базами даних. У даний час у світі проводяться інтенсивні дослідження з розробки та виробництва нанодротів, наноструктурних тонких плівок, твердотільної наноелектроніки та інженерії біосистем. Те, що було створено в минулому столітті для побудови комп'ютерних систем і мереж, не задовольняє зростаючим на декілька порядків вимогам до них. Мікроелектронні системи постійно розвиваються. Для того, щоб успішно працювати з великими обсягами інформації необхідно мініатюризувати функціональні та інтегровані системи. У той же час фундаментальні обмеження мікротехнологій не дозволяють вийти за цілком певні межі розмірності. Тому інтеграція наноструктурних матеріалів у функціональні мікроприлади дозволяє подолати мікротехнологічні труднощі та пов'язані з цим розширені можливості обчислювальних систем і мереж.

Розробка технології синтезу нанодротів на основі рослинних вірусів і наночастинок металів створює передумови для забезпечення надійного запису інформації, а головне — істотне підвищення (приблизно на два порядки вище від існуючих) щільність запису інформації, а також швидкість передавання даних.

© В. Х. Касіяненко, Б. С. Ахметов, Ю. Є. Яремчук

Постановка проблеми

На даний час у світі проводяться інтенсивні дослідження з використанням ВТМ (вірус-тютюнової мозаїки) у виробництві нанодротів, наноструктурованих плівок, твердотільної наноелектроніки та медицині. Найбільш потужні дослідження проводились Тайванською нанотехнологічною лабораторією у 2012–2015 роках [1]. Однак, конструктивним елементом при цьому використовувався поліпірол, тобто нерослинні віруси.

У цьому зв'язку перспективними є дослідження щодо розробки нанодротів на основі рослинних вірусів нанометрового діапазону [2, 3], які є більш стійкими до механічних навантажень і кислотності середовища та здатні до механізму самозбірки. Актуальним при цьому залишається питання дослідження електронної наноструктури подібних нанодротів.

Для створення фундаментальних основ мікротехнологій необхідне широке вивчення фізико-хімічних властивостей біонаноматеріалів, що використовуються для створення наноструктур. Рентгеноспектральні методи дають вичерпну інформацію про електронну структуру біонеорганічних конструкцій, яка відкриває широкі можливості для фізики наноматеріалів і нанотехнологій.

Результати дослідження

Рентгенівські фотоелектронні спектри остових рівнів елементів досліджуваних нанодротів були отримані на рентгенівському спектрометрі фірми «JEOL». Робочий вакуум під час експерименту становив 10^{-7} Па. Використовувалося випромінювання магнієвого аноду з енергією лінії MgK_{α} 1253,6 еВ. Енергетична роздільна здатність становила 0,1 еВ. Калібрування енергій зв'язку здійснювалося по Au 4*f*-лінії 87,5 еВ.

При отриманні рентгенівських фотоелектронних спектрів O1s, C1s, N1s і Si 2р з «кутовою роздільною здатністю», кут Φ між нормаллю зразка та пучком становив $0^{\circ} \pm 30^{\circ}$ (рис. 1).

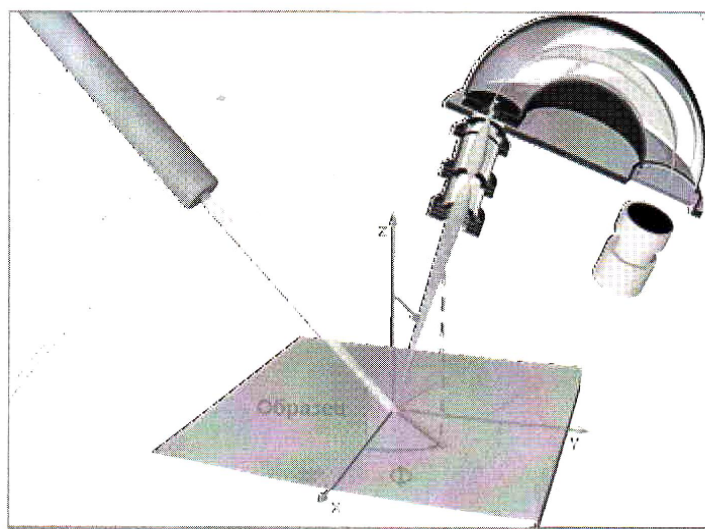


Рис. 1. Схема експерименту

Дослідження проводилися при кімнатній температурі. Температурне поверхне зміщення не перевищувало 0,05 нм/с, що за даних розмірів досліджуваних ділянок не вплинуло на отримані результати.

Для зручності інтерпретації та аналізу отриманої інформації всі спектри було зведено в єдину енергетичну шкалу. На рис. 2 φ визначає кут між нормаллю зразка та пучком, який підлягав детекції. Основні піки спектрів (рис. 2, спектри 3–5) біля 286,0 еВ характеризують взаємодії С-О і С-Н; цей факт підтверджується даними робіт [4–6], тоді як низькоенергетична особливість (біля 284,0 еВ) відображає взаємодії С-С та С-Н, які є характерними для інтерфази, однак мають на порядок більшу інтенсивність, ніж сигнал від підкладинки після іонного травлення. Відповідно до цього, прояв цієї особливості пов'язаний з віріонами, які нанесені на поверхню. Гранично слабкий сигнал Si 2p також характеризує майже повну ізоляцію інтерфази зразка для виходу фотоелектронів. Зміщення енергії зв'язку Si 2p в ділянку низьких енергій $\sim 0,9$ еВ свідчить про надходження додаткової електронної густини до атомів.

Найбільший ефект спостерігається на спектрах нітрогену (рис. 2). Особливості на 399,4 еВ і 395,9 еВ відображають зв'язки С=N та С-N відповідно, що підтверджується даними роботи [7]. Енергетична невідповідність цих особливостей особливостям спектрів підкладинки після травлення свідчать про те, що дані особливості характеризують в основному зв'язки всередині віріонів і майже не відображають станів нітрогену у підкладинці. Їхня гранично низька інтенсивність свідчить про їхню низьку частку у складі вірусного білка (див. таблицю).

Вміст атомних часток елементів у капсиді, геномі (РНК) та віріоні ВТМ, %

Атомні частки елементів, %	Капсид	Геном (РНК)	Віріон
$\omega(C)$	31,52 %	26,46 %	31,41 %
$\omega(H)$	49,80 %	38,06 %	49,24 %
$\omega(N)$	8,77 %	10,54 %	8,88 %
$\omega(O)$	9,87 %	22,17 %	10,31 %
$\omega(S)$	0,04 %	–	0,04 %
$\omega(P)$	–	2,77 %	0,12 %

Характерна кутова залежність піка на 395,9 еВ характеризує зв'язки С-N з підкладинкою, тоді як особливість на 399,4 еВ не залежить від кута, оскільки подвійний зв'язок С=N наявний лише у складі віріона, що підтверджується даними роботи [8].

Перше іонне травлення нанесених вірусів за напруги 1 кВ і струму 20 мА протягом 5 хв. призвело до суттєвих змін структури спектрів. Відбувається перерозподіл інтенсивності між особливостями спектру карбону (рис. 2, спектр б). Особливість на 284,4 еВ, що відображає зв'язки С-С і С-Н стає інтенсивнішою, ніж особливість на 286,0 еВ, що характеризує зв'язки типу С-О та С-N. Цей факт підтверджується даними роботи [9, 10]. Слід вважати, що відбувається часткове руйнування білка, і тому піки, що характеризують зв'язок віріонів з матрицею, спостерігаються більш чітко.

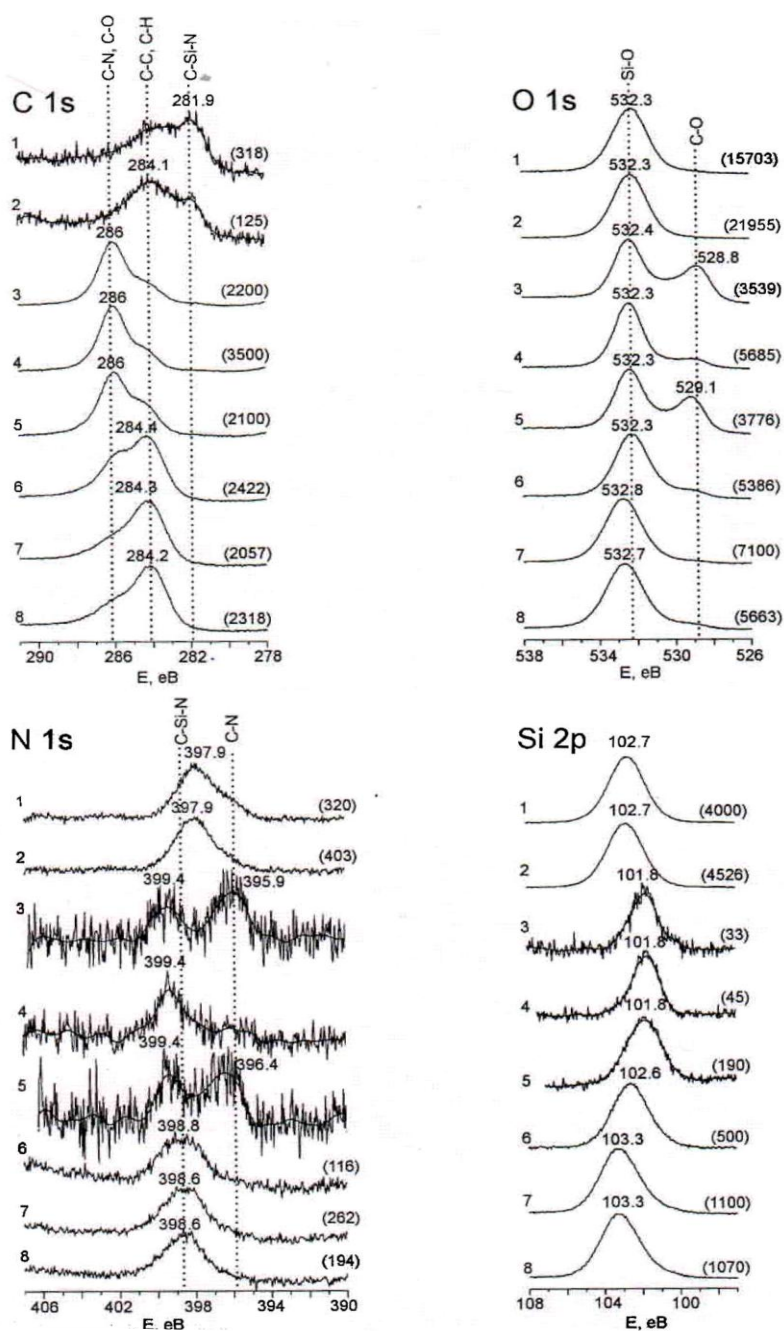


Рис. 2. Рентгенівські фотоелектронні спектри: 1 — пластина SiO₂ після травлення (3 кВ; 30 мА; 16 хв.), $\varphi = 00$; 2 — $\varphi = +30$; 3 — на протравлену пластину SiO₂ нанесли ВТМ-Ау, $\varphi = 00$; 4 — $\varphi = +30$; 5 — $\varphi = -30$; 6 — травлення зразка (1 кВ; 20 мА; 5хв.), $\varphi = 00$; 7 — зразка (1 кВ; 20 мА; 5хв.), $\varphi = 00$; 8 — $\varphi = +30$

Для спектра N 1s спостерігається лише один пік, інтенсивність якого дещо збільшується. Його енергетична локалізація не дозволяє однозначно вказати тип зв'язки, якому він відповідає. Швидше за все це зв'язки C-Si-N, які зазнали суттє-

вої модифікації внаслідок взаємодії вірусу з наночастинками золота. У той же час енергетичне положення піка силіцію у спектрі відображає майже початкову ситуацію до моменту нанесення вірусу за винятком інтенсивності піка, яка майже у 8 разів менша від початкової за рахунок проходження фотоелектронів через віріон. Таке положення піка зумовлене тим, що кремній бере малу участь у модифікації поверхні.

Менш за все змінюється спектр кисню, зберігаючи як інтенсивність, так і положення головного максимуму, що характерні для випадку відображеному на рис. 2, спектр 4.

Друге іонне травлення в режимі 1 кВ/20 мА протягом 5 хв., призводить до переважання особливості біля 284,3 еВ на спектрі карбону, яка характеризує зв'язки С-С та С-Н. Особливість, яка відповідає за взаємодію С-О та С-N, є мало вираженою для різних кутів виходу, що свідчить про те, що відбулось значне руйнування зв'язків у віріоні, а на поверхні зберігається плівка, для якої властиві зв'язки між атомами карбону. При цьому спектри нітрогену мало модифікуються; відбувається лише зростання інтенсивності до початкового значення, отриманого для підкладки. Енергетичне положення максимуму цього спектра дозволяє зробити висновок про те, що відбулась значна модифікація поверхні. Спектри силіцію та кисню демонструють стан, близький до SiO₂.

Висновок

Проведено дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих нанодротів методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії з «кутовою роздільною здатністю». Встановлено, що зміщення енергії зв'язку Si 2p в ділянці низьких енергій ~0,9 еВ свідчить про надходження додаткової електронної густини до атомів силіцію, та, швидше за все, пов'язано з утворенням зв'язків Si-C-O. Особливість на 529,0 еВ відображає зв'язок віріону із підкладкою (зв'язок Si-O-C). Зміна хімічних властивостей підкладки переважно визначається утворенням зв'язків С-С на поверхні. Взаємодію нанодротів з підкладкою характеризує зв'язок С-N, подвійний зв'язок С=N наявний лише у складі віріона. Довжина отриманої гібридної біонеорганічної вірусно-золотої конструкції 300 нм.

Порівнюючи отримані результати з тими нанодротоми, що використовують нерослинні віруси, слід відзначити такі переваги рослинних ВТМ:

1) рослинні ВТМ володіють ниткоподібною структурою довжиною порядку 300–400 нм, яка є стійкою до механічних навантажень і кислотності середовища рН, що є надзвичайно важливим для виготовлення наноелектронів енергозберігаючих мікропристроїв;

2) рослинні ВТМ здатні до механізму самозбірки, тобто при внесенні їх до наносередовища з частинкою металів відбувається процес інтеркаляції наночастинок на поверхні вірусів, що забезпечує високу ідентичність окремо взятих біонеорганічних конструкцій ВТМ — наночастинок металу.

1. Meng Y., Wu P., Wang Y., Fang W., Zhao F., Du J., Zhang P., Tang Y., Wei S., Zhou Y. Polypyrrole-derived nitrogen-doped carbon nanotubes: Template-directed synthesis and enhanced sodium-

storage performance. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Aug. 2016. Vol. 65. P. 552–557.

2. Kasiyanenko V.Kh. et.al. Electronic structure of vanadium-containing apatite similar compounds of the calcium isomorphically modified with alkaline and rare-earth metals. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2015. Vol. 37(8). P. 1077–1087.

3. Kasiyanenko V.Kh. et.al. Fabrication and physical properties of mono- and multilayer silver nanostructures. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 1 Jan. 2015. Vol. 37. Issue 6. P. 763–773.

4. Majumder S.et.al. X-ray photoelectron spectroscopic investigations of modifications in plasmid DNA after interaction with Hg nanoparticlec. *J. Applied Surface Science*. 2009. **256**. P. 438–442.

5. J. Ni et al. Bonding structure of a-CN_x:H films obtained in methane- nitrogen system and its influence on hardness. *Thin Solid Films*. 2008. **516**. P. 7422–7426.

6. Funato K. et al. a-Man monolayer formation via Si-C bond formation and protein recognition. *J. Thin Solid Films*. 2009. **518**. P. 699–702.

7. Ni J. et al. Bonding structure of a-CN_x:H films obtained in methane-nitrogen system and its influence on hardness. *Thin Solid Films*. 2008. **516**. P. 7422–7426.

8. Hao-Wen Guo, Lian Zhu, Lei Zhang et al. Influence of NH₃ plasma treatment on chemical bonding and water adsorption of low-k SiCOH filrri. *J. Microelectronic Engineering*. 2008. N 85. P. 2114–2117; Rauf, Sakandar (2010) Quantum dot encoded magnetic beads for multiplexed fluorescence biosensing. PhD thesis, University of Glasgow.

9. Libertino S. Et al. Layer uniformity in glucose oxidase immobilization on £iO₂ surfaces. *Applied Surface Science*. 2007. **253**. P. 9116–9123.

10. Polzonetti G., Battocchio C., Dettin M. et al. Self-assembling peptides: A combined XPS and NEXAFS investigation on the structure of two dipeptides Ala-Glu, Ala-Lys. *J. Materials Science and Engineering*. 2008. **C 28**. P. 309–315.

Надійшла до редакції 10.03.2017