

Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану

© Н.С. Филиппов*, Н.В. Вандышева*, М.А. Паращенко*, С.С. Косолюбов*, О.И. Семенова*, Р.О. Анарбаев+, Д.В. Пышный+, И.А. Пышная+, С.И. Романов*

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

+ Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 5 ноября 2013 г. Принята к печати 11 ноября 2013 г.)

Предложен метод создания нанопористых кремниевых мембран, подвешенных в микроканалах кремниевой матрицы, и электрофоретическим осаждением получены твердофазные концентраты наночастиц CdS на этом тонкопленочном носителе. Представлены результаты комплексных исследований, подтверждающих образование композита Si–CdS в области протекания ионного тока через пористую мембрану. Показано, что в процессе электрофореза происходило постепенное накопление наночастиц полупроводникового вещества, заключенного в органическую оболочку из тиогликолевой кислоты. Предполагается, что аналогичный подход применим и для биологических веществ, дозированные концентраты которых могут быть использованы в биомедицинских исследованиях.

1. Введение

В фундаментальных исследованиях и медицинской практике все более широкое применение находят неорганические наночастицы [1]. Полупроводниковые квантовые точки, магнитные и металлические частицы привлекают в качестве диагностических и терапевтических агентов при отработке методов лечения, особенно в области онкологических заболеваний. Квантовые точки CdSe, CdS, CdSe/ZnS являются эффективными флуоресцентными маркерами для обнаружения и последующего воздействия на раковые опухоли [2]. Магнитные наночастицы, в основном окисные соединения железа, помимо возможности тонкой визуализации с их помощью злокачественного объекта магнитно-резонансной томографией и концентрирования их в этом объекте внешним магнитным полем позволяют одновременно осуществить лечебную процедуру разрушения раковых клеток посредством магнитотермического эффекта в переменном магнитном поле [3,4]. Фототермическая терапия опухоли стала доступной при применении наночастиц золота с ярко выраженным плазмонно-резонансным поглощением света [5,6].

Как показано в работе [7], наночастицы кремния могут заменить органические фотосенсибилизаторы в практикуемой при лечении онкологических заболеваний фотодинамической терапии. При ультразвуковой активации кремниевых наночастиц возможно полное уничтожение раковых клеток, а пористый кремний ингибирует пролиферацию стволовых клеток, находящихся на его поверхности [8]. Биосовместимость кремния с живой материей позволяет разрабатывать на его основе бионанотехнологии по различным направлениям с минимальными побочными эффектами [9].

Наночастицы, как правило, покрывают оболочкой, выполняющей различные функции, а именно: лечебного препарата, адресной доставки, визуализации, пассивации ядра и стабилизации коллоидного раствора при хранении [1,10]. В организм или питательную среду с биовеществом вводится дозированное количество такого наноконцентра в составе соответствующего буферного раствора, обычно отличающегося от раствора, в котором он хранился. Для практической работы удобно осуществлять смену жидкостной среды, используя либо концентрат функционализированных наночастиц, предварительно осажденных на твердофазный носитель, либо их порошок, как это было сделано в [11] для наночастиц золота, покрытых органической оболочкой. В то же время электрофоретическое осаждение наночастиц золота на кремниевые пластины было успешно реализовано в работе [12].

Метод электрофоретического осаждения (ЭФО) микро- и наноструктурированных материалов на всевозможные подложки широко используют в различных областях материаловедения (см., например, аналитический обзор исследований на эту тему [13]), в том числе и с применением биоматериалов (обзор многочисленных результатов за последние годы см. в [14]). В настоящей работе нами была предпринята попытка применить этот универсальный метод осаждения для получения твердофазного концентрата наночастиц на тонкопленочном кремниевом носителе и тем самым показать возможность создания биомедицинского препарата на биосовместимом материале. С этой целью была разработана технология изготовления аморфных кремниевых мембран, подвешенных в микроканалах кремниевых матриц, и синтезированные флуоресцентные коллоидные наночастицы CdS методом ЭФО собирались на этом пористом носителе.

* E-mail: filippov@isp.nsc.ru

2. Методика эксперимента

2.1. Создание кремниевого фильтра

Исходной структурой для создания фильтра являлась кремниевая микроканальная матрица (Si-МКМ), изготовленная анодным электрохимическим травлением монокристаллической пластины кремния с проводимостью *p*-типа, удельным сопротивлением 40 Ом·см и ориентацией (100). В приповерхностной области микроканальной основы сквозные каналы закрывались крем-

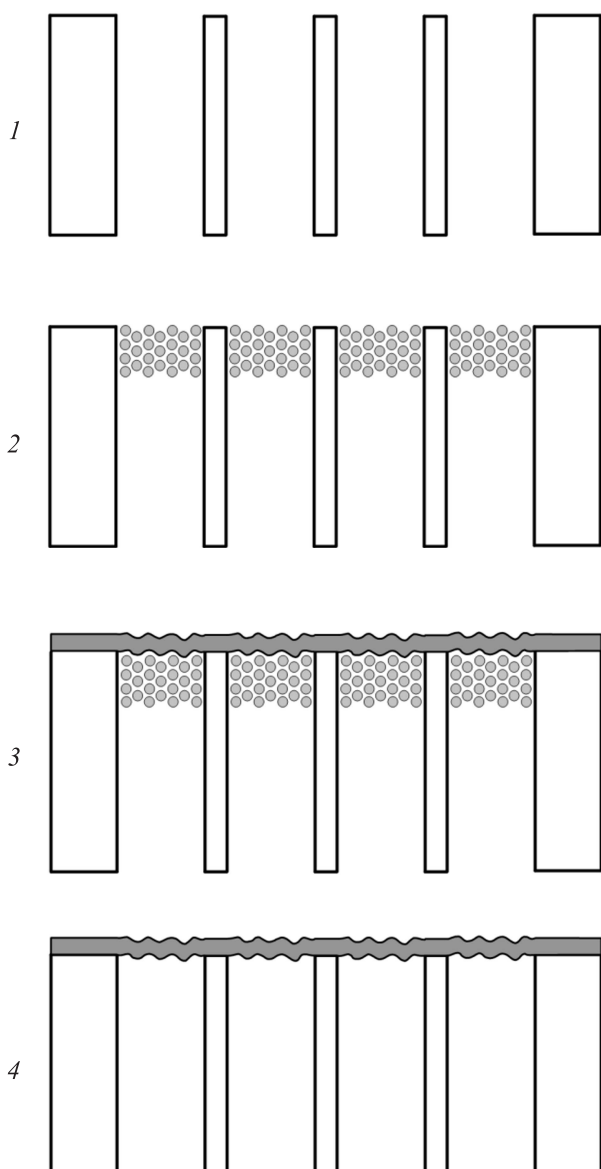


Рис. 1. Схема создания кремниевого фильтра (основные этапы): 1 — вскрытие несквозных каналов в изготовленной кремниевой микроканальной матрице; 2 — перекрывание сквозных микроканалов кремнеземными пробками в приповерхностной области матрицы; 3 — плазменно-стимулированное осаждение пленки пористого аморфного кремния; 4 — удаление кремнеземных пробок из каналов.

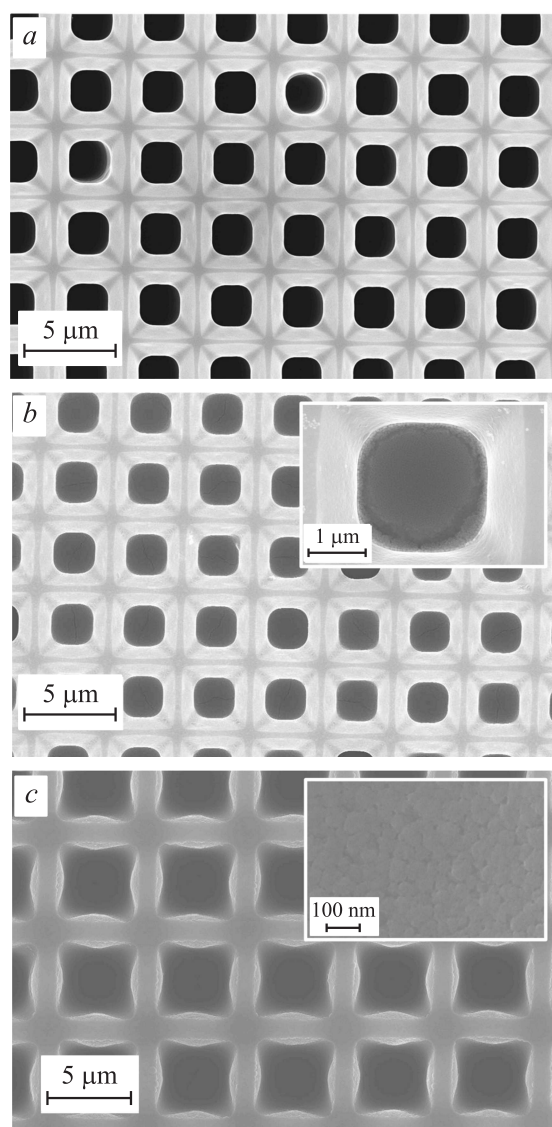


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности кремниевой микроканальной матрицы, полученные после вскрытия каналов (a), их перекрытия кремнеземными пробками со вставкой (b), после осаждения пленки пористого кремния (c). На вставках: b — отдельная кремнеземная пробка в канале; c — фрагмент поверхности пленки пористого кремния с высоким разрешением.

неземными пробками, состоящими из наночастиц SiO₂ диаметром 50–100 нм, и на временно сформированную сплошную поверхность Si-МКМ осаждалась пленка пористого аморфного кремния. После удаления пробок оставалась кремниевая мембрана толщиной 40–400 нм, перекрывающая микроканалы. Детальное описание технологии получения кремниевого фильтра представлено в [15]. Схема изготовления структуры и ее электронно-микроскопические изображения на разных стадиях процесса приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

В работе использовалась кремниевая матрица микроканалов с ячейкой 6 × 6 мкм и длиной сквозных кана-

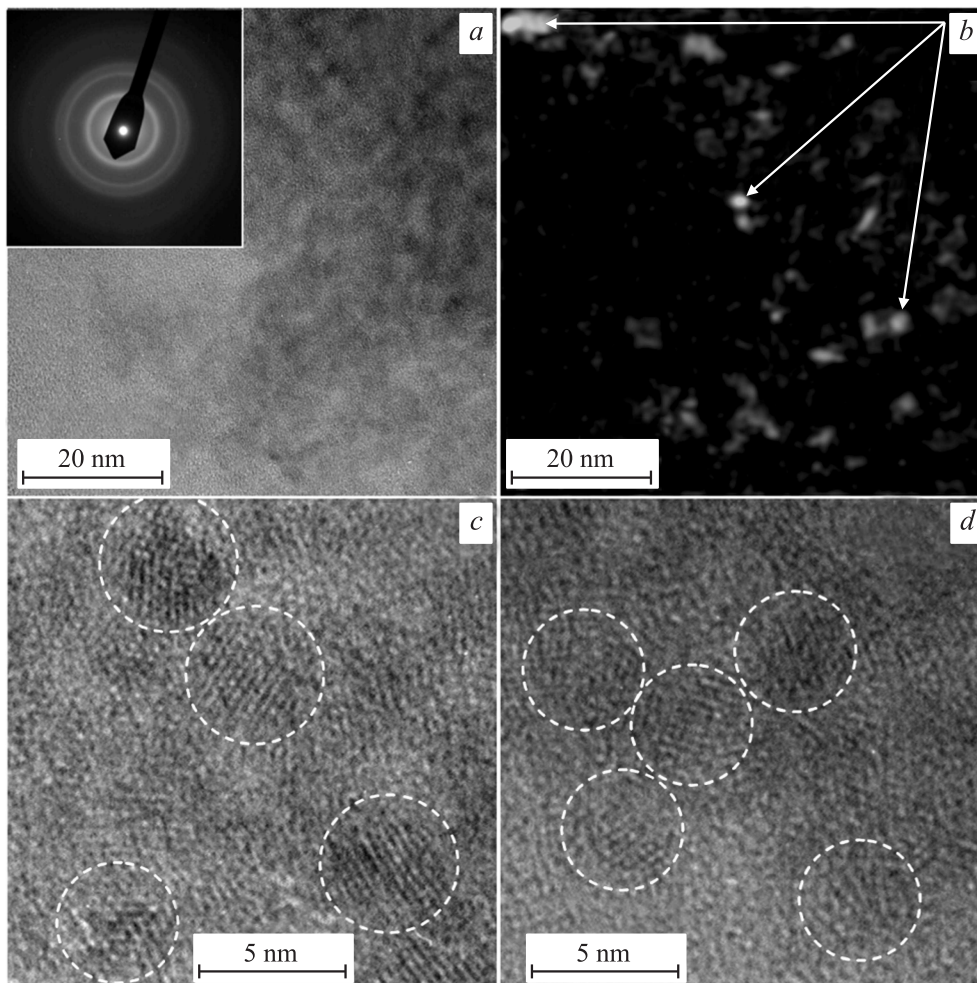


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения в геометрии пропускания наночастиц CdS: *a* — в светлом поле, на вставке — дифракционная картина наночастиц; *b* — в темном поле; *c, d* — с высоким разрешением. Стрелками и кружками отмечены наночастицы.

лов 220 мкм, расположенных на площади 0.5 см^2 в круге диаметром 8 мм. Поперечный размер квадратных в сечении профильных микроканалов изменялся от 3 мкм в приповерхностной области, сформированной в виде „песочных часов“ на толщине ~ 5 мкм, до 4.6 мкм по всей остальной длине. Микроканальная структура выполнена в монолитной кремниевой пластине толщиной 270 мкм.

Пленку аморфного гидрированного кремния (*a*-Si:H) получали в реакторе планарного типа осаждением со скоростью $\sim 1 \text{ нм/с}$ в плазме высокочастотного (40 МГц) разряда из моносилан-аргоновой смеси при давлении 0.2–0.4 мм рт.ст. и температуре $\sim 200^\circ\text{C}$. При таких условиях плазменно-стимулированного осаждения формировался *a*-Si:H с пористостью, не превышающей 10%. Исследования тонкой структуры пленок методом адсорбционной порометрии [16] показали, что размер пор изменялся в пределах 4–24 нм с бимодальным характером распределения. В структуре материала преобладали мелкие и крупные поры с размерами 4–6 и 20–24 нм соответственно. Поры со средними размерами 10–20 нм

составляли незначительную часть. Удельное сопротивление подобных пленок *a*-Si:H, полученное с помощью измерений четырехзондовым методом на тестовых структурах Si/SiO₂ (100 нм)/*a*-Si:H (500 нм) с алюминиевыми контактами на поверхности, было в пределах $2 \cdot 10^9 - 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

2.2. Синтез наночастиц CdS

Полупроводниковые частицы CdS размером 3.12 нм были синтезированы посредством смешения двух водных растворов, содержащих ионы кадмия и сульфида, при температуре 80°C следующим образом. В 0.17 М раствор нитрата кадмия Cd(NO₃)₂ добавляли 0.34 М тиогликолевой кислоты HSCH₂COOH и 3 М трис(гидроксиэтил)аминометана C₄H₁₁NO₃ (сокращенно ТГК и Трис соответственно). Этот многокомпонентный раствор смешивался с простым раствором 0.5 М сульфида натрия Na₂S в объемном соотношении 3:1. Полученную смесь, нагретую до 80°C ,

тщательно перемешивали в течение 30 мин и затем охлаждали до комнатной температуры. После двух циклов центрифугирования при 10^4g водных и водно-спиртовых растворов наночастиц CdS выделенный коллоид сушили на воздухе и хранили при -20°C . Таким образом были синтезированы прозрачные кристаллы, имеющие решетку сфалерита, о чем свидетельствовали результаты электронно-микроскопических исследований, представленные на рис. 3. Спектральный анализ оптического поглощения и флюоресценции полученных наночастиц показал, что их максимумы поглощения и испускания света находились в областях длин волн 325 и 520–600 нм соответственно.

2.3. Электрофоретическое осаждение наночастиц

Для проведения ЭФО использовался водный раствор наночастиц CdS, стабилизированный ТГК и Трис в буферной среде ацетата триэтиламмония с $\text{pH} \approx 6$ и концентрацией 50 мМ. При этих условиях частицы CdS находились в оболочке, примерно 100 ковалентно связанных с CdS анионов ТГК. В результате формировался композит со структурой ядро/оболочка (CdS/ТГК), несущий отрицательный заряд, размером ~ 4 нм, из которых 3.12 нм приходилось на ядро CdS. В растворе в качестве противоионов выступал крупный катион Трис H^+ , который не полностью экранировал отрицательный заряд композитных наночастиц. Используемый нами буферный раствор на основе ацетата триэтиламмония в условиях вакуумной сушки удалялся без следа, и промывка фильтра после эксперимента не требовалась.

Изготовленный фильтр помещался в электрофоретическую двухкамерную ячейку с платиновыми электродами, схематично представленную на рис. 4. Камера, в которую была обращена мембранная поверхность фильтра, заполнялась раствором с наночастицами, противоположная — без наночастиц. Общий объем раствора составлял 1.6 мл. На электроды, разделенные расстоянием 3.5 см, прикладывалось напряжение постоянного электрического поля с отрицательной полярностью в

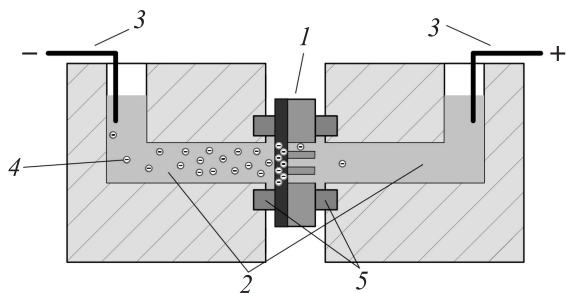


Рис. 4. Схема электрофоретической ячейки: 1 — кремниевый фильтр, 2 — камеры ячейки, заполненные растворами, 3 — электроды, 4 — частицы CdS в оболочке, 5 — силиконовые уплотняющие кольца.

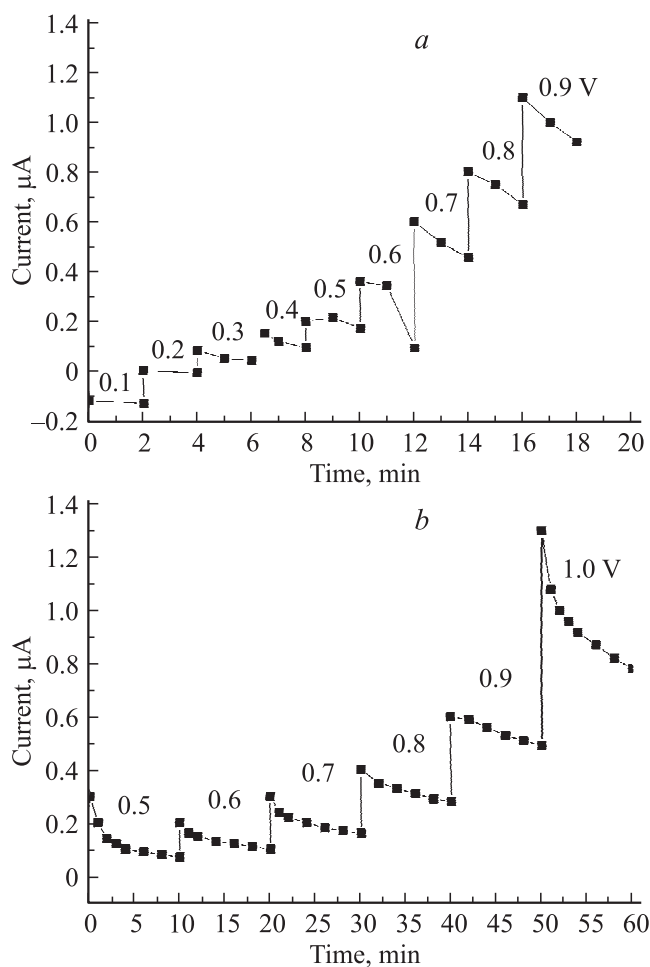


Рис. 5. Изменения ионного тока во время первого (a) и второго (b) процессов электрофоретического осаждения наночастиц CdS при последовательном увеличении напряжения между электродами.

камере с коллоидным раствором. При ЭФО напряжение между электродами ступенчато поднималось от 0 до 1 В с шагом 0.1 В и фиксировался ионный ток через фильтр. Осаждение проводилось дважды. В первом процессе (ЭФО1) в течение 18 мин мы изменяли напряжение в указанном интервале, при втором (ЭФО2) длительностью 60 мин — от 0.5 до 1 В. До и после каждой операции записывались оптические спектры пропускания фильтра в инфракрасной (ИК) области. По окончании всех операций поверхность кремниевой мембраны изучалась с помощью высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии и флюоресцентной микроскопии.

Инфракрасные спектры пропускания фильтра регистрировались на фурье-спектрометре „Инфралюм ФТ-801“ (ООО НПФ „Симекс“, Россия). Спектральный анализ оптического поглощения наночастиц CdS был выполнен на спектрофотометре UV-2100 (Shimadzu, Japan), а их флюоресценция изучалась с помощью флюориметра Cary Eclipse (Varian, Australia).

Анализ морфологии микроканальных структур и фильтра проводился на сканирующем электронном микроскопе Crossbeam 1540 XB (Carl Zeiss, Germany).

Структурный анализ наночастиц CdS осуществлялся с применением высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа JEM-4000 EX (JEOL, Japan).

Флюоресцентная микроскопия была выполнена на флюоресцентном микроскопе Leica DM5000B (Leica Microsystems, Germany).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 5 приведены изменения ионного тока $i(t)$ во время ЭФО1 и ЭФО2 при ступенчатом подъеме напряжения V на электродах. Видно, что при проведении первого электрофореза начиная с $V = 0.6$ В ток через фильтр стал постоянно уменьшаться при каждом значении V (рис. 5, *a*). С учетом этого результата ЭФО2 был запущен сразу от 0.5 В, и также наблюдалась отмеченная закономерность: уменьшение $i(t)$ при постоянном значении V и постепенный его подъем с ростом V (рис. 5, *b*). При этом величины ионных токов были всегда меньше наблюдаемых при тех же напряжениях при ЭФО1. Такое поведение $i(t)$ обусловлено перекрытием ионных транспортных каналов пористой мембраны коллоидными частицами CdS/ТГК. Возможное ослабление электрического поля в электролитической ячейке, вызванное перераспределением ионов между камерами, не позволило бы объяснить наблюдаемые изменения ионного тока: при ЭФО2, когда в камеры ячейки были залиты уже свежие нейтральные растворы, $i(t)$ не вырос, а только еще больше уменьшился (ср. токи на рис. 5, *a* и *b*).

Появление и накопление в пористой мембране наночастиц CdS/ТГК подтвердил анализ ИК спектров пропускания этого фильтра после каждого электрофореза (рис. 6, кривые 1 и 2). Спектры нормировались на базовый спектр исходного чистого фильтра. Поскольку коллоидные частицы CdS не поглощали излучение в инфракрасной области, то об их наличии в пленке свидетельствовало присутствие в спектрах линий, характерных для ТГК, эталонный ИК спектр которой представлен кривой 3 на рис. 6. Видно, что уже после ЭФО1 появились линии поглощения, присущие ТГК. После ЭФО2 интенсивность этих линий увеличилась, что говорило о концентрировании наночастиц со структурой ядро/оболочка на кремниевой мембране. Сравнение эталонного спектра ТГК с полученными после ЭФО спектрами показало, что все они имели полосу поглощения в диапазоне 2300–3700 cm^{-1} и четыре линии в области 1000–1800 cm^{-1} . Однако последние не совпадали по положению, а именно: линии эталона 1710, 1415, 1280 cm^{-1} и двойного пика 1200–1150 cm^{-1} трансформировались и стали линиями поглощения с волновыми числами 1570, 1380, 1225 cm^{-1} и двойным пиком 1060–1030 cm^{-1} . Появившийся сдвиг линий в

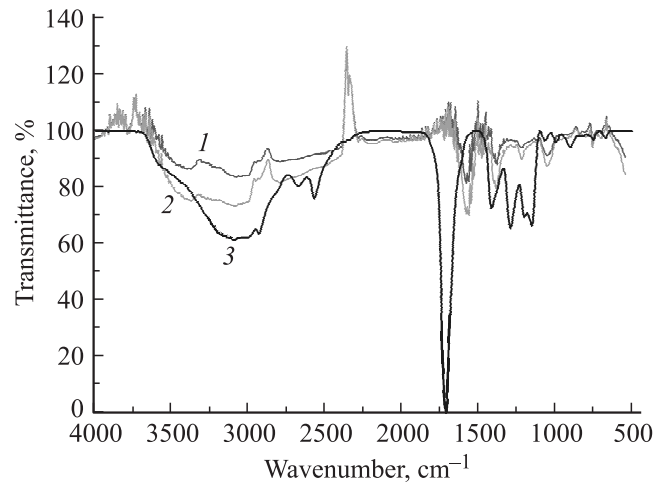


Рис. 6. Спектры пропускания кремниевого фильтра с наночастицами CdS, нормированные на спектр пропускания чистого фильтра после первого (1) и второго (2) процессов электрофоретического осаждения. 3 — эталонный спектр пропускания триглицеволевой кислоты.

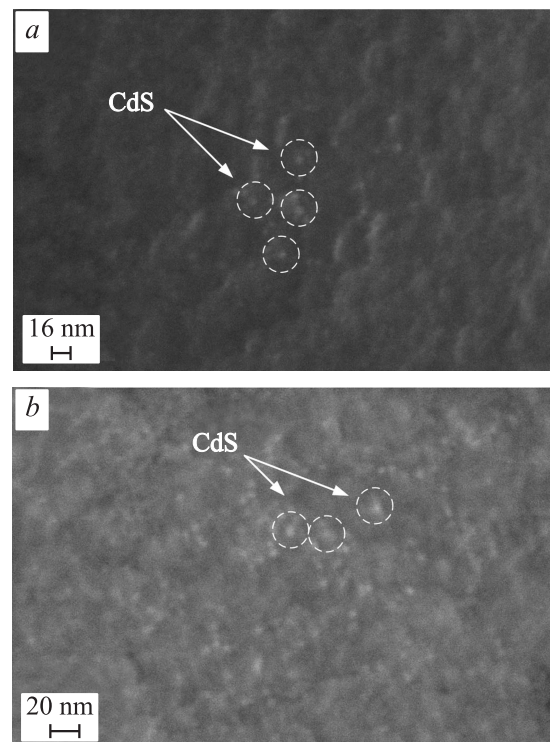


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения поверхности пористой кремниевой мембраны, участки которой (*a, b*) расположены над разными микроканалами. Многочисленные наночастицы CdS, захваченные фильтром, имеют контраст в виде светлых пятен, отдельные частицы отмечены стрелками.

ИК спектрах, по-видимому, обусловлен тем, что для записи эталонного спектра использовалась ТГК, находящаяся в свободном состоянии, в то время как в настоящей работе молекулы кислоты были ковалентно связаны с наночастицами CdS.

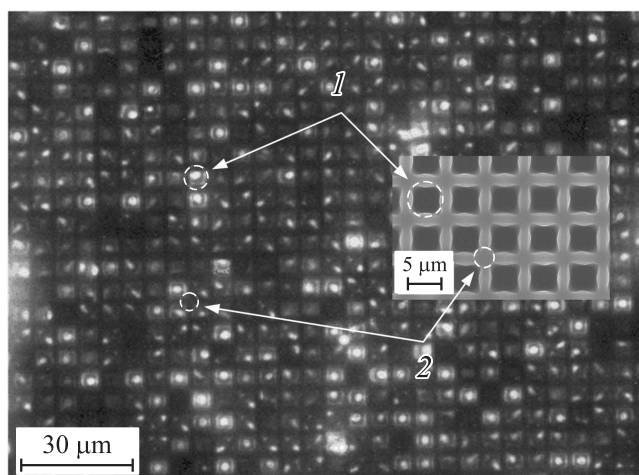


Рис. 8. Флуоресцентное изображение кремниевого фильтра после процессов электрофоретического осаждения наночастиц CdS. Флуоресценция наблюдалась только от участков, расположенных над микроканалами (1) и отсутствовала на монолите (2). На вставке — электронно-микроскопическое изображение структуры.

Прямым свидетельством проявления эффекта ЭФО стали результаты исследования методами электронной и флуоресцентной микроскопии образовавшихся концентратов наночастиц CdS на аморфной кремниевой мембране. На рис. 7 представлены снимки поверхности мембраны, полученные в сканирующем электронном микроскопе при максимальном разрешении. Отчетливо видны частицы CdS, захваченные в приповерхностной области пленки. Об их количестве можно судить по интенсивной флуоресценции материала, возбужденного светом с длиной волны 355–425 нм (рис. 8). Свечение в диапазоне 500–600 нм исходило только из тех областей мембраны, которые были подвешены над микроканалами и через которые проходил ионный ток, как это показано на поясняющей вставке к рис. 8.

4. Заключение

Полученные экспериментальные данные убедительно показали, что создание твердофазного концентрата наночастиц CdS на тонкопленочном кремниевом носителе можно осуществить с помощью простого электрофоретического осаждения. Каждый канал Si-МКМ, перекрытый висящей мембраной из $\geq 2 \cdot 10^{10}$ атомов Si и внедренных наночастиц в количестве, зависящем от условий проведения ЭФО, является наполненным сухим резервуаром с готовой дозой вещества для применения. Для этого достаточно извлечь пленку из необходимого числа микроканалов, например, втягиванием в шприц через капилляр соответствующего размера, и использовать полученный раствор по назначению. Придерживаясь предложенного метода изготовления пористых кремниевых мембран, одну Si-МКМ можно применять

постоянно, наполняя ее и освобождая от композитного материала. Среди электрофоретически осаждаемых и(или) выделяемых из растворов веществ могут быть макромолекулы нуклеиновых кислот, белка, а также вирусные частицы.

Таким образом, предложенный метод создания нанопористых кремниевых мембран, подвешенных в микроканалах кремниевой матрицы, и электрофоретического осаждения частиц CdS на этот носитель показал свою эффективность в получении концентратов наноматериалов и продемонстрировал потенциальные возможности для биомедицинских применений.

Авторы выражают признательность проф. Университета Нью-Мексико (США) С.Н. Смирнову и чл.-кор. РАН А.В. Двуреченскому за критические замечания при проведении исследований. Авторы благодарят А.К. Гутаковского за структурный анализ коллоидных наночастиц CdS и К.П. Могильникова за структурный анализ аморфных пленок кремния методом адсорбционной порометрии.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ по соглашению 8879 между Министерством образования и науки и Сибирским отделением РАН. Работа поддержана междисциплинарным интеграционным проектом 86 СО РАН и муниципальным грантом мэрии г. Новосибирска (соглашение 59-13). Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП „Наноструктуры“.

Список литературы

- [1] Ю.Д. Третьяков. Нанотехнологии. Экология. Производство, **1** (8), 98 (2011).
- [2] С.В. Ремпель, Н.С. Кожевникова, Н.Н. Александрова, А.А. Ремпель. ДАН, **440** (1), 56 (2011).
- [3] R. Jurgons, D. Seliger, A. Hilpert, L. Trahms, S. Odenbach, C. Alexiou. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, S2893 (2006).
- [4] J. Salaklang, B. Steitz, A. Finka, C.P. O'Neil, M. Moniatte, A.J. van der Vlies, T.D. Giorgio, H. Hofmann, J.A. Hubbell, A. Petri-Fink. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **47**, 7857 (2008).
- [5] E.Y. Lukianova-Hleb, E.Y. Hanna, J.H. Hafner, D.O. Lapotko. *Nanotechnology*, **21** (8), 085 102 (2010).
- [6] L.C. Kennedy, L.R. Bickford, N.A. Lewinski, A.J. Coughlin, Y. Hu, E.S. Day, J.L. West, R.A. Drezek. *Small*, **7**, 169 (2011).
- [7] В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, Д. Ковалев, П.К. Кашкаров. *Письма ЖЭТФ*, **83**, 492 (2006).
- [8] Л.А. Осминкина, Е.Н. Лукьянова, М.Б. Гонгальский, А.А. Кудрявцев, А.Х. Гайдарова, Р.А. Полтавцева, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Г.Т. Сухих. *Бюл. эксп. биологии и медицины*, **151**, 91 (2011).
- [9] S.M. Haidary, E.P. Córcoles, N.K. Ali. *J. Nanomaterials*, **2012**, ID830 503 (2012).
- [10] M. De, P.S. Ghosh, V.M. Rotello. *Adv. Mater.*, **20**, 4225 (2008).

- [11] Б.Н. Хлебцов, В.А. Ханадеев, Е.В. Панфилова, Т.Е. Пылаев, О.А. Бибикина, С.А. Староверов, В.А. Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г. Хлебцов. Российские нанотехнологии, **7** (11–12), 87 (2012).
- [12] F. Iwata, S. Nagami, Y. Sumiya, A. Sasaki. Nanotechnology, **18** (10), 105 301 (2007).
- [13] L. Besra, M. Liu. Progr. Mater. Sci., **52**, 1 (2007).
- [14] A.R. Voccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, I. Zhitomirsky. J.R. Soc. Interface, **7**, S581 (2010).
- [15] С.И. Романов, Н.В. Вандышева, А.Ф. Данилюк, О.И. Семенова, С.С. Косолюбов. Патент 2 433 502 РФ, МПК H01L 21/3063. Заявлено 08.07.2010. Опубл. 10.11.2011. Бюл. № 31.
- [16] К.П. Могильников, О.И. Семенова. Журн. структур. химии, **52**, 914 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrophoretic deposition of colloidal CdS nanoparticles on amorphous silicon membrane

*N.S. Filippov**, *N.V. Vandysheva**, *M.A. Paraschenko**, *S.S. Kosolobov**, *O.I. Semenova**, *R.O. Anarbaev⁺*, *D.V. Pyshnyi⁺*, *I.A. Pyshnaya⁺*, *S.I. Romanov**

* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

+ Institute of Chemical Biology
and Fundamental Medicine,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract A method of forming nanoporous silicon membrane suspended over microchannels of silicon matrix has been proposed. This membrane has been used as a solid medium for concentrating CdS nanoparticles during electrophoretic deposition. Results of complex investigations are presented. These results confirm Si–CdS composite formation in porous membrane areas where ion current flows. It has been shown that gradual accumulation of semiconductor nanoparticles encapsulated in thioglycolic acid shell has happened during electrophoresis. We suggest that similar method could be used for biological compound deposition.