

УДК 519.999

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2013 Е.В. Берлова, Н.В. Латухина, Г.А. Писаренко,¹ В.А. Жукова²

В работе представлены результаты экспериментальных исследований нанокomпозитов пористого кремния с биологическими материалами: порошком минеральной фазы кости (гидроксиапатитом) и биохимическим раствором, идентичным натуральной слезной жидкости. Слои пористого кремния были получены в процессе электрохимического травления пластин монокристаллического кремния. Были проведены исследования ИК-спектров отражения образцов нанокomпозитов в диапазоне $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$ изготовленных.

Ключевые слова: спектроскопия, пористый кремний, электролитическое травление, нанокomпозит, фотодиодная матрица, гидроксиапатит, костные имплантаты.

Введение

Современный этап развития общества характеризуется активным внедрением наноматериалов и нанотехнологий в область биомедицинских приложений. Одним из перспективных наноматериалов биомедицинского использования является пористый кремний. Нанокomпозиты пористого кремния с различными биологическими веществами представляют собой перспективный биоматериал для разнообразных биомедицинских применений. Экспериментально показана возможность роста на поверхности пористого кремния самых разнообразных биологических тканей, от кожной и костной до ткани мозга [1; 2]. Очень активно изучается возможность использования пористого кремния как материала для имплантата кости. Используемые в настоящее время костные имплантаты изготовлены из искусственных синтетических или натуральных заменителей кости и довольно сложно приживаются в организме. Использование пористого кремния как материала для имплантата кости представляется очень перспективным в современной медицине благодаря его высокой пористости и биорезорбируемости [3; 4]. Результаты

¹Берлова Евгения Викторовна (evgenijasamara@bk.ru), Латухина Наталья Виленовна (natalat@yandex.ru), Писаренко Галина Андреевна (galina_pisarenko@mail.ru), кафедра радиополупроводниковой микро- и нанoeлектроники Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

²Жукова Валентина Александровна (vazhukova@mail.ru), кафедра оптики и спектроскопии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

клинических исследований показали, что кремний очень важен для нормального формирования кости. В целом ионы кремния в сочетании с гидроксиапатитом заполняют "каркас" на молекулярном уровне и делают структуру более плотной [5].

Использование пористого кремния перспективно для создания микрочипа искусственной сетчатки глаза, который представляет собой матрицу из дискретных кремниевых фотодиодов, размещенных на одной пластинке, где каждый фотодиод снабжен собственным стимулирующим электродом [6]. Фотодиоды осуществляют преобразование света в электрические импульсы, поступающие на стимулирующие электроды и возбуждающие зрительные нервные окончания. Подобный механизм работы искусственной сетчатки не требует никаких внешних источников питания. Для формирования подобной структуры можно использовать технологию создания пористого слоя на пластине монокристаллического кремния с текстурированной поверхностью, то есть поверхностью с заранее созданным микрорельефом. Такая технология позволяет создать фоточувствительную матрицу, обладающую высокими фотоэлектрическими характеристиками с большой плотностью (до 10^4 мм⁻²) размещения отдельных светочувствительных элементов [7].

В данной работе проведены исследования нанокompозитов пористого кремния с гидроксиапатитом и биохимическим водным раствором декстрана с гипромеллозой (аптечный препарат "слеза натуральная"), идентичным натуральной слезной жидкости человека. Образцы представляли собой пластины монокристаллического кремния с пористым слоем, насыщенным гидроксиапатитом или раствором декстрана с гипромеллозой. Комплекс исследований включал в себя микроскопические исследования на металлографическом микроскопе "НЕОРНОТ", а также изучение ИК-спектров отражения образцов нанокompозитов на монокристаллической подложке кремния. Для образцов нанокompозита кремния с гидроксиапатитом комплекс исследований дополнялся гравиметрическими измерениями. Методика гравиметрических измерений позволяет определить степень пористости образца, плотность пористого слоя, долю осажденного вещества путем многократного прецизионного взвешивания образца.

1. Методики изготовления и исследования образцов

Пленки пористого кремния изготавливались с помощью анодного электрохимического травления пластин монокристаллического кремния (с-Si) в этанольных или водных растворах плавиковой кислоты. Использовались пластины с полированной или текстурированной поверхностью. Величина тока травления составляла от 30 до 120 мА, время травления от 20 до 30 минут.

Порошок гидроксиапатита получали путем осаждения минерального компонента кости из деминерализующего раствора. После отмывания в дистиллированной воде и просушивании при 200 °С порошок ГАП подвергали механическому измельчению. Осаждение ГАП на подложку проводилось из суспензии порошка ГАП в водном растворе. Для лучшей гомогенизации суспензию обрабатывали ультразвуком.

Используемый биохимический раствор имел состав (в 1 мл раствора): 1,0 мг декстран 70, гипромеллоза 3,0 мг, бензалкония хлорид 0,1 мг, динатрия эдетат 0,5 мг, натрия хлорид 7,7 мг, калия хлорид 1,2 мг, кислота хлористоводородная для доведения рН, вода дистиллированная до 1 мл.

Было проведено исследование поверхностей и сколов пористого кремния с введенными веществами методами оптической микроскопии. Для микроскопических исследований применялся металлографический микроскоп НЕОРНОТ-21.

Спектральные исследования проводились на воздухе при комнатной температуре. ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре Perkin Elmer "Spectrum" с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

2. Анализ полученных результатов

На рис. 1, *а*, *б* приведены микрофотографии поперечных сколов образцов монокристаллического кремния с пористым слоем, насыщенным гидроксиапатитом (*а*) и "слезой" (*б*). Из рисунка видно, что пористый слой на поперечном сколе отчетливо различим, т. к. имеет более низкий контраст по сравнению с областью кристаллической подложки. По микрофотографиям поперечных сколов определялась толщина слоя нанокompозита, что было необходимо для гравиметрических измерений.

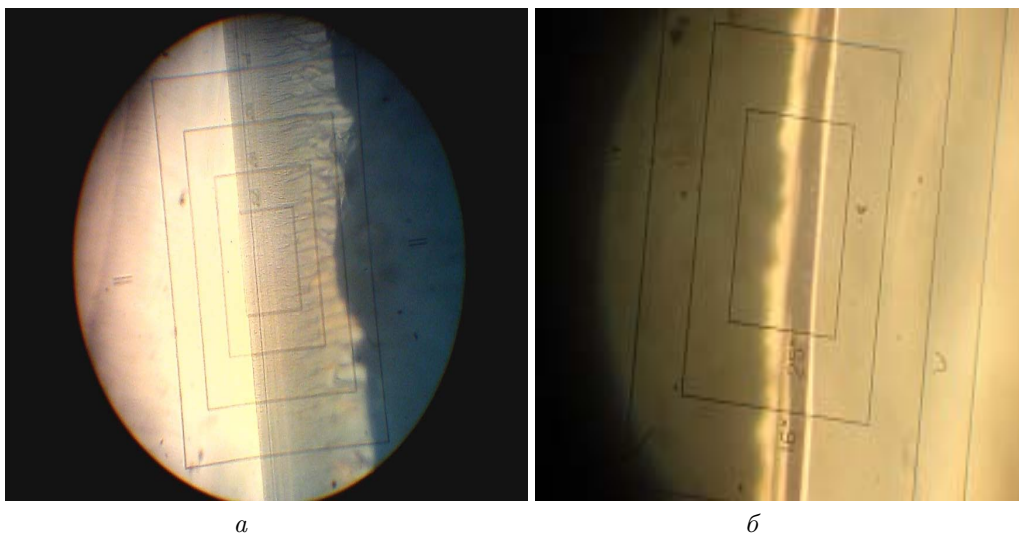


Рис. 1. Микрофотографии поперечных сколов образцов монокристаллического кремния с пористым слоем, насыщенным гидроксиапатитом (*а*) и "слезой" (*б*). Размер внутренней рамки 100×150 мкм

Для гравиметрических измерений проводились взвешивания образцов с пористым слоем до и после насыщения его гидроксиапатитом, рассчитаны площадь и объем образца кремния и пористой структуры. Результаты измерений для одного из образцов приведены в таблице. Погрешность взвешивания составила $\Delta m = \pm 0,1$ мг, погрешность измерения толщин $\Delta d = \pm 1$ мкм.

Зная все необходимые данные, можно рассчитать следующие параметры нанокompозита:

1. Степень насыщенности пористого слоя гидроксиапатитом X (массовая доля):

$$X = \frac{(\rho_{\text{ПК+ГАП}} - \rho_{\text{ПК}})}{(\rho_{\text{ГАП}} - \rho_{\text{ПК}})} = 0,96 \%. \quad (2.1)$$

Таблица

Измеренные и табличные величины	Вычисленные величины
Масса образца кремния (подложки) $M_0 = 1,215$ г	Объем, занимаемый пористым слоем
Масса образца с пористым слоем до насыщения ГАП $M_{\text{общ}} = 1,196$ г	$V_{\text{ПК}} = d_{\text{ПК}} \times S = 0,0038$ см ³
Масса образца с пористым слоем после насыщения ГАП $M = 1,197$ г	Общий объем пластины кремния $V_{\text{общ}} = S_{si} \times d_{si} = 0,512$ см ³
Толщина пористого слоя $d_{\text{ПК}} = 150$ мкм	Объем беспористого кремния в образце $V_{si} = V_{\text{общ}} - V_{\text{ПК}} = 0,5082$ см ³
Толщина образца кремния $d_{si} = 500$ мкм,	Масса беспористого кремния $M_{si} = \rho_{si} \times V_{si} = 1,179$ г
Площадь образца $S_{si} = 10,24$ см ²	Масса пористого слоя
Площадь пористого слоя $S = 2,543$ см ²	$M_{\text{ПК}} = M_{\text{общ}} - M_{si} = 0,017$ г
Плотность ГАП $\rho_{\text{ГАП}} = 3,15$ г/см ³ (табл.)	Плотность пористого слоя $\rho_{\text{ПК}} = M_{\text{ПК}} / V_{\text{ПК}} = 0,446$ г/см ³
Плотность кремния $\rho_{si} = 2,32$ г/см ³ (табл.)	Плотность нанокompозита ПК+ГАП $\rho_{\text{ПК+ГАП}} = 0,472$ г/см ³

2. Объем пор:

$$V_{\text{пор}} = \frac{M_0 - M_{\text{общ}}}{\rho_{si}} = 0,0082 \text{ см}^{-3}. \quad (2.2)$$

3. Пористость:

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{ПК}}} = 0,216. \quad (2.3)$$

4. Объем ГАП:

$$V_{\text{ГАП}} = \frac{\Delta M}{\rho_{\text{ГАП}}} = 0,00032 \text{ см}^{-3}. \quad (2.4)$$

5. Объемная доля ГАП:

$$\frac{\Delta V_{\text{ГАП}}}{V_{\text{пор}}} = 0,039. \quad (2.5)$$

Из гравиметрических измерений видно, что объемная доля гидроксиапатита в порах невелика (3,9 %), что связано в первую очередь с невысокой пористостью образца (21,6 %). Однако и столь незначительное присутствие ГАП в порах заметно изменяет вид ИК-спектров образцов (рис. 2, 3). В области длин волн 4000–1400 см⁻¹ присутствует полоса поглощения 3316 см⁻¹, соответствующая колебаниям О-Н группы. Интенсивность этой полосы невелика, что свидетельствует о слабом окислении пористого кремния. Этот вывод подтверждается результатами опытов по взаимодействию пленок из ПК с насыщенными парами воды.

В результате такого взаимодействия резко возрастает интенсивность указанной полосы, а также полос в области 800–900 см⁻¹, связанная с деформационными колебаниями гидроксильных групп. В этой области спектра происходит наложение полос поглощения, связанных с колебаниями гидроксильных групп в пористом кремнии, и полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям связей Р-О в фосфатной группе гидроксиапатита [8]. Полосы поглощения в области

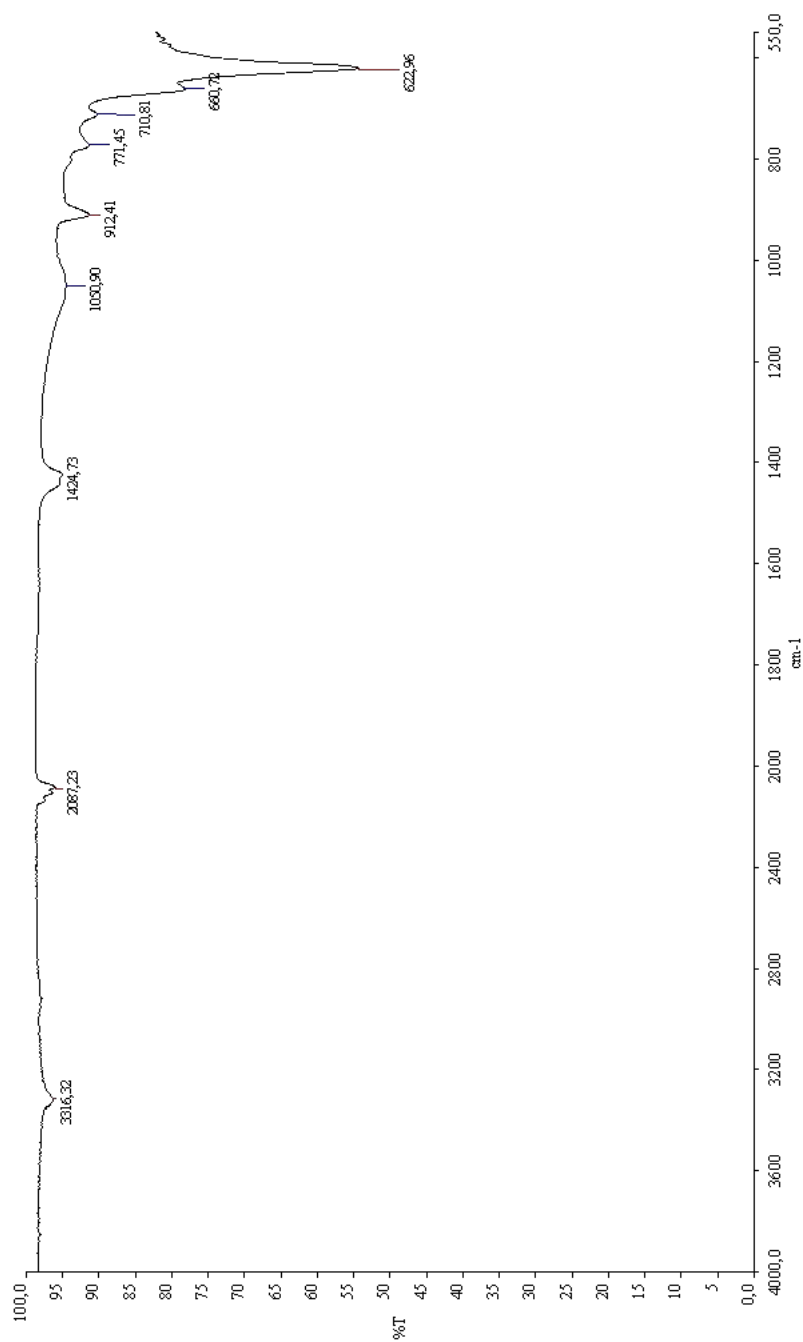


Рис. 2. ИК-спектр пористого кремния (ПК)

520–660 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям связей Р-О в фосфатной группе гидроксиапатита. Наложение этих полос приводит к уширению и сглаживанию пиков поглощения во всей области от 520 cm^{-1} до 1000 cm^{-1} . Поскольку никаких новых полос поглощения по сравнению со спектрами отдельно взятых

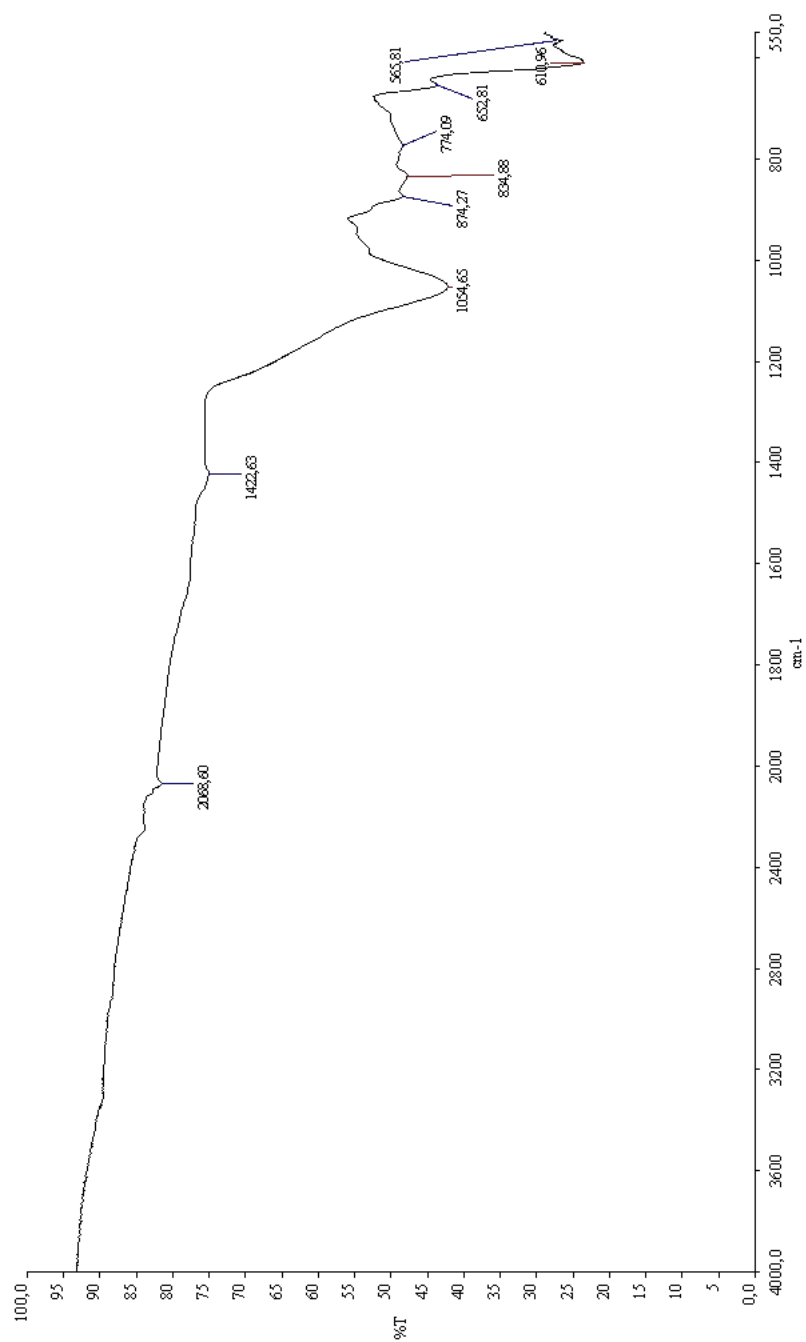


Рис. 3. ИК-спектр нанокompозита пористого кремния с гидроксиапатитом ПК+ГАП

пористого кремния и гидроксиапатита в спектре нанокompозита не появляется, можно сделать вывод, что химического взаимодействия между ними не происходит. То же можно сказать и о нанокompозите пористого кремния с биохимическим раствором "слеза натуральная" (рис. 4, 5).

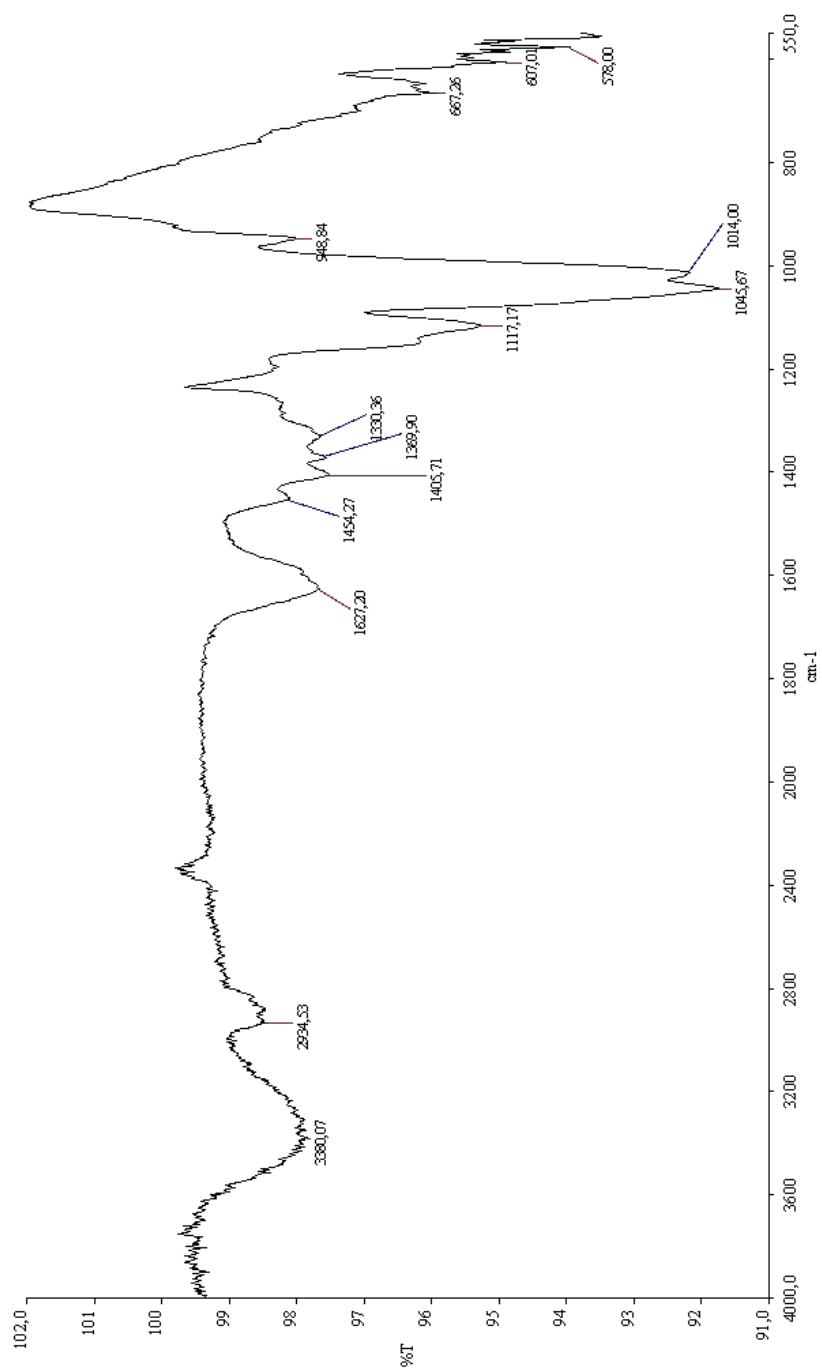


Рис. 4. ИК-спектр биохимического раствора "слеза натуральная"

ИК-спектр нанокompозита (рис. 4) и спектр чистого раствора (рис. 5) практически идентичны друг другу, разность длин волн пиков поглощения в первом и во втором случае не превышает 34 см^{-1} . Данный результат говорит о том, что никаких заметных химических реакций с образованием новых молекулярных связей

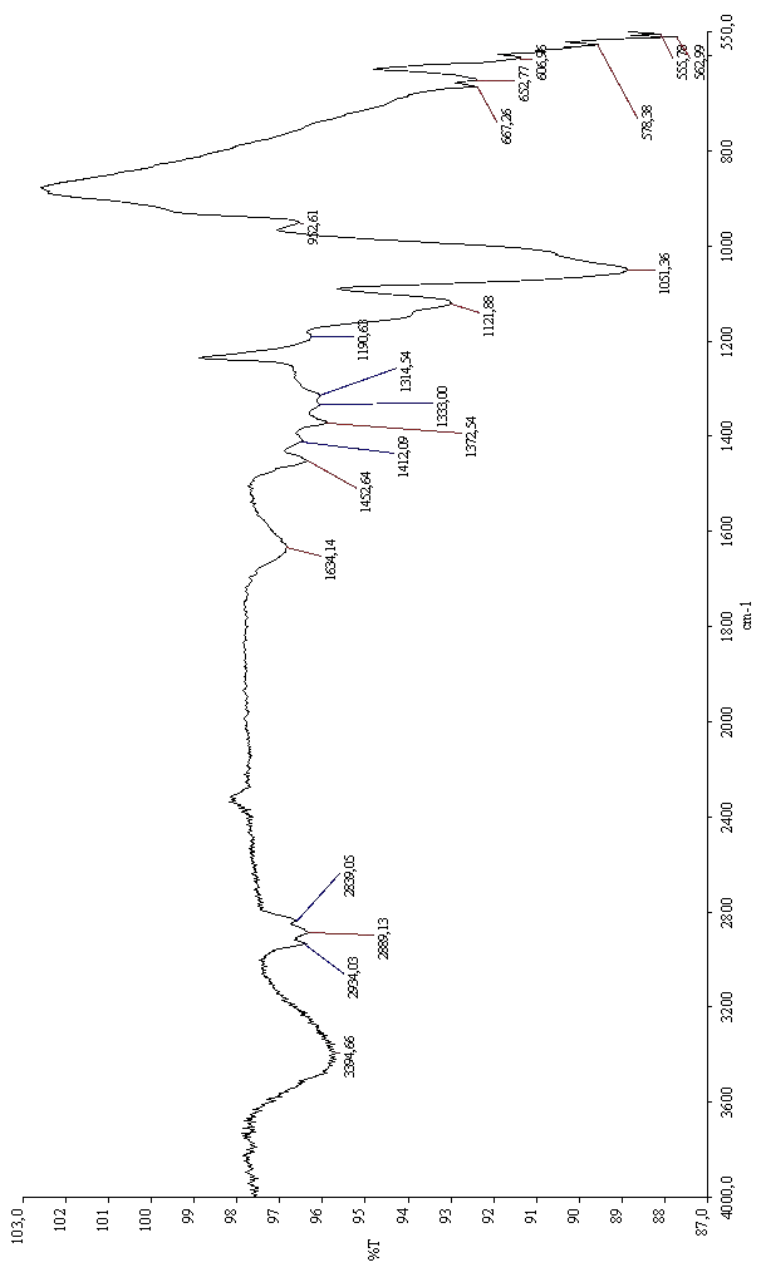


Рис. 5. ИК-спектр нанокompозита пористого кремния с биохимическим раствором "слеза натуральная"

в нанокompозите пористого кремния с биохимическим раствором не происходит. Таким образом, можно предсказать, что растворения пористого кремния в естественной среде глаза происходить не будет, то есть этот материал может быть использован в качестве основы для фотодиодной матрицы искусственной сетчатки глаза.

Заключение

По результатам анализа проведенной работы можно сделать вывод о том, что спектральные и гравиметрические методы могут успешно применяться для исследования свойств нанокomпозитов на базе пористого кремния. Создание нанокomпозитных систем с ГАП на основе пористого кремния решают проблему слабой растворимости ГАП в физиологических жидкостях. Такая система может быть изготовлена осаждением гидроксиапатита из водной суспензии на поверхность пористого кремния, изготовленного электрохимическим травлением. Пористый кремний также может быть использован как основа фотодиодной матрицы для искусственной сетчатки глаза, устойчивой к воздействию слезной жидкости.

Литература

- [1] Нанотехнологии в медицине. Реальность или пока только миф? URL: <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/nanotekhnologii-v-meditsine-0>.
- [2] Nanoporous silicon matrix used as biomaterial / M. Simion [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2007. 434–435. P. 830–832.
- [3] Karageorgiou V., Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis // Biomaterials. 2005. Sept. 26. P. 5474–91.
- [4] The role of nanostructured mesoporous silicon in discriminating in vitro calcification for electrospun composite tissue engineering scaffolds / D. Fan [et al.] // Nanoscale. 2011. № 3. P. 354–361.
- [5] Carlisle E.M. Silicon as a trace nutrient // Sci. Total Environ. 1988. № 73. P. 95–106.
- [6] The development of subretinal microphotodiodes for replacement of degenerated photoreceptors / E. Zrenner [et al.] // Ophthalmic Res. 1997. V. 29. P. 269–280.
- [7] Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния / Н.В. Латухина [и др.] // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. 2011. № 5. С. 115–121.
- [8] Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза / Т.И. Гущеева [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 3 С. 47–50.

Поступила в редакцию 18/I/2013;
в окончательном варианте — 19/II/2013.

SPECTRAL INVESTIGATIONS OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF POROUS SILICON

© 2013 E.V. Berlova, N.V. Latukhina, G.A. Pisarenko,³ V.A. Zhukova⁴

The results of experimental studies of porous silicon nanocomposites with biological materials: powder mineral phase of bone (hydroxyapatite) and biochemical solution identical to the natural tear fluid are presented in the work. Layers of porous silicon have been obtained in the process of electrochemical etching silicon wafers. There have been studies of IR reflection spectra of samples of nanocomposites in the range 4000–550 cm⁻¹ produced.

Key words: spectroscopy, porous silicon, electrolytic etching, nanocomposite, photodiode array, hydroxyapatite, bone implants.

Paper received 18/*I*/2013.

Paper accepted 19/*II*/2013.

³Berlova Evgenia Viktorovna (evgenijasamara@bk.ru), Latukhina Natalia Vilenovna (natalat@yandex.ru), Pisarenko Galina Andreevna (galina_pisarenko@mail.ru), the Dept. of Radiophysics of Semiconductor, Micro- and Nanoelectronics, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.

⁴Zhukova Valentina Alexandrovna (vazhukova@mail.ru), the Dept. of Optics and Spectroscopy, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.