

Наукові повідомлення

УДК 621.315.592-022.532.057

В.І. Федів

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ, ВЛАСТИВОСТЕЙ І НАПРЯМКІВ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКІВ А^{II}В^{VI}

Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці

Резюме. У статті представлені результати дослідження властивостей і використання в медицині напівпровідникових наночастинок. Дослідження виконані у співпраці з науковцями м. Чернівці, Тернополя, Києва та Лінчепінг (Швеція). Показана перспективність подальших досліджень і використання квантових точок.

Ключові слова: напівпровідникові наночастинок, квантові точки, наноконізити, оптичні методи, люмінесценція, біосенсиори.

На сучасному етапі розвитку фізики напівпровідників одним із основних наукових напрямів є вирішення проблеми модифікації або принципової зміни властивостей напівпровідників, що передбачає розширення їх функціональних можливостей у різних галузях застосування (медицині, спінтроніці, оптоелектроніці та ін.). Розв'язання цих задач базується в основному на зменшенні розмірів напівпровідників, легуванні їх домішками, створенні композитних плівок [12, 15].

Вивчення залежності фізичних властивостей матеріалів від розмірів їх частинок започатковане М.Фарадеєм у 1856 р. Встановлено, що колір золота, починаючи від певного критичного розміру частинок, є розмірно-залежним. Адекватне пояснення ці ефекти отримали після встановлення електронної структури металів і розвитку квантової механіки.

Розмірно-залежні оптичні властивості напівпровідникових кристалів експериментально почали вивчатися на початку 80-х рр. ХХ століття у склі, легуваному напівпровідниковими кристалами [18], та в колоїдних розчинах [20, 21]. Для позначення напівпровідникових нанокристалів використовується також термін "квантова точка" (для опису деякого ідеалізованого об'єкта у вигляді сфери радіуса r , що задовольняє умову: $a < r < \lambda_D$, де a – постійна кристалічної ґратки квантової точки, $\lambda_D \sim 10$ нм).

Одним із найдоступніших універсальних інструментів дослідження фізичних властивостей напівпровідникових наночастинок є оптична спектроскопія, яка дозволяє виявити зміни електронних властивостей квантових точок залежно від їх розміру (квантово-розмірний ефект). Значна увага приділяється легуванню напівпровідниковим матеріалам, властивості яких можна регулювати зміною розміру та складу. Останніми роками розширилося дослідження напівпровідникових нанокристалів, у яких катіони базових напівпровідників А^{II}В^{VI} заміщуються іонами з некомпенсованим магнітним моментом [3,6,8,16,19], що зумовлено [9,11]:

1) можливістю регулювати енергетичні та структурні властивості (ширина забороненої зони, параметри ґратки) зміною концентрації цих іонів, наприклад Mn^{2+} ;

2) виникненням слабкої міжіонної d-d обмінної взаємодії (іонів мангану між собою) та сильної s,p-d обмінної взаємодії (між d-електронами і s-подібними Г6-електронами в зоні провідності та d-електронами і р-подібними Г8-електронами у валентній зоні в центрі зони Брілюена), що призводить до виникнення Зеєманівського розщеплення [10], гігантського ефекту Фарадея [4, 10], гігантського магнітоопору [14] та формування магнітних поляронів [8];

3) магнітними ефектами (спінове скло, формування антиферомагнітних кластерів, збудження магнітонів і т.ін.), що виникають внаслідок випадкового розподілу магнітних іонів у напівпровідниках.

Досягнення технічного прогресу та прагнення отримати нові функціональні пристрої викликали величезний попит на нові матеріали. Одним із вдалих прикладів нових матеріалів є наноконізити, які утворюються включенням наночастинок у другу речовину (матрицю). Перевагами пристроїв на основі наноконізитів є низька вартість виробництва; можливість гнучкого та недорогого виробництва пристроїв із великими площами поверхні (світлодіоди та фотовольтаїчні комірки); можливість широкої зміни властивостей матеріалів.

Дані останніх років свідчать про створення наноконізитів на базі напівпровідникових наночастинок А^{II}В^{VI} (CdS, CdSe, CdTe, ZnO), які застосовуються в біосенсиорах, сонячних батареях, випромінювачах і т. ін. [5, 7, 13, 17, 22]. При цьому використання водорозчинних полімерів (полівініловий спирт (ПВС), поліетиленоксид, полівінілпіролідон, желатин та ін.), як матричні

матеріали, зумовлено тим, що вони проявляють високу інтегрованість із неорганічними речовинами, характеризуються можливістю зміни молекулярної маси в широкому інтервалі, мають низьку вартість, біосумісні, оптично прозорі, технологічно привабливі (можуть бути у вигляді тонких плівок і об'ємних матеріалів).

Одним із методів отримання наноструктурних матеріалів є колоїдний синтез, який характеризується невеликими енергетичними та матеріальними затратами. Важливим аспектом отримання колоїдних наночастинок є контроль над утворенням ядра та ростом наночастинок.

Нами розроблені технологічні режими синтезу колоїдних наночастинок CdS, CdS:Mn, ZnO та створення наноккомпозитів на їх основі. У співпраці з кафедрою фізики напівпровідників і наноструктур ЧНУ ім. Ю.Федьковича (зав. - проф. А.Й.Савчук) досліджено кінетику синтезу цих наночастинок. З'ясовано, що процеси ядротворення та росту наночастинок відбуваються паралельно, однак їх відносна швидкість змінюється зі зміною концентрації прекурсорів. Встановлено взаємозв'язок між наявністю іонів Mn^{2+} та динамікою процесів ядротворення наночастинок оптичними та магнітооптичними методами, зокрема наявність іонів Mn^{2+} у розчині гальмує ріст наночастинок CdS:Mn. Запропонована схема оптичного контролю дозволила встановити взаємозв'язок між концентрацією прекурсорів, пасивуючих речовин (полівініловий спирт, полівінілпіролідон, меркаптоетанол, цетилтриметиламоній бромід) та параметрами наночастинок (розмір, концентрація, розкид за розмірами). Запропоновано механізми адсорбції водорозчинних полімерів і поверхневоактивних речовин на поверхні напівпровідникових наночастинок CdS:Mn. Встановлено, що домішка Mn^{2+} впроваджується (імплантується) в наночастинку шляхом адсорбційного легування, що підтверджується дослідженнями спектрів фарадєївського обертання на всіх етапах синтезу наночастинок. Виявлено вплив ультрафіолетового опромінення, який проявляється у зменшенні розмірів наночастинок.

На рис. 1 наведено зображення трансмісивної електронної мікроскопії (ТЕМ) наночастинок CdS:Mn, які синтезовані за наявності різних пасивуючих речовин. Зображення отримані при співпраці з Інститутом морфології Тернопільського

державного медичного університету ім. І.Я.Горбачевського (дир. – проф. К.С. Волков).

У співпраці з відділом оптики Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України (д. фіз.-мат. наук Г.Ю. Рудько) та університетом м. Лінчепінг (Швеція) досліджено оптичні та електричні властивості наноккомпозитів на основі напівпровідникових наночастинок CdS та CdS:Mn. Люмінесценція іонів Mn^{2+} використана як чутливий інструмент для вивчення локалізації цих іонів у наноккомпозиті. Встановлено ефективність вмонтування іонів Mn^{2+} методом електронно-парамагнітного резонансу. Встановлено взаємозв'язок між зовнішнім впливом (ультразвукові хвилі) та технологічним режимом синтезу (величина рН), зокрема дія ультразвукових хвиль зумовлює зміну структури адсорбційного шару навколо наночастинок, що призводить до уніфікації фотолюмінесцентних властивостей наноккомпозитів, отриманих із колоїдних наночастинок, які синтезовані при різних значеннях рН (тобто різна концентрація іонів OH^- і HS^- у реагуючому середовищі). Доведено, що вплив ультрафіолетового опромінення на фотолюмінесцентні спектри наноккомпозитів в основному спричинені процесами на міжфазній границі наночастинок/полімер. Продемонстровано підвищену стійкість полімеру до руйнівної дії УФ опромінення внаслідок введення наночастинок. Виявлено перерозподіл інтенсивності між двома смугами випромінювання наноккомпозита при зростанні інтенсивності УФ опромінення, який сповільнюється при введенні мангану в наночастинок. З'ясовано вольт-амперну та температурні залежності електричної провідності наноккомпозита CdS/ПВС із різним вмістом напівпровідникових наночастинок. Виявлено, що наноккомпозит може бути гнучким робочим елементом термістора.

Розміри субклітинних структур співрозмірні з розмірами колоїдних наночастинок, що дозволяє використовувати їх як нанозонди для досліджень на клітинному рівні. Одним із найчутливіших методів дослідження біологічних об'єктів є флуоресцентний аналіз, який, маючи високі чутливість, швидкодію та просторову роздільну здатність, широко використовується для дослідження взаємодії сенсор-мішень завдяки своїй неінвазивності та відсутності руйнівної дії.

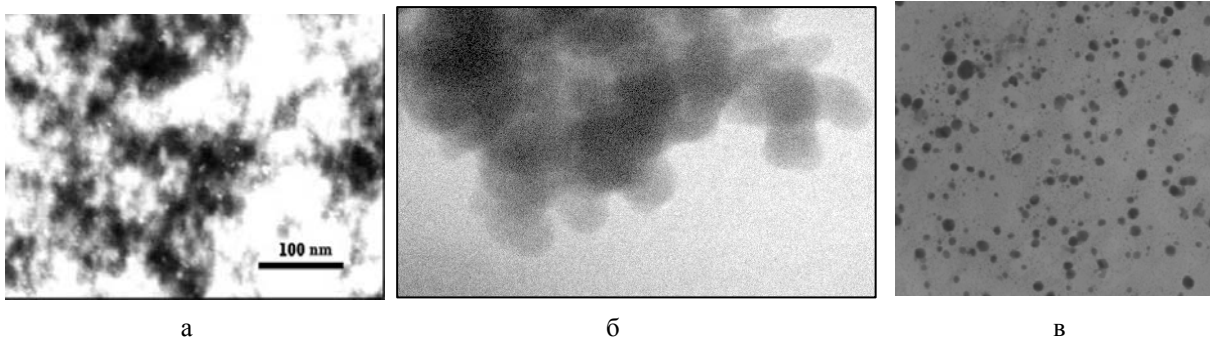


Рис. 1. Зображення ТЕМ наночастинок CdS:Mn, які синтезовані: а) у матриці ПВС; б) у матриці желатину; в) за наявності цетилтриметиламонію броміду (ЦТАБ) і редисперговані в полімерній матриці

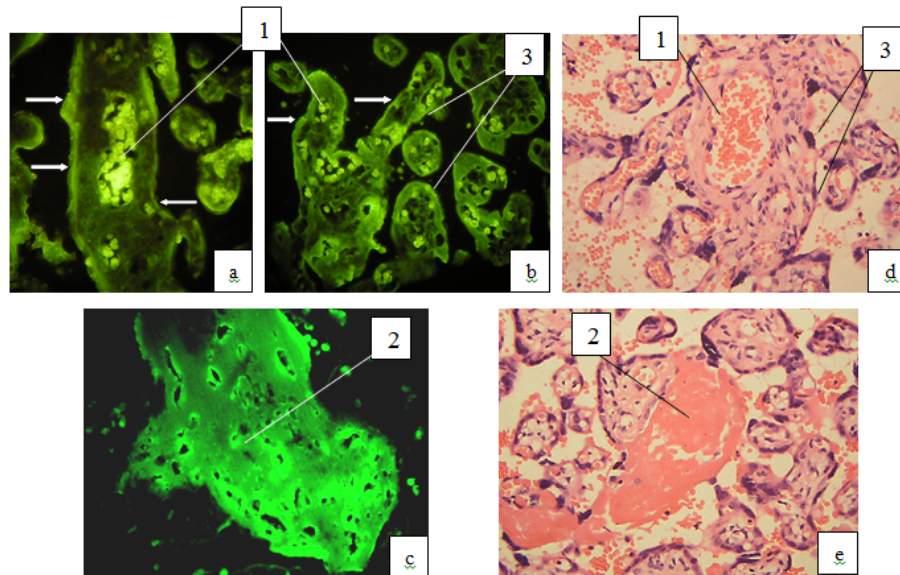


Рис. 2. Фотолюмінесцентне зображення деяких структур хоріального дерева плаценти, отриманого після обробки гістологічних зрізів (а)-(с) наночастинками CdS:Mn, які пасивовані меркаптоетанолом та (d),(e) гематоксилином і еозинном (1 – еритроцити, 2 – інтервільозний фібриноїд, 3 – синцитіотрофобласт)

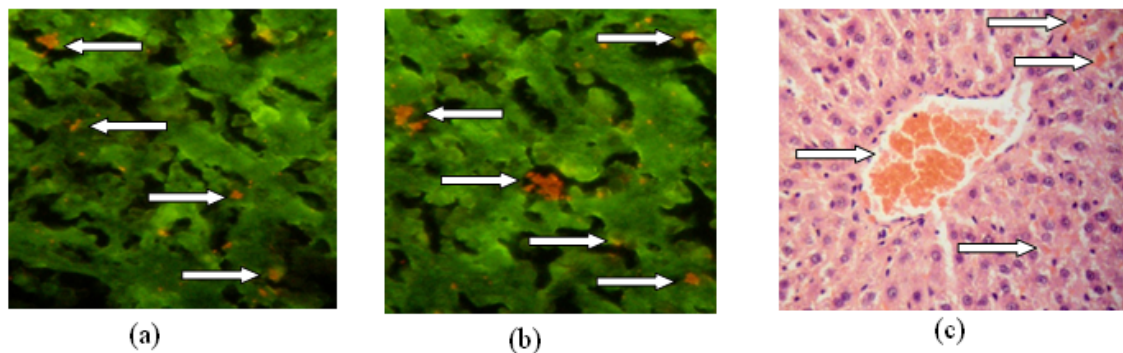


Рис. 3. Фотолюмінесцентне зображення структур печінки після обробки гістологічних зрізів наночастинками CdS:Mn, які пасивовані молекулами ЦТАБ (а) померлих плодів, (б) померлих новонароджених та (в) зображення в оптичному мікроскопі зрізів померлих новонароджених, забарвлених гематоксилином. Червоний колір люмінесценції (білі стрілки) визначає локалізацію клітин Купфера. Об'єктив Л40^x

До недавнього часу цей метод передбачав використання органічних флуорофорів зі слабкою фотостабільністю, самогасінням при високих концентраціях, чутливістю до фотознебарвлення, короткотривалою стабільністю у воді, вузьким спектром поглинання і широким емісійним спектром. Напівпровідникові наночастинки (квантові точки) запропоновані як альтернативні флуоресцентні мітки, у яких відсутні деякі обмеження використання органічних флуорофорів, що відкриває нові можливості для молекулярної та клітинної візуалізації (для візуалізації структур фіксованих клітин і тканин, живих клітин і відображення динаміки клітинних процесів). Дослідження показали, що напівпровідникові квантові точки мають істотні переваги над стандартними фарбуючими речовинами:

- збуджуються широким спектром довжин хвиль, що дозволяє при одному джерелі збудження отримувати різні емісійні спектри;
- наділені значною фотостабільністю;

- їх емісійні спектри, які регулюються розміром і складом, є вузькими та симетричними;

- мають мінімальну інтерференцію від натуральних автофлуоресцентних частинок.

Використання напівпровідникових наночастинок у візуалізації біологічних об'єктів має обмеження, пов'язані з отриманням біосумісних нанокристалів. Зокрема, різка зміна умов призводить до деградації та дезактивації чутливих біологічних компонентів, а обмінні реакції на поверхні наночастинок нерідко утруднюють формування стабільних біокон'югатів. Водночас синтез стехіометрично визначених комплексів наночастинка-біомолекула є проблематичним, що дуже важливо для молекулярної інженерії. Крім того, обмінні реакції змінюють хімічний і фізичний стан поверхневих атомів наночастинки, що в багатьох випадках зменшує квантовий вихід люмінесценції наночастинок, а також призводить до перетворень, які сприяють їх агрегації та осадженню.

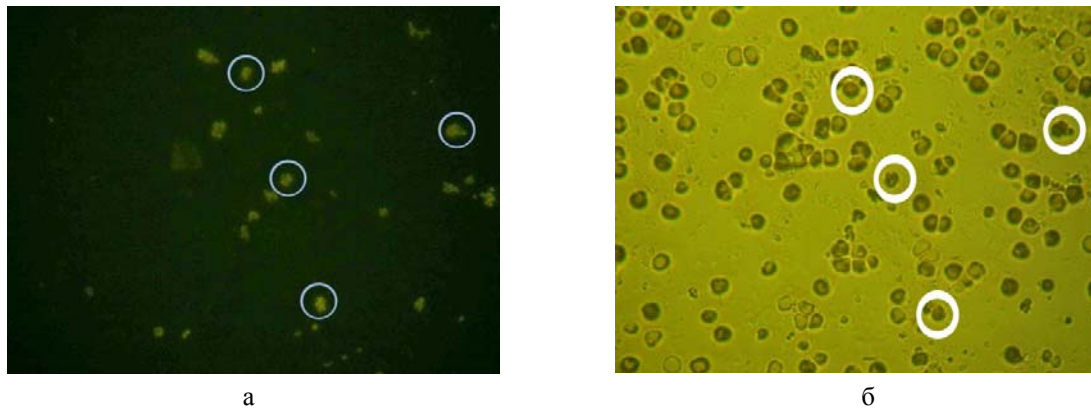


Рис. 4. Зображення мазка відмитих еритроцитів після обробки біонаносенсорами на основі наночастинок ZnO: люмінесцентна мікроскопія (А) і оптична мікроскопія (Б). Структури, обведені білим кольором, вказують на проникнення наночастинок всередину еритроцитів

При співпраці з кафедрою патоморфології Буковинського державного медичного університету (зав. – проф. І.С. Давиденко) апробовані методику візуалізації з допомогою напівпровідникових наночастинок для дослідження фіксованих і живих клітин [1, 2].

Візуалізація фіксованих клітин і тканин

Методика люмінесцентної візуалізації структур біологічних тканин апробована на гістологічних препаратах плаценти людини терміном вагітності 40 тижнів (рис.2). Плацента обрана за об'єкт дослідження внаслідок того, що структури хоріального дерева порівняно легко ідентифікувати. Дослідження виконувались із використанням мікроскопа ЛЮМАМ-Р-8, цифрової фотокамери Olympus C740UZ, люмінесцентного об'єктиву Л40^x.

Зацікавленість викликала методика виявлення клітин Купфера на зрізах печінки (рис.3), яка була підтверджена дослідженнями спектрів фотолюмінесценції наночастинок при взаємодії з різними речовинами. Зелене світіння повністю відповідало локалізації та формі клітин, які за морфологічними ознаками ідентифіковані як гепатоцити й еритроцити. Яскраве червоне світіння об'єктів (вказане білими стрілками) з урахуванням їх локалізації (стінка синусоїдів), розмірів, кількості в одиниці площі зрізу, поліморфізму контурів свідчить, що вони відповідають клітинам Купфера (зірчастим ретикулоендотеліоцитами) та їх відросткам.

Для порівняння використовували гістологічні зрізи печінки із забарвленням гематоксиліном. Цей метод дозволяє здійснити морфологічну оцінку стану печінки за кількістю та розташуванням клітин Купфера.

Візуалізація живих клітин

Експерименти на живих клітинах розрізняються декількома рівнями складності залежно від застосування: для мічення клітин, протеїнів мембрани, цитоплазматичних утворень і ядер. Клітини слід мітити для детекції здорових або хворих клітин, клітин, які пересуваються, для вивчення походження клітин. Це можна досягнути через

мікроінжекцію, електропорацію або навіть фагоцитоз квантових точок.

У порівнянні з фіксованими клітинами та тканинами, мічення живих клітин є більш складною задачею через необхідність утримання клітин живими і транспортування проби через мембрану. Водночас біосумісна наночастинок повинна бути нетоксична, інертна та стабільна впродовж дослідження. Тому використання *in vivo* квантових точок розвивається повільно.

Нами представлені експериментальні результати щодо використання напівпровідникових наночастинок ZnO як люмінесцентних міток для дослідження функціонального стану мембран еритроцитів (рис. 4).

У подальшому ці результати нададуть можливість досліджувати проникну здатність мембрани еритроцита залежно від його фізіологічного стану.

Перспектива подальших досліджень полягає в отриманні нових функціональних елементів для біосенсорів, датчиків, оптичних пристроїв і т.ін., нових методів дослідження в медицині, а також для пояснення фундаментальних процесів, які пов'язані з квантовими точками та їх органічним оточенням.

Література

1. Патент на корисну модель №37790, МПК (2008) G01N 21/76; G01N 33/483; G01N 29/06; A61B 5/04. Спосіб візуалізації структур хорального дерева плаценти люмінесцентним методом із використанням наночастинок напівмагнітного напівпровідника / Савчук А.Й., Федів В.І., Давиденко І.С., Федів О.І., Савчук Т.А.; у 2008 08402 Заявл. 23.06.2008; Опубл. 10.12.2008; Бюл. №23.
2. Патент на корисну модель №45020, МПК (2009) A61B 5/04; G01N 33/483. Спосіб ідентифікації клітин Купфера люмінесцентним методом із використанням наночастинок напівмагнітного напівпровідника / Савчук А.Й., Федів В.І., Давиденко І.С., Савчук Т.А.; у 2009 04530, Заявл. 07.05.2009; Опубл. 26.10.2009; Бюл. №20.
3. Слепцов В.В. Физико-химические аспекты формирования нанокompозитных структур (часть 1) / В.В. Слепцов, И.И. Диесперова, А.А. Бизюков, С.Н. Дмитриев // Микросистемная техника. – 2002. – №1. – С.16-27.

4. Bartholomew D. U. Interband Faraday rotation in diluted magnetic semiconductors: $Zn_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ / D. U. Bartholomew, J. K. Furdyna, A. K. Ramdas // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 34. – P. 6943-6950.
5. Chu Y.-C. Synthesis of luminescent and rodlike CdS nanocrystals dispersed in polymer templates / Y.-C. Chu, C.-C. Wang, C.-Y. Chen // *Nanotechnology.* – 2005. – Vol. 16. – P. 58-64.
6. Correlation of Mn local structure and photoluminescence from CdS:Mn nanoparticles / H. Zhou, D.M. Hofmann, H. Alves [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 103502-103506.
7. Enhanced and tunable blue luminescence from CdS nanocrystal-polymer composites / P.Q. Zhao, X.L. Wu, J.Y. Fan [et al.] // *Scripta Materialia.* – 2006. – Vol. 55. – P. 1123-1126.
8. Exchange-Induced Spin-Flip Raman Scattering in a Semimagnetic Semiconductor / M. Nawrocki, R. Planel, G. Fishman [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Vol. 46 (11). – P. 735-738.
9. Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors / J.K. Furdyna // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64. – P. R29-R64.
10. Gaj J.A. Magneto-optical Properties of Large-Gap Diluted Magnetic Semiconductors / J.A. Gaj // *Semiconductors and Semimetals.* – 1988. – Vol. 25. – P. 275-309.
11. Giriat W. Crystal Structure, Composition, and Materials Preparation of Diluted Magnetic Semiconductors / W. Giriat, J.K. Furdyna // *Semiconductors and Semimetals.* – 1988. – Vol. 25. – P. 1-34.
12. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors ed. by Jacek Kossut, Jan A. Gaj / Springer Heidelberg Dordrecht London New York. – 2010. – 469 p.
13. Luminescent nanocomposites containing CdS nanoparticles dispersed into vinyl alcohol based polymers / A. Pucci, M. Boccia, F. Galembeck [et al.] // *Reactive & Functional Polymers.* – 2008. – Vol. 68. – P. 1144-1151.
14. Mycielski J. Shallow Acceptors in Diluted Magnetic Semiconductors: Splitting, Boil-off, Giant Negative Magnetoresistance / J. Mycielski // *Semiconductors and Semimetals.* – 1988. – Vol. 25. – P. 311-344.
15. Nabok A. Organic and Inorganic Nanostructures / A. Nabok. – Artech House, Inc., 2005. – 268 p.
16. Study of Mn^{2+} Doping in CdS Nanocrystals / A. Nag, S. Sapra, C. Nagamani [et al.] // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 3252-3259.
17. Pattabi M. Photoluminescence study of PVP capped CdS nanoparticles embedded in PVA matrix / M. Pattabi, B. Saraswathi Amma, K. Manzoor // *Materials Research Bulletin.* – 2007. – Vol. 42. – P. 828-835.
18. Steigerwald M.L. Semiconductor crystallites: a class of large molecules / M.L. Steigerwald, L.E. Brus // *Acc. Chem. Res.* – 1990. – Vol. 23 (6). – P. 183-188.
19. Study of effects of Mn^{2+} in CdS nanocrystals / B. Tripathi, F. Singh, D.K. Avasthi [et al.] // *Physica B.* – 2007. – Vol. 400. – P. 70-76.
20. Weller H. Quantized Semiconductor Particles: A novel state of matter for materials science / H. Weller // *Adv. Mater.* – 1993. – Vol. 5 (2). – P. 88-95.
21. Weller H. Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules / H. Weller // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1993. – Vol. 32 (1). – P. 41-53.
22. Solvothermal synthesis and characterization of CdS nanowires/PVA composite films / J.X. Yao, G.L. Zhao, D. Wang [et al.] // *Mater. Lett.* – 2005. – Vol. 59. – P. 3652-3655.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА, СВОЙСТВ И НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^{II}B^{VI}

В.И. Федів

Резюме. В статье представлены результаты исследований свойств и использование в медицине полупроводниковых наночастиц. Исследования проведены в сотрудничестве с учеными г. Черновцы, Тернополя, Киева и Линчёпинг (Швеция). Показана перспективность дальнейших исследований и использования квантовых точек.

Ключевые слова: полупроводниковые наночастицы, квантовые точки, нанокompозиты, оптические методы, люминесценция, биосенсоры.

STUDY OF SYNTHESIS, PROPERTIES AND DIRECTIONS IN USE OF NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURES BASED ON SEMICONDUCTORS A^{II}B^{VI}

V.I. Fediv

Abstract. The article presents the results of semiconductor nanoparticles properties investigation and its using in medicine. Results were obtained in collaboration with scientists from Chernivtsi, Ternopil, Kyiv and Linköping (Sweden). The prospects of further research and use of quantum dots are shown.

Key words: semiconductor nanoparticles, quantum dots, nanocomposites, optical methods, luminescence, biosensors.

Bukovinian State Medical University (Chernivtsi)

Рецензент – проф. І.С. Давиденко

Buk. Med. Herald. – 2014. – Vol. 18, № 4 (72). – P. 187-191

Надійшла до редакції 20.05.2014 року