

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
Белорусский государственный университет
Информатики и радиоэлектроники

УДК 620.3 : 615.47

Собко
Ангелина Викторовна

Закономерности формирования и свойства плазмонных наночастиц
на поверхности диоксида циркония

АВТОРЕФЕРАТ

На соискание степени магистра
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы»

Научный руководитель
канд.техн.наук, доцент
Бондаренко В.П.

Минск 2023

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Бондаренко Виталий Парфирович,

Кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Голосов Дмитрий Анатольевич,

Кандидат технических наук, доцент кафедры электронной техники и технологии учреждения образования «Белорусский государственный экономический университет»

Защита диссертации состоится «24» января 2023 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-26, e-mail: kafme@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия активно разрабатывались методы модификации материалов медицинских устройств и имплантов для предотвращения и/или подавления роста биопленок на них, например, нанесение покрытий, содержащих антибиотики [1]; использование структур, в которых реализуется переключение между цвиттерионным и нецвиттерионным состояниями [2]; осаждение антисептических наночастиц металлов [3, 4] и т. д. Также проводились работы с использованием покрытий на основе наноматериалов, обладающих плазмонными свойствами, которые при возбуждении электромагнитным излучением оптического диапазона (лазером) приводят к фототермическому эффекту, разрушающему живые клетки, включая микроорганизмы в биопленке и, следовательно, предотвращающему ее рост [5-12]. Рост бактерий в зависимости от их типа может прекращаться при разных температурах (например, *Bacillus Psychrophilus* – при 32,5 ° С, *Bacillus stearothermophilus* – при 56 ° С, *Bacillus stearothermophilus* – при 69 ° С и т.д.), что связано с денатурацией составляющих их белков [13]. Следует отметить, что все известные примеры практического применения плазмонных покрытий демонстрируют подавление роста и развития биопленок на искусственных устройствах внутри человеческого тела за счет локального повышения температуры около наноструктур при воздействии лазерного излучения с достаточно высокой плотностью мощности. Ни один из них не обеспечивает деляминацию биопленки, которая уже выросла на медицинском устройстве или импланте.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На современном этапе развития биомедицинских технологий, связанных с внедрением имплантов различного назначения в живые ткани или длительного мониторинга состояния физиологических жидкостей с использованием сенсорных элементов, все более востребованными становятся материалы и покрытия, которые позволяли бы удалять биопленки с поверхности искусственных объектов в организме человека. Это связано с тем, что биопленка представляет собой самостоятельно продуцируемую среду из гидратированных внеклеточных полимерных веществ, которые способствуют размножению различных микроорганизмов, в том числе патогенных бактерий. Поэтому в случае формирования биопленок они становятся питательной средой для инфекций, которые представляют опасность для человека. Одним из кандидатов в материалы, способствующие удалению (деляминации) биопленок с поверхности устройств биомедицинского назначения, служат плазмонные наноструктуры, которые

при воздействии оптического излучения с длиной волны, соответствующей полосе их поверхностного плазмонного резонанса, нагреваются и разрушают связи между биопленкой и подложкой. На настоящий момент зубные импланты на основе диоксида циркония входят в широкую практику и в течение следующих пяти лет ожидается, что именно этот материал будет преимущественно использоваться для создания зубных коронок в связи с его уникальной износостойкостью и прочностью. Таким образом научные исследования, направленные на разработку плазмонных покрытий на поверхности подложек из диоксида циркония, отличаются своей актуальностью и перспективностью.

Цель и задачи исследования

Целью диссертации является формирование плазмонных наночастиц Ag на поверхности ZrO_2 , исследование морфологии, анализ оптических и механических свойств данных покрытий с использованием методов оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионной и рамановской спектроскопии.

Для достижения поставленной цели требуется решить **следующие задачи**:

- разработать методику формирования плазмонных наночастиц Ag на поверхности ZrO_2 ;
- исследование закономерностей формирования и морфологии покрытий из наночастиц Ag на поверхности ZrO_2 с использованием методов оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионной и рамановской спектроскопии;
- провести анализ оптических свойств покрытий из наночастиц Ag на поверхности ZrO_2 с использованием оптического спектрометра;
- разработать методику выращивания биопленок на поверхности Ag/ZrO_2 и их деламинации при воздействии оптического излучения (от лазера, светоизлучающего диода), а также рекомендации по дальнейшему использованию результатов проекта.

Объектом исследования является покрытие из наночастиц серебра на поверхности диоксида циркония.

Предметом работы выступают закономерности формирования этих пленок, их морфология и свойства.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы».

Теоретическая значимость. В результате выполнения работы будут получены новые фундаментальные знания о закономерностях формирования, морфологии, оптических и механических свойствах плазмонных наночастиц на поверхности диоксида циркония с целью создания покрытий, способствующих деламинации биопленок.

Практическая значимость заключается в разработке методов химического формирования плазмонных наночастиц на подложках из диоксида циркония и деламинации биопленок с помощью полученного покрытия.

С экономической точки зрения результаты исследования в перспективе смогут быть использованы для дальнейшей разработки покрытий зубных имплантов, обеспечивающих лучшее гигиеническое состояние ротовой полости, чем существующие аналоги. Это позволит существенно снизить расходы пациентов и стоматологических клиник на плановую чистку имплантов.

Полученные плазмонные покрытия могут быть использованы в биомедицине, стоматологии, биосенсорике и т.п., например, для очистки активных зон биодатчиков или латеральных поверхностей зубных коронок, на которых адсорбируются биомолекулы и микроорганизмы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Последовательная выдержка подложек из ZrO_2 в растворах на основе KNa тартрата и смеси нитрата серебра с аммиачной водой приводит к формированию на их поверхности полусферических частиц серебра с диаметром от 250 до 450 нм и плотностью упаковки от 4 до 8 $\mu\text{м}^{-2}$, что обусловлено осаждением серебра в результате коагуляции его атомов, которые восстанавливаются из гидроксида диаминсеребра(I) $[Ag(NH_3)_2]OH$, предварительно образованными в смеси нитрата серебра с аммиачной водой, за счет адсорбированных на поверхности подложки молекул KNa тартрата.

2. Покрытия из бимодально распределенных по размерам частиц серебра на пористом кремнии, способствуют деламинации пленок из полисахаридов и бактерий за счёт нагрева частиц от 19 до 54 °С при воздействии света с длиной волны 450 нм вследствие поверхностного плазмонного резонанса в них.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 38 страниц. Работа содержит 4 таблицы, 15 рисунков. Библиографический список включает 19 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы, разработка материалов и покрытий, которые позволяли бы удалять биопленки с поверхности искусственных объектов в организме человека, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. Проведен анализ современного состояния исследований по биопленкам и плазмонным покрытиям, рассмотрены все вопросы касающиеся формирования, состава и роли биопленки в организме человека.

Во второй главе приведено описание аппаратуры, используемой для реализации магистерской диссертации и методика формирования покрытий.

Представлены результаты моделирования 3D геометрии полусферических частиц серебра на планарной поверхности диоксида циркония, а также пространственного распределения напряженности электрического поля и температуры в них при воздействии электромагнитного излучения, видимого и инфракрасного диапазонов. Установлено, что при использовании полусфер серебра диаметром 75 нм и излучения с длиной волны 473 – 980 нм максимальное значение напряженности электрического поля характерно для области контакта трех сред (серебро, цирконий, воздух), то есть вдоль линии окружности основания наночастицы. Это способствует нагреву в области пятна луча оптического излучения до температур 50 – 120°C в зависимости от длины волны излучения. Таким образом можно сделать вывод о том, что покрытия из наночастиц серебра на подложках из диоксида циркония могут привести к разрушению связей между молекулами биопленки и поверхностью импланта, а также к денатурации белков в ней.

Для создания покрытия из наночастиц серебра на подложках из диоксида циркония с геометрическими параметрами, рассчитанными в результате моделирования, которые позволяют обеспечивать их нагрев при воздействии оптического излучения до температур, способствующих разрушению химических связей, необходимо было предварительно разработать методику осаждения конформной пленки серебра на планарную поверхность поликристаллического ZrO_2 .

Для изготовления подложки был использован образец размером (В×Ш×Г) 14×10×10 мм, вырезанный из заготовки спрессованного порошка ZrO_2 . Полученный образец был отожжен согласно режимам, указанным в таблице 1.

Для осаждения серебра на полученную подложку из диоксида циркония были выполнены следующие операции:

1) погружение подложки из отожженного ZrO_2 на 1 мин в раствор восстановителя, в состав которого входили 0,4 М KNa тартрата и деионизованная вода;

2) промывка подложки в разбавленном этаноле ($H_2O:C_2H_5OH = 1:1$, объемное соотношение) в течение 2 – 5 с;

3) погружение подложки на 2 мин в раствор для осаждения серебра, содержащий 0,035–0,4 М $AgNO_3$, 0,1 М NaOH, 0,3–0,6 М NH_3 и деионизованную воду;

4) промывка подложки в разбавленном этаноле ($H_2O:C_2H_5OH = 1:1$, объемное соотношение) в течение 2 – 5 с.

Таблица 1– Режимы отжига диоксида циркония

№ шага	Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Время, мин	Скорость, °С/мин
1	50	-2	0	Начинать с шага №2
2	50	300	40	7,5
3	300	800	100	5
4	800	1300	200	2,5
5	1300	1530	46	5
6	1530	1530	120	Выдержка
7	1530	21 (комнатная температура)	-121	Естественное охлаждение

Применение указанных режимов и составов растворов позволило добиться формирования равномерного покрытия серебристого цвета на подложке из диоксида циркония. При этом измерение поверхностного потенциала подложки при выдержке в растворе для осаждения серебра (операция №3) показало, что в момент погружения происходит его скачок, а затем повышение и стабилизация. Это свидетельствует об островковом механизме роста пленки серебра на подложке. Установлено, что исключение операций № 1–2 приводит к тому, что серебристое покрытие не формируется, то есть осаждение серебра при выполнении всех операций идет путем восстановления ионов серебра до атомарной формы за счет окисления металлов, содержащихся в молекулах восстановителя (KNa тартрата), адсорбированных на поверхности подложки из оксида циркония.

В **третьей главе** представлены результаты проведения данной работы: рассмотрены электродинамические свойства плазмонных наночастиц Ag на поверхности ZrO₂; представлен анализ морфологии и оптических свойств покрытий из наночастиц Ag на поверхности ZrO₂; показана разработка методик выращивания биопленок на поверхности Ag/ZrO₂ и их деламминация при воздействии оптического излучения.

В ходе проведения научных исследований установлено, что осаждение серебра идет путем восстановления ионов серебра до атомарной формы за счет окисления металлов, содержащихся в молекулах восстановителя (KNa тартрата), адсорбированных на поверхности подложки из оксида циркония.

Закономерности осаждения частиц серебра и их морфология представлены на рисунке 1. Анализ морфологии проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi 4800.

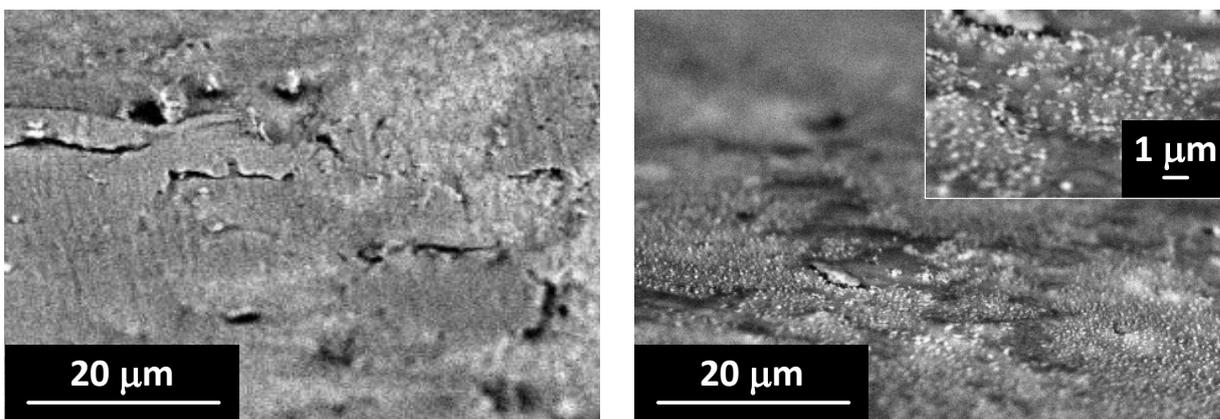


Рисунок 1 - СЭМ фотографии поверхности коронки до и после осаждения серебра. Размер частиц Ag варьируется в пределах 50 – 500 нм

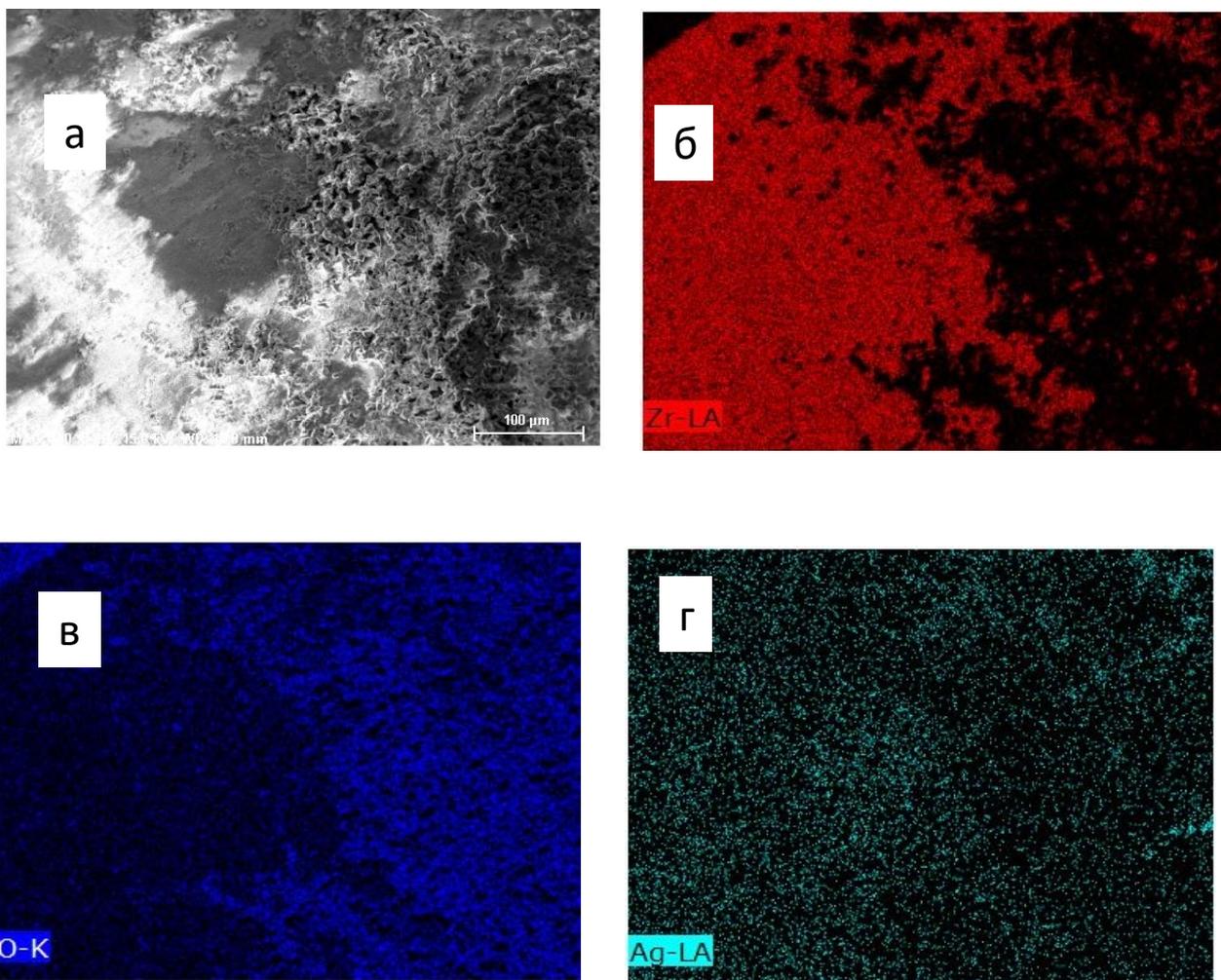


Рисунок 2 - Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) поверхности коронки до и после осаждения Ag: (а) СЭМ фотография участка, подвергнутого EDS сканированию, (б) распределение атомов циркония, (в) распределения атомов кислорода, (г) распределения атомов серебра.

Установлено, что частицы серебра равномерно покрывают всю поверхность коронки.

Проведен также анализ оптических свойств частиц Ag на поверхности ZrO_2 . Коронки из ZrO_2 , покрытые частицами Ag, погружались в водный раствор 10^{-6} М родамина 6G (R6G) на 2 ч, затем промывались деионизованной водой и анализировались с использованием 3D сканирующего конфокального рамановского микроскопа Confotec NR 500, оснащенного лазерами с длиной волны 473, 633 и 785 нм.

Установлено, что образцы коронок, покрытых серебром, способны в значительной степени повышать интенсивность сигнала рамановского рассеяния света от молекул R6G, адсорбированных на их поверхности, при воздействии лазера с длиной волны 473 нм. Полученные образцы ZrO_2/Ag демонстрируют активность в спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света (*surface-enhanced Raman scattering, SERS*), что может быть обусловлено их плазмонными свойствами и/или переносом заряда между частицами серебра и молекулами R6G.

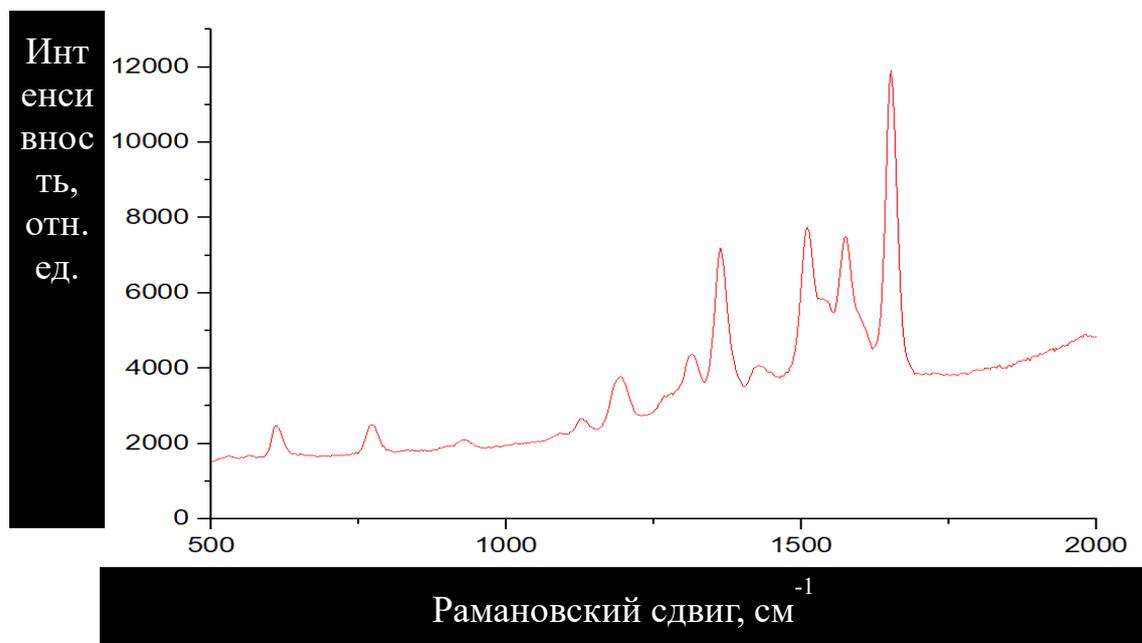


Рисунок 3— ГКР-спектр молекул родамина R6G, адсорбированных на поверхности ZrO_2

Также разработана методика выращивания биопленок на поверхности Ag/ZrO_2 . Методика выращивания биопленок заключалась в погружении коронки ZrO_2 в раствор из молекул полисахаридов (агара) и бактерий (*E. coli*) при повышенной температуре ($36^{\circ}C$).

После выдержки в течении некоторого времени в данном растворе на импланте формировался слой бактерий в виде тонкой пленки. За счёт технологии выдержки в растворе пленка недостаточно равномерно покрывает поверхность импланта. Также можно говорить о наличии данной пленки на всей поверхности.



Рисунок 4 – Фотография коронок, на поверхности которых сформирована пробная биопленка из раствора агара и бактерий E.coli

Также были проведены исследования по деламации пленки с поверхности коронки при воздействии оптического излучения. Для этого используется стоматологическое устройство со встроенными светодиодами (длина волны ~ 450 нм) для воздействия на коронки с биопленкой и последующую промывку в воде.

Предполагается, что наночастицы серебра выступают в качестве ловушек электромагнитного излучения с длиной волны 450 нм, под действием которого происходит разогрев и разрушение связей в биопленке, то есть ее деламация.

В связи со всеми исследованиями была разработана методика формирования покрытий из наночастиц серебра, проведены исследования морфологии и анализ свойств данных покрытий. Следует продолжить исследования в области формирования биопленок и их деламации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения научных исследований была разработана методика осаждения плазмонных наночастиц серебра на поверхность подложки из диоксида циркония. Было установлено, что осаждение серебра идет путем восстановления ионов серебра до атомарной формы за счет окисления металлов, содержащихся в молекулах восстановителя (KNa тартрата), адсорбированных на поверхности подложки из оксида циркония, при этом происходит равномерное покрытие поверхности коронки ионами серебра.

При проведении анализа оптических свойств частиц Ag на поверхности ZrO_2 , с использованием 3D сканирующего конфокального рамановского микроскопа Confotec NR 500, оснащенного лазерами с длиной волны 473, 633 и 785 нм установлено, что образцы коронок, покрытых серебром, способны в значительной степени повышать интенсивность сигнала рамановского рассеяния света от молекул R6G, адсорбированных на их поверхности, при воздействии лазера с длиной волны 473 нм.

Установлено, что использование плазмонных наночастиц в качестве ловушек для электромагнитного излучения, приводящего к их нагреву до температур, вызывающих разрушение связей в молекулах, которые составляют матрицу биопленки и посредством которых биопленка крепится к поверхности подложки (например, зубного импланта), и приведет к ее отделению (деламинации) и последующему удалению в ходе воздействия света с длиной волны, совпадающей с поверхностным плазмонным резонансом наночастиц, и промывки в воде.

В результате выполнения работы были получены новые фундаментальные знания о закономерностях формирования, морфологии и оптических свойствах плазмонных наночастиц на поверхности диоксида циркония с целью создания покрытий, способствующих деламинации биопленок.

Практическая значимость заключается в разработанных методах химического формирования плазмонных наночастиц на подложках из диоксида циркония и деламинации биопленок с помощью полученного покрытия.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Bandarenka, H., Dubkov, S., Gromov, D., Savitsky, A., Novikov, D., Tarasov, A., Zavatski, S., Girel, K., Burko, A., Liashchynskaya, A., Borisiyuk, A. Self-cleaning SERS-active substrates using a Si-compatible process flow // Abstracts of 4th Workshop on Characterization and Analysis of Nanomaterials, University of Aveiro, Portugal, February 2-4, 2022 / Society for Information Display, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – Minsk, 2022