

УДК: 532.783; 539.6; 53.047; 53.05

Н. В. Каманина^{1,2,*}, А. С. Тойкка², П. Я. Васильев¹

ЭФФЕКТ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВИРУСОВ

¹АО «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,
отдел «Фотофизика сред с нанообъектами»,

Кадетская линия, д. 5, корп. 2, 199053 Санкт-Петербург, Россия. *E-mail: nvkamanina@mail.ru

² Санкт-Петербургский электротехнический университет («ЛЭТИ»),
ул. Профессора Попова, д. 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

В настоящей работе дискутируется расширение области применения инновационного бесконтактного лазерного метода ориентированного осаждения углеродных нанотрубок на поверхность разных материалов для биомедицины. Наряду со структурированием оптических неорганических материалов УФ-ИК-диапазона, полупроводников, пластиков, а также проводящих контактов, используемых в жидкокристаллической технике, наглядно рассмотрен дополнительный вариант использования рельефа поверхности, создаваемого вертикально ориентированными углеродными нанотрубками, для противодействия к проникновению вирусов и других биообъектов на поверхность различных композиционных материалов. Такая процедура может представлять практический интерес для предохранения медицинских инструментов, приборов и амуниции от заражения патогенными биообъектами.

Ключевые слова: рельеф поверхности, граница раздела, углеродные нанотрубки, вирусы, лазерный ориентированный метод осаждения.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.85

N. V. Kamanina^{1,2,*}, A. S. Toikka², P. Ya. Vasilyev¹

EFFECT OF VARIOUS MATERIALS SURFACE STRUCTURISATION FOR VIRUS PROTECTION

¹ Lab for Photophysics of Media with Nanoobjects at Vavilov State Optical Institute

5 Kadetskaya Liniya V.O., korpus 2, Saint-Petersburg, 199053, Russia. *E-mail: nvkamanina@mail.ru

² Saint-Petersburg Electrotechnical University («LETI»),
5 Prof. Popova St., Saint-Petersburg, 197376, Russia

The paper discusses the scope expansion of an innovative non-contact laser method for oriented deposition of carbon nanotubes on the surface of various materials for biomedicine application. Along with the structuring of optical UV-IR range inorganic materials, semiconductors, plastics and conducting contacts used in liquid crystal technology, an additional way of using the surface relief by vertically oriented carbon nanotubes is considered. This procedure is proposed to resist the penetration of viruses and other biological objects on the surface of various composite materials in order to protect the medical instruments, devices and ammunition from infection by pathogenic bio-objects.

Key words: surface relief, interface, carbon nanotubes, viruses, laser oriented deposition method.

Введение

Известно, что для защиты материалов от внешнего воздействия широко используются разные физико-химические методы. При этом имеется в виду защита поверхности разных материалов не только от проникновения капель воды, газов и примесей, что может вызвать коррозию и другие разрушающие эффекты, но также и от проникновения разных патогенных субстанций, включая вирусы. Применяются PDV, CVD, лазерная абляция, лазерное ориентированное осаждение, а также их различные модификации [1–7]. Исследования и разработки ведутся в известных зарубежных фирмах, таких, к примеру, как *Nano-Care AG* [8] и *Corning* [9], а также в отечественных лабораториях [10, 11]. Необходимость наносить устойчивые покрытия на матричные материалы связана с разветвленной областью функционирования металлических, полупроводниковых, пластиковых конструкций, созданных на основе таких материалов, проявляющих по-разному свои свойства в изменяющихся климатических условиях, а также при опасности воздействия биообъектов, таких как вирусы и бактерии. В современном мире, в связи с проявлением опасности заражения разными новыми вирусами, включая коронавирус, встает необходимость развития новых способов и рассмотрения специального применения инновационных подходов к защите поверхности, в том числе от проникновения патогенных биосистем. Последние публикации в данной области исследований показывают важность и практическую направленность таких работ [12–16].

В настоящей краткой работе качественно смоделирована возможность расширенного применения углеродных нанотрубок, осажденных лазерным ориентированным способом на поверхность материалов, для защиты поверхности таких материалов от вирусов. Стоит обратить внимание на тот факт, что ранее мы показали экспериментальные результаты по применению проводящих контактов на основе гетероструктуры окислов индия и олова (ИТО), структурированных углеродными нанотрубками, для ориентирования жидкокристаллических (ЖК) молекул в сочетании с сенсibilизацией самой ЖК-мезофазы наночастицами WS_2 [17]; настоящее же представление существенно расширяет область практического применения в биомедицине. Кстати, жидкокристаллическое упорядочение проявляют и вирусы, о чем не-

данно дискутировалось, к примеру, в публикации [18, 19].

Экспериментальные условия

В качестве эффективной защиты поверхности разных материалов от проникновения капель воды и других воздействий нами разработан способ ориентированного осаждения углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхность различных материалов, в том числе неорганических кристаллов, металлов и пластиков, который является довольно удобным и безопасным методом создания на поверхности «леса» нанотрубок с варьируемым расстоянием между ними, к примеру, на уровне 10–200 нм и менее. Применяется лазер ИК-диапазона на длине волны 10,6 микрометров с мощностью 30 Вт. Дополнительная электрическая схема ориентирования вылетающих частиц размещена под вакуумным колпаком и позволяет работать в бесконтактном режиме с малой потерей осаждаемых структур. Один из вариантов расположения ключевых элементов в таковой базовой схеме осаждения УНТ показан на рис. 1.

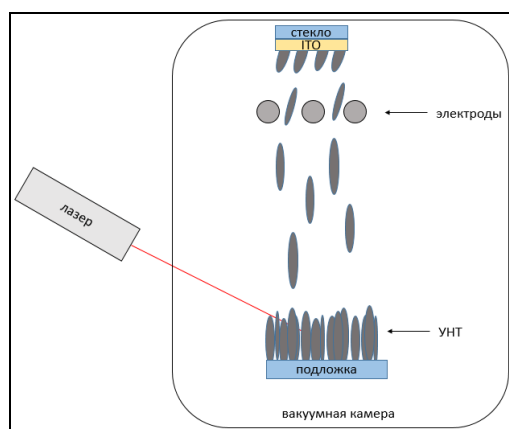


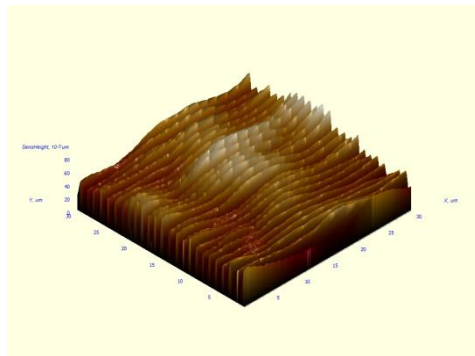
Рис. 1. Базовая схема установки ориентированного осаждения УНТ с помощью CO_2 -лазера и электрической схемы для ориентирования

Fig. 1. Basic setup of the oriented CNTs deposition using CO_2 -laser and additional electric scheme for orientation

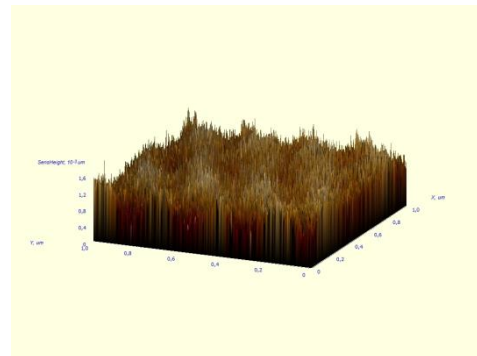
Такое управление с учетом изменения напряженности электрического поля от 100 до 600 В/см позволяет применять селективно данный процесс для разных групп материалов, обеспечивая управляемое изменение прочностных, спект-

ральных параметров, а также оптимизацию угла смачиваемости и расстояния между группами углеродных нанотрубок на поверхности выбранных подложек. Заметим, что для реальных экспериментов мы используем углеродные нанотрубки SWCNTs, тип #704121, с варьируемым диаметром в диапазоне 0,7–1,1 нм, поставляемые фирмой Aldrich Co.

Рельеф поверхности с УНТ после осаждения указанным лазерным методом на один из проводящих материалов, а также на один из материалов УФ-ИК-диапазона исследовался с помощью *АСМ Solver Next*. Сканы участка обработанного проводника, к примеру, на основе гетероструктуры окислов индия и олова (ИТО) и обработанного бромида калия КВr приведены на рис. 2 в трехмерной интерпретации.



a



b

Рис. 2. Рельеф поверхности ИТО с УНТ, полученный на участке образца 30×30 микрон (a) и рельеф поверхности УНТ на КВr (b)

Fig. 2. Surface relief of the samples with the dimensions of 30×30 micrometers structured with the CNTs: ITO (a) and KBr samples with the dimensions of 10×10 micrometers (b)

Из анализа данных, представленных на рис. 2, следует, что структурирование проводящего покрытия ИТО и функционирующего в широком спектральном диапазоне кристаллического материала КВr углеродными нанотрубками, ориентированными в электрическом поле, позволяет получить довольно равномерное распределение УНТ на поверхности проводящего контакта, причем с одинаковой высотой, без существенно выступающих пиков и при контролируемом расстоянии между УНТ.

Результаты и обсуждение

Данный способ ориентированного осаждения УНТ на поверхности разных материалов мы решили рассмотреть для возможного применения в биомедицине с целью защиты поверхности биомедицинского оборудования, включая медицинские

инструменты, приборы, амуницию медицинского персонала, др. от проникновения вирусов и бактерий. На рис. 3 приведена качественная модель такого биомедицинского применения.

Обсуждая интерпретацию, приведенную на рис. 3, где показано возможное случайное распределение вирусов на структурированной поверхности, можно рассмотреть два случая. Первый вариант связан с тем фактом, что размер вируса больше, чем расстояние между углеродными нанотрубками, что не позволит данному патогенному объекту осесть на модельном матричном материале и вирус будет локализован на «лесу» нанотрубок. Второй вариант предполагает возможное проникновение вируса и его осаждение на поверхности тестируемого материала, если размер вируса, скажем, в диапазоне 5–200 нм, позволит ему проникнуть на поверхность между углеродными нанотрубками.

Однако это расстояние между УНТ может быть варьируемого за счет условий эксперимента с лазерным ориентированным осаждением, а также при контролируемом выборе диаметра самих

нанотрубок и выборе матричного тестируемого материала, параметры элементарной решетки которого должны коррелировать с диаметром УНТ.

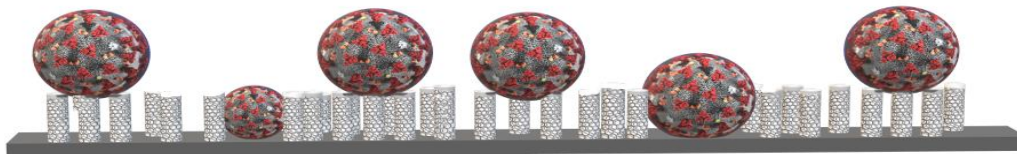


Рис. 3. Качественная модель положения возможных вирусов и других патогенных систем на поверхности разных материалов, структурированных ориентированными углеродными нанотрубками

Fig. 3. Qualitative model of the position of possible viruses and other pathogenic systems on the surface of different materials structured by oriented carbon nanotubes

Таким образом, разработанная нами методика ориентированного лазерного осаждения углеродных нанотрубок на поверхность разных материалов, которая повышает угол смачиваемости поверхности, позволяет менять спектральные и прочностные параметры материалов, а также эффективно применима для ориентирования жидкокристаллических молекул, вполне логично может быть использована для защиты поверхности биомедицинских композиционных структур от вирусов. Естественно, данное модельное представление, связанное с разрабатываемым инновационным способом обработки поверхности, требует адекватного логического продолжения с целью его проверки на практике. Важно также учитывать деформацию самих нанотрубок при внешнем воздействии, что было показано, например, в публикации [20], а также распределение нанообъектов в разных средах [21]. Однако уже на данном этапе вполне очевидна целесообразность разрабатываемого нами инновационного способа модификации поверхности с целью защиты этой поверхности от любых внешних воздействий.

Заключение

Анализируя приведенные краткие результаты исследования, можно сделать следующий вывод. Метод лазерного бесконтактного осаждения углеродных нанотрубок, разрабатываемый нами с учетом дополнительного ориентирования нанообъектов, в том числе жидких кристаллов, в элек-

трическом поле варьируемой напряженности, вполне логично может быть использован не только в жидкокристаллической дисплейной технике, при конструировании пространственно-временных модуляторов света, солнечных элементов, поглотителей газов и примесей, других приборов общей оптоэлектроники, но и для биомедицинского применения с целью защиты от патогенного влияния разных биоструктур, которые могут иметь упорядоченность, подобную жидкокристаллической.

Авторы благодарят д-ра хим. наук Н. Н. Рожкову (Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск) и д-ра тех. наук В. В. Беляева (МГОУ, Москва) за полезное обсуждение полученных результатов, а также выражают признательность своим коллегам по лаборатории «Фотофизика сред с нанообъектами» (АО «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург) за помощь в работе и консультации на лабораторных семинарах.

Исследования выполнены при частичной поддержке внутренней темы АО «ГОИ им. С. И. Вавилова «ЖК-WS₂», 2019–2020.

Список литературы / References

1. Гончарова О. В., Гременок В. Ф. Микроструктура и оптические свойства пленок In_2S_3 , полученных термическим испарением // *Физика и техника полупроводников*. 2009. Т. 43, вып. 1. С. 104–109. [Goncharova O.V., Gremenok V.F. Microstructure and Optical Properties of In_2S_3 Films Produced by Thermal Evaporation. *Semiconductors*, 2009, **43** (1), 96–101].

2. Казакевич П. В., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Образование периодических структур при лазерной абляции металлических мишеней в жидкости // *Квантовая электроника*. 2005. Т. 35, № 9. С. 831–834. [Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shapheev G.A. Formation of periodic structures during laser ablation of metal targets in a liquid. *Quantum Electronics*, 2005, **35** (9), 831–834].
3. Патент РФ № 2117071. Способ локального лазерного нанесения пленки / Вейко В. П., Шахно Е. А.; дата опубликования 10.08.1998. [RU Patent № 2117071. Method of local laser film application / Veiko V.P., Shakhno E.A.; publication date 10.08.1998 (in Russ.)].
4. Либенсон М. Н., Ширяев В. А. Учет вихревых движений термоэлектрического происхождения при анализе образования структур на поверхности расплавов // *Журн. техн. физики*. 2000. Т. 70, вып. 3. С. 6–8. [Libenson M.N., Shiryayev V.A. Allowance for Effects Due to Thermoelectrically Induced Vortex Motion in an Analysis of Structure Formation on Melt Surfaces. *Technical Physics*, 2000, **45** (3), 290–293].
5. Вирт И. С., Шкумбатьюк Т. П., Курило И. В., Рудый И. О., Лопатинский И. Е., Линник Л. Ф., Тетеркин В. В., Федоров А. Г. Осаждение тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 методом импульсной лазерной абляции // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 564–560. [Wirth I.S., Shkumbatyuk T.P., Kurilo I.V., Rudy I.O., Lopatinsky I.E., Linnik L.F., Teterkin V.V., Fedorov A.G. Deposition of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films by pulsed laser ablation. *Physics and technology of semiconductors*, 2010, **44** (4), 564–560. (in Russ.)].
6. Патент России № 2355001. Оптическое покрытие на основе углеродных нанотрубок для оптического приборостроения и нанoeлектроники / Каманина Н. В., Васильев П. Я.; приоритет от 09.01.2007; зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10.05.2009. [RU Patent № 2355001 (RU 2 355 001 C2). Optical coatings based on the carbon nanotubes for the optical instrument making and nanoelectronics / Kamanina N.V., Vasilyev P.Ya.; priority on 09.01.2007; registered in State register of inventions on 10.05.2009].
7. Патент России № 2405177 (RU 2 405 177 C2). Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и нанoeлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка – покрытие / Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студёнов В. И.; приоритет от 23 декабря 2008 г.; зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 ноября 2010 г. [RU Patent № 2405177 (RU 2 405 177 C2). Optical coatings based on the oriented in the electric field carbon nanotubes for the optical industry and nanoelectronics under the conditions when the interface: solid substrate-coatings can be eliminated / Kamanina N.V., Vasilyev P.Ya., Studeonov V.I.; priority on 23.12.2008; registered in State register of inventions on 27.11.2010].
8. URL: <http://www.nanocare-ag.com/technologie/> (дата обращения: 12.04.2020).
9. URL: <http://www.wired.com/wiredscience/2012/09/ffcor-ning-gorilla-glass/> (дата обращения: 19.04.2020).
10. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с. [Andrievsky R.A., Ragulya A.V. Nanostructured materials. Moscow: Akademiya, 2005, 192 p. (in Russ.)].
11. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Бересков В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // *Усп. физ. наук*. 2009. Т. 179, № 1. С. 3–64. [Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Bereskov V.M. Structure and properties of solid and superhard nanocomposite coatings. *Physics Uspekhi*, 2009, **179** (1), 3–64. (in Russ.)].
12. Chevrier D.M., Chatt A., Zhang P. Properties and applications of protein-stabilized fluorescent gold nanoclusters: short review. *Journal of Nanophotonics*, 2012, **6**, 16 p.
13. Li M., Zhao F., Zeng J., Qi J., Lu J., Shih W.-Ch. Microfluidic surface-enhanced Raman scattering sensor with monolithically integrated nanoporous gold disk arrays for rapid and label-free biomolecular detection. *Journal of Biomedical Optics*, 2014, **19**, 8 p.
14. Teixeira A., Paris J.L., Roumani F., Diéguez L., Prado M., Espiña B., Abalde-Cela S., Garrido-Maestu A., Rodriguez-Lorenzo L. Multifunctional Gold Nanoparticles for the SERS Detection of Pathogens Combined with a LAMP-in-Microdroplets Approach. *Materials*, 2020, **13** (8), 1934 (19 p.). DOI: 10.3390/ma13081934.
15. Patel D.K., Kim H.-B., Dutta S.D., Ganguly K., Lim K.T. Carbon Nanotubes-Based Nanomaterials and Their Agricultural and Biotechnological Applications. *Materials*, 2020, **13** (7), 1679 (28 p.). DOI: 10.3390/ma13071679.
16. Balaprasad Ankamwar. Gold and silver nanoparticles used for SERS detection of *S. aureus* and *E. coli*. *Nano Express*, 2020, **1** (1), 010020, (15 p.). DOI: 10.1088/2632-959X/ab85b4.
17. Каманина Н. В., Зубцова Ю. А., Тойка А. С., Лихоманова С. В., Zak A., Tenne R. Временные характеристики жидкокристаллической ячейки с наночастицами WS_2 : сенсibilизация мезофазы и особенности рельефа // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 34–40. [Kamanina N.V., Zubtsova Yu.A., Toikka A.S., Likhomanova S.V., Zak A., Tenne R. Temporal characteristics of liquid crystal cell with WS_2 nanoparticles: mesophase sensitization and relief features. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 34–40. (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.34].

18. Barry E., Beller D.A., Dogic Z. A model liquid crystalline system based on rodlike viruses with variable chirality and persistence length. *Soft Matter*, 2009, **5** (13), 2563–2570. **DOI:** 10.1039/b822478a.
19. Jang C.H., Cheng L.L., Olsen C.W., Abbott N.L. Anchoring of nematic liquid crystals on viruses with different envelope structures. *Nano Lett.*, 2006, **6** (5), 1053–1061. **DOI:** 10.1021/n060625g.
20. Шилов М. А., Смирнова А. И., Столбов Д. Н., Усольцева Н. В. Моделирование деформационных процессов углеродных нанотрубок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 85–91. [Shilov M.A., Smirnova A.I., Stolbov D.N., Usoltseva N.V. Modeling of deformation processes of carbon nanotubes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 85–91. (in Russ.). **DOI:** 10.18083/LCAppl.2020.1.85].
21. Гатауллин А. Р., Богданова С. А., Галяметдинов Ю. Г. Диспергирование фуллерена C₆₀ в организованных средах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 1. С. 6–13. [Gataullin A.R., Bogdanova S.A., Galyametdinov Yu.G. Dispersion of fullerene C₆₀ in organized media. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 6–13. (in Russ.). **DOI:** 10.18083/LCAppl.2019.1.6].

Поступила 30.04.2020 г.

Received 30.04.2020

Принята 08.06.2020 г.

Accepted 08.06.2020