

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФЕРМЕНТНОГО БИОДАТЧИКА

Н. В. Латухина, О. А. Малкина

В данной работе представлены результаты комплексного экспериментального исследования пористого кремния в качестве материала для создания ферментного биодатчика глюкозы. Были исследованы морфологические характеристики материала, а также были изучены электрические свойства с наполнителем и без него. Получено, что фермент оксидазы оказывает значительное влияние на пористый кремний.

Ключевые слова: пористый кремний, неинвазивный глюкометр, биодатчик.

В настоящее время очень большое количество людей болеют сахарным диабетом, при котором необходим постоянный контроль уровня сахара в крови. Так как прокол пальца выполняется ежедневно, происходит повреждение кожного покрова. У людей с этим заболеванием, отмечается плохая заживляемость ран. В связи с этим актуальной является задача поиска материала для создания экономичного и эффективного неинвазивного глюкометра – датчика глюкозы, способного определять уровень сахара в крови по данным анализа состава других биологических жидкостей человека – слезы, слюны, пота и т.п. [1].

Одним из перспективных материалов для создания биодатчика глюкозы является пористый кремний (ПК). Он обладает таким свойством как наличие большого количества пор, электронная структура которых зависит от заполняющего их вещества. При создании биосенсоров на основе ПК можно использовать тот факт, что его электрофизические свойства зависят от жидкостей, которые попали в поры материала [2]. Была показана прямая зависимость электрического сопротивления ПК от концентрации глюкозы в растворе, заполняющем поры [3–5]. Однако недостатком чистого ПК как материала биодатчика является его неспецифичность, т. е. заметная реакция на любое

вещество, попавшее в поры, помимо исследуемого. В связи с этим интересным представляется исследование возможности изготовления биоматериала на основе ПК для ферментного датчика глюкозы, т. к. ферментные датчики обладают высокой селективностью.

Цель работы заключается в исследовании влияния фермента глюкооксидазы (аминаза Г) на электрические свойства пористого кремния.

Методика эксперимента

Объектом исследования работы был пористый кремний (ПК). Рассматривалась возможность изменения электрических свойств материала под действием сторонних факторов, а именно фермента глюкооксидазы. Оксидазы – это ферменты, катализирующие окисление C–N и C–O связей за счет молекулярного кислорода, который восстанавливается до перекиси водорода.

Для получения нужных образцов с различной степенью пористости использовался метод вертикального электрохимического травления с разным временным диапазоном. Во время травления образцов на их поверхности наблюдалось постепенное появление пузырьков. Это связано с тем, что при порообразовании в электрохимической реакции происходит восстановление водорода в HF-содержащем электролите [6].

Таблица 1

Режимы травления	
Время травления, мин	Ток, mA
10	120
15	120

На образцы были нанесены алюминиевые контакты методом термического напыления на установке ВУП-4.

Исследование морфологии пористого слоя проводилось на оптическом микроскопе Neophot. В таблице 1 представлены использованные режимы травления.

Приводятся результаты, полученные различными методами исследования. Исследована морфология материала, произведено измерение вольт-амперных характеристик и проведен расчет удельного сопротивления образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование степени пористости было произведено на образцах ПК после травления.

Актуальным методом исследования пористых структур считается гравиметрический метод. Он основан на измерении массы образца до и после электролитического травления и хорош тем, что можно вычислить пористость образца, плотность пористого слоя, долю осажденного в поры вещества путем взвешивания до и после травления. Погрешность измерения составляла $\Delta m = 0,005$ мг.

Площадь пористого слоя рассчитывалась как площадь прямоугольника или трапеции.

$$S = \frac{a \cdot h}{2} \quad (1)$$

Масса кремния рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{кр}} = \rho_{\text{кр}} \cdot V_{\text{кр}} \quad (2)$$

Плотность кремния табличная величина, она известна.

$$\rho_{\text{кр}} = 2,33 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

Общий объем, занимаемый пластины:

$$V_{\text{общ}} = S_{\text{к}} \cdot d_{\text{к}} \quad (3)$$

Объем, который занимает пористый слой:

$$V_{\text{пк}} = S \cdot d_{\text{пк}} \quad (4)$$

Масса пористого слоя:

$$M_{\text{пк}} = M_{\text{общ}} - M_{\text{к}} \quad (5)$$

Объем кремния:

$$V_{\text{к}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{пк}} \quad (6)$$

Убыль массы образца :

$$\Delta M = M_{\text{пк+вещество}} - M_{\text{пк}} \quad (7)$$

Плотность пористого слоя:

$$\rho_{\text{пк}} = \frac{M_{\text{пк}}}{V_{\text{пк}}} \quad (8)$$

Объем пор в образце:

$$V_{\text{пор}} = \frac{(M_{\text{к}} - M_{\text{пк}})}{\rho_{\text{к}}} \quad (9)$$

Пористость :

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пк}}} \quad (10)$$

В таблице 2 приведено процентное соотношение пористости от времени травления и убывания массы.

Пористый слой отчетливо виден на изображении и отличается от самой пластины. Она более темная в сравнении со слоем. Этот факт открывает возможность вычислять толщину полученного пористого слоя.

Глубина пор зависит от нескольких параметров при травлении: от анодного тока, который подается на электроды, и от времени травления.

Из таблицы 2 следует, что получены образцы с пористостью в диапазоне от 0,5% до 1,6%.

Изучение вольт-амперных характеристик (ВАХ) является важным, так как по этому графику можно исследовать сопротивление. Чтобы получить ВАХ необходимо задать диапазон напряжений. По подаваемому на источник питания значению интервала напряжений, будет фиксироваться сила тока в миллиамперах. Для исследования был выбран диапазон от 2В до 8В с шагом 0,2В. Измерения ВАХ производится на установке, которая включает в себя: регулируемый источник тока, амперметр, зондовая головка с электродами.

Из рисунка 3 видно, что после нанесения фермента глюкозы ВАХ изменяется.

Таблица 2

Процентное соотношение пористости от времени травления и убывания массы

№ образца	t травления, мин	S, мм ²	S _к , мм ²	d _{пк} , мкм	d, мкм	Δm, мг	П, %
1	15	14,9	12,8	8,0	107	2,7	1,1
2	10	21,2	19,3	13,3	111	1,6	0,7
3	15	14,6	12,8	12,0	172	1,7	0,5
4	10	14,0	12,2	33,0	132	2,7	1,2
5	15	11,6	11,0	13,0	160	3,4	1
6	15	14,6	12,8	19,0	250	0,5	1,6

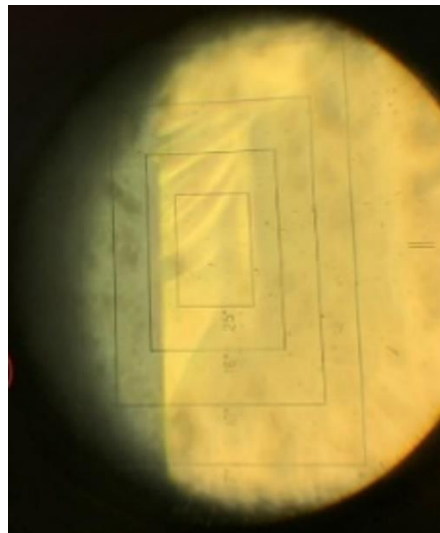


Рис. 1. Микрофотография зеркального поперечного среза образца со слоем ПК. Размер внутренней рамки 40х60 мкм. Светлое поле справа – монокристаллическая подложка. Поле более темного контраста слева – пористый слой толщиной приблизительно 40 мкм



Рис. 2. Установка для определения ВАХ

Можно сделать вывод о том, что после нанесения оксидазы, сила тока в образце будет расти.

По линейному участку графика рассчитаем сопротивление материала до и после нанесения фермента. Результаты расчета сопротивления и удельного электрического сопротивления представлены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что для каждого из образцов до и после нанесения оксидазы изменяется сопротивление. Очевидно, что после попадания фермента в поры пористого кремния, сопротивление будет уменьшаться. Поскольку параметры образца не изменялись, значит удельное электрическое сопротивление тоже станет меньше исходного значения.

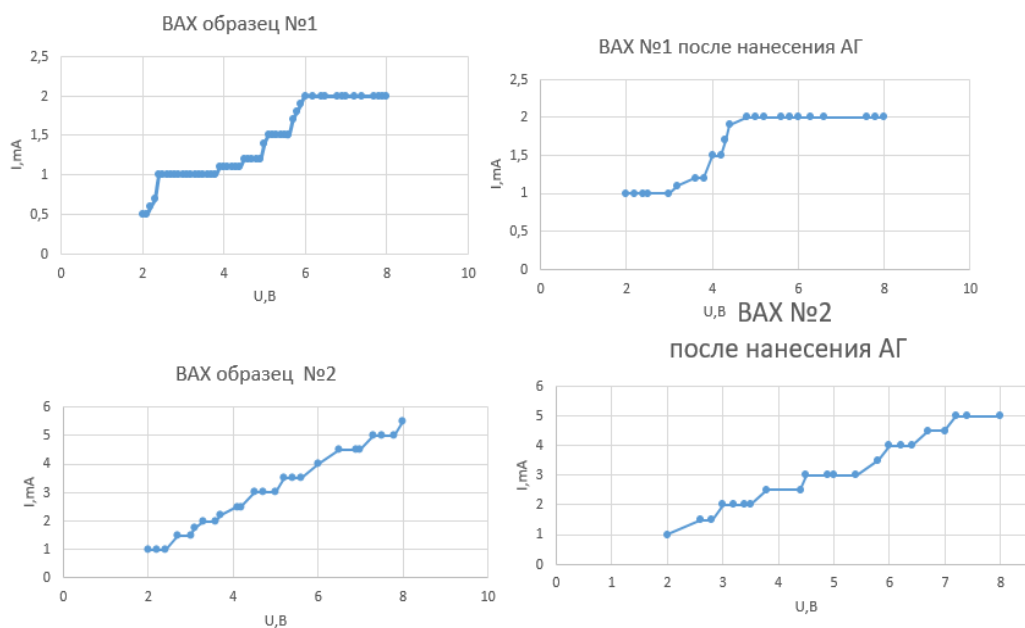


Рис. 3. Графики ВАХ характеристик образцов ПК до и после нанесения фермента глюкозы

Заключение

Методом вертикального электрохимического травления с временем травления от 10 до 15 минут были получены образцы ПК с различной величиной параметра пористости.

С помощью гравиметрического метода исследовали значение пористости материала, диапазон пористости от 0,5% до 1,6%. Были получены ВАХ образцов до и после насыщения ферментом глюкозы. Анализ показал, что с веществом в порах сила тока будет уменьшаться. Для образца № 1 изменение электрического сопротивления составило $1,1 \cdot 10^4$ Ом. Для образца № 2 – $0,2 \cdot 10^4$ Ом. Для образца № 1 изменение удельного электрического сопротивления составило $0,9 \cdot 10^2$ Ом·см. Для образца № 2 – $0,02 \cdot 10^2$ Ом·см. Электрические свойства ПК изменятся, поэтому можно рассматривать материал в качестве основы неинвазивного глюкометра.

Литература

1. Skin-like biosensor system via electrochemical channels for noninvasive blood glucose

monitoring / Y. Chen [et al.] // Science advances. 2017. Vol. 3. № 12. P. e1701629.

2. Белорус А. О. Применение пористого кремния в биомедицине // Молодой ученый. 2013. № 8. С. 69-74.

3. Ганичкина К. А., Латухина Н. В. Биосенсор на основе пористого кремния // Наука настоящего и будущего: матер. VIII научно-практ. конф. с междунар. участием. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. С. 49-52.

4. Ганичкина К. А., Латухина Н. В., Львова О. А. Влияние биорастворов глюкозы на свойства пористого кремния // Наука настоящего и будущего: матер. IX научно-практ. конф. с междунар. участием. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. Т. 1. С. 303-305.

5. Ganichkina K. A., Latukhina N. V. Electrical properties of porous silicon as a biosensor material // Journal of Biomedical Photonics and Engineering 2020. Vol. 6 (1). P. 1-72.

6. Юраков Ю. А., Леньшин А. С., Середин П. В. Получение пористого кремния / Издательский дом ВГУ. Воронеж, 2014. 14 с.

Таблица 3

Результаты расчета сопротивления и удельного электрического сопротивления

№ образца	1	2
R до нанесения, Ом	$6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$
R после нанесения, Ом	$4,9 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$
ρ до нанесения, Ом·см	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
ρ после нанесения, Ом·см	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

POROUS SILICON FOR THE CREATION OF AN ENZYME BIOSENSOR

N. V. Latukhina, O. A. Malkina

This paper presents the results of a comprehensive experimental study of silicon pores as a material for creating an enzyme glucose biosensor. The morphological characteristics of the material were investigated, as well as the electrical properties with and without filler were studied. It was found that the oxidase enzyme has a significant effect on porous silicon.

Key words: porous silicon, non-invasive glucose meter, bio-sensor.

Статья поступила в редакцию 28.09.2023 г.

© Latuhina N. V., Malkina O. A., 2023.

Latuhina Natalia Vilenovna (natalat@yandex.ru), associate professor of the Department of Solid-State Physics and Nonequilibrium Systems;

Malkina Olesya Aleksandrovna (olesya-lyova@inbox.ru), 1st year master student of the Faculty of Physics of Samara University, 443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse, 34.