

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ УГЛЕРОДА В ХИТОЗАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

### MODELING OF THE PROCESS OF CARBON ION IMPLANTATION IN CHITOSAN TO CREATE BIOELECTRONIC DEVICES

О.А.Сильницкая, / olray@rambler.ru, Е.В.Коробейников, / s3321@mail.ru  
В.М.Елинсон, / vt\_e@mail.ru

**О.А. Silnitskaya, E.V.Korobeynikov, V.M.Elinson**

МАИ (НИУ), г.Москва

*В данной статье построена модель ионной имплантации углерода в приповерхностные слои хитозана с целью получения графеноподобной структуры на поверхности полимера для применения в гибких биосенсорах.*

*Ключевые слова: хитозан; ионная имплантация; биосенсоры; теоретико-экспериментальная модель*

*A model of ion implantation of carbon into the near-surface layers of chitosan polymer is constructed using mathematical formulas in order to obtain a graphene-like structure on the polymer surface to be used in flexible biosensors.*

*Keywords: chitosan, ion implantation; biosensors; theoretical and experimental model*

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Биоэлектронные устройства получают всё большее распространение в областях микроэлектроники, медицины и экологического мониторинга. Для разработки таких устройств используются органические полимеры, в частности природный полимер – хитозан, в силу его обильности, дешевизны и простоты модификации. Природный возобновляемый и технологически безопасный биополимер хитозан и его деполимеризованные продукты – хитоолигосахариды представляют интерес для ряда коммерческих применений в электронной, биомедицинской, пищевой и химической промышленности, а также для защиты окружающей среды. Молекула хитозана содержит большое количество реакционноспособных функциональных гидроксильных и аминогрупп. Это обуславливает его уникальные сорбционные, антиоксидантные, радиопротекторные и другие свойства, а также биосовместимость и способность к биодegradации. Уникальная структура позволяет получать хитозан (или композиты на его основе) в виде пленок, волокон, частиц или пены [1, 2].

Особо интересно направление использования нанокомпозитов хитозан-графен связанное с электрохимическими биосенсорами. Например, на основе графена был получен и применен неинвазивный датчик контроля уровня сахара. Добавление графена (или его производных) повышает не только механические свойства, но также улучшает термостабильность, электрокаталитическую активность, а хитозан обеспечивает биосовместимость, биоразлагаемость и действует как молекулярное сито, фильтруя более крупные молекулы. Положительное влияние оказывает присутствие дополнительных функциональных групп (например, кислородсодержащих в случае оксида графена) [3].

Графен полезен и при разработке нанокомпозитов для регенеративной медицины. В нескольких исследованиях было показано, что добавление оксида графена в композиты хитозан-наночастицы гидроксиапатита повышает пористость структуры и улучшает биоактивность, скорость пролиферации клеток и их жизнеспособность [1, 4].

Оптимальным вариантом получения структуры хитозан-графен можно рассматривать метод ионной имплантации. Имплантация ионов в приповерхностные слои хитозана приводит к увеличению электрических, оптических и механических (легкость и пластичность) свойств полимера. Внедрение ионов различной природы, в частности серебра, аргона и углерода, может полностью изменить исходную высокомолекулярную структуру полимера и привести к существенному изменению функциональных свойств поверхности [5]. В условиях ионно- и электронно-лучевой модификации в поверхностном слое возможно протекание процессов, сопровождающихся разрывом полимерных связей, окислением поверхности и образованием новых функциональных групп [6].

Однако, для более точного и ускоренного получения структур хитозана с желаемыми новыми свойствами в результате ионной имплантации, целесообразно построение теоретико-экспериментальной модели данного процесса. В частности, применительно к хитозану можно рассматривать модель описания упругих и неупругих столкновений между ускоренными ионами и атомами мишени с допущением, что упругие и неупругие потери энергии не зависят друг от друга и рассматривать столкновения бинарными, т. е. считать взаимодействия движущегося иона последовательно с ближайшими к нему атомами мишени.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В рамках представленной работы в качестве мишени использовались плёнки хитозана с молекулярной массой 500 кДа и степенью деацетилирования 78%. Плёнки были получены растворением хитозана в уксуснокислом растворе. Концентрация полимера в растворе варьировалась от 5 до 70 г/л, концентрация уксусной кислоты – от 1 до 70 мас.%. Полное растворение полимера в указанном диапазоне концентраций происходило в течении суток.

Для упрощения расчётов можно сделать допущение, что мишень состоит из углерода, поскольку процентное содержание углерода в хитозане в виде соединений и молекул около 45%. Для сравнения, процентное содержание второго вещества – водорода, по количеству молекул и в виде соединений в хитозане ~7%.

С помощью источника ионов типа ИИ-4-0,15 проводили обработку поверхности хитозана. Режим обработки соответствовал следующим параметрам: ускоряющее напряжение  $U=2-3$  кВ, ток разряда 200-300 мА, рабочее давление  $\sim 7 \cdot 10^{-3}$  Па. Время обработки было ограничено тепловой нагрузкой на подложки во время обработки высокоэнергетичным пучком ионов и составляло 5 и 10 минут.

При движении в твёрдом теле внедряемые в подложку ионы меняют направление своего движения из-за столкновения с атомами мишени. При этом атомы мишени могут покидать свое первоначальное положение в узлах кристаллической решетки. В результате вдоль траектории движения внедренных ионов образуются многочисленные вакансии и атомы в междоузлиях.

Появляются области, в которых нарушена кристаллическая решетка вплоть до перехода монокристалла в аморфное состояние. При этом возможно 2 вида энергетических потерь ионами: 1) вследствие столкновения с ядрами; 2) вследствие взаимодействия с электронами (как свободными, так и связанными).

Распределение концентрации внедренных примесей – представляет собой результат сложных процессов, связанных с влиянием кристаллической структуры решетки, подложки и ее нарушений на характер движения и торможения ионов. Под действием бомбардирующих ионов в приповерхностном слое подложки накапливаются дефекты, и каждая следующая порция ионов движется в различных условиях, чем предыдущая.

Для одного бомбардирующего иона среднее значение удельных потерь энергии можно представить в виде суммы электронной ( $S_e$ ) и ядерной ( $S_n$ ) составляющих процесса торможения:

$$\frac{dE}{dx} = n(S_n + S_e) \quad (1)$$

где  $dE$  – энергия иона в точке  $x$ ;  $n$  – среднее число атомов в единице объема, в котором движется ион, следовательно:

$$dx = \frac{dE}{n(S_n + S_e)} \quad (2)$$

$$R = \int_0^E \frac{dE}{n(S_n + S_e)} \quad (3)$$

$R$  – пробег иона с энергией  $E$  в твёрдом теле.

$$\int_0^R dx = R = \frac{1}{n} \int_0^E \frac{dE}{n(S_n + S_e)} \quad (4)$$

Ядерная тормозная способность уменьшается с увеличением энергии ионов, и не играет никакой роли при высокой энергии, где преобладает электронная тормозная способность.

Радиационные нарушения в мишени создаются при ядерной тормозной способности, когда  $S_n \gg S_e$ , поэтому радиационные дефекты образуются вдоль всей траектории при внедрении ионов с низкой энергией, а при высокой энергии ионов – в конце траектории.

Реальные профили распределения примесей в неориентированной мишени всегда отличаются от гауссовой кривой. Это связано с образованием радиационных дефектов, миграцией ионов, эффектом каналирования и т. д.

Принято предполагать, что при вычислении длины пробега иона потери энергии на ядерные и электронные взаимодействия не связаны друг с другом:

$$R = \frac{E}{\left(\frac{dE}{dR}\right)_n + \left(\frac{dE}{dR}\right)_e} \quad (5)$$

$\left(\frac{dE}{dR}\right)_n$  - ядерные потери;  $\left(\frac{dE}{dR}\right)_e$  - электронные потери

Траектория внедряемого атома представляет собой ломаную линию. Полный пробег  $R$  характеризуется продольным распределением  $\Delta R$ . С точки зрения практического использования важное значение имеет проекция пробега (проективный пробег)  $R_p$ , а не полный пробег, т. е. пробег в направлении первоначальной траектории движения иона. Между полным пробегом  $R$  и проекцией пробега  $R_p$  существует приближенное соотношение:

$$R_p = \frac{R}{1 + \frac{1}{3} M_1/M_2} \quad (6)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – молярная масса имплантируемого иона и мишени соответственно.

Разброс значений пробега  $\Delta R$  определяется по формуле:

$$\Delta R = \frac{0,8(M_1 M_2)^{1/2}}{M_1 + M_2} \cdot R \quad (7)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные методом сушки раствора плёнки хитозана с различной концентрацией полимера использовались в качестве мишени, которая бомбардировалась ионами углерода. В результате бомбардировки в приповерхностный слой мишени имплантировались ионы углерода сформировав графеноподобную структуру.

На основании параметров обработки и параметров мишени с приведёнными формулами, были проведены вычисления и получены усреднённые результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1.

Полученные расчётные значения

$\left(\frac{dE}{dR}\right)_e$ , эВ/см	$\left(\frac{dE}{dR}\right)_n$ , эВ/см	$S_n$ , эВ/см <sup>2</sup>	$S_e$ , эВ/см <sup>2</sup>	R, мкм	$\Delta R$ , мкм
$0,0778 \cdot 10^8$	$0,795 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$2,25 \cdot 10^{19}$	7,5	0,029

## ВЫВОДЫ

Полученное математическое представление характеристик траектории движения имплантируемых ионов углерода в мишень из хитозана и произведенные расчёты позволят более точно скорректировать технологические параметры процесса для получения структуры с желаемыми свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Terzopoulou Z, Kyzas GZ, Bikiaris DN. Recent Advances in Nanocomposite Materials of Graphene Derivatives with Polysaccharides. *Materials (Basel)*. 2015;8(2):652-683. Published 2015 Feb 16. doi:10.3390/ma8020652
2. Нежметдинова Р.А. Разработка нанокompозитных материалов на основе синтетических и природных полимеров и органических производных фуллерена C<sub>60</sub> для электронной техники: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06. – Московский Авиационный Институт, Москва, 2013. – 156 с.
3. Huang H, Su S, Wu N, et al. Graphene-Based Sensors for Human Health Monitoring. *Front Chem*. 2019;7:399. Published 2019 Jun 11. doi:10.3389/fchem.2019.00399
4. da Silva Alves DC, Healy B, Pinto LAA, Cadaval TRS Jr, Breslin CB. Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments. *Molecules*. 2021;26(3):594. Published 2021 Jan 23. doi:10.3390/molecules26030594
5. A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers, Application Aspects from Medicine to Space, 2nd Edition // Elsevier Ltd., 2014. - 268 p.
6. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев, И.П. Козлов, В.Н. Попок, Д.В. Свиридов. - Минск : Белгосуниверситет , 1998. - 197 с. ISBN 985-445-080-5