



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-1-89-93>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 544.653.23

МАТРИЧНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА ДЛЯ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ЗАЩИТЫ ОТ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. С. ФЕДОСЕНКО, М. М. ИДЖИ, А. А. ЛОЗОВЕНКО, Г. Г. ГОРОХ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 15.11.2022

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2023
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2023

Аннотация. Исследованы особенности нанесения оксида висмута на матрицы анодного оксида алюминия и оксида титана методом ионного наслаивания. Сформированные наноструктурированные системы изучены с помощью электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и рентгеновской спектроскопии. Наноконпозиты представляют собой двухслойные системы из пористой матрицы или островковой пленки TiO_2 , на поверхности которых находятся вертикально ориентированные пластинки Bi_2O_3 . В спектре фотолюминесценции структуры Al_2O_3/Bi_2O_3 присутствуют два канала фотолюминесценции с пиками на 460 и 560 нм при 345 нм возбуждения. Анализ EDX-спектров показал, что атомарное соотношение Bi, Ti и O составило 31,46 % Bi : 3,78 % Ti : 51,05 % O. Показана возможность использования сложного наноконпозита в качестве контрастирующего агента в рентгеновской диагностике и для защиты от ионизирующего излучения.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид титана, пористый анодный оксид алюминия, ионное наслаивание, наноконпозит.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность. Авторы выражают благодарность начальнику сектора физико-технического анализа ГЦ «Белмикроанализ» Д. В. Жигулину (Научно-технический центр «Белмикросистемы», филиал ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ») за анализ образцов методом электронной микроскопии.

Для цитирования. Матричные наносистемы на основе оксида висмута для рентгеноконтрастной диагностики и защиты от ионизирующего излучения / В. С. Федосенко [и др.] // Доклады БГУИР. 2023. Т. 21, № 1. С. 89–93. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-1-89-93>.

BISMUTH OXIDE-BASED MATRIX NANOSYSTEMS FOR X-RAY CONTRAST DIAGNOSTICS AND PROTECTION FROM IONIZING RADIATION

VLADIMIR S. FEDOSENKO, MICHAEL M. IJI, ANDREI A. LOZOVENKO,
GENNADY G. GOROKH

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 15.11.2022

Abstract. The features of the bismuth oxide deposition by the ion layering method on matrices of anodic alumina and anodic titania have been studied. The formed nanostructured systems have been studied by means of electron microscopy, X-ray microanalysis, and X-ray spectroscopy. Two-layer nanocomposites consist of po-

rous matrix or TiO_2 island film with vertically oriented Bi_2O_3 plates placed on the surface. The photoluminescence spectrum of Al_2O_3/Bi_2O_3 oxide structure contains two photoluminescence channels with peaks at 460 and 560 nm upon excitation at 345 nm. Analysis of the EDX spectra showed that the atomic ratio of Bi, Ti and O was 31.46 % Bi : 3.78 % Ti : 51.05 % O. The possibility of using complex nanocomposite as contrast agents in X-ray diagnostics and for protection against ionizing radiation is shown.

Keywords: bismuth oxide, titanium oxide, porous anodic alumina, ion layering, nanocomposite.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. The authors are grateful to head of the Department of Physical and Technical Analysis, State Center “Belmikroanalysis” D. V. Zhigulin (Scientific and Technical Center “Belmicrosystems” Branch of JSC “INTEGRAL” – the Managing Company of the Holding “INTEGRAL”) for the analysis of samples by electron microscopy

For citation. Fedosenko V. S., Iji M. M., Lozovenko A. A., Gorokh G. G. (2023) Bismuth Oxide-based Matrix Nanosystems for X-ray Contrast Diagnostics and Protection from Ionizing Radiation. *Doklady BGUIR*. 21 (1), 89–93. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-1-89-93> (in Russian).

Введение

Клиническая визуализация широко применяется в медицине в диагностических и лечебных целях, в частности, методы рентгеновской диагностики – для выявления различных заболеваний внутренних органов, а терапевтическое ионизирующее излучение – при лечении онкологических заболеваний. Для получения детальной информации о патологии внутренних органов возникает необходимость использования рентгеноконтрастных средств [1]. Такие материалы должны быть безопасными и обладать минимальными рисками возникновения побочных реакций при воздействии различных видов облучений. Большое внимание уделяется разработке покрытий на основе нанокompозитов для радиационной защиты при рентгеновской диагностике [2]. В качестве материалов здесь могут выступать наноматериалы на основе оксидов висмута и титана [3, 4]. В статье представлены результаты исследований матричных наносистем на основе пористого анодного оксида алюминия (АОА) и оксида висмута, а также на основе оксида титана и оксида висмута, полученных методом ионного наслаивания из водных растворов, для перспективного использования как в качестве контрастирующих агентов в рентгеновской диагностике, так и нанокompозитов для радиационной защиты.

Методика проведения эксперимента

В качестве основы для осаждения пленок оксида висмута использовали пористые матрицы АОА и матрицы из регулярных массивов nanoостровков анодного оксида титана (АОТ). Первый тип матриц формировали методом двухстадийного анодирования напыленного в вакууме алюминия на кремниевые пластины в 0,3 М щавелевой кислоты при напряжении 37 В [5]. Для создания матриц островков АОТ использовали двухслойную тонкопленочную систему Ti/Al (Ti – 200 нм, Al – 1 мкм), нанесенную на кремниевую подложку. Анодирование двухслойной композиции Ti/Al проводили в 0,4 М H_3PO_4 в два этапа: при постоянной плотности тока 6 А/см² до поверхности титана; подслоя титана при постоянном напряжении 120 В до снижения тока до 60 мкА/см², в результате чего под пораами образовались наноразмерные островки TiO_2 . Затем образовавшийся АОА удаляли в 50%-ном растворе ортофосфорной кислоты при 50 °С. В результате на кремниевой пластине образовалась структура – наноструктурированный слой титана с массивом nanoостровков TiO_2 . Осаждение пленок оксида висмута на подготовленные нанопористые и островковые матрицы проводили методом ионного осаждения из растворов. Процесс включал подготовку образцов в дистиллированной воде в течение 30 мин при температуре 100 °С и последующую циклическую обработку матриц в катионном и анионном растворах в течение 10 с при 30 °С с промежуточной промывкой в дистиллированной воде. В качестве катионного раствора использовали водный раствор 0,1 М $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, а анионного раствора – подогретую до 30 °С дистиллированную воду. После проведения 150 циклов матрицы со сформированными пленками оксида висмута были подвергнуты отжигу при температуре 150 и 300 °С в течение 40 мин.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены изображения сформированных матриц с наноструктурами оксида висмута, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

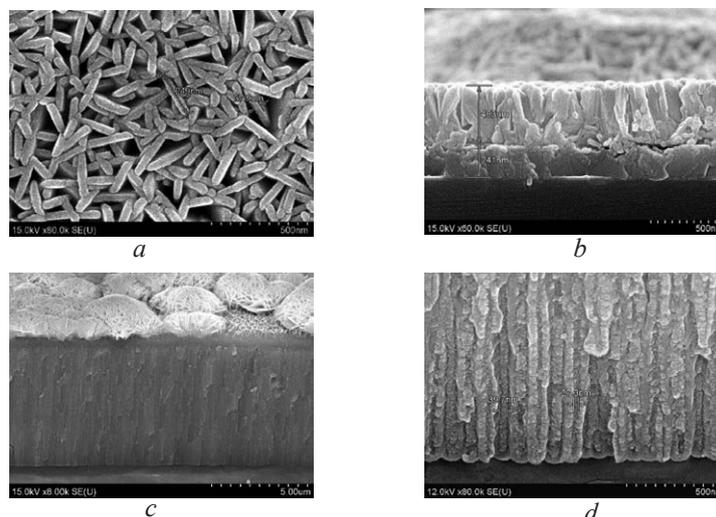
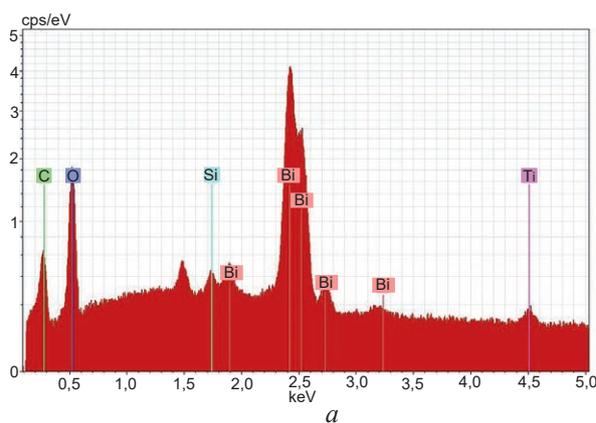


Рис. 1. СЭМ-изображения композита: *a, b* – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$; *c, d* – $\text{AOA}/\text{Bi}_2\text{O}_3$
Fig. 1. SEM images of the composite: *a, b* – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$; *c, d* – $\text{PAA}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

Оксид висмута на матрицах АОА, обладающий зернистой структурой, полностью заполнил всю глубину пор. Диаметр пор составил 40 нм, толщина слоя АОА – 6,18 мкм. На островковых матрицах осаждение пленок Bi_2O_3 происходило равномерно по всей поверхности матрицы TiO_2 , заполняя пространство между окисленными областями титана. Пленка оксида висмута толщиной около 780 нм представляла собой скопление зерен в виде пластинок. Длина зерен – примерно 280 нм, ширина – до 40 нм.

Результаты электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа представлены на рис. 2. В EDX-спектре присутствуют все элементы исследуемой системы с преобладанием Bi. Атомарное соотношение Bi : Ti : O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило 31,46 % Bi : 3,78 % Ti : 51,05 % O.



El	AN	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	Error [wt.%]
O	8	K-series	8.81	10.49	51.05	1.2
Bi	83	M-series	70.91	84.40	31.46	2.5
C	6	K-series	1.35	1.61	10.42	0.2
Ti	22	K-series	1.95	2.33	3.78	0.1
Si	14	K-series	0.99	1.18	3.28	0.1
Total:			84.02	100.00	100.00	

Рис. 2. Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа наноструктурированной пленки TiO_2 с осажденной на нее пленкой Bi_2O_3 : *a* – EDX-спектр; *b* – таблица данных
Fig. 2. EDX results of nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$: *a* – EDX spectrum; *b* – data table

Исследовали фазовый состав трех образцов с осажденной на них пленкой оксида висмута и последующим отжигом при 150, 200 и 250 °C соответственно. Результаты приведены на рис. 3. На дифрактограмме присутствуют пики от кристаллических фаз Ti_2O_3 ((0,1,2), (1,0,4), (1,1,0), (0,2,4), (1,1,6), (2,1,4), (1,0,10)), пики от Bi_2O_3 ((2,0,1), (4,0,1)) и от трехкомпонентного соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ((1,14,0), (0,12,2), (1,13,3), (1,19,3)).

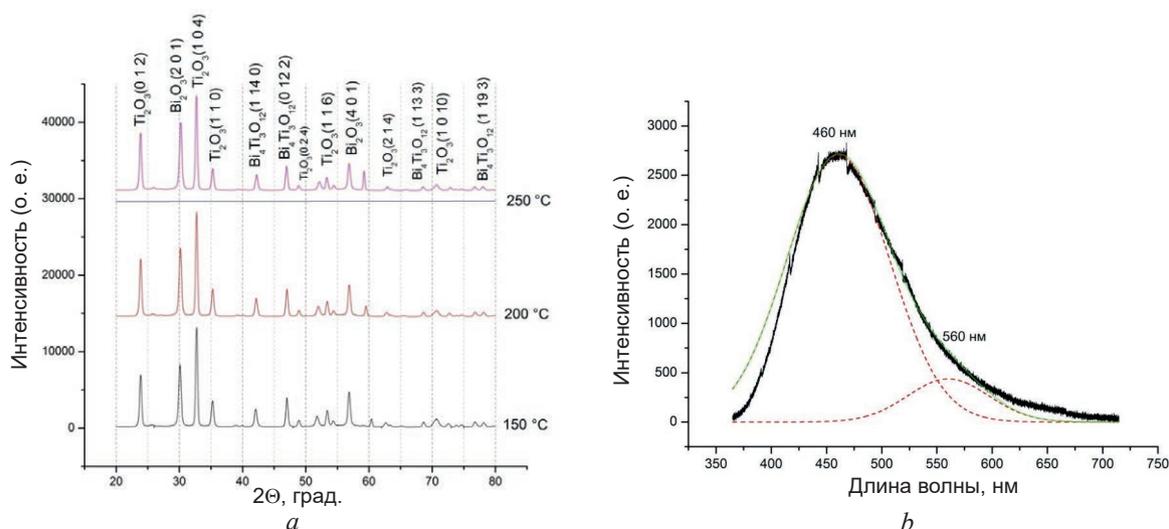


Рис. 3. Дифрактограмма композита $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (a) и спектр фотолюминесценции АОА/ Bi_2O_3 (b)
Fig. 3. XRD results of composite $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (a) and photoluminescence spectrum of PAA/ Bi_2O_3 structure (b)

При повышении температуры отжига наблюдаются рост и смещение некоторых пиков. Возрастание интенсивности пика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при повышении температуры отжига свидетельствует об увеличении концентрации данной фазы в пленке. Смещение пика рентгеновского излучения происходит из-за изменения параметра решетки, наличия остаточных напряжений и изменения концентрации дефектов. Сдвиг пиков Брэгга к более высоким значениям угла дифракции означает уменьшение параметра решетки. Возможные причины – устранение дефектов, структурная релаксация. Увеличение интенсивности пиков при повышении температуры отжига свидетельствует о росте уровня кристаллизации пленок.

Для возбуждения фотолюминесценции структуры АОА/ Bi_2O_3 использовали ксеноновую лампу мощностью 1 кВт с электромагнитным излучением и длиной волны 345 нм. Спектр фотолюминесценции структуры АОА/ Bi_2O_3 показан на рис. 3, b. Раскладывая спектр АОА/ Bi_2O_3 с помощью функции Гаусса, можно заметить два пика фотолюминесценции с центрами на 460 и 560 нм соответственно. Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что пик с центром 460 нм относится к свечению АОА и связан с одно- и двухзарядными кислородными вакансиями (F-центрами), которые располагаются в стенах пор и барьерном слое. Пик с центром 560 нм относится к оксиду висмута и обусловлен кислородными вакансиями в Bi_2O_3 . Удельное сопротивление, зарегистрированное на измерительной четырехзондовой установке ИУС-4, составило 25 кОм/квadrat при температуре отжига 250 °C и 55 кОм/квadrat – при 300 °C соответственно для АОА и Bi_2O_3 .

Вывод

Изготовлены наносистемы, состоящие из матриц пористого анодного оксида алюминия и оксида титана, с нанесенными пленками оксида висмута, исследованы их структурно-морфологические характеристики, фазовый состав и люминесцентные свойства. Показана возможность получения сложного нанокompозита, в частности $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Сформированные нанокompозиты представляются перспективным материалом для использования в качестве контрастирующих агентов в рентгеновской диагностике и для радиационной защиты.

Список литературы

1. Хохлов, А. Л. Рентгеноконтрастные вещества: фокус на безопасность / А. Л. Хохлов, А. В. Кабанов, О. Г. Козлова // Медицинская визуализация. 2018. № 5. С. 94–105.
2. Mehnati, P. Application of Personal Non-lead Nano-composite Shields for Radiation Protection in Diagnostic Radiology: a Systematic Review and Meta-analysis / P. Mehnati, R. Malekzadeh, M. Y. Sooteh // Nanomedicine Journal. 2020. Vol. 7, No 3. P. 170–182.
3. Brown, A. Bismuth Nanoparticles as Medical X-ray Contrast Agents: Synthesis, Characterization and Applications / A. Brown. Portland, OR: Portland State University, 2013.

4. Tumor Targeted, Stealthy and Degradable Bismuth Nanoparticles for Enhanced X-ray Radiation Therapy of Breast Cancer / J. Deng [et al.] // *Biomaterials*. 2018. No 154. P. 24–33.
5. Synthesis of Matrix Nanostructures from Oxides and Sulfides of Transition Metals / G. G. Gorokh [et al.] // *Proceedings of IX International Scientific Conference “Actual Problems of Solid State Physics” (APSSP-2021)*. P. 161–164.

References

1. Hohlov A. L., Kabanov A. V., Kozlova O. G. (2018) X-ray Contrast Media: Focus on Safety. *Medical Visualization*. (5), 94–105 (in Russian).
2. Mehnati P., Malekzadeh R., Sooteh M. Y. (2020) Application of Personal Non-lead Nano-composite Shields for Radiation Protection in Diagnostic Radiology: a Systematic Review and Meta-analysis. *Nanomedicine Journal*. 7 (3), 170–182.
3. Brown A. (2013) *Bismuth Nanoparticles as Medical X-ray Contrast Agents: Synthesis, Characterization and Applications*. Portland, OR, Portland State University.
4. Deng J., Xu S., Hu W., Xun X., Zheng L., Su M. (2018) Tumor Targeted, Stealthy and Degradable Bismuth Nanoparticles for Enhanced X-ray Radiation Therapy of Breast Cancer. *Biomaterials*. (154), 24–33.
5. Gorokh G. G., Fedosenko V. S., Lozovenko A. A., Iji M. M. (2021) Synthesis of Matrix Nanostructures from Oxides and Sulfides of Transition Metals. *Proceedings of IX International Scientific Conference “Actual Problems of Solid State Physics” (APSSP-2021)*. 161–164.

Вклад авторов

Федосенко В. С., Иджи М. М., Лозовенко А. А. участвовали в проведении исследований и анализе полученных результатов под научным руководством Гороха Г. Г.

Authors' contribution

This research work has been accomplished by Fedosenko V. S., Iji M. M., Lozovenko A. A. under supervision of Gorokh G. G.

Сведения об авторах

Федосенко В. С., младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Нанотехнологии» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Иджи М. М., аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Лозовенко А. А., научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Нанотехнологии» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Горох Г. Г., к. т. н., заведующий научно-исследовательской лабораторией «Нанотехнологии» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 17 293-80-47
E-mail: gorokh@bsuir.by
Горох Геннадий Георгиевич

Information about the authors

Fedosenko V. S., Junior Researcher at the Scientific Research Laboratory “Nanotechnologies” of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Iji M. M., Postgraduate at the Department of Micro- and Nanoelectronics of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Lozovenko A. A., Researcher at the Scientific Research Laboratory “Nanotechnologies” of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Gorokh G. G., Cand. of Sci., Head of the Scientific Research Laboratory “Nanotechnologies” of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 17 293-80-47
E-mail: gorokh@bsuir.by
Gorokh Gennady Georgievich