

# SELF-ORDERED QUANTUM DOTS ARRAY FOR OPTICAL BIOMOLECULE DETECTION

**Marek Bedlek**

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xbedle00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jana Drbohlavová

E-mail: drbohla@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This work deals with the preparation of self-ordered semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) and noble metal (Au) quantum dots arrays by nonlithographic template method, particularly by means of anodizing aluminum layer into porous alumina template. The emphasis is placed on successful preparation of quantum dots arrays with the desired properties and their characterization by means of scanning electron microscopy (SEM), fluorescence spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

**Keywords:** quantum dots, biosensor, anodization, anodized aluminum oxide

## 1. ÚVOD

V tejto práci je snaha využiť fluorescenčných vlastností tzv. kvantových bodiek (QDs) a zmena týchto vlastností pri kontakte s biomolekulami. Výsledným produktom bude biosenzor, ktorý voči dnešným metódam detekcie biomolekúl poskytne rýchlosť, spoľahlivosť a nižšiu cenu. Preto bola ako metóda prípravy nanoštruktúrovaného povrchu zvolená jednoduchá nelitografická metóda, tzv. template-based method, a sice anodizácia tenkej vrstvy hliníku, pri ktorej sme schopný vytvoriť vysoko usporiadanú nanoporéznu masku, do ktorej následne môžu rásť nanoštruktúry. Parametre ovplyvňujúce anodizáciu sú teplota sústavy elektrolyt-substrát, druh a koncentrácia elektrolytu a anodizačné napätie. Preto je kľúčové nájdenie optimálnej kombinácie parametrov na dosiahnutie dostatočne malých rozmerov štruktúr, splňujúcich podmienku pre efekt kvantového obmedzenia, kedy našu štruktúru možno považovať za QD a začne sa u nej prejavovať intenzívna fotoluminiscencia. Pre Au je maximálny rozmer 15 nm, pre amorfný  $\text{TiO}_2$  sa pohybuje v škále 1-10 nm, pre  $\text{TiO}_2$  fázu rutil 15 nm a pre fázu anatás 2 nm.

Cieľom tejto práce je príprava QDs z polovodičového materiálu ( $\text{TiO}_2$ ) a ušľachtileho kovu (Au) vo forme šupky (z angl. shell) na  $\text{TiO}_2$  jadre (z angl. core). Výhodou oboch materiálov v porovnaní s bežne používanými QDs, ktoré obsahujú kadmium, je ich netoxicita a biokompatibilita. Au navyše umožňuje selektívnu väzbu s detekovanou biomolekulou, pretože má veľkú afinitu k  $-\text{SH}$  (thio) a  $-\text{NH}_2$  (amino) skupinám, ktoré sú skoro vždy prítomné v biomolekulách.

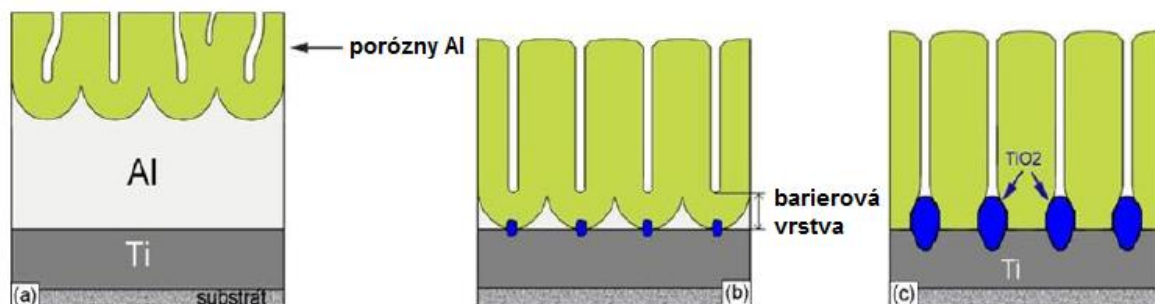
### 1.1. PRÍPRAVA $\text{Al}_2\text{O}_3$ ŠABLONY

Najprv boli na Si wafer, dotovaný Sb, naparené vrstvy Ti (50 nm) a Al (100 nm). Proces anodizácie Ti/Al povrchu prebiehal vo vhodnom elektrolyte, 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o teplote 10 °C po pripojení napätia 5 V medzi Al vrstvu a elektrolyt. Pri anodizácii je hliníková vrstva postupne pretransformovaná na oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) s pravidelnými vertikálnymi pórmí s hexagonálnym usporiadaním [1].

### 1.2. PRÍPRAVA $\text{TiO}_2$ KVANTOVÝCH BODIEK

Počas anodizácie zobrazenej na **Obrázok 1** klesá dno póru, tzv. bariérová vrstva, stále hlbšie do Al vrstvy. Práve na tomto rozhraní prebieha transformácia Al na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . V momente, keď sa bariérová vrstva dotkne Ti vrstvy, začne vznikať  $\text{TiO}_2$  zárodok, viz. **Obrázok 1b**. Nejedná sa ešte o samotnú

QD, anodizácia musí ďalej pokračovať (cca 300 s pre naše podmienky), aby bodka narástla do správnych rozmerov, ktoré musia byť menej ako 10 nm. Vzniknuté QDs budú svojim rozložením kopírovať rozloženie pórov v maske.



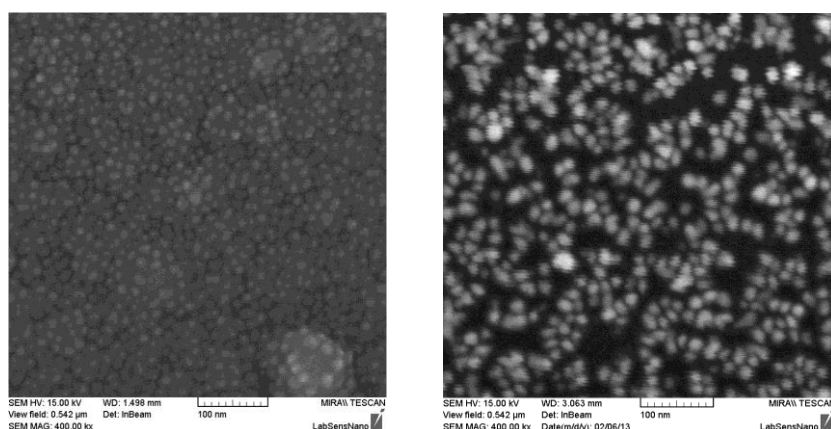
**Obrázok 1** Postup výroby TiO<sub>2</sub> QDs jedнокrokovou anodizáciou. a) Anodizácia Al vrstvy b) Kontakt bariérovej vrstvy s Ti vrstvou, vznik TiO<sub>2</sub> zárodok c) Vznik TiO<sub>2</sub> QDs [2]

### 1.3. PRÍPRAVA Au KVANTOVÝCH BODIEK

Príprava Au nanoštruktúr prebieha na základe galvanickej depozície Au z vodného roztoku K[Au(CN)<sub>2</sub>] a H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Depozícia prebieha narozdiel od predchádzajúcej anodizácie v prúdovom režime. Na výrobu QDs sa z predchádzajúcich pokusov neosvedčila depozícia konštantným prúdom. Bola teda zamenená za unipolárnu pulznú depozíciu, ktorá prináša radu výhod, a síce materiál a elektrolyt sa majú medzi pulzmi čas zregenerovať, hlavne teplotne a koncentračne a nanoštruktúry dosahujú homogénnejšie pokrytie. Au deponujeme na už existujúce TiO<sub>2</sub> QDs. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri nastavení 15 pulzov s amplitúdou prúdovej hustoty 150 μA/mm<sup>2</sup>, šírkou pulzu 100 ms a vzdialenosťou pulzov 1 s.

### 1.4. CHARAKTERIZÁCIA ŠTRUKTÚR

Vytvorené QDs boli pozorované na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) Mira II MLU (Tescan Mira) a fluorescenčným spektrofluorometrom (Horiba, Jobin-Yvon) s laserovou diódou s excitáciou na 350 nm a fotonásobičovým (T1 PMT) detektorom. Bezprostredne po výrobe štruktúr bolo treba odstrániť Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masku selektívnym leptadlom: vodným roztokom H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 ml/l), CrO<sub>3</sub> (30 g/l) zahriatym na 60 °C po dobu 10 minút. Na **Obrázok 2** vidíme pozorované TiO<sub>2</sub> a Au QDs. U TiO<sub>2</sub> QDs vidíme, že rozmery sa pohybujú v škále 10–15 nm, u Au QDs je to 15–20 nm. Ďalej vidíme, že narozdiel od TiO<sub>2</sub> QDs, Au QDs nemajú úplne homogénne pokrytie.

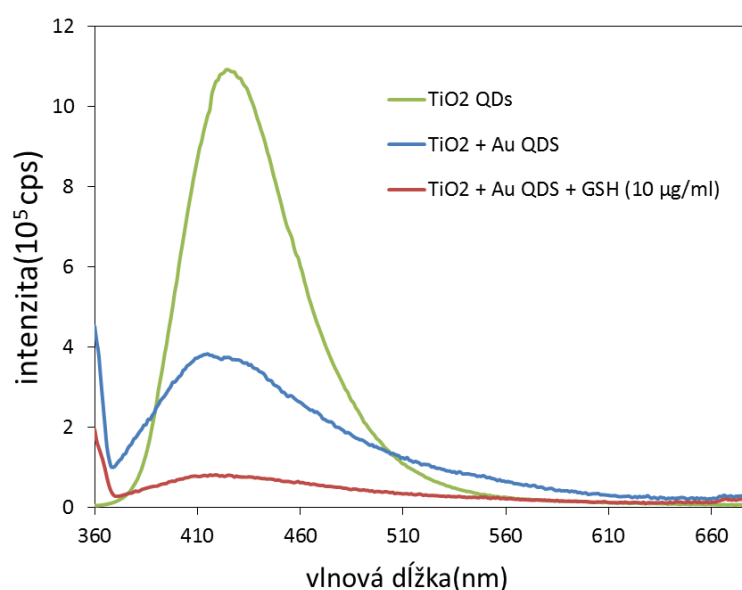


**Obrázok 2** TiO<sub>2</sub> QDs (vľavo) a Au QDs (vpravo)

EDX analýza potvrdila vo vzorkách TiO<sub>2</sub>/Au prítomnosť nasledujúcich prvkov: Si (zodpovedajúci substrátu), Ti, Au, Al, O a C. Okrem uhlíku neboli vo vzorkách pozorované iné nečistoty.

Emisné spektrá pripravených Au a TiO<sub>2</sub> QDs sú zobrazené na **Obrázok 3**. Vidíme, že samotné TiO<sub>2</sub> QDs majú asi 3-krát väčšiu maximálnu intenzitu ako Au QDs. V oboch prípadoch vidíme úzky symetrický pík pri 425 nm. Fakt, že pridanie Au QDs má za následok zníženie intenzity fluorescence TiO<sub>2</sub> QDs, sa zhoduje s výskumom Li et al [3], ktorí dosiahli podobných výsledkov.

Kombinácia TiO<sub>2</sub> + Au QDs nemá teda pozitívny efekt na optické vlastnosti, ale ako bolo spomenuté, je nevyhnutná pre selektívnu biofunkcionalizáciu QDs. Na overenie tohto procesu bol TiO<sub>2</sub> + Au QDs povrch pokrytý vodným roztokom obsahujúcim redukovaný tripeptid glutathion (GSH) o koncentrácii 10 µg/ml, ktorá bola overená ako najvhodnejšia pre primárne štúdie, kedy dochádza k naviazaniu SH skupiny GSH na Au. Po vysušení vzorky pri izbovej teplote bolo zmerané emisné spektrum. Výsledky poukazovali na drastický útlm emisnej intenzity. Proces bol opakovaný pre rôzne koncentrácie (1, 10, 50 a 100 µg/ml GSH) a bolo zistené že intenzita emisie je nepriamo úmerná koncentrácii GSH. Pre maximálnu testovanú koncentráciu, dochádzalo k totálnemu útlmu emisie QDs spôsobenej pravdepodobne prekrytím všetkých QDs molekulami GSH.



**Obrázok 3** Emisné spektrá TiO<sub>2</sub> QDs, TiO<sub>2</sub> + Au QDs a TiO<sub>2</sub> + Au QDs + GSH

## 2. ZÁVĚR

Z uvedených výsledkov vidíme, že schopnosť biosenzoru detekovať biomolekuly spočíva v znižovaní emisie pripravených QDs rastúcou koncentráciou GSH s plným rozsahom 100 µg/ml. Ďalšia fáza výskumu bude zameraná na výrobu Au QDs bez TiO<sub>2</sub> QDs priamo na substráte s vopred vytvorenými jamkami, tzv. dimples, o veľkosti blížiacej sa veľkosti QDs.

## REFERENCE

- [1] Mozalev, A., M. Sakairi, et al. (2003). "Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film." *Electrochimica Acta* **48**(20-22): 3155-3170.
- [2] DZURO, M. Příprava nanostruktur s využitím nanoporézní masky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 38 s. Vedúca bakalárskej práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.
- [3] Li, X., P. Goring, et al. (2005). "Fabrication of Au/titania composite nanodot arrays from Au-loaded block copolymer micellar films." *Macromolecular Rapid Communications* **26**(14): 1173-1178.