

ДОДАТОК Б

Харківський національний університет радіоелектроніки
кафедра мікроелектроніки електронних приладів та
пристроїв

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
МАГІСТРА

**Електрохемілюмінесцентні сенсори на
основі електродів модифікованих тонкими
органічними плівками**

Спеціальність - 153
Розробив: студент групи
МНПм-20-1
Красносельський С.О.

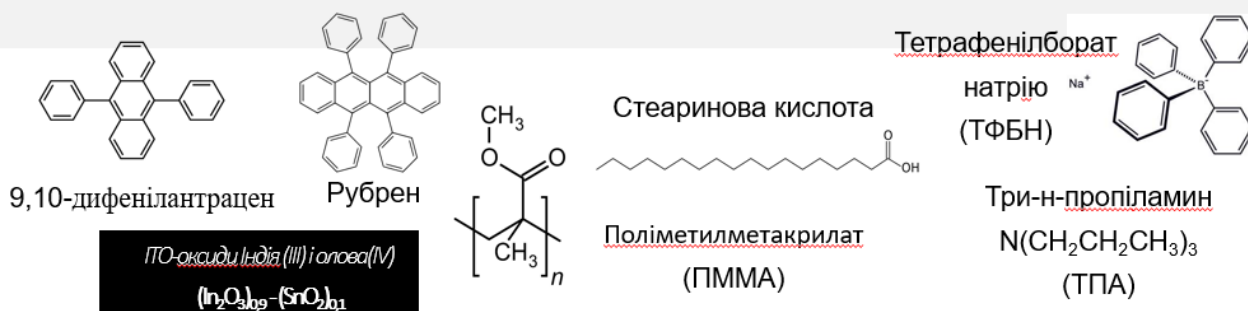
Керівник: проф. каф.
МЕЕПП Стрілкова Т. О.

Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата	ГЮОК .			
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
								1
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МЕЕПП		
Затвер.								

Мета та завдання роботи

Мета роботи: створити чутливі оптохемотронні сенсори на основі ЕХЛ шляхом модифікації поверхні ІТО-електродів плівками Ленгмюра-Блоджетт. В якості люмінофорів використовували 9,10-дифенілантрацен (ДФА) і рубрен.

Завданнями даної роботи було підібрати матричне середовище для обраних люмінофорів, аналіти, фонові електроліти. В якості матриці використовували поліметилметакрилат і стеаринову кислоту. В якості аналітів-тетрафенілборат натрію і трипропіламін. Необхідно було дослідити фізико-хімічні властивості отриманих сенсорів, зробити висновок про якість нанесення і структури плівок. Розробити методику нанесення плівок і ЕХЛ-аналізу.



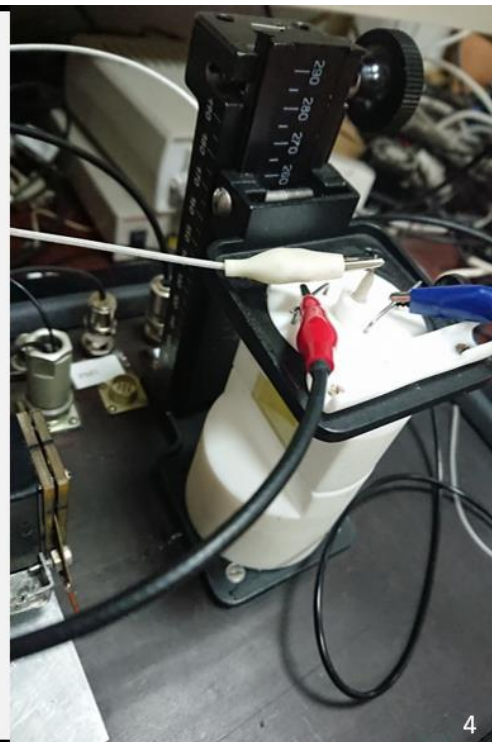
2

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.С.						2
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МЕЕПП		

Електрохемілюмінесценція

Переваги методу

- ✓ Низька межа визначення - до 10-18 моль/л. 1
- ✓ Висока чутливість.
- ✓ Висока селективність.
- ✓ Простий інструментальний метод.
- ✓ Наявність електрохімічної та хемілюмінесцентної природи :
 - Спрощення оптичної установки детектування аналітичного сигналу-інтенсивності емісії;
 - Часовий і просторовий контроль окислення і відновлення взаємодіючих частинок.



					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
								4
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МБЕПІ		
Затвер.								

Електрохемілюмінесценція

Проблема водних середовищ

- Невелика кількість люмінофорів розчиняються у воді, ще менша їх кількість здатна дати ЕХЛ сигнал.
- Витрата люмінофорів.
- Системи подачі реагентів, що змішують камери.
- Мала область доступних електродних потенціалів.

Спосіб вирішення – використання сенсорів.



5

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
								5
Н.контр.		Шевченко Н.Є.			ХНУРЕ Кафедра МБЕПІ			
Затвер.								

Метод Ленгмюра-Блоджетт

Переваги методу

Метод ЛБ – технологія отримання моно- і мультимолекулярних плінок шляхом переносу на поверхню твердої підложки плінок Ленгмюра.

- Нанесення плівок строго контрольованого складу.
- Регулювання кількості шарів товщиною з молекулу.
- Створення плівок певної архітектури.
- Плівки Ленгмюра дозволяють наносити на підкладку нерозчинні у воді речовини.

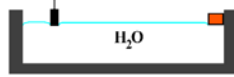
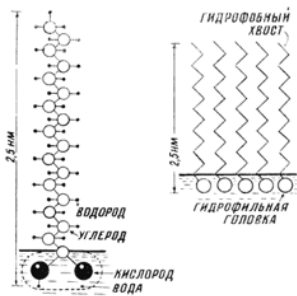


6

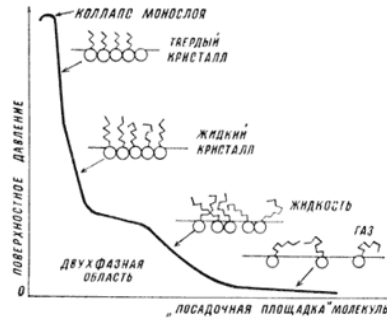
					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						6
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕПШ		

Метод Ленгмюра-Блоджетт

Нанесення речовини

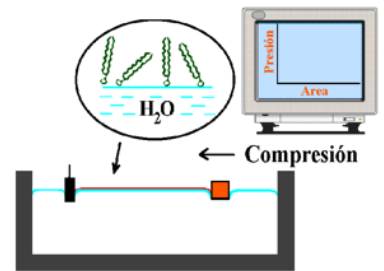


Амфільна речовина-переносник і молекули люмінофора утворюють плівку на поверхні води-моношар Ленгмюра



Стиснення плівки

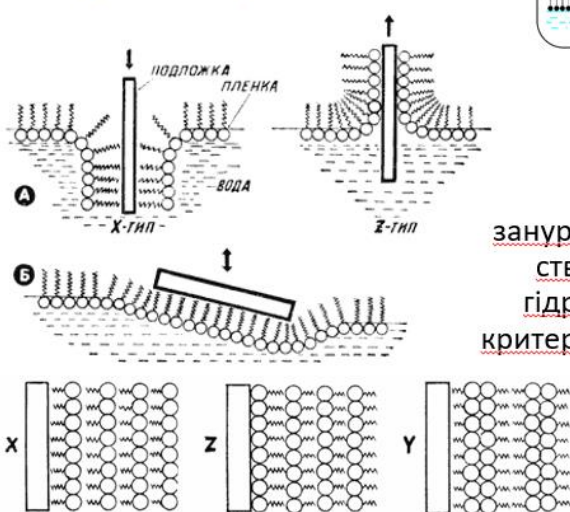
Далі бар'єр підтискає плівку, розташування молекул та їх поверхнева щільність змінюється



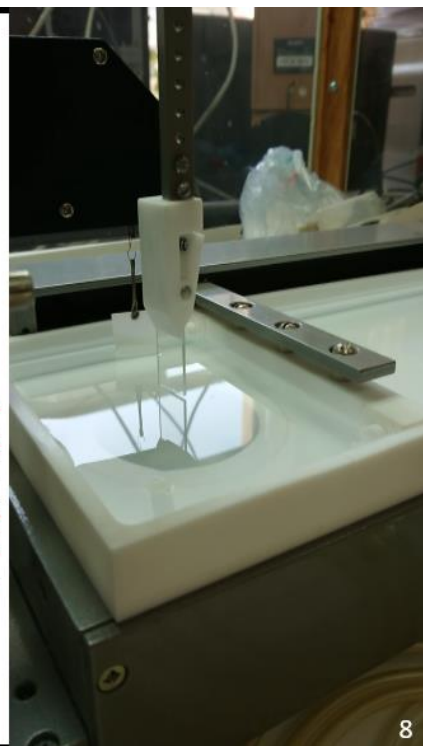
					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
								7
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МБЕПП		
Затвер.								

Метод Ленгмюра-Блоджетт

Занурення підкласки



Змінюючи швидкість занурення диппера, можна створювати гідрофільні і гідрофобні плівки. За цим критерієм можна оцінювати якість нанесення.

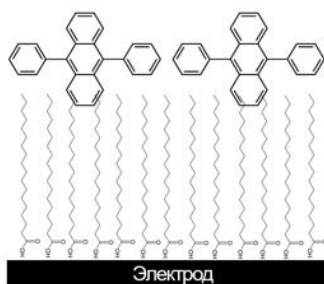


8

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						8
Затвер.					ХНУРЕ Кафедра МБЕПШ			

Сенсори на основі плівок лб

Модель плівки



Електрод

ГО з нанесеною плівкою

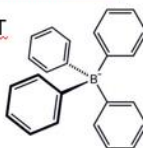
ГО: $(In_2O_3)_{0,9} - (SnO_2)_{0,1}$



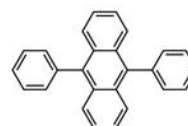
Сореагент

Тетрафенілборат

натрію Na^+
(ТФБН)



Люмінофор

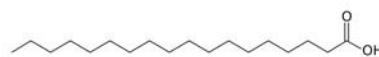


9,10-дифенілантрацен
(ДФА)

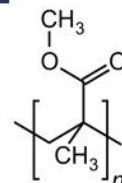


Рубрен

Матриця

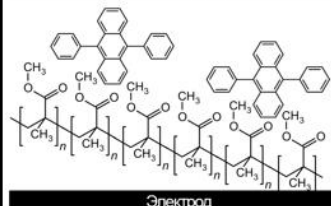


Стеарінова кислота



Поліметилметакрилат
(ПММА)

Три-н-пропіламин
 $N(CH_2CH_2CH_3)_3$
(ТПА)



Електрод

9

					ГЮОК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						9
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕПП		

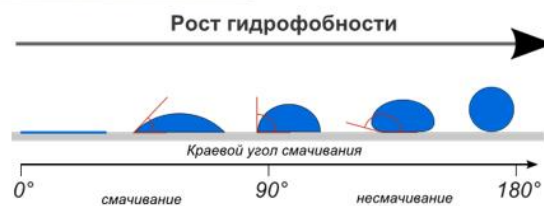
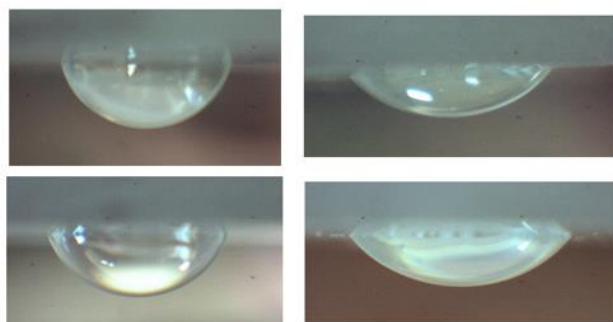
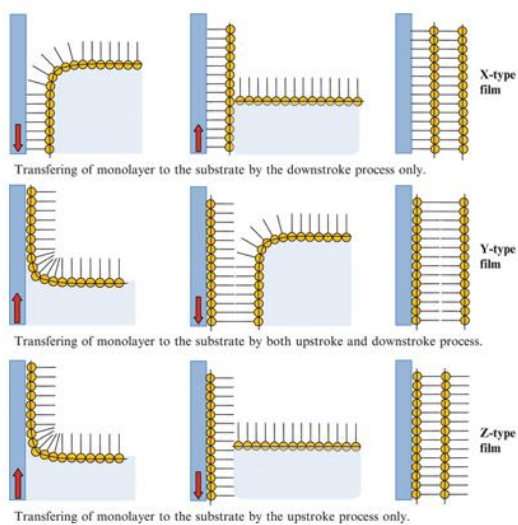


10

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
								10
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МЕЕПІ		
Затвер.								

Краївий кут змочування

Дослідження гідрофільності та гідрофобності плівок



11

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						11
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МЕЕПІ		

Флуориметрія

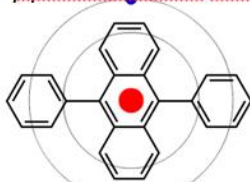


Інтенсивність люмінесценції від типу і кількості шарів

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірів		Стрілкова Т. О.						
								12
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МБЕПШ		
Затвер.								

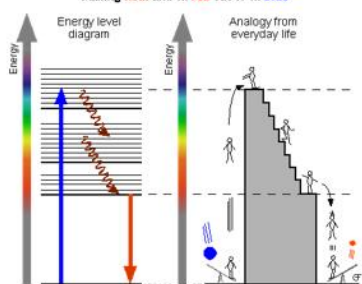
Фотолюмінісценція

Дослідження інтенсивності люмінесценції



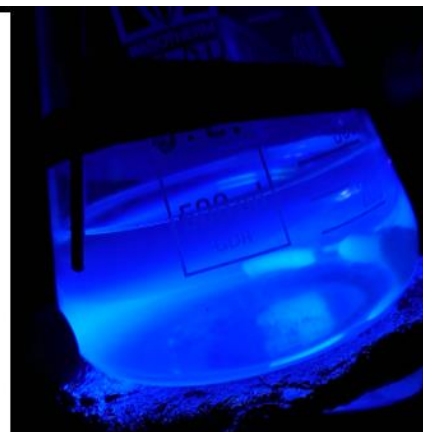
9,10-дифенілантрацен
(ДФА)

Absorption, Nonradiative Relaxation and Luminescence
Making heat and 1x red out of 1x blue



Молекула ДФА способна к фотолюминесценции

Интенсивность эмиссии зависит от содержания ДФА в пленке



13

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						13
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕПШ		



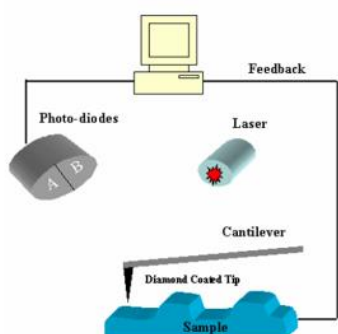
15

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
								15
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МБЕПІ		
Затвер.								

Атомно-силова мікроскопія

Дослідження топології поверхні

Фрактальність



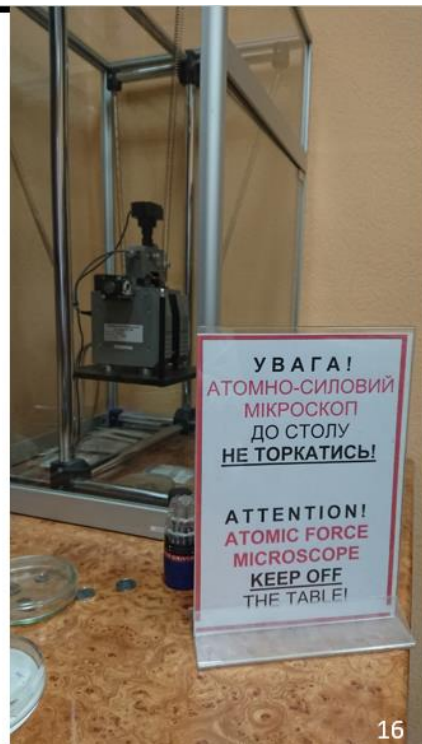
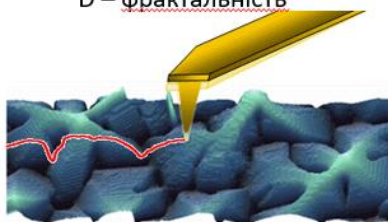
$$\text{tg}(\alpha) = \frac{\Delta \ln(L)}{\Delta \ln(A)} = D'/2 = \frac{D-1}{2}$$

$$D = 2\text{tg}(\alpha) + 1$$

L – периметр, «Берегова лінія»

A – сумарна площа,

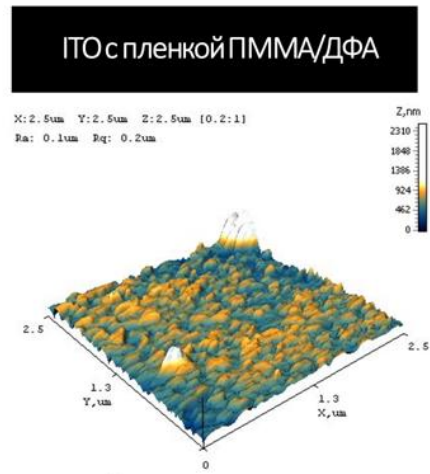
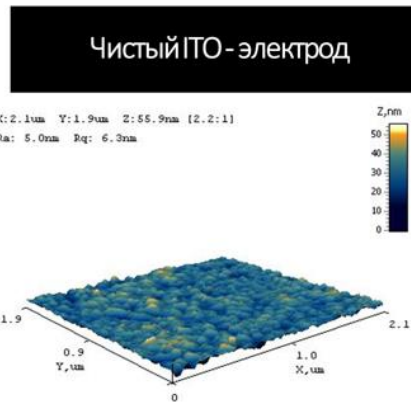
D – фрактальність



					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						16
Затвер.					ХНУРЕ Кафедра МБЕПП			

Атомно-силова мікроскопія

Исследование топологии поверхности



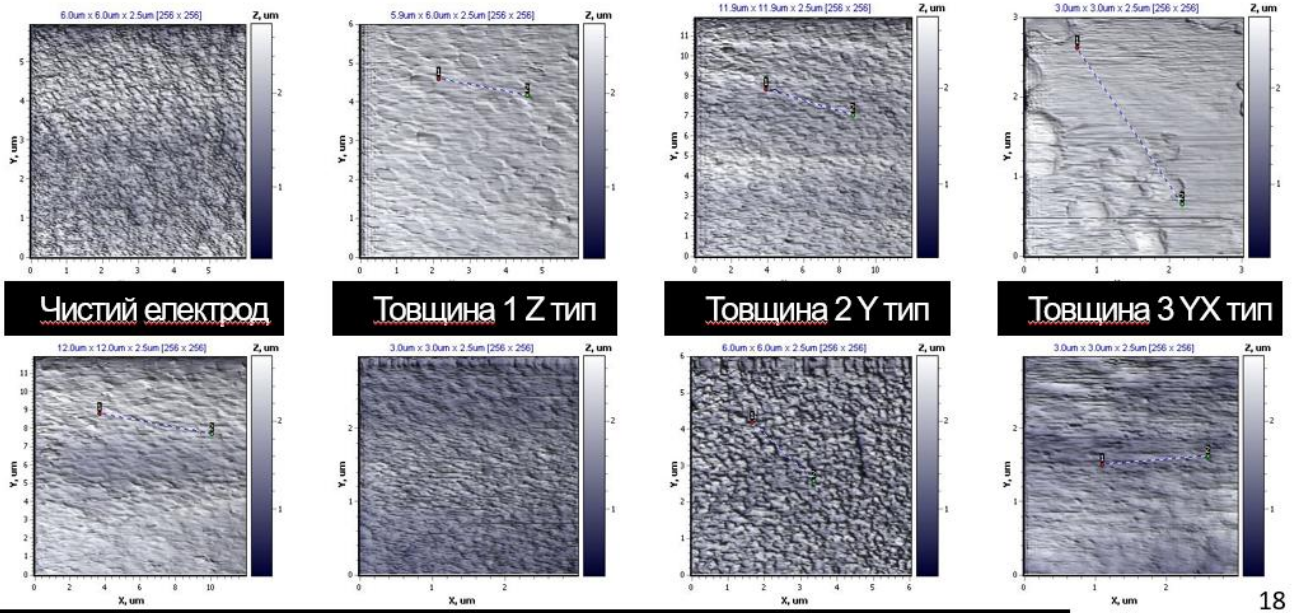
Фрактальна розмірність: чистого ІТО – 2.72, с пленкой – 2.82. Высоты чистого ІТО досягають 50 нм, с пленкой – 2.3 мкм. Середній радіус частиць чистого ІТО – 6.3 нм, с пленкой – 0.2 мкм.

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документу	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
								17
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МБЕПП		
Затвер.								

Атомно-силова мікроскопія

Дослідження топології поверхні

ГТО з різними типами плівок
 ↑ Старий е-д ↓ Новий е-д



18

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						18
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕП		



19

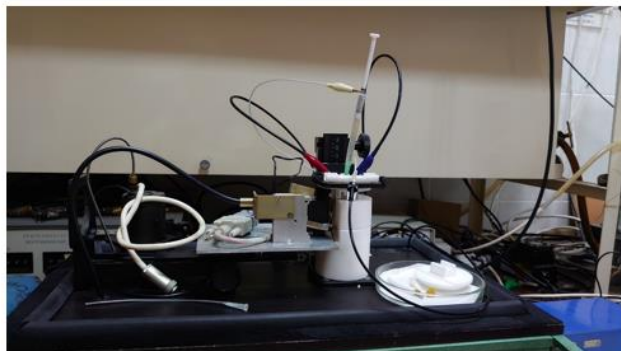
					ГЮОК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата	Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Розробив	Красносельський С.О.							
Перевірів	Стрілкова Т. О.							
Н.контр.	Шевченко Н.Є.							19
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕПШ		

ЕХЛ-аналіз

Основні вузли приладу



Схема принципова:

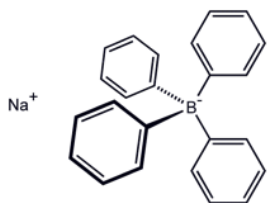


20

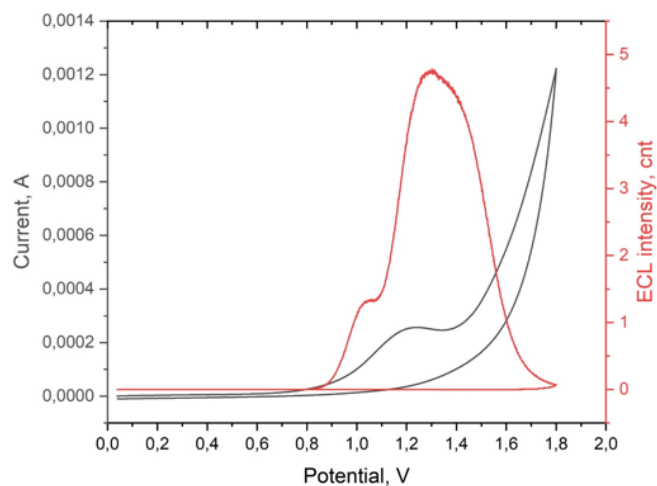
					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
								20
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ		
Затвер.						Кафедра МБЕПШ		

EXL-аналіз

Дослідження EXL властивостей сенсорів



Тетрафенілборат натрія
Ph₄BNa



Использование сенсора на основе пленок ПММА/ДФА в два слоя дал заметный ЭХЛ-отклик в системе тетрафенилбората натрия (ТФБН)/фосфатный буфер (ФБ).

21

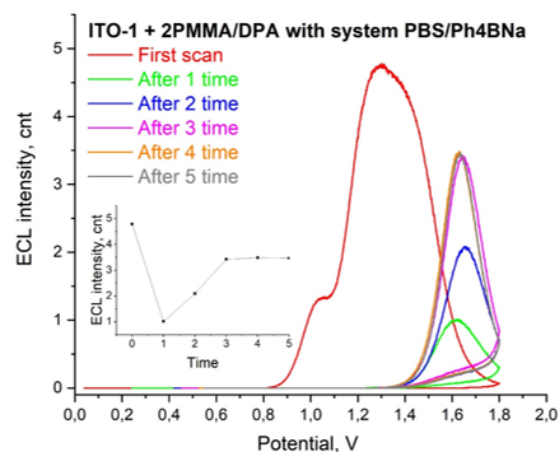
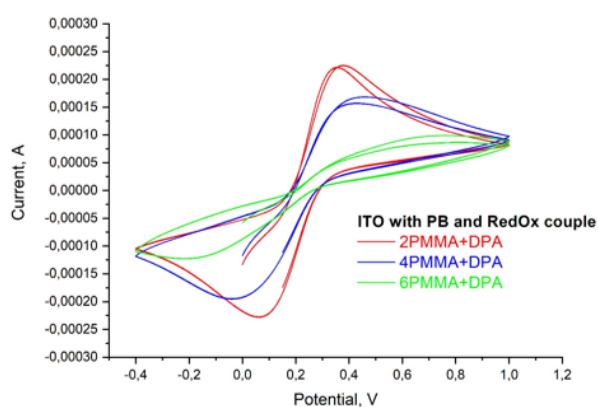
					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						21
Затвер.					ХНУРЕ Кафедра МБЕПП			

ЭХЛ-анализ

Исследование ЭХЛ свойств сенсоров

ЦВАМ и ЭХЛ-сигнал раствора
ТФБН

Исследования показали, что раствор ТФБН дает ЭХЛ-сигнал. Однако с каждым последующим циклом электролиза волна ЭХЛ появлялась при больших потенциалах и интенсивность ее росла с каждым циклом.



22

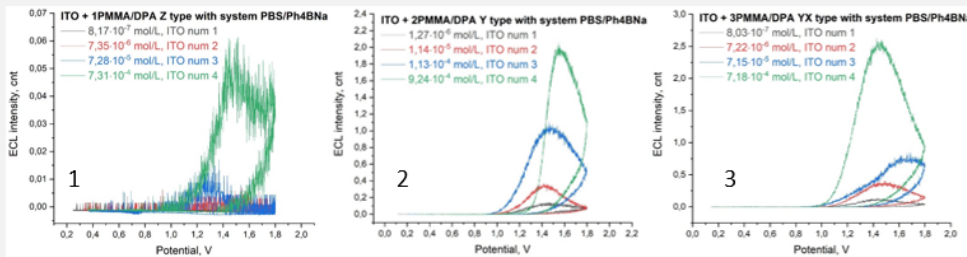
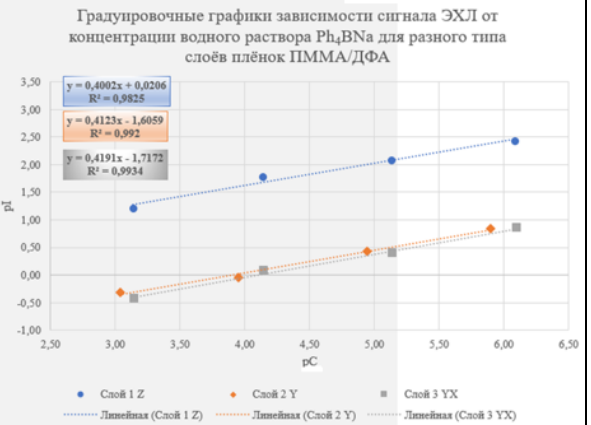
					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрілкова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						22
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕПП		

ЕХЛ-аналіз

Результати дослідження аналітичних властивостей системи

Перевірка лінійності сигналу ЕХЛ в системі «ТФБН + ДФА» в діапазоні концентрацій 10^{-6} – 10^{-3} моль/л. Отримані градієнтні залежності відображені нижче.

Кількість слоїв	Тип плівки	Уравнение $pl = a + b \cdot pC$	R^2
1	Z	$(0,40 \pm 0,04) pC$	0,982
2	Y	$-(1,61 \pm 0,12) + (0,41 \pm 0,03) pC$	0,992
3	YX	$-(1,72 \pm 0,11) + (0,42 \pm 0,02) pC$	0,993



Сенсори з одношаровою (1), двошаровою (2) і тришаровою плівкою (3) ДФА/ПММА.

					ГЮІК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата	Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Розробив		Красносельський С.О.						
Перевірив		Стрількова Т. О.						
Н.контр.		Шевченко Н.Є.						23
Затвер.						ХНУРЕ Кафедра МБЕПП		

Висновки

- За даними зняття крайового кута змочування показано, що плівки ПММА незалежно від умов нанесення мають однакову орієнтацію молекул полімеру на поверхні.
- За даними фотолюмінесцентного аналізу видно, що ПММА має більш високу ступінь перенесення люмінофора.
- За даними АСМ показана топологія поверхні плівок ПММА / ДФА. Молекули ПММА утворюють глобули і пластинки на поверхні плівки.
- Сенсори на основі плівок ПММА / ДФА працюють в розчині ТФН / ФБ, при цьому було виявлено, що електроліз ТФБН дає, крім окисного відновлення з ДФА, високоенергетичні частинки, що викликають люмінесценцію ДФА в плівці.
- Отримані сенсори дають лінійний сигнал емісії відлуння від різних концентрацій ТФБН.
- Дослідження системи ТПА с ДФА показало, що ТПА с ДФА не дає ЕХЛ-сигналу, в той час як розчин перхлорату літію має специфічний вплив на емісію ДФА у водних середовищах.

24

					ГЮОК .			
Вим	Лист	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив		Красносельський С.О.			Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі електродів модифікованих тонкими органічними плівками	Літер	Лис	Лист
Перевірив		Стрількова Т. О.						
								24
Н.контр.		Шевченко Н.Є.				ХНУРЕ Кафедра МЕЕПШ		
Затвер.								