

ВИКОРИСТАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ЯК ДЕТЕКТОРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ХІМІЧНИХ ОРГАНІЧНИХ КАНЦЕРОГЕНІВ

Сушко О.А., Білаш О.М., Рожицький М.М.
Харківський національний університет радіоелектроніки
61166, Харків, пр. Леніна, 14, каф. Біомедичної інженерії,
Лабораторія Аналітичної оптикоелектроніки
тел./факс (057) 702-03-69,
E-mail: olga.sushko.89@mail.ru, rzh@kture.kharkov.ua

This work describes the advantages of semiconductor QDs use as detector elements for organic substances with fused benzene rings in the sensors development. The use of QDs as detector elements of sensor device gives it advantages such as high selectivity, low detection limit (0.1 nM). Electrochemical and electrochemiluminescence studies of QDs on model systems have shown the possibility of such materials use as detectors in analytics for different physical nature objects control.

1. Вступ

Перелік контрольованих пріоритетних забруднюючих доквілля речовин засновується на їх поширенні, хімічній стійкості, токсичності, канцерогенних та міграційних властивостях, здатності наносити збитки екосистемам. До таких речовин відносяться органічні речовини з конденсованими бензольними кільцями – поліциклічні ароматичні вуглеводні, потрапляючи в організм людини у будь-яких концентраціях чинять шкоду як окремим системам [1] так і організму в цілому [2].

Згідно Європейським стандартам питної води загальна концентрація суміші ПАВ не повинна перевищувати 0,2 мкг/л. З представників, що входять до списку пріоритетних поширених ПАВ, 3,4-бензпірен (3,4-БП) володіє найбільшою канцерогенною активністю, його можна порівняти лише з 1,2-дибензантраценом, але останній не має широкого поширення. Тому 3,4-БП як токсичний канцероген був обраний в якості індикатора групи ПАВ, і в більшості досліджень визначається лише він один. Суттєві недоліки відомих методів визначення ПАВ спонукають до створення нових методів та засобів з використанням новітніх технологій та матеріалів. Перспективними у даному аспекті є наноматеріали, такі як напівпровідникові квантові точки (КТ), оптичні властивості яких перевершують органічні люмінофори завдяки стабільності, безпечності (у разі використання полімерного покриття), специфічності та можливості регулювання максимумів спектрів, варіюючи розмірами та складом КТ.

2. Сутність роботи

Напівпровідникові КТ за рахунок можливості специфічного неоптичного збудження при електронній взаємодії з речовиною-аналітом, яка базується на процесах міжмолекулярного та міжзонного переносу електронів, є перспективними детекторними елементами для створення високоселективних сенсорів. В результаті цих взаємодій отримуємо оптичний сигнал, інтенсивність якого є мірою вмісту аналіта у зразку.

Вибір КТ як детектора на речовину-аналіт базується на умові, що ширина забороненої зони КТ E_g повинна бути меншою за різницю енергій між граничними молекулярними орбіталями аналіта ΔE_a . Енергії граничних орбіталей аналіта можна визначити, проводячи квантово-хімічний розрахунок з використанням спеціальних комп'ютерних програм (HyperChem, Gammas і т.д.). Ширина забороненої зони КТ обчислюється з формули Брюса, заснованої на методі апроксимації ефективних мас.

На основі квантово-хімічного моделювання молекули 3,4-БП в якості детектора було обрано напівпровідникові КТ типу CdSe/ZnS/ТОРО з діаметром ядра CdSe 5,5 нм.

Електрохімічні дослідження КТ можуть давати інформацію про абсолютні енергії валентної зони та зони провідності (зі значень редокс-потенціалів). Електрохімічні дослідження КТ у розчині не є тривіальною задачею, бо низька розчинність та коефіцієнт дифузії наночасток позначається на величині струмів, що ускладнює їх реєстрацію разом

з фоновим сигналом [3]. Зважаючи на це, запропоновано проводити вольтамперометричні дослідження зразків КТ, адсорбованих на робочому електроді методом циклічної вольтамперометрії.

Електрохімічна ширина забороненої зони $E_{g(el)}$ розраховується різницею між потенціалами окиснення E_{ox} та відновлення E_{red} КТ [16] та корелює з оптичною $E_{g(op)}$, встановленою спектральним методом, наступним виразом, що описує взаємодію різнополярних заряджених часток:

$$E_{g(op)} = E_{g(el)} - \left(-\frac{e^2}{\epsilon r} \right),$$

$-\frac{e^2}{\epsilon r}$ – кулонівська енергія пари електрон-дірка. Таким чином, для КТ $E_{g(op)}$ більша за $E_{g(el)}$.

Проведено електрохімічні дослідження структур напівпровідникових КТ CdSe/ТОРО, CdSe/ZnS/ТОРО з діаметром CdSe ядра 5,5 нм та різною товщиною оболонки t_{shell} ZnS, використовуючи аналізатор ЕЛАН-3d, потенціостат AutoLab з програмним забезпеченням NOVA. Отримані результати наведені у табл. 3.

Табл. 3. Редокс потенціали та значення електрохімічної та оптичної ширини забороненої зони в залежності від товщини покриття CdSe ядра КТ оболонкою ZnS

Зразок КТ	t_{shell} , нм	E_{ox} , В	E_{red} , В	$E_{g(el)}$, еВ	$E_{g(op)}$, еВ
№1	—	+1,01	-0,90	1,91	2,04
№2	1,4	+1,11	-0,90	2,01	2,02
№3	2,2	+1,10	-0,87	1,97	2,01
№4	5,0	+0,89	-1,03	1,92	1,98

Значення $E_{g(el)}$ в еВ справедливе лише для одноелектронних процесів.

Потенціал окислення 3,4-бензпірену, який був обраний як аналіт для проведення аналізу становить 1,23 В, то згідно результатам з табл. 3, як детекторний елемент, специфічний для даного аналіту запропоновано використовувати КТ CdSe/ZnS/ТОРО, з діаметром CdSe ядра 5,5 нм, товщиною оболонки ZnS 1,4 нм та органічним покриттям з триоктилфосфін оксиду товщиною не більше 10 Å. Оболонка ZnS з товщиною 1,4 нм є достатньою для пасивування поверхні ядра КТ. У процесі збудження на неоднорідностях топології поверхні можуть виникнути центри захвата електронів та дірок. Поверхневі пастки суттєво погіршують електричні та оптичні властивості напівпровідника. Для запобігання небажаного впливу поверхневих пасток на КТ наноситься напівпровідникова оболонка з більшою забороненою зоною, для цього найкраще підходить широкозонний напівпровідник ZnS. Органічне покриття перешкоджає агрегації КТ та перешкоджає токсичному впливу КТ на навколишнє середовище.

Електрохімічні дослідження ІТО були проведені в області окислення від 0 до 1,3 В. З результатів електрохімічних досліджень (рис. 1, а) видно, що дана ІТО підкладка має задовільну якість, не має зайвих домішок та забруднень поверхні і є готовою для нанесення КТ.

Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження ІТО-підкладки з нанесеними напівпровідниковими КТ типу CdSe/ZnS/ТОРО з діаметром ядра 5,5 нм та товщиною покриття 1,4 нм у середовищі вода:N,N-диметилформамід (ДМФА) 1:1, фон 0,1 М натрію перхлорату NaClO₄ + 50 мкл трипропіламіну (ТПА) не показав наявної електрохемілюмінесценції. При додаванні у дане середовище 10⁻⁵ М 3,4-бензпірену (органічного канцерогену) спостерігали інтенсивну електрохемілюмінесценцію КТ (рис.

1, б). Ряд аналогічних експериментальних досліджень показали, що КТ даного типу можуть використовуватися як детекторні елементи для селективного визначення канцерогенних речовин з конденсованими бензольними ядрами [4].

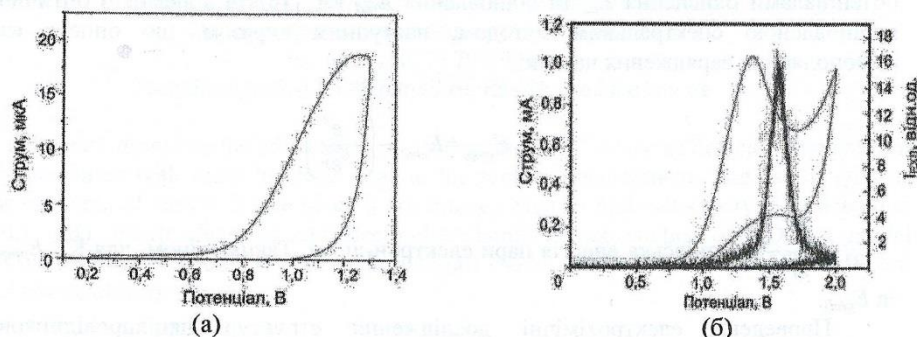


Рисунок 1. – Електрохімічні та електрохемилюмінесцентні дослідження ІТО підкладки без покриття (а) та модельної системи: 10^{-5} М 3,4-бензпірену у середовищі вода:ДМФА 1:1, фон: 0,1 М NaClO_4 + 50 мкл ТПА

3. Висновки

В роботі описані переваги використання напівпровідникових КТ як детекторних елементів на органічні речовини з конденсованими бензольними кільцями при побудові сенсорів. Використання КТ як детекторних елементів сенсорного пристрою надає йому переваги такі як висока селективність, низька межа визначення (близько 0,1 нМ). Проведені електрохімічні та електрохемилюмінесцентні дослідження КТ на модельних системах показали можливість використання таких матеріалів як детекторів в аналітиці для контролю об'єктів різної фізичної природи.

Література

1. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons increase intracellular Ca^{2+} and cell proliferation in primary human mammary epithelial cells [Текст] / S. L. Tannheimer, S. L. Barton, P. Ethier et al. // *Carcinogenesis*. – 1997. – Vol. 18, No. 6. – P. 1177–1182.
2. Oliveira, P. A. Chemical carcinogenesis [Текст] / P. A. Oliveira, A. Colaço, R. Chaves et al. // *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. – 2007. – Vol. 79(4). – P. 593–616.
3. Amelia, M. Redox properties of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots in solution [Текст] / M. Amelia, T. Avellini, S. Monaco et al. // *Pure Appl. Chem*. – 2011. – Vol. 83, No 1. – P. 1–8.
4. Sushko, O. A. Investigation of a Nanophotonic Sensor with Electrode Modified by Semiconductor Quantum Dots / O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // *J. of nano- and electronic physics*. – 2014. – Vol. 6, No 1. – P. 01009(7pp).