

ОПТИЧНІ СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ТА ХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН НА БАЗІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Сушко О.А., Білаш О.М., Рожицький М.М.

Харківський національний університет радіоелектроніки

61166, Харків, пр. Леніна, 14, каф. біомедичної інженерії, Лабораторія Аналітичної оптихемотроніки, тел./факс (057) 702-03-69,

E-mail: olenkasushko@gmail.com, rzh@kture.kharkov.ua

In abstract a development of a portable optical sensor based on semiconductor quantum dots (QD) is considered. QDs are used as the detector elements of nanophotonic sensor for analyte detection in the environmental objects. The principle of nanophotonic sensor operation is based on electrochemical and electrochemiluminescence methods using modern nanomaterials and nanotechnologies. The operation of nanophotonic sensor is based on a process of QDs transfer to ionic forms in a consequence of electrochemical processes, subsequent reactions with oppositely charged ionic forms of the analyte, resulting in the emission of an analytical optical signal. The number of quanta emitted at the given period of time is a measure of analyte content. Optical sensor with nanomaterials as detector elements has such advantages as assay reproducibility, low limit of detection, cheapness of construction and versatility. It can be used in ecology for investigation and monitoring of water object for dangerous carcinogenic substances content detection.

1. Вступ

Сенсори дозволяють збирати, фіксувати, передавати, обробляти і розподіляти інформацію про стани фізичних систем. Це може бути інформація про хімічний склад, форму, будову і динаміку систем. Існують різні види сенсорів. Принципи їх дії базуються на певних фізичних або хімічних явищах і властивостях [1].

Протягом чи не всієї історії аналітичної хімії одним із найважливіших її завдань полягає у встановленні зв'язків між складом та вмістом зразка, що досліджується, і достатньо легко вимірюваною його властивістю, а також використанні зв'язків, для розробки аналітичних методів і відповідних пристроїв. До цих пристроїв відносяться фізико-хімічні сенсори (ФХС), які дають пряму інформацію про хімічний та кількісний склад середовища в який занурений сенсор [2]. Функціональна схема ФХС наведена на рис. 1.

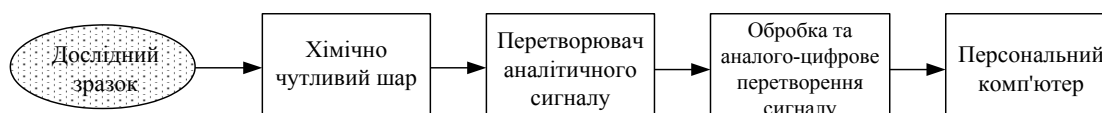


Рис. 1. Функціональна схема вимірювань за допомогою фізико-хімічного сенсора

Актуальність та практична значимість даної роботи обумовлена можливістю виявлення у об'єктах довкілля цілого ряду шкідливих речовин, що являють небезпеку для людей, за допомогою сучасних портативних, експресних та селективних оптичних ФХС, з наднизькою межею визначення речовини-аналіту. Детекторною речовиною таких ФХС є сферичні напівпровідникові квантові точки (КТ). Розробка нових сенсорів, спроможних виявляти речовини в слідових концентраціях має пріоритетне значення для хімічної та нафтопереробної промисловості, медицини, та, особливо, екології, з метою детектування високотоксичних органічних канцерогенів у довкіллі.

Оптичні ФХС є однією з найважливіших категорій ФХС. В залежності від типу оптичних сенсорів їх дія заснована на принципах: поглинання світла (абсорбція), відбиття первинного (падаючого) світлового потоку, різних видів люмінесценції (фото- та електрохемілюмінесценція) та деяких інших. При цьому використовуються залежності оптичних властивостей середовищ від концентрації аналіту.

У сенсоричі традиційно використовують в якості детекторів неорганічні та органічні люмінофори. В останні роки перспективним напрямком є розробка так званих нанофотонних сенсорів, де в якості детекторного елемента застосовуються впорядковані дуже тонкі шари наноматеріалів, що наносяться на робочу поверхню сенсора завдяки сучасним нанотехнологіям [3].

2. Сутність роботи

В даній роботі пропонується використання в якості детекторних елементів впорядкованих моношарів наноматеріалів, а саме сферичних квантово-розмірних структур типу CdSe або CdTe, які наносяться за допомогою технології Лангмюра-Блоджетт.

Переваги сферичних напівпровідникових КТ у порівнянні з традиційно використовуваними люмінофорами, що спричинило їх застосування при побудові оптичних сенсорів: стабільність та стійкість напівпровідникових наноматеріалів до фотохімічних руйнувань; спектри випромінювання КТ, на півширина яких є суттєво меншою ніж у спектрів випромінювання органічних люмінофорів; можливість оптичного (при поглинанні світла) та неоптичного (при рекомбінації пари електрон-дірка) збудження; тривалий час життя люмінесценції. Також суттєвою властивістю є те, що зі зменшенням розмірів ядра КТ зменшується довжина хвилі випромінювання (і навпаки), що пов'язано з ефектом квантового обмеження у напівпровідниковому наноматеріалі (рис. 2). Таким чином, змінюючи радіус ядра напівпровідника, можна переналаштовувати довжину хвилі випромінювання.

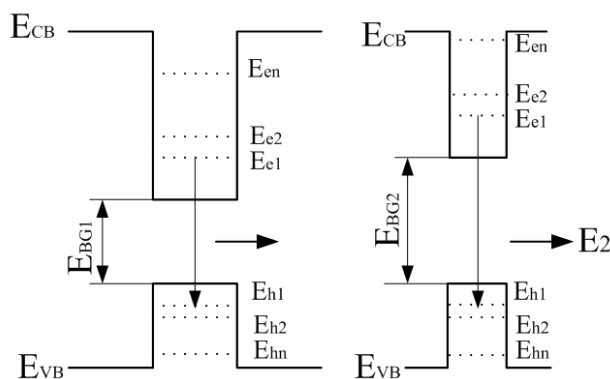


Рис. 2. Рівні розмірного квантування у напівпровідникових КТ різного діаметру: E_{CB} – зона провідності; E_{VB} – валентна зона; E_{e1} , E_{e2} , E_{en} , E_{h1} , E_{h2} , E_{hn} – рівні квантування електронів та дірок; E_1 , E_2 – енергії рекомбінації, що визначають енергетичний спектр емісії, E_{BG1} , E_{BG2} – ширина забороненої зони

При зменшенні розмірів наночастинки співвідношення числа поверхневих атомів до атомів, що знаходяться в об'ємі КТ, стає більше. В процесі збудження на неоднорідності топології поверхні можуть виникати центри захвата електронів та дірок.

Для КТ, як і для більшості органічних молекул, характерні процеси окиснення та відновлення. Електрохімія КТ, розчинених в розчиннику, засновується на переносі електрона між електродом та КТ з утворенням заряджених часток аналогічно іон-радикалам органічних молекул. Коли потенціал електрода стає негативним, електрони інжектуються в зону провідності, переводячи КТ в аніон-радикал. Аналогічно, при позитивному заряді електрода, електрони КТ переміщуються до електрода, у валентній зоні утворюються дірки, переводячи КТ в катіон-радикал. Рекомбінація аніон- та катіон-радикалів КТ може привести до випромінювання світла, що аналогічно ЕХЛ для систем зі складними органічними молекулами.

Для коректного вибору розміру КТ можна скористатися квантово-механічними методами розрахунку таких програм, як Gamess 6.0 та ін.

Виходячи з вищеприведених міркувань, можна запропонувати наступну структуру

оптичного сенсорного пристрою з детекторними наноматеріалами (рис. 3) складається з прозорої скляної підкладки модифікованої струмопровідним покриттям – оксидом індію, на яку для детектування аналіту за допомогою технології Ленгмюра-Блоджетт проводиться адсорбція напівпровідникових сферичних КТ. Вибір прозорої підкладки обумовлений необхідністю реєстрації оптичного аналітичного сигналу фотоелектронного помножувача.

Модифікація робочого електроду КТ зменшує кількість використаного детекторного реагенту, а також підвищує ефективність та час експлуатації пристрою. Крім того, адсорбовані КТ на твердотільній підкладці збільшують вірогідність рекомбінацій аніон- та катіон-радикалів речовин, приймаючих участь в процесі ЕХЛ визначення аналіту.



Рис. 3. Схематичне зображення процесу взаємодії КТ з молекулами аналіту

Роль детектора в нанофотонному сенсорі відіграють впорядковані шари КТ CdTe 9, нанесених на оптичнопрозорий робочий електрод 2. Одними з найбільш важливих параметрів КТ є ефект квантового обмеження (радіус екситону Бора) та ширина забороненої зони. Електрохімічні реакції, що протікають в робочій зоні сенсора характеризуються переміщенням електрона від «донора електрона» негативно зарядженої КТ до «акцептора електрона» позитивно заряджений аналіт.

При подачі напруги на електроди сенсора утворюються іон-радикали молекул аналіту (A^+) на допоміжному електроді 4, а також іон-радикали КТ (KT^-) на робочому електроді. В результаті цього катіони A^+ дифундують до KT^- з подальшим переносом електрону. Перенос електрону між іонними формами KT^- та A^+ буде можливим лише за умови, що ширина забороненої зони КТ буде рівною або меншою за різницю між граничними орбіталями (нижчою незаповненою та вищою заповненою молекулярними орбіталями) молекули-аналіту. Результатом процесу переносу електрону є утворення синглет-збудженого стану КТ. Такий стан є нестабільним і повернення в основний електронний стан КТ супроводжується випромінюванням квантів світла, що представляють аналітичний сигнал. Іон-радикали аналіту переходять в основний стан та переміщуються до допоміжного електрода. Кількість випромінених квантів є мірою вмісту аналіту – визначаємого органічного канцерогену у водному зразку.

Результат роботи нанофотонної сенсорної системи для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища представлений вольтамперограмами та градієнтним графіком для визначення бензо[а]пірену у водних об'єктах навколишнього середовища (рис. 4)

Відпрацьований зразок виводиться з нанофотонного сенсора через отвір виводу та утилізації проби. Прокачування розчину через нанофотонний сенсор може здійснюватися безперервно або ж на час вимірювання прокачування проби може припинятися; після чого проба видаляється з робочої області сенсора промиванням буферним розчином. Ця обставина обумовлює автоматизацію та експресність проведення аналізу в сенсорі, що також є відмінною характеристикою даної системи.

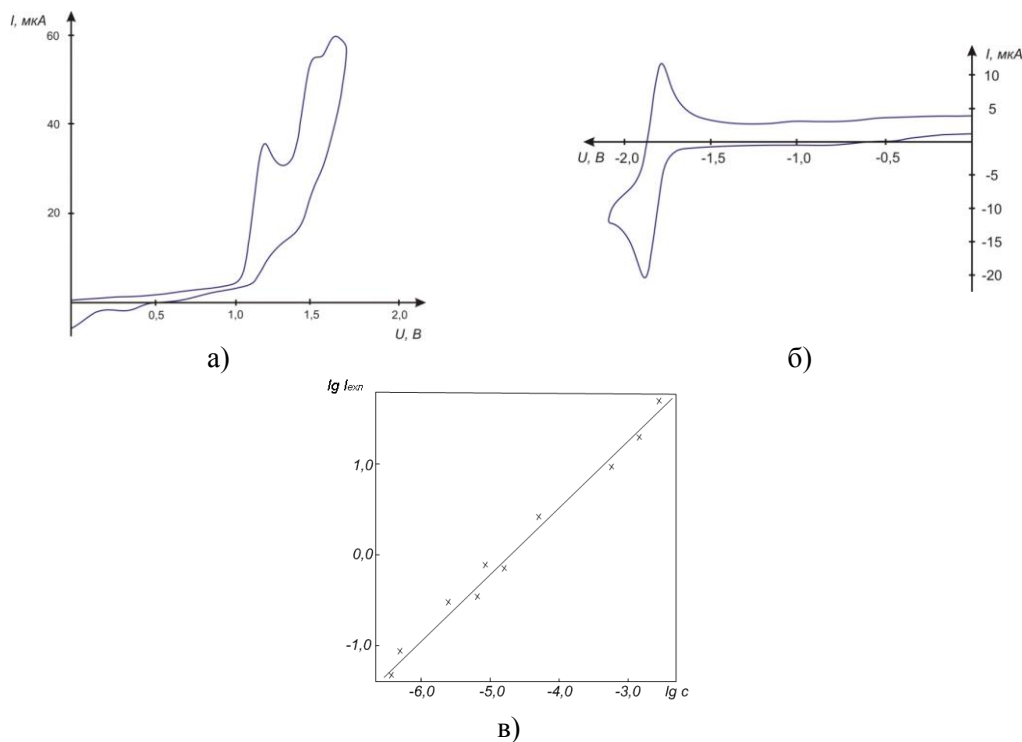


Рис. 4. Вольтамперограми 0,05 М бензо[а]пірену (а – окислення; б – відновлення) та градувальний графік (в) для визначення бензо[а]пірену у водних середовищах за допомогою оптичного сенсора, (концентрація у моль/л, а інтенсивність ЕХЛ – у пА)

Слід зупинитися на тій обставині, що під час проведення аналізу фактично не відбувається витрата детекторних речовин (КТ), оскільки вони зафіксовані на електроді. З цієї причини проведений аналіз стає більш економічним, ця обставина актуальна при використанні дорогих реагентів-люмінофорів та екологічно безпечним (не вимиваються під час промивання достатньо токсичні елементи) детекторного шару [4].

3. Висновки

Розроблений та досліджений оптичний сенсор на основі напівпровідникових наноструктур відрізняється простотою і дешевизною конструкції, експресністю аналізу (близько 10 хв. з пробопідготовкою), низькою межею виявлення аналіту (0,1÷0,2 нг/мл), високою селективністю це обумовлює можливість його застосування в екології та моніторинзі об'єктів навколишнього середовища.

Література

1. Како Н. Датчики и микро-ЭВМ / Н. Како, Я. Яманэ; [пер. с япон.]. – Л.: Энергоатмиздат. Ленингр. отделение, 1986. – 120 с.
2. Егоров А.А. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения / А.А. Егоров, М.А. Егоров, Ю.И. Царева // Ел. Ж. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2008. – № 01 (14). – С.001–017.
3. Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження нанорозмірних частинок типу CdTe у водних розчинах : сб. м. 3-го Междунар. радиоэл. форума Прикладная электроника. Состояние и перспективы развития / Харьков.-Х: ХНУРЕ,-2008.- Т. 4.-С. 310-312.
4. Сушко О.А. Оптичний сенсор на основі напівпровідникових квантово-розмірних структур для визначення конденсованої ароматики у водних об'єктах довкілля / О.А. Сушко, М.М. Рожицький // Системи обробки інформації. – 2013. – № 2 (109). – С. 259 – 263.