

К ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В КАЧЕСТВЕ ДЕТЕКТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Введение

На современном этапе развития клинической медицины все же остается ряд вопросов, не только интересующих медиков, но и необходимых им для решения первоочередных задач. Поэтому, уже на протяжении достаточно длительного времени медицинские сотрудники работают с учеными из разных областей науки, а достижения, полученные в других сферах, находят свое отражение и в медицине. Так, новое направление бионанопотоники появилось из нанопотоники, области, которая разрабатывает и создает устройства для оптической электроники. Одним из ярких примеров нового направления является создание наночастиц, которые широко используются в медицине для проведения исследований *in vivo*: фотодинамическая терапия рака, маркирование патологических областей, тканей, микроорганизмов, вирусов и т.д. Однако данные исследования проводятся внутри организма и нацелены либо на визуализацию исследуемой области, либо на деструкцию тех или иных патологических тканей организма.

Целью данной работы является создание принципиально нового сенсорного устройства на базе полупроводниковых сферических наночастиц для ранней диагностики туберкулеза. К основным задачам относится расчет необходимого диаметра квантовой точки (КТ), обоснование необходимости пассивирующей поверхности КТ, проведение квантово-химического моделирования пассивирующего материала, рассмотрение электрохимического и электрохемилюминесцентного поведения КТ, что необходимо при построении детекторных элементов сенсора.

Поверхностные состояния в нанокристаллах

Полупроводниковые сферические квантовые точки являются новым материалом для различных исследований и применения благодаря их уникальным электронным и оптическим свойствам. Отличительной особенностью наночастиц полупроводника в сравнении с объемным материалом того же типа является квантовое ограничение носителей заряда в трехмерном пространстве. Полупроводниковые сферические КТ производятся методом коллоидной химии [1]. Существует три типа КТ (рис. 1: а – ядро; б – ядро/оболочка; в – ядро/оболочка/покрытие). Последний вид КТ необходим для проведения исследований биологического организма *in vivo*. Для предотвращения «слипания» КТ в один конгломерат, а также для использования в определенных целях на КТ наносят тонкие оболочки, а также специальные покрытия, создавая тем самым эффект гидрофобности или гидрофильности наночастиц. Еще одной причиной создания покрытия являются поверхностные ловушки электронов или дырок, находящиеся на внешней поверхности КТ [2].



Рис. 1

Атомы на поверхности нанокристаллов обладают так называемой ненасыщенностью связей, что приводит к локализации их электронных состояний [3]. Адсорбируемые вещества могут занимать вакантные координатные места на поверхности. Некоторые авторы объясняют поверхностные дефекты (аперриодическое завершение решетки на поверхности), вводя два понятия ловушек: глубокие ловушки и мелкие ловушки. Глубокие ловушки главным образом ло-

ализованы в дефектах узлов кристаллической решетки и находятся в середине запрещенной зоны. Мелкие ловушки находятся в пределах нескольких мэВ от края энергетической зоны, и локализованы более, чем на нескольких элементарных ячейках. Энергетические уровни ловушек зависят от размера нанокристаллов. Уменьшение размера нанокристалла приводит к расщеплению энергетических уровней – большому для глубоких, чем для мелких ловушек. Таким образом, для режима сильного квантового ограничения нанокристаллов различие между мелкими ловушками и электронными состояниями КТ исчезают [3]. Энергетическая диаграмма для глубокого полупроводника с глубокими и мелкими ловушками и КТ показана на рис. 2

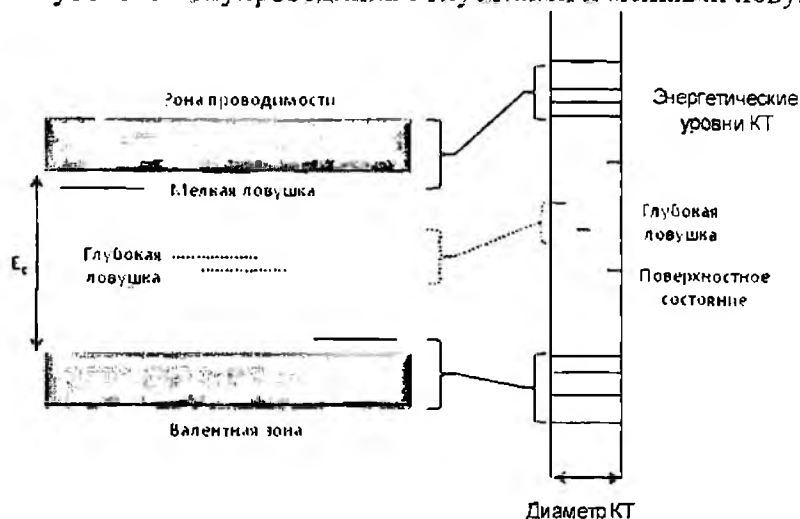


Рис. 2

Наличие поверхностных состояний (ловушек) влияет на такие свойства КТ, как квантовый выход люминесценции (уменьшение), деструкция наночастицы и т.д. Поверхностные ловушки представляют собой ненасыщенные (свободные) связи, способные улавливать носители заряда. Влияние поверхностных ловушек на один из типов люминесценции, фотолюминесценцию, схематически показано на рис. 3, где 1 – излучение поверхностной ловушкой; 2 – безызлучательная рекомбинация; 3 – экситонное излучение; ● – электрон; ○ – дырка.

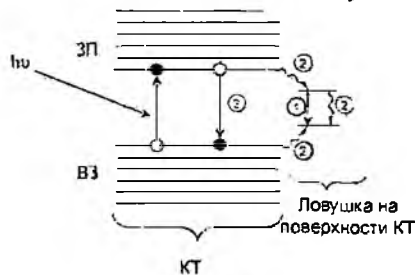


Рис. 3

При фотовозбуждении ядра КТ образующиеся экситонные состояния могут дезактивироваться излучательно с длиной волны приблизительно равной длине волны возбуждения (рис. 3). При отсутствии пассивирующей поверхности носители заряда могут перемещаться к ловушкам, вызывая люминесценцию на большей длине волны или действовать как безызлучательные рекомбинационные центры, что снижает эффективность люминесценции. Для предотвращения нежелательного влияния поверхностных ловушек на КТ наносят полупроводниковую оболочку с большей запрещенной зоной, нежели ядра, а также, если используется только структура ядра, то необходимо проводить пассивацию поверхности КТ специальным покрытием [4], рис. 4, где 1 – полупроводниковое ядро/полупроводниковая оболочка ($E_{g(j)} \ll E_{g(o)}$); ядро/органическое покрытие ($E_{g(j)} \ll E_{g(n)}$); 3 – ядро/оболочка/покрытие ($E_{g(j)} \ll E_{g(o)} \ll E_{g(n)}$), где E_g – ширина запрещенной зоны.

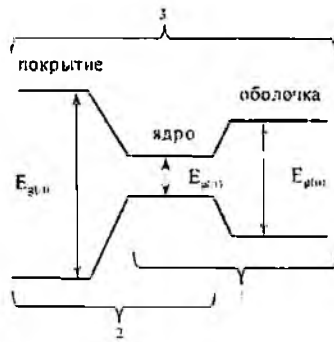


Рис. 4

Электрохимия и электрохемилюминесценция квантовых точек

КТ не только своими размерами, но и некоторыми параметрами сходны с большими молекулами. Для КТ, как и для большинства органических молекул, характерны процессы окисления и восстановления. Электрохимия КТ, растворенных в некотором растворителе, базируется на переносе заряда между электродом и КТ. Схематически данный процесс можно проиллюстрировать рис. 5, где *а* – изображение процессов электроокисления, *б* – восстановления сферической полупроводниковой КТ: Э – электрод, И – источник питания.

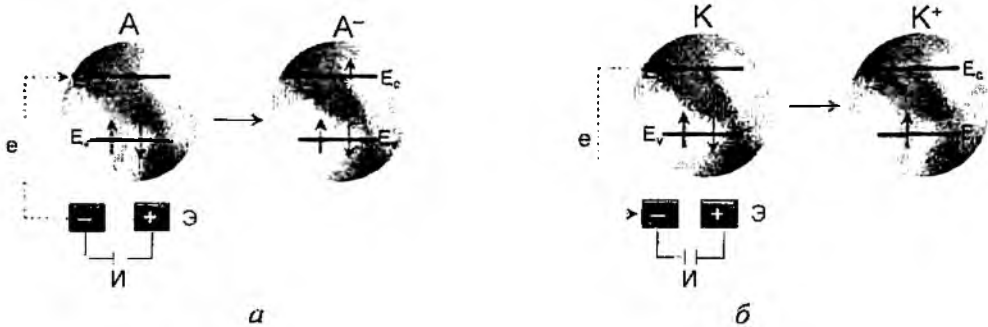


Рис. 5

Когда потенциал электрода становится отрицательным, электроны инжектируются в зону проводимости E_c , переводя КТ в анион-радикал. Аналогично, при положительном заряде электрода, электроны КТ перемещаются к электроду, образуются дырки в валентной зоне E_v , и переводя КТ в катион-радикал.

В работе предлагается использование сферических полупроводниковых КТ типа *CdTe* для выявления маркеров туберкулезного процесса – ряда низкомолекулярных биологически значимых веществ с использованием оптического (электрохемилюминесцентного) нанотехнологического сенсора. В данном сенсоре КТ играют роль «детекторных элементов» указанных веществ, определение которых схематически изображено на рис. 6.

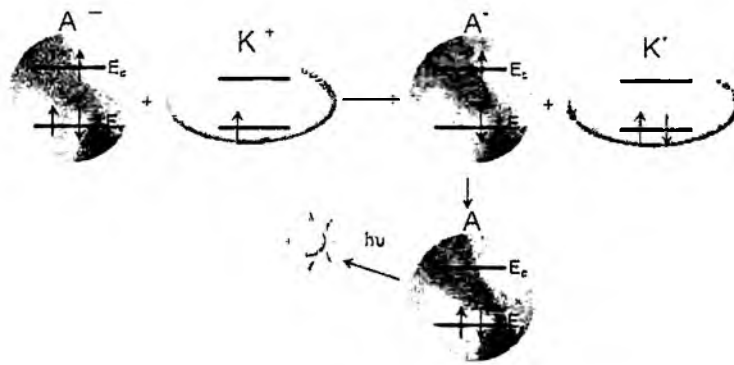


Рис. 6

В результате реакции переноса электрона между окисленной КТ и восстановленной молекулой-аналитом происходит перенос электрона с нижней незаполненной молекулярной орбитали молекулы-аналита в зону проводимости КТ. Так как данное состояние электрона является нестабильным, то он переходит из зоны проводимости в валентную зону КТ с испусканием кванта света. Число квантов, испущенных за определенное время, является мерой содержания аналита, что и характеризует сущность описываемого метода детектирования.

Расчет энергетических характеристик $CdTe$ КТ и пассивирующей поверхности

В данной работе в качестве пассивирующей поверхности полупроводниковой КТ типа $CdTe$ был выбран триоктилфосфинноксид (ТОРО), структурная схема которого изображена на рис. 7. ТОРО достаточно широко используется для таких целей [7].

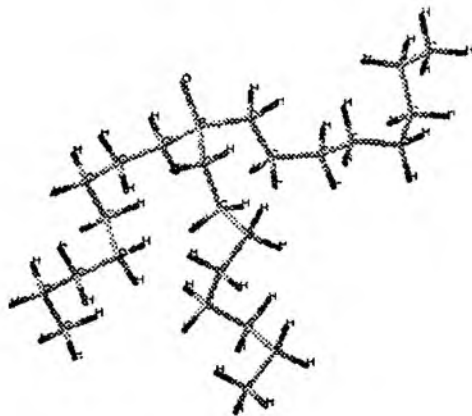


Рис. 7

Данное вещество $[CH_3(CH_2)_7]_3PO$ является химическим соединением, относящимся к алкилфосфинам, и включает три октиловых цепи, создающих разные конформационные структуры.

С целью определения реакционных центров и мест прикрепления пассивирующего вещества к КТ было проведено математическое моделирование с использованием программного пакета PC Gamess [5]. В результате расчетов установлено, что наибольшей электронной плотностью, составляющей 1902,426211 а.е., обладает атом фосфора (рис. 8), благодаря которому ТОРО и крепится к поверхности КТ (рис. 9).

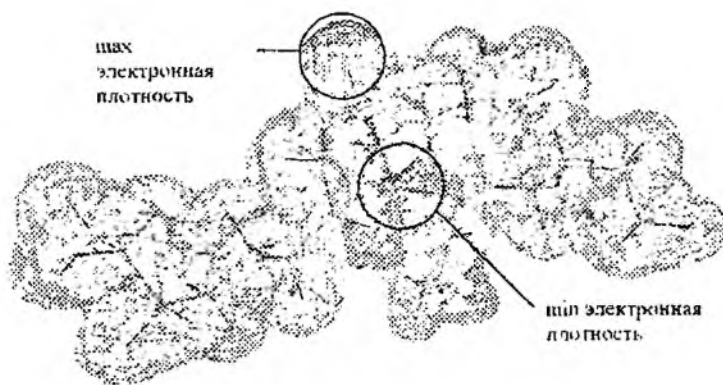


Рис. 8



Рис. 9

Для электрохемилюминесцентного определения одного из маркеров туберкулезного процесса – аланина был проведен расчет радиуса КТ $CdTe$ методом аппроксимации эффективной массы с использованием зависимости ширины запрещенной зоны КТ E_g от ее радиуса R [8]

$$E_g(R) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} - \frac{0,124e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]^{-1},$$

где E_{g0} – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника; \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; m_e^* , m_h^* – эффективная масса электрона и дырки соответственно; ϵ – диэлектрическая постоянная полупроводника.

В результате расчета получено, что радиус КТ, необходимый для выявления в растворе молекулы аланина, составляет 6 нм [6].

Для построения нанотехнологического оптического сенсора с КТ таких размеров, используемых в качестве детекторных элементов, необходимо их либо вводить в объем сенсора, или иммобилизовать на его электроде, используя известную технологию Лангмюра – Блоджетт [9, 10] либо layer-by-layer (L-b-L) [11].

Заключение

Существующие применения наноматериалов разных типов, форм и структур являются достаточно широкими. При этом подавляющее число разработок относится к области электроники и гораздо меньшая часть – к медицине и биологии. Исходя из этого применение новых наноматериалов в биомедицине является достаточно перспективным и экономически выгодным. В данной работе предложено использование сферических полупроводниковых КТ для разработки детекторных элементов нанотехнологического оптического сенсора. Отмеченная роль поверхностных состояний КТ привела к необходимости использования КТ пассивирующей поверхности. Рассчитан диаметр КТ под специфический маркер туберкулезного процесса, а также проведено квантово-химическое моделирование пассивирующей поверхности исходя из предполагаемых условий эксперимента. Кроме того, рассмотрено электрохимическое поведение КТ и электрохемилюминесценция при рекомбинации анион-радикала КТ и катион-радикала определяемого вещества. Отличительной особенностью данной работы является сочетание современного направления нанопотоники с известным явлением электрогенерированной хемилюминесценции для разработки нанотехнологических оптических сенсоров, нацеленных на выявление биологически важных веществ, находящихся в биопробах при очень малых концентрациях.

Список литературы: 1. *Prasad P.N.* Nanophotonics. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 416 P. 2. *Zhou M., Ghosh I.* Quantum Dots and Peptides: A Bright Future Together // *PeptideScience*. 2006. V. 88. № 3. P. 325–339. 3. *Rao C., Muller A., Cheetham A.K.* The Chemistry of Nanomaterials. Weinheim:

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2004. 742 P. 4. *Ding Z., Quinn B.M., Haram S.K. et al.* Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence from Silicon Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. 2002. V. 296. P. 1293–1297. 5. *Соловьев М.Е., Соловьев М.М.* Компьютерная химия. М.: Солон-Пресс. 2005. 536 С. 6. *Галайченко О.М.* Квантово-хімічні розрахунки параметрів молекул-аналіту // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2008. №1/2 (31). С.7–9. 7. *Malik A.M., O'Brien P., Raviprasadu N.* Synthesis of TOPO-capped Mn-doped ZnS and CdS quantum dots // *J. Mater. Chem*. 2001. 11. P. 2382–2386. 8. *Murphy Catherine J., Coffey Jeffery L.* QuantumDots: A Primer // *Applied Spectroscopy*. 2002. Vol. 56. № 1. P.16A–27A. 9. *Білаш О.М., Кукоба А.В.* Електрохемілю-мінесценція у водних розчинах рубрену та 9,10-дифеніл-антрацену, інкорпорованих в ленгмюр-блджеттівські шари // *Вісник Харк. нац. ун-ту. Серія хімічна*. 2007. С.56-61. 10. *Zholudov Yu.T., Rozhitskij M.M.* Interlayer transfer and quenching of excitation energy in Langmuir-Blodgett films, deposited onto electrodes of electrochemiluminescent sensor // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2007. №2. С.28-34. 11. *MacKay M.E., Tuteja A., Duxbury P.M. et al.* General strategies for nanoparticle dispersion // *Science*. 2006. № 311. P. 1740–1743.

*Харьковский национальный
университет радиоэлектроники*

Поступила в редколлегию 26.03.2008