

УДК 681.586.712:539.1

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp, 81.07.-b,
78.20.-e, 78.67.Hc

Использование квантовых точек на основе CdSe/CdS/ZnS в компланарных емкостных структурах для оптических датчиков жидких и газовых средах

С. А. Павлов, А. С. Павлов, Е. Ю. Максимова, А. В. Алексеенко, А. В. Павлов, Е. М. Антипов

Рассмотрены особенности использования компланарных емкостных структур в качестве измерительной ячейки люминесцентных датчиков с сенсорными слоями, содержащих квантовые точки на основе халькогенидов Cd и Zn. Установлено, что такого типа ячейки позволяют, с одной стороны, получать информацию о диэлектрических свойствах чувствительного слоя, а с другой стороны, предоставляют нам ценную возможность осуществления различных физических воздействий на чувствительный слой, например, таких как облучения возбуждающим светом, проводить контакт с газовыми и жидкими средами и одновременно регистрировать интенсивность люминесцентного потока. Рассмотренные планарные структуры были использованы для изучения формирования аналитического сигнала от чувствительного слоя, состоящего из поливинилена, допированного квантовыми точками. Установлено существенное изменение проводимости матрицы в процессе возбуждения люминесценции квантовых точек, происходящее за счет передачи энергии электронного возбуждения от квантовых точек к полимерной матрице.

Ключевые слова: квантовые точки, люминесценция, тушение люминесценции, компланарные емкостные структуры, передача электронного возбуждения, оптические сенсоры, биосенсоры.

Введение

Одной из наиболее интересных и актуальных задач аналитической и экологической физико-химии является создание оптических биосенсоров на основе современных люминесцентных материалов [1, 2]. В качестве таких материалов, в частности, могут быть использованы фотолуминофоры на основе нового поколения коллоидных полупроводников, полученных из халькогенидов кадмия и цинка CdSe/CdS/ZnS (т. н. квантовые точки).

Основной особенностью этих материалов является наличие комплекса уникальных электрофизиче-

Алексеенко А. В., Павлов А. В., Антипов Е. М., 2018
ских и оптических свойств, к которым следует отнести высокую фотостабильность, высокую интенсивность фотолуминесценции, (с квантовым выходом 60–90 %), большое значение стоковского сдвига, интенсивную экстинкцию в синей видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Другой важной особенностью используемых в настоящей работе люминофоров является возможность управления длиной волны эмиссии путем варьирования размера наночастиц, причем возбуждающим лучом конкретной длины волны может быть возбуждена эмиссия практически во всем видимом диапазоне.

Важно также отметить, что принципиальным свойством рассматриваемых квантовых точек является сильная зависимость люминесцентных свойств от их химического окружения. Так, в частности, люминесцентные свойства оказываются весьма чувствительными к межфазным процессам, протекающим при адсорбции на поверхности квантовых точек молекулярного кислорода, воды, аммиака, хлористого водорода, пероксида водорода, молекулярных брома и иода и многих др. [3–6]. Несмотря на большую практическую важность, механизмы процессов тушения люминесценции в системах подобного типа в настоящее время изу-

Павлов Сергей Алексеевич, профессор, д.х.н.
Павлов Алексей Сергеевич, инженер, к.х.н.
Максимова Елена Юрьевна, зав. лабораторией.
Алексеенко Антон Владимирович, инженер.
Павлов Александр Валерьевич, ассистент.
Антипов Евгений Михайлович, профессор, зав. кафедрой,
д.х.н.
РХТУ им. Д. И. Менделеева.
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.
Тел. +7(499) 978-97-18.
E-mail: chemlab.info@yandex.ru; maksimovalkm@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 29 марта 2018 г.

© Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю.,

чены мало [7].

Кроме того, нами было установлено, что существенным изменениям в различных средах подвергается не только интенсивность люминесценции, но другие физико-электрические свойства (в частности, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, проводимость и некоторые другие).

Для того чтобы использовать квантовые точки для конструирования чувствительного элемента сенсора, они должны быть введены в подходящие матрицы (как полимерные, так и неорганические). Подготовленные чувствительные слои должны быть помещены в измерительную ячейку конденсаторного типа, позволяющую изучать их электрические (и диэлектрические) свойства, например, такие как диэлектрическую проницаемость, проводимость, диэлектрические потери и аналогичные. Принципиальным обстоятельством здесь является то, что чувствительный слой должен быть доступен для целевых внешних воздействий, таких как контакт чувствительного слоя с анализируемой газовой или жидкой средой, возможностью облучения возбуждающим светом, а также возможностью корректной регистрации эмитированного света. В качестве источника возбуждающего излучения может использоваться лазерный луч или светодиод с необходимой длиной волны излучения.

Важно отметить, что выполнение всех необходимых экспериментальных требований не может быть достигнуто в ячейке с традиционным расположением электродов в виде плоского конденсатора. Здесь наиболее целесообразно использовать ячейку в виде компланарного конденсатора с расположением электродов в одной плоскости. Получение корректных результатов с помощью такой ячейки и их сопоставление с результатами, полученными в традиционной емкостной ячейке, не является тривиальным и требует специального рассмотрения. Рассмотрение этого вопроса более подробно является целью данной работы.

Особенности проведения измерений с помощью ячейки в виде компланарного конденсатора

Компланарный конденсатор состоит из следующих основных элементов. Во-первых, это диэлектрическая подложка, на которую нанесены электроды и, во-вторых, слой, который является чувствительным и может изменять свои характеристики под действием исследуемого компонента. Принципиальная схема устройства приведена на рис. 1. Емкость такой ячейки может быть рассчитана методами конформных отображений и час-

тичных ёмкостей [8, 9]. Так, исходная емкость ячейки может быть описана следующим соотношением:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon K k' / 2K k, \quad k' = \sqrt{1 - k^2}, \quad (1)$$

где $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, $\varepsilon_0, \varepsilon$ – электрическая постоянная (в системе СИ) и диэлектрическая проницаемость среды соответственно. Эллиптический интеграл определяется соотношением:

$$K k = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \Theta}}, \quad (2)$$

здесь k – модуль эллиптического интеграла

$$k = \operatorname{tn} \left(\frac{\pi S}{4h} \right) / \operatorname{tn} \left(\frac{\pi l}{4h} \right), \quad (3)$$

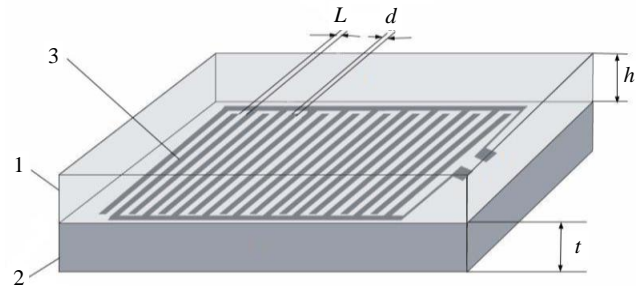


Рис. 1. Принципиальная схема планарной встречно-штырьевой (ВШС) измерительной ячейки. 1 – инертная подложка; 2 – чувствительный слой; 3 – система планарных электродов.

Далее представим наиболее употребляемую планарную ячейку в виде встречно-штырьевой структуры (ВШС) в соответствии с рис. 1. Применение метода частных емкостей состоит в гипотетическом разделении слоев сенсора на простые слои с однородным заполнением. Положим, что C_1 – емкость планарной структуры на воздухе, C_2 – емкость чувствительного слоя, C_3 – емкость инертной подложки. Емкость чувствительного слоя определяется выражениями:

$$k_2 = \frac{\operatorname{tn} \left(\frac{\pi S}{4h_2} \right)}{\operatorname{th} \left(\frac{\pi l}{4h_2} \right)}; \quad C_2 = 0,5 \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_2 F k_2 w. \quad (4)$$

Соответственно емкость инертной подложки:

$$k_3 = \frac{th\left(\frac{\pi S}{4 h_3 + h_2}\right)}{th\left(\frac{\pi l}{4 h_3 + h_2}\right)}; \quad C_3 = 0,5 \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_3 F k_3 w; \quad (5)$$

и емкость воздушного зазора будут определены следующим образом:

$$k_1 = \frac{S}{l}; \quad C_1 = \varepsilon_0 F k_1 w, \quad (6)$$

где w – эффективная ширина планарных пластин, $F(k) = K(k')/K(k)$.

Путем разложения по малому параметру могут быть получены следующие расчетные формулы:

$$C_1 = \varepsilon_0 \frac{2}{\pi} \ln\left(\frac{4l}{S}\right) w, \quad (7)$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\frac{S}{h_2} + \frac{4}{\pi} \ln 2} w, \quad (8)$$

$$C_3 = \varepsilon_0 \varepsilon_3 - 1 \frac{1}{\pi} \ln\left(16 \frac{h_3 - h_2}{\pi S}\right). \quad (9)$$

По физическому смыслу определенная выше емкость в свою очередь определяется распределением электрического поля в рассматриваемой компланарной структуре. В дополнение к расчетам по приведенным формулам (7–9) нами также было рассчитано распределение эквипотенциальных линий электрического поля в использованном ВШП численным образом по специализированной программе ELCUT [10]. В результате проведенного моделирования было оценено влияние толщины чувствительного слоя на его электрическую емкость. Зависимость емкости слоя от толщины приведена на рис. 2. Видно, что емкость слоя перестает

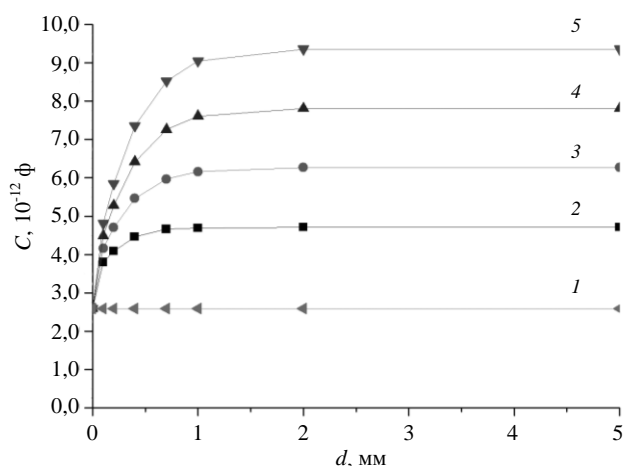


Рис. 2. Зависимость ёмкости измерительной ячейки C в виде планарного конденсатора от толщины диэлектрической подложки d для различных значений относительной диэлектрической проницаемости: 1 – $\varepsilon = 1$; 2 – $\varepsilon = 2$; 3 – $\varepsilon = 3$; 4 – $\varepsilon = 4$; 5 – $\varepsilon = 5$.

зависеть от его толщины, начиная с толщин 1,5–2,0 мм. Это наблюдение представляется весьма важным для получения воспроизводимых результатов. Кроме того, эти результаты могут быть использованы для корректного сопоставления результатов, полученных в измерительных ячейках типа традиционного конденсатора и рассматриваемой планарной структуры.

Методика и техника эксперимента

Рассмотренные выше планарные структуры были использованы нами для разработки датчика, принцип действия которого основан на эффекте фотосенсибилизации квантовыми точками поливиниленовой полимерной матрицы, причем с сопряженными двойными связями в основных полимерных цепях и обладающей полупроводниковыми свойствами.

Подготовка полимерной матрицы, обладающей полупроводниковыми свойствами, состояла в следующем. Квантовые точки вводили в раствор фторсодержащего полимера, представляющего собой сополимеры этилена, фтористого винила, винилиденфторида, гексафторэтилена, а также тетрафторэтилена. В качестве квантовых точек использовали коллоидные полупроводники на основе CdSe/CdS/ZnS, состоящие из ядер селенида кадмия с оболочкой из сульфидов кадмия и цинка. Квантовый выход люминесценции составлял 70 %, длина волны максимума пика люминесценции – 620 нм при ширине пика 35 нм.

На первой стадии подготовки чувствительного слоя проводится введение дисперсии квантовых точек и некоторых добавок в раствор указанных сополимеров, после чего осуществляется совместное осаждение полимера непосредственно

на планарную структуру. Далее, полученный таким образом слой, обрабатывался парами или водными растворами некоторых соединений, катализирующих процесс элиминирования, в частности, аммиака и других органических аминов. В настоящее время следует различать два типа элиминирования: α - и β -. При α -элиминировании разрыв двух связей происходит у одного и того же атома углерода, β -элиминирование сопровождается разрывом связей у соседних атомов углерода и ведет к образованию двойных связей. Амины ускоряют, как правило, именно β -элиминирование, так как облегчают гетеролитический разрыв С-Н и одновременно связывают выделяющуюся HF в малодиссоциированные соли. Рассмотренный процесс подтверждается методами ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдается появление полос $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ и $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, относящихся к изолированной двойной связи, а также $1710\text{--}1720\text{ см}^{-2}$, относящихся к конъюгированным двойным связям [11].

В результате такой обработки в объеме полимерной матрицы происходит накопление в главных цепях фторсодержащего сополимера сопряженных двойных связей и, соответственно, полупроводниковых виниленовых структур. Это процесс ранее был изучен нами в работе [12].

Экспериментальная измерительная установка (рис. 3), моделирующая оптический датчик, состояла из следующих элементов: планарного конденсатора, аналогичного структуре, изображенной на рис. 1, с нанесенным на него чувствительным слоем, приготовленным, как описано выше; источника возбуждающего излучения; приемника люминесцентного излучения, связанного световодом со спектрометром USB4000, управляемым компьютером. В качестве возбуждающего источника использовали лазер или светодиод с длиной волны излучения $395\text{--}405\text{ нм}$. Электропроводность чувствительного слоя измеряли с помощью измерителя импеданса E7-20 на частоте 1 кГц .

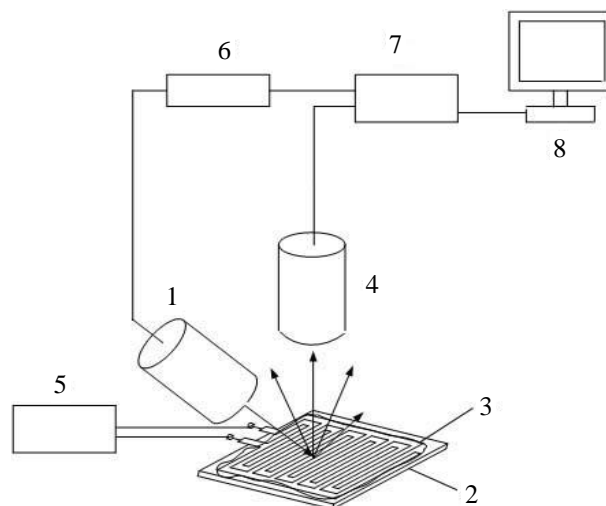


Рис. 3. Оптическая схема датчика, позволяющая проводить одновременные измерения интенсивности фотолюминесценции и электрофизических свойств чувствительного слоя. 1 – источник возбуждающего излучения; 2 – компланарная ячейки типа ВШС на нейтральной подложке; 3 – нанесенный чувствительный слой; 4 – приемник рассеянного излучения; 5 – измеритель импеданса; 6 – блок управления источником возбуждающего излучения (светодиодом или лазером); 7 – спектрометр; 8 – компьютер.

Такое устройство позволило параллельно зарегистрировать как интенсивности люминесценции чувствительного слоя, так и изменение его проводимости.

Результаты и обсуждение

В качестве аналитов в настоящей работе использовали аммиак, пероксид водорода, хлористый водород, пары йода и некоторые другие. Основным критерием выбора аналитов явилась их способность к тушению люминесценции квантовых точек. Следует отметить, что механизмы тушения люминесценции до настоящего времени изучены мало. Однако можно предположить, что процессы тушения могут быть связаны как с влиянием на процессы рекомбинации поверхностных электронных состояний, образующихся молекулами аналитов, так процессами переноса электронного возбуждения по механизмам Ферстера. Исследуемые вещества, такие как молекулярный кислород, озон, молекулы галогенводородов, органические кислоты, амины, молекулярные галогены, пероксиды и некоторые другие, склонны к образованию поверхностных состояний, способных участвовать в процессах безызлучательной рекомбинации избыточных носителей [13], причем механизмы тушения по механизму передачи энергии Ферстера реализуются преимущественно в случае детектирования ионов тяжелых металлов [14].

Физико-оптические свойства инертных по-

лимерных слоев, содержащих квантовые точки, были ранее рассмотрены нами в работах [15, 16]. Особенностью полимерных слоев, использованных в настоящей работе, является то, что матрица обладает определенными полупроводниковыми свойствами, что приводит к интенсификации процессов резонансного обмена электронного возбуждения между квантовыми точками и матрицей. Возбуждение люминесценции в этом случае приводит к существенному изменению электрофизических свойств полимерной матрицы. При этом интенсивность люминесценции квантовых точек падает по сравнению с интенсивностью в инертной матрице, и это сопровождается возрастанием её проводимости.

Наряду с эффектами изменения проводимости, нами было исследовано изменение диэлектрических свойств системы «полупроводниковая полимерная матрица – квантовые точки». Установлено, что возбуждение люминесценции приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в чувствительном слое. Однако величина эффекта не столь велика, чтобы обеспечить необходимую чувствительность детектирования

На рис. 4 приведены результаты измерений интенсивности фотолюминесценции и проводимости чувствительного слоя в присутствии определяемых веществ: аммиака и пероксида водорода в водной или водно-спиртовой средах. Концентрация аммиака составляла 10^{-4} моль/л, концентрация пероксида водорода – 10^{-5} моль/л. Видно, что аналитический сигнал датчика может быть сформирован в виде суперпозиции двух сигналов различной природы.

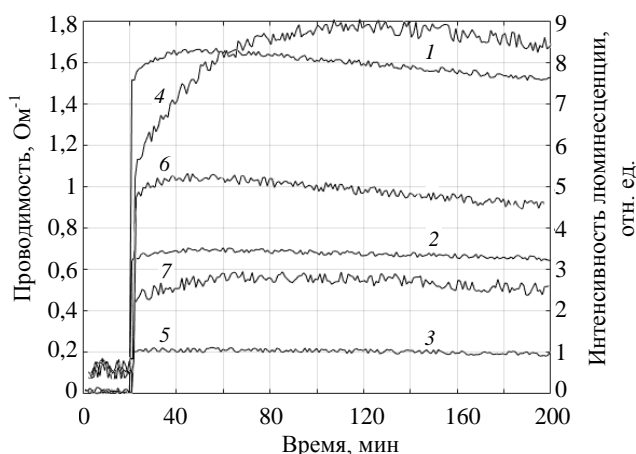


Рис. 4. Временная зависимость сигналов от датчика с чувствительным слоем, содержащим квантовые точки: 1 – интенсивность люминесценции чувствительного слоя в отсутствие аналита; 2 – интенсивность люминесценции в водной среде, содержащий аммиак; 3 – интенсивность люминесценции в водной среде, содержащей пероксид

водорода; 4 – проводимость чувствительного слоя в отсутствие аналита; 5 – проводимость в водной среде в присутствии пероксида водорода; 6 – проводимость в присутствии аммиака; 7 – проводимость в присутствии пероксида водорода.

Можно полагать, что изученные нами эффекты открывают новые перспективы в развитии оптических сенсоров и, в частности, в области повышения селективности и стабильности определения необходимых характеристик. Высокая чувствительность и стабильность работы разработанных устройств также предполагает их эффективное использование в биологических и медицинских целях.

Заключение

Изученные нами эффекты открывают новые перспективы в развитии оптических сенсоров и, в частности, в области повышения селективности и стабильности определения данных измерений.

Высокая чувствительность и стабильность работы разработанных устройств также предполагает их эффективное использование в биологических и медицинских целях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ.
Соглашение о предоставлении субсидии
14.574.21.0185 (уникальный идентификатор
прикладных научных исследований (проекта)
RFMEFI57417X0185).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Э. Тёрнер, И. Карубе и Дж. Уилсон. – М.: Мир, 1992.
2. Эткинс Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2005.
3. Cordero S. R., Carson P. J., Estabrook R. A., Strouse G. F., Buratto S. K. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 12137.
4. Uematsu T., Maenosono S., Yamaguchi Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 8613.
5. Pechstedt K., Whittle T., Baumberg J., Melvin T. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 12069.
6. Ito Y., Matsuda K., Kanemitsu D. // J. Lumin. 2008. Vol. 128. No. 5–6. P. 868.
7. Неравновесные процессы в сенсорных структурах / Под ред. В. А. Смынтыны. – Одесса: ОНУ, 2015.
8. Лаврик В. И., Савельев В. Н. Справочник по конформным отображениям. – Киев: Наукова Думка, 1970.
9. Иоссель Ю. Я., Кочанов Э. С., Струнский М. Г. Расчет электрической емкости. – Л.: Энергоиздат, 1981.
10. ELCUT – моделирование двумерных полей методом конечных элементов. Версия 5.4. Руководство пользователя. – С.-П.: Производственный кооператив TOP, 2007.
11. Chan J. W., Song H. Y. // J. Polym. Sci. A. Polym. Science. 1995. Vol. 33. P. 2109.
12. Павлов А. С. Диссертация на соискание уч. степени канд. хим. наук. – М.: НИФХИ, 2015.
13. Леоненко И. И., Александрова Д. И., Егорова А. В., Антонович В. П. // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7. № 3. С. 108.
14. Clapp A., Medintz I., Mattoussi H. // Chemphyschem. 2006. Vol. 7. No. 1. P. 47.
15. Павлов С. А., Крикушенко В. В., Антипов Е. М., Воронец Н. Б., Максимова Е. Ю., Шерстнева Н. Е., Корякин С. Л. // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 2. С. 153.
16. Павлов С. А., Максимова Е. Ю., Корякин С. Л., Шерстнева Н. Е., Антипов Е. М. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 3–4. С. 64.

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp, 81.07.-b, 78.20.-e, 78.67.Hc

The use of quantum dots based on CdSe / CdS / ZnS in coplanar capacitive structures for optical sensors liquid and gas environments

*S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko,
A. V. Pavlov, and E. M. Antipov*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9 Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia
E-mail: chemlab.info@yandex.ru; maksimovalkm@yandex.ru

Received March 29, 2018

The features of the use of coplanar capacitive structures as a measuring cell of luminescent sensors with sensor layers containing quantum dots based on Cd and Zn chalcogenides are considered. It is found that this type of cell allows, on the one hand, to obtain information about the dielectric properties of the sensing layer, and provide us with a valuable opportunity to carry out various physical effects on the sensitive layer, such as the possibility of exposure to exciting light, the action of gas and liquid media and register the intensity of the luminescent flux. The considered planar structures were used to study the formation of an analytical signal from a sensitive layer consisting of polyvinylene doped with quantum dots. A significant change in the conductivity of the matrix in the process of excitation of lu-

minescence of quantum dots, due to the transmission of electronic excitation energy from quantum dots to the polymer matrix.

Keywords: quantum dots, luminescence, luminescence quenching, coplanar capacitive structures, electron excitation transmission, optical sensors, biosensors.

REFERENCES

1. *Biosensors: Basics and Applications*. Edited by E. Terner, I. Karube and G. Wilson. (Moscow, Mir, 1992) [in Russian].
2. B. Atkins, *Chemical and Biological Sensors*. (Moscow, TECHNOSPHERE, 2005) [in Russian].
3. S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, and J. Phys. Chem. B. **104**, 12137 (2000).
4. T. Uematsu, S. Maenosono, and Y. Yamaguchi, J. Phys. Chem. B. **109**, 8613 (2005).
5. K. Pechstedt, T. Whittle, J. Baumberg, and T. Melvin, J. Phys. Chem. C. **114**, 12069 (2010).
6. Y. Ito, K. D. Matsuda, and J. Lumin, **128** (5–6), 868 (2008).
7. *Nonequilibrium Processes in Sensory Structures*. Ed. of V. A. Smyntyna. (Odessa: ONU, 2015) [in Russian].
8. V. I. Lavrik and V. N. Savel'ev, *Handbook of Conformal Maps*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1970) [in Russian].
9. Yu. Ya. Iossel, E. S. Kochanov, and M. G. Strunsky, Calculating Capacitance. (Leningrad: ENERGOIZDAT, 1981) [in Russian].
10. *ELCUT modeling of two-dimensional fields by the finite element method. Version 5.4. User manual*. (S.-P.: Production cooperative TOR, 2007) [in Russian].
11. J. W. Chan and H. Y. Song, and J. Polym. Sci. A. Polym. Science **33**, 2109 (1995).
12. Pavlov A. S. *Dissertation on competition Uch. degree candidate. chem. sciences'*. (Moscow, Institute of physical chemistry, 2015).
13. I. I. Leonenko, D. I. Aleksandrova., V. A. Egorov, and V. P. Antonovich, Methods and Objects of Chemical Analysis **7** (3), 108 (2012).
14. A. Clapp, I. Medintz, and H. Mattoussi, Chemphyschem. **7** (1), 47 (2006).
15. S. A. Pavlov, V. V. Kriushenko, E. M. Antipov, N. B. Voronet, E. Y. Maksimova, N. E. Sherstneva, and S. L. Koryakin, Optics and Spectroscopy **119** (2), 153 (2015).
16. S. A. Pavlov, E. Yu. Maksimova, S. L. Koryakin, N. E. Sherstnev, and E. M. Antipov, Nanotechnologies in Russia **11** (3–4), 64 (2016).