

УДК 543.48

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

ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ КОМПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД**Павлов Сергей Алексеевич**, д.х.н., профессор кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Павлов Алексей Сергеевич**, инженер первой категории кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Максимова Елена Юрьевна**, заведующая лабораторией кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: maksimovalkm@yandex.ru;**Алексеенко Антон Владимирович**, инженер первой категории кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Мнусская площадь, д. 9

Рассмотрена возможность использования новых коллоидных полупроводниковых материалов на основе CdSe/CdS/ZnS (квантовые точки) для создания высокочувствительных биосенсоров для анализа газовых и жидких биологических сред. Для создания чувствительного элемента предлагается использовать особую измерительную ячейку, представляющую собой компланарный конденсатор. Рассмотрена взаимосвязь между геометрическими параметрами планарной структуры, толщиной чувствительного слоя и его, наблюдаемыми, электрофизическими характеристиками. Впервые обнаружено изменение диэлектрических свойств квантовых точек в процессе их фотолюминесценции.

Ключевые слова: квантовые точки, биосенсор, компланарный конденсатор, фотолюминесценция.

THE APPLICATION OF A CAPACITIVE COPLANAR STRUCTURES FOR OPTICAL SENSORS FOR GAS AND LIQUID ENVIRONMENTS BIOLOGICAL SOLUTIONS

Pavlov S.A., Maksimova E.Y., Pavlov A.S., Alekseenko A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Possibility of use of the new colloidal semiconductor materials based on CdSe/CdS/ZnS (quantum dots) to create highly sensitive biosensors for the analysis of gas and liquid biological solutions. To build the sensing element is proposed to use a special measuring cell, which is a coplanar capacitor. Examined the relationship between the geometric parameters of the planar structure, the thickness of the sensitive layer and its observable, physical characteristics. For the first time discovered the change in the dielectric properties of quantum dots in the course of their photoluminescence.

Keywords: polymer nanocomposites, heterogeneous mixtures, optical properties.

Одной из наиболее интересных и актуальных задач создания современных химических биосенсоров, в последнее время, является разработка оптических люминесцентных сенсоров на основе новых полупроводниковых материалов CdSe/CdS/ZnS (т.н. «квантовые точки») [1]. Главной особенностью этих материалов является наличие уникальных электрических и физико-оптических свойств, позволяющих использовать их в качестве люминесцентных датчиков различных веществ в газовых и жидких средах. В силу особенностей структуры использованных полупроводниковых материалов, наряду с сильными изменениями спектров люминесценции под воздействием окружающей среды, имеет место существенное изменение их электрических (в частности, диэлектрических) свойств.

Для получения чувствительного элемента представляется целесообразным введение квантовых точек в полимерные или пористые неорганические матрицы с последующим помещением их в измерительную ячейку конденсаторного типа, позволяющую измерять как их электропроводность, так и диэлектрические свойства. Принципиальным обстоятельством, здесь, является то, что чувствительный слой должен быть доступен для

внешних воздействий, таких как контакт с анализируемой средой и сохранять возможность облучения возбуждающим фотолюминесценцию излучением. В качестве источника такого излучения, может быть использован светодиод или лазер с необходимой длиной волны. Важно отметить, что это не может быть достигнуто в ячейке с традиционным расположением электродов в виде плоского конденсатора. Для этого целесообразно использовать ячейку в виде компланарного конденсатора с расположением электродов в одной плоскости.

Начальная емкость такой компланарной структуры может быть определена с помощью методов конформных отображений [2], позволяющих преобразовать компланарную структуру в традиционный плоский конденсатор, что существенно упрощает определение емкости такой ячейки - C:

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

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

где $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода,

k – модуль эллиптического интеграла:

$$k = \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\pi S}{4h}\right)}{\operatorname{th}\left(\frac{\pi l}{4h}\right)}$$

$\varepsilon_0, \varepsilon$ - диэлектрическая проницаемость вакуума и среды.

Далее, в качестве примера, представим простейшую планарную встречно-штырьевую структуру (ВШС), как это показано на рисунке 1.

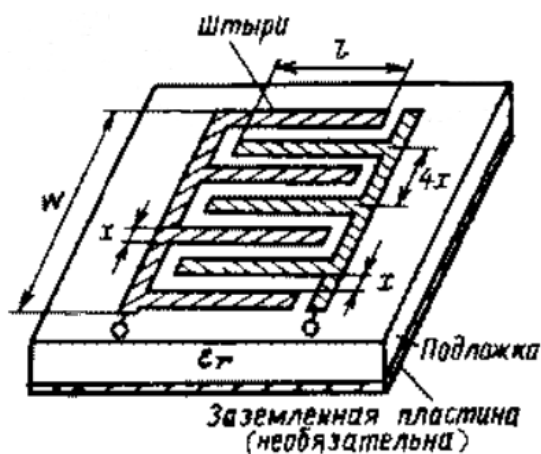


Рис.1. Схема принципиального устройства планарной встречно-штырьевой (ВШС) измерительной ячейки.

Здесь следует применить метод частичных емкостей, состоящий в гипотетическом разделении чувствительных слоев сенсора на «простые» с однородным заполнением [3,4]. Положим, что C_1 – это емкость планарной структуры на воздухе, C_2 - чувствительный слой, C_3 – инертная подложка. Соответственно, емкость чувствительного слоя определится как

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

емкость инертной подложки:

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

ёмкость зазора через воздух:

$$k_1 = \frac{S}{l}; C_1 = \varepsilon_0F(k_1)w;$$

где, w – эффективная ширина планарных пластин.

Путем разложения по малому параметру, могут быть получены следующие расчетные формулы [5]:

$$C_1 = \varepsilon_0 \frac{2}{\pi} \ln\left(4 \frac{l}{S}\right)w, \quad C_2 = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{\frac{S}{h_2} + \frac{4}{\pi} \ln 2}w,$$

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

На рисунке 2 приводится распределение эквипотенциальных линий поля в ВШС, рассчитанное по программе ELCUT.

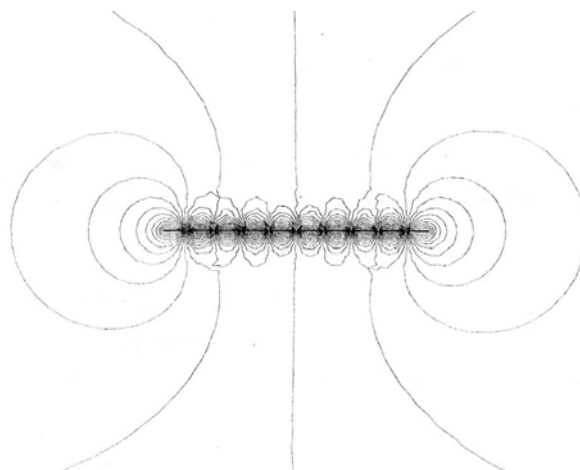


Рис.2. Структура поля в ячейке типа ВШС, составленной из 10 электродов шириной 1 мм с зазором 0,5 мм.

Емкость такой ячейки составляет $3,5 \cdot 10^{-12}$ пФ. Введение диэлектрического слоя с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon > 1$, увеличивает ёмкость конденсатора, но, не в ε раз, как в плоском конденсаторе. Зависимость емкости от толщины подложки была проверена путем численного расчета по программе ELCUT. Диэлектрическую проницаемость подложки полагали равной 5, ширину пластины $L = 1$ мм, величину зазора $d = 0,5$ мм, число полос $n = 10$. Толщину подложки h варьировали от 0,1 мм до 5 мм. Результаты расчетов приведены на Рис.3, по представленным на нем графикам, видно, что величина ёмкости C растет до значения h , примерно равного 0,5-1 мм, после чего, изменение емкости прекращается.

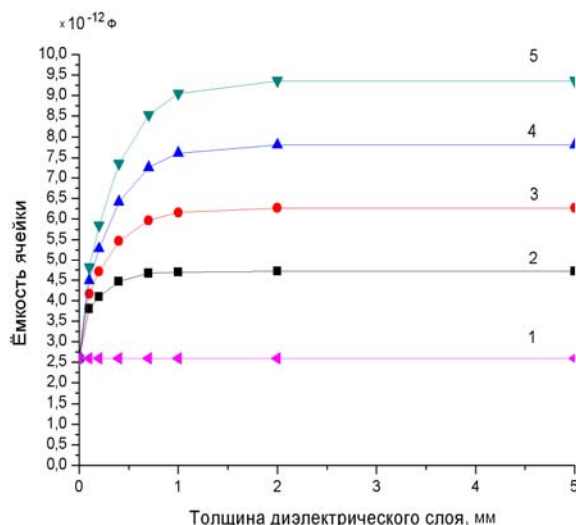


Рис.3. Зависимость емкости измерительной ячейки в виде планарного конденсатора от толщины диэлектрической подложки для различных значений относительной диэлектрической проницаемости: 1) $\varepsilon = 1$; 2) $\varepsilon = 2$; 3) $\varepsilon = 3$; 4) $\varepsilon = 4$; 5) $\varepsilon = 5$.

Эти результаты представляются важными для практического применения подобного типа ячеек. При использовании тонких нанесенных пленок, результат измерения комплексного сопротивления будет зависеть как от значения ε , так и от толщины пленки. Что следует учитывать при проведении абсолютных измерений. При больших значениях толщины нанесенной пленки, емкость зависит только от ε , причем практически линейно.

Проведенное рассмотрение взаимосвязи электрических параметров чувствительных слоев, нанесенных на планарную ячейку, от их толщины, а также от геометрических характеристик встречно-штырьевой схемы, позволяет нам провести корректное определение таких характеристик чувствительного слоя как удельная проводимость (ρ), импеданс (Z), тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), диэлектрическая проницаемость (ε) и некоторых других [6].

Так, с помощью рассмотренного метода, было впервые установлено, что чувствительный элемент, изготовленный в виде слоя на основе квантовых точек, введенных в матрицу сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (СПЛ Ф-42) показывает существенное возрастание $\text{tg}\delta$ в процессе экситонной люминесценции при облучении возбуждающим излучением, длиной волны 405 нм. Максимум пика фотолюминесценции находился вблизи 630 нм. Установлено, что аналитический сигнал, полученный от изменения диэлектрических характеристик квантовых точек в процессе фотолюминесценции может служить для

определения ряда примесей в биологических средах, в частности, хлористоводородной кислоты, пероксида водорода и некоторых других.

Работа выполнена в рамках проведения работ по Соглашению № 21.574.14.0185 от 03.10.20107 года (УИИ RFMEFI57417X0185)

Список литературы

- [1] Биосенсоры: основы и приложения. Под ред. Э. Тёрнер, И. Карубе и Дж. Уилсон. М: "Мир", 1992.
- [2] Вендик О.Г., Зубко С.П., Никольский М.А. Моделирование и расчет емкости планарного конденсатора, содержащего тонкий слой сегнетоэлектрика. // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. №4. С. 1-7.
- [3] Вендик О.Г., Никольский М.А. Моделирование характеристик многослойного планарного конденсатора. // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. № 1. С. 117-121.
- [4] Деленив А.Н. К вопросу о погрешности метода частичных емкостей. // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. №4. С. 8-13.
- [5] Иоссель Ю.Я., Кочанов Э.С., Струнский М.Г. Расчет электрической емкости. Л.: ЭНЕРГОИЗДАТ. 1981. – 288 с.
- [6] Павлов А.С. Влияние поляризации во фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриках на характеристики молекулярной подвижности и структуры. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. М: НИФХИ, 2015.