
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 535.34+535.37

МОДЕЛЬ СЕНСОРА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫПОЛНЕННАЯ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Махаринец Александр Владимирович, аспирант, Южный федеральный университет, 347928, Российская Федерация, г. Таганрог, ГСП 17А, пер. Некрасовский, 44, e-mail: mavlcreator@mail.ru

Современные исследования свойств нанообъектов, в частности, объектов, имеющих квантовые свойства, позволяют разрабатывать новые способы определения степени загрязнения окружающей среды. В работе предложена модель сенсора тяжелых металлов, выполненная на квантовых точках. Особое внимание уделяется физике FRET-эффекта, благодаря которому данный сенсор может существовать. Были подобраны квантовые точки типа A_3B_5 , а также их свойства, таким образом, чтобы наблюдался FRET-перенос. Размер, радиационное время жизни и другие параметры выбранных квантовых точек были использованы для вычисления вероятности безызлучательного переноса энергии. Научная новизна заключается в том, что в предложенной модели сенсора ионов тяжелых металлов квантовые точки выступают и в роли доноров, и в роли акцепторов во FRET-механизме переноса энергии.

Ключевые слова: квантовая точка, сенсор, металл, ион, наночастица, FRET, перенос

HEAVY METALS DETECTOR MODEL BASED ON QUANTUM DOTS

Makharinets Alexandr V., post-graduate student, Southern Federal University, 44 Nekrasovskiy per., GSP 17A, Taganrog, 347928, Russian Federation, e-mail: mavlcreator@mail.ru

Modern studies of nanoobject's properties, such as objects that have quantum properties, can be used for development of new ways of determining the extent of pollution. Model of heavy metals detector, performed on quantum dots, was proposed. Special attention is paid to the physics of FRET-effect, due to this detector can exist. In this study quantum dots A_3B_5 were selected, as well as their properties, so we can observe FRET-transfer. Size, radiative lifetime, and other parameters of the selected quantum dots were used to calculate the probability of non-radiative energy transfer. Scientific novelty lies in the fact that the proposed heavy metal ions detector model has quantum dots as donors and acceptors in FRET-mechanism of energy transfer.

Keywords: quantum dot, detector, metal, ion, nanoparticle, FRET, transfer

На сегодняшний день в биосфере присутствует большое количество загрязнителей, которые появляются в результате человеческой деятельности. В частности, в почве могут находиться тяжелые металлы – Zn, Fe, Cu, Pb, Mo, Cd, Hg. В настоящее время существует две основные группы аналитических методов для определения тяжелых металлов: электрохимические и спектрометрические методы. Первая группа методов дает наиболее точные значения содержания тяжёлых металлов, но требует больших затрат времени. Спектрометрия (например, рентгенофлуоресцентный анализ) также дает точные значения, однако стоимость использования этого метода очень высока, а приборы отличаются сложностью. Квантовые точки (КТ) имеют уникальные оптические свойства, обладают широким спектром поглощения/возбуждения, и на их основе можно изготавливать датчики-сенсоры ионов тяжелых ме-

таллов для определения уровня загрязненности почвы. Такие датчики будут отличаться невысокой стоимостью изготовления и простотой в использовании, при этом качество измерений останется на том же уровне, что и при использовании, например, спектрометрии.

Целью данной работы является разработка модели детектора тяжелых металлов, подбор и расчет параметров прототипа реального датчика.

В литературе можно найти модель сенсора, выполненного с применением КТ. Например, существует модель, в которой используется эффект FRET, состоящий в безызлучательном переносе энергии, открытом Форстером. На рис. 1 представлены зависимости энергий E спектров излучения донора (1) и поглощения акцептора (2) от длин волн λ . Если спектр флюоресценции донора перекрывается со спектром поглощения акцептора, то при их сближении (на несколько десятков ангстрем) возможен безызлучательный перенос энергии от донора к акцептору (рис. 2), и если акцептор может флюоресцировать, он начнет излучать фотоны. Если подобрать такой акцептор, который будет реагировать с ионами тяжелых металлов, и при этом будет меняться его спектр поглощения, то соответственно будет меняться перенос энергии (количество перенесенной энергии) от донора к акцептору, что можно фиксировать. Чувствительным элементом здесь является акцептор. Именно на этом принципе работает сенсор, о котором пишет российский ученый В.А. Олейников в одной из своих работ [5]. Однако эта идея до сих пор не была подробно исследована в литературе. В данной работе мы проведем рассмотрение для конкретного случая и предложим модель сенсора ионов тяжелых металлов, в которой КТ типа A_3B_5 будут выступать и в качестве доноров, и в качестве акцепторов, а также рассмотрим сам процесс FRET-переноса.

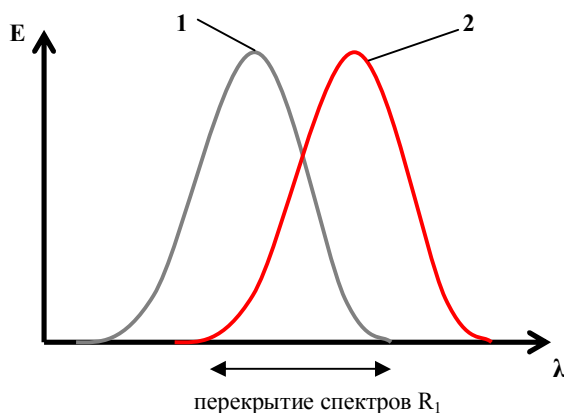


Рис. 1. Перекрывание спектров излучения донора (1) и поглощения акцептора (2), R_1 – диапазон перекрывания

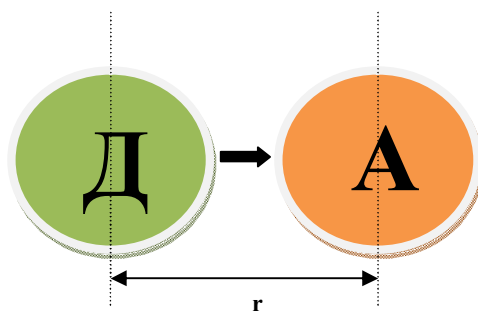


Рис. 2. FRET-перенос от донора к акцептору, r – расстояние между донором и акцептором

Квантовые точки обладают некоторыми свойствами, которые делают их крайне привлекательными для применения в FRET-устройствах:

- возможность с высокой точностью подбирать длину волны эмиссии для получения максимального перекрытия спектров эмиссии донора и возбуждения акцептора;
- возможность возбуждения разных КТ одной длиной волны одного источника света;
- возможность возбуждения в спектральной области, далекой от длины волны эмиссии.

Известно, что эффективность E FRET-переноса энергии вычисляется следующим образом:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}, \quad (1)$$

где r – расстояние между донором и акцептором; R_0 – Форстеровский радиус, который соответствует такому расстоянию между донором и акцептором, при котором эффективность переноса энергии равна 50 %.

Исходя из исследований, результаты которых можно найти в соответствующей литературе, сделаем вывод, что существует два основных случая изменения количества энергии E , передаваемой от донора к акцептору безызлучательно.

1. Количество энергии E изменяется, когда акцептор взаимодействует с ионами тяжелых металлов таким образом, что меняется расстояние в системе донор-акцептор.

2. Величина E меняется, когда акцептор взаимодействует с ионами тяжелых металлов, вследствие чего меняется его спектр поглощения и, следовательно, меняется диапазон перекрытия в системе донор-акцептор (рис. 3).

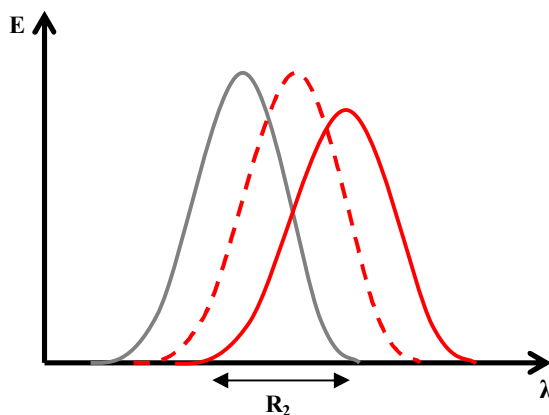


Рис. 3. Изменение диапазона перекрытия спектров. При взаимодействии акцептора с ионами тяжелых металлов диапазон перекрытия спектров (R_2) уменьшился из-за сдвига спектра поглощения акцептора

В нашей работе мы решили остановиться на втором из представленных выше случаев. Предложенная нами модель изображена схематически на рис. 4. Здесь в качестве донора и акцептора выступают полупроводниковые КТ типа A_3B_5 . При взаимодействии акцептора с ионами тяжелых металлов меняется спектр поглощения акцептора, и необходимо фиксировать изменение количества безызлучательно передаваемой энергии.

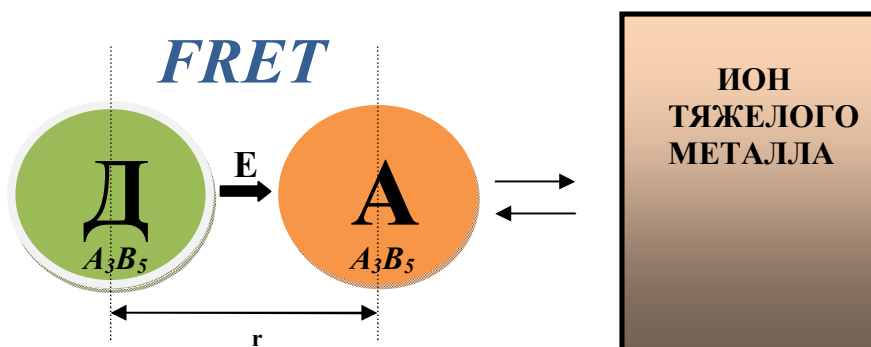


Рис. 4. Модель сенсора ионов тяжелых металлов

Рассматривая механизм безызлучательного переноса энергии между полупроводниковыми КТ A_3B_5 , необходимо обратиться к модели Кейна, которая описывает спектр и волновые функции узкозонных полупроводников такого типа [6]. Более подробную информацию по этой модели можно найти в [5]. Нас же интересует квантовая физика процесса. Мы рассматриваем систему двух КТ, расположенных на конечном расстоянии друг от друга (рис. 5).

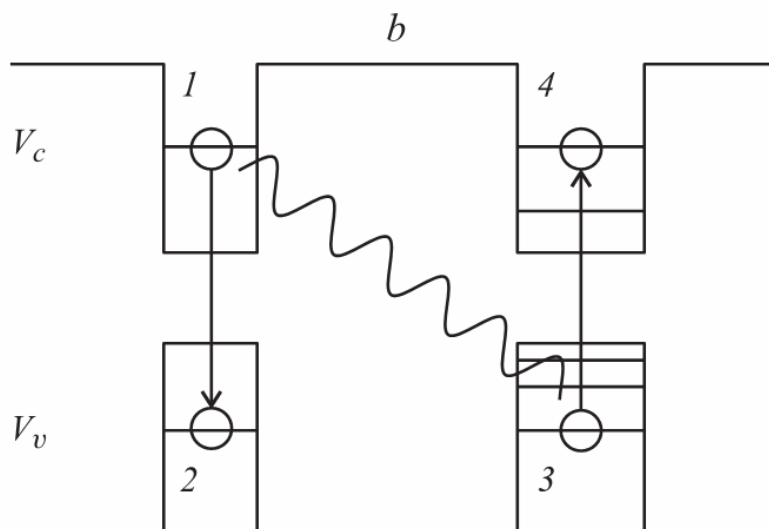


Рис. 5. Схема FRET-переноса между двумя КТ

Предполагается, что КТ имеют конечные потенциальные барьеры для электронов (V_c^d и V_c^a) и дырок (V_v^d и V_v^a), где индексы «d» и «a» соответствуют донору и акцептору соответственно. В результате кулоновского взаимодействия электронов донора и акцептора происходит безызлучательный резонансный перенос энергии. В этом процессе возбужденный электрон (1 на рис. 5) в КТ-доноре рекомбинирует с дыркой (2 на рис. 5), при этом энергия возбуждения передается электрону валентной зоны акцептора и в КТ-акцепторе возникает электрон-дырочная пара (3 и 4 на рис. 5). Условием безызлучательного переноса энергии является существование в доноре и акцепторе энергетических состояний с равными энергиями переходов, что следует из закона сохранения энергии.

Характеристики некоторых известных КТ приведены в таблице.

Таблица

Энергетические и спектральные характеристики некоторых квантовых точек

Материал нанокристалла	Радиус экситона Бора, нм	Диапазон флуоресценции, нм	Энергия перехода в сплошном материале, эВ
ZnS	2,5	300–380	3,68
CdS	2,7	380–460	2,5
ZnSe	3,1	360–500	2,6
CdSe	5,8	480–660	1,74
CdTe	7,5	600–1000	1,50
InP	10	650–970	1,35
PbS	18	700–1650	0,41
InAs	34	800–1350	0,35
PbSe	46	1000–2500	0,26
PbTe	-	1000–2500	0,37

Для FRET-переноса необходимы следующие условия: наличие перекрываемости спектров излучения донора и поглощения акцептора, правильно подобранные размеры КТ и расстояние между ними, а также существование в доноре и акцепторе энергетических состояний с равными энергиями переходов. Опираясь на эти требования и используя данные, приведенные в таблице, для модели сенсора были выбраны КТ InP и InAs в качестве донора и акцептора, соответственно. Средний размер КТ InP, полученный авторами в различных условиях [1, 4], варьируется от 4 до 10 нм, в то время как точки InAs имеют средний размер 1,5–3 нм (рис. 6).

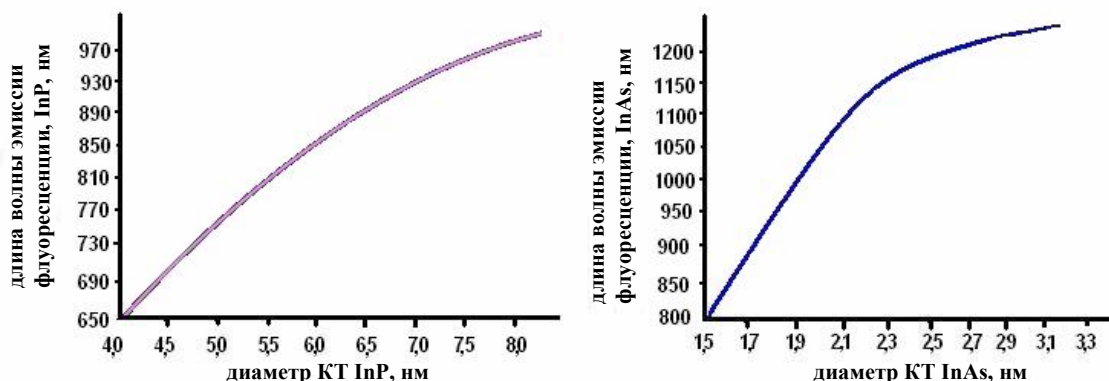


Рис. 6. Зависимость длины волны эмиссии флуоресценции от диаметра КТ InP и InAs

Из графиков зависимости длины волны флуоресценции от размера (диаметра) КТ, выбираем размеры InP 7 нм, InAs – 1,5 нм. Точное расстояние между донором и акцептором, а также степень изменения спектра поглощения акцептора при взаимодействии с ионами тяжелых металлов зависят от многих параметров и от условий окружающей среды. Мы возьмем среднее расстояние между КТ A_3B_5 , упоминающееся в литературе, – 10 нм.

Скорость переноса энергии W (вероятность переноса в единицу времени) выражается формулой [2]:

$$W = \frac{R_0^6}{\tau_D R^6}, \quad (2)$$

где τ_D – радиационное время жизни донора (т.е. время жизни флюоресценции, 10^{-7} с); R – расстояние между молекулами; R_0 – форстеровский радиус. Для КТ A_3B_5 форстеровский радиус равен приблизительно 5 нм.

Таким образом, для нашего случая получим:

$$W = \frac{R_0^6}{\tau_D R^6} = 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \quad (3)$$

Вероятность переноса зависит от расстояния между квантовыми точками и форстеровского радиуса. В нашей модели расстояние между КТ не меняется. Следовательно, вероятность переноса будет меняться именно из-за изменения форстеровского радиуса, который, в свою очередь, зависит от диапазона перекрытия спектров.

Таким образом, в данной работе смоделирован сенсор тяжелых металлов, работающий на КТ, и подобраны параметры его элементов.

Список литературы

1. Воронина Л. В. Ферстеровский перенос энергии. Словарь нанотехнологических терминов / Л. В. Воронина. – Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article23638> (дата обращения: 23.12.2012), свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. рус.
2. Галанин М. Д. Перенос энергии. Энциклопедия физики и техники / М. Д. Галанин. – Режим доступа: http://www.femto.com.ua/articles/part_2/2803.html (дата обращения: 25.12.2012), свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. рус.
3. Замков Е. Т. Определение толщины пограничного слоя при обтекании тела аэродинамическим потоком методом электростатической аналогии / Е. Т. Замков, А. В. Палий, П. В. Серб // Известия ЮФУ. Сер. Технические науки. – 2012. – № 1. – С. 191–196.
4. Олейников В. А. Квантовые точки – наноразмерные сенсоры для медицины и биологии. Портал «Биомолекула» / В. А. Олейников. – Режим доступа: <http://biomolecula.ru/content/1067> (дата обращения: 15.12.2012), свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. рус.
5. Олейников В. А. Квантовые точки – принципы, свойства, перспективы / В. А. Олейников. – Москва, 2012. – С. 45–49.
6. Самосват Д. М. Безызлучательный резонансный перенос энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками / Д. М. Самосват, О. П. Чикалова-Лузина, А. С. Степашкина, Г. Г. Зегря // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 39–41.

References

1. Voronina L. V. *Fersterovskiy perenos energii. Slovar nanotekhnologicheskikh terminov* [Ferster energy transfer. Dictionary of nanotechnological terms]. Available at: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article23638> (accessed 23 December 2012).
2. Galanin M. D. *Perenos energii. Entsiklopediya fiziki i tekhniki* [Energy transfer. Encyclopedia of physics and technology]. Available at: http://www.femto.com.ua/articles/part_2/2803.html (accessed 25 December 2012).
3. Zamkov Ye. T., Paliy A. V., Serba P. V. *Opreделение tolshchiny pogranichnogo sloya pri obtekanii tela aerodinamicheskim potokom metodom elektrostatoicheskoy analogii* [Determination of thickness of the boundary layer during flow around the body by aerodynamic stream by electrostatic analogy method]. *Izvestiya YuFU. Ser. Tekhnicheskie nauki* [News of Southern Federal University. Series. Engineering Sciences], 2012, no. 1, pp. 191–196.
4. Oleynikov V. A. *Kvantovye tochki – nanorazmernye sensory dlya meditsiny i biologii*. – Portal «*Biomolekula*» [Quantum dots – nano-sized sensors for medicine and biology. Portal “Biomolecule”]. Available at: <http://biomolecula.ru/content/1067> (accessed 15 December 2012).
5. Oleynikov V. A. *Kvantovye tochki – printsipy, svoystva, perspektivy* [Quantum dots – principles, properties, prospects]. Moscow, 2012, pp. 45–49.
6. Samosvat D. M., Chikalova-Luzina O. P., Stepashkina A. S., Zegrya G. G. *Bezyzluchatelnyy rezonansnyy perenos energii mezhdu dvumya poluprovodnikovymi kvantovymi tochkami* [Nonradiative resonance energy transfer between the two semiconductor quantum dots]. *Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Letters to the Journal of Technical Physics], 2013, vol. 39, no. 1, pp. 39–41.