

Сенсори на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для промислового, екологічного та медичного моніторингу

Ліневич^f Я. О., ORCID [0000-0002-8399-034X](https://orcid.org/0000-0002-8399-034X)

Коваль^s В. М., к.т.н. доц., ORCID [0000-0002-3898-9163](https://orcid.org/0000-0002-3898-9163)

Кафедра мікроелектроніки, me.kpi.ua

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» ROR [00syn5v21](https://orcid.org/00syn5v21)

Київ, Україна

Анотація—В даній роботі було зроблено огляд сучасних сенсорів на основі кремнієвих нанониток (SiNWs). Здійснено класифікацію таких сенсорів за методами синтезу SiNWs, принципом дії, входною величиною та видами модифікаторів. Було встановлено, що нанонитки для сенсорів були синтезовані переважно методом метало-стимульованого хімічного травлення. За принципом дії переважна більшість таких сенсорів є електричними: резистивного, ємнісного, електрохімічного, діодного чи транзисторного типу. Проаналізовано використання різних видів модифікаторів (наночастинок благородних металів, металоорганічних каркасних структур, вуглецевих нанотрубок, графену, самозбірних моношарів, металевих та метало-оксидних тонких плівок) на поверхні SiNWs з точки зору технології їх синтезу, механізму дії та величини впливу на робочі характеристики приладів. Було встановлено вплив ширини, висоти та густини кремнієвих нанониток на чутливість, селективність, стабільність та швидкодія сенсорів. Визначені в даній роботі залежності можуть бути затребуваними для розробки технології виготовлення різних видів SiNWs — сенсорів високої ефективності.

Ключові слова — 1D структури; кремнієві нанонитки; метало-стимульоване хімічне травлення; сенсори.

I. ВСТУП

За останні роки спостерігається швидке зростання ринку сенсорних приладів та пристроїв. Це викликано збільшенням сфер їх використання: споживча електроніка, медична сенсорика, харчова, автомобільна, аерокосмічна та оборонна промисловості тощо. В сучасності майже кожний електронний пристрій містить певні сенсорні елементи. Очікується, що обсяг світового ринку датчиків становитиме приблизно 188,4 мільярда доларів до кінця 2022 року з річним темпом приросту 9,2%, та за прогнозами досягне 345,77 мільярдів доларів до 2028 року [1].

Сучасним трендом в розробці електронних сенсорних пристроїв є використання різних видів наноматеріалів з метою мініатюризації та підвищення чутливості сенсорів. Для цього було успішно застосовано різні типи наноструктур: нульвимірні структури (квантові точки [2], наночастинки [3], кластери [4] фулерени [5]), одновимірні структури (нанодроги [6], наностержні [7], нанострічки [8]) та двовимірні структури (квантові ями [9] та плівки [10]). 1D структури являють собою такі об'єкти, в яких рух електронів обмежений у двох напрямках (наприклад, уздовж осей X і Z), але не обмежений уздовж одного напрямку (осі Y). Відповідно розмірне квантування руху носіїв заряду відбувається у двох напрямках — X і Z 1D Y , а в напрямку рух електронів не квантується.

наноматеріали мають ряд переваг для застосувань у сенсоріці [11]:

- 1) велике відношення поверхні до об'єму, що надає можливість більшій кількості атомів брати участь у поверхневих реакціях, тобто збільшує площу чутливої поверхні сенсору;
- 2) підвищена швидкість дифузії електронів і дірок до бічної поверхні пристрою може сприяти швидкій десорбції молекул аналіту з поверхні сенсора, тобто зростає швидкодія таких сенсорів;
- 3) окремі 1D наноструктури використовуються як тривірні будівельні блоки, що призводить до інтеграції з високою щільністю.

Розрізняють різні види 1D неорганічних наноструктур: нанонитки (nanowires), нанострічки (nanobelts), нанотрубки (nanotubes), нанокабелі (nanocables) [11]. Нанонитки — це одновимірні наноструктури у вигляді суцільних дротів чи волокон, які мають нанорозмірну ширину (діаметр) і довжину, яка набагато перевищує ширину, що забезпечує їм високе аспектне відношення (до 1000). На сьогодні в сенсоріці використовують різноманітні матеріали для виготовлення нанониток/нановолокон: нановолокна In_2O_3 [11], нановолокна TiO_2 [12], нановолокна ZnO [13], нановолокна CuO [14], нановолокна TiO_2



[15], нановолокна Ag@TiO_2 [16], нановолокна WO_3 [17], нанонитки кремнію (SiNWs) [6]. Серед них вирізняється кремнієвий матеріал, який для виготовлення 1D-наноструктур має суттєві переваги: низька вартість матеріалу, відпрацьована технологія обробки, нетоксичність, а також сумісність з інтегральними мікросхемами. Крім того, високе відношення поверхні до об'єму, добрі змочуваність і хемосорбційні властивості, біосумісність і контрольовані фізичні та електричні властивості роблять SiNWs унікальними кандидатами для застосування в датчиках фізичних та хімічних величин. Кремнієві нанонитки використовуються переважно в газових сенсорах для аналізу летких органічних сполук (парів етанолу [18], нафти [19], формальдегіду [20]) та неорганічних газів (аміаку [21], вуглекислого газу [22], водню [23], оксиду азоту [24]), а також в сенсорах рідин (глюкози [25], перекису водню [25], етанолу [26], іонів важких металів [27], рівня pH [28]) та сенсорах фізичних величин (вологи [29], температури [30], освітленості [31]). На сьогодні бракує оглядових робіт щодо прикладного застосування кремнієвих нанониток в різних видах сенсорів, особливо з технологічної точки зору. Тому метою даної роботи є огляд сучасних сенсорів на основі кремнієвих нанониток для визначення впливу технологічних параметрів синтезу та/або структурних особливостей нанониток на робочі характеристики приладів, а також встановлення різних способів фізичної та хімічної модифікації масиву кремнієвих нанониток для підвищення чутливості, селективності, стабільності та швидкодії сенсорних приладів.

II. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК

До основних структурних параметрів масиву SiNWs слід віднести наступні: діаметр нанониток (5..500 нм), висота нанониток (5..500 мкм), аспектне відношення (5..1000), питома густина SiNWs на поверхні. Зображення кремнієвих нанониток, одержаних різними методами, в скануючому електронному мікроскопі (SEM) наведено на Рис. 1. Як видно з наведених SEM-знімків, метод синтезу нанониток визначає їх структурні параметри. Так, нанонитки, одержані методом вирощування пара-рідина-тверде тіло, характеризуються високим ступенем впорядкованості у розташуванні, однак невисокою їх густиною по поверхні (Рис. 1, а). Для нанониток, синтезованих методом нанодруківаної літографії та реактивного іонного травлення, спостерігається значна шорсткість бічних стінок нанониток (Рис. 1, б). Метод метало-стимульованого хімічного травлення дозволяє одержати масив SiNWs з високою щільністю по поверхні і гладкими стінками (Рис. 1, в). Однак без застосування літографічних процесів має місце низький ступінь впорядкованості у розташуванні окремих нанониток по поверхні [32].

Кремнієві нанонитки можна синтезувати в рамках одного з двох загальних підходів: зверху-вниз (top-down approach) та знизу-вгору (bottom-up approach). У підході зверху-донизу кластери монокристалічної пластини видаляються, в результаті чого утворю-

ються одновимірні стовпчики (нанонитки або нанодроти). Цей підхід ґрунтується на хімічному або фізичному видаленні атомів кремнієвої пластини. У підході знизу-вгору має місце вирощування кремнієвих нанониток з окремих атомів. В рамках першого підходу можна назвати наступні технологічні методи синтезу SiNWs: метало-стимульоване хімічне травлення (Metal Assisted Chemical Etching – MACE або MacEtch) [33] та літографія з травленням (Lithography and Etching) [34]. В рамках другого підходу можна назвати наступні технологічні методи синтезу SiNWs: метод хімічного газофазного осадження (Chemical Vapor Deposition – CVD) [35] та метод вирощування пара-рідина-тверде тіло (Vapor-Liquid-Solid – VLS growth) [36].

Історично першим методом синтезу кремнієвих нанониток було вирощування за механізмом VLS. Метод синтезу пара-рідина-тверде тіло (VLS growth) протягом тривалого часу був найбільш розповсюдженим методом для виготовлення SiNWs. Суть методу полягає у вирощуванні нанониток з газової фази в околі крапель каталізатора внаслідок перенасичення розплаву краплі і росту кристалу на межі поділу рідина-тверде тіло. В методі VLS можна виділити 4 основні етапи, які зображені на Рис. 2 [32]:

- 1) Осадження тонкої плівки каталізатора (як правило, золота) на поверхню кремнієвої підкладки методом термічного випаровування або методом розпилення.
- 2) Відпал тонкої плівки каталізатора за температури вище точки евтектики Au-Si (440°C) з утворенням крапель розплаву Au-Si на поверхні підкладки.
- 3) Подача газової суміші, що містить кремнієві атоми, які проникають всередину краплі розплаву та дифундують до межі поділу розплаву-тверде тіло.

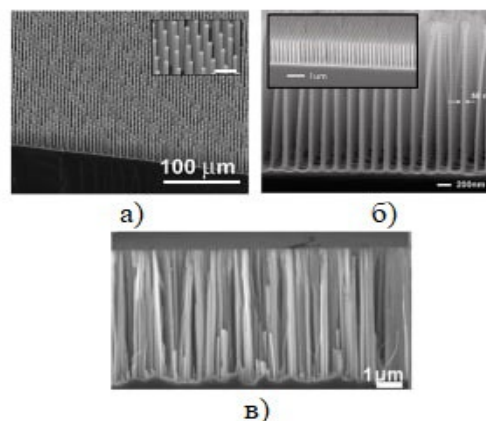


Рис. 1 SEM зображення SiNWs, синтезованих методами: VLS (а), RIE у поєднанні з NIL (б) та MACE (в) [32]

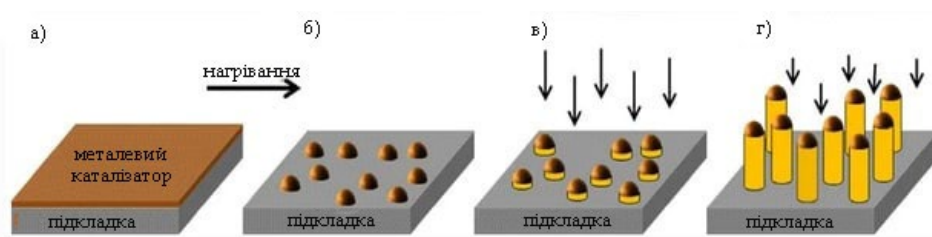


Рис. 2 Схематична ілюстрація процесу синтезу SiNWs методом VLS: осадження (а) та відпал (б) тонкої плівки каталізатора, подача газової суміші, що містить кремній (в), ріст кремнієвих нанониток (г) [32]

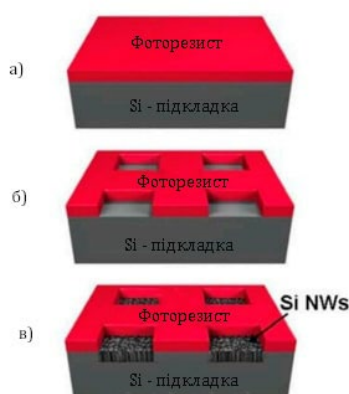


Рис. 3 Схематична ілюстрація процесу синтезу SiNWs методом RIE у поєднанні з NIL: осадження фоторезисту (а), формування вікон в шарі фоторезисту (б), синтез нанониток у кремнієвій підкладці через вікна фоторезисту (в) [32]

- 4) Коли концентрація кремнію в розплаві значно перевищує його концентрацію згідно точки евтектики, кремній випадає в осад під золотом, твердіє і далі росте у вигляді нанониток. Тобто перенасичення розплаву краплі призводить до кристалізації кремнію на межі поділу розплав-тверде тіло.

До переваг даного підходу слід віднести можливість бути адаптованим до будь-якої технології подачі газової суміші з цільовим компонентом — хімічне газофазне осадження (Chemical Vapor Deposition – CVD), імпульсна лазерна абляція (Pulsed Laser ablation – PLA), молекулярно-променева епітаксія (Molecular Beam Epitaxy – MBE), термічне випаровування (Thermal Evaporation). Ще однією перевагою даного методу є можливість одержання нанониток з діаметром 10 нм та менше. До недоліків слід віднести відносну складність процесу та неможливість одержати високу поверхневу густину нанониток, оскільки їх діаметр завжди дещо більший, аніж розмір НЧ золота. Також до обмежень даного методу слід віднести наявність високотемпературних процесів, що спричиняють дифузію атомів золота вглиб нанониток, створюючи додаткові енергетичні рівні всередині забороненої зони кремнію (пастки). Дані недоліки усунені частково або повністю в інших методах одержання SiNWs.

Метод літографії з травленням (Lithography and Etching)

полягає в тому, що за допомогою літографії задається конфігурація масиву нанониток в площині, а за допомогою травлення забезпечується тривимірність цієї конфігурації (Рис. 3). Різновиди літографічних процесів, що можуть бути використані при створенні SiNWs: УФ літографія (UV Lithography), електронно-променева літографія (Electron Beam Lithography – EBL) та нанодруківана літографія (Nanoimprint Lithography – NIL) [37]. Різновиди травлення, які можуть бути використані при створенні нанониток: хімічне травлення (Chemical Etching) та реактивне йонне травлення (Reactive-Ion Etching – RIE) [38]. Послідовність операцій в даному методі є наступною. Спершу на поверхню матеріалу, в якому необхідно створити тривимірний рисунок (шар SiO₂), наноситься світлочутливий полімерний шар (фоторезист). Далі фоторезист зазнає опромінення крізь фотошаблон. Після експонування видаляються або засвічені ділянки фоторезисту (позитивний фоторезист), або незасвічені ділянки фоторезисту (негативний фоторезист). Далі відбувається травлення цільового шару в утворених вікнах фоторезисту. Завершується процес фотолітографії видаленням залишків фоторезисту [32]. До недоліків методу літографії з травленням слід віднести складність синтезу цільового масиву нанониток з діаметром в кілька нм, щоб проявився квантово-розмірний ефект, а також потреба в спеціальному обладнанні високої вартості.

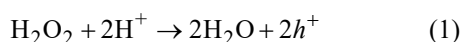
Метало-стимульоване хімічне травлення

(MACE) є різновидом рідинного хімічного травлення, що дає змогу одержати кремнієві нанонитки з високим аспектним відношенням (Рис. 4). Даний метод полягає в тому, що нанесені на його поверхню благородні метали каталізують процес утворення дірок від хімічного окисника, які тоді інjektуються у валентну зону напівпровідника, призводячи до його розчинення та утворення витравлених структур поблизу металевого каталізатора. Отже, під час технологічної реалізації методу MACE металеві наночастинки (НЧ), наприклад, срібла, осаджуються на поверхні кремнію, під якими виникає хімічне травлення кремнієвого матеріалу з утворенням порожнин, а між ними формуються одновимірні наноструктури (нанонитки) [39].

Ключову роль в процесі розчинення кремнію в методі MACE відіграють дірки. Дірки походять від відновлення перекису водню: через велику відмінність між електрохімічними потенціалами H₂O₂ та

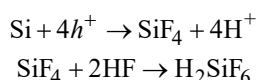
Si, перекис водню віддає у валентну зону кремнію кілька дірок навіть за відсутності каталізатора. Однак швидкість такого травлення становить лише кілька нм за годину. Наявність каталізатора прискорює процес відновлення перекису водню і значно збільшує кількість інжекттованих дірок, забезпечуючи процесу анізотропність.

Згідно загальноприйнятої моделі MACE, спочатку окисник переважно відновлюється на поверхні металевого каталізатора, перетворюючись на воду та інжектуючи дірки крізь межу поділу метал-напівпровідник у приповерхневу область напівпровідника. Ця частина процесу MACE описується наступним хімічним рівнянням [40]:

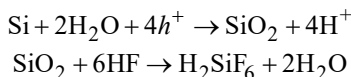


В літературних джерелах для опису стадії розчинення кремнію запропоновано декілька моделей.

- 1) Розчинення кремнію здійснюється через утворення проміжного з'єднання SiF_4 , яке далі розчиняється у плавиковій кислоті, з утворенням кремнійфторостиводневої кислоти [32]:



- 2) Розчинення кремнію здійснюється через його окислення та наступне розчинення оксиду кремнію у плавиковій кислоті з утворенням кремнійфторостиводневої кислоти [32]:



- 3) Пряме розчинення кремнію до кремнійфторостиводневої кислоти, що супроводжується виділенням водню [32]:

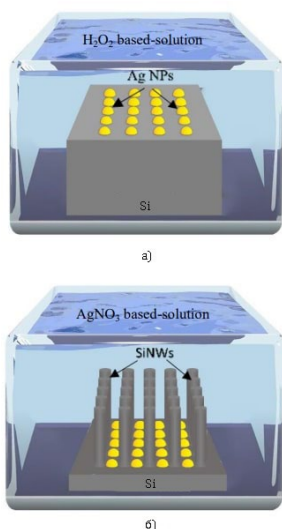
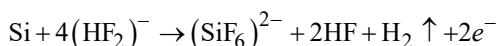


Рис. 4 Схематична ілюстрація процесу синтезу SiNWs методом MACE: перша стадія (а), друга стадія (б) [30]

До переваг методу метало-стимульованого хімічного травлення відносять простоту виконання, низьку вартість та можливість синтезувати наноструктури з високим аспектним відношенням. До недоліків MACE методу слід віднести можливе потрапляння металевих домішок каталізатора до підкладки з нанонитками, що погіршує характеристики електронних приладів на їх основі, а також низьку контрольованість розподілу їх по поверхні пластини.

III. ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК

A. Сенсори парів етанолу

Етанол — летка органічна сполука, яка має дуже широке застосування в наукових лабораторіях, фармацевтичній, медичній та харчовій промисловості [41], [42]. Тривалий вплив навіть низьких концентрацій парів етанолу може спричинити погіршення зору та слизової оболонки носа, викликати захворювання дихальних шляхів та нервової системи. Середовище з високою концентрацією етанолу може навіть спричинити смерть людини. Тому вміст етанолу у повітрі важливо контролювати на виробництві. Крім того, в разі керування автомобілем у стані алкогольного сп'яніння етанол може паралізувати роботу центральної нервової системи водія, що призводить до дорожньо-транспортної пригоди, завдаючи матеріальної шкоди та несучи ризики для здоров'я і життя людини. Тому другою важливою областю використання таких сенсорів є аналіз вмісту спиртів у подиху людини [42].

Стандартними методами визначення вмісту етанолу з високою точністю є рідинна хроматографія та мас-спектроскопія, однак таке обладнання має високу вартість та є непристосованим для портативного використання. Портативними аналогами є датчики етанолу на основі напівпровідників, однак їх застосування обмежене високими робочими температурами (300°C). Однією з найновіших розробок на сьогодні є датчики алкоголю на основі вуглецевих нанотрубок, однак такі прилади характеризуються порівняно низькою чутливістю та селективністю і великим часом відновлення. Також в сучасних розробках датчиків етанолу використовуються SiNWs через їх високе співвідношення сторін, що містять велику кількість дефектів, доступних для адсорбції молекул газу/пари. Крім того, цей матеріал має дуже розвинену порожнисту геометричну структуру, що сприяє підвищенню чутливості. З іншого боку, кремнієві нанодоти здатні працювати при кімнатній температурі завдяки своїй високій хімічній активності. Тому структури на основі SiNWs є привабливим матеріалом для створення газових сенсорів [42], [43].

За принципом дії сенсори етанолу на основі кремнієвих нанониток є резистивними [42] або ємнісними [18]. Кремнієві нанонитки для сенсорів етанолу були синтезовані методом двохстадійного MACE.

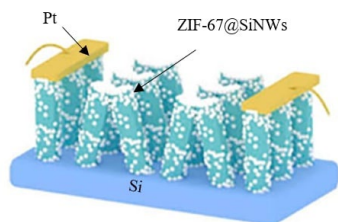


Рис. 5 Структура сенсора парів етанолу на основі ZIF-67@SiNWs [20]

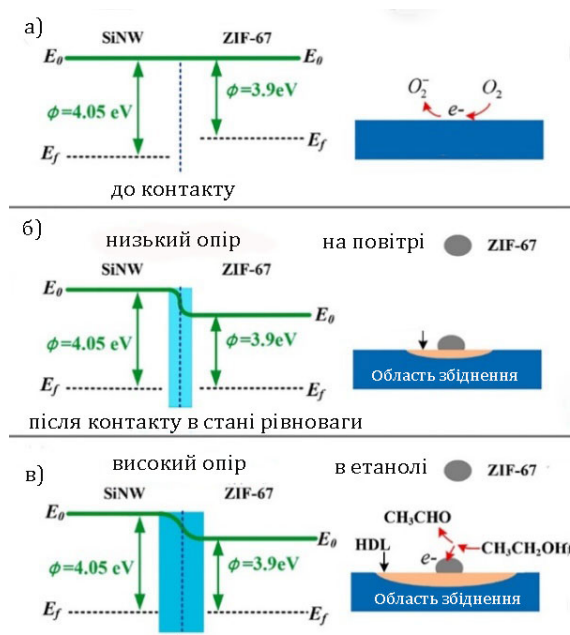


Рис. 6 Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора ZIF-67 в сенсорах парів етанолу на основі ZIF-67@SiNWs : до контакту (а), після контакту на повітрі (б), після контакту при подачі аналіту (в) [21]

Немодифікований масив кремнієвих нанониток проявляє низьку чутливість до парів етанолу. Щоб підвищити чутливість поверхні SiNWs, використовують різні модифікатори, наприклад, металлоорганічні каркасні структури (metal-organic frameworks – MOFs) [42], [43] та/або наночастинки благородних металів [43], а також вуглецеві нанотрубки [44]. MOFs являють собою мікропористі структури, які складаються з металевих іонів або кластерів, зв'язаних органічними лігандами, для утворення одно-, дво- та тривимірних структур. Зокрема в сенсорах етанолу на основі кремнієвих нанониток використовують такий різновид MOFs, як цеоліт імідазолату (Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), а саме: ZIF-67 [43] та ZIF-8 [42]).

Модифікацію кремнієвих нанониток цеоліт імідазолатом (ZIF-67@SiNWs) було отримано методом центрифугування [43]. Структура сенсора етанолу на основі модифікованого масиву SiNWs зображена на Рис. 5. Даний сенсор складається з газочутливої обла-

сті (масив кремнієвих нанониток, вкритих модифікатором ZIF-67) та електродної системи (два контактні майданчики Pt). Принцип дії даного сенсора полягає в тому, що при подачі аналіту (парів етанолу) опір нанониток значно зростає. Величина приросту опору визначається концентрацією аналіту: чим більша концентрація, тим більший опір сенсора. Газочутливі властивості структур ZIF-67@SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі зміною концентрації етанолу (0,25-200 ppm) за різної відносної вологості (25-85%) і температури 20°C [43].

Механізм впливу модифікатора ZIF-67 на електричні характеристики сенсора показано на Рис. 6. Даний механізм полягає в утворенні ізотипних гетеропереходів на поверхні нанониток, що збільшує ефективність електронних переходів. Після осадження ZIF-67 (*p*-типу) на поверхню SiNWs (*p*-типу) утворюється область збіднення основними носіями заряду (дірками) в приповерхневій області кремнію навколо модифікатора, адже робота виходу електрона ZIF-67 є меншою, ніж SiNWs. Це призводить до збільшення значення опору кремнієвого матеріалу. Подача етанолу (донорного газу) призводить до подальшого зменшення концентрації основних носіїв зарядів у приповерхневій області кремнію, а отже до більшого зростання опору. В результаті наявності модифікатора на поверхні нанониток призводить до зростання величини відгуку сенсора. Крім того, наявність розвиненої структури модифікатора призводить до зростання площі чутливої поверхні, а відтак величини чутливості сенсора. Також ZIF-67 є гідрофобним матеріалом, що дає змогу підвищити стабільність роботи приладу, навіть в умовах високої вологості [43].

Зокрема модифікація ZIF-67@SiNWs призвела до покращення чутливості сенсору майже в 12 разів порівняно з немодифікованим масивом кремнієвих нанониток (за рівня відносної вологості 25%). При вищому рівні вологості (65%) модифікований сенсор залишається чутливим до етанолу завдяки підвищеній вологостійкості модифікатора. Крім того, ZIF-67 забезпечив розширення динамічного діапазону відгуку з 2,5...20 ppm (для SiNWs) до 0,25...200 ppm (для ZIF-67@SiNWs). Дослідження селективності сенсору на основі структури ZIF-67@SiNWs показують, що даний сенсор практично нечутливий до водню та метану і в незначній мірі проявляє чутливість до парів ацетону, метанолу та ізопропанолу, однак цей відгук щонайменше втричі менший, ніж відгук на етанол. Також досліджувалась короткотривала та довготривала стабільність роботи сенсоров до дії етанолу (концентрація 10 ppm) в чотирьох безперервних циклах відгуку-відновлення та протягом місяця відповідно. Було показано, що після чотириразового циклювання динамічні характеристики сенсора не зазнали змін, а після випробування протягом місяця сигнал сенсора змінився на 4%, що свідчить про покращені характеристики стабільності приладу [43].

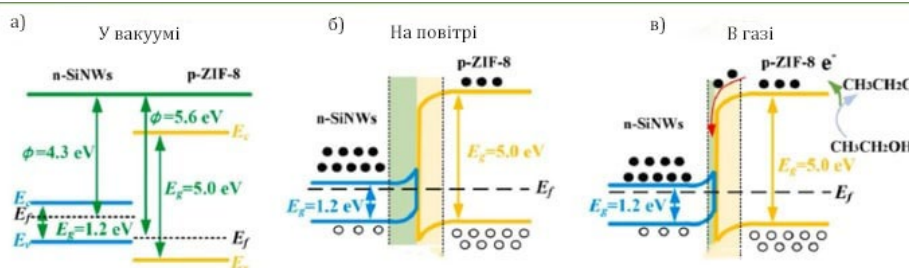


Рис. 7 Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора ZIF-8 в сенсорах парів етанолу на основі ZIF-8@SiNWs: у вакуумі до контакту (а), після контакту на повітрі (б), після контакту при подачі аналіту (в) [42]

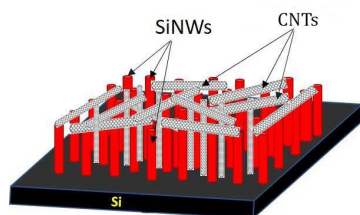


Рис. 8 Структура сенсора парів етанолу на основі MWCNTs/SiNWs [22]

Модифікація кремнієвих нанодротів цеоліт імідазолатом здійснювалась не лише з утворенням ізотипних, а й анізотипних гетеропереходів. Для цього між кремнієвим матеріалом (p-типу провідності) та модифікатором (p-типу провідності) наносять срібні наночастинки, які в приповерхневому шарі кремнію викликають інверсію електропровідності (n-тип провідності). В результаті на межі поділу ZIF-8@SiNWs утворюється *p-n*-гетероперехід [42]. Внаслідок меншої роботи виходу електронів з SiNWs порівняно із ZIF-8, електрони переходять до модифікатора, формуючи по обидва боки переходу області збіднення основними носіями заряду: електронами зі сторони Ag@SiNWs та дірками зі сторони модифікатора. При поглинанні етанолу має місце інжекція електронів до кремнію, в результаті чого його опір падає. Таки чином, принцип дії даного сенсора полягає в тому, що при подачі аналіту (парів етанолу) опір нанониток значно зменшується. Величина зменшення опору визначається концентрацією аналіту: чим більша концентрація, тим менший опір сенсора. Механізм дії модифікатора зображено на Рис. 7 [19].

Модифікацію кремнієвих нанониток сріблом (Ag@SiNWs) здійснювали шляхом відновлення Ag⁺ під дією глюкози на поверхні SiNWs. Модифікація кремнієвих нанодротів цеоліт імідазолатом здійснювалась методом центрифугування [19].

Газочутливі властивості структур ZIF-8&Ag@SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі зміною концентрації етанолу (0,125–50 ppm) за різної відносної вологості (25–85%) і температури 20°C. Було показано, що наявність даної модифікації поверхні кремнієвих нанониток призвела

до ультрачутливого відгуку таких сенсорів: мінімальна межа визначення концентрації етанолу становила всього 5,45 ppb. Також модифікація значно покращила час відгуку/відновлення сенсора: 5,5 та 45 с відповідно при дії етанолу з концентрацією 10 ppm. Дослідження селективності сенсору на основі структури ZIF-8&Ag@SiNWs відбувалося при подачі 10 ppm метану, ацетону, метанолу, ізопропанолу та етанолу. Було встановлено, що даний сенсор є чутливим до парів етанолу (опір змінився в 2,9 разів), в значно меншій мірі проявляє чутливість до парів ацетону, метанолу та ізопропанолу (в 1,3–1,81 разів) та є нечутливим до метану (опір чутливого елемента не зазнає змін) [19].

Також для модифікації кремнієвої поверхні використовують вуглецеві нанотрубки через їх високе співвідношення сторін, що мають велику кількість дефектів, доступних для адсорбції молекул газу/пари. Крім того, порожниста структура даного матеріалу сприятлива для підвищення чутливості та зниження робочої температури сенсорів.

Модифікацію кремнієвих нанониток багатопористими вуглецевими нанотрубками (MWCNTs/SiNWs) було отримано шляхом крапельного нанесення. На Рис. 8 показана схематична будова виготовленої наноструктури MWCNTs/SiNWs [44]. Принцип дії даних сенсорів полягає у зміні опору чутливого елемента при дії аналіту: чим більша концентрація етанолу, тим більшим є опір чутливого елемента.

Механізм чутливості сенсора до етанолу полягає в наступному. Відомо, що провідність напівпровідникового матеріалу залежить від двох змінних параметрів — концентрації та рухливості носіїв заряду. Оскільки між молекулами спирту та вуглецевими нанотрубками виникають сили Ван-дер-Ваальса, тобто поглинання аналіту здійснюється по механізму фізичної адсорбції, то зміна провідності чутливого елемента може бути викликана лише зміною рухливості носіїв заряду. Зміна в концентрації носіїв заряду має місце за наявності хімічної адсорбції. Таким чином, подача етанолу призводить до зростання опору чутливого елемента внаслідок зниження рухливості носіїв заряду в ньому [44].

Дослідження газочутливих характеристик структури MWCNTs/SiNWs показали, що при впливі парів спирту концентрації 1 ppm відгук датчика збільшується на 38%. При цьому чисельне значення

чутливості, яка визначалась як R_g/R_a , становило 1,42. Було показано, що сенсор має дуже короткий час відновлення ~ 5 с без додаткового нагріву, причому відновлення відбувається до свого початкового стану. Висока швидкодія сенсорів пояснюється тим, що фізична абсорбція потребує незначної енергії активації ($<0,1$ eV). Тому відгук на аналіт має місце за кімнатної температури, а час відгуку та відновлення досить малі [44]. Модифікація вуглецевими нанотрубками також забезпечила сенсорну довготривалу стабільність, яка була досліджена протягом 20 днів. В межах зазначеного періоду змін у відгуку сенсора не спостерігалось. Дослідження селективності сенсора на основі структури MWCNTs/SiNWs показують, що даний сенсор є нечутливим до рівня відносної вологості 49%, і в незначній мірі проявляє чутливість до парів ацетону, однак цей відгук щонайменше шестеро менший, ніж відгук на етанол [44].

Також для виявлення етанолу можна використовувати ємнісний тип сенсорів на основі SiNWs [18]. Кремнієві нанонитки були отримані шляхом гідротермічного травлення кремнієвих пластин у розчині фтористоводневої кислоти, що містить нітрат заліза. Сенсор складався з газочутливого шару SiNWs та електродів у вигляді плоскопаралельного конденсатора, який складався з алюмінієвої гребінки з фронтальної сторони і суцільного алюмінієвого шару з тилу (Рис. 9).

Принцип дії сенсора полягав у тому, що при зростанні концентрації аналіту ємність сенсора збільшувалась. Механізм чутливості до етанолу обумовлений збільшенням відносної діелектричної проникності масиву кремнієвих нанониток при подачі аналіту, спричиненої поступовим заповненням парою етанолу проміжків між нанонитками та фізичною адсорбцією молекул етанолу їх на стінках. Дійсно, відносна діелектрична проникність етанолу становить 25,8, що набагато вище ніж у повітря та кремнію, тому такі сенсори характеризуються значним відгуком. Це означає, що діапазон зміни інтегральної діелектричної проникності SiNWs через заповнення етанолом є дуже великим, а тому межі виявлення концентрації

даного аналіту може бути додатково розширена. Дослідження ємнісного типу сенсорів на основі SiNWs показали, що при зміні концентрації етанолу від 0 до 500 ppm було досягнуто збільшення ємності на понад 430% на частоті сигналу 200 Гц. Час відгуку і час відновлення становив 15 і 30 с відповідно (при концентрації етанолу 50 ppm). Покращення часу відгуку і відновлення в порівнянні з пористим кремнієм пов'язано з наявністю ефективних шляхів транспортування газу в структурі SiNWs (доріжки між нанониток). Дослідження довготривалої стабільності сенсора показало, що ємність залишалася майже незмінною протягом 40-тижневого вимірювання [31]. З Таблиця 1 видно, що різні модифікації поверхні SiNWs позитивно впливають на основні характеристики сенсорів. Зокрема всі модифікації значно розширюють величину робочого діапазону з 20-40 ppm до 0,125-500 ppm. Це розширення збільшує можливість використання даних сенсорів в побуті, адже концентрація в 200 ppm відповідає 0,6 г алкоголю на літр у крові людини. Також всі модифікації поверхні SiNWs покращили відгук сенсора з 1,2 до 1,5-8,57. Порівнюючи з газочутливою плівкою оксиду цинку, можна зазначити, що використання кремнієвих нанониток значно зменшує робочі температури (з $200^\circ - 300^\circ$ до 20° C). Структури MWCNTs/SiNWs в порівнянні з чистими MWCNTs показали не лише більшу величину відгуку, але набагато кращий час відгуку і відновлення.

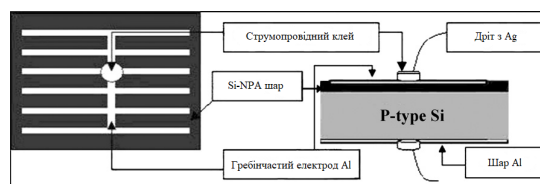


Рис. 9 Структура ємнісного сенсора парів етанолу на основі SiNWs [18]

ТАБЛИЦЯ 1 РОБОЧІ ПАРАМЕТРИ СЕНСОРІВ ЕТАНОЛУ НА ОСНОВІ SiNWs

Матеріал сенсора	Принцип дії	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відгуку / час відновлення, с	Робоча температура, °C	Посилання
			Концентрація аналіту, ppm	R_g / R_a			
MWCNTs/SiNWs	Резистивний	—	1	1,42	3/5	20	[44]
ZIF-67@SiNWs	Резистивний	0,25–200	200	8,57	6/36	20	[43]
ZIF-8&Ag@SiNWs	Резистивний	0,125-50	50	6,46	20/48	20	[42]
Ag@SiNWs	Резистивний	5-50	50	1,5	—/—	20	[42]
SiNWs	Резистивний	10-20	20	1,2	—/—	20	[42]
SiNWs	Ємнісний	0-500	50	0,2	15/30	20	[41]
MWCNTs/ZnO	—	20-30 000	—	—	4/20	200-320	[45]
фторовані MWCNTs	—	50-400	—	1,13	95/227	20	[21]



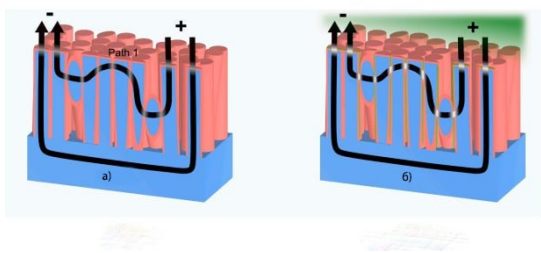


Рис. 10 Структура сенсора парів нафти на основі SiNWs: до подачі аналізу (а), після подачі аналізу (б) [19]

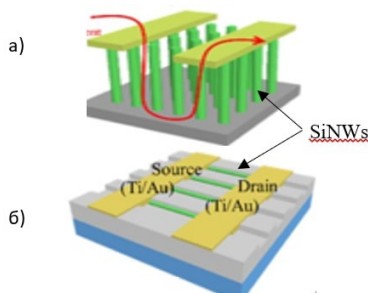


Рис. 11 Структура сенсора аміаку на основі SiNWs резистивного (а) та транзисторного (б) виду [46]

В. Сенсори парів нафти

Сира нафта та пари нафтових дистилатів є серйозною проблемою в сфері безпеки інфраструктури нафтової та нафтохімічної промисловості. Випадкові витіки нафти чи її парів із резервуарів для зберігання або неконтрольоване проникнення повітря в такі резервуари можуть спричинити великі екологічні катастрофи, вибухи з великою кількістю людських жертв та важкі фінансові наслідки. Тому в резервуарах для зберігання нафти потрібно постійно підтримувати концентрацію парів сирої нафти поза діапазоном займання 10000-60000 ppm [19]. Зазвичай, використовуються три типи сенсорів вуглеводневих газів: електрокаталітичні, металооксидні та інфрачервоні сенсори. Перші два типи сенсорів мають обмежене використання через нездатність працювати в середовищі з дефіцитом кисню та високі робочі температури (від 200° до 500°С). Сенсори на основі інфрачервоного випромінювання мають кращі характеристики, але вони відносно дорогі та потребують періодичного обслуговування вхідного вікна для забезпечення належної роботи. Кремнієві нанодірки є перспективними наноструктурами для створення сенсорів парів нафти завдяки їх високому співвідношенню площі поверхні до об'єму та покращеним електронним властивостям, що дають змогу працювати за значно нижчих температур та забезпечують покращену чутливість приладів.

Структурно сенсор парів нафти на основі SiNWs складається з газочутливої області (масив кремнієвих наноніток) та електродної системи (два контактні майданчики Ag/Al) (Рис. 10). Принцип роботи датчика полягає у вимірюванні за певної температури зміни його електричного опору: при зростанні концен-

трації аналізу опір приладу зростає. Це пов'язано з адсорбцією молекул парів нафти на SiNWs, розташованих між двома електричними контактами. Масив кремнієвих наноніток являє собою паралельні наностовпчики кремнію з окисленою поверхнею, що доторкаються один до одного бічною поверхнею. В результаті рух електронів між електродами здійснюється або вздовж крайніх наностовпчиків, а далі через підкладку, або впоперек наностовпчикам (Si-SiO_x-Si...-Si-SiO_x-Si) по стрибковому / тунельному механізму (Рис. 11, а). При поглинанні парів нафти висота потенціальних бар'єрів на оксидному з'єднанні зростає, що зменшує ймовірність і тунелювання, і стрибкового механізму руху вільних носіїв заряду (Рис. 11, б). Це означає, що для заданої напруги електричний струм зменшується, а отже, опір сенсора збільшується [19].

SiNWs були синтезовані за допомогою методу метало-стимульованого хімічного травлення. Для створення сенсорів парів нафти використовувався кремній діркового типу з питомим опором підкладки ~ 1–10 Ом·см [19].

Відгук такого сенсора визначався як $\Delta R / R_0$ і становив 0,35 при 20°С. Було показано, що температура вимірювання прямо корелює з кількістю вуглецю у вуглеводневих адсорбатах. Так, за кімнатної температури, коли нафтові пари збагачені молекулами легких вуглеводнів ($nC \leq 7$), цикли адсорбції-десорбції є квазіоберненими. За вищої температури (70°С), коли пари значною мірою містять важчі молекули вуглеводнів ($nC > 7$), має місце дрейф опору сенсору з часом. Час відгуку оцінюється приблизно в 20 с, а час відновлення — в 30 с. Робочий діапазон сенсору склав від 250 до 23500 ppm, що включає в себе нижню межу займання (10000 ppm) [19].

С. Сенсори парів формальдегіду

Формальдегід (НСНО) — це безбарвний горючий газ, який виділяє різкий запах навіть у невеликих кількостях. Даний газ є небезпечним для здоров'я людини, особливо в закритих приміщеннях: може викликати головний біль, нудоту, подразнення слизової оболонки та дихальних шляхів. Використовується в різних галузях промисловості (хімічній, меблевій, текстильній, будівельній, медичній тощо), тому є потреба у контролі за його витіканням [47]. Крім того, формальдегід є токсичною леткою органічною сполукою (ЛОС), що виділяється з предметів та конструкцій в закритому приміщенні, наприклад, в новобудові. Оскільки даний ЛОС має канцерогенні властивості, то несе велику загрозу здоров'ю та життю людини. Тому є потреба у розробці портативних сенсорів для аналізу безпеки оточуючого середовища у житлі людини чи на робочому місці. Верхня допустима межа концентрації формальдегіду, встановлена Національним інститутом безпеки та гігієни праці, становить 0,1 ppm у житловому приміщенні та 1 ppm у промисловому цеху [48]. Також НСНО — це природна молекула, яку людський організм виробляє в невеликих кількостях. Рівень концентрації формальдегіду в подиху людини є біомаркером ряду інфек-

ційних захворювань [20]. Тому є потреба у розробці біомедичних сенсорів подиху, які реагують на цей газ.

На сьогодні, для детектування формальдегіду використовуються високоточні методи рідинної хроматографії та спектроскопії [47]. Однак дані методи мають обмеження щодо портативного використання та моніторингу в режимі реального часу через їхні громіздкі розміри та складність процесу аналізу. У портативному виконанні використовуються оксидні матеріали (наприклад, In_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2) [47]. Такі сенсори є високочутливими до концентрацій аналіту на рівні одиниць ppm, в той час як є нагальна потреба в детектуванні значно менших концентрацій даного ЛОС (на рівні одиниць-десятків ppb). Зокрема кремнієві нанонитки можуть бути хімічно модифіковані, дозволяючи іммобілізувати матеріали, що додатково підвищують ефективність сенсорного пристрою, тому вони є перспективним матеріалом для створення портативних сенсорів формальдегіду.

Структурно сенсори формальдегіду на основі немодифікованих SiNWs складаються з газочутливої області (масиву кремнієвих нанониток n-типу) та електродної системи (Ti/Ni). За принципом дії такі сенсори є резистивними: при подачі аналіту опір нанониток значно спадає. Величина зменшення опору визначається концентрацією аналіту: чим більша концентрація, тим менший опір сенсора. Механізм чутливості пояснюється тим, що коли сенсор знаходиться на повітрі, його опір буде великим через хемосорбцію кисню. Відомо, що кисень є акцепторним газом, тобто захоплює електрони з матеріалу та утворює в ньому приповерхневу збіднену область. Коли датчик піддається впливу НСНО, даний газ реагує з O^- і O^{2-} і вивільняє електрони в приповерхневий шар, що призводить до зменшення опору [47].

Для створення сенсорів формальдегіду використовувався кремній електронного [20], [48] та діркового [48] типу провідності з питомим опором для $n \sim 0,005 - 0,02 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і $p \sim 0,001 - 0,005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [47] та $1,0 - 10,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [48]. Зокрема було встановлено вплив типу підкладки на робочі характеристики сенсорів формальдегіду: кремній електронного типу забезпечує приладу значно кращі робочі характеристики [47]. SiNWs були виготовлені за допомогою одно- або двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення [20], [47].

З метою покращення робочих характеристик сенсорів запропоновано наступні варіанти модифікацій поверхні кремнієвих нанодротів: за допомогою оксидних матеріалів (ZnO@SiNWs [20]) та відновленого оксиду графену ($r\text{GO@SiNWs}$ [47], [48]). Механізм впливу модифікаторів полягає в тому, що на межі SiNWs і модифікатора утворюється гетероперехід із зоною збіднення. Тому при поглинанні донорного газу опір пристрою значно зменшується. Також модифікатори використовуються для отримання більш розвиненої газочутливої поверхні. Таким чином,

модифікатори покращують чутливість та розширюють концентраційний робочий діапазон приладів.

Щоб отримати модифікацію кремнієвих нанониток відновленим оксидом графену ($r\text{GO}@n\text{-SiNWs}$), спочатку було отримано оксид графену модифікованим методом Хаммера, а далі крапельним методом GO був нанесений на поверхню SiNWs, після чого GO@SiNWs було відновлено в атмосфері H_2 / Ar [47]. В іншому способі синтезу $r\text{GO}@n\text{-SiNWs}$, оксид графену також був синтезований модифікованим методом Хаммера, але виготовленні SiNWs були зрізані і додані до розчину GO з подальшим його відновленням. Одержана суміш наносилась на керамічну підкладку з контактами [47].

Модифікація кремнієвих нанониток за допомогою $r\text{GO}$ призвела до покращення чутливості сенсору більш, ніж в 2 рази при концентрації 10 ppm НСНО: опір зменшився при подачі аналіту в 6,4 та 2,5 рази для модифікованого та немодифікованого масиву $n\text{-SiNWs}$ відповідно. Крім того, модифікація за допомогою $r\text{GO}$ забезпечила розширення динамічного діапазону відгуку з 2,5...20 ppm (для $n\text{-SiNWs}$) від 0,1 до 35 ppm (для $r\text{GO}@n\text{-SiNWs}$). Дослідження селективності сенсору на основі структури $r\text{GO}@n\text{-SiNWs}$ показують, що даний сенсор малочутливий до толуолу, ксилолу та аміаку (з чутливістю 1,4-1,5) і в кращій мірі проявляє чутливість до парів ацетону, метанолу і етанолу (з чутливістю 2,8-3,1), однак цей відгук щонайменше в 2 рази менший, аніж відгук до НСНО. Така висока селективність зумовлена тим фактом, що формальдегід серед інших ЛОС найбільш легко окислюється на поверхні сенсора, викликаючи значне зниження опору. Сенсор показав гарний час відгуку / відновлення, який становить 30 с / 10 с. Також досліджувалась стабільність роботи сенсорів до дії НСНО (концентрація 10 і 1 ppm) протягом 6 днів, в результаті чого чутливість змінилась на менш, ніж 5% [47].

Були розроблені сенсори формальдегіду, що працюють як за кімнатної температури [20], так за підвищеної температури (до 300°C) [47]. Зокрема відгук нанокompозитного сенсора $r\text{GO@SiNWs}$, що працює за кімнатної температури, визначався як відношення опорів у присутності аналіту та на повітрі і становив $\sim 0,99$ при концентрації формальдегіду 1 ppm. Також сенсор показав гарний час відгуку 30 с, але час відновлення досить великий 3 хв [47]. При підвищенні робочої температури до 300°C вдалося значно покращити величину відгуку до аналіту: опір зменшився більш, ніж у 6 разів за концентрації НСНО 10 ppm [47].

Також для модифікації поверхні SiNWs в сенсорах формальдегіду можна використовувати оксид цинку у вигляді наноквіток, що синтезуються золь-гель методом, а наносяться на SiNWs методом занурення [20].



Таблиця 2 Робочі параметри сенсорів формальдегіду на основі SiNWs

Матеріал Сенсора	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відгуку / час відновлення, с	Робоча температура, °C	Посилання
		Концентрація аналіту, ppm	Rg / Ra			
SiNWs	—	10	2,5	11/—	300	[47]
ZnO@SiNWs	0,01-1000	0,01	1,27	19/14	20	[20]
rGO@p-SiNWs	0,1-100	1	1,01	30/3	25	[48]
rGO@n-SiNWs	5-50	10	6,4	13/—	300	[47]
ZnO/nanofiber	100-1000	100	12,61	31/17	25	[49]

Газочутливі властивості структур ZnO/SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору під впливом HCHO, а відгук датчика розраховувався як R_0 / R_{HCHO} і становив 1,27. Було показано, що наявність даної модифікації на поверхні кремнієвих наноноток призвела до ультрочутливого відгуку таких сенсорів: мінімальна межа визначення концентрації формальдегіду становила всього 0,01 ppm. Також модифікація значно покращила час відгуку/відновлення сенсора: 19 с та 14 с відповідно при дії формальдегіду з концентрацією 10 ppb. Сенсор на основі ZnO@SiNWs продемонстрував високу повторюваність параметрів, а саме: майже ідентичний відгук до концентрації аналіту 1 ppm протягом 10 днів. Дослідження селективності сенсору на основі структури ZnO@SiNWs були проведені в присутності 1 ppm концентрації різних аналітів, таких як метанол, етанол, ацетон і циклогексан. Було встановлено, що даний сенсор є чутливим до парів формальдегіду (з чутливістю 1,2), в значно меншій мірі проявляє чутливість до парів ацетону, метанолу та етанолу (з чутливістю 0,5-0,7) та є майже нечутливим до метану (з чутливістю 0,1) [20].

З Таблиця 2 видно, що різні модифікації поверхні SiNWs позитивно впливають на основні характеристики сенсорів. Зокрема всі модифікації значно розширюють величину робочого діапазону до 0,01-1000 ppm. Також модифікатори зменшили робочу температуру сенсорів до 20°C, що дає можливість використання даних сенсорів в побуті. Також всі модифікації поверхні SiNWs покращили відгук сенсора з 2,5 до 8,57. Порівнюючи з газочутливою плівкою оксиду цинку, можна зазначити, що використання кремнієвих наноноток значно зменшує час відгуку (з 31 до 11 с.).

D. Сенсори аміаку

Аміак — токсичний газ із різким запахом, що виділяється в промислових і природних процесах. Вдихання аміаку шкідливе для здоров'я людини, воно може спричинити ураження шкіри, очей, слизової оболонки органів дихання і навіть викликати набряк легенів та смерть у разі тривалого впливу. Тому виникає потреба в розробці високочутливих сенсорів NH₃ для моніторингу повітря в промисловості, медицині, військовій галузі та житловому приміщенні. На сьогодні розроблено сенсори аміаку на основі металооксидних напівпровідникових матеріалів,

які потребують високої робочої температури (200–450°C). Завдяки високому співвідношенню поверхні до об'єму та хімічній активності бічних стінок масив кремнієвих одновимірних структур може бути використаний в NH₃-сенсорах, що працюють за кімнатної температури.

За принципом дії NH₃-сенсори на основі кремнієвих наноноток бувають резистивного [21], [50] та транзисторного виду (на основі польового транзистора) [32]. Структурно сенсори аміаку резистивного типу складаються з газочутливої області (масиву кремнієвих наноноток) та електродної системи (два контактні майданчики Ti-Ni) (Рис. 11, а). Принцип дії такого сенсора полягає в збільшенні опору сенсора при збільшенні концентрації аналіту. NH₃-сенсор на основі польового транзистора містить наступні частини: стік і витік (Ti/Au), газочутлива область – канал (планарно розташовані SiNWs), підзатворний діелектрик (SiO₂), тильний затвор (p⁺-кремнієва підкладка) (Рис. 11, б). Принцип дії даного сенсора полягає в зменшенні струму каналу при збільшенні концентрації аміаку.

Для створення даних сенсорів використовувався кремній діркового типу провідності з питомим опором 1–10 Ом·см [21], [46]. SiNWs для таких сенсорів були виготовлені за допомогою одно- або двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення [21], [50] та методом планарного вирощування за схемою тверда речовина-рідина-тверда речовина (IPSLs) [46].

Газочутливі властивості SiNWs в сенсорах резистивного типу оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі зміною концентрації аміаку (10–100 ppm) при температурі 20°C [21]. Чутливість визначалася як

$$\text{як } \frac{(R_g - R_a)}{R_a} \cdot 100\% \text{ при концентрації NH}_3$$

100 ppm і становила 99%. Час відгуку і відновлення становив 68 та 210 с відповідно. Дослідження селективності проводили для чотирьох різних газів, а саме: хлороформу, аміаку, етанолу і ацетону при концентрації газів 100 ppm за кімнатної температури. Було встановлено, що сенсор майже не проявляє чутливості до хлороформу, етанолу ацетону (чутливість 1-7%), на відміну до аміаку (чутливість 99%), що свідчить про велику селективність приладу [21].



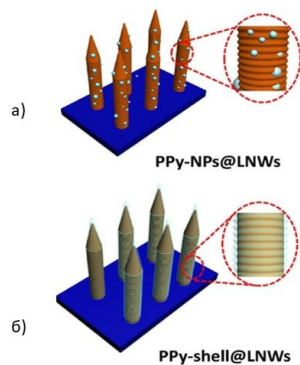


Рис. 12 Структура сенсора аміаку на основі PPy-NPs@LNWs (а) та PPy-shell@LNWs (б) [50]

З метою покращення робочих характеристик сенсорів запропоновано модифікувати поверхню кремнієвих нанодротів за допомогою провідного полімеру поліпіролу (PPy), що наноситься у вигляді оболонки (PPy-shell) або наночастинок (PPy-NPs) на поверхню масиву кремнієвих нанониток з низькою щільністю розподілу по поверхні (LNWs) (Рис. 12) [50].

Щоб здійснити модифікацію кремнієвих нанониток провідним полімером поліпіролу (PPy-shell@LNWs та PPy-NPs@LNWs), спочатку потрібно було отримати масив кремнієвих нанониток з низькою щільністю розподілу по поверхні (LNWs). Відомо, що немодифіковані SiNWs, отримані методом MACE, настільки близько розташовані один до одного, що внаслідок сил Ван дер Ваальса доторкаються своїми бічними стінками. Це не дає можливості нанести модифікатор на всю поверхню бічних стінок. Для цього був проведений подвійний процес MCXT. Далі для виготовлення нанокompозиту PPy-shell@LNWs було використано газофазну полімеризацію мономерів піролу на поверхні SiNWs. Нанокompозит PPy-NPs@LNWs був виготовлений методом рідинної полімеризації мономерів піролу на поверхні SiNWs. Зовнішній вигляд модифікованого масиву кремнієвих нанониток наведено на Рис. 12.

Механізм роботи модифікатора PPy-shell@LNWs (Рис. 13) полягає в тому, що у місці контакту PPy і SiNWs утворюється гетероперехід з областю збагачення основними носіями заряду (HAL) і областю збіднення основними носіями заряду (HDL) всередині SiNWs та PPy відповідно. У NH₃-датчику на основі композиту PPy-shell@LNWs є два канали електропровідності — оболонка поліпіролу і область

HAL в кремнії, які можуть бути промодульовані під дією адсорбції аміаку. Під впливом донорного газу NH₃ обидва канали провідності будуть значно зменшені через інжекцію електронів, що призводить до значного збільшення опору. У NH₃-датчику на основі композиту PPy-NPs@LNW працює інша модель провідності з домінуючим каналом провідності вздовж HAL на поверхні SiNWs. На межі поділу наночастинок поліпіролу та кремнію формуються нанорозмірні області накопичення дірок (HAR). В результаті адсорбції NH₃ на відкритій поверхні SiNWs має місце інжекція електронів, що зменшує товщину провідного каналу HAL, збільшуючи опір датчика. Наявність областей HAR в околі наночастинок поліпіролу, дає додатковий вклад в зміну опору датчика в результаті впливу аміаку порівняно з немодифікованим масивом нанониток. Однак цей вплив є значно меншим по величині, ніж у випадку модифікації за допомогою суцільної оболонки поліпіролу.

Газочутливі властивості структур PPy-shell@LNWs та PPy-NPs@LNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору під впливом NH₃ ($(R_g - R_a) / R_a$). Було показано, що використання суцільної оболонки PPy призводить до більш вираженого посилення відгуку, ніж наночастинок PPy, порівняно з немодифікованими SiNWs: PPy-shell@LNWs і PPy-NPs@LNWs демонструють приблизно в 27 і 6 разів збільшення відгуку відповідно (при дії 10 ppm NH₃). Було показано, що наявність даної модифікації на поверхні кремнієвих нанониток призвела до покращення короткочасової стабільності, про що свідчить повне відновлення опору датчика до початкових значень після 5 робочих циклів. Це обумовлено формуванням нещільної структури кремнієвих нанониток, що забезпечує вільний доступ для газового обміну. Модифікація PPy-shell@LNWs реагує на розріджений NH₃ з концентрацією всього 130 ppb, що набагато нижче, ніж рівень токсичності для людини 25 ppm. Селективність сенсорів досліджувалася шляхом порівняння їх відгуку за кімнатної температури на 500 ppm сторонніх газів (H₂, метан, метанол, етанол і ацетон) та відгуком на цільовий аналіт (аміак) з концентрацією 5 ppm. Сенсори продемонстрували в 14 разів більшу чутливість при впливі 5 ppm NH₃, ніж до 500 ppm інших газів [50].

Сенсори резистивного типу зазвичай є громіздкими та мають обмежену чутливість через відсутність функції підсилення сигналу порівняно з датчиками на польових транзисторах (FET).

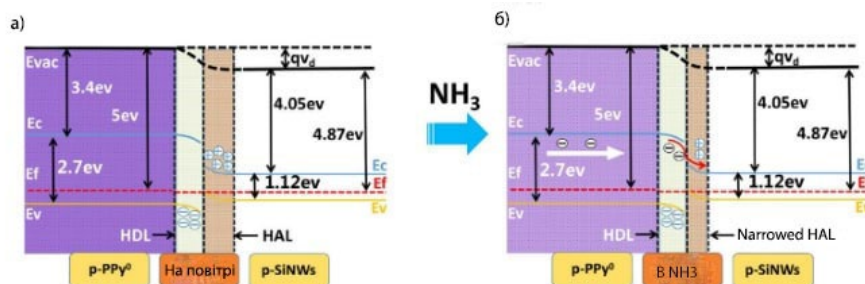


Рис. 13 Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора PPy в сенсорах парів аміаку на основі PPy-shell@LNWs: на повітрі (а), після подачі аналіту (б) [46]

ТАБЛИЦЯ 3 РОБОЧИ ПАРАМЕТРИ СЕНСОРІВ АМІАКУ НА ОСНОВІ SiNWs

Матеріал	Принцип дії	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відгуку / час відновлення, с	Робоча температура, °C	Посилання
			Концентрація аналіту, ppm	$\frac{Rg - Ra}{Ra} \cdot 100\%$			
SiNWs	Резистивний	10-100	10	—/99	68/210	25	[21]
PPy-NPs@LNWs	Резистивний	1-500	10	2,4/—	—/—	20	[50]
PPy-shell@LNWs	Резистивний	0,136-500	10	10,1/—	—/—	25	[50]
SiNWs	Польовий транзистор	0.1-200	100	—/75	360/1440	25	[46]
ZnO	Польовий транзистор	—	20	—/1	100/200	180	[51]

Щоб отримати сенсор SiNWs-FET на основі планарно розташованих SiNWs, спочатку в шарі підзатворного діелектрику було сформовано канавки для каталізатора за допомогою променю плазми. Далі в області канавок відбувалося осадження смужок індію методом вакуумного випаровування, його обробка у водневій плазмі та відпал для утворення окремих крапель каталізатору. Потім зразки були завантажені в систему хімічного газофазного осадження (PECVD), в якій під дією каталізатора в канавках мало місце вирощування кремнієвих нанониток за схемою тверда речовина-рідина-тверда речовина. Електроди витоку та стоку (Ti/Au) були нанесені за допомогою електронно-променевого випаровування [46].

Механізм дії сенсору полягає в тому, що під дією газу NH_3 , відбувається зсув передавальної кривої польового транзистора в бік від'ємних напруг відносно початкового стану на повітрі. Це еквівалентне тому, що в транзисторі виникає додаткове позитивне зміщення, що зменшує провідність каналу за тієї ж напруги. Його поява обумовлена накопиченням додатного заряду адсорбованого аміаку на бічних стінках нанониток внаслідок інжекції електронів в канал [46].

Сенсори SiNWs-FET продемонстрували високу чутливість 75,8% до 100 ppm NH_3 , яка визначалася як відносна зміна струму транзистора. Однак чутливість таких сенсорів має тенденцію до насичення при вищій концентрації NH_3 , починаючи з 200 ppm, що

можна пояснити заповненням всієї бічної поверхні кремнієвих нанониток адсорбованими молекулами газу NH_3 . Дослідження також показали, що мінімальна межа визначення аналіту становить 0.1 ppm з часом відгуку / відновлення 20 с. Також такий сенсор продемонстрував довгострокову стабільність роботи протягом 180 днів [46].

З Таблиця 3 видно, що різні модифікації поверхні SiNWs позитивно впливають на основні характеристики сенсорів. Зокрема всі модифікації значно розширюють величину робочого діапазону з 10-100 до 0.136-500 ppm. Це розширення збільшує можливість використання даних сенсорів в побуті, адже концентрація в 25 ppm газу аміаку є токсичною для людини. Також всі модифікації поверхні SiNWs покращили відгук сенсора з 0,99 до 10,5. Порівнюючи з ZnO-FET, можна зазначити, що використання кремнієвих нанониток значно зменшує робочі температури (з 180° до 20° C).

Е. Сенсори вуглекислого газу.

CO_2 є газом без кольору та запаху, який зазвичай присутній у концентрації близько 0,04% у повітрі, яким ми дихаємо. Газ CO_2 не підтримує життя, а в концентраціях вище 4% він небезпечно впливає на організм і при значній концентрації може призвести до смерті. Оскільки транспорт та промисловість все більше забруднюють навколишнє середовище викидами вуглекислого газу, тому контроль якості повітря дуже важливе завдання на сьогодні.



Структура резистивного CO_2 -сенсору на основі кремнієвих нанониток являє собою газочутливу область (масив кремнієвих нанониток, вкритих плівкою ZnO) та електродну систему (Al контактні майданчики). Принцип роботи сенсора полягає в зменшенні опору приладу при дії аналіту (CO_2).

Механізм дії модифікатора полягає в наступному. Під час контакту з повітрям молекули кисню поглинаються шаром оксиду цинку сенсора, в результаті чого один електрон переноситься із зони провідності ZnO до молекули кисню, утворюючи на поверхні реактивний кисень O^{2-} . Під час подачі CO_2 адсорбований реактивний кисень утворює чотириокис вуглецю CO_4 з подальшим вивільненням електрона в зону провідності ZnO , що призводить до зниження питомого опору датчика. Крім того, на межі поділу ZnO та SiNWs утворюється гетероперехід, висота бар'єру якого запобігає перенесенню електронів із шару ZnO до SiNWs . Таким чином, електрони виявляються ізольованими в плівці оксиду цинку, зміна опору якої свідчить про концентрацію вуглекислого газу. Роль масиву кремнієвих нанониток полягає у збільшенні площі газочутливої поверхні ZnO [22].

Для створення сенсорів вуглекислого газу використовувався кремній діркового типу провідності. Масив SiNWs був виготовлений за допомогою двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення. Щоб отримати модифікацію ZnO/SiNWs , тонкі плівки ZnO були нанесені на SiNWs за допомогою методу атомно-шарового осадження [22].

Газочутливі властивості ZnO/SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору зі зміною концентрації вуглекислого газу в межах 10–100 ppm при температурі 17°C [22]. Чутливість визначалася як $\frac{(R_g - R_a)}{R_a}$ і при концентрації CO_2 5 ppm становила 2,5%. Було встановлено, що при збільшенні часу травлення, тобто висоти SiNWs , чутливість сенсорів покращується (з 0,6 до 2,5%). При нанесенні оксиду цинку на гладку кремнієву поверхню чутливість до CO_2 відсутня повністю за даної температури. Відносно низька чутливість обумовлена низькою температурою вимірювання на відміну від класичних металооксидних сенсорів, робота яких починається з температур, вище 200°C . При цьому спостерігається рекордно низький час відгуку/час відновлення — 6,8 / 7,8 с [22].

Ф. Сенсори водню

Оскільки H_2 не має кольору і запаху, але є дуже вибухонебезпечним, є необхідність в розробці сенсорів для виявлення H_2 , які можуть працювати в широкому діапазоні концентрацій. Впровадження наноматеріалів, зокрема SiNWs , може значно покращити ефективність сенсора завдяки великій питомій поверхні та високій поверхневій активності. В даний час датчики водню зазвичай використовують струк-

тури на польових транзисторах із каталітичною плівкою Pd , але такі структури потребують складних виробничих процесів. Крім того, використовують резистивні структури на основі порушеного кремнію або металооксидних матеріалів, однак для першого типу характерним є високий послідовний опір, що призводить до значного енергоспоживання, а для другого типу значним обмеженням є високі робочі температури. Найбільш перспективним H_2 -сенсором є діод Шотткі Pd/SiNWs/p-Si , який характеризується відносно простим процесом виробництва та низькими робочими температурами.

Структурно сенсори водню на основі SiNWs складаються з фронтального контакту (алюміній), газочутливої області (масиву кремнієвих нанониток, модифікованих НЧ благородних металів) та тильного контакту (алюміній) (Рис. 14). За принципом дії такі сенсори є діодного типу: при подачі аналіту (водню) струм в структурі зменшується [23].

Бар'єр Шотткі немодифікованої структури виникає на межі фронтального контакту алюмінію і SiNWs . З метою покращення робочих характеристик сенсорів запропоновано модифікацію поверхні кремнієвих нанодотів за допомогою благородних матеріалів таких, як Pt , Pd , Ag і Au . Оскільки такі НЧ характеризуються різною каталітичною активністю та різною роботою виходу, то вони утворюють різні типи контактів на межі НЧ- SiNWs (омічний чи випрямляючий контакт).

Щоб отримати модифікацію кремнієвих нанониток благородними металами, на масив SiNWs наносили Pt , Pd , Ag і Au методом автокаталітичного осадження, що полягає у хімічному відновленні катіонів металів у рідкій ванні [23].

Структура без модифікації характеризується типовою ВАХ з випрямляючими властивостями, що є практично нечутливою до водню через товстий алюмінієвий контакт. Додавання НЧ каталізаторів призводить до зростання чутливості до аналіту, а саме: відбувається зменшення прямого струму зі збільшенням концентрації H_2 . Це обумовлено тим що, на поверхні металевих наночастинок молекули водню дисоціюють на атоми водню, які дифундують у ґратку наночастинок, зменшуючи їх роботу виходу. Це в свою чергу спричиняє збільшення висоти потенціального бар'єру на межі НЧ- SiNWs , що призводить до зменшення струму в пристрої [23].

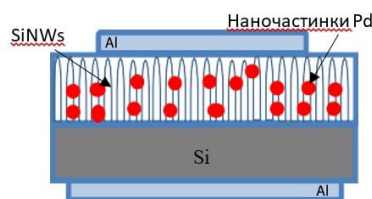


Рис. 14 Структура сенсора водню на основі Pd/SiNWs [23]



Модифікація кремнієвих нанодотів благородними металами Pt, Pd, Ag і Au значно покращує відгук сенсора. Зокрема максимальна відносна зміна струму спостерігалась для модифікації Pt (80%) при концентрації H_2 174 ppm. Для порівняння чутливість до цієї ж концентрації водню немодифікованої структури SiNWs становить лише 18%. Також було показано, що для низьких концентрацій H_2 модифікація за допомогою Ag забезпечує низький час відгуку та відновлення (46 с / 76 с), а для високих концентрацій H_2 — модифікація Au забезпечує більшу швидкодію (54 с / 40 с). Окрім того, всі сенсори працюють за кімнатної температури та мають відносно низьке енергоспоживання [23].

G. Сенсори оксиду азоту

NO_2 — жовто-бурий газ з їдким запахом, який при значних концентраціях (вище 0,65 ppm) блокує дихальні шляхи людини. Концентрація NO_2 в атмосфері зазвичай становить близько 0,01 ppm. Висока концентрація NO_2 в повітрі може стати причиною вибуху та утворення смогу і кислотних дощів. Тому існує гостра потреба моніторингу вмісту NO_2 у повітрі. Розроблені на сьогодні сенсори оксиду азоту в якості газочутливого шару використовують переважно металооксидні напівпровідникові наноструктури (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , WO_3 та In_2O_3). Однак такі сенсори потребують зовнішнього нагріву (вище 200°C), що крім високого енергоспоживання ще й обмежує їх портативність. Тому вирішенням цієї проблеми є розробка датчиків газу, які можуть працювати за кімнатної температури. Кремнієві нанонитки є надзвичайно перспективним наноматеріалом для газових датчиків з високою чутливістю, що працюють за кімнатної температури, особливо враховуючи їх сумісність з інтегральною технологією виготовлення мікросхем.

Структурно сенсор оксиду азоту на основі SiNWs складається з газочутливої області (масив кремнієвих нанониток) та електродної системи (два контактні майданчики Pt). За принципом дії NO_2 -сенсори на основі кремнієвих нанониток в більшості є резистивного типу: при зростанні концентрації аналіту (оксиду азоту) опір приладу зростає. Механізм дії такого сенсора полягає в тому, що оксид азоту є окислювальним газом, який екстрагує електрони із зони провідності SiNWs та з адсорбованого кисню (O^- та O^{2-}), в результаті чого під поверхнею кремнієвих нанодотів утворюється зона збіднення основними носіями заряду, що підвищує опір сенсора [24].

Для створення сенсорів оксиду азоту використовувався кремній електронного та діркового типу провідності з питомим опором для $n \sim 1-10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [24] і $p \sim 10-15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [24]. SiNWs були виготовлені за допомогою одно- або двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення [24]. Для одержання масиву нанониток з низькою густиною розподілу по поверхні, використовується літографія за

допомогою наносфер оксиду кремнію. Це дає змогу одержати масив одновимірних структур з достатньо великими прогалинами між ними, що забезпечує вільний доступ газу під час адсорбції/десорбції [24].

Газочутливі властивості сенсорів NO_2 на основі SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору під впливом NO_2 , а відгук датчика розраховувався як R_g/R_o і становив 2,362 за концентрації оксиду азоту 5 ppm. Дослідження короткочасової стабільності проводилось протягом п'яти послідовних циклів на подачу концентрацію NO_2 в 3 ppm, під час яких сенсор SiNWs продемонстрував повторюваність і стабільність результатів вимірювання. Час відгуку/відновлення сенсора становив 18 с / 92 с. Крім того, було встановлено вплив довжини нанониток на робочі характеристики сенсора оксиду азоту. В роботі [24] для оцінки довжини нанониток використовувався різний час травлення під час їх виготовлення: чим довший час травлення, тим більша довжина нанониток. Було показано, що при збільшенні часу травлення з 10 до 20 хв чутливість зросла з 2 до 2,362 (за концентрації NO_2 в 5 ppm). Але коли час травлення перевищує 20 хв, виникає проблема агрегації нанониток внаслідок їх згинання та доторкання бічними поверхнями, що значно зменшує площу газочутливої поверхні сенсора, а відтак і його чутливість.

З метою покращення робочих характеристик сенсорів запропоновано наступні варіанти модифікації поверхні кремнієвих нанодотів: за допомогою додаткових з'єднань провідниками між нанонитками (Cu_2O) [24], за допомогою нанодотів оксиду вольфраму (WO_3) [52] та за допомогою октадецилтрихлорсилану (OTS) [53].

В датчиках газу на основі SiNWs для отримання високої величини відгуку необхідним є зняття сенсорних сигналів з усіх нанодотів, а не лише тих, що знаходяться під контактними майданчиками. Тому було запропоновано нанести кластерний масив Cu_2O (Рис. 15), що об'єднує вершини нанониток в окремі пучки і слугує мостиком для проходження струму по газочутливому масиву SiNWs, знімаючи сигнали з усіх нанониток.

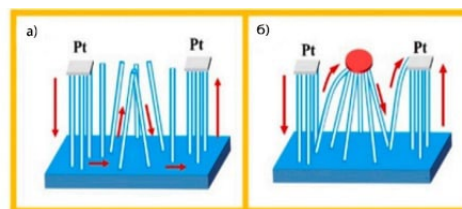


Рис. 15 Структура сенсора оксиду азоту на основі $\text{Cu}_2\text{O}@SiNWs$ та напрямок протікання струму в SiNWs (а) і $\text{Cu}_2\text{O}@SiNWs$ (б) [24]

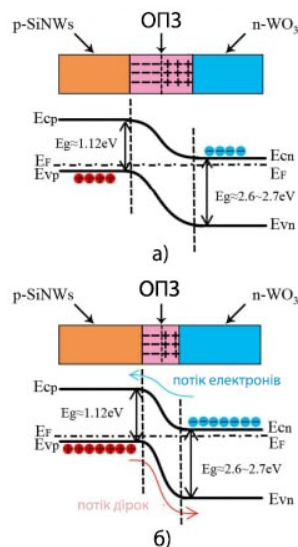


Рис. 16 Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора WO_3 в сенсорах оксиду азоту на основі WO_3/SiNWs : до подачі аналіту (а), після подачі аналіту (б) [52]

Для отримання кластерів Cu_2O на поверхню SiNWs за допомогою методу центрифугування багаторазово наносився розчин Cu_2SO_4 і HF .

Модифікація кремнієвих наноніток за допомогою кластерів Cu_2O призвела до покращення відгуку сенсору більш, ніж в 64 рази за концентрації 1 ppm NO_2 : опір збільшився при подачі аналіту з 4,8 до 634,8 кОм для немодифікованого та модифікованого масиву SiNWs відповідно. Крім того, така модифікація забезпечила розширення динамічного діапазону відгуку за рахунок зменшення мінімальної межі визначення газу з 500 до 5,4 ррб. Дослідження селективності сенсору проводилось за присутності інших п'яти газів (50 ppm метану, етанолу та ацетону, а також 5 ppm NH_3 і H_2). Відгук сенсору на нецільові гази становив від 1 до 3, в той час як на 1 ppm NO_2 був більшим, аніж 100. Крім того, даний сенсор показав гарний час відгуку / відновлення – 3 с / 3,38 с [24].

Щоб отримати модифікацію кремнієвих наноніток за допомогою нанодротів оксиду вольфраму (WO_3/SiNWs), спочатку на поверхню SiNWs було осаждено тонку плівку оксиду вольфраму методом магнетронного розпилення, а далі проводився високотемпературний відпал в атмосфері азоту.

Композитні сенсори SiNWs та WO_3/SiNWs показали зниження опору під впливом NO_2 . Це пояснюється тим, що NO_2 є окисним газом, а тому молекули NO_2 можуть ефективно адсорбувати та захоплювати електрони з поверхні датчика, збільшуючи кількість вільних носіїв заряду (дірок). Однак в структурі WO_3/SiNWs падіння опору є в два рази більшим, аніж для немодифікованої структури. Меха-

нізм дії даного модифікатора полягає в тому, що на межі $n\text{-WO}_3$ і $p\text{-SiNWs}$ утворюється анізотипний гетероперехід, в якому під дією акцепторного газу NO_2 має місце зменшення ширини просторового заряду, що еквівалентно прикладенню до переходу прямого зміщення (Рис. 16). Це призводить до збільшення струму сенсора. Слід зазначити, що за кімнатної температури окислені форми кисню (тобто O^{2-} , O^- та O^{2-}) на поверхні WO_3 , з якими могли б взаємодіяти молекули NO_2 , переважно не є активними, тому значна зміна кількості носіїв заряду відбувається тільки в SiNWs [52].

Газочутливі властивості структур WO_3/SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору під впливом NO_2 , а відгук датчика розраховувався як Ra/Rg і становив 2,88 при 2 ppm аналіту. Було показано, що наявність даної модифікації на поверхні кремнієвих наноніток призвела до покращення мінімальної межі визначення концентрації оксиду азоту (0,25 ppm). Сенсор на основі WO_3/SiNWs продемонстрував високу повторюваність параметрів, демонструючи незначне погіршення відгуку до концентрації аналіту на 2 ppm протягом 4 тижнів роботи. Дослідження селективності сенсору на основі структури WO_3/SiNWs були проведені в присутності 100 ppm нецільових аналітів (NH_3 , метанол, етанол, ацетон і ізопропанол) та 3 ppm газу NO_2 . Було встановлено, що опір композитного сенсора підвищувався під час дії відновних газів, більше того, зміна опору до нецільових аналітів щонайменше вдвічі менша, аніж до NO_2 [52].

Також для модифікації поверхні SiNWs в сенсорах оксиду азоту можна використовувати гідрофобний матеріал октадецилтрихлорсилан (OTS), що наносять на SiNWs в ІЧ-сушарці.

Одна з основних проблем чутливості датчику газу на основі кремнієвих нанодротів полягає у впливі вологості навколишнього середовища. Оскільки немодифікована поверхня SiNWs є гідрофільною (кут змочування є меншим, аніж 90°), то місця адсорбції займають переважно молекули води, а не цільового аналіту. Крім того, зміна рівня відносної вологості під час роботи сенсора вносить значну похибку в результати вимірювань концентрації аналіту. Тому досить перспективним підходом є використання гідрофобних покриттів (модифікаторів), які зменшують вплив вологості. Зокрема модифікація OTS/SiNWs дає змогу досягнути супергідрофобних властивостей (кут змочування становить 146°). Механізм модифікації полягає в тому, що молекули OTS створюють водовідштовхувальний бар'єр, який блокує осадження молекул води на поверхні наніток, що не тільки послаблює вплив вологості навколишнього середовища, але й забезпечує більшу кількість місць, доступних для адсорбції газу (Рис. 17).

Газочутливі властивості структур OTS/SiNWs оцінювали шляхом вимірювання зміни опору під впливом NO_2 різної концентрації та за різних рівнів відносної вологості ($\Delta R/Ra$). Було показано, що модифікація призводить до посилення відгуку з 9,7 до 41,6% в порівнянні з немодифікованими SiNWs (при дії 250 ppb NO_2 та рівні відносної вологості 65%). Коли відносна вологість досягає 75%, датчик OTS/SiNWs демонструє відгук на рівні 1,8% до 50 ppb NO_2 , у той час як для сенсора SiNWs сигнал відсутній навіть за концентрації NO_2 250 ppb. Також наявність даної модифікації на поверхні кремнієвих нанониток призвела до покращення стабільності роботи сенсора, яка досліджувалась протягом 22 відновлення збільшився з 60 до 180 с. Селективність сенсорів досліджувалась шляхом порівняння їх відгуку за кімнатної температури до сторонніх газів (100 ppm етанолу, ацетону, метанолу, метану, O_2 і 1 ppm NH_3) та відгуком на цільовий аналіт (оксид азоту з концентрацією 0,1 ppm). Сенсор OTS/SiNWs демонструє прийнятну селективність до NO_2 , про що свідчить більше значення відгуку на 0,1 ppm NO_2 , ніж на інші гази з набагато вищими концентраціями [53].

З Таблиця 4 видно, що різні модифікації поверхні SiNWs позитивно впливають на основні характеристики сенсорів. Зокрема всі модифікації значно розширюють величину робочого діапазону з 1-5 до 0,54-500 ppm. Також всі модифікації поверхні SiNWs покращили відгук сенсора з 2,362 до 2,88-64. Порівнюючи з газочутливими нанонитками CuO , можна зазначити, що використання кремнієвих нанониток значно зменшує робочі температури (з 350° до 20°C).

IV. СЕНСОРИ РІДИН НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК

A. Сенсори глюкози

Глюкоза — важливий моносахарид, який бере участь у багатьох біохімічних процесах. Моніторинг глюкози є важливим в клінічній діагностиці, харчовій промисловості та біотехнології. Зокрема діагностика рівня глюкози в крові є вкрай важливою для хворих на діабет. Згідно з даними Всесвітньої організації

охорони здоров'я (ВООЗ), за найближчі кілька десятиліть його поширеність у всьому світі подвоїться з 347 мільйонів людей у 2005 році до 700 мільйонів людей у 2030 році. Не дивлячись на те, що дана хвороба є невиліковною, лікарям вдалося покращити ефективність лікування (полегшити симптоми та зменшити ускладнення) за допомогою моніторингу цукру в крові і правильного підбору ліків. Тому на сьогодні було докладено багато зусиль для розробки чутливих та надійних сенсорів глюкози.

Серед портативних методів виявлення глюкози широко використовують підходи електрохімічного окислення завдяки низькій межі виявлення, високій чутливості та відмінній вибірковості. Розробляють сенсори глюкози за участі ферментів та без них. Хоча датчики глюкози на основі ферментів мають високу чутливість і вибірковість, на активність ферментів легко впливають температура, pH , вологість і токсичні хімікати. Тому для розробки приладу зі стабільними характеристиками використовують найчастіше неферментативний датчик з неорганічним каталізатором. Слід зазначити, що без каталізатора кремнієві нанонитки характеризуються низькою каталітичною активністю в лужному середовищі [55]. Також були розроблені сенсори глюкози резистивного типу [25], які характеризуються простотою виготовлення, високою чутливістю і стабільністю.

Для створення кремнієвих нанониток для сенсорів глюкози використовувався кремній діркового типу провідності з питомим опором $\rho \sim 1-10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [25]. При цьому SiNWs було синтезовано методом МАСЕ, а каталізатор нанесено методом автокатолітичного осадження.

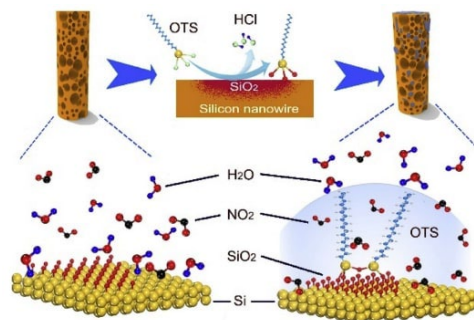


Рис. 17 Принцип дії сенсора парів оксиду азоту на основі OTS/SiNWs [54]

ТАБЛИЦЯ 4 РОБОЧІ ПАРАМЕТРИ СЕНСОРІВ ОКСИДУ АЗОТУ НА ОСНОВІ SiNWs

Матеріал Сенсора	Робочий діапазон, ppm	Відгук сенсора		Час відгуку / час відновлення, с	Робоча температура, $^\circ\text{C}$	Посилання
		Концентрація аналіту, ppm	$\Delta R/Ra$			
SiNWs	1-5	5	2,362	18/92	25	[24]
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiNWs}$	0,54-500	1	64	3/3,38	20	[24]
SiNWs/ WO_3	0,25-5	2	2,88	—/—	25	[52]
OTS/SiNWs	0,1-250	250	41,6	9/185	25	[53]
CuO nanowires	—	50	1,15		350	[54]



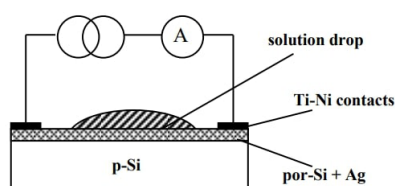


Рис. 18 Структура сенсора глюкози на основі SiNWs [25]

Структурно електрохімічний сенсор глюкози являє собою робочий електрод на основі кремнієвих нанониток з осадженим на його поверхні каталізатором (Pd–Ni/SiNWs), а також платинового протиелектроду та електроду порівняння Ag/AgCl.

Принцип дії електрохімічного сенсору глюкози базується на детектуванні струмів за фіксованого потенціалу (-0,06 В), що виникають в результаті окислення глюкози в залежності від її концентрації.

Дослідження сенсора глюкози з робочим електродом Pd–Ni/SiNWs проводили в 0,1 М розчині KOH з додаванням різної концентрації глюкози (від 2 до 20 мМ). Використання каталізатора Pd–Ni у складі робочого електроду призвело до покращення як чутливості сенсора та стабільності його роботи, так і селективності та межі визначення. Розроблений електрод демонструє лінійність залежності струму в широкому діапазоні концентрацій глюкози (від 0 до 20 мМ). При цьому чутливість визначалася по нахилу кривої залежності пікового струму окислення від рівня концентрації глюкози і досягала значення $190,7 \text{ mA} / \text{mM} \cdot \text{cm}^2$. При цьому мінімальна межа

визначення глюкози зменшилась до 2,88 мкМ, а час відгуку становив 8 с. Також було досліджено селективність сенсора глюкози (0,5 мМ) в присутності можливих нецільових речовин при вимірюванні (інтерферентів): аскорбінової кислоти (0,2 мМ), сечової кислоти (0,1 мМ) і 4-ацетамідофенолу (0,1 мМ). Електрод Pd–Ni/SiNWs не давав жодного відгуку на всі три види інтерферентів, в той час як при додаванні глюкози мало місце сильне зростання струму. Крім того, спостерігалось покращення стабільності роботи сенсора: дослідження проводили протягом 100 циклів, зміна струму за один цикл становила менше 0,1%. Покращені властивості стабільності обумовлені формуванням шару силіциду нікелю на межі поділу Ni–SiNWs під час відпаду, що є стійким до травлення в процесі роботи [55].

Структурно резистивний сенсор глюкози на основі SiNWs складається з чутливої області (масив кремнієвих нанониток) та електродної системи (Ti–Ni). Принцип дії сенсора полягає у збільшенні опору сенсора при зростанні концентрації аналіту (Рис. 18).

Відгук резистивного сенсора глюкози на основі кремнієвих нанониток оцінювали через глюкозооксидазну реакцію, в результаті якої струм падає при додаванні глюкози. Вимірювання проводили шляхом

нанесення суміші 0,1 мл водного розчину глюкози та 0,5 мл розчину глюкозооксидази (>10 МО/мл). Вольтамперні характеристики резисторної структури є лінійними та змінюють кут нахилу зі зміною концентрації аналіту. Чутливість структури визначалась як кут нахилу залежності струму за постійної напруги від концентрації аналіту і досягала значень $2,73 \text{ mA} / \text{B} \cdot \%$. Межа виявлення глюкози в таких сенсорах (LOD) становить 20 мг/дл і робочий діапазон — 100...240 мг/дл [25].

В. Сенсори перекису водню

Перекис водню (H_2O_2) є проміжним реагентом в фармацевтичній та харчовій галузі, а також забруднювачем навколишнього середовища, що міститься в промислових відходах. Крім того, H_2O_2 є реактивним побічним продуктом метаболізму кисню і бере активну участь в кількох біологічних процесах, що мають місце в людському організмі. Під час потрапляння до людського організму або вироблення в ньому надлишку перекису водню виникає паталогічний стан (окислювальний стрес), що може супроводжуватись пошкодженням клітин у тканинах різних органів, білків та ДНК. Це може викликати такі захворювання, як цукровий діабет, рак, серцево-судинні та неврологічні захворювання, зокрема хвороби Альцгеймера та Паркінсона, пов'язані з високим вмістом перекису водню. Тому сенсори для виявлення рівня H_2O_2 з високою чутливістю та вибірковістю вкрай потрібні для практичного застосування.

В даний час існує кілька методів для виявлення H_2O_2 , включаючи оптичні (флуоресценцію, хемілюмінесценцію, спектрофотометрію) [25], електрохімічні [25] та резистивні [25]. Серед них електрохімічний аналіз отримав широке застосування завдяки своїм перевагам: швидка реакція, висока чутливість і виняткова селективність. Нанодропи (SiNWs) широко використовувалися для побудови електрохімічних сенсорів через їх особливі фізико-хімічні характеристики, такі як біосумісність, багатофункціональність і сумісність із традиційною кремнієвою технологією. Ці переваги роблять кремнієві нанодропи перспективним матеріалом для виготовлення електрохімічних сенсорів. Оскільки чисті SiNWs характеризуються низькою каталітичною активністю в лужному середовищі, тому використовують різні неорганічні каталізатори.

Структурно електрохімічний сенсор перекису водню являє собою робочий електрод на основі кремнієвих нанониток з осадженим на його поверхні каталізатором ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SiNWs}$), а також платинового протиелектроду та електроду порівняння Ag/AgCl. Принцип дії електрохімічного сенсору для визначення перекису водню базується на детектуванні струмів за фіксованої напруги (0,2 В), що виникають в результаті окислення H_2O_2 в залежності від його концентрації.

Для створення таких сенсорів використовувався кремній електронного типу провідності з питомим



опором для 0,1–10 Ом·см [56]. Масив SiNWs було синтезовано методом MACE. Для отримання робочого електроду на основі SiNWs нікель осаджували методом автокатолітичного осадження.

Дослідження сенсора H_2O_2 з робочим електродом $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SiNWs}$ проводили в 0,5 М розчині NaOH з додаванням різної концентрації перекису водню (від 0,1 до 6 мМ). Наявність каталізатора призвела до покращення як чутливості сенсора, стабільності його роботи, а також селективності і межі визначення. Розроблений електрод демонструє лінійну залежність струму в широкому діапазоні концентрацій H_2O_2 від 0 до 5,5 мМ з межею виявлення 3,2 мкМ. Чутливість сенсора зросла до $3,31 \text{ mA} / \text{mM} \cdot \text{cm}^2$. Дослідження селективності електроду $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SiNWs}$ проводилися на основі аналізу відгуку до таких інтерферентів: аскорбінова кислота (50 мМ) і сечова кислота (25 мМ). Після додавання інтерферентів струм сенсора був майже постійним в той час, як додавання 1,5 мМ H_2O_2 призвело до помітного стрибку струму. Крім того, спостерігалось покращення стабільності роботи сенсора: дослідження проводили протягом 30 циклів, зміна струму за один цикл становила менше 0,1%. Покращені властивості стабільності обумовлені формуванням шару силіциду нікелю на межі поділу Ni-SiNWs під час відпалу, що є стійким до травлення в процесі роботи.

Структурно сенсор перекису водню резистивного типу на основі SiNWs складається з чутливої області (масив кремнієвих нанониток) та електродної системи (два контактні майданчики Ti-Ni) (Рис. 18). Принцип роботи резистивного сенсора полягає в тому, що при зростанні концентрації аналіту (перекису водню) опір приладу знижується.

Для створення таких сенсорів використовувався кремній діркового типу провідності з питомим опором 10 Ом·см [25]. SiNWs були виготовлені за допомогою двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення.

Вимірювання робочих характеристик сенсора проводили шляхом нанесення краплі розчину перекису водню об'ємом 0,5 мл між контактами сенсора. Вольт-амперні характеристики резистивної структури для всіх зразків є лінійними та змінюють кут нахилу зі зміною концентрації аналіту. Чутливість сенсора перекису водню на основі кремнієвих нанониток оцінювали як кут нахилу залежності струму за постійної напруги від концентрації аналіту і досягала $2,62 \text{ mA} / \text{V} \cdot \%$. При цьому спостерігалась залежність від часу травлення в процесі MACE під час виготовлення кремнієвих нанониток, яка полягала в тому, що збільшення часу травлення з 30 до 90 хв призводить до більш розвиненої морфології поверхні Si і зростання чутливості більш, ніж у два рази [25].

С. Сенсори етанолу

Етанол являє собою безбарвну, злегка отруйну і легкозаймисту рідину з гострим смаком. Використовується в харчовій промисловості (зокрема в алкогольних напоях), клінічній діагностиці (для аналізу вмісту алкоголю в крові чи сечі людини), а також у побуті (наприклад, в дезінфекторах для рук).

Найбільш поширеним сенсором етанолу є електрохімічний тип. В таких сенсорах використовували дві методики проведення вимірювання [42]: циклічну вольт-амперометрію і вольт-амперометрію з фіксованим потенціалом. Кремнієві нанонитки для сенсорів етанолу були синтезовані методом одно-стадійного MACE. Для отримання робочого електроду на основі композиційної структури Pd-Ni/SiNWs, на поверхню кремнієвих нанониток одночасно осаджували паладій та нікель методом автокатолітичного осадження. Після нанесення даного покриття одержані структури підлягали високотемпературному відпалу за температури 400°С за допомогою системи швидкого термічного відпалу в атмосфері Ag.

Принцип чутливості електрохімічного сенсору до етанолу базується на детектуванні струмів, що виникають в результаті окислення етанолу в залежності від його концентрації. Дослідження проводили в 1 М розчині KOH з додаванням різної концентрації етанолу (з 3,4 до 17,1 мМ). Композиційна структура робочого електроду Pd-Ni/SiNWs призвела до покращення як чутливості сенсора, так і стабільності його роботи і межі визначення. При цьому чутливість визначалась як зв'язок між значеннями пікового струму окислення та рівнями концентрації етанолу. В результаті в режимі циклічної вольт-амперометрії чутливість сенсора зросла до $7,48 \text{ mA} / \text{mM} \cdot \text{cm}^2$, а мінімальна межа визначення етанолу зменшилась до 6 мкМ. В методиці вольт-амперометрії зі сталим потенціалом (0,25 В) чутливість досягла $0,76 \text{ mA} / \text{mM} \cdot \text{cm}^2$, а мінімальна межа визначення етанолу — 10 мкМ. Використання одновимірних структур на поверхні електроду призводить до збільшеної площі поверхні, а малі радіуси кривизни нанониток сприяють більш ефективному перенесенню електронів, що може знизити енергію активації та каталізувати процес електроокислення. Крім того, спостерігалось покращення стабільності роботи сенсора. Для цього проводили тестування за фіксованого потенціалу (0,25 В) протягом 100 циклів. В результаті зміна струму за один цикл становила менше 1%. Покращені властивості стабільності обумовлені формуванням шару силіциду нікелю на межі поділу Ni-SiNWs під час відпалу, що є стійким до травлення в процесі роботи [42].

Д. Сенсори іонів важких металів

Загальновідомо, що іони важких металів надзвичайно токсичні як для навколишнього середовища, так і для здоров'я людини. Такі іони як Pb_2^+ , Cd_2^+ , Cr_3^+ і Hg_2^+ можуть накопичуватися в організмах



і навколишньому середовищі, що призводить до серйозного забруднення їжі та води. Тому розробка методів для виявлення іонів важких металів має важливе значення для мінімізації їх небезпеки для людини. На сьогодні для цього в основному використовуються такі методи, як мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою та атомно-абсорбційна спектрометрія. Хоча дані методи характеризуються високою чутливістю, однак їм притаманна складність обладнання, трудомісткість процесу вимірювання та високі вимоги до рівня навичок оператора. Також використовується колориметричний метод, який є досить простим у виконанні, але забезпечує низьку чутливість вимірювань. На противагу наведеним вище методам, флуоресцентний метод має високу чутливість і простоту в експлуатації, але більшість таких датчиків працюють в розчині, що є значним обмеженням для їх портативного застосування. Дане обмеження може бути зняте використанням органічно-неорганічних структур, в яких флуоресцентні зонди розташовуються на поверхні неорганічних матеріалів, наприклад, кремнієвих нанодотів, які мають велику площу поверхні. Крім того, наявні на поверхні *SiNWs* зв'язки Si-H та Si-OH відіграють роль активних груп для легкого приєднання флуоресцентних зондів.

SiNWs виготовлялись за допомогою методу CVD та хімічного травлення [27]. Структурно флуоресцентний сенсор іонів важких металів на основі *SiNWs* складається з 4 флуоресцентних областей — масивів кремнієвих нанониток з ковалентно імібілізованими флуороіонофорами Pb_2^+ , Cd_2^+ , Cr_3^+ і Hg_2^+ (Рис. 19) [27].

Механізм дії такого сенсора полягає в тому, що при появі іонів важких металів в аналіті виникає світіння частини сенсора певного кольору в залежності від природи іона (Pb_2^+ синій, Cd_2^+ зелений, Cr_3^+ помаранчевий і Hg_2^+ коричневий). При цьому інтенсивність світіння прямо пропорційно залежить від концентрації іонів.

Для вивчення флуоресцентного відгуку сенсора на різні іони важких металів, кожен його частину занурювали в буферний розчин EtOH-HEPES (1:4) ($pH=7,4$) з різною концентрацією іонів металів (Pb_2^+ , Cd_2^+ , Cr_3^+ і Hg_2^+) на 1 год та виймали для спостереження за допомогою флуоресцентного мікроскопу. Величина відгуку визначалась на основі зміни інтенсивності світіння флуороіонофорів: для Pb_2^+ сигнал змінювався в 4 рази, для Cd_2^+ — в 11,5 разів, для Cr_3^+ — в 7,8 разів і для Hg_2^+ — в 5,9 разів. Робочий діапазон концентрацій становив від 0,1 до 50 мкМ.

Також було досліджено фотостабільність чотирьох окремих сенсорних блоків на основі матриці *SiNWs* з 50 мкМ Pb_2^+ , Cd_2^+ , Cr_3^+ і Hg_2^+ . Було показано, що інтенсивність світіння знизилася до 92%, 82%, 70%, 81% від відповідних початкових значень

інтенсивності після безперервного опромінення відповідним світлом збудження протягом 5 хв. Незважаючи на спостережуване гасіння люмінесценції, для даних датчиків це не є обмеженням для застосування через менший час експозиції в робочому стані (0,1-0,2 с).

Е. Сенсори рівня pH

Використовуються для моніторингу хімічних та біологічних процесів, що мають місце під час виготовлення харчових продуктів та напоїв, розробки медикаментів, для аналізу умов навколишнього середовища (моніторингу якості води та ґрунту), а також для аналізу крові людини. На сьогодні використовуються різноманітні механізми роботи датчиків *pH* (електрохімічні, фізичні, оптичні), серед яких найбільш поширеними є сенсори електрохімічного типу. При цьому переважно використовуються потенціометричні сенсори на основі йоно-чутливих польових транзисторів (ISFET), в яких аналіт детектується шляхом модуляції струму каналу за рахунок зміни прикладеної до затвору напруги, що викликається адсорбцією аналіту. Датчики *SiNWs-FET* представляють особливий інтерес через високу чутливість, обумовлену функцією підсилення польових транзисторів (невеликі зміни в напрузі на затворі перетворюються у великі зміни струму каналу) та великим аспекним відношенням кремнієвих нанониток, що використовуються як шар каналу.

Структурно сенсори *pH* на основі польового транзистора складаються зі стоку і витoku, газочутливої області — каналу (*SiNWs*), підзатворного діелектрику (SiO_2) та тильного затвору (p^+ -кремнієва підкладка) (Рис. 20). Принцип дії даного сенсора полягає в зменшенні струму каналу при зменшенні концентрації аналіту.

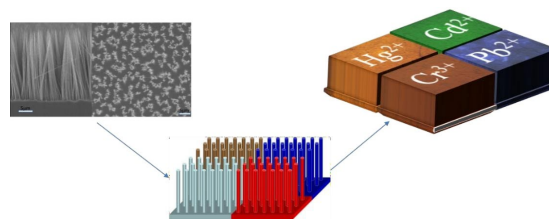


Рис. 19 Структура флуоресцентного сенсора іонів важких металів на основі *SiNWs* [27]

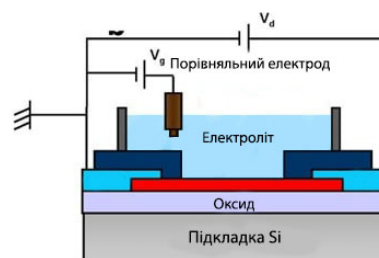


Рис. 20 Структура сенсора рівня *pH* на основі *SiNWs* [57]



Для створення сенсорів pH використовувався кремній діркового типу провідності з питомим опором 1–10 Ом·см [28]. SiNWs для таких сенсорів були виготовлені за допомогою електронно-променевої літографії та реактивного іонного травлення [28], а також методом одностадійного метало-стимульованого хімічного травлення [57].

Дослідження pH -чутливих властивостей польового транзистора на основі SiNWs проводили з використанням електрода порівняння Ag/AgCl в фосфатних буферних розчинах з різним рівнем pH (3, 5, 7, 10,5). Провідність каналу транзистора ступінчато зростала з дискретними змінами pH . Мінімальна межа виявлення сенсора 5 нСм/ pH та мінімальний крок 0,1 pH . Стабільність сенсора досліджували шляхом вимірювання струму при зміні pH від 10,5 до 3 і від 3 до 10,5 без зупинки циклу. Дослідження показало, що значення струму майже однакові для однакових значень pH у двох напрямках.

З метою покращення робочих характеристик сенсорів запропоновано модифікацію поверхні кремнієвих нанодротів за допомогою наночастинок оксиду індію, галію, цинку (IGZO).

Щоб отримати модифікацію кремнієвих нанониток аморфними наночастинами оксиду індію, галію, цинку (IGZO/SiNWs), на поверхню SiNWs осаджувалися наночастинки IGZO методом ВЧ магнетронного розпилення.

Модифіковані сенсори IGZO/SiNWs демонструють вищі рівні чутливості, ніж у сенсора SiNWs. Наявність металооксидних наноструктур забезпечує більш легке зв'язування іонів H^+ через кисневі зв'язки, таким чином покращуючи чутливість.

Модифікація кремнієвих нанониток за допомогою IGZO призвела до покращення чутливості сенсору приблизно на 39%, досягаючи значення 50 мВ/ pH , у порівнянні з немодифікованим сенсором з чутливістю 36 мВ/ pH . При цьому чутливість сенсора визначалась як зміна порогової напруги сенсора при зміні рівня pH на одиницю. Робочий діапазон сенсора складає 2...10 pH .

З Таблиця 5 видно, що різні модифікації поверхні SiNWs позитивно впливають на основні характеристики сенсорів. Зокрема всі модифікації розширюють величину робочого діапазону з 3-10,5 до 1-12. Також всі модифікації поверхні SiNWs покращили відгук сенсора з 5 мВ/ pH до 1437,8 мВ/ pH .

V. СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК

A. Сенсори вологи

Датчики вологи отримали широке поширення в різних сферах людського життя: в медицині, промисловості, метеорології, сільському господарстві, транспорті та в повсякденному житті. Відомо, що вологість повітря в межах 40-60% необхідна для комфортного існування людини. Тому датчики вологості встановлюються в різноманітних кліматичних системах наприклад, в кондиціонерах. У харчовій промисловості для зберігання продуктів харчування відносна вологість має становити 85-90%. В той час, як в мікроелектроніці вологість повинна бути мінімальною (менше 1%), для того, щоб уникнути негативного впливу на процес виробництва мікросхем. Сільське господарство потребує вологої атмосфери для проростання рослин на рівні 50-100%. У медицині датчики вологості застосовуються, наприклад, в інкубаторах, де потрібно забезпечувати відносну вологість на рівні 50-80% [29].

Для датчиків вологості на основі кремнієвих нанодротів висока чутливість може бути досягнута завдяки великому відношенню поверхні до об'єму, тобто більшій кількості молекул води, що адсорбується. Поверхня кремнієвих нанодротів є вкритою значною кількістю хімічних зв'язків Si-OH, що забезпечує їй значну гідрофільність.

Структурно сенсори вологості на основі SiNWs складаються з вологочутливої області (масив кремнієвих нанониток) та електродної системи (два контактні майданчики (Ti/Ni) або зустрічно-штирєва гребінка (Ti/Ni)). За принципом дії переважно всі сенсори на основі кремнієвих нанониток є ємнісними [29], [61], а також можуть бути резистивними [62].

ТАБЛИЦЯ 5 РОБОЧІ ПАРАМЕТРИ СЕНСОРІВ РІВНЯ PH НА ОСНОВІ SiNWs

Матеріал сенсора	Робочий діапазон, pH	Відгук сенсора		Посилання
		Концентрація аналіту $p_{рт}$	$dU/d(pH)$, мВ/pH	
SiNWs	3-10,5	8	5	[28]
double-gate SiNWs FET	4-10	10	75,71	[58]
SiNWs FETs	1-12	12	54,5	[59]
DG-FET/SiNWs	2-10	10	1437,8	[60]
IGZO/SiNWs	2-10	10	50	[57]



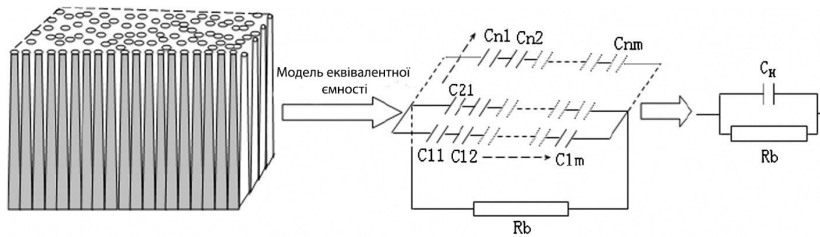


Рис. 21 Електрична еквівалентна схема датчика вологості ємнісного типу на основі кремнієвих нанониток [29]

Електрична еквівалентна схема датчика вологості ємнісного типу на основі кремнієвих нанониток наведена на Рис. 21. У цій моделі сенсор являє собою паралельне з'єднання конденсатора C_n та резистора R_b , що відповідають сумарній ємності нанониток (послідовно-паралельне з'єднання) та опору підкладки відповідно. Кожний конденсатор C_{ij} являє собою або ємності двох сусідніх нанониток, або повітряного проміжку між ними [29]. Оскільки кожна ємність C_{ij} являє собою послідовне з'єднання трьох конденсаторів, то вона обмежуватиметься найменшою з них. Після додаткового легування провідність нанониток сильно зростає, що еквівалентно представлено їх обгортками конденсатора з повітряним прошарком. В результаті сумарна ємність масиву SiNWs буде являти собою ємність повітряних прошарків, що є значно більшою, аніж ємність нанониток.

Згідно з формулою плоского конденсатора, ємність C_n можна виразити як:

$$C = \epsilon_o \epsilon_r \left(\frac{A}{d} \right) \quad (2)$$

де ϵ_o , ϵ_r , d і A – діелектрична проникність вакууму, відносна діелектрична проникність матеріалу конденсатора (нанонитки або повітряного прошарку), відстань між електродами та поверхня перекриття (площа обгортки конденсатора). Вплив вологості на характеристики сенсора обумовлений в першу чергу впливом на ємність повітряного прошарку, оскільки відносна діелектрична проникність водяної пари становить 80 на відміну від сухого повітря, відносна діелектрична проникність якого дорівнює 1.

Для створення сенсорів вологості використовувалася кремній електронного [61] та діркового [29], [62] типу провідності з питомим опором $\sim 0,1 - 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [29], [62]. Зокрема було встановлено вплив додаткового легування на робочі характеристики сенсорів вологості: у якості вихідної підкладки використовувалася кремній p -типу, а легування здійснювалось фосфором методом дифузії. В результаті легування відносна чутливість сенсору вологи, тобто відношення зміни ємності до початкового значення ($\Delta C / C$), значно зросла у порівнянні з нелегованими SiNWs: як за низького рівня вологості ($RH \sim 45\%$) на 20,88%, так за високого рівня вологості ($RH \sim 95\%$) на 54,20%. Однак час відгуку сенсорів при цьому збільшився з 150 до 1100 с [29]. Слід зазна-

чити, що леговані SiNWs є більш гідрофобними, тобто характеризуються меншою кількістю гідроксильних груп, тому в даній роботі покращення чутливості пов'язується з впливом легування на електричні характеристики нанониток.

Також встановлено вплив ширини нанониток на робочі характеристики сенсора вологості. Збільшення ширини SiNWs з 20–30 до 500–600 нм призвело до збільшення чутливості сенсору з 4,5 до 7,5%, але час відгуку при цьому погіршився з 150 до 300 с [29]. Встановлена закономірність пов'язана зі збільшенням густини нанониток при зростанні їх ширини.

Крім того, було встановлено вплив довжини нанониток на робочі характеристики сенсора вологості. В роботі [62] для оцінки довжини нанониток використовувався різний час травлення під час їх виготовлення: чим довший час травлення, тим більша довжина нанониток. Було показано, що при збільшенні часу травлення з 45 до 60 хв ємність зросла з 4 до 40 пФ (при рівні відносної вологи 85%).

Таким чином, наявність гідроксилів на поверхні кремнієвих нанониток призводить до великої чутливості і в той же час до тривалого часу відгуку та помітного гістерезису сенсорів вологи. Також існує можливість окислення SiNWs, що вплине на стабільність, чутливість, час відгуку та повторюваність датчиків вологості. Для вирішення цієї проблеми необхідна модифікація поверхні кремнієвих нанодротів.

На сьогоднішній день запропоновано багато варіантів модифікацій поверхні кремнієвих нанодротів для сенсорів вологості: за допомогою самозбірних моношарів (HMDS [29]), за допомогою металевих плівок (Ni [29], [62]), за допомогою оксидних матеріалів (ZnO [61]).

За гексаметилдисилазанової модифікації поверхня SiNWs перетворюється з гідрофільної на гідрофобну, завдяки метильним групам, якими закінчується моношар HMDS [29]. Щоб здійснити таку модифікацію кремнієві нанодротів обробляють в середовищі HMDS за температури 120°C протягом 20 хв. Гексаметилдисилазан реагує з поверхнею гідроксильних груп (Si(підкладка)-OH) нанониток і утворює триметилсилокси (Si(підкладка)-O-Si-(CH₃)₃) за допомогою реакції силілювання. Така гідрофобна модифікація призвела до адсорбування меншої кількості молекул води чутливим еле-

ментом датчика на основі SiNWs, тобто відносна зміна ємності ($\Delta C/C$) зменшилась з 78,7 до 16,4%. Однак це призвело до скорочення часу відгуку в 2,5 рази з 350 до 132 с, а також до зменшення величини гістерезису з 8,1 до 1,1% (при зміні рівня відносної вологості від 11,3 до 93% RH) [29].

Для модифікації поверхні кремнієвих нанониток використовують також метали, наприклад, нікель [62]. Нанесення нікелю на поверхню SiNWs здійснюється шляхом автокаталітичного осадження. Після осадження нікелю зразки підлягають високотемпературному відпалу (за температури 250° – 500°С за допомогою системи швидкого термічного відпалу в атмосфері Ar). Завершувався процес виготовлення сенсорів приклеюванням двох мідних провідників в якості контактів.

Чутливість таких сенсорів визначалась як нахил кривих відгуку (f -RH), при цьому частота сигналу сенсора пов'язана з ємністю наступним співвідношенням:

$$f = (\ln 2 \cdot (R_L C))^{-1} \quad (3)$$

де R_L – еквівалентний опір коливального контуру, C – ємність датчика вологості.

Модифікація Ni/SiNWs призвела до спаду чутливості з 889,3 до 89,9 Гц/RH, але натомість зросла лінійність робочої характеристики (коефіцієнт лінійності становить майже 1). Крім того, така модифікація призвела до значного зростання ємності сенсора (в 6-9 разів), що може бути пояснене зменшенням відстані між нанонитками через нанесення плівки нікелю. Крім того, після процесу відпалу іони Ni можуть дифундувати в кремній з утворенням фаз SiNi_x , що призводить до збільшення шорсткості поверхні, а отже, більшого відгуку. Також покращився час відгуку / час відновлення датчика за різних рівнів вологості 39 с / 24 с при 11,3% RH та 101 с / 53 с при 97,3% RH [62].

Також для модифікації поверхні SiNWs для застосування в сенсорах вологості можна використовувати оксид цинку (ZnO). Для цього на масив SiNWs наносили оксид цинку у вигляді нанострижнів (ZnO-NRs) методом електро-хімічного осадження. Цей вид модифікації призвів до збільшення коефіцієнту чутливості до $0,69 \frac{\text{нФ}}{\% \cdot \text{RH}}$ (з покращенням коефіцієнту лінійності до 0,97). При цьому значно покращився час відгуку (з 350 до 26 с) та час відновлення (з 52 до 7 с). Це може бути зв'язано з тим, що наноконструкції ZnO-NRs/SiNWs мають краще співвідношення поверхні до об'єму в порівнянні з окремими SiNWs або ZnO-NRs , а також наночастинки ZnO зазвичай мають велику кількість гідроксильних груп на поверхні, що додатково підвищує вологочутливість приладу [61].

В. Сенсори температури

Температура — це один з найбільш вимірюваних фізичних параметрів, оскільки приблизно 50% всіх

виготовлених сенсорних приладів на сьогодні є сенсорами температури. Температуру потрібно контролювати в промисловості під час виробничих процесів, для температурного моніторингу ІС, вимірювання температури навколишнього середовища та людського тіла. При цьому кремнієві терморезистори та термодіоди є досить затребуваними, бо задовольняють наступним умовам: прийнятною точності та чутливості, компактності та малої ваги, можливості виготовлення по груповій інтегральній технології, а відтак низької вартості та сумісності з інтегральними схемами. На сьогоднішній день нанонитки були використані в сенсорах температури резистивного [63] та діодного типу [30].

Діодний сенсор температури складається з термочутливої області (масив кремнієвих нанониток з $p-n$ -переходом), фронтального (Ti/Ni) та тильного контактів (Ti/Ni). Принцип дії таких сенсорів полягає в наступному: при збільшенні температури пряме падіння напруги на $p-n$ -переході зменшується за фіксованого рівня струму практично за лінійним законом.

SiNWs були виготовлені за допомогою двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення. Для синтезу кремнієвих термодіодів використовувались кремнієві підкладки КДБ-1 та КДБ-10.

Термочутливість таких сенсорів визначалась за постійного струму 100 мкА. Було встановлено, що термочутливість одержаних структур поступово зростає зі зменшенням часу осадження наночастинок срібла на першому етапі МАСЕ. Так, зменшення тривалості першого етапу з 60 до 10 с привело до збільшення коефіцієнту термочутливості з 1,16 до 1,73 мВ/К. При цьому час травлення на другому етапі МАСЕ був однаковим і становив 30 хв. Оскільки в даному режимі термодіод працює за постійного прямого струму, то вказана закономірність обумовлена впливом геометрії витравлених структур на величину падіння напруги на $p-n$ переході. Також було показано, що зі зростанням часу травлення на другому етапі МАСЕ з 30 до 90 хв (при фіксованому часі осадження НЧ срібла 20 с) покращується коефіцієнт термочутливості з 1,16 до 1,6 мВ/К. Спостережувана закономірність пов'язана з тим, що за більшого часу травлення нанонитки мають більшу довжину, що викликає суттєвий зсув напруги на $p-n$ переході зі зростанням температури. Порівняння термочутливості кремнієвого термодіоду з нанонитками та без них встановило значний вплив останніх: максимальний коефіцієнт термочутливості для діодів з наноструктурами становив 3 мВ/К, а для діоду без наноструктур ця величина становила 1,86 мВ/К [30].

Резистивні термосенсори на основі кремнієвих нанониток складаються з кремнієвої підкладки, ізолятора (SiO_2) та термочутливого шару (масиву кремнієвих нанониток). Для створення сенсорів температури використовувався кремній діркового типу провідності. Принцип дії таких сенсорів полягає в наступному: при зміні температури струм лінійно зростає.



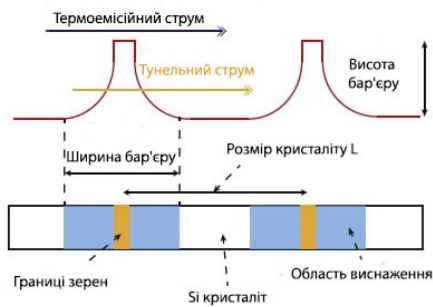


Рис. 22 Ілюстрація механізмів протікання струму в сенсорі температури на основі SiNWs [63]

Кремнієві нанонитки були синтезовані методом сфокусованого іонного променя для створення аморфізованих областей в кристалічному кремнії та наступним термічним відпалом для покращення їх електричної провідності (принаймні на порядок з $0,007$ до $0,14 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Опір SiNWs зменшився більш, ніж на 50%, при зміні температури від кімнатної до 70°C . При цьому такі сенсори характеризуються великим значенням негативного температурного коефіцієнту опору ($-8000 \dots -12000 \text{ ppm/K}$). Термочутливість таких сенсорів пов'язана з тим, що при зростанні температури виникає термоелектронна емісія через та тунелювання вільних носіїв заряду крізь потенціальні бар'єри, які знаходяться на межі нанониток (Рис. 22) [63].

С. Сенсори освітленості

Фотодетектори перетворюють падаюче світло в електричний сигнал. На сьогодні вони широко використовуються в оптичній телекомунікації, технологіях дистанційного керування, денному та нічному спостереженні, а також для моніторингу рівня освітленості у приміщенні. SiNWs продемонстрували підвищення ефективності роботи фотодетекторів, що виникає внаслідок покращеного оптичного поглинання цієї наноструктурованої форми кремнію. Так, завдяки розвиненій структурованій поверхні, дані види наноструктур значно зменшують коефіцієнт оптичного відбивання від кремнієвої поверхні, що актуально для застосування в сенсорах освітленості [64]. Крім того, в бар'єрних структурах на основі SiNWs має місце збільшення оптичного та зменшення електронного шляху, що забезпечує покращений фотоелектричний відгук таких приладів [25].

Структурно сенсор освітленості на основі SiNWs складається з світлочутливої області (масив кремнієвих нанониток) та фронтального і тильного контакту (Ti/Ni), зображено на Рис. 23. Для створення сенсорів освітленості використовувався кремній діркового типу провідності. За принципом дії сенсори освітленості на основі кремнієвих нанониток є резистивного та діодного типу. Принцип дії сенсора резистивного типу полягає в тому, що при дії світла внаслідок внутрішнього фотоелектричного ефекту опір приладу спадає. Принцип

дії діодного типу полягає в тому, що завдяки дії освітлення в напівпровіднику генеруються фотоносії, що вносять свій вклад в зворотній струм $p-n$ переходу в залежності від рівня освітленості.

Резистивні структури на основі кремнієвих нанониток характеризуються лінійними та симетричними темновими ВАХ та ЛАХ. Характерною особливістю таких резистивних елементів є протікання значних струмів, що свідчить про забезпечення високої провідності носіїв заряду крізь масив нанониток. В отриманих структурах опір масиву кремнієвих нанониток був з розкидом у два порядки в залежності від параметрів синтезу (від 13 до 1333 Ом). Максимальний фотовідгук такого сенсора становив $1,33 \text{ mA/лмВ}$ [25].

Діодні структури на основі кремнієвих нанониток характеризуються випрямляючими властивостями. Коефіцієнт випрямлення таких структур досягав 10^2 . Величина фотовідгуку визначалась як відношення світлового до темного зворотного струму за напруги 1,2 В за освітленості 20200 лк. Було встановлено, що значний позитивний вплив на параметри сенсора здійснює збільшення тривалості обох стадій операції МАСЕ, що відповідають за геометрію масиву кремнієвих нанониток. Так, зі збільшенням часу осадження наночастинок срібла з 20 до 60 с значно зростає коефіцієнт випрямлення (з 3 до 62). Також зі збільшенням тривалості першого етапу поступово зростає Кф (з 1,5 до 1,9 mA/лмВ) і фотовідгук (з 1,09 до 3,65). Максимальний фотовідгук сенсора освітленості діодного типу становив 36, а максимальна фоточутливість – $4,3 \text{ mA/лмВ}$ [25], [64].

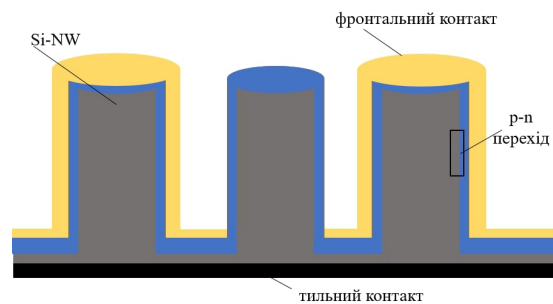


Рис. 23 Структура сенсора освітленості на основі SiNWs [64]

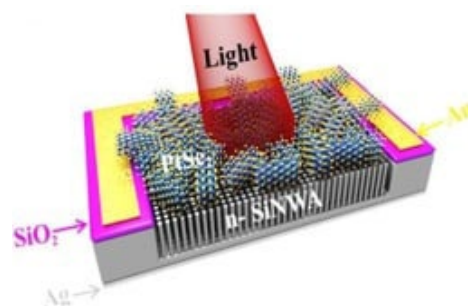


Рис. 24 Структура ІЧ-сенсора на основі SiNWs/Graphene [54]

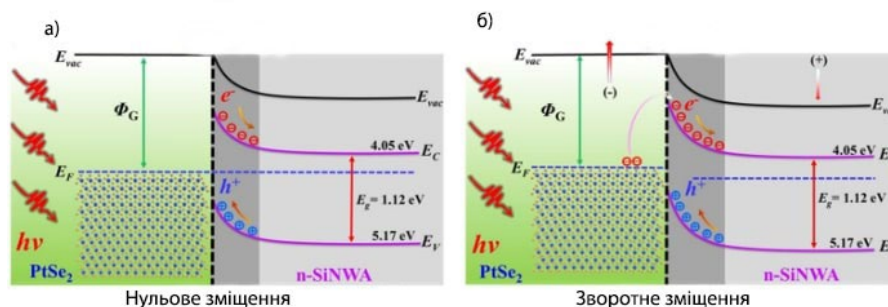


Рис. 25 Енергетичні діаграми, що ілюструють механізм дії модифікатора PtSe_2 в ІЧ-сенсорі на основі SiNWs/PtSe_2 : за відсутності зміщення на переході (а), при подачі зворотнього зміщення на переході (б) [65]

Також для покращення робочих характеристик фотодетекторів на основі кремнієвих нанониток використовують різні модифікації: SiNWs/Graphene [31] та SiNWs/PtSe_2 [65].

Структура ІЧ-сенсора на основі SiNWs/Graphene являє собою чутливу область до ІЧ світла (масиву кремнієвих нанониток, модифікованих графеном) та електродної системи (два контактні майданчики (Ti/Ni)) (Рис. 24). За принципом дії такі сенсори є резистивними: зменшується опір при дії ІЧ світла.

SiNWs були виготовлені за допомогою двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення. Для створення сенсорів ІЧ-сенсора використовувався кремній електронного типу провідності. Модифікація SiNWs/Graphene була отримана методом крапання. Спочатку графен диспергували в етанолі за допомогою ультразвуку, а потім за допомогою мікропіпетки графен наносили на SiNWs . Механізм дії модифікатора полягає в тому, що графен здатний утворювати з кремнієм переходи Шотткі, що розширює спектральний робочий діапазон. Графенова плівка служить не тільки прозорим електродом для пропускання світла, але й активним шаром для розділення носіїв заряду і руху дірок. Крім того, графен діє як антивідбивальне покриття, яке зменшує відбиття на 80% у ближньому ІЧ-діапазоні.

Фоторезистивний відгук нанокompозиту SiNWs/Graphene становив 12,7% (опір зменшився з 11,8 до 10,2 кОм) для ближнього ІЧ-випромінювання (1064 нм). Крім того, такі сенсори показали майже повне відновлення до початкового значення менш, ніж за 5 с [31].

Структура сенсора освітленості на основі SiNWs/PtSe_2 складається з світлочутливої області (масиву кремнієвих нанониток n -типу, вкритих модифікатором PtSe_2) та контактних майданчиків (Au). Принцип дії сенсора полягає в збільшенні струму при дії ІЧ світла. SiNWs виготовлені за допомогою двохстадійного методу MACE. Для створення сенсорів ІЧ-сенсора використовувався Si електронного типу провідності з питомим опором 1–10 Ом·см. Модифікація SiNWs/PtSe_2 була отримана шляхом магнетронного розпилення на поверхню SiO_2/Si .

Механізм дії модифікатора полягає в утворенні гетеропереходу на межі двох матеріалів SiNWs та PtSe_2 . Через їх відмінність у роботі виходу, електрони дифундують від n - SiNWs до PtSe_2 , що призводить до утворення зони збіднення основними носіями заряду та сильного вбудованого електричного поля. Це поле ефективно розділяє фотогенеровані електронно-діркові пари під дією освітлення, що призводить до значного фотоструму. При зворотньому зміщенні зовнішнє електричне поле співнаправлене з вбудованим полем, що збільшує ефективність розділення фотогенерованих електронно-діркових пар, а отже, фотострум (Рис. 25).

Сенсори продемонстрували найбільші значення коефіцієнту фоточутливості 12,65 А/Вт при -5 В. При цьому величина фотовідгуку становила 10^4 . Час відгуку / час відновлення становив всього 10,1 мкс / 19,5 мкс, спектральний діапазон розширився до 200–1550 нм [65]. Також для модифікації кремнієвої поверхні використовують напівпровідниковий матеріал p -типу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) для підвищення чутливості та зниження робочої температури сенсорів.

Структура сенсора на основі SiNWs/CZTS складається з світлочутливої області (масиву кремнієвих нанониток, вкритих модифікатором CZTS) та електродної системи (Al/Ag). Принцип дії сенсора полягає в збільшенні струму сенсора при дії світла. SiNWs були виготовлені за допомогою двохстадійного методу метало-стимульованого хімічного травлення. Для створення сенсорів використовувався кремній електронного типу провідності з питомим опором підкладки 1–10 Ом·см. Модифікація SiNWs/CZTS була отримана шляхом крапельного нанесення поверхню SiO_2/Si .

Сенсори продемонстрували найбільші значення чутливості $14 \text{ mA}/\text{Вт}$ при відсутньому джерелі напруги. Крім того, даний сенсор характеризується великим співвідношенням струму за умови світло / темрява, що перевищує $4,25 \times 10^4$. Час відгуку / час відновлення становив всього 1,4 мкс / 14,2 мкс, а робочий спектральний діапазон розширився до 350–1100 нм [66].



ВИСНОВКИ

В даній роботі здійснено огляд сучасних сенсорів на основі кремнієвих нанониток. з точки зору впливу технологічних параметрів синтезу, а також структурних особливостей нанониток на робочі характеристики приладів. Показано доцільність використання для синтезу SiNWs використовується метод метало-стимульованого хімічного травлення, а також метод синтезу пара-рідина-тверде тіло та метод літографії з травленням. Ширина, довжина та густина нанониток здійснює значний вплив на робочі характеристики сенсорів. Розглянуто особливості використання нанониток в різних видах сенсорів: газів, рідин, фізичних величин. За принципом дії більшість розробле-

них на сьогодні сенсорів є електричними (резистивного, ємнісного, діодного, електрохімічного чи транзисторного типу), в значно меншій мірі розроблені оптичні сенсори (флуоресцентні). Подальшими шляхами покращення робочих характеристик таких приладів є використання наступних модифікаторів поверхні нанониток: наночастинок благородних металів, металоорганічних каркасних структур, вуглецевих нанотрубок, графену, самозбірних моношарів, металевих та метало-оксидних тонких плівок. Встановлені в результаті огляду літератури закономірності дадуть змогу розробляти технологію синтезу різних видів сенсорів на основі кремнієвих нанониток з високою чутливістю, селективністю, стабільністю та швидкодією.

DOI: 10.20535/2523-4455.mea.264376

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] "Sensor Market: Trends, Opportunities and Competitive Analysis." [Online]. Available: https://www.lucintel.com/global-sensor-market-2017-2022.aspx?gclid=Cj0KCQjwnvOaBhDARIsAJf8eVMWF1ZZ2QRSHArxNWmOqunO_9-guz5LaV7_ENoYxfzSw2mUvYaPG-caAJAzEALw_wcB. [Accessed: 29-Mar-2022].
- [2] M. K. Chini, V. Kumar, A. Javed, and S. Satapathi, "Graphene quantum dots and carbon nano dots for the FRET based detection of heavy metal ions," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 19, p. 100347, Jul. 2019, DOI: [10.1016/j.nanoso.2019.100347](https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100347).
- [3] V. Koval *et al.*, "Application of Au Nanoparticles for Silicon Heterojunction Solar Cells," in *2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2018, pp. 186–190, DOI: [10.1109/ELNANO.2018.8477552](https://doi.org/10.1109/ELNANO.2018.8477552).
- [4] J. Xu *et al.*, "Copper nanoclusters-based fluorescent sensor array to identify metal ions and dissolved organic matter," *J Hazard Mater*, vol. 428, p. 128158, Apr. 2022, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2021.128158](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128158).
- [5] N. P. Shetti, A. Mishra, S. Basu, and T. M. Aminabhavi, "Versatile fullerenes as sensor materials," *Mater Today Chem*, vol. 20, p. 100454, Jun. 2021, DOI: [10.1016/j.mtchem.2021.100454](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100454).
- [6] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K. J. Choi, and J.-G. Park, "On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity," *Sens Actuators B Chem*, vol. 138, no. 1, pp. 168–173, Apr. 2009, DOI: [10.1016/j.snb.2009.02.008](https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.008).
- [7] N. L. Torad, I. M. Minisy, H. M. Sharaf, J. Stejskal, Y. Yamauchi, and M. M. Ayad, "Gas sensing properties of polypyrrole/poly(N-vinylpyrrolidone) nanorods/nanotubes-coated quartz-crystal microbalance sensor," *Synth Met*, vol. 282, p. 116935, Dec. 2021, DOI: [10.1016/j.synthmet.2021.116935](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116935).
- [8] N. Pradeep *et al.*, "Development and investigation of the flexible hydrogen sensor based on ZnO-decorated Sb2O3 nanobelts," *Mater Today Chem*, vol. 22, p. 100576, Dec. 2021, DOI: [10.1016/j.mtchem.2021.100576](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100576).
- [9] L. Chen *et al.*, "The piezotronic effect in InGaN/GaN quantum-well based microwire for ultrasensitive strain sensor," *Nano Energy*, vol. 72, p. 104660, Jun. 2020, DOI: [10.1016/j.nanoen.2020.104660](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104660).
- [10] V. Koval *et al.*, "Reactive Ion Beam Sputtered Molybdenum Oxide Thin Films for Optoelectronic Application," in *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2020, pp. 246–250, DOI: [10.1109/ELNANO50318.2020.9088736](https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088736).
- [11] H. Hou, G. Shao, W. Yang, and W.-Y. Wong, "One-dimensional mesoporous inorganic nanostructures and their applications in energy, sensor, catalysis and adsorption," *Prog Mater Sci*, vol. 113, p. 100671, Aug. 2020, DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100671](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100671).
- [12] H. Hou *et al.*, "General Strategy for Fabricating Thoroughly Mesoporous Nanofibers," *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 48, pp. 16716–16719, Dec. 2014, DOI: [10.1021/ja508840c](https://doi.org/10.1021/ja508840c).
- [13] H. Hou, M. Shang, L. Wang, W. Li, B. Tang, and W. Yang, "Efficient Photocatalytic Activities of TiO2 Hollow Fibers with Mixed Phases and Mesoporous Walls," *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 15228, Dec. 2015, DOI: [10.1038/srep15228](https://doi.org/10.1038/srep15228).
- [14] X. Ren *et al.*, "Shape-Enhanced Photocatalytic Activities of Thoroughly Mesoporous ZnO Nanofibers," *Small*, vol. 12, no. 29, pp. 4007–4017, Aug. 2016, DOI: [10.1002/sml.201600991](https://doi.org/10.1002/sml.201600991).
- [15] H. Hou *et al.*, "Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution in Ternary Hybrid TiO2/CuO/Cu Thoroughly Mesoporous Nanofibers," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 31, pp. 20128–20137, Aug. 2016, DOI: [10.1021/acsami.6b06644](https://doi.org/10.1021/acsami.6b06644).
- [16] M. Shang, H. Hou, F. Gao, L. Wang, and W. Yang, "Mesoporous Ag@TiO2 nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution," *RSC Adv*, vol. 7, no. 48, pp. 30051–30059, 2017, DOI: [10.1039/C7RA03177G](https://doi.org/10.1039/C7RA03177G).
- [17] H. Hou *et al.*, "Superior thoroughly mesoporous ternary hybrid photocatalysts of TiO2/WO3/g-C3N4 nanofibers for visible-light-driven hydrogen evolution," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 17, pp. 6276–6281, 2016, DOI: [10.1039/C6TA02307J](https://doi.org/10.1039/C6TA02307J).
- [18] X. J. Li, S. J. Chen, and C. Y. Feng, "Characterization of silicon nanoporous pillar array as room-temperature capacitive ethanol gas sensor," *Sens Actuators B Chem*, vol. 123, no. 1, pp. 461–465, Apr. 2007, DOI: [10.1016/j.snb.2006.09.021](https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.021).
- [19] M. Jeribi, N. Nafie, M. F. Boujmil, and M. Bouaicha, "Response modulation of silicon nanowires-based sensor to carbon number in petroleum vapor detection," *Fuel*, vol. 304, p. 121260, Nov. 2021, DOI: [10.1016/j.fuel.2021.121260](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121260).
- [20] V. Gautam, A. Kumar, S. Nagpal, and V. K. Jain, "Ultrasensitive detection of formaldehyde at room temperature using Si-chip assisted MOS/SiNWs nanocomposite based sensor," *J Alloys Compd*, vol. 919, p. 165840, Oct. 2022, DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.165840](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165840).
- [21] C.-K. Liu, J.-M. Wu, and H. C. Shih, "Application of plasma modified multi-wall carbon nanotubes to ethanol vapor detection," *Sens Actuators B Chem*, vol. 150, no. 2, pp. 641–648, Oct. 2010, DOI: [10.1016/j.snb.2010.08.026](https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.08.026).
- [22] Y. S. Ocak, M. L. Zeggar, M. F. Genişel, N. U. Uzun, and M. S. Aida, "CO2 sensing behavior of vertically aligned Si Nanowire/ZnO structures," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 134, p. 106028, Nov. 2021, DOI: [10.1016/j.mssp.2021.106028](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106028).
- [23] L. Baba Ahmed, S. Naama, A. Keffous, A. Hassen-Bey, and T. Hadjersi, "H2 sensing properties of modified silicon nanowires," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, no. 2, pp. 101–110, Apr. 2015, DOI: [10.1016/j.pnsc.2015.03.003](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.03.003).
- [24] Y. Qin and J. Zang, "Stable clusters array of silicon nanowires developed by top-plating technique as a high-performance gas sensor," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 127, p. 114508, Mar. 2021, DOI: [10.1016/j.physe.2020.114508](https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114508).



- [25] M. G. Dusheiko, V. M. Koval, and T. Yu. Obukhova, "Silicon nanowire arrays synthesized using the modified MACE process: Integration into chemical sensors and solar cells," *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol. 25, no. 1, pp. 58–67, Mar. 2022, DOI: [10.15407/spqeo25.01.058](https://doi.org/10.15407/spqeo25.01.058).
- [26] B. Tao, J. Zhang, S. Hui, and L. Wan, "An amperometric ethanol sensor based on a Pd–Ni/SiNWs electrode," *Sens Actuators B Chem*, vol. 142, no. 1, pp. 298–303, Oct. 2009, DOI: [10.1016/j.snb.2009.08.004](https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.004).
- [27] T. Zhang, L. Mu, G. She, and W. Shi, "2 × 2 Fluorescent sensor array based on SiNWs for analysis of Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ and Hg²⁺," *J Lumin*, vol. 209, pp. 267–273, May 2019, DOI: [10.1016/j.jlumin.2019.01.055](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.055).
- [28] G. Lehoucq *et al.*, "Highly sensitive pH measurements using a transistor composed of a large array of parallel silicon nanowires," *Sens Actuators B Chem*, vol. 171–172, pp. 127–134, Aug. 2012, DOI: [10.1016/j.snb.2012.01.054](https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.054).
- [29] X. Chen, J. Zhang, Z. Wang, Q. Yan, and S. Hui, "Humidity sensing behavior of silicon nanowires with hexamethyldisilazane modification," *Sens Actuators B Chem*, vol. 156, no. 2, pp. 631–636, Aug. 2011, DOI: [10.1016/j.snb.2011.02.009](https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.009).
- [30] Y. Linevch, V. Koval, M. Dusheyko, Yu. Yakymenko, M. Lakyda, and V. Barbash, "Silicon Diode Structures Based on Nanowires for Temperature Sensing Application," in *IEEE 42 th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2022, DOI: [10.1109/ELNANO54667.2022.9927122](https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927122).
- [31] A. Kumar *et al.*, "Fabrication of SiNWs/Graphene nanocomposite for IR sensing," *Mater Today Proc*, vol. 32, pp. 397–401, 2020, DOI: [10.1016/j.matpr.2020.02.086](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.086).
- [32] A. A. Leonardi, M. J. lo Faro, and A. Irrera, "Silicon Nanowires Synthesis by Metal-Assisted Chemical Etching: A Review," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, p. 383, Feb. 2021, DOI: [10.3390/nano11020383](https://doi.org/10.3390/nano11020383).
- [33] M. Zeraati, T.-C. Chen, M. Ebri, N. P. S. Chauhan, and G. Sargazi, "Length prediction of silicon nanowires (SiNWs) prepared by the MACE method using the ANN-COA-PSO algorithm for high supercapacitor applications," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 156, p. 110146, Sep. 2021, DOI: [10.1016/j.jpics.2021.110146](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110146).
- [34] Y. Xi *et al.*, "A facile synthesis of silicon nanowires/micropillars structure using lithography and metal-assisted chemical etching method," *J Solid State Chem*, vol. 258, pp. 181–190, Feb. 2018, DOI: [10.1016/j.jssc.2017.07.034](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.034).
- [35] N. Ahmed, P. B. Bhargav, A. Rayerfrancis, B. Chandra, and P. Ramasamy, "Study the effect of plasma power density and gold catalyst thickness on Silicon Nanowires growth by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition," *Mater Lett*, vol. 219, pp. 127–130, May 2018, DOI: [10.1016/j.matlet.2018.02.086](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.086).
- [36] B. R. Deepu, S. M. Anil, P. Savitha, and Y. B. Basavaraju, "Advanced VLS growth of gold encrusted silicon nanowires Mediated by porous Aluminium Oxide template," *Vacuum*, vol. 185, p. 109991, Mar. 2021, DOI: [10.1016/j.vacuum.2020.109991](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109991).
- [37] M. Tintelott, V. Pachauri, S. Ingebrandt, and X. T. Vu, "Process Variability in Top-Down Fabrication of Silicon Nanowire-Based Biosensor Arrays," *Sensors*, vol. 21, no. 15, p. 5153, Jul. 2021, DOI: [10.3390/s21155153](https://doi.org/10.3390/s21155153).
- [38] W. A. B. Z. Abidin *et al.*, "Femtomolar Dengue Virus Type-2 DNA Detection in Back-gated Silicon Nanowire Field-effect Transistor Biosensor," *Curr Nanosci*, vol. 18, no. 1, pp. 139–146, Jan. 2022, DOI: [10.2174/1573413717666210226120940](https://doi.org/10.2174/1573413717666210226120940).
- [39] T. K. Adhila, H. Elangovan, K. Chattopadhyay, and H. C. Barshilia, "Kinked silicon nanowires prepared by two-step MACE process: Synthesis strategies and luminescent properties," *Mater Res Bull*, vol. 140, p. 111308, Aug. 2021, DOI: [10.1016/j.materresbull.2021.111308](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111308).
- [40] M. Zeraati, T.-C. Chen, M. Ebri, N. P. S. Chauhan, and G. Sargazi, "Length prediction of silicon nanowires (SiNWs) prepared by the MACE method using the ANN-COA-PSO algorithm for high supercapacitor applications," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 156, p. 110146, Sep. 2021, DOI: [10.1016/j.jpics.2021.110146](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110146).
- [41] K. Zhang, S. Qin, P. Tang, Y. Feng, and D. Li, "Ultra-sensitive ethanol gas sensors based on nanosheet-assembled hierarchical ZnO-In₂O₃ heterostructures," *J Hazard Mater*, vol. 391, p. 122191, Jun. 2020, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.122191](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122191).
- [42] Y. Qin, X. Wang, and J. Zang, "Ultrasensitive ethanol sensor based on nano-Ag&ZIF-8 co-modified SiNWs with enhanced moisture resistance," *Sens Actuators B Chem*, vol. 340, p. 129959, Aug. 2021, DOI: [10.1016/j.snb.2021.129959](https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129959).
- [43] Y. Qin, X. Wang, and J. Zang, "Room-temperature ethanol sensor based on ZIF-67 modified silicon nanowires with expanded detection range and enhanced moisture resistance," *Chem Phys Lett*, vol. 765, p. 138302, Feb. 2021, DOI: [10.1016/j.cplett.2020.138302](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138302).
- [44] A. Kumar, H. Dhasmana, A. Kumar, V. Kumar, A. Verma, and V. K. Jain, "Highly sensitive MWCNTs/SiNWs hybrid nanostructured sensor fabricated on silicon-chip for alcohol vapors detection," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 127, p. 114538, Mar. 2021, DOI: [10.1016/j.physe.2020.114538](https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114538).
- [45] H. Shan *et al.*, "Excellent ethanol sensor based on multiwalled carbon nanotube-doped ZnO," *Chinese Science Bulletin*, vol. 59, no. 4, pp. 374–378, Feb. 2014, DOI: [10.1007/s11434-013-0034-3](https://doi.org/10.1007/s11434-013-0034-3).
- [46] X. Song *et al.*, "Highly Sensitive Ammonia Gas Detection at Room Temperature by Integratable Silicon Nanowire Field-Effect Sensors," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 12, pp. 14377–14384, Mar. 2021, DOI: [10.1021/acsami.1c00585](https://doi.org/10.1021/acsami.1c00585).
- [47] L. Song *et al.*, "Reduced Graphene Oxide-Coated Si Nanowires for Highly Sensitive and Selective Detection of Indoor Formaldehyde," *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, no. 1, p. 97, Dec. 2019, DOI: [10.1186/s11671-019-2921-2](https://doi.org/10.1186/s11671-019-2921-2).
- [48] V. Gautam, A. Kumar, R. Kumar, V. K. Jain, and S. Nagpal, "Silicon nanowires/reduced graphene oxide nanocomposite based novel sensor platform for detection of cyclohexane and formaldehyde," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 123, p. 105571, Mar. 2021, DOI: [10.1016/j.mssp.2020.105571](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105571).
- [49] J. Cui, L. Shi, T. Xie, D. Wang, and Y. Lin, "UV-light illumination room temperature HCHO gas-sensing mechanism of ZnO with different nanostructures," *Sens Actuators B Chem*, vol. 227, pp. 220–226, May 2016, DOI: [10.1016/j.snb.2015.12.010](https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.010).
- [50] Y. Qin, Z. Cui, T. Zhang, and D. Liu, "Polypyrrole shell (nanoparticles)-functionalized silicon nanowires array with enhanced NH₃-sensing response," *Sens Actuators B Chem*, vol. 258, pp. 246–254, Apr. 2018, DOI: [10.1016/j.snb.2017.11.089](https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.089).
- [51] Y. Hong *et al.*, "Highly selective ZnO gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate," *Sens Actuators B Chem*, vol. 232, pp. 653–659, Sep. 2016, DOI: [10.1016/j.snb.2016.04.010](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.010).
- [52] W. Zhang, M. Hu, X. Liu, Y. Wei, N. Li, and Y. Qin, "Synthesis of the cactus-like silicon nanowires/tungsten oxide nanowires composite for room-temperature NO₂ gas sensor," *J Alloys Compd*, vol. 679, pp. 391–399, Sep. 2016, DOI: [10.1016/j.jallcom.2016.03.287](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.287).
- [53] Y. Qin, Y. Jiang, and L. Zhao, "Enhanced humidity resistance of porous SiNWs via OTS functionalization for rarefied NO₂ detection," *Sens Actuators B Chem*, vol. 283, pp. 61–68, Mar. 2019, DOI: [10.1016/j.snb.2018.12.013](https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.013).
- [54] D. Li, J. Hu, R. Wu, and J. G. Lu, "Conductometric chemical sensor based on individual CuO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 48, p. 485502, Dec. 2010, DOI: [10.1088/0957-4484/21/48/485502](https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/48/485502).
- [55] S. Hui *et al.*, "Study of an amperometric glucose sensor based on Pd–Ni/SiNW electrode," *Sens Actuators B Chem*, vol. 155, no. 2, pp. 592–597, Jul. 2011, DOI: [10.1016/j.snb.2011.01.015](https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.01.015).



- [56] Q. Yan *et al.*, “Nickel hydroxide modified silicon nanowires electrode for hydrogen peroxide sensor applications,” *Electrochim Acta*, vol. 61, pp. 148–153, Feb. 2012, DOI: [10.1016/j.electacta.2011.11.098](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.098).
- [57] J.-C. Lin, B.-R. Huang, and Y.-K. Yang, “IGZO nanoparticle-modified silicon nanowires as extended-gate field-effect transistor pH sensors,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 184, pp. 27–32, Jul. 2013, DOI: [10.1016/j.snb.2013.04.060](https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.060).
- [58] K. Zhou, Z. Zhao, P. Yu, and Z. Wang, “Highly sensitive pH sensors based on double-gate silicon nanowire field-effect transistors with dual-mode amplification,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 320, p. 128403, Oct. 2020, DOI: [10.1016/j.snb.2020.128403](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128403).
- [59] K. Zhou, Z. Zhao, L. Pan, and Z. Wang, “Silicon nanowire pH sensors fabricated with CMOS compatible sidewall mask technology,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 279, pp. 111–121, Jan. 2019, DOI: [10.1016/j.snb.2018.09.114](https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.114).
- [60] S.-K. Cho and W.-J. Cho, “Ultra-high sensitivity pH-sensors using silicon nanowire channel dual-gate field-effect transistors fabricated by electrospun polyvinylpyrrolidone nanofibers pattern template transfer,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 326, p. 128835, Jan. 2021, DOI: [10.1016/j.snb.2020.128835](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128835).
- [61] H. Li, J. Zhang, B. Tao, L. Wan, and W. Gong, “Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 41, no. 4, pp. 600–604, Feb. 2009, DOI: [10.1016/j.physe.2008.10.016](https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.10.016).
- [62] B. Tao, J. Zhang, F. Miao, H. Li, L. Wan, and Y. Wang, “Capacitive humidity sensors based on Ni/SiNWs nanocomposites,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 136, no. 1, pp. 144–150, Feb. 2009, DOI: [10.1016/j.snb.2008.10.039](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.039).
- [63] T. Dinh *et al.*, “High thermosensitivity of silicon nanowires induced by amorphization,” *Mater Lett*, vol. 177, pp. 80–84, Aug. 2016, DOI: [10.1016/j.matlet.2016.04.171](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.171).
- [64] Ya. O. Linevych, V. M. Koval, M. G. Dusheiko, and M. O. Lakyda, “SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SILICON 1D NANOSTRUCTURES FOR APPLICATION IN LIGHT SENSORS,” *Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*, no. 4, pp. 327–337, 2022, DOI: [10.32838/2663-5941/2022.4/50](https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.4/50).
- [65] L. Zeng *et al.*, “Ultrafast and sensitive photodetector based on a PtSe₂/silicon nanowire array heterojunction with a multiband spectral response from 200 to 1550 nm,” *NPG Asia Mater*, vol. 10, no. 4, pp. 352–362, Apr. 2018, DOI: [10.1038/s41427-018-0035-4](https://doi.org/10.1038/s41427-018-0035-4).
- [66] S. Wang and H. Shen, “Fast response and broadband self-powered photodetectors based on CZTS/SiNW core-shell heterojunctions for health monitoring,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 8, pp. 10779–10788, Apr. 2022, DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.12.294](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.294).

Надійшла до редакції 03 березня 2022 року

Прийнята до друку 21 серпня 2022 року



Sensors Based on Nanoscale Silicon 1D Structures for Industrial, Environmental and Medical Monitoring

Ya. O. Linevych^f, ORCID [0000-0002-8399-034X](https://orcid.org/0000-0002-8399-034X)

V. M. Koval^s, PhD Assoc.Prof., ORCID [0000-0002-3898-9163](https://orcid.org/0000-0002-3898-9163)

Department of microelectronics, me.kpi.ua

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» ROR [00syn5v21](https://ror.org/00syn5v21)
Kyiv, Ukraine

DOI: [10.20535/2523-4455.me.264376](https://doi.org/10.20535/2523-4455.me.264376)

Abstract—Article is devoted to the analysis of modern sensors based on silicon nanowires (SiNWs) to determine the influence of SiNWs synthesis parameters and their structural features on device characteristics. A modern trend in the development of electronic sensing devices is the use of various types of nanomaterials in order to increase sensor sensitivity and miniaturize of their size. 1D nanomaterials, namely SiNWs, have several advantages for sensor applications, such as a large surface-to-volume ratio and an increased rate of diffusion of the main charge carriers.

Based on the literature analysis, an overview of modern SiNWs sensors was made. The advantages of silicon 1D structures were shown by comparison with other types of nanostructures. Also sensors were classified according to the methods of synthesis of SiNWs, sensor principle operation, kind of input value and types of applied modifiers.

Silicon nanowires were most often synthesized by the method of metal-stimulated chemical etching, the advantages of which include the simplicity of implementation, low cost, and the ability to synthesize nanostructures with a high aspect ratio. The vapor-liquid-solid synthesis was also used, the advantages of which include the ability to be adapted to any technology of supplying a gas mixture with the target component and the possibility of obtaining nanowires with a diameter of 10 nm or less. According to the principle operation, the most of sensors developed on the basis of silicon nanowires are of electrical type (resistive, capacitive, electrochemical, diode or transistor type), optical sensors (fluorescent) are developed to a much lesser extent. Gas sensors (ethanol, oil vapor, formaldehyde, ammonia, nitrogen oxide, hydrogen, carbon dioxide), liquid sensors (glucose, hydrogen peroxide, ethanol, heavy metal ions, pH), and physical values (humidity, temperature and illumination) have been developed on the basis of silicon 1D nanoscale structures. The following surface modifiers of nanowires were used to improve the performance characteristics: noble metal nanoparticles, metal-organic framework structures, carbon nanotubes, graphene, self-assembled monolayers, metal and metal oxide thin films.

In particular, it was shown that the modification of the surface of the array of SiNWs with noble metals led to an increase in the sensitivity of the hydrogen sensor by 80%. Modification of formaldehyde sensor using reduced graphene oxide resulted in an improvement of sensor sensitivity by more than 2 times. The influence of SiNWs synthesis parameters on sensor performance characteristics was also determined. In particular, it was shown that increasing of SiNWs width from 20–30 nm to 500–600 nm led to an increase in the sensitivity of humidity sensor from 4.5 to 7.5%. Increasing the etching time caused the synthesis of longer nanowires, which improved the sensitivity of carbon dioxide sensors from 0.6 to 2.5%. Dependences established in this work will make it possible to develop the production technology of various types of sensors based on silicon nanowires with high sensitivity, selectivity, stability and operation speed.

Keywords — 1D structures; silicon nanowires; metal-assisted chemical etching; sensors.

